

МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ДИЭЛЕКТРИКОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ

© О.Е.Квятковский

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова,
199155 Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 18 мая 1995 г.)

Рассматривается структура электронного вклада в объемную часть макроскопической поляризации в нулевом электрическом поле P^{el} . Найдено, что P^{el} может быть представлена в виде разности двух членов. Один из них \mathcal{P} включает в себя все физически значимые вклады в P^{el} . Второй член π имеет фазовое происхождение и служит для компенсации всех вкладов в \mathcal{P} , обусловленных неопределенностью фаз волновых функций. Показано, что полное «двухточечное» выражение для адиабатической медленной изменения электронной поляризации ΔP^{el} является однозначной функцией начального и конечного состояний системы. Найдено, что недавно полученная Кинг-Смитом и Вандербилтом, а также Рестой «двухточечная» формула для ΔP^{el} является неполной и совпадает с $\Delta \mathcal{P}$. Показано, что если форма и объем примитивной ячейки сохраняются, то $\Delta \pi$ равно нулю, а $\Delta \mathcal{P}$ является фазово-независимым. Однако если форма или объем примитивной ячейки изменяются, то следует учитывать возможность появления ложной пьезоэлектрической поляризации при использовании неполной «двухточечной» формулы для ΔP^{el} .

Электрическая поляризация является одним из наиболее важных понятий в физике диэлектриков и полупроводников [1]. Однако некоторые принципиальные вопросы теории электрической поляризации до сих пор остаются предметом активного обсуждения [2-8]. Это касается измеримости макроскопической поляризации P [6,7], соотношений объемного и поверхностного вкладов в P [3-5,7] и в функции отклика макроскопической поляризации на внешние возмущения [2,3,5-8], а также микроскопической теории спонтанной поляризации в сегнетоэлектриках [4,8]. Решение этих вопросов зависит от корректного определения объемного вклада в P [4,5] и в линейный отклик P на внешние возмущения [2,5-8].

В последние годы достигнут значительный прогресс в микроскопической теории электрической поляризации кристаллических твердых тел [8-12]. В работах [9] и [11] в рамках теории функционала плотности [13,14] получено квантово-механическое выражение для изменения электронного вклада в макроскопическую поляризацию в нулевом

электрическом поле $\Delta \mathbf{P}^{\text{el}}$, вызванного адиабатически медленным изменением гамильтониана кристалла. Это выражение для $\Delta \mathbf{P}^{\text{el}}$ позволяет выполнять из первых принципов расчеты спонтанной поляризации для сегнетоэлектриков типа смещения [15,16], а также функций отклика поляризации на однородную внутреннюю (оптическую) деформацию решетки [15,16] и на однородную внешнюю деформацию кристалла [12].

Полученное в работах [9] и [11] выражение для $\Delta \mathbf{P}^{\text{el}}$ имеет вид «двухточечной» формулы $\Delta \mathbf{P}^{\text{el}} = \mathcal{P}_f - \mathcal{P}_i$, где \mathcal{P} — некоторая функция состояния (значки i и f служат для обозначения начального и конечного состояний кристалла). Как было отмечено в [9,11] и обсуждалось затем в [4,10,12], выражение для \mathcal{P} не обладает свойством фазовой инвариантности, т. е. инвариантности относительно произвольного фазового преобразования блоховских волновых функций (решений уравнения Шредингера в теории Кона-Шема [14]). В результате $\Delta \mathbf{P}^{\text{el}}$ оказывается неоднозначной функцией начального и конечного состояний кристалла. Согласно [9–12], адиабатически медленное изменение поляризации в нулевом электрическом поле определено лишь с точностью до «кванта» поляризации $(2e/v_0)\mathbf{R}$, где e — элементарный электрический заряд, v_0 — объем примитивной (единичной) ячейки, а \mathbf{R} — произвольный вектор решетки Браве кристалла. Этот результат находится, однако, в противоречии с фазовой инвариантностью исходных выражений для $\Delta \mathbf{P}^{\text{el}}$, использованных в работах [9] и [11]. Для устранения этого противоречия в [4,10,12] высказано предположение, что $\Delta \mathbf{P}^{\text{el}}$ зависит от пути в пространстве параметров системы, соединяющего начальное и конечное состояния, и лишь указание этого пути устраняет неоднозначность $\Delta \mathbf{P}^{\text{el}}$, возникающую при использовании «двухточечной» формулы в работах [9] и [11].

