

Поляризационный механизм сегнетоэлектрической неустойчивости решетки в кристаллах

© О.Е. Квятковский

Институт химии силикатов им И.В.Гребенщикова Российской академии наук,
199155 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 11 ноября 1996 г.)

Показано, что межъячеечное диполь-дипольное (поляризационное) взаимодействие понижает частоты полярных поперечных оптических (ТО) мод колебаний решетки (тем сильнее, чем больше соответствующие дипольные силы осцилляторов) и может являться причиной сегнетоэлектрической неустойчивости в кристаллах. Предложен модельно-независимый способ определения частот, собственных векторов и дипольных сил осцилляторов всех полярных ТО-мод для кристалла с выключенным поляризационным взаимодействием по известным значениям этих величин для реального кристалла. Приведены результаты соответствующих расчетов для ряда соединений со структурой перовскита (SrTiO_3 , BaTiO_3 , KTaO_3 , KNbO_3 и KCoF_3) и рутила (TiO_2 , SnO_2 , SiO_2 , CoF_2 и NiF_2) и обсуждается природа сегнетоэлектрической мягкой моды в оксидах с кристаллическими структурами этих двух типов.

Для сегнетоэлектриков типа смещения вопрос о природе сегнетоэлектричества тесно связан с задачей о возможных механизмах неустойчивости полярных (инфракрасно-активных) поперечных оптических (ТО) мод колебаний решетки в кристаллических диэлектриках [1–4].

Начиная с работы Слэтера [5], наиболее популярным является дипольный механизм неустойчивости сегнетоэлектрической мягкой моды [1–4]. Однако подход Слэтера основан на результатах расчетов внутренних электростатических полей в рамках моделей, применимость которых ограничена ионными кристаллами с сильно локализованными (связанными) валентными электронами [4,6], в которых электронная поляризуемость мала, а вместе с ней мало и влияние дипольных сил на полярные оптические моды колебаний решетки (даже при наличии аномальных структурных констант внутреннего поля) [4].

В последние годы были выполнены квантово-механические расчеты из первых принципов адиабатического потенциала для оптических смещений атомов (однородного сдвига подрешеток) для ряда сегнетоэлектриков типа смещения; для халькогенидов со структурой каменной соли (соединения IV–VI) [7,8] и для оксидов со структурой перовскита [9–11] и рутила [12]. Результаты этих работ подтверждают теоретические представления, сформулированные ранее в рамках концепции мягкой сегнетоэлектрической ТО-моды [1–4]. Однако они ничего не говорят о роли различных типов взаимодействий в формировании спектра частот полярных ТО-мод колебаний решетки, т. е. о происхождении сегнетоэлектрической мягкой моды в этих соединениях. Единственная попытка такого рода в рамках данного подхода была предпринята в работах [13], в которых сегнетоэлектрические фазовые переходы в BaTiO_3 изучались методом Монте-Карло с использованием эффективного решеточного гамильтониана для мягкой ТО-моды. Однако эффективный гамильтониан в [13] содержит неправильное выражение

для вклада межъячеечного диполь-дипольного (DD) взаимодействия в энергию.

В данной работе предлагается подход к проблеме сегнетоэлектрической неустойчивости, основанный на рассмотрении из первых принципов вкладов различных типов взаимодействий в матрицу силовых постоянных [14,15] и на квантовой теории волн электрической поляризации в кристаллических диэлектриках [16,17]. В этом подходе явно учитывается, что волна макроскопической электрической поляризации, сопровождающая сегнетоэлектрическую мягкую ТО-моду, приводит к понижению полной энергии, равному энергии взаимодействия между индуцированными дипольными моментами из разных примитивных (единичных) ячеек кристалла. Это позволяет указать возможную причину сегнетоэлектрической неустойчивости — сильное межъячеечное DD -взаимодействие — и воспользоваться результатами решения задачи о влиянии этого взаимодействия на диэлектрические свойства и динамику решетки в кристаллических диэлектриках [14,15] в рамках микроскопической квантово-механической теории динамики решетки [18,19].

В работе показано, что, используя результаты работ [14,15], можно найти частоты ω_{sr} , собственные векторы \mathbf{e}^{sr} и дипольные силы осцилляторов f^{sr} всех полярных ТО-мод для кристалла с выключенным межъячеечным DD -взаимодействием (поляризационным взаимодействием), если известны соответствующие величины (ω_{TO} , $\hat{\epsilon}$ и f) и тензор $\hat{\epsilon}^\infty$ для реального кристалла.

Чтобы продемонстрировать роль поляризационного взаимодействия в формировании мягких мод в сегнетоэлектриках типа смещения, в работе выполнены модельно-независимые расчеты частот ω_{sr} и сил осцилляторов f^{sr} полярных ТО-мод, а также решеточного вклада в диэлектрическую проницаемость $(\Delta\epsilon)^{\text{sr}}$ для нескольких оксидов со структурой перовскита и рутила, в которых имеется сегнетоэлектрическая мягкая мода. Для сравнения аналогичные расчеты выполнены также

для ряда фторидов и оксидов с той же кристаллической структурой, не обладающих аномальными диэлектрическими свойствами.¹

1. Влияние межъячеечного DD -взаимодействия на спектр и форму полярных TO -колебаний решетки

Полярные оптические колебания решетки отличаются от других оптических мод тем, что они сопровождаются волной электрической поляризации [22,23]. С микроскопической точки зрения полярные оптические смещения атомов приводят к изменению дипольного момента примитивной ячейки кристалла, которое не зависит от выбора ячейки² и однозначно определяется изменением электрической поляризации [16,17]. Таким образом, энергия кристалла, в котором имеется волна электрической поляризации, индуцированная волной полярных оптических смещений, содержит вклад взаимодействия между индуцированными дипольными моментами из разных ячеек, который вносит дополнительный вклад в матрицу силовых постоянных кристалла [14,15], существенный лишь для полярных представлений.

