

Квантовые эффекты в виртуальных и низкотемпературных сегнетоэлектриках

(Обзор)

© О.Е. Квятковский

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kvyatkovskii@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступил в Редакцию 29 декабря 2000 г.)

Обсуждаются теория квантовых эффектов в виртуальных и низкотемпературных сегнетоэлектриках и ее применение к описанию некоторых явлений, наблюдаемых в SrTiO_3 , KTaO_3 и твердых растворах на их основе. Рассматриваются два подхода: теория Баррета в рамках одноионной (одноподрешеточной) модели Девоншира–Слетера и теория Речестера и Хмельницкого–Шнеерсона в рамках теории мягкой сегнетоэлектрической (полярной ТО) моды, ”одетой” ангармоническим взаимодействием с нулевыми и тепловыми колебаниями решетки. Обсуждаются особенности индуцированного изоэлектронными примесями сегнетоэлектрического фазового перехода в виртуальных сегнетоэлектриках, теория изотопически индуцированного сегнетоэлектрического фазового перехода в виртуальных сегнетоэлектриках и изотопического сдвига температуры Кюри в низкотемпературных сегнетоэлектриках и влияние электрического поля на диэлектрические свойства виртуальных и низкотемпературных сегнетоэлектриков.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-02-16919).

Среди сегнетоэлектриков типа смещения можно выделить группу виртуальных (incipient) и низкотемпературных сегнетоэлектриков, обладающих рядом специфических свойств в области низких температур. Наиболее известными среди них являются соединения из семейства перовскита: титанат стронция SrTiO_3 , танталат калия KTaO_3 и титанат кальция (перовскит) CaTiO_3 [1]. Виртуальными сегнетоэлектриками являются также диоксид титана (рутил) TiO_2 [2] и теллурид свинца PbTe [3–5]. Теллурид олова SnTe в зависимости от состава (концентрации вакансий олова) является виртуальным [6] или низкотемпературным сегнетоэлектриком с температурой фазового перехода, зависящей от концентрации вакансий [7–11].

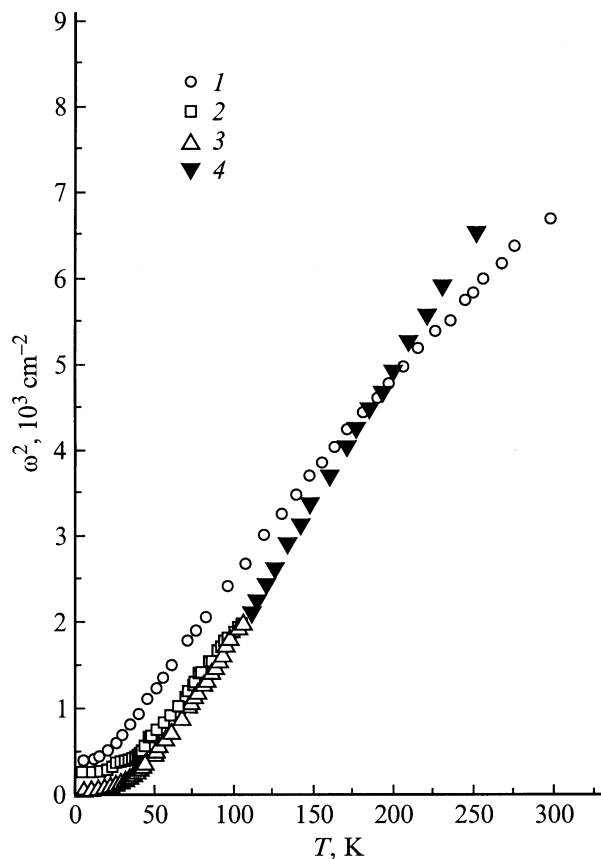
В последние годы значительное внимание уделяется изучению свойств SrTiO_3 , KTaO_3 и CaTiO_3 , а также твердых растворов на их основе. Особый интерес вызывает титанат стронция, на основе которого разрабатываются перспективные материалы для микроэлектроники, в частности, для ячеек динамической памяти [12]. Наиболее интересными и важными с точки зрения приложений являются аномальные диэлектрические (почти сегнетоэлектрические) свойства титаната стронция при низких температурах [13–15]. При нормальных условиях SrTiO_3 является виртуальным сегнетоэлектриком. Обладая аномальными диэлектрическими свойствами в области низких температур [16], титанат стронция остается параэлектриком вплоть до 0 К [16,17] благодаря как квантовым эффектам [18,19], так и тетрагональному искажению кубической структуры ниже антиферродисторсионного (AFD) структурного фазово-

го перехода при 105 К [20].¹ Чтобы подчеркнуть роль квантовых эффектов (нулевых колебаний атомов) в стабилизации параэлектрической фазы при 0 К, Мюллер и Буркард [17] ввели для SrTiO_3 термин ”квантовый параэлектрик”.

Интерес к изучению низкотемпературных свойств титаната стронция вызван также наблюдением структурных, диэлектрических и ультразвуковых аномалий при температурах $T = T_{q1} \cong 30\text{--}40$ [26–31] и $T_{q2} \cong 65$ К [21,32]. Особый интерес представляет работа [27], в которой высказано предположение о наличии в SrTiO_3 новой фазы ниже 37 К. Было сделано несколько предположений о природе ”состояния Мюллера” [29–31, 33–35], однако полной ясности в этом вопросе пока нет. С определенной долей уверенности можно считать, что гипотеза Мюллера [30] о том, что ниже 37 К в SrTiO_3 возникает когерентное квантовое состояние, аналогичное состоянию сверхтекучести в жидком гелии, не подтверждается ни экспериментально, ни теоретически, а наблюдаемые эффекты имеют динамический характер [31].

Диэлектрические свойства SrTiO_3 аналогичны свойствам параэлектрической фазы реальных сегнетоэлектриков со структурой перовскита (BaTiO_3 , PbTiO_3 и KNbO_3): имеется мягкая полярная поперечная оптическая (ТО) мода, частота которой, ω_f , стремится к нулю при понижении температуры [20,36–43], и наблюдается

¹ При температуре $T_a = 105$ К в титанате стронция происходит структурный фазовый переход 2-го рода с удвоением примитивной ячейки из кубической фазы с симметрией O_h^1 ($Pm\bar{3}m$) в тетрагональную (неполярную) фазу с симметрией D_{4h}^{18} ($I4/mcm$), связанный с конденсацией мягкой моды с симметрией Γ_{25} в точке R на границе зоны Бриллюэна [21–25].



Температурные зависимости квадратов частот мягкой СЭ (полярной ТО) моды в KTaO_3 [43] и SrTiO_3 [20]. 1 — $\omega_{\text{f}}^2(T)$, F_{1u} -мода в KTaO_3 , 2 — $\omega_{\text{fc}}^2(T)$, A_{1u} -мода в SrTiO_3 , 3 — $\omega_{\text{fa}}^2(T)$, E_u -мода в SrTiO_3 , 4 — $\omega_{\text{f}}^2(T)$, F_{1u} -мода в SrTiO_3 .

аномальный рост низкочастотной диэлектрической проницаемости ε при $T \rightarrow 0$ К [16,17,32,44–52].

Сходными, хотя и не столь сильно выраженными диэлектрическими свойствами обладает KTaO_3 , сохраняющий кубическую симметрию вплоть до 0 К. В этом соединении также имеется мягкая сегнетоэлектрическая (СЭ) мода, частота которой стремится к нулю при понижении температуры [43,53–56], и наблюдается аномальный рост ε при $T \rightarrow 0$ К [48,57–61].

Титанат кальция CaTiO_3 является некубическим ниже 1580 К [62], а его диэлектрическая проницаемость демонстрирует в области низких температур поведение, типичное для виртуальных сегнетоэлектриков [63–65].

Экспериментальные данные для $\varepsilon(T)$ и $\omega_{\text{f}}(T)$ в SrTiO_3 и KTaO_3 показывают, что в обоих соединениях имеется температура T_1 , выше которой $\varepsilon(T)$ удовлетворяет закону Кюри–Вейсса $B + C/(T - T_0)$, а квадрат частоты мягкой моды линейно растет с температурой по закону $A(T - T_0)$. Для SrTiO_3 $T_1 \approx 100$, $T_0 \approx 40$ К [20,50].² В KTaO_3 данные для $\varepsilon(T)$ дают $T_1 \approx 30$, $T_0 = 4 \pm 2$ К [58],

² В статье Вианы и др. [50] показано, что параметризация зависимости $\varepsilon(T)$ с использованием закона Кюри–Вейсса в области температур выше $T_1 > 100$ К дает приведенное выше значение T_0 , а параметризация в области температур $50 < T < 100$ К дает $T_0 = 20$ К.

а данные для $\omega_{\text{f}}(T)$ [43] дают близкие значения T_1 и T_0 . Температурные зависимости $\omega_{\text{f}}^2(T)$ в SrTiO_3 и KTaO_3 по результатам [20,43] представлены на рисунке.

При понижении температуры ниже T_1 наблюдается отклонение от закона Кюри–Вейсса: замедление роста $\varepsilon(T)$ и убывания $\omega_{\text{f}}^2(T)$. В результате мягкая СЭ мода остается устойчивой до 0 К, а $\varepsilon(T)$ достигает значений $\varepsilon_{\text{a}} = 41\,900$ и $\varepsilon_{\text{c}} = 9380$ в SrTiO_3 [49], $\varepsilon = 3800$ в KTaO_3 [60], слабо изменяясь в непосредственной близости к 0 К [16,17].

Характерной чертой сегнетоэлектриков типа смещения является то, что аномальным поведением обладает однофононный вклад в диэлектрическую проницаемость [66–68] определяемый выражением³

$$\varepsilon(T) = \varepsilon_{\text{r}} + \frac{\lambda_{\text{f}}}{\omega_{\text{f}}^2(T)}, \quad (1)$$

где ε_{r} — сумма электронного вклада (ε_{∞}) и вкладов остальных (высокочастотных) полярных ТО мод, а λ_{f} — сила осциллятора мягкой полярной ТО моды. Выражение (1) устанавливает связь не только между $\varepsilon(T)$ и $\omega_{\text{f}}^2(T)$, но и между $\varepsilon(X)$ и $\omega_{\text{f}}^2(X)$, где X — переменная величина, характеризующая состояние системы, находящейся под действием некоторого статического возмущения, например, это могут быть внешнее давление, однородное электрическое поле, концентрация примесных атомов, в том числе изотопов, и т. п.

Имеются теоретические соображения о том, что в рассматриваемой ситуации можно пренебречь зависимостями остальных величин (ε_{r} и λ_{f}) от T и X [68] (см. подробнее в разделе 1). Большинство экспериментальных данных подтверждает это утверждение.

Влияние различных факторов на низкотемпературные диэлектрические свойства SrTiO_3 и KTaO_3 изучалось во многих работах. В [32,45,46,51,52] рассматривалось влияние электрического поля на свойства SrTiO_3 . В [48,59,60] рассматривалось влияние всестороннего сжатия на свойства SrTiO_3 и KTaO_3 и было показано, что диэлектрическая проницаемость уменьшается под давлением. В то же время в [49,61,69] обнаружено, что одноосное сжатие может индуцировать СЭ фазовый переход в этих соединениях. Во многих работах изучалось влияние изоэлектронных примесей на свойства SrTiO_3 и KTaO_3 и было найдено, что уже небольшие (но конечные) концентрации примесных атомов могут превращать твердый раствор в низкотемпературный сегнетоэлектрик [70–85].

В [86–88] изучалось влияние изотопического замещения атомов кислорода $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$ на диэлектрические свойства SrTiO_3 . Было обнаружено, что при концентрации изотопа ^{18}O более 37% титанат стронция становится низкотемпературным сегнетоэлектриком и при полном

³ В термодинамическом подходе, основанном на свободной энергии, теория формулируется в терминах силовых постоянных, соответствующих предельным ТО модам (см. раздел 1).

замещении ^{16}O на ^{18}O температура Кюри⁴ T_C достигает 23 К.

Для этих и многих других явлений, наблюдаемых в SrTiO_3 и KTaO_3 в области низких температур, характерно отклонение температурных, концентрационных и прочих зависимостей от предсказываемых классической теорией. Эти отклонения принято связывать с квантовыми эффектами, обусловленными переходом от классической статистики к квантовой при приближении к абсолютному нулю. В данном обзоре обсуждается теория квантовых эффектов в виртуальных и низкотемпературных сегнетоэлектриках и ее применение к описанию некоторых явлений, наблюдаемых в SrTiO_3 , KTaO_3 и твердых растворах на их основе.

В разделе 1 рассматриваются вопросы общей теории и теория квантовых эффектов в рамках одноионной (одноподрешеточной) модели Девоншира–Слетера–Баррета [18,89,90] и в рамках теории мягкой СЭ (полярной ТО) моды, "одетой" ангармоническим взаимодействием с нулевыми и тепловыми колебаниями решетки [19,91]. В разделе 2 обсуждаются особенности индуцированного изоэлектронными примесями СЭ фазового перехода в виртуальных сегнетоэлектриках. В разделе 3 рассматривается теория изотопически индуцированного СЭ фазового перехода в виртуальных сегнетоэлектриках и изотопического сдвига температуры Кюри в низкотемпературных сегнетоэлектриках. В разделе 4 обсуждается влияние электрического поля на диэлектрические свойства виртуальных и низкотемпературных сегнетоэлектриков.