В данной работе показано, что адиабатически медленное изменение поляризации в нулевом электрическом поле $\Delta \mathbf{P}$ является однозначной функцией начального и конечного состояний кристалла, и предложено решение проблемы неоднозначности $\Delta \mathbf{P}^{\text{el}}$ в квантовой теории электрической поляризации кристаллов [9–12]. В первой части работы показано, что в отсутствие магнитного поля точное выражение для \mathbf{P}^{el} отличается от входящего в «двухточечную» формулу в работах [9,11] выражения, обозначенного выше через \mathcal{P} , своеобразным контрчленом π ($\mathbf{P}^{\text{el}} = \mathcal{P} - \pi$), имеющим чисто фазовое происхождение и восстанавливающим фазовую инвариантность \mathbf{P}^{el} . Во второй части работы показано, что поведение π и \mathcal{P} при адиабатически медленном изменении параметров гамильтониана кристалла определяется структурой фаз блоховских волн и существенно зависит от того, сохраняются ли форма и объем примитивной ячейки или нет. Показано, что при сохранении формы и объема примитивной ячейки $\Delta \pi = 0$ и полученное в работах [9] и [11] «двухточечное» выражение для $\Delta \mathbf{P}^{\text{el}}$ ($= \Delta \mathcal{P}$) является однозначно определенной величиной, а при изменении формы или объема примитивной ячейки это выражение определяет величину $\Delta \mathbf{P}^{\text{el}}$ с точностью до «кванта» пьезоэлектрической поляризации $2e\Delta(\mathbf{R}/v_0)$.

1. Объемная часть макроскопической поляризации в нулевом электрическом поле

Макроскопическая электрическая поляризация \mathbf{P} для тел конечных размеров является средним значением поля плотности поляризации $\Pi(\mathbf{r})$ [1,4]

$$\mathbf{P} = \frac{1}{V} \int_{\Omega} d\mathbf{r} \Pi(\mathbf{r}), \quad (1)$$

где Ω — область пространства, занятая телом, а V — его объем. Поле $\Pi(\mathbf{r})$ удовлетворяет уравнению [1,4]

$$\operatorname{div} \Pi = -\rho(\mathbf{r}) \quad (2)$$

($\rho(\mathbf{r})$ — плотность электрического заряда системы), а также дополнительному условию исчезновения $\Pi(\mathbf{r})$ за пределами тела [1]

$$\Pi(\mathbf{r})|_{\mathbf{r} \notin \Omega} = 0. \quad (3)$$

С учетом условия (3) макроскопическая поляризация ограниченного тела однозначно определяется его дипольным моментом [1]

$$\mathbf{P} = \frac{1}{V} \int_{\Omega} d\mathbf{r} \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}). \quad (4)$$

Дипольный момент электронейтральной системы с периодическим распределением плотности заряда зависит от того, как вырезан образец, и от состояния его поверхности [1,6,7], поэтому непосредственное обобщение выражения (4) на случай бесконечной периодической среды оказывается невозможным [3,6,7]. Отсутствие термодинамического предела для \mathbf{P} приводит к необходимости определения объемной части макроскопической поляризации \mathbf{P}^{bulk} для конечных кристаллических тел. В работах [4,10,11] предложено следующее выражение для \mathbf{P}^{bulk} :

$$\mathbf{P}^{\text{bulk}} = \frac{1}{V} \int_{\Omega} d\mathbf{r} \mathbf{r} \rho^{\text{bulk}}(\mathbf{r}), \quad (5)$$

где $\rho^{\text{bulk}}(\mathbf{r})$ — объемная плотность заряда, обладающая свойством пространственной периодичности. Правая часть равенства (5), вообще говоря, зависит от огранки кристалла. Этот недостаток выражения (5) сам по себе не имеет существенного значения, поскольку интерес представляют отклик \mathbf{P}^{bulk} на внешние возмущения и вызванное изменением состояния кристалла изменение \mathbf{P}^{bulk} , которые при условии сохранения макроскопического электрического поля равным нулю являются величинами, нечувствительными к форме образца. Важными свойствами выражения (5) являются калибровочная инвариантность (инвариантность по отношению к выбору калибровки электромагнитных потенциалов в уравнении Шредингера [17]), а также (при фиксированной

калибровке потенциалов) инвариантность по отношению к произвольным фазовым преобразованиям волновых функций системы.

Имеется также другой подход к определению \mathbf{P}^{bulk} , предложенный в [3] и основанный на том, что \mathbf{P}^{bulk} можно представить как среднее значение $\Pi(\mathbf{r})$ по примитивной ячейке кристалла Ω_0 , если $\Pi(\mathbf{r})$ обладает свойством пространственной периодичности. В этом случае [3,4]

$$\mathbf{P}^{\text{bulk}} = \frac{1}{v_0} \int_{\Omega_0} d\mathbf{r} \mathbf{r} \rho^{\text{bulk}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{v_0} \oint_{S_0} (d\mathbf{S} \cdot \Pi(\mathbf{r})) \mathbf{r}, \quad (6)$$

где S_0 — поверхность примитивной ячейки. Правая часть равенства (6) не зависит от выбора примитивной ячейки [3], однако выражение (6) фактически бесполезно для конкретных расчетов \mathbf{P}^{bulk} и производных от нее величин, поскольку содержит неизвестное, вообще говоря, векторное поле $\Pi(\mathbf{r})$.