Для малых волновых векторов \mathbf{q} полную матрицу силовых постоянных $\hat{\Phi}(\mathbf{q})$ можно представить в виде [14,15]

$$\hat{\Phi}(\mathbf{q}) = \hat{\Phi}^{sr} + \hat{\Phi}^{DD}(\mathbf{q}), \quad (1)$$

где $\hat{\Phi}^{DD}$ — вклад дальнего действия межъячеечного DD -взаимодействия, а $\hat{\Phi}^{sr}$ — вклад остальных взаимодействий (близкодействующих сил), убывающих за пределами примитивной ячейки не медленнее чем $1/R^5$.

Межъячеечное DD -взаимодействие описывается компонентой Фурье дипольного тензора для решетки Браве кристалла [15,22]

$$Q_{ij}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{R} \neq 0} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}} \nabla_i \nabla_j \frac{1}{R} = -\frac{4\pi q_i q_j}{v_0 q^2} + A_{ij}(\mathbf{q}), \quad (2)$$

где \mathbf{R} — вектор решетки Браве, $\hat{A}(\mathbf{q})$ регулярно при $\mathbf{q} = 0$.

Как показано в [14,15], для малых \mathbf{q} матрица $\hat{\Phi}^{DD}$ может быть представлена в виде суммы двух вкладов

$$\hat{\Phi}^{DD}(\mathbf{q} \rightarrow 0) = \hat{\Phi}^M(\mathbf{n}) + \hat{X}^{DD}, \quad \mathbf{n} = \mathbf{q}/q. \quad (3)$$

Первый вклад, $\hat{\Phi}^M$, известен из феноменологической теории динамики решетки и имеет вид [14,15,18,19,23]

$$\Phi_{ij}^M(\mathbf{n}; st) = \frac{4\pi e^2}{v_0} \sum_{kl} Z_{ki}(s) \frac{n_k n_l}{\varepsilon_{\infty}^{LL}(\mathbf{n})} Z_{lj}(t). \quad (4)$$

¹ Некоторые результаты этой работы были опубликованы ранее в [20,21].

² Имеется в виду независимость от формы примитивной ячейки, ее пространственного положения и ориентации.

Здесь $\hat{Z}(s)$ — тензор Борна эффективного заряда s -й подрешетки, v_0 — объем примитивной (единичной) ячейки и $\varepsilon_{\infty}^{LL}(\mathbf{n}) = \varepsilon_{ij}^{\infty} n_i n_j$. Этот вклад в $\hat{\Phi}^{DD}$ соответствует учету первого члена в правой части (2). Он зависит от направления волнового вектора и описывает дополнительную упругость продольных оптических (LO) колебаний решетки, связанную с сопровождающей их волной макроскопического электрического поля [22,23].

Второй член в правой части (3), \hat{X}^{DD} , соответствует учету второго члена в правой части (2) и является вкладом микроскопического поля, порождаемого волной макроскопической электрической поляризации. Выражение для \hat{X}^{DD} имеет вид [14,15]

$$X_{ij}^{DD}(st) = -\frac{4\pi e^2}{v_0} \sum Z_{ki}(s) B_{kl} Z_{lj}(t), \quad (5)$$

где

$$B_{kl} = \{ \hat{A}[\hat{I} + (\hat{\varepsilon}^{\infty} - \hat{I})\hat{A}]^{-1} \}_{kl}, \quad \hat{A} = (v_0/4\pi)\hat{A}(0), \quad (6)$$

\hat{I} — единичная матрица, \hat{A} — тензор дипольных структурных констант для решетки Браве. Выражения (5), (6) для \hat{X}^{DD} были получены в [14,15] на основе точных микроскопических выражений для $\hat{\Phi}(\mathbf{q})$, $\hat{Z}(s)$ и $\hat{\varepsilon}^{\infty}$ из [18,19] без использования каких-либо приближений.

Выделив вклад макроскопического поля $\hat{\Phi}^M$, можно представить матрицу силовых постоянных для малых \mathbf{q} в следующем виде (см. (1), (3)):

$$\begin{aligned} \hat{\Phi}(\mathbf{q} \rightarrow 0) &= \hat{\Phi} + \hat{\Phi}^M(\mathbf{n}), \\ \tilde{\Phi}_{ij}(st) &= \Phi_{ij}^{sr}(st) + X_{ij}^{DD}(st), \end{aligned} \quad (7)$$

где $\tilde{\Phi}$ полностью описывает спектр частот и форму всех неполярных оптических мод и всех полярных TO -мод.

Отметим несколько важных свойств матрицы \hat{X}^{DD} . Она 1) описывает вклад поляризационного взаимодействия в регулярную при $\mathbf{q} = 0$ часть матрицы силовых постоянных и влияет на частоты и форму только полярных мод; 2) выражается через те же диэлектрические параметры $\hat{\varepsilon}^{\infty}$ и $\hat{Z}(s)$, что и вклад макроскопического поля $\hat{\Phi}^M$, и может быть найдена без использования каких-либо модельных соображений; 3) является отрицательно определенной матрицей (при положительно определенной матрице \hat{B}); 4) понижает частоты полярных оптических мод и при аномально сильном поляризационном взаимодействии может приводить к неустойчивости одной из полярных TO -мод (поляризационный механизм сегнетоэлектрической неустойчивости).