1. Микроскопическая теория

Рассмотрим свободную энергию \mathcal{F} сегнетоэлектрика типа смещения как функцию температуры и амплитуды мягкой СЭ моды \mathbf{x}_f , которую будем считать параметром порядка. Разложение Ландау для $\mathcal{F}(\mathbf{x}_f)$ в случае зажато кристалла можно представить в виде [68]⁵

$$\mathcal{F}(T, \mathbf{x}_f) = \frac{1}{2}k_f(T)\mathbf{x}_f^2 + \mathcal{F}^{\text{ah}}(\{\mathbf{x}_f\}) - v_0\mathbf{P} \cdot \mathbf{E}, \quad (2)$$

где $k_f(T)$ — обобщенная силовая постоянная, соответствующая мягкой моде, включает ангармонические члены разложения, v_0 — объем примитивной ячейки, а электрическая поляризация определяется выражением [68,93]

$$\mathbf{P} = \frac{e}{v_0} \hat{\mathcal{Z}}(\mathbf{f})\mathbf{x}_f + \hat{\varepsilon}_\infty \mathbf{E}, \quad (3)$$

справедливым в приближении линейного электронного отклика [94–96]. Выражения (2) и (3) полностью экви-

⁴ Будем называть температурой Кюри температуру реального сегнетоэлектрического фазового перехода 2-го рода.

⁵ В книге Вакса [68] полярные оптические смещения вводятся с использованием координат Якоби, зависящих от масс атомных ядер. Такой способ неудобен при рассмотрении некоторых вопросов, например, изотопического эффекта. Более адекватным является подход, описанный в Приложении, который для случая нулевой температуры использовался в работе [92].

валентны разложению Гинзбурга–Девоншира [89,97] для зажато кристалла.

Низкочастотные диэлектрические свойства сегнетоэлектриков типа смещения описываются однофононным вкладом в диэлектрическую проницаемость, который в параэлектрической фазе для случая кубической симметрии может быть с учетом выражений (2) и (3) представлен в виде

$$\varepsilon(T) = \varepsilon_r + \frac{\mathcal{Z}^2(\mathbf{f})k_v}{k_f(T)}, \quad k_v = \frac{4\pi e^2}{v_0}. \quad (4)$$

Во многих явлениях, связанных с сегнетоэлектрическими свойствами, существенную роль играют свойства коэффициента при квадратичном члене разложения (2) $k_f(T)$ [68,98], который является обобщенной силовой постоянной, соответствующей мягкой СЭ (полярной ТО) моде.

Обсудим далее структуру и микроскопическую природу $k_f(T)$, а также поведение k_f под действием различных возмущений в области низких температур, где становятся существенными квантовые эффекты. В соответствии с общими принципами теории динамики кристаллической решетки [68,93] $k_f(T)$ можно представить в виде суммы гармонической силовой постоянной k_h и зависящей от температуры ангармонической поправки $k_{\text{ah}}(T)$

$$k_f(T) = k_h + k_{\text{ah}}(T). \quad (5)$$

С учетом (A5) k_h не зависит от температуры и масс атомных ядер, в то время как k_{ah} определяется ангармоническим взаимодействием нулевых и тепловых колебаний решетки [68,99,100] и зависит от температуры и атомных масс. Как показывают экспериментальные зависимости $\omega_f(T)$ и $\varepsilon(T)$, для мягких полярных ТО фононных мод в кристаллических диэлектриках поправка $k_{\text{ah}}(T)$ является положительной при $T \geq 0\text{ К}$.⁶ Из ангармонической поправки можно выделить не исчезающий в пределе $T \rightarrow 0\text{ К}$ вклад нулевых колебаний k_{zp} и, объединив его с k_h , представить $k_f(T)$ в следующем виде [68]:

$$k_f(T) = k_0 + \Delta k_{\text{ah}}(T), \quad (6)$$

где

$$k_0 = k_h + k_{\text{zp}}, \quad k_{\text{zp}} > 0,$$

$$\Delta k_{\text{ah}}(T > 0\text{ К}) > 0, \quad \Delta k_{\text{ah}}(0\text{ К}) = 0. \quad (7)$$

Принято считать, что в сегнетоэлектриках типа смещения ангармоническое взаимодействие между фононами является слабым (в смысле малости констант взаимодействия) [68]. Для SrTiO_3 и KTaO_3 это подтверждается как малостью констант затухания для мягких СЭ мод в этих соединениях [43], так и расчетами ангармонических поправок к частотам мягких фононных мод в SrTiO_3 [101].

⁶ Это свойство не является универсальным для всех оптических мод, так как из эксперимента известно, что в нормальных диэлектриках температурный коэффициент $\partial\omega(T)/\partial T$ для оптических мод является отрицательным, а $\partial\varepsilon(T)/\partial T > 0$ [96].

Это означает, что ангармонические поправки к силовым постоянным малы по сравнению с соответствующими атомными оценками [68]

$$k_{zp}, \Delta k_{ah}(T) \ll k_{at}, \quad k_{at} = \frac{e^2}{r_0^3}, \quad (8)$$

где r_0 — минимальное межатомное расстояние. В перовскитах $k_{at} \approx 2 \text{ eV/\AA}^2$ [102,103]. В отличие от $k_{ah}(T)$ гармоническая силовая постоянная k_h для полярных ТО фононных мод может иметь значения в диапазоне от $\approx k_{at}$ (нормальные диэлектрики) до $\approx -k_{at}$ (высокотемпературные сегнетоэлектрики).

В зависимости от величины k_h для мягкой СЭ фононной моды возможны различные ситуации, представленные в табл. 1. Для иллюстрации в табл. 2 приведены результаты расчетов из первых принципов силовых постоянных k_h [92,104] и частот мягкой СЭ моды в гармоническом приближении ω_h [104–113] для кубической фазы ряда оксидов переходных металлов со структурой перовскита, являющихся реальными или виртуальными сегнетоэлектриками. Для всех соединений (кроме KTaO_3 , по данным [104]) расчеты предсказывают СЭ неустойчивость кубической фазы при 0 К, что проявляется в отрицательных значениях силовых постоянных k_h и мнимых значениях частот ω_h . При этом во всех случаях за исключением SrTiO_3 теория предсказывает сильную СЭ неустойчивость кубической фазы ($k_h \approx -k_{at}$), что должно проявляться в наличии высокотемпературного СЭ перехода в этих соединениях. Известно, что BaTiO_3 , PbTiO_3 и KNbO_3 являются высокотемпературными сегнетоэлектриками, а в CaTiO_3 СЭ переход отсутствует [1].

Анализ экспериментальных данных в SrTiO_3 [20] (см. раздел 3) показывает, что в отсутствие антиферродисторсионного структурного фазового перехода при 105 К мягкая СЭ мода теряла бы устойчивость при $T \approx 30 \text{ К}$ в соответствии с теоретическими расчетами (табл. 2). Тетрагональное искажение решетки ниже 105 К стабилизирует мягкую СЭ моду и превращает титанат стронция в "квантовый параэлектрик", но уже в тетрагональной фазе. Термин квантовый параэлектрик был введен в работе [17], однако то, что вклад нулевых колебаний в k_f стабилизирует параэлектрическую фазу при 0 К и способен подавить низкотемпературный СЭ фазовый переход, предсказываемый классической теорией, понимали уже авторы более ранних работ [68]. Экспериментальные данные для $\omega_f(T)$ в KTaO_3 [43,53,55,56] показывают, что $|k_h| \ll k_0$, так что это соединение является виртуальным сегнетоэлектриком, но, возможно, не является квантовым параэлектриком или находится на самой границе этого состояния.

Более важным, чем терминологический вопрос о том, является ли танталат калия квантовым параэлектриком или нет, представляется различие между свойствами мягкой СЭ моды в SrTiO_3 и KTaO_3 при 0 К. В SrTiO_3 $\omega_0^2 = \omega_f^2(0 \text{ К}) = \omega_h^2 + \omega_{zp}^2 \ll |\omega_h^2|$, ω_{zp}^2 . Согласно [20], в SrTiO_3 $\omega_{0,a} = 7.6 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{h,a}^2 \approx -1370 \text{ cm}^{-2}$

Таблица 1. Классификация диэлектрических свойств материалов в зависимости от величины силовых постоянных k_h , k_{zp} и $k_0 = k_h + k_{zp}$

Класс соединений	k_h	k_{zp}	k_0
Виртуальные сегнетоэлектрики типа смещения	≥ 0 $k_h \ll k_{at}$	> 0 $\ll k_{at}$	> 0 $\ll k_{at}$
Виртуальные сегнетоэлектрики типа смещения — квантовые параэлектрики	< 0 $ k_h < k_{zp}$	> 0 $\ll k_{at}$	> 0 $\ll k_{at}$
Низкотемпературные сегнетоэлектрики типа смещения	< 0 $k_{zp} < k_h \ll k_{at}$	> 0 $\ll k_{at}$	< 0 $ k_0 \ll k_{at}$
Высокотемпературные сегнетоэлектрики типа смещения	< 0 $k_{zp} \ll k_h \approx k_{at}$	> 0 $\ll k_{at}$	< 0 $ k_0 \approx k_h \approx k_{at}$

Таблица 2. Гармонические силовые постоянные k_h и частоты ω_h в кубической фазе соединений со структурой перовскита по результатам расчетов из первых принципов

Соединение	$k_h, \text{ eV/\AA}^2$	$\omega_h, \text{ cm}^{-1}$
CaTiO_3	-2.23^a	153 i^c 140 i^d
SrTiO_3	-0.175^a	41 i^c
BaTiO_3	-3.401^a	72 i^e 178 i^c 219 i^f
PbTiO_3	-2.507^a	125 i^g 144 i^c
KTaO_4	0.48 ^b	80 ^b 61 i^h
KNbO_3	-2.993^a	115 i^j 143 i^c 203 i^h 147 i^k 197 i^l

Примечание. ^a — [92], ^b — [104], ^c — [105], ^d — [106], ^e — [107], ^f — [108], ^g — [109], ^h — [110], ^j — [111], ^k — [112], ^l — [113].

(см. рисунок), а $\omega_{zp} \approx 35.4 \text{ cm}^{-1}$ (речь идет о моде с симметрией E_u , подробнее см. в разделе 3). В то же время в KTaO_3 имеет место другой предельный случай: $|\omega_h| \ll \omega_{zp}$ и $\omega_0 \approx \omega_{zp}$. Согласно [43], в KTaO_3 $\omega_0 \approx 20 \text{ cm}^{-1}$, а экстраполяция линейного участка экспериментальной кривой $\omega_f^2(T)$ дает близкое к нулю значение ω_h^2 (см. рисунок). Таким образом, в SrTiO_3 имеет место почти полная компенсация классического (гармонического) и квантового вкладов в $\omega_f^2(0 \text{ К})$, в то время как $\omega_f(0 \text{ К})$ в KTaO_3 практически полностью определяется квантовыми эффектами. В [114,115] показано,

что это различие имеет принципиальное значение для изотопического эффекта в SrTiO_3 и KTaO_3 (подробнее см. в разделе 3).

В CaTiO_3 , как и в SrTiO_3 , сегнетоэлектрическая неустойчивость кубической фазы оказывается подавленной вследствие того, что ниже 1580 К титанат кальция переходит из кубической фазы в фазу с тетрагональной симметрией, а при $T \approx 1380$ К происходит структурный фазовый переход в орторомбическую фазу с пространственной группой $Pbnm$ [62]. Измерения температурной зависимости диэлектрической проницаемости в орторомбической фазе в области температур от 4 до 300 К [63–65] показывают поведение $\varepsilon(T)$, типичное для виртуальных сегнетоэлектриков и промежуточное между танталом калия и рутилом TiO_2 [65].