Макроскопическую поляризацию можно представить в виде суммы вклада атомных ядер и электронного вклада

$$\mathbf{P}^{\text{bulk}} = \mathbf{P}^{\text{nucl}} + \mathbf{P}^{\text{el}}, \quad (7)$$

где

$$\mathbf{P}^{\text{nucl}} = \frac{1}{v_0} \sum_s z^{\text{nucl}}(s) \mathbf{R}(s) + \frac{1}{V} \sum_s z^{\text{nucl}}(s) \sum_{\mathbf{R} \in \Omega} \mathbf{R}, \quad (8)$$

$$\mathbf{P}^{\text{el}} = \frac{1}{V} \int_{\Omega} d\mathbf{r} \mathbf{r} \rho^{\text{el}}(\mathbf{r}), \quad (9)$$

$z^{\text{nucl}}(s)$ — заряды ядер в подрешетке с индексом s , $\mathbf{R}(s)$ — векторы, описывающие их положение в примитивной ячейке, \mathbf{R} — произвольный вектор решетки Браве кристалла, а $\rho^{\text{el}}(\mathbf{r})$ — плотность заряда электронов кристалла, являющаяся периодической функцией \mathbf{r} .

В рамках теории функционала плотности, которая является формально точным методом описания основного состояния системы взаимодействующих электронов, находящихся во внешнем потенциале [13], можно сформулировать теорию основного состояния в терминах эквивалентной системы невзаимодействующих электронов, движущихся в эффективном самосогласованном потенциале Кона-Шема $V_{KS}(\mathbf{r})$ [14]. В методе Кона-Шема [14] плотность заряда электронов в основном состоянии можно представить в следующем виде:

$$\rho^{\text{el}}(\mathbf{r}) = -e \sum_{n,\mathbf{k}} f_{n\mathbf{k}} |\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2, \quad (10)$$

где \mathbf{k} — волновой вектор, n — зонный индекс, $f_{n\mathbf{k}}$ — число заполнения блоховского состояния $|n\mathbf{k}\rangle$, $\Psi_{n\mathbf{k}}$ — блоховская волновая функция, являющаяся решением уравнения Шредингера с гамильтонианом

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{KS}(\mathbf{r}) \quad (11)$$

(V_{KS} — периодический самосогласованный кристаллический потенциал Кона-Шема [14]). Учитывая равенства (9)–(11), получаем следующее выражение для \mathbf{P}^{el}

$$\mathbf{P}^{el} = -\frac{fe}{V} \sum_{\mathbf{k}}^{\tilde{n}} \langle nk | \mathbf{r} | nk \rangle, \quad (12)$$

где

$$\langle nk | \mathbf{r} | nk \rangle = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \Psi_{nk}^*(\mathbf{r}) \mathbf{r} \Psi_{nk}(\mathbf{r}), \quad (13)$$

n пробегает значения от 1 до \tilde{n} , которые соответствуют заполненным зонам диэлектрика, причем выполняется условие электронейтральности

$$f\tilde{n} = \sum_s z^{\text{nucl}}(s). \quad (14)$$

Блоховский матричный элемент оператора координаты является не очень хорошо определенной величиной [18]. Поэтому, следуя [18], преобразуем правую часть (13). Блоховскую волновую функцию Ψ_{nk} можно представить в виде

$$\Psi_{nk}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{nk}(\mathbf{r}), \quad (15)$$

где u_{nk} — периодическая блоховская амплитуда, а N — число примитивных ячеек в кристалле.¹ Используя очевидное тождество

$$\Psi_{nk}^* \mathbf{r} \Psi_{nk} = \frac{i}{N} u_{nk}^* \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} u_{nk} - i \Psi_{nk}^* \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \Psi_{nk}, \quad (16)$$

получаем [18]

$$\langle nk | \mathbf{r} | nk \rangle = \mathbf{X}_{nn}(\mathbf{k}) - \mathbf{Y}_{nn}(\mathbf{k}), \quad (17)$$

где

$$\mathbf{Y}_{nn}(\mathbf{k}) = i \left\langle \Psi_{nk} \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \Psi_{nk} \right. \right\rangle = i \int_{\Omega} d\mathbf{r} \Psi_{nk}^*(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \Psi_{nk}(\mathbf{r}), \quad (18)$$

$$\mathbf{X}_{nn}(\mathbf{k}) = i \left(u_{nk} \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} u_{nk} \right. \right) = i \int_{\Omega_0} d\mathbf{r} u_{nk}^*(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} u_{nk}(\mathbf{r}). \quad (19)$$

Значок Ω_0 под знаком интеграла в (19) означает, что областью интегрирования в (19) является примитивная ячейка кристалла. В результате, подставляя (17) в (12) и принимая во внимание равенства (18), (19), находим следующее выражение для \mathbf{P}^{el}

$$\mathbf{P}^{el} = \mathcal{P} - \pi, \quad (20)$$

¹ Такая запись Ψ_{nk} соответствует нормировке $\langle nk | nk \rangle = 1$.