Представим себе кристалл с выключенной регулярной частью межъячеечного DD -взаимодействия, т. е. с $\hat{A} = 0$. В таком кристалле остаются все эффекты, связанные с макроскопическим полем, однако они описываются теперь диэлектрическими параметрами [14,15]

$$\hat{\varepsilon}_{\infty}^{sr} = \hat{I} + \frac{4\pi}{v_0} \hat{\alpha}^e, \quad \hat{Z}^{sr}(s) = \zeta(s), \quad \hat{\Phi}^{sr}(st), \quad (8)$$

которые формируются близкодействием вместо соответствующих параметров реального кристалла $\hat{\varepsilon}^\infty$, $\hat{Z}(s)$ и $\hat{\Phi}(st)$. Для такого воображаемого кристалла нельзя измерить частоты и тензоры дипольных сил осцилляторов полярных мод. Однако эти величины можно найти, если известны соответствующие величины для реального кристалла и тензор $\hat{\varepsilon}^\infty$.

Введем обозначения $\tilde{\omega}(\alpha)$ и $\tilde{\mathbf{e}}(\alpha)$ для спектра и собственных векторов, являющихся решениями динамического уравнения

$$(\omega^2 \hat{f} - \hat{D})\tilde{\mathbf{e}} = 0, \quad \tilde{D}_{ij}(st) = \tilde{\Phi}_{ij}(st)[M_s M_t]^{-1/2}. \quad (9)$$

Спектр уравнения (9) (частоты $\tilde{\omega}(\alpha)$) является экспериментально измеримым и состоит из частот неполярных оптических и полярных ТО-мод, соответствующих точке Γ зоны Бриллюэна.

Обозначим через $\omega_{sr}(\alpha)$ и $\mathbf{e}^{sr}(\alpha)$ спектр и собственные векторы динамического уравнения, соответствующего матрице $\hat{\Phi}^{sr}$,

$$(\omega^2 \hat{f} - \hat{D}^{sr})\mathbf{e}^{sr} = 0. \quad (10)$$

Используя (7), запишем \hat{D}^{sr} в виде

$$\hat{D}^{sr} = \hat{D} - \hat{D}^{DD}, \quad D_{ij}^{DD}(st) = X_{ij}^{DD}(st)[M_s M_t]^{-1/2} \quad (11)$$

(\hat{D} определено в (9)) и вектор \mathbf{e}^{sr} в базисе $\{\tilde{\mathbf{e}}(\beta)\}$

$$\mathbf{e}^{sr} = \sum_{\beta} C(\beta)\tilde{\mathbf{e}}(\beta). \quad (12)$$

Подставив (11), (12) в (10) и умножив скалярно левую часть (10) на $\tilde{\mathbf{e}}(\alpha)$, получим уравнение для коэффициентов $C(\beta)$

$$\sum_{\beta} [(\omega^2 - \tilde{\omega}^2(\alpha))\delta_{\alpha\beta} - g(\alpha, \beta)]C(\beta) = 0. \quad (13)$$

Матрица $g(\alpha, \beta)$ определяется выражением (см. (11), (5))

$$g(\alpha, \beta) = - \sum_{st} \tilde{e}_i(\alpha, s) \tilde{D}_{ij}^{DD}(st) \tilde{e}_j(\beta, t) \\ = \sum_{ij} B_{ij} F_{ij}(\alpha, \beta), \quad (14)$$

где

$$F_{ij}(\alpha, \beta) = \frac{4\pi e^2}{v_0} \xi_i(\alpha) \xi_j(\beta), \\ \xi_i(\alpha) = \sum_{sk} Z_{ki}(s) \frac{\tilde{e}_k(\alpha, s)}{M_s^{1/2}}. \quad (15)$$

Векторы $\xi(\alpha)$ отличны от нуля лишь для полярных оптических мод [22]. Таким образом, для неполярных оптических мод $\tilde{\omega}(\alpha) = \omega_{sr}(\alpha)$.

Из нормированных собственных векторов уравнения (13) $C^\alpha(\beta)$ можно построить матрицу преобразования

формы $C(\alpha, \beta)$, которая описывает влияние межъячеечного DD -взаимодействия на форму ТО-мод,

$$\mathbf{e}^{sr}(\alpha) = \sum_{\beta} C(\alpha, \beta)\tilde{\mathbf{e}}(\beta). \quad (16)$$

Диагональная часть тензора \hat{F} совпадает с тензором дипольных сил осцилляторов $\hat{f}(\alpha)$ для полярной моды α

$$F_{ij}(\alpha, \alpha) = f_{ij}(\alpha) = \frac{4\pi e^2}{v_0} \xi_i(\alpha) \xi_j(\alpha), \quad (17)$$

который определяет вклад этой моды в тензор низкочастотной диэлектрической проницаемости кристалла [22,23]

$$\varepsilon_{ij}(0) - \varepsilon_{ij}^\infty = \sum_{\alpha} \Delta \varepsilon_{ij}^\alpha = \sum_{\alpha} \frac{f_{ij}(\alpha)}{\tilde{\omega}^2(\alpha)}, \quad (18)$$

где $\tilde{\omega}(\alpha) \equiv \omega_{TO}(\alpha)$ — частота α -й полярной ТО-моды.

Таким образом, имея частоты $\omega_{TO}(\alpha)$ и силы осцилляторов $\hat{f}(\alpha)$ и зная тензоры $\hat{\varepsilon}^\infty$ и \hat{A} , можно найти из уравнения (13) частоты $\omega_{sr}(\alpha)$ и матрицу преобразования формы $C(\alpha, \beta)$ для всех полярных ТО-мод.³

2. Влияние межъячеечного DD -взаимодействия на силы осцилляторов и статическую диэлектрическую проницаемость