Пограничное состояние этих трех перовскитов, а также упомянутых выше соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ и рутила делает особенно интересным вопрос о влиянии различных статических возмущений (всестороннего или одноосного сжатия, введения примесей замещения, изотопического замещения атомов матрицы и т.д.) на низкотемпературные свойства этих материалов, поскольку даже слабые возмущения способны превратить их из виртуальных в реальные низкотемпературные сегнетоэлектрики. Рассмотрим влияние какого-либо возмущения, характеризуемого, скажем, переменной X , на температуру низкотемпературного СЭ фазового перехода T_C . Поскольку T_C является решением уравнения

$$k_f(T_C) = 0, \quad (9)$$

зависимость $T_C(X)$ с учетом (6) описывается в неявном виде уравнением

$$\Delta k_{\text{ah}}(T_C) = -k_0(X), \quad (10)$$

которое имеет физически разумное решение при условии

$$k_0(X) \leq 0, \quad \text{т.е. при } k_h \leq -k_{\text{zp}} \leq 0. \quad (11)$$

Обозначим через X_c решение уравнения

$$k_0(X_c) = 0. \quad (12)$$

Нетрудно видеть, что X_c является критическим (пороговым) значением параметра X , поскольку одновременно X_c является решением уравнения $T_C(X_c) = 0$ К. Не теряя общности, будем считать, что $\partial k_0(X)/\partial X < 0$. С учетом сказанного, при $X > X_c$ можно представить уравнение (10) вблизи $X = X_c$ в виде

$$\Delta k_{\text{ah}}(T_C) = \mathcal{K}(X - X_c), \quad \mathcal{K} = -\partial k_0/\partial X|_{X_c} > 0, \quad (13)$$

решение которого можно написать в следующем виде:

$$T_C = \Delta k_{\text{ah}}^{-1}(\mathcal{K}(X - X_c)), \quad \text{при } X > X_c, \quad (14)$$

где $Z = \Delta k_{\text{ah}}^{-1}(Y)$ — функция, обратная к $Y = \Delta k_{\text{ah}}(Z)$. Таким образом, зависимость температуры низкотемпературного СЭ фазового перехода T_C от переменной

X , характеризующей величину какого-либо возмущения, вблизи порогового значения X_c имеет особенность. Ее вид однозначно определяется температурной зависимостью $k_f(T)$ или $\omega_f^2(T)$ в области низких температур и с учетом равенства (4) тесно связан с температурной зависимостью диэлектрической проницаемости. Ниже будет рассмотрен характер этих зависимостей в одноионной модели (модель Девоншира–Слетера–Баррета [18,89,90] и в теории мягкой СЭ (полярной ТО) моды колебаний решетки в рамках перенормированной теории возмущений по ангармоническому взаимодействию (теория Речестера и Хмельницкого–Шнеерсона [19,91]) и проведено сравнение их между собой и с экспериментом.

В большинстве случаев возмущение преимущественно влияет на гармоническую силовую постоянную k_h . Это обусловлено компенсационной природой k_h для мягкой полярной ТО фононной моды в сильно полярных сегнетоэлектриках, к которым относятся перовскиты, рутил и соединения $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ [102,103,116–118], и отсутствием такой компенсационной природы для производных k_h по какому-либо параметру X , характеризующему величину возмущения. Как показано в работах [102,119,120], силовая постоянная k_h произвольной полярной ТО фононной моды состоит из вкладов близкодействующих взаимодействий k^{sr} и межъядерного диполь-дипольного взаимодействия⁷ k^{dd}

$$k_h = k^{\text{sr}} + k^{\text{dd}}, \quad k^{\text{sr}} > 0, \quad k^{\text{dd}} < 0, \quad (15)$$

каждый из которых может быть найден с помощью расчетов из первых принципов. В работах [102,103,116–118] показано, что каждый из этих двух вкладов в k_h для мягкой СЭ фононной моды аномально велик ($k^{\text{sr}}, |k^{\text{dd}}| \gtrsim 10k_{\text{at}}$), в то время как их сумма k_h аномально мала в SrTiO_3 ($|k_h| \lesssim 0.1k_{\text{at}}$) согласно расчетам [92]. В то же время из общих соображений разумно ожидать, что поскольку k^{sr} и k^{dd} имеют разную природу, для их производных по некоторому параметру X , характеризующему величину возмущения, такая сильная компенсация не имеет места. В разделе 2 эта ситуация будет рассмотрена подробнее на примере СЭ фазового перехода, индуцированного введением изоэлектронных примесей в виртуальные сегнетоэлектрики.

Особым является случай квантового параэлектрика, в котором наблюдается почти полная компенсация двух рассматриваемых вкладов в k_0 , так что $k_0 \ll |k_h| \approx k_{\text{zp}}$ (такая ситуация реализуется в SrTiO_3). В этом случае на величину k_0 существенно влияют малые изменения как k_h , так и k_{zp} . Последнее имеет место при изотопическом замещении атомов матрицы. Гармоническая силовая постоянная k_h практически не зависит от масс атомных

⁷ Имеется в виду регулярная при $\mathbf{q} = 0$ часть диполь-дипольного взаимодействия, возникающая при ТО колебаниях решетки. В некоторых работах эту часть диполь-дипольного взаимодействия включают во вклад близкодействующих сил [68,140], относя к дальнедействующим силам взаимодействие через макроскопическое электрическое поле, возникающее при ЛО колебаниях решетки для $\mathbf{q} \neq 0$. Это не совсем корректно, поскольку регулярная часть диполь-дипольного взаимодействия также имеет дальнедействующий характер [93,102,119,120].

ядер [93], а в области применимости классической статистики такая зависимость отсутствует и при самом общем описании межатомного взаимодействия. Таким образом, влияние изотопического замещения на $k_f(T)$ ограничено областью достаточно низких температур, где становятся существенными квантовые эффекты, и связано с зависимостью от атомных масс вклада нулевых колебаний k_{zp} . Соответствующая теория предложена в [114,115] и будет обсуждаться более подробно далее.

1.1. Одноионная модель. Будет рассмотрена простейшая микроскопическая теория квантовых эффектов в низкотемпературных и виртуальных сегнетоэлектриках, которая дает их качественное описание. Теория основана на использовании одноионной (одноподрешеточной) модели в приближении среднего поля. В одноионной модели атомы всех подрешеток кроме одной, скажем подрешетки B , закреплены в их равновесных положениях, а каждый атом в подрешетке B ведет себя как независимый гармонический осциллятор с малой ангармонической добавкой к потенциальной энергии. Осцилляторы взаимодействуют между собой лишь через среднее внутреннее электрическое поле, индуцируемое средним смещением подрешетки B . Одноионная модель использовалась во многих работах для описания СЭ фазового перехода в сегнетоэлектриках типа смещения [18,68,89,90,121,122]. Как и любая сильно упрощенная модель, одноионная модель имеет весьма ограниченную применимость для описания свойств реальных материалов и дает неправильное как количественное, так и качественное описание некоторых свойств. В то же время эта модель позволяет понять суть дела, не прибегая к сложной технике перенормированной теории возмущений по ангармоническому взаимодействию для мягкой СЭ фононной моды. В рамках этого подхода Баррет [18], используя квантово-механическую теорию гармонического осциллятора, получил известную формулу для низкочастотной диэлектрической проницаемости ε (см. (22)), обобщив теорию Девоншира и Слетера [89,90] на случай низких температур. Работа Баррета была в значительной степени инициирована результатами измерений температурной зависимости ε в SrTiO_3 [16] и KTaO_3 [57] в области температур 1.3–300 К. В этих работах в обоих соединениях было обнаружено отклонение (замедление роста) температурной зависимости ε от закона Кюри–Вейсса при $T \lesssim 50$ К, а в SrTiO_3 кроме того было обнаружено насыщение зависимости $\varepsilon(T)$ ниже 4 К.

Формула Баррета широко используется для описания влияния квантовых эффектов на температурную зависимость ε_0 в низкотемпературных и виртуальных сегнетоэлектриках [2,17,20,44–46,48,59,60,65,123], на температурную зависимость параметра порядка в области низких температур для фазовых переходов типа смещения [124], а также на зависимость температуры перехода T_C от давления, концентрации примесей и других параметров, характеризующих состояние системы [125]. Представляет интерес обсуждение результатов, к которым приводит

теория Баррета при описании явлений в сегнетоэлектриках в области низких температур, и выяснение области ее применимости. Гамильтониан в этой модели можно записать в виде [68]

$$H = H_0 + W_{\text{ah}}, \quad H_0 = \frac{p^2}{2m} + W_h(\mathbf{u}), \quad (16)$$

$$W_h(\mathbf{u}) = \frac{a}{2}(u_1^2 + u_2^2 + u_3^2) - (V_0\bar{u} + zE)u_3 + \frac{V_0}{2}\bar{u}^2, \quad (17)$$

$$W_{\text{ah}}(\mathbf{u}) = \frac{b_1}{4}(u_1^4 + u_2^4 + u_3^4) + \frac{b_2}{2}(u_1^2u_2^2 + u_1^2u_3^2 + u_2^2u_3^2). \quad (18)$$

Свободная энергия в одноионной модели имеет вид [18,68,89]

$$\mathcal{F}(T, \bar{u}, E) - \mathcal{F}_0(T) = \frac{1}{2}k_f(T)\bar{u}^2 + \frac{b_1\xi^4}{4}\bar{u}^4 - \xi z\bar{u}E, \quad (19)$$

где $\bar{\mathbf{u}} = (0, 0, \bar{u})$ — среднее смещение подрешетки B , а обобщенная силовая постоянная $k_f(T)$ определяется равенством

$$k_f(T) = V_0(1 - \xi) + \xi^2 b \bar{u}^2(T), \quad (20)$$

где $b = 3b_1 + 2b_2$, $\xi = V_0/a$,

$$\bar{u}^2(T) = \frac{\hbar}{2m\Omega} \coth \frac{\hbar\Omega}{2T}, \quad \Omega = \sqrt{\frac{a}{m}}, \quad (21)$$

а m — масса сегнетоактивного иона. Из (19), (20) непосредственно следует формула Баррета [18] для низкочастотной диэлектрической постоянной

$$\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty = \frac{C}{\frac{\hbar\Omega}{2} \coth \frac{\hbar\Omega}{2T} - T_0}. \quad (22)$$

Рассмотрим поведение $k_f(T)$ и $\varepsilon_0(T)$ в области высоких ($T \gtrsim \hbar\Omega/2$) и низких ($T \ll \hbar\Omega$) температур. При $T \gtrsim \hbar\Omega/2$ используем высокотемпературное разложение в ряд Лорана

$$\frac{\hbar}{2} \coth \frac{\hbar z}{2} = \frac{1}{z} + \hbar^2 \frac{z}{12} + \hbar^4 \frac{z^3}{720} + \dots \quad (23)$$

Первый член ряда (23) не содержит постоянную Планка и дает результаты классического рассмотрения, в то время как остальные члены разложения (23) являются квантовыми поправками. В области низких температур полезным является равенство

$$\frac{1}{2} \coth \frac{z}{2} = \frac{1}{2} + \frac{1}{e^z - 1}. \quad (24)$$

Используя (23) и (24), получаем из (21) выражения для среднего квадрата амплитуды колебаний сегнетоактивного иона $\bar{u}^2(T)$ в области высоких и низких температур

$$\bar{u}^2(T) = \begin{cases} (\bar{u}^2)_{zp} [1 + 2 \exp(-\frac{\hbar\Omega}{T})], & T \ll \hbar\Omega, \\ (\bar{u}^2)_T [1 + \frac{\delta}{3} + \frac{\delta^2}{45} + \dots], & T \gtrsim \hbar\Omega/2, \end{cases} \quad (25)$$

где параметр δ определяется равенством

$$\delta = \frac{(\overline{u^2})_{zp}}{(\overline{u^2})_T} = \left(\frac{\hbar\Omega}{2T} \right)^2, \quad (26)$$

а

$$(\overline{u^2})_{zp} = \frac{\hbar}{2m\Omega} = \frac{\hbar}{2\sqrt{ma}}, \quad (\overline{u^2})_T = \frac{T}{a} \quad (27)$$

соответственно средние квадраты амплитуд нулевых и тепловых колебаний сегнетоактивного иона. Из (25), (26) следует, что условием применимости классической статистики является неравенство $\delta = (\hbar\Omega/2T)^2 \lesssim 1$.

Обсудим обобщенную силовую постоянную $k_f(T)$, соответствующую сдвигу подрешетки сегнетоактивных ионов как целого в самосогласованном потенциале с учетом влияния тепловых и квантовых флуктуаций. В соответствии с (5) $k_f(T)$ можно представить в виде суммы гармонической силовой постоянной k_h и ангармонической поправки $k_{ah}(T)$, которые с учетом (20) и (21) определяются выражениями

$$k_h = V_0(1 - \xi), \quad k_{ah}(T) = \xi^2 b \frac{\hbar}{2m\Omega} \coth \frac{\hbar\Omega}{2T}. \quad (28)$$

Используя (24), можно выделить из ангармонической поправки исчезающий в пределе $T \rightarrow 0$ К вклад нулевых колебаний k_{zp} и, объединяя его с k_h , представить $k_f(T)$ в виде (6), (7), где соответственно

$$k_{zp} = \frac{\hbar\xi^2 b}{2\sqrt{ma}}, \quad \Delta k_{ah}(T) = 2k_{zp} \mathcal{N} \left(\frac{\hbar\Omega}{2T} \right), \quad (29)$$

$$\mathcal{N}(x) = \frac{1}{e^x - 1}.$$

Учитывая (23) и (24), можно получить следующие выражения для $k_f(T)$ в области высоких и низких температур:

$$k_f(T) = \begin{cases} k_0 + \xi b \frac{\hbar}{\sqrt{ma}} \exp\left(-\frac{\hbar\Omega}{T}\right), & \text{при } T \ll \hbar\Omega, \\ k_h + \frac{\xi b}{a} T, & \text{при } T \gtrsim \hbar\Omega/2. \end{cases} \quad (30)$$

Используя (30), можно найти зависимость температуры низкотемпературного СЭ фазового перехода T_C от параметра X , характеризующего состояние системы, вблизи критического (порогового) значения X_c , являющегося решением уравнения (9). Вспоминая выражение (14) и обозначение (13), получим, что в модели Баррета при $\mathcal{K} > 0$

$$T_C(X) = \begin{cases} \hbar\Omega / \ln \frac{2k_{zp}}{\mathcal{K}(X - X_c)}, & \text{при } X \geq X_c, \\ 0, & \text{при } X < X_c. \end{cases} \quad (31)$$

При $\mathcal{K} < 0$ зависимость $T_C(X)$ описывается выражением (31), в котором следует заменить \mathcal{K} на $|\mathcal{K}|$ и $X - X_c$ на $X_c - X$.