где

$$\mathcal{P} = -\frac{fe}{v_0} \sum_{n=1}^{\tilde{n}} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{X}_{nn}(\mathbf{k}) = -\frac{ife}{v_0} \sum_{n=1}^{\tilde{n}} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \left(u_{n\mathbf{k}} \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}} \right. \right), \quad (21)$$

$$\pi = -\frac{fe}{v_0} \sum_{n=1}^{\tilde{n}} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{Y}_{nn}(\mathbf{k}) = -\frac{ife}{v_0} \sum_{n=1}^{\tilde{n}} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \left\langle \Psi_{n\mathbf{k}} \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \Psi_{n\mathbf{k}} \right. \right\rangle. \quad (22)$$

Первое слагаемое в правой части равенства (20), т. е. \mathcal{P} , появляется в теории макроскопической поляризации кристаллов в работах [9] и [11], а в [10] предложено рассматривать \mathcal{P} как электронный вклад в объемную макроскопическую поляризацию. Величина $\mathbf{X}_{nn}(\mathbf{k})$, которая входит в (21) для \mathcal{P} , хорошо известна в зонной теории кристаллов [18,19]. Как отмечено в [18], величина $\mathbf{X}_{nn}(\mathbf{k})$ является инвариантной относительно фазовых преобразований волновых функций. Нетрудно убедиться, что фазовое преобразование вида

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \Rightarrow e^{i\varphi_{n\mathbf{k}}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (23)$$

приводит к следующему преобразованию $\mathbf{X}_{nn}(\mathbf{k})$ [18]:

$$\mathbf{X}_{nn}(\mathbf{k}) \Rightarrow \mathbf{X}_{nn}(\mathbf{k}) - \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \varphi_{n\mathbf{k}}. \quad (24)$$

Общее выражение для $\varphi_{n\mathbf{k}}$, сохраняющее свойство периодичности $\Psi_{n\mathbf{k}}$ в обратном пространстве при преобразовании (23), имеет вид

$$\varphi_{n\mathbf{k}} = \Theta_{n\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{R}} t_{n\mathbf{R}}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}), \quad (25)$$

где $\Theta_{n\mathbf{k}}$ — непрерывная периодическая функция \mathbf{k} ($\Theta_{n\mathbf{k}+\mathbf{K}} = \Theta_{n\mathbf{k}}$, где \mathbf{K} — произвольный вектор обратной решетки), а коэффициенты $t_{n\mathbf{R}}$ принимают только целочисленные значения. Преобразование (24) с учетом выражения (21) для \mathcal{P} и выражения (25) для $\varphi_{n\mathbf{k}}$ приводит к следующему преобразованию \mathcal{P} [9,18]

$$\mathcal{P} \Rightarrow \mathcal{P} + \frac{fe}{v_0} \sum_{n=1}^{\tilde{n}} \sum_{\mathbf{R}} t_{n\mathbf{R}} \mathbf{R}. \quad (26)$$

В отличие от \mathcal{P} полный электронный вклад в объемную макроскопическую поляризацию \mathbf{P}^{el} является, как подчеркивалось выше, инвариантным относительно произвольного фазового преобразования волновых функций. Фазовая инвариантность \mathbf{P}^{el} является следствием инвариантности выражения (17) и обеспечивается вторым слагаемым в правой части равенства (20) [18]. В то же время в отсутствие магнитного поля именно \mathcal{P} содержит все физически значимые вклады в \mathbf{P}^{el} , а π имеет чисто фазовое происхождение и служит для компенсации

вкладов в \mathcal{P} , обусловленных неопределенностью фаз волновых функций. Чтобы показать это, заметим, что с учетом калибровочной инвариантности \mathbf{P}^{el} можно выбрать любую подходящую калибровку потенциалов. При использовании кулоновской калибровки потенциалов гамильтониан системы является вещественным оператором, и, следовательно, произвольную нормированную блоховскую волновую функцию можно представить в следующем виде [17]:

$$\Psi_{nk}(\mathbf{r}) = e^{i\tilde{\varphi}_{nk}} \tilde{\Psi}_{nk}(\mathbf{r}), \quad (27)$$