Знание матрицы $C(\alpha, \beta)$ позволяет найти дипольные силы осцилляторов $\hat{f}^{sr}(\alpha)$ всех полярных оптических мод для воображаемого кристалла с выключенной регулярной при $\mathbf{q} = 0$ частью межъячеечного DD -взаимодействия (для $\hat{A} = 0$). По своему смыслу тензор $\hat{f}^{sr}(\alpha)$ определяется выражениями (17) и (15) с заменой в (15) $\tilde{\mathbf{e}}(\alpha, s)$ на $\mathbf{e}^{sr}(\alpha, s)$ и $\hat{Z}(s)$ на $\hat{Z}^{sr}(s) = \hat{\zeta}(s)$. Учитывая это, находим, что

$$f_{ij}^{sr}(\alpha) = \sum_{kl} L_{ik}^{-1} L_{jl}^{-1} \varphi_{kl}(\alpha), \quad (19)$$

где матрица \hat{L} определяется выражением

$$\hat{L} = \hat{I} + (\hat{\varepsilon}^\infty - \hat{I})\hat{A}, \quad (20)$$

а

$$\varphi_{kl}(\alpha) = \frac{4\pi e^2}{v_0} b_k(\alpha) b_l(\alpha), \\ b_k(\alpha) = \sum_{sl} Z_{kl}(s) \frac{e_l^{sr}(\alpha, s)}{M_s^{1/2}}. \quad (21)$$

При выводе (19) было учтено соотношение [14,15]

$$\hat{Z}(s) = \hat{L}\hat{\zeta}(s), \quad (22)$$

где \hat{L} и $\hat{\zeta}$ определяются равенствами (20) и (8).

³ Неопределенность знака вектора $\xi(\alpha)$ отражает произвол в выборе знака собственного вектора $\tilde{\mathbf{e}}(\alpha)$ и не влияет на физические величины.

Таблица 1. Частоты и силы осцилляторов полярных ТО-мод и решеточный вклад в статическую диэлектрическую проницаемость $\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$ для соединений со структурой перовскита (представление F_{1u}) и рутила (представление A_{2u}) для реальных кристаллов и для этих же кристаллов с выключенным межъядерным DD -взаимодействием. Данные для BaTiO_3 и KNbO_3 приведены для температур 473 и 710 К соответственно, а для остальных соединений — для комнатной температуры

Соединение	n	Эксперимент		$\Delta\varepsilon$	Без DD -взаимодействия [$A_{ij}(0) = 0$]		
		$\omega_{\text{ТО}}, \text{cm}^{-1}$	$f, 10^5 \text{cm}^{-2}$		$\omega_{\text{sr}}, \text{cm}^{-1}$	$f^{\text{sr}} (\varphi^{\text{sr}}), 10^5 \text{cm}^{-2}$	$(\Delta\varepsilon)^{\text{sr}}$
$\text{BaTiO}_3, \varepsilon_\infty = 5.3$	1	31	22.0	2293	179	0.00 (0.01)	1.23
	2	182	0.73		449	0.64 (3.76)	
	3	500	2.00		624	3.55 (21.0)	
$\text{SrTiO}_3, \varepsilon_\infty = 5.2$	1	86	22.9	304	173	0.00 (0.01)	1.22
	2	176	1.1		452	0.76 (4.39)	
	3	544	4.62		705	4.21 (24.2)	
$\text{KNbO}_3, \varepsilon_\infty = 4.69$	1	30	21.2	2369	187	0.01 (0.03)	1.34
	2	192	2.16		406	0.54 (2.69)	
	3	521	8.41		766	5.84 (29.0)	
$\text{KTaO}_3, \varepsilon_\infty = 4.35$	1	81	15.1	237	187	0.01 (0.03)	1.36
	2	199	1.98		400	0.76 (3.39)	
	3	549	7.23		732	4.66 (20.9)	
$\text{KCoF}_3, \varepsilon_\infty = 2.07$	1	139	0.38	5.0	153	0.04 (0.07)	1.22
	2	255	1.10		271	0.38 (0.70)	
	3	417	1.44		468	1.17 (2.15)	
$\text{TiO}_2, \varepsilon_\parallel^\infty = 7.2$	1	173	48.7	163	836	1.08	0.16
$\text{SnO}_2, \varepsilon_\parallel^\infty = 4.56$	1	477	12.3	5.4	698	0.78	0.16
$\text{SiO}_2, \varepsilon_\parallel^\infty = 3.33$	1	675	15.5	3.4	955	1.54	0.17
$\text{CoF}_2, \varepsilon_\parallel^\infty = 2.8$	1	340	3.76	3.2	490	0.61	0.25
$\text{NiF}_2, \varepsilon_\parallel^\infty = 2.4$	1	370	3.83	2.8	536	0.79	0.28

Подставляя (16) в (21) и учитывая (15), находим, что

$$\varphi_{kl}(\alpha) = \sum_{\beta\gamma} C(\alpha, \beta)C(\alpha, \gamma)F_{kl}(\beta, \gamma). \quad (23)$$

Тензор $\varphi_{kl}(\alpha)$ можно рассматривать как тензор сил осциллятора моды α в кристалле с близкодействующими силами, но с полным тензором Борна $\hat{Z}(s)$. Переход от $\hat{f}(\alpha)$ к $\hat{\varphi}(\alpha)$ учитывает изменение формы полярных ТО-колебаний при выключении межъядерного DD -взаимодействия.

Знание частот $\omega_{\text{sr}}(\alpha)$ и сил осцилляторов $\hat{f}^{\text{sr}}(\alpha)$ позволяет также найти решеточный вклад в диэлектрическую проницаемость для кристалла с выключенным межъядерным DD -взаимодействием:

$$\Delta\hat{\varepsilon}^{\text{sr}} = (\hat{\varepsilon} - \hat{\varepsilon}^\infty)^{\text{sr}} = \sum_{\alpha} \hat{f}^{\text{sr}}(\alpha)/\omega_{\text{sr}}^2(\alpha). \quad (24)$$

3. Приложение к соединениям со структурой перовскита и рутила

В предыдущих разделах был описан метод модельно-независимого нахождения частот, формы (собственных векторов) и дипольных сил осцилляторов всех полярных ТО-мод, а также диэлектрической проницаемости для

кристалла с выключенным поляризационным взаимодействием.