Таким образом, теория Баррета при высоких температурах $T \gtrsim \Omega/2$ дает закон Кюри–Вейсса для $\varepsilon(T)$, а при низких температурах $T \ll \Omega$ предсказывает насыщение $\varepsilon(T)$ по закону $\varepsilon(T) = \varepsilon(0\text{ К}) - A \exp(-\hbar\Omega/T)$. Для зависимости температуры Кюри фазового перехода, индуцированного изменением параметра X , характеризующего состояние системы, теория Баррета предсказывает вблизи критического (порогового) значения X_c логарифмическую особенность, описываемую выражением (31). Отметим, что зависимость (31) является более сильной, чем любая степенная зависимость вида $(X - X_c)^\alpha$ с $0 < \alpha < 1$. Обычно частоту Ω рассматривают как подгоночный параметр. Однако в теории Баррета–Слетера–Девоншира эта частота имеет вполне определенный микроскопический смысл, определяемый выражением (21), где, например, для перовскитов ABO_3 параметры m и a являются соответственно массой атома В и гармонической силовой постоянной для этого атома, определяемой близкодействующими силами. Используя результаты неэмпирических кластерных расчетов из [117], находим для SrTiO_3 $a(\text{Ti}) \cong 26 \text{ eV/\AA}^2$, $\Omega(\text{Ti}) \cong 380 \text{ cm}^{-1}$, $\hbar\Omega(\text{Ti}) \cong 547 \text{ К}$ и для KTaO_3 $a(\text{Ta}) \cong 43 \text{ eV/\AA}^2$, $\Omega(\text{Ta}) \cong 254 \text{ cm}^{-1}$, $\hbar\Omega\text{Ta} \cong 366 \text{ К}$. Эти частоты значительно превосходят частоту мягкой полярной ТО моды при абсолютном нуле в этих соединениях. Далее будет показано, что в более адекватном подходе, основанном на рассмотрении системы ангармонически взаимодействующих возбуждений кристаллической решетки (ангармонически взаимодействующих фононов), теории Баррета соответствует вклад в $k_{ah}(T)$ от высокочастотных ветвей фононного спектра, обладающих пренебрежимо малой дисперсией.

1.2. Теория мягкой СЭ моды, перенормированной ангармоническим взаимодействием. Более адекватный и последовательный подход в микроскопической теории сегнетоэлектриков типа смещения основан на представлении о мягкой полярной ТО ветви спектра колебаний решетки, обладающей дисперсией и взаимодействующей со всеми ветвями фононного спектра из-за ангармонизма решеточных колебаний [68]. Ангармоническое взаимодействие приводит к перенормировке фононных частот и собственных векторов, к уширению линий и к температурной зависимости этих величин. Для слабоангармоничных кристаллов разработана теория возмущений по ангармоническому взаимодействию [67,68,126], основанная на методе температурных функций Грина и соответствующей диаграммной технике [127]. В рамках этого подхода вопрос о влиянии квантовых флуктуаций на свойства виртуальных и низкотемпературных сегнетоэлектриков рассматривался в работах [19,68,91,101,128–131].

В работах Речестера [19], а также Хмельницкого и Шнеерсона [91] показано, что в области квантовых флуктуаций учет корреляционных эффектов приводит к логарифмическим поправкам к результатам теории Ландау для кубических кристаллов аналогично ситуации

для одноосных сегнетоэлектриков в области классических флуктуаций. Таким образом, при рассмотрении многих вопросов достаточным является описание мягкой полярной ТО моды в приближение самосогласованных фононов, в рамках которого бесконечная цепочка зацепляющихся уравнений для "одетых" ангармоническим взаимодействием величин (вершин и собственно-энергетических частей фононов) обрывается в низшем приближении, соответствующем пренебрежению корреляционными эффектами (аналог приближения Хартри-Фока для электронных систем). В работах [19,91] показано также, что квантовые эффекты существенно влияют на температурные зависимости частоты мягкой ТО моды ω_f и связанных с ней величин, например, ε в области низких температур. Эти результаты были подтверждены в последующих работах других авторов [128–130]. В книге Вакса результаты [19,91] были сформулированы для случая реального анизотропного закона дисперсии ветвей фононного спектра с учетом возможного перепутывания мягкой ТО и акустической ТА ветвей. В работе [101] были выполнены количественные расчеты температурной зависимости мягкой полярной ТО моды и мягкой моды в точке R зоны Бриллюэна для SrTiO₃.

Как обсуждалось в начале этого раздела, обобщенную силовую постоянную для мягкой СЭ (полярной ТО) моды $k_f(T)$, входящую в разложение Ландау для свободной энергии (2), можно представить в виде суммы нескольких вкладов в соответствии с равенствами (5), (6) и (7).

При постоянном давлении $\Delta k_{\text{ah}}(T)$ является функцией температуры и объема. Соответственно можно представить эту величину в виде суммы двух вкладов [60]

$$\Delta k_{\text{ah}}(T) = [\Delta k(T)]_V + [\Delta k(V)]_T, \quad (32)$$

где первое слагаемое описывает чисто температурную поправку, связанную с нагреванием тела при фиксированном объеме, соответствующем нулевой температуре, в то время как второе слагаемое описывает чисто объемный вклад, связанный с тепловым расширением. При положительном коэффициенте теплового расширения этот вклад является отрицательным [60] и в SrTiO₃ и KTaO₃ он значительно меньше, чем чисто температурный вклад [60,101]. В свою очередь изменение k_f с температурой при постоянном объеме можно представить в следующем виде [68,132]:

$$[\Delta k(T)]_V = \Delta_{\text{ff}}^{(4)} + \Delta_{\text{fa}}^{(3)} + \Delta_{\text{fa}}^{(4)} + \Delta_{\text{fa}}^{(3)} + \Delta_{\text{fr}}, \quad (33)$$

где

$$\Delta_{\text{ff}}^{(4)} = \frac{\hbar v_0}{2} \int_{\text{ZB}} \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \tilde{V}_{\text{ff}}^{(4)}(0, 0, \mathbf{q}, -\mathbf{q}) \frac{\mathcal{N}\left(\frac{\hbar\omega_f(\mathbf{q})}{T}\right)}{\omega_f(\mathbf{q})}, \quad (34)$$

$$\Delta_{\text{fa}}^{(3)} = \hbar v_0 \int_{\text{ZB}} \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \frac{|\tilde{V}_{\text{ffa}}^{(3)}(0, \mathbf{q}, -\mathbf{q})|^2}{\omega_f^2(\mathbf{q}) - \omega_a^2(\mathbf{q})} \frac{\mathcal{N}\left(\frac{\hbar\omega_f(\mathbf{q})}{T}\right)}{\omega_f(\mathbf{q})}, \quad (35)$$

$$\Delta_{\text{fa}}^{(3)} = -\hbar v_0 \int_{\text{ZB}} \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \frac{|\tilde{V}_{\text{ffa}}^{(3)}(0, \mathbf{q}, -\mathbf{q})|^2}{\omega_f^2(\mathbf{q}) - \omega_a^2(\mathbf{q})} \frac{\mathcal{N}\left(\frac{\hbar\omega_a(\mathbf{q})}{T}\right)}{\omega_a(\mathbf{q})}, \quad (36)$$

$$\Delta_{\text{fa}}^{(4)} = \frac{\hbar v_0}{2} \int_{\text{ZB}} \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \tilde{V}_{\text{ffa}}^{(4)}(0, 0, \mathbf{q}, -\mathbf{q}) \frac{\mathcal{N}\left(\frac{\hbar\omega_a(\mathbf{q})}{T}\right)}{\omega_a(\mathbf{q})}, \quad (37)$$

а Δ_{fr} — вклад остальных (высокочастотных) ветвей фононного спектра в $[\Delta k(T)]_V$. В (34)–(37) интегрирование по \mathbf{q} ограничено зоной Бриллюэна (ZB). Вклад нулевых колебаний k_{zp} получается из выражения для $\Delta k_{\text{ah}}(T)$ заменой функции \mathcal{N} на 1/2. Выражения для $[\Delta k(V)]_T$ и Δ_{fr} приведены в книге Вакса [68].

При высоких температурах ($T \gtrsim \hbar\omega_m/2$), учитывая равенства (23) и (24), находим, что $k_{\text{ah}}(T) = AT$, где коэффициент A получается из выражения для $\Delta k_{\text{ah}}(T)$ заменой функции $\mathcal{N}(x)$ на $1/x$. Нетрудно понять, что ω_m определяется частотами коротковолновых фононов пяти низколежащих ТО, ТА и LA ветвей. Из экспериментальных зависимостей $\omega(\mathbf{q})$ для этих мод в SrTiO₃ [133–136] и в KTaO₃ [137–140] следует, что в SrTiO₃ $\hbar\omega_m \approx 100$ –150 К и в KTaO₃ $\hbar\omega_m \approx 50$ К.

При низких температурах $T \ll \hbar\omega_m$ поведение $k_f(T)$, $\omega_f(T)$ и соответственно $\varepsilon(T)$ определяется квантовыми эффектами, влияние которых описывается функцией $\mathcal{N}(x)$ в правых частях выражений (34)–(37). В силу того, что $\mathcal{N}(x) \propto \exp(-x)$ при $x \gg 1$, важную роль в низкотемпературном пределе $T \rightarrow 0$ К играют низкочастотные ветви фононного спектра с сильной дисперсией. В нормальных диэлектриках такими свойствами обладают только акустические ветви. Их вклад в $\Delta k_{\text{ah}}(T)$ описывается выражениями (36), (37) и соответствующими членами, содержащимися в $[\Delta k(V)]_T$ и Δ_{fr} . Для мягкой полярной ТО ветви фононного спектра в виртуальных сегнетоэлектриках наличие частотного "окна" $\omega_f \ll \omega_f(\mathbf{q}) \ll \omega_m$ в области низких температур приводит к дополнительному вкладу в температурную зависимость $k_f(T)$, $\omega_f(T)$ и $\varepsilon(T)$, который описывается выражениями (34)–(36). Эти соображения впервые были высказаны в работах Речестера [19], а также Хмельницкого и Шнейерсона [91]. В этих работах были также впервые найдены температурные зависимости различных вкладов в $\Delta k_{\text{ah}}(T)$ и показано, что в температурном "окне" $\hbar\omega_f \ll T \ll \hbar\omega_m$ вклад самодействия (34) значительно превосходит вклад акустических ветвей и является доминирующим. Для этих температур существенной оказывается область волновых векторов, в которой $\omega_f(\mathbf{q})$ ведет себя как бесщелевая оптическая ветвь спектра с акустическим законом дисперсии. При более низких температурах ($T \ll \hbar\omega_f$) основной вклад вносит область волновых векторов, в которой $\omega_f(\mathbf{q}) \simeq \omega_f + v_a^2(\mathbf{n})q^2/(2\omega_f)$.

Обсудим сначала влияние квантовых эффектов на температурные зависимости $k_f(T)$, $\omega_f(T)$ и $\varepsilon(T)$ в виртуальных сегнетоэлектриках. Согласно [19,68,91], зависимости $\Delta_{\text{ff}}^{(4)}(T)$, $\Delta_{\text{fa}}^{(3)}(T)$, $\Delta_{\text{fa}}^{(3)}(T)$ имеют следующий вид:

при $\hbar\omega_f \ll T \ll \hbar\omega_m$

$$\Delta_{ff}^{(4)}(T) = A_{ff}^{(4)}T^2, \quad \Delta_{ff}^{(3)}(T) = A_{ff}^{(3)}T^2, \\ \Delta_{fa}^{(3)}(T) = A_{fa}^{(3)}T^2, \quad (38)$$

при $T \ll \hbar\omega_f$

$$\Delta_{ff}^{(4)}(T) = B_{ff}^{(4)}T^{3/2}e^{-\beta\hbar\omega_f}, \quad \Delta_{ff}^{(3)}(T) = B_{ff}^{(3)}T^{3/2}e^{-\beta\hbar\omega_f}, \\ \beta = 1/T, \quad \Delta_{fa}^{(3)}(T) = B_{fa}^{(3)}T^4. \quad (39)$$

Температурная зависимость $\Delta_{fa}^{(4)}$ при $T \ll \hbar\omega_m$ имеет вид [19]⁸

$$\Delta_{fa}^{(4)}(T) = A_{fa}^{(4)}T^4. \quad (40)$$

Таким образом, при $\hbar\omega_f \ll T \ll \hbar\omega_m$ ⁹

$$\Delta k_{ah}(T) = AT^2, \quad A > 0. \quad (41)$$

Описываемый равенством (41) закон T^2 является промежуточной асимптотикой и может реализоваться лишь в ограниченном температурном интервале при выполнении достаточно жестких ограничений на зависимость $\omega_f(\mathbf{q})$.