где $\tilde{\Psi}_{nk}$ — нормированное вещественное решение уравнения Шредингера с вещественным гамильтонианом (11). Подставим (27) в выражение (18) для $\mathbf{Y}_{nn}(\mathbf{k})$. Учитывая равенство

$$i\Psi_{nk}^* \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \Psi_{nk} = -\tilde{\Psi}_{nk}^2 \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \tilde{\varphi}_{nk} + (i/2) \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \tilde{\Psi}_{nk}^2, \quad (28)$$

находим, что

$$\mathbf{Y}_{nn}(\mathbf{k}) = i \left\langle \Psi_{nk} \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \Psi_{nk} \right. \right\rangle = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \tilde{\varphi}_{nk}. \quad (29)$$

В результате, принимая во внимание равенства (22), (29) и (25), находим, что π можно представить в виде

$$\pi = \frac{fe}{v_0} \sum_{n=1}^{\tilde{n}} \sum_{\mathbf{R}} \tilde{t}_{n\mathbf{R}} \mathbf{R}. \quad (30)$$

Наиболее естественно обсуждаемая проблема выглядит в представлении Ванье. Рассматривая все \tilde{n} заполненных зон диэлектрика как единый зонный комплекс, можно представить набор соответствующих блоховских функций в следующем виде [20–22]:

$$\Psi_{nk}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\nu=1}^{\tilde{n}} \sum_{\mathbf{R} \in \Omega} C_{n\nu}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \Phi_{\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (31)$$

где $\Phi_{\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ — набор ортонормированных функций, спадающих экспоненциально при $|\mathbf{r} - \mathbf{R}| \rightarrow \infty$ и обладающих необходимой симметрией (функции Ванье для зонного комплекса), а матрица $C_{n\nu}(\mathbf{k})$ является унитарной [20–22]

$$\sum_n C_{n\nu}^*(\mathbf{k}) C_{n\nu'}(\mathbf{k}) = \delta_{\nu\nu'} \quad (32)$$

и определяет фазы волновых функций Ψ_{nk} . Выразим $\rho^{el}(\mathbf{r})$ и \mathbf{P}^{el} через функции Ванье. Используя (32), получаем

$$\rho^{el}(\mathbf{r}) = -fe \sum_{\nu=1}^{\tilde{n}} |\Phi_{\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{R})|^2 \quad (33)$$

и

$$\mathbf{P}^{\text{el}} = -\frac{fe}{v_0} \sum_{\nu=1}^{\tilde{n}} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R} \in \Omega} \int_{\Omega} d\mathbf{r} \mathbf{r} |\Phi_{\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{R})|^2. \quad (34)$$

Учитывая экспоненциальную локализацию функций Ванье, можно распространить интегрирование в (34) на все пространство. В результате, сдвигая начало координат ($\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{R}$) в (34) и учитывая нормировку функций Ванье, получаем

$$\mathbf{P}^{\text{el}} = -\frac{fe}{v_0} \sum_{\nu=1}^{\tilde{n}} \int d\mathbf{r} \mathbf{r} |\Phi_{\nu}(\mathbf{r})|^2 - \frac{f\tilde{n}e}{Nv_0} \sum_{\mathbf{R} \in \Omega} \mathbf{R}. \quad (35)$$

Используя равенства (7), (8) и (35) и условие электронейтральности (14), находим выражение для объемной части макроскопической поляризации

$$\mathbf{P}^{\text{bulk}} = -\frac{fe}{v_0} \sum_{\nu=1}^{\tilde{n}} \int d\mathbf{r} \mathbf{r} |\Phi_{\nu}(\mathbf{r})|^2 + \frac{e}{v_0} \sum_s z^{\text{nucl}}(s) \mathbf{R}(s). \quad (36)$$

Выражения (33)–(36) не содержат матрицу $C_{n\nu}(\mathbf{k})$, т.е. они не зависят от выбора фаз волновых функций, как это и должно быть. В отличие от \mathbf{P}^{el} выраженные через функции Ванье \mathcal{P} и π содержат матрицу $C_{n\nu}(\mathbf{k})$, причем одинаковым образом. Подставляя (31) в (21) и (22) для \mathcal{P} и π и учитывая равенства (15) и (32), находим

$$\mathcal{P} = -\frac{fe}{v_0} \sum_{\nu=1}^{\tilde{n}} \int d\mathbf{r} \mathbf{r} |\Phi_{\nu}(\mathbf{r})|^2 + \mathbf{Q} \quad (37)$$

и

$$\pi = \frac{f\tilde{n}e}{v_0} \sum_{\mathbf{R} \in \Omega} \mathbf{R} + \mathbf{Q}, \quad (38)$$