Результаты соответствующих расчетов для пяти соединений с кубической структурой перовскита и для пяти соединений со структурой рутила приведены в табл. 1. При расчетах были использованы указанные в левой части табл. 1 экспериментальные значения $\omega_{\text{ТО}}(n)$, $f(n)$ для мод из представления F_{1u} и ε_∞ , взятые для BaTiO_3 из [24,25], для SrTiO_3 из [24], для KNbO_3 из [26–28], для KTaO_3 из [29,30] и для KCoF_3 из [31], а также значения $\omega_{\text{ТО}}$ и f_{\parallel} для моды из одномерного представления A_{2u} и $\varepsilon_{\parallel}^\infty$, взятые для TiO_2 из [32–34], для SnO_2 из [35], для SiO_2 из [36,37], для CoF_2 из [38,39] и для NiF_2 из [38]. Кроме того, при расчетах для соединений со структурой рутила использовались следующие значения структурной дипольной константы \mathcal{A}_{\parallel} (см.(П.2), (6), (2)): 0.920 для TiO_2 , 0.845 для SnO_2 , 0.935 для SiO_2 , 0.825 для CoF_2 и 0.870 для NiF_2 . Приведенные в левой части табл. 1 значения $\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$ найдены с помощью равенства (18).

В правой части табл. 1 приведены вычисленные с использованием уравнений и формул из разделов 2 и 3 и Приложения частоты ω_{sr} , силы осцилляторов f^{sr} и φ , а также решеточный вклад в диэлектрическую проницаемость $(\Delta\varepsilon)^{\text{sr}}$ для кристалла с выключенным межъядерным DD -взаимодействием (смысл $\varphi(n)$ указан в комментарии к равенству (23)).

Таблица 2. Транспонированная матрица $C'(n, m)$ коэффициентов разложения собственного вектора $\tilde{e}(n)$ на компоненты в базисе из собственных векторов $e^{sr}(m)$ для полярных ТО-мод симметрии F_{1u} в кубических перовскитах (см. (16))

n	m		
	1	2	3
	BaTiO ₃		
1	-0.202	0.621	0.758
2	0.979	0.135	0.150
3	0.009	-0.772	0.635
	SrTiO ₃		
1	-0.234	0.707	0.668
2	0.972	0.176	0.154
3	0.009	-0.685	0.728
	KNbO ₃		
1	-0.357	0.686	0.634
2	0.934	0.286	0.216
3	0.032	-0.669	0.742
	KTaO ₃		
1	-0.398	0.745	0.534
2	0.917	0.342	0.206
3	0.030	-0.572	0.820
	KCoF ₃		
1	-0.966	0.234	0.111
2	0.253	0.941	0.225
3	0.052	-0.246	0.968

Как видно из табл. 1, в оксидах переходных металлов со структурой перовскита включение межъядерного DD -взаимодействия приводит к сильной перестройке спектра частот и к переносу интенсивностей инфракрасного поглощения света из высокочастотной части спектра в низкочастотную. Анализ матриц $C'(n, m)$, представленных в табл. 2, показывает, что имеет место следующее соответствие между модами: $\omega_{sr}(1) \leftrightarrow \omega_{TO}(2)$, $\omega_{sr}(2), \omega_{sr}(3) \leftrightarrow \omega_{TO}(3), \omega_{TO}(1)$. Мода 1 сохраняет частоту и форму, а моды 2 и 3 "взаимодействуют" друг с другом: происходит смешивание их форм и расталкивание частот с переносом интенсивности от наиболее высокочастотной моды 3 в кристалле с выключенными дипольными силами к сегнетоэлектрической мягкой ТО-моду (см. $f(n)$ и $\varphi(n)$ в табл. 1). Описанная картина существенно отличается от результатов для KCoF₃. В то же время наблюдается удивительное подобие диэлектрических свойств всех пяти соединений при выключенном DD -взаимодействии, как это видно из сравнения $(\Delta\epsilon)^{sr}$.

Аналогичная картина наблюдается для соединений со структурой рутила. В отсутствие поляризационного взаимодействия все оксиды и фториды обнаруживают замечательную близость решеточных диэлектрических свойств $(\Delta\epsilon)^{sr}$ в табл. 1). Включение дипольных сил приводит к наблюдаемому различию диэлектрических свойств в этих материалах, в том числе к сильному

смягчению A_{2u} -моды и к аномальным диэлектрическим свойствам рутила TiO₂, который является фактически виртуальным (incipient) сегнетоэлектриком [32,40].

Представленные результаты показывают, что в оксидах со структурой перовскита и рутила реализуется поляризационный механизм формирования сегнетоэлектрической мягкой моды (сегнетоэлектрической неустойчивости решетки), как и в двухатомных сегнетоэлектриках [41]. Заметим, что, хотя аномальная малость ω_{TO}^2 и аномально большое LO-TO-расщепление для сегнетоэлектрической полярной оптической моды имеют различное происхождение (микроскопическое и макроскопическое электрические поля), они имеют в то же время одинаковую природу (межъядерное DD -взаимодействие), и, согласно (4)–(6), а также (17), (15), причиной обоих явлений являются аномально большие дипольные силы осцилляторов для мягких полярных ТО-мод.⁴ Последние велики вследствие аномально больших значений компонент тензора Борна эффективного заряда $\hat{Z}(s)$ в сегнетоэлектрических оксидах со структурой перовскита [42–44]: $Z(\text{Ti}) \cong 7$, $Z_{||}(\text{O}) \cong -5.5$ (в ATiO₃) и $Z(\text{Nb}) \cong 9$, $Z_{||}(\text{O}) \cong -7$ (в KNbO₃), $Z(\text{Ta}) \cong 8.1$, $Z_{||}(\text{O}) \cong -6.3$ (в KTaO₃) [42],⁵ а также в рутиле TiO₂ [12]: $Z_{||}(\text{Ti}) \cong 7.5$, $Z_{||}(\text{O}) \cong -3.8$. Для сравнения отметим, что в KCoF₃ $Z(\text{Co}) = 1.8$ и $Z_{||}(\text{F}) = -2.5$ [42], а в стишовите SiO₂ $Z_{||}(\text{Si}) \cong 4$ и $Z_{||}(\text{O}) \cong -2$ [45]. Аналогичная ситуация имеет место для двухатомных сегнетоэлектриков, в которых $Z(A) = -Z(B) \cong 6-10$ [8,41].