Далее при $\theta_{\min} \lesssim T \ll \hbar\omega_f$

$$\Delta k_{ah}(T) = CT^4 + BT^{3/2}e^{-\beta\hbar\omega_f}, \quad (42)$$

где θ_{\min} — температура, при которой сравниваются члены в правой части (42). И наконец, в области предельно низких температур $T \ll \theta_{\min}$

$$\Delta k_{ah}(T) = CT^4, \quad C = A_{fa}^{(4)} + B_{fa}^{(3)}. \quad (43)$$

Рассмотрим вопрос о знаке коэффициента C . Из (36) и (37) следует, что $A_{fa}^{(4)} > 0$, а $B_{fa}^{(3)} < 0$. Используя оценки по порядку величины, основанные на размерных соображениях [68], можно показать, что $A_{fa}^{(4)}/|B_{fa}^{(3)}| \approx k_f/k_{at} \ll 1$, откуда следует, что $C < 0$. Это оправдывает результат, приведенный в [68] и [91]. Таким образом, температурные зависимости $k_f(T)$ и $\omega_f(T)$ имеют минимум, а $\varepsilon(T)$ имеет соответственно максимум вблизи 0 К. Вывод об отрицательном знаке коэффициента C (точнее, о положительном знаке $\partial\varepsilon/\partial T$ вблизи 0 К) был сделан на основе термодинамических соображений еще Фрелихом в его книге [141]. Этот эффект, однако, весьма мал, хотя указания на наличие слабо выраженного максимума на кривой $\varepsilon(T)$ в SrTiO₃ при 3 К содержатся в известной работе Мюллера и Буркарда [17]. Слабо выраженный максимум на температурной зависимости ε в SrTiO₃, смещающийся под давлением в область более высоких температур, обнаружен также в работе [88].

⁸ В работах [68] и [91] этот вклад не рассматривался.

⁹ Можно показать, что отношение поправок (40) и (38) имеет величину порядка $(T/\hbar\omega_m)^2$ и доминирует закон T^2 .

Обсудим теперь вклад высокочастотных ветвей спектра Δ_{fr} , которым обычно пренебрегают как несущественным. Этот вклад содержит члены, описываемые выражениями (34)–(37), с заменой в их правых частях ветви (f, \mathbf{q}) на одну из высокочастотных ветвей (r, \mathbf{q}) фононного спектра. Предположим, что ветвь (r, \mathbf{q}) имеет пренебрежимо малую дисперсию и характеризуется частотой ω_r . Нетрудно убедиться, что вклад такой бездисперсионной ветви в $k_{ah}(T)$ содержит члены, пропорциональные $(\hbar/\omega_r) \coth(\hbar\omega_r/2T)$ и подобные выражению (28) для $k_{ah}(T)$ в теории Баррета. Имеется определенная аналогия между подходами Эйнштейна и Дебая в теории низкотемпературной теплоемкости, с одной стороны, и подходами Баррета и Речестера, Хмельницкого и Шнейерсона в теории низкотемпературных и виртуальных сегнетоэлектриков типа смещения, с другой. Квазибарретовские вклады высокочастотных ветвей в $k_{ah}(T)$ в области низких температур пренебрежимо малы по сравнению с поправками (25) и (27). В то же время вклады высокочастотных ветвей дают квантовые поправки (зависящие от атомных масс) к k_f в более широкой области температур $T \ll \hbar\omega_r$, чем вклады низкочастотных ветвей, поскольку $\hbar\omega_r$ достигает в перовскитах значений порядка 1000 К, например для обладающей слабой дисперсией высокочастотной LO ветви фононного спектра. Возможно, именно такие квазибарретовские вклады в $k_{ah}(T)$ являются причиной наблюдавшегося в BaTiO₃ изотопического эффекта [142], а также отмеченного в [143] влияния квантовых эффектов на температуру СЭ фазового перехода в титанате бария.

Рассмотрим теперь температурные зависимости $k_f(T)$, $\omega_f(T)$ и $\varepsilon(T)$ в параэлектрической фазе в низкотемпературных сегнетоэлектриках с $T_C \ll \theta_D \cong \hbar\omega_m$. В точке Кюри, определяемой уравнением (9), мягкая СЭ (полярная ТО) мода становится бесщелевой оптической модой с акустическим законом дисперсии. В результате получаем из (41), что в низкотемпературных сегнетоэлектриках типа смещения с $T_C \ll \theta_D \cong \hbar\omega_m$ [19,91]

$$\Delta k_{ah}(T_C) = AT_C^2, \quad A > 0. \quad (44)$$

Таким образом, учитывая (6), (9), (44) и (41), находим, что в параэлектрической фазе вблизи точки Кюри

$$k_f(T) = A(T^2 - T_C^2) \\ = \begin{cases} 2AT_C(T - T_C), & \text{при } T \rightarrow T_C, T_C > 0, \\ AT^2, & \text{при } T_C = 0. \end{cases} \quad (45)$$

В работе Речестера [19] показано, что учет корреляционных эффектов в области квантовых флуктуаций приводит к логарифмическим поправкам к результатам теории

самосогласованных фононов с заменой (45) на

$$k_f(T) = A \frac{T^2 - T_C^2}{1 + 3g \ln(\theta_D^2/T^2)} = \begin{cases} 2AT_C \frac{T - T_C}{1 + 3g \ln(\theta_D^2/T_C^2)}, & \text{при } T \rightarrow T_C, T_C > 0, \\ AT^2 / \ln \frac{\theta_D}{T}, & \text{при } T \rightarrow 0 \text{ К}, T_C = 0, \end{cases} \quad (46)$$

где g — безразмерная константа ангармонического взаимодействия, определенная в [19].

Эти результаты с учетом выражения (4) для ε показывают, что корреляционные эффекты в области квантовых флуктуаций не влияют на критический показатель восприимчивости: при низкотемпературном СЭ фазовом переходе с $\theta_D \gg T_C > 0$ температурная зависимость диэлектрической проницаемости в параэлектрической фазе подчиняется закону Кюри–Вейсса [19,91]. Влияние квантовых флуктуаций оказывается существенным в пограничной ситуации с $T_C = 0$ К (из (46) и (4) следует, что в этом случае критический показатель восприимчивости $\gamma = 2$), а также в виртуальных сегнетоэлектриках [19,91]. Используя (44), можно найти зависимость температуры низкотемпературного СЭ фазового перехода T_C от параметра X , характеризующего состояние системы, вблизи критического (порогового) значения X_c , являющегося решением уравнения (12).

Вспоминая выражение (14) и обозначение, введенное в (13), получаем, что в рассматриваемой теории при $\mathcal{K} > 0$ [19,91,128–130]¹⁰

$$T_C(X) = \begin{cases} B\sqrt{X - X_c}, & B = \sqrt{\mathcal{K}/A}, \quad \text{при } X \geq X_c, \\ 0, & \text{при } X < X_c. \end{cases} \quad (47)$$

При $\mathcal{K} < 0$ зависимость $T_C(X)$ описывается выражением (47), в котором следует заменить \mathcal{K} на $|\mathcal{K}|$ и $X - X_c$ на $X_c - X$.

Учитывая определение критической точки, а также равенства (46) и (4), находим, что при $T \ll \theta_D$

$$\varepsilon(T, X_c) - \varepsilon_r = B \frac{1 + 3g \ln(\theta_D^2/T^2)}{T^2}. \quad (48)$$

Такая зависимость диэлектрической проницаемости должна, в частности, наблюдаться в твердых растворах, рассматриваемых в разделах 2 и 3, для составов, соответствующих критической концентрации x_c [144].

2. Индуцированный примесями фазовый переход в виртуальных сегнетоэлектриках

Рассмотрим важный случай СЭ фазового перехода, индуцированного в виртуальном сегнетоэлектрике изоэлектронными примесями. Наиболее известными примерами являются $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ [145], $\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x\text{TiO}_3$

¹⁰ На плоскости (X, T) точка $(X_c, 0 \text{ К})$ является критической, так как в ней начинается (или заканчивается) линия фазовых переходов 2-го рода $T_C(X)$, описываемая выражением (47).

Таблица 3. Силовые постоянные k^{sr} для атомов A и A' в соединениях ABO_3 и $\text{ABO}_3:A'$ со структурой перовскита и для атомов Ta в KTaO_3 и Nb в $\text{KTaO}_3:\text{Nb}$ по результатам неэмпирических кластерных расчетов [147]

Соединение	Атом	$k^{\text{sr}}, \text{eV}/\text{\AA}^2$	$a_0, \text{\AA}$
CaTiO_3	Ca	7.6 ^a	3.8367 ^c
SrTiO_3	Sr	13.5 ^a	3.9050 ^c
$\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$	Ca	6.4 ^a	
$\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$	Ba	19.4 ^a	
$\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$	Pb	8.6 ^a	
$\text{Sr}_{1-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$	Cd	3.6 ^a	
BaTiO_3	Ba	15.9 ^a	3.996 ^c
PbTiO_3	Pb	6.8 ^a	3.970 ^c
KTaO_3	K	7.0 ^a	3.9845 ^d
	Ta	39.0	
$\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$	Nb	35.3 ^a	
KNbO_3	Nb	30.6 ^b	4.0214 ^c

Примечание. ^a — [147], ^b — [120]. a_0 — постоянная решетки в кубической фазе по данным ^c — [1], ^d — [60].

($A = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Cd}$) [70,75–85], $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$ и $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ [71–74]. В этих соединениях существует критическая (пороговая) концентрация x_c , выше которой соединение становится сегнетоэлектриком с температурой Кюри, зависящей от концентрации по закону $T_C(x) = A(x - x_c)^\alpha$. Для $\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x\text{TiO}_3$ ($A = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Cd}$) и $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ найдено, что вблизи x_c , т.е. для низких T_C , $\alpha \cong 1/2$ [70,71,75–85] в полном соответствии с предсказаниями теории для низкотемпературных сегнетоэлектриков типа смещения (47) [19,91,128–130].

До сих пор, однако, остается неясной природа индуцированного примесями СЭ фазового перехода в перовскитах. Весьма популярной является модель нецентрального примесного иона, движущегося в многоямном потенциале. Взаимодействие между дипольными моментами примесных ионов через мягкую полярную ТО моду может приводить как к образованию фазы дипольного стекла, так и к переходу в СЭ состояние [73]. Такая ситуация имеет место в $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$ [72,73]. Однако имеются сомнения в применимости этого подхода в остальных рассматриваемых перовскитах с изоэлектронными примесями атомами [146] и в $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$.

В статье [147] в рамках неэмпирического метода Хартри–Фока–Рутаана [148] выполнены кластерные *ab initio* расчеты формы потенциала, в котором движется примесный атом при условии, что атомы матрицы закреплены в своих равновесных позициях в кубической решетке перовскита.¹¹ Для сравнения аналогичные расчеты были выполнены для атома матрицы, который заме-

¹¹ Использовались кластеры $[\text{A}1\text{A}_6\text{B}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_{24}]^{n-}$ для соединений ABO_3 ($\text{A}1 = \text{A}$) и для $\text{ABO}_3:A'$ ($\text{A}1 = \text{A}'$) и кластер $[\text{B}1\text{B}_6\text{K}_8\text{O}_6(\text{OH})_{30}]^+$ для соединений KBO_3 ($\text{B}1 = \text{B}$) и для $\text{KTaO}_3:\text{Nb}$ ($\text{B}1 = \text{Nb}, \text{B} = \text{Ta}$).

Таблица 4. Критическая концентрация x_c для твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x\text{TiO}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Pb}$) и $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$

Соединение	x_c	
	эксперимент	теория ^e
$\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$	0.0018 ^a	0.0026–0.0032
$\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$	0.035 ^b	0.0013–0.012
$\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$	0.0015 ^c	0.0029–0.0039
$\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$	0.008 ^d	0.01–0.03

Примечание. ^a — [70], ^b — [76,77,83], ^c — [79,83], ^d — [71], ^e — [147].

няется примесным атомом, а также для атома примеси в своем соединении (например, для примесного атома Ca в позиции A в SrTiO_3 , для атома Sr в кубическом SrTiO_3 и для атома Ca в кубическом CaTiO_3). Для перечисленных в табл. 3 соединений расчеты показывают, что примесные атомы и соответствующие атомы матрицы движутся в одноядрном слабоангармоничном потенциале. Гармоническая часть потенциала описывается силовой постоянной k^{sr} , значения которой приведены в табл. 3.¹² Видно, что форма потенциала для примесных атомов близка к форме потенциала для соответствующих атомов матрицы и для атомов примеси в своем соединении. Например, имеется некоторое смягчение k^{sr} для примеси Ca в SrTiO_3 по сравнению с силовой постоянной для атома Ca в CaTiO_3 , однако это смягчение мало. При этом учет релаксации ближайшего окружения примесного атома лишь уменьшает различие между k^{sr} для атома примеси в чужом и своем соединении. Особенно интересной является ситуация для примеси Nb в KTaO_3 . В противоположность высказываемому часто утверждению о нецентральности примеси Nb в KTaO_3 [74] расчеты показывают (табл. 3), что примесному атому Nb тесно в решетке KTaO_3 . Заметим, что k^{sr} для атома Nb в KNbO_3 и $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ и для атома Ta в KTaO_3 более чем на порядок превосходит атомную силовую постоянную для перовскитов $k_{\text{at}} = e^2/r_0^3 \approx 2 \text{eV}/\text{\AA}^2$, где $r_0 \approx 2 \text{\AA}$ — минимальное межатомное расстояние в перовскитах.