где

$$\begin{aligned} \mathbf{Q} &= \frac{fe}{Nv_0} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\nu, n=1}^{\tilde{n}} C_{n\nu}^*(\mathbf{k}) \left(-i \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}}\right) C_{n\nu}(\mathbf{k}) = \\ &= \frac{fe}{Nv_0} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \sum_{n=1}^{\tilde{n}} \varphi_{n\mathbf{k}} = \frac{fe}{v_0} \sum_{n=1}^{\tilde{n}} \sum_{\mathbf{R}} t_{n\mathbf{R}} \mathbf{R}. \end{aligned} \quad (39)$$

При преобразовании выражения для \mathbf{Q} в (39) было учтено, что

$$Sp \left[\hat{C}^+(\mathbf{k}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \hat{C}(\mathbf{k}) \right] = \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \ln \det \hat{C}(\mathbf{k}), \quad (40)$$

и введено обозначение $\exp(i\varphi_{n\mathbf{k}})$ для собственных значений матрицы $\hat{C}(\mathbf{k})$, а также использовано выражение (25) для $\varphi_{n\mathbf{k}}$, обеспечивающее периодичность $\hat{C}(\mathbf{k})$ в пространстве волновых векторов. Как видно из сравнения выражений (38) и (30) для π , они имеют одинаковую структуру (с учетом выражения (39) для \mathbf{Q}). Таким образом, в представлении Ванье механизм компенсации обусловленных фазовым произволом вкладов в \mathbf{P}^{el} особенно нагляден.

2. Изменение макроскопической поляризации при адиабатически медленном изменении состояния кристалла

Следуя работам [8,9], рассмотрим изменение состояния системы электронов кристалла, вызванное адиабатически медленным изменением кристаллического самосогласованного потенциала Кона-Шема V_{KS} . Параметризуя изменение V_{KS} непрерывной переменной λ , меняющейся в интервале $[0,1]$, можно представить соответствующее изменение электронного вклада в объемную макроскопическую поляризацию в следующем виде [8]²:

$$\Delta \mathbf{P}^{el} = \mathbf{P}^{el}(\lambda = 1) - \mathbf{P}^{el}(\lambda = 0) = \int_0^1 d\lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \mathbf{P}^{el}(\lambda), \quad (41)$$

где \mathbf{P}^{el} определено выражениями (9), (10). Используя для $\partial \mathbf{P}^{el} / \partial \lambda$ выражение из работы [8], авторы [9] нашли выражение для $\Delta \mathbf{P}^{el}$, которое с учетом обозначений предыдущего раздела (см. (17)–(22)) можно представить в следующем виде:

$$\Delta \mathbf{P}^{el} = \Delta \mathcal{P} = \mathcal{P}(\lambda = 1) - \mathcal{P}(\lambda = 0). \quad (42)$$

Тот же результат был получен в [11] с использованием выражения (35) для \mathbf{P}^{el} . Выражение (42) отличается от полного «двухточечного» выражения для $\Delta \mathbf{P}^{el}$, которое имеет вид

$$\Delta \mathbf{P}^{el} = \Delta \mathcal{P} - \Delta \pi, \quad \Delta \pi = \pi(\lambda = 1) - \pi(\lambda = 0). \quad (43)$$

Не рассматривая пока вопрос о причинах расхождения в результатах работ [9,11] и данной работы, обсудим, в каких случаях использование неполной «двухточечной» формулы (42) может приводить к ошибочным результатам. Как отмечено выше, π имеет чисто фазовую природу. Различие между полным выражением (43) и неполным выражением (42) для $\Delta \mathbf{P}^{el}$ заключается в том, что полное выражение (43) является инвариантным относительно произвольного фазового преобразования волновых функций, в то время как неполное выражение (42) в общем случае такой инвариантностью не обладает, как это следует из результатов предыдущего раздела. Оказывается, однако, что учет $\Delta \pi$ необходим только в том случае, когда изменение состояния кристалла сопровождается однородной внешней деформацией (деформацией решетки Браве). В отсутствие деформации решетки Браве кристалла $\Delta \pi = 0$ и $\Delta \mathcal{P}$ (в отличие от $\mathcal{P}(\lambda)$) инвариантно относительно произвольного фазового преобразования вида (23), (25).

Ключом к доказательству этого утверждения является следующее замечание о структуре фазы φ_{nk} блоховской волны, определяемой выражением (25): в общем случае первый член в правой части равенства

² Будем предполагать, что при всех λ $V_{KS}^{(\lambda)}$ сохраняет свойство пространственной периодичности, допуская непрерывную зависимость параметров кристаллической структуры от λ .