В реальных сегнетоэлектриках ($T_c > 0$ К) сегнетоэлектрическая мягкая мода в параэлектрической фазе при $T = 0$ К является неустойчивой, т.е. $\omega_{TO}^2(T = 0 \text{ К}) = -\omega_c^2 < 0$. Получить грубую оценку ω_c можно, используя экстраполяцию температурной зависимости $\omega_{TO}^2(T)$ для мягкой моды в параэлектрической фазе из области температур выше T_c в область низких температур. Используя экспериментальные данные [25] для BaTiO₃ и [26,27] для KNbO₃, находим $\omega_c = 127 \text{ см}^{-1}$ для BaTiO₃ и $\omega_c = 165 \text{ см}^{-1}$ для KNbO₃. Отношение $\omega_c^2/\omega_{sr}^2(3)$ равняется 0.041 для BaTiO₃ и 0.046 для KNbO₃. Это означает, что имеет место сильная компенсация вкладов близкодствующих и дипольных сил в эффективную силовую постоянную сегнетоэлектрической ТО-моды в параэлектрической фазе при всех температурах, включая область неустойчивости этой фазы. Следовательно, уже незначительное ($\geq 5\%$) увеличение вклада близкодствующих сил или уменьшение вклада дипольных сил должно стабилизировать параэлектрическую фазу при $T \geq 0$ К, т.е. должно превращать эти соединения из реальных сегнетоэлектриков в виртуальные,

⁴ Сравнение ω_{sr} и ω_{LO} для сегнетоэлектрической моды показывает их удивительную близость для всех обсуждаемых групп сегнетоэлектриков, что является следствием большой величины $\hat{\epsilon}^\infty$ в этих соединениях.

⁵ В кубической структуре перовскита атом кислорода находится в позиции с точечной симметрией C_{4h} с мостиком Ti–O–Ti вдоль оси четвертого порядка.

как это и происходит при переходе от BaTiO_3 и KNbO_3 к SrTiO_3 и KTaO_3 .⁶

Согласно (22), тензор Борна включает в себя эффекты электронной поляризации, вызванные межъядерным DD -взаимодействием. Учитывая это, получаем, что выражение (5), (6) для $\hat{X}^{DD}(st)$ можно представить в следующем виде:

$$X_{ij}^{DD}(st) = -\frac{4\pi e^2}{v_0} \sum_{kl} \zeta_{ki}(s) N_{kl} \zeta_{lj}(t),$$

$$\hat{N} = \hat{A} + \hat{A}(\hat{\varepsilon}^\infty - \hat{I})\hat{A}. \quad (25)$$

Это выражение устанавливает явную связь между вкладом микроскопического поля, вызванного поляризационным взаимодействием, в матрицу силовых постоянных и макроскопической электронной диэлектрической проницаемостью кристалла⁷: достаточно высокая электронная поляризуемость (большое $\hat{\varepsilon}^\infty$) является дестабилизирующим фактором для параэлектрических кристаллов. Расчеты для соединений со структурой перовскита и рутила и результаты для двухатомных кристаллов [41] показывают, что высокая электронная поляризуемость играет решающую роль в формировании сегнетоэлектрических мягких мод в кристаллах.

Наряду с $\hat{\varepsilon}^\infty$ на величину \hat{X}^{DD} существенно влияет также редуцированный (определяемый близкодией) тензор Борна эффективного заряда $\hat{\zeta}(s)$. В двухатомных кубических кристаллах этот тензор равен $z^{\text{ion}}(s)\hat{I}$, где $z^{\text{ion}}(s)$ — эффективный ионный заряд Сигети для подрешетки s [14,22], величина которого определяется степенью ионности соединения [4,41]. В соединениях IV–VI, имеющих низкую ионность, заряд Сигети мал (≤ 0.5 [41]) и эта малость компенсируется аномально большой величиной ε_∞ (≥ 30). В соединениях со сложной решеткой тензор $\hat{\zeta}$ является, вообще говоря, недиагональным и несимметричным в главных осях кристалла, его компоненты не имеют простой интерпретации, и на их величину может существенно влиять зависящая от взаимного положения подрешеток часть тензора дипольных структурных констант $\hat{\gamma}(st)$ [4,15]. Такая ситуация реализуется, в частности, в соединениях со структурой перовскита [5] и рутила [40]. Этим, по видимому, объясняются большие значения $\zeta(B)$ и $\zeta_{\parallel}(X)$ в соединениях ABX_3 со структурой перовскита: 2.9 и -2.3 в ATiO_3 , 4.0 и -3.1 в KNbO_3 , 3.8 и -3.0 в KTaO_3 , 1.3 и -1.8 в KCoF_3 . Однако в соединениях BX_2 со структурой рутила эти эффекты слабо влияют на величины $\zeta_{\parallel}(B)$ и $\zeta_{\parallel}(X)$, которые равны соответственно

⁶ В работе [13] сделан вывод о слабой зависимости T_c в титанате бария от величины дипольных сил осциллятора для мягкой ТО-моды. Заметим, однако, что этот результат получен с использованием неправильного выражения для межъядерного DD -взаимодействия, которое приводит к заниженному в $3\varepsilon_\infty/(\varepsilon_\infty + 2)$ раз (почти в 2 раза для BaTiO_3) значению вклада дипольных сил в ω_{TO}^2 , а также с использованием подгоночной процедуры для определения параметров близкодией.