Существенным недостатком имеющихся теоретических подходов является также пренебрежение квантовыми эффектами, которые играют важную роль при концентрациях примеси, близких к x_c . Данные соединения можно рассматривать как твердые растворы двух изоморфных соединений [76–85]. Например, $\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x\text{TiO}_3$ можно представить в виде $(1-x)\text{SrTiO}_3 + x\text{ATiO}_3$ и т. д. С этой точки зрения, более адекватным является подход, заключающийся в описании твердого раствора в первом приближении как идеального кристалла со средними значениями параметров, определяемых по правилу Вегарда. В статье [147] в рамках этого подхода получено

¹² Выполненные в [147] аналогичные расчеты для атомов Li в $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$ и Zn в $\text{Sr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{TiO}_3$ показали, что эти примеси являются нецентральными, что согласуется с экспериментально установленным нецентральным положением атома Li в $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$ [72,73].

простое выражение для критической концентрации x_c через параметры матрицы (растворителя) и растворенного вещества, которое автоматически учитывает влияние квантовых флуктуаций (нулевых колебаний атомов) на x_c . Вывод выражения для x_c в [147] основан на условии (12) для твердого раствора

$$k_{0,\text{ss}}(x_c) = 0, \quad (49)$$

где $k_{0,\text{ss}} = k_{\text{f,ss}}(T = 0 \text{K}) = k_{\text{h,ss}} + k_{\text{zp,ss}}$ — обобщенная силовая постоянная, соответствующая СЭ мягкой моде в параэлектрической фазе твердого раствора при 0 К. Из (6), (7), (10), следует, что одновременно с условием (49) выполняется условие $T_{\text{C}}^{\text{ss}}(x_c) = 0$ для температуры Кюри твердого раствора T_{C}^{ss} .

Вводя обозначения k_{m} и k_{i} для силовых постоянных матрицы и примесной (растворенной) компоненты и используя правило Вегарда, можно написать следующее выражение для $k_{0,\text{ss}}$:

$$k_{0,\text{ss}}(x) = (1-x)k_{0,\text{m}} + xk_{0,\text{i}}. \quad (50)$$

Из (49) и (50) следует неэмпирическое выражение для x_c [147]

$$x_c = \frac{k_{0,\text{m}}}{k_{0,\text{m}} - k_{0,\text{i}}}. \quad (51)$$

Можно также написать выражение для x_c аналогичное (51) в терминах частот, а не силовых постоянных [147]

$$x_c = \frac{\omega_{0,\text{m}}^2}{\omega_{0,\text{m}}^2 - \omega_{0,\text{i}}^2}. \quad (52)$$

Выражение (52) удобнее, чем (51), при конкретных расчетах, поскольку частоты $\omega_{0,\text{m}}$ являются экспериментально измеримыми в отличие от соответствующих силовых постоянных. Для SrTiO_3 и KTaO_3 это оказывается существенным из-за необходимости учета вклада нулевых колебаний в этих соединениях, неэмпирические расчеты которого (в отличие от вклада гармонического приближения) пока еще отсутствуют.

Для рассматриваемых твердых растворов характерны малые значения критической концентрации $x_c \ll 1$ (табл. 4). Это накладывает определенные ограничения на значения параметров матрицы и примесной компоненты

$$k_{0,\text{i}} < 0, \quad \omega_{0,\text{i}}^2 < 0 \quad \text{и} \quad k_{0,\text{m}} \ll |k_{0,\text{i}}|, \quad \omega_{0,\text{m}}^2 \ll |\omega_{0,\text{i}}|^2.$$

В работе [147] показано, что эти условия выполняются для рассматриваемых твердых растворов. В табл. 4 представлены теоретические значения x_c , найденные с помощью уравнения (52) в [147]. При расчетах использовались экспериментальные значения $\omega_{0,\text{m}}$ для SrTiO_3 и KTaO_3 из работ [20,43]. Для нахождения частот $\omega_{0,\text{i}}$ для примесной компоненты твердого раствора было сделано предположение, что вклад нулевых колебаний в ω_{f} во всех перовскитах примерно одного порядка. Для оценки ω_{zp} можно использовать приведенные в

разделе 1 значения для SrTiO_3 ($\omega_{zp} \approx 35.4 \text{ cm}^{-1}$) и KTaO_3 ($\omega_{zp} \approx 20 \text{ cm}^{-1}$). Отсюда, учитывая значения ω_h , приведенные в табл. 2, и равенство $\omega_0^2 = \omega_h^2 + \omega_{zp}^2$, соответствующее равенству (7) для силовой постоянной k_0 , получаем, что в кубической фазе CaTiO_3 , BaTiO_3 , PbTiO_3 и KNbO_3 выполняется условие $\omega_0^2 \approx \omega_h^2$. Таким образом, для рассматриваемых твердых растворов можно записать равенство (52) в следующем виде:

$$x_c \approx \frac{\omega_{0,m}^2}{|\omega_{h,i}|^2} \quad (53)$$

и воспользоваться результатами расчетов из первых принципов для $\omega_{h,i}$, приведенными в табл. 2. В последнем столбце табл. 4 указаны диапазоны теоретических оценок x_c , полученных с помощью формулы (53) с учетом разброса значений ω_h в табл. 2.

Найденные в [147] теоретические значения критической концентрации достаточно хорошо для такой простой модели описывают экспериментальную ситуацию для всех твердых растворов, кроме $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$, хотя и дают несколько завышенную оценку x_c . Возможно, это связано с пренебрежением эффектами взаимной релаксации решеток матрицы и примесной компоненты в твердом растворе.

Рассмотрим концентрационную зависимость диэлектрической проницаемости в параэлектрической фазе твердого раствора. Вблизи критической концентрации можно написать $k_{0,ss}(x) = \mathcal{K}(x_c - x)$, где $\mathcal{K} = -\partial k_{0,ss}/\partial x|_{x_c} > 0$. Учитывая (4), представим выражение для $\varepsilon(x, T)$ вблизи $x = x_c$ в виде

$$\varepsilon(x, T) - \varepsilon_r = \frac{\mathcal{Z}^2(f)k_v}{\mathcal{K}(x_c - x) + \Delta k_f(T)} = \frac{\mathcal{C}}{x_c(T) - x}, \quad (54)$$

где $\mathcal{C} = \mathcal{Z}^2(f)k_v/\mathcal{K}$, а $x_c(T) = x_c + \Delta k_f(T)/\mathcal{K} \geq x_c$ является решением уравнения $T_C(x) = T$. Выражение в правой стороне равенства (54) описывает концентрационную зависимость диэлектрической проницаемости в параэлектрической фазе твердого раствора при постоянной температуре.

3. Изотопический эффект

Индукционное кислородным изотопным обменом сегнетоэлектричество в SrTiO_3 [86–88] является одним из наиболее интересных эффектов в этом соединении. Согласно [87], в $\text{SrTi}({}^{16}\text{O}_{1-x}{}^{18}\text{O}_x)_3$ при $x \geq x_c = 0.36$ происходит СЭ фазовый переход с $T_C \approx 23 \text{ K}$ при $x = 1$.

Чтобы объяснить индуцированное изотопным обменом сегнетоэлектричество, необходимо выяснить, как изменение атомных масс влияет на силовую постоянную, соответствующую СЭ мягкой моде. Соответствующая теория изотопического эффекта в сегнетоэлектрике типа смещения предложена в статьях [114,115]. Для краткости будем называть этот изотопический эффект сегнетоэлектрическим. В отличие от колебательных частот гармонические силовые постоянные не зависят от

атомных масс в адиабатическом приближении [93], так же как обобщенные силовые постоянные в области применимости классической статистики. Поэтому, даже не обращаясь к детальной микроскопической теории, можно утверждать, что СЭ изотопический эффект имеет ангармоническую и квантовую природу.

В квантово-механической теории колебаний кристаллической решетки атомы продолжают двигаться и при абсолютном нуле температуры, совершая так называемые нулевые колебания, которые вносят дополнительный вклад в энергию основного состояния [93,149]

$$E_{zp} = \frac{\hbar}{2N} \sum_{\alpha, \mathbf{q}} \omega_{\alpha}(\mathbf{q}), \quad (55)$$

где $\omega_{\alpha}(\mathbf{q})$ — частота нормальной моды колебаний решетки (α, \mathbf{q}). Энергия нулевых колебаний E_{zp} соответственно вносит вклад в атомные силовые постоянные. Этот вклад стабилизирует СЭ мягкую ТО моду и, следовательно, параэлектрическую фазу в SrTiO_3 и KTaO_3 при 0 К. Важно при этом, что E_{zp} зависит от атомных масс, как и фононные частоты, которыми она определяется. Таким образом, в соответствии с теоремой Рэлея [149] увеличение атомных масс (например, благодаря изотопическому замещению) приводит к подавлению нулевых колебаний, т.е. к уменьшению E_{zp} . При определенных условиях это может приводить к возникновению СЭ неустойчивости решетки в параэлектрической фазе при 0 К и соответственно к появлению низкотемпературного СЭ фазового перехода. Нетрудно понять, что это возможно только в квантовом параэлектрике (необходимое условие индуцированного изотопического обмена СЭ фазового перехода), а верхней границей температуры Кюри такого изотопически индуцированного СЭ перехода является температура Кюри T_0 фазового перехода, который был бы в этом квантовом параэлектрике в отсутствие квантовых эффектов в классическом пределе бесконечно тяжелых атомных ядер ($\approx 40 \text{ K}$ в SrTiO_3 и $\approx 0 \text{ K}$ в KTaO_3). Эти рассуждения указывают наиболее вероятный механизм рассматриваемого изотопического эффекта в сегнетоэлектриках типа смещения, который имеет существенно иную природу, чем обусловленный туннельным эффектом изотопический сдвиг температуры Кюри в сегнетоэлектриках типа порядок–беспорядок с водородными связями, таких как KDP, ADP, RDP и др. [68,150,151]. Остаются, однако, вопросы, которые выходят за рамки чисто качественных соображений и требуют детального микроскопического рассмотрения этого эффекта. Это касается формулировки критерия изотопически индуцированной СЭ неустойчивости решетки и описания зависимости соответствующей температуры Кюри от изменения атомной массы и концентрации тяжелого изотопа. Например, учитывая наличие малого параметра $[m({}^{18}\text{O}) - m({}^{16}\text{O})]/m({}^{16}\text{O}) = 1/8$, можно было ожидать, что для СЭ перехода в SrTiO_3 , вызванного изотопным замещением ${}^{16}\text{O} \rightarrow {}^{18}\text{O}$, температура Кюри значительно меньше предельной тем-

пературы Кюри $T_c \ll T_0 \approx 40$ К, в то время как наблюдаемая температура Кюри в титанате стронция $T_c = 23$ К [87].

Будем рассматривать кристалл, содержащий случайно распределенную по объему смесь двух изотопов с атомными массами m_0 и $m_1 = m_0 + \delta m$ и концентрациями $1-x$ и x соответственно. Для большинства пар изотопов, за исключением изотопов водорода, выполняется условие $|\delta m| \ll m_0$. Колебательные свойства такой изотопически неупорядоченной кристаллической решетки близки к свойствам упорядоченного материала со средней атомной массой $m = (1-x)m_0 + xm_1$ [152]. В дальнейшем будем рассматривать m в качестве массы атома, участвующего в СЭ мягком ТО колебании решетки.

3.1. Критерий сегнетоэлектрической неустойчивости, индуцированной изотопным обменом. Следуя [114,115], обсудим, при каких условиях виртуальный сегнетоэлектрик может превратиться в реальный сегнетоэлектрик благодаря изменению масс атомов δm , вызванному изотопическим замещением. Учитывая уравнение для температуры Кюри (10), получаем, что для осуществления фазового перехода из параэлектрического состояния с $m = m_0$ в СЭ состояние с $m = m_0 + \delta m$ должны выполняться неравенства

$$k_0(m_0) = k_h + k_{zp}(m_0) > 0 \quad (56)$$

и

$$k_0(m_0 + \delta m) = k_h + k_{zp}(m_0 + \delta m) < 0. \quad (57)$$

Поскольку $k_{zp} > 0$, неравенство (57) может быть выполнено только при $k_h < 0$. Вместе с условием (56) это означает, что изотопически индуцированный СЭ фазовый переход возможен только в квантовом параэлектрике (необходимое условие перехода). Из неравенств (56) и (57) непосредственно следует также и достаточное условие

$$-\frac{\partial \ln k_{zp}}{\partial \ln m} \Big|_{m=m_0} \frac{\delta m}{m_0} > \frac{k_0}{k_{zp}} \Big|_{m=m_0}. \quad (58)$$

В общем случае зависимость k_{zp} от атомных масс является весьма сложной. Однако, как отмечено в [114,115], в одноионной модели и при определенных предположениях в теории мягкой ТО моды эту зависимость можно представить в виде $k_{zp} \propto m^{-1/2}$, откуда следует, что условие (58) можно записать в виде

$$\frac{\delta m}{2m_0} > \frac{k_0}{k_{zp}} \Big|_{m=m_0}. \quad (59)$$

Далее правую сторону неравенства (59) можно переписать в терминах величин, которые могут быть извлечены из анализа экспериментальных данных

$$\frac{\delta m}{2m_0} > \frac{\omega_0^2}{\omega_{zp}^2} \Big|_{m=m_0}, \quad (60)$$

где $\omega^2 = k/m$, $\omega_0 = \omega_f(0\text{К})$ и $\omega_{zp}^2 = |\omega_h|^2 + \omega_0^2$. Правая сторона (60) является положительной и для большинства изотопов, кроме изотопов водорода, левая сторона

этого неравенства значительно меньше единицы. Эти особенности означают, что обсуждаемый изотопический эффект может иметь место лишь в квантовых параэлектриках с почти полной компенсацией гармонического вклада и вклада нулевых колебаний решетки в $\omega_f(0\text{К})$ и лишь при замене атомов более тяжелыми изотопами.