(25) является произвольной непрерывной функцией λ , но не дает вклада в \mathcal{P} и π , в то время как второй член в правой части равенства (25) дает вклад в π и \mathcal{P} , но не зависит от λ . Чтобы показать, что второй член в правой части равенства (25) не зависит от λ , запишем волновой вектор \mathbf{k} в базе примитивных трансляций обратной решетки $\mathbf{b}(j)$, а вектор \mathbf{R} в базе примитивных трансляций решетки Браве кристалла $\mathbf{a}(j)$

$$\mathbf{k} = \sum_j \xi(j)\mathbf{b}(j), \quad \mathbf{R} = \sum_j m(j)\mathbf{a}(j), \quad (44)$$

где $j = 1, 2, 3$ и $m(j)$ является произвольным целым числом. В новых переменных выражение (25) можно записать в виде

$$\varphi_{n\mathbf{k}} = \Theta_{n\mathbf{k}} + 2\pi \sum_{n,m} t_{nm} \sum_j \xi(j)m(j). \quad (45)$$

При непрерывном изменении параметров системы и соответственно ее гамильтониана волновые функции $\Psi_{n\mathbf{k}}$ и их фазы $\varphi_{n\mathbf{k}}$ являются непрерывными функциями управляющего параметра λ [17]. Это означает, что фазы $\varphi_{n\mathbf{k}}$ можно выбрать произвольным образом (в рамках ограничений, накладываемых выражением (25)) лишь при каком-либо одном значении λ , например при $\lambda = 0$, поскольку при других значениях λ $\varphi_{n\mathbf{k}}$ однозначно определено поведением $V_{KS}^{(\lambda)}$. Таким образом, учитывая, что $\xi(j)$ и $m(j)$ не зависят от λ при произвольной однородной внешней деформации кристалла, а t_{nm} — дискретная целочисленная переменная, в то время как $\varphi_{n\mathbf{k}}$ является непрерывной функцией λ , находим из равенства (45), что второй член в правой части равенства (25) не зависит от λ .

Запишем векторы \mathbf{P}^{el} , \mathcal{P} , π и \mathbf{r} в базе примитивных трансляций $\mathbf{a}(j)$

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^{\text{el}} &= \sum_j P^{\text{el}}(j)\mathbf{a}(j)/v_0, & \mathcal{P} &= \sum_j \mathcal{P}(j)\mathbf{a}(j)/v_0, \\ \pi &= \sum_j \pi(j)\mathbf{a}(j)/v_0, & \mathbf{r} &= \sum_j \kappa(j)\mathbf{a}(j). \end{aligned} \quad (46)$$

Учитывая равенства (9), (21), (30) и (45), находим

$$P^{\text{el}}(j) = \frac{1}{N} \int_{\Omega} d\mathbf{r} \kappa(j) \rho^{\text{el}}(\mathbf{r}), \quad (47)$$

$$\mathcal{P}(j) = -\frac{ife}{2\pi} \int_0^1 d\xi(1)d\xi(2)d\xi(3) \sum_{n=1}^{\tilde{n}} \left(u_{n\mathbf{k}} \left| \frac{\partial}{\partial \xi(j)} u_{n\mathbf{k}} \right. \right), \quad (48)$$

$$\pi(j) = fe \sum_{n,m} t_{nm} m(j), \quad (49)$$

причем, согласно равенству (20),

$$P^{el}(j) = \mathcal{P}(j) - \pi(j). \quad (50)$$

Повторяя рассуждения, использованные выше при обсуждении зависимости φ_{nk} от λ , находим, что $\pi(j)$ не зависит от λ , что, если принять во внимание равенства (22), (29) и (25), является прямым следствием обсуждавшейся выше структуры выражения (25) для φ_{nk} . Независимость $\pi(j)$ от λ означает, что

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \pi(j) = 0, \quad (51)$$

откуда, учитывая равенство (50), получаем

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} P^{el}(j; \lambda) = \frac{\partial}{\partial \lambda} \mathcal{P}(j; \lambda). \quad (52)$$

Кроме того, учитывая (46), находим

$$\Delta \pi = \sum_j \pi(j) \Delta(\mathbf{a}(j)/v_0), \quad (53)$$

где

$$\Delta(\mathbf{a}(j)/v_0) = \mathbf{a}^{(1)}(j)/v_0(1) - \mathbf{a}^{(0)}(j)/v_0(0). \quad (54)$$

Следовательно, неполная «двухточечная» формула (42), (21), полученная в работах [9] и [11], может давать неверные значения для изменения электронного вклада в макроскопическую поляризацию $\Delta \mathbf{P}^{el}$, вызванного однородной внешней деформацией кристалла (ложный пьезоэффект), причем возможные отклонения от истинного значения $\Delta \mathbf{P}^{el}$ в точности равны компенсирующим вкладам $\Delta \pi$, выражение для которых приведено в (53), (54) и (49).

Если кристалл не подвергается внешней деформации, то, как видно из равенств (53), (43), в этом случае $\Delta \pi = 0$ и $\Delta \mathcal{P}$ инвариантно относительно произвольного фазового преобразования вида (23), (25), (45); неполная «двухточечная» формула (42) дает в этом случае то же значение для $\Delta \mathbf{P}^{el}$, что и полная формула (43).