⁷ Для двухатомных кубических кристаллов такая связь была найдена ранее в [14].

1.1 и -0.57 в рутиле TiO_2 и 1.3 и -0.63 в стишовите SiO_2 . Более существенным для формирования мягкой A_{2u} -моды в рутиле является (наряду с большим значением $\varepsilon_{\parallel}^\infty$) большое по сравнению с изотропным случаем ($A = 1/3$) значение константы $A_{\parallel} = 0.92$, что является следствием сильной одноосной анизотропии структуры рутила $c/a = 0.64$.

Автор признателен за обсуждение работы и полезные замечания Ю.А.Фирсову и всем участникам теоретического семинара по физике диэлектрика и полупроводников ФТИ им. А.Ф.Иоффе, выражает благодарность А.К.Таганцеву за обсуждение некоторых вопросов, затронутых в работе, а также М.Б.Смирнову за предоставление результатов расчета дипольных структурных коэффициентов для соединений со структурой рутила.

Данная работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-02-18482).

Приложение

Для кубических кристаллов тензоры \hat{A} и $\hat{\varepsilon}^\infty$ и матрица \hat{B} имеют вид (см. (2), (6))

$$A_{ij} = 1/3\delta_{ij}, \quad \varepsilon_{ij}^\infty = \varepsilon_\infty\delta_{ij}, \quad B_{ij} = \frac{\delta_{ij}}{\varepsilon_\infty + 2}. \quad (\text{P1})$$

Для одноосных кристаллов имеем

$$A_{ij} = A_{\parallel}t_it_j + A_{\perp}(\delta_{ij} - t_it_j), \quad A_{\parallel} + 2A_{\perp} = 1, \quad (\text{P2})$$

$$\varepsilon_{ij}^\infty = \varepsilon_{\parallel}^\infty t_it_j + \varepsilon_{\perp}^\infty(\delta_{ij} - t_it_j), \quad (\text{P3})$$

$$B_{ij} = B_{\parallel}t_it_j + B_{\perp}(\delta_{ij} - t_it_j),$$

$$B_{\parallel} = A_{\parallel}/L_{\parallel}, \quad B_{\perp} = A_{\perp}/L_{\perp}, \quad (\text{P4})$$

где

$$L_{\parallel} = 1 + (\varepsilon_{\parallel}^\infty - 1)A_{\parallel}, \quad L_{\perp} = 1 + (\varepsilon_{\perp}^\infty - 1)A_{\perp}, \quad (\text{P5})$$

а \mathbf{t} — единичный вектор в направлении главной оптической оси.

Далее рассмотрим структуру тензоров $\hat{f}(\alpha)$, $\hat{f}^{\text{sr}}(\alpha)$, $\hat{\varphi}(\alpha)$ и $g(\alpha, \beta)$ для кристаллов, относящихся к классам кубической симметрии. В отсутствие макроскопического поля полярные оптические моды в точке Γ являются трижды вырожденными и характеризуются номером моды n и поляризацией $i = x, y, z$, т.е. индексом $\alpha = (ni)$. При этом коэффициенты $\xi_i(\alpha)$ в (15) имеют структуру вида [46]

$$\xi_i(nk) = \delta_{ik}\xi(n). \quad (\text{P6})$$

Из-за вырождения спектра по индексу i в (18) входит величина

$$\sum_k f_{ij}(nk) = \delta_{ij}f(n), \quad f(n) = \frac{4\pi e^2}{v_0}\xi^2(n). \quad (\text{P7})$$

Для матрицы $g(\alpha, \beta)$, учитывая (14), (П1), (П6) и (П8), имеем

$$g(ni, mj) = \delta_{ij}g(n, m), \quad g(n, m) = \frac{[f(n)f(m)]^{1/12}}{\varepsilon_\infty + 2}. \quad (\text{П8})$$

Используя (П8), находим из уравнения (13), что

$$C(\alpha, \beta) = C(ni, mj) = \delta_{ij}C(n, m). \quad (\text{П9})$$

Учитывая (15), (П6) и (П9), находим из (22), что

$$\sum_k \varphi_{ij}(nk) = \sum_{mp} C(n, m)C(n, p) \times \sum_k F_{ij}(mk, pk) = \delta_{ij}\varphi(n), \quad (\text{П10})$$

где

$$\varphi(n) = \sum_{mp} C(n, m)C(n, p)[f(m)f(p)]^{1/2}. \quad (\text{П11})$$

В результате для $f^{\text{sr}}(n)$, учитывая (19), получаем

$$f^{\text{sr}}(n) = \left(\frac{3}{\varepsilon_\infty + 2} \right)^2 \varphi(n). \quad (\text{П12})$$

Не выписывая соответствующих выражений для одноосных кристаллов, заметим, что это нетрудно сделать, учитывая симметричную классификацию ТО-мод колебаний решетки [46] и приведенные выше результаты. В частности, для случая когда в представлении A_{2u} имеется единственная ТО-мода, можно получить для нее следующие выражения для $\omega_{\text{ТО}}^2$ и f_{\parallel} :

$$\omega_{\text{ТО}}^2 = \omega_{\text{sr}}^2 - B_{\parallel}f_{\parallel} = \omega_{\text{sr}}^2 - A_{\parallel}L_{\parallel}f_{\parallel}^{\text{sr}}, \quad f_{\parallel} = f_{\parallel}^{\text{sr}}L_{\parallel}^2. \quad (\text{П13})$$