3.2. Влияние изотопического обмена на температуру Кюри. Следуя [114], рассмотрим низкотемпературный ($T_c \ll \theta_D$) СЭ фазовый переход. Принимая во внимание равенства (7), (10) и (44), можно написать выражение для температуры Кюри в виде

$$T_c^2 = \frac{|k_h|}{A} - \frac{k_{zp}}{A}. \quad (61)$$

В [114] найдено, что

$$k_{zp} = \frac{I_1}{\sqrt{m}}, \quad A = \sqrt{m}I_2, \quad (62)$$

откуда следует выражение для температуры Кюри, в котором зависимость от атомной массы m представлена в явном виде [114]

$$T_c^2 = \frac{|k_h|}{\sqrt{m}I_2} - \frac{I_1}{mI_2}. \quad (63)$$

В случае изотопически индуцированного перехода правая сторона уравнения (63) является неотрицательной, лишь если $m \geq m_c$, где m_c определено уравнением $T_c(m_c) = 0$ К, откуда следует выражение для T_c [114]

$$T_c = Q \sqrt{\frac{m - m_c}{m_c}}, \quad Q = \sqrt{\frac{I_1}{2m_c I_2}}. \quad (64)$$

В статье [114] изотопический эффект рассматривался в рамках теории мягкой СЭ моды с использованием упрощенного решеточного гамильтониана с одной мягкой полярной ТО ветвью (f, \mathbf{q}) фононного спектра с самодействием, описываемым ангармонической силовой константой 4-го порядка $V^{(4)}$. Учитывая обозначения, введенные в (32)–(34), в этом приближении выполняется равенство $\Delta k_{ah}(T) = \Delta_{ff}^{(4)}$. Тогда в предположении, что $\omega_f^2(\mathbf{q})$ имеет изотропный и квадратичный закон дисперсии, т.е. при $\omega_f^2(\mathbf{q}) = \omega_f^2 + c_f^2 q^2$, выражение для коэффициента Q в (64) существенно упрощается и принимает вид [114]

$$Q = \frac{\sqrt{3}}{2\pi} \hbar \omega_{fm}, \quad \omega_{fm} = c_f q_{\max}, \quad (65)$$

где $q_{\max} \approx \pi/a_0$ и a_0 — постоянная решетки.

Используя равенства (29) и (31), получаем также выражение для $T_c(x)$ в одноионной модели [114]

$$T_c = \frac{\hbar \Omega_c}{\ln \frac{4m_c}{m - m_c}}, \quad \Omega_c = \Omega(m_c). \quad (66)$$

Заметим, что выражения (64) и (66) для $T_c(x)$ не содержат соответствующих ангармонических констант.

Отметим также, что экспериментальная зависимость $T_C(x)$ хорошо описывается корневым законом, как в выражении (64).

Рассмотрим теперь изотопический сдвиг температуры Кюри в низкотемпературном сегнетоэлектрике типа смещения. Пусть начальное состояние с $m = m_0$ является сегнетоэлектриком с температурой Кюри $T_{C0} \ll \theta_D$. В этом случае из (63) следует выражение для изотопического сдвига температуры Кюри [114]

$$T_C(m) - T_{C0} = \left[\frac{I_1}{m_0 I_2 T_{C0}} - T_{C0} \right] \frac{m - m_0}{4m_0}. \quad (67)$$

В отличие от изотопически индуцированного фазового перехода изотопический сдвиг T_C является положительным, т.е. $\partial T_C / \partial m > 0$, только при $T_{C0}^2 < I_1 / (m_0 I_2)$.

3.3. Приложение к SrTiO_3 и KTaO_3 . Атомы кислорода являются наиболее легкими атомами в этих соединениях. Согласно [104,133,139], низкочастотная полярная ТО мода в SrTiO_3 и KTaO_3 является модой слетеровского типа, в которой атомы кислорода имеют наибольшую относительную амплитуду. Это позволяет использовать условие (60), чтобы рассмотреть возможность СЭ изотопического эффекта в этих соединениях, связанного с заменой ^{16}O на ^{18}O [114,115]. Это условие накладывает следующее ограничение на параметры сегнетоэлектрической мягкой моды при 0 К для случая полного изотопного замещения:

$$\frac{\omega_0^2}{\omega_{zp}^2} \Big|_{^{16}\text{O}} < \frac{1}{16}. \quad (68)$$

В то же время, используя экспериментальные данные из [20,43], получаем [114,115]

$$\frac{\omega_0^2}{\omega_{zp}^2} \Big|_{^{16}\text{O}} \approx \begin{cases} \frac{1}{20} & \text{для } \text{SrTiO}_3, \\ 1 & \text{для } \text{KTaO}_3. \end{cases} \quad (69)$$

Сравнение (69) и (68) показывает возможность СЭ изотопического эффекта в SrTiO_3 в соответствии с экспериментальными результатами [86–88] и исключает аналогичный эффект в KTaO_3 [114,115].

С помощью (64) и (65) можно получить оценку температуры Кюри в $\text{SrTi}(^{18}\text{O})_3$ [114]. Используя значения параметров, характеризующих закон дисперсии для фононной ветви (f, \mathbf{q}), приведенные в книге Вакса [68], находим, что $\omega_{f,m} \cong 448$ К и, следовательно, $T_C(^{18}\text{O}) \cong 34$ К. Это значение имеет тот же порядок величины, что и экспериментальная температура Кюри $T_C(^{18}\text{O}) \cong 25$ К [87] и, что важно, не превышает предельное значение $T_0 \approx 40$ К.

В отличие от танталата калия в случае SrTiO_3 возникает вопрос о влиянии AFD структурного перехода ($T_a = 105$ К) на поведение СЭ мягкой ТО моды при низких температурах. В тетрагональной AFD фазе SrTiO_3 мягкая ТО мода с частотой ω_f расщепляется в точке Г на две моды с симметрией A_{1u} и E_u и частотами ω_{fc} и ω_{fa} соответственно. С понижением температуры

расщепление $\omega_{fc}^2 - \omega_{fa}^2$ растет и достигает 214.5 cm^{-2} при 7 К [20], так что лишь E_u мода удовлетворяет условию (60). В рассматриваемом случае важно, что искажение решетки в тетрагональной фазе приводит к положительному сдвигу как ω_{fc} , так и ω_{fa} относительно ω_f , так что $\omega_{fa}^2 = \omega_f^2 + \Delta_{AFD}$. Согласно [20], $\omega_{fa}^2 = 60.84$ и $\Delta_{AFD} \cong 180 \text{ cm}^{-2}$ при 7 К откуда следует, что $\omega_f^2 \cong -119 \text{ cm}^{-2}$, т.е. что СЭ мягкая ТО мода в кубической фазе является нестабильной вблизи 0 К [20]. Вспоминая, что $\omega_f^2(0 \text{ K}) = \omega_h^2 + \omega_{zp}^2$ и учитывая, что $\omega_f^2(T) = \omega_h^2 + \gamma T$ при $T \gtrsim \theta_D/2$, получаем из рис. 4, приведенного в [20], что $\omega_h^2 \cong -1368 \text{ cm}^{-2}$. В результате находим, что $\omega_{zp}^2 \cong 1255 \text{ cm}^{-2}$, откуда получается приведенная выше оценка для ω_0^2/ω_{zp}^2 в SrTiO_3 . То же самое справедливо для силовых постоянных. Следовательно, можно написать, что $k_{fa} = k_f + k_{AFD} = k_{0,a} + \Delta k_{ah}$, где $k_{0,a} = k_0 + k_{AFD} = k_h + k_{zp} + k_{AFD}$. Таким образом, в этом случае необходимо заменить $|k_h|$ на $|k_h| - k_{AFD}$ в выражениях (61) и (63) для T_C . В принципе квантовые эффекты могут также влиять на k_{AFD} и, следовательно, k_{AFD} может вносить дополнительный вклад в $k_{0,a}$, связанный с изотопическим замещением атомов кислорода. Однако этот вклад мал по сравнению с прямым влиянием нулевых колебаний, поскольку, согласно [144], квантовые флуктуации лишь незначительно влияют на фазовый переход при 105 К в SrTiO_3 .

Изотопический эффект в титанате стронция и танталате калия рассматривался теоретически в [153]. Однако в этой работе отсутствуют качественное обсуждение природы этого эффекта и критерий эффекта в терминах физически осмысленных величин, а не подгоночных модельных параметров. В то же время количественные результаты в работе [153] получены с использованием подгоночной процедуры в рамках эмпирической нелинейной оболочечной модели, которая, согласно [154], является физически необоснованной.

4. Поведение в электрическом поле

Обсудим влияние электрического поля на диэлектрические свойства виртуального сегнетоэлектрика, а также низкотемпературного сегнетоэлектрика в параэлектрической фазе. Электрическое поле приводит к появлению максимума на температурной зависимости диэлектрической проницаемости [32,45,46,51,52] и соответственно к минимуму на температурной зависимости обратной восприимчивости [36,37,54]. Теория этого явления изложена в статье Хегенбарта [46] для случая низкотемпературного СЭ ($0 \leq T_C \ll \theta_D$) в рамках модели Баррета [18] и в книге Лайнса и Гласса [98] для случая высокотемпературного сегнетоэлектрика ($T_C \gtrsim \theta_D$). Как можно понять из [36,98], максимумы на кривых $\varepsilon(T)$ и соответственно минимумы на кривых $\omega_f(T)$ появляются в области сильных электрических полей. Это утверждение является неточным. Таким образом, имеет смысл

рассмотреть теорию этого явления в более общем виде с учетом результатов работ [19,91,128–130].

Выбирая в качестве параметра порядка электрическую поляризацию, запишем свободную энергию в виде разложения Гинзбурга–Девоншира [89,97]

$$\mathfrak{F} = \frac{\mathcal{F}}{v_0} = \frac{1}{2}a(T)P^2 + \frac{1}{4}bP^4 - EP. \quad (70)$$

Коэффициенты $a(T)$ и $k_f(T)$ в разложениях (70) и (2) связаны соотношением [68]

$$a(T) = \frac{4\pi}{Z^2(f)k_v}k_f(T), \quad k_v = \frac{4\pi e^2}{v_0}. \quad (71)$$

Из условия минимума свободной энергии получаем

$$E = aP + bP^3, \quad \chi^{-1} = \frac{dE}{dP} = a + 3bP^2. \quad (72)$$

Для слабых полей (область линейного поляризационного отклика) выполняются условия

$$bP^2 \ll a, \quad E = aP \ll E_i(T) = \left(\frac{a^3}{b}\right)^{1/2}, \quad (73)$$

а для сильных полей (область нелинейного поляризационного отклика)

$$bP^2 \gg a, \quad E = bP^3 \gg E_i(T) = \left(\frac{a^3}{b}\right)^{1/2}. \quad (74)$$

Обсудим вопрос о минимуме обратной восприимчивости. Используя равенства (72), можно найти выражение для $\partial\chi^{-1}/\partial T|_{E=\text{const}}$. Приравнявая найденное выражение к нулю, находим условие появления минимума на кривой $\chi^{-1}(T)$

$$a(T_m) = 3bP^2(T_m). \quad (75)$$

В статьях [46] и [98] получено аналогичное условие, но для специальных случаев.

Сравнивая (75) с условиями слабого и сильного поля в (73) и (74), получаем, что поле E , в котором наблюдается максимум $\varepsilon(T)$ при температуре T_m , и поле $E_i(T_m)$ связаны соотношением $E = 0.77E_i(T_m)$. Промежуточное поле сильно зависит от температуры ($E_i \propto a^{3/2}(T) \propto \omega_f^3(T)$). Для SrTiO₃ $E_i(300 \text{ К}) : E_i(77 \text{ К}) : E_i(7 \text{ К}) \cong 1600 : 100 : 1$. Таким образом, при $T \ll T_m$ поле E является сильным, а при $T \gg T_m$ — слабым.