Причина того, что в [9] была получена неполная формула для $\Delta \mathbf{P}^{el}$, заключается в использовании полученного в [8] неполного выражения для производной $\partial \mathbf{P}^{el}/\partial \lambda$. Действительно, учитывая равенства (20), (46), (52), находим

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \mathbf{P}^{el}(\lambda) = \frac{1}{v_0(\lambda)} \sum_j \mathbf{a}^{(\lambda)}(j) \frac{\partial}{\partial \lambda} \mathcal{P}(j; \lambda) + \sum_j P^{el}(j; \lambda) \frac{\partial}{\partial \lambda} \left[\mathbf{a}^{(\lambda)}(j)/v_0(\lambda) \right]. \quad (55)$$

В работах [8,9] был использован лишь первый член в правой части равенства (55), что предполагает отсутствие внешней деформации кристалла в процессе изменения его состояния. Если же кристалл подвергается внешней деформации, то векторы $\mathbf{a}(j)$ становятся функциями

λ , и необходим учет второго члена в правой части равенства (55). Как видно из выражения (50), при вычислении именно второго члена в правой части равенства (55) недопустима замена \mathbf{P}^{el} на \mathcal{P} , так как это ведет к потере фазовой инвариантности $\partial \mathbf{P}^{el} / \partial \lambda$.

Таким образом, при расчетах изменения электронного вклада в макроскопическую поляризацию $\Delta \mathbf{P}^{el}$ следует различать два случая: 1) форма и объем примитивной ячейки сохраняются при изменении состояния кристалла и 2) форма или объем примитивной ячейки изменяются при изменении состояния кристалла. В первом случае «двухточечная» формула, полученная в работах [9] и [11], совпадает с точным выражением для $\Delta \mathbf{P}^{el}$ и не должна приводить к неоднозначным результатам при использовании вычислительной процедуры, обеспечивающей непрерывность волновых функций при непрерывном изменении параметров гамильтониана кристалла. Во втором случае «двухточечная» формула из работ [9,11,12] является неполной, не обладает свойством фазовой инвариантности и, как следствие этого, может быть источником ложного пьезоэффекта.

Я признателен Ю.А. Фирсову и всем участникам теоретического семинара по физике диэлектриков и полупроводников ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН за полезное обсуждение работы.

Данная работа выполнена при частичной финансовой поддержке (грант № 93-02-14156) Российского фонда фундаментальных исследований.

Список литературы

- [1] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М. (1992). 664 с.
- [2] Martin R.M. Phys. Rev. **B5**, 4, 1607 (1972).
- [3] Martin R.M. Phys. Rev. **B9**, 4, 1998 (1974).
- [4] Ortiz G., Martin R.M. Phys. Rev. **B49**, 20, 14202 (1994).
- [5] Kallin C., Halperin B.I. Phys. Rev. **B29**, 4, 2175 (1984).
- [6] Таганцев А.К. УФН **152**, 3, 423 (1987).
- [7] Tagantsev A.K. Phase Trans. **35**, 119 (1991).
- [8] Resta R. Ferroelectrics **136**, 51 (1992).
- [9] King-Smith R.D., Vanderbilt D. Phys. Rev. **B47**, 3, 1651 (1993).
- [10] Vanderbilt D., King-Smith R.D. Phys. Rev. **B48**, 7, 4442 (1993).
- [11] Resta R. Europhys. Lett. **22**, 2, 133 (1993).
- [12] Resta R. Rev. Mod. Phys. **66**, 3, 899 (1994).
- [13] Hohenberg P., Kohn W. Phys. Rev. **136**, 3, 864 (1964).
- [14] Kohn W., Sham L.J. Phys. Rev. **140**, 4, 1133 (1965).
- [15] Resta R., Posternak M., Baldereschi A. Phys. Rev. Lett. **70**, 7, 1010 (1993).
- [16] Zhong W., King-Smith R.D., Vanderbilt D. Phys. Rev. Lett. **72**, 22, 3618 (1994).
- [17] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М. (1989). 768 с.
- [18] Blount E.I. Solid State Physics / Ed. F. Seitz, D. Turnbull. Academic Press N.Y. (1962). V. 13. P. 305.
- [19] Zak J. Solid State Physics / Ed. H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull. Academic Press N.Y. (1972). V. 27. P. 1.
- [20] Kohn W. Phys. Rev. **B7**, 10(1), 4388 (1973).
- [21] Des Cloizeaux J. Phys. Rev. **135**, 3A, 685 (1964); Ibid. 698.
- [22] Hanke W. Adv. Phys. **27**, 2, 287 (1978).