Список литературы

- [1] W. Cochran. *Adv. Phys.* **9**, 36, 387 (1960).
- [2] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, А.И. Соколов. *Физика сегнетоэлектрических явлений*. Наука, Л. (1985). 396 с.
- [3] В.Г. Вакс. *Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков*. Наука, М. (1973). 328 с.
- [4] О.Е. Квятковский, Е.Г. Максимов. *УФН* **154**, 1, 3 (1988).
- [5] J.C. Slater. *Phys. Rev.* **78**, 6, 748 (1950).
- [6] R. Resta. *Rev. Mod. Phys.* **66**, 3, 899 (1994).
- [7] К.М. Рабе, J.D. Joannopoulos. *Phys. Rev.* **B32**, 4, 2302 (1985); *Ibid.* **B36**, 6, 3319 (1987).
- [8] N.E. Zein, V.I. Zinenko, A.S. Fedorov. *Phys. Lett.* **A164**, 1, 115 (1992).
- [9] R.E. Cohen, H. Krakauer. *Phys. Rev.* **B42**, 10, 6416 (1990); *Ferroelectrics* **136**, 65 (1992); *R.E. Cohen. Nature* **358**, 136 (1992).
- [10] D.J. Singh, L.L. Boyer. *Ferroelectrics* **136**, 95 (1992).
- [11] R.D. King-Smith, D. Vanderbilt. *Ferroelectrics* **136**, 85 (1992); *Phys. Rev.* **B49**, 9, 5828 (1994).
- [12] C. Lee, P. Ghosez, X. Gonze. *Phys. Rev.* **B50**, 18, 13379 (1994).
- [13] W. Zhong, D. Vanderbilt, K.M. Rabe. *Phys. Rev. Lett.* **73**, 13, 1861 (1994); *Phys. Rev.* **B52**, 9, 6301 (1995).
- [14] О.Е. Квятковский. *ФТТ* **27**, 9, 2673 (1985).
- [15] О.Е. Квятковский. *ФТТ* **35**, 8, 2154 (1993).
- [16] О.Е. Квятковский. *ФТТ* **38**, 3, 728 (1996).
- [17] О.Е. Квятковский. *ФТТ* **38**, 1, 101 (1996).
- [18] L.J. Sham. *Phys. Rev.* **188**, 2, 1431 (1969).
- [19] R.M. Pick, M.H. Cohen, R.M. Martin. *Phys. Rev.* **B1**, 2, 2910 (1970).
- [20] О.Е. Квятковский. *Ferroelectrics* **153**, 201 (1994).
- [21] О.Е. Квятковский. *Изв. РАН. Сер. физ.* **60**, 10, 4 (1996).
- [22] М. Борн, Хуан Кунь. *Динамическая теория кристаллических решеток*. Пер. с англ. ИЛ, М. (1958). 488 с.
- [23] W. Cochran, R.A. Cowley. *J. Phys. Chem. Sol.* **23**, 447 (1962).
- [24] A.S. Barker. *Phys. Rev.* **145**, 2, 391 (1966).
- [25] H. Vogt, J.A. Sanjurjo, G. Rossbroich. *Phys. Rev.* **B26**, 10, 5904 (1982).
- [26] M.D. Fontana, G. Matrat, J.L. Servoin, F. Gervais. *J. Phys.* **C17**, 3, 488 (1984).
- [27] H. Vogt, M.D. Fontana, G.E. Kugel, P. Günter. *Phys. Rev.* **B34**, 1, 410 (1986).
- [28] Landolt-Börnstein *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology* / Ed. K.-H. Hellwege, A.M. Hellwege. Springer-Verlag. Berlin (1981). Group III. Vol. 16a. 683 p.
- [29] R.C. Miller, W.G. Spitzer. *Phys. Rev.* **129**, 1, 94 (1963).
- [30] H. Vogt, H. Uwe. *Phys. Rev.* **B29**, 2, 1030 (1984).
- [31] J.D. Axe, G.D. Pettit. *Phys. Rev.* **157**, 2, 435 (1967).
- [32] R.A. Parker. *Phys. Rev.* **124**, 6, 1719 (1961).
- [33] J.R. De Vore. *J. Opt. Soc. Am.* **41**, 6, 416 (1951).
- [34] J.G. Traylor, H.G. Smith, R.M. Nicklow, M.K. Wilkinson. *Phys. Rev.* **B3**, 10, 3457 (1971).
- [35] R.S. Katiyar, P. Dawson, M.H. Hargreave, G.R. Wilkinson. *J. Phys.* **C4**, 11, 2421 (1971).
- [36] A.M. Hofmeister, J. Xu, S. Akimoto. *Am. Mineral.* **75**, 951 (1990).
- [37] С.М. Стишов, С.В. Попова. *Геохимия*, 10, 837 (1961).
- [38] M. Balkanski, P. Moch, G. Parisot. *J. Chem. Phys.* **44**, 3, 940 (1966).
- [39] A.M. Hofmeister, J. Horigan, J.M. Campbell. *Am. Mineral.* **75**, 1238 (1990).
- [40] Г.И. Сканава. *Физика диэлектриков*. ГИТТЛ, М.; Л. (1949). 500 с.
- [41] О.Е. Квятковский. *ФТТ* **28**, 4, 983 (1986).
- [42] J.D. Axe. *Phys. Rev.* **157**, 2, 429 (1967).
- [43] R. Resta, M. Posternak, A. Baldereschi. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 7, 1010 (1993).
- [44] W. Zhong, R.D. King-Smith, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 22, 3618 (1994).
- [45] C. Lee, X. Gonze. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 11, 1686 (1994).
- [46] А. Пуле, Ж.-П. Матъе. *Колебательные спектры и симметрия кристаллов*. Пер. с фр. Мир, М. (1973). 437 с.