Подставляя (75) в выражение для $E(P)$ в (72), находим, что $P^2(T_m) = (E/4b)^{2/3}$, откуда следует уравнение

$$a(T_m) = \frac{3}{4}(2\sqrt{b}E)^{2/3}, \quad (76)$$

которое в неявном виде описывает зависимость $T_m(E)$. Для высокотемпературного сегнетоэлектрика ($T_C \gtrsim \theta_D$) имеем $a(T) = A_1(T - T_C)$, откуда следует известное выражение для T_m [98]

$$T_m = T_C + \frac{3}{4A_1}(2\sqrt{b}E)^{2/3}. \quad (77)$$

Для низкотемпературного сегнетоэлектрика ($0 \leq T_C \ll \theta_D$), учитывая выражения (71) и (45), имеем $a(T) = A_2(T^2 - T_C^2)$, откуда следует выражение

$$T_m = \sqrt{T_C^2 + \frac{3}{4A_2}(2\sqrt{b}E)^{2/3}}. \quad (78)$$

Для виртуального сегнетоэлектрика при $\hbar\omega_f \ll T_m \ll \theta_D$, используя (71) и (41) для $k_f(T)$, находим

$$T_m = \sqrt{\frac{3}{4A_2}(2\sqrt{b}E)^{2/3} - T_1^2}, \quad (79)$$

а при $T_m \ll \theta_{\min}$, используя (71) и (43) для $k_f(T)$, находим

$$T_m = \left[T_2^4 - \frac{3}{4A_3}(2\sqrt{b}E)^{2/3} \right]^{1/4}. \quad (80)$$

Автор признателен В.С. Вихнину, М.Е. Гужве, В.В. Леманову и П.А. Марковину за многочисленные полезные обсуждения.

Приложение. Свободная энергия сегнетоэлектрика типа смещения

Состояние сегнетоэлектрика типа смещения при заданных внешних условиях однозначно определяется набором длинноволновых поперечных оптических смещений (однородных сдвигов подрешеток) $\mathbf{u}(s)$. Опуская члены, описывающие взаимодействие оптических степеней свободы с однородной деформацией, свободную энергию сегнетоэлектрика типа смещения можно представить в виде [68]

$$\frac{F}{N} = \mathcal{F}[\mathbf{u}(s); T] - v_0 \mathbf{P} \cdot \mathbf{E}, \quad (A1)$$

где N — число примитивных ячеек в кристалле, \mathbf{E} — электрическое поле, \mathbf{P} — электрическая поляризация, связанная в приближении линейного электронного отклика с $\mathbf{u}(s)$ и \mathbf{E} известным соотношением [68,93]

$$P_i = \frac{e}{v_0} \sum_{sj} Z_{ij}(s) u_j(s) + \chi_{ij}^{\infty} E_j, \quad (A2)$$

где v_0 — объем примитивной ячейки, $Z_{ij}(s)$ — тензор Борна эффективного заряда для подрешетки s , χ^{∞} — высокочастотная (электронная) восприимчивость. Свободную энергию $\mathcal{F}[\mathbf{u}(s); T]$ представим в виде разложения Ландау [68]

$$\mathcal{F}[\mathbf{u}(s); T] = \frac{1}{2} \sum_{si,tj} \Phi_{ij}(st; T) u_i(s) u_j(t) + \mathcal{F}^{\text{ah}}[\mathbf{u}(s)], \quad (A3)$$

выделив квадратичные относительно $\mathbf{u}(s)$ члены разложения в первое слагаемое и объединив высшие (ангармонические) члены разложения в \mathcal{F}^{ah} . Матрица коэффициентов $\Phi_{ij}(st; T)$ является обобщенной матрицей

оптических силовых постоянных кристалла и в свою очередь может быть представлена в виде

$$\Phi(T) = \Phi^h + \Phi^{ah}(T), \quad (A4)$$

где первое слагаемое Φ^h является вкладом гармонического приближения и определяется равенством

$$\Phi_{ij}^h(st) = \frac{\partial^2 E}{\partial u_i(s) \partial u_j(t)} \Big|_{\mathbf{u}=0}, \quad (A5)$$

где E — адиабатический потенциал,¹³ а второе слагаемое $\Phi^{ah}(T)$ является флуктуационной поправкой, обусловленной ангармоническим взаимодействием нулевых и тепловых колебаний решетки кристалла [68,99,100]. Разложим оптические смещения $\mathbf{u}(s)$ по ортонормированному базису из собственных векторов $\mathbf{w}(s; \alpha)$ матрицы Φ

$$\mathbf{u}(s) = \sum_{\alpha} x(\alpha) \mathbf{w}(s; \alpha). \quad (A6)$$

Используя (A6), получаем из (A1)–(A3)

$$\mathcal{F}[\{x\}; T] = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} k(\alpha; T) x^2(\alpha) + \mathcal{F}^{ah}(\{x\}), \quad (A7)$$

$$P|_{E=0} = \frac{e}{v_0} \sum_{\alpha} \mathcal{Z}_i(\alpha) x(\alpha),$$

$$\mathcal{Z}_i(\alpha) = \sum_{sj} \mathcal{Z}_{ij}(s) w_j(s; \alpha), \quad (A8)$$

где $k(\alpha)$ — собственные значения обобщенной матрицы силовых постоянных Φ . Рассмотрим кристаллы с кубической симметрией. В этом случае предельные оптические моды (собственные моды матрицы силовых постоянных) являются трижды вырожденными и характеризуются номером моды n и тремя взаимно перпендикулярными поляризациями, которые можно выбрать вдоль главных осей кристалла, т.е. $\alpha = (n, k)$, где $k = x, y, z$ [68,155]. При этом $\mathcal{Z}_i(nk) = \delta_{ik} \mathcal{Z}(n)$ и $x(nk) = x_k(n)$. В результате находим

$$\mathcal{F}[\{\mathbf{x}\}; T] = \frac{1}{2} \sum_n k(n; T) \mathbf{x}^2(n) + \mathcal{F}^{ah}(\{\mathbf{x}\}), \quad (A9)$$

$$\mathbf{P}|_{E=0} = \frac{e}{v_0} \sum_n \mathcal{Z}(n) \mathbf{x}(n). \quad (A10)$$

При наличии мягкой СЭ моды с аномально малой силовой постоянной $|k_f(T)| \ll k_r(T)$, где r — индекс, нумерующий остальные (высокочастотные) оптические моды, выражения (A9) и (A10) можно представить в виде [68,92]

$$\mathcal{F}(\mathbf{x}_f; T) = \frac{1}{2} k_f(T) \mathbf{x}_f^2 + \mathcal{F}^{ah}(\mathbf{x}_f), \quad (A11)$$

$$\mathbf{P}|_{E=0} = \frac{e}{v_0} \mathcal{Z}(f) \mathbf{x}_f. \quad (A12)$$

¹³ Адиабатическим потенциалом называют энергию основного состояния системы атомных ядер и электронов, рассматриваемую как функцию координат атомных ядер, в предположении, что ядра являются классическими частицами (обладают бесконечной массой) [68,93–96].

Список литературы

- [1] Landolt-Börnstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology / Ed. by K.-H. Hellwege, A.M. Hellwege. Springer Verlag, Berlin (1981). Group III. Vol. 16a. 683 p.
- [2] R.A. Parker. Phys. Rev. **124**, 6, 1719 (1961).
- [3] D.D. Buss, M.A. Kinch. J. Nonmetals **1**, 2, 111 (1973).
- [4] H. Burkhard, G. Bauer, A. Lopez-Otero. J. Opt. Soc. Am. **67**, 7, 943 (1977).
- [5] W. Jantsch, A. Lopez-Otero. Proc. 13th Int. Conf. Phys. Semiconductors / Ed. by F.G. Fumi. Roma (1976). P. 487.
- [6] G.S. Pawley, W. Cochran, R.A. Cowley, G. Dolling. Phys. Rev. Lett. **17**, 14, 753 (1966).
- [7] С.И. Новикова, Л.Е. Шелимова. ФТТ **9**, 5, 1336 (1967).
- [8] L. Muldawa. J. Nonmetals **1**, 3, 177 (1973).
- [9] K.L.I. Kobayashi, Y. Kato, Y. Katayama, K.F. Komatsubara. Phys. Rev. Lett. **37**, 12, 772 (1976).
- [10] S. Sugai, Y. Katayama, S. Takaoka, S. Nishi, H. Kawamura. Solid State Commun. **25**, 12, 407 (1977).
- [11] A.D.C. Grassie, J.A. Agapito, P. Gonzales. J. Phys. **C12**, 24, L925 (1979).
- [12] D.E. Kotecki, J.D. Baniecki, H. Chen et al. IBM J. Res. Dev. **43**, 3, 367 (1999).
- [13] M. Lippmaa, N. Nakagama, M. Kawasaki. Appl. Phys. Lett. **74**, 23, 3543 (1999).
- [14] A.A. Sirenko, C. Bernhard, A. Golnik et al. Nature **404**, 373 (2000).
- [15] I.A. Akimov, A.A. Sirenko, A.M. Clark, J.-H. Hao, X.X. Xi. Phys. Rev. Lett. **84**, 20, 4625 (2000).
- [16] J.K. Hulm. Proc. Phys. Soc. **63**, 370A, 71 (1950).
- [17] K.A. Müller, H. Burkard. Phys. Rev. **B19**, 7, 3593 (1979).
- [18] J.H. Barrett. Phys. Rev. **86**, 1, 118 (1952).
- [19] А.Б. Речестер. ЖЭТФ **60**, 2, 782 (1971).
- [20] A. Yamanaka, M. Kataoka, Y. Inaba, K. Inoue, B. Hehlen, E. Curtens. Europhys. Lett. **50**, 5, 688 (2000).
- [21] F.W. Lytle. J. Appl. Phys. **35**, 7, 2212 (1964).
- [22] H. Unoki, T. Sakudo. J. Phys. Soc. Jpn. **23**, 3, 546 (1967).
- [23] P.A. Fleury, J.F. Scott, J.M. Worlock. Phys. Rev. Lett. **21**, 1, 16 (1968).
- [24] K.A. Müller, W. Berlinger, F. Waldner. Phys. Rev. Lett. **21**, 12, 814 (1968).
- [25] J.F. Scott. Rev. Mod. Phys. **46**, 1, 83 (1974).
- [26] G. Sorge, E. Hegenbarth, G. Schmidt. Phys. Stat. Sol. **37**, 599 (1970).
- [27] K.A. Müller, W. Berlinger, E. Tosatti. Z. Phys. **B84**, 277 (1991).
- [28] O.-M. Nes, K.A. Müller, T. Suzuki, F. Fossheim. Europhys. Lett. **19**, 397 (1992).
- [29] E.V. Balashova, V.V. Lemanov, R. Kunze, G. Martin, M. Weihnacht. Ferroelectrics **183**, 1–4, 75 (1996).
- [30] K.A. Müller. Ferroelectrics **183**, 1–4, 11 (1996).
- [31] E. Curtens. Ferroelectrics **183**, 1–4, 25 (1996).
- [32] R.C. Neville, B. Hoeneisen, C.A. Mead. J. Appl. Phys. **43**, 5, 2124 (1972).
- [33] I.M. Smolyaninov, M.D. Glinchuk. J. Korean Phys. Soc. **32**, S400 (1998).
- [34] V.G. Vaks. Pis'ma v ZhETF **67**, 6, 399 (1998).
- [35] J.F. Scott. J. Phys.: Condens. Matter **11**, 8149 (1999).
- [36] J.M. Worlock, P.A. Fleury. Phys. Rev. Lett. **19**, 20, 1176 (1967).
- [37] P.A. Fleury, J.M. Worlock. Phys. Rev. **174**, 2, 613 (1968).

- [38] Y. Yamada, G. Shirane. *J. Phys. Soc. Jpn.* **26**, 2, 396 (1969).
- [39] K.F. Pai, T.J. Parker, N.E. Tornberg, R.P. Lowndes. *Infrared Phys.* **18**, 327 (1978).
- [40] D. Bäuerle, D. Wagner, M. Wöhlecke, B. Dorner, H. Kraxenberger. *Z. Phys.* **B38**, 335 (1980).
- [41] H. Vogt, G. Rossbroich. *Phys. Rev.* **B24**, 6, 3086 (1981).
- [42] K. Inoue, N. Asai, T. Sameshima. *J. Phys. Soc. Jpn.* **50**, 4, 1291 (1981).
- [43] H. Vogt. *Phys. Rev.* **B51**, 13, 8046 (1995).
- [44] H.E. Weaver. *J. Phys. Chem. Solid.* **11**, 3–4, 274 (1959).
- [45] E. Sawaguchi, A. Kikuchi, Y. Kodera. *J. Phys. Soc. Jpn.* **17**, 10, 1666 (1962).
- [46] E. Hegenbarth. *Phys. Stat. Sol.* **6**, 333 (1964).
- [47] T. Sakudo, H. Unoki. *Phys. Rev. Lett.* **26**, 14, 851 (1971).
- [48] R.P. Lowndes, A. Rastogi. *J. Phys.* **C6**, 5, 932 (1973).
- [49] H. Uwe, T. Sakudo. *Phys. Rev.* **B13**, 1, 271 (1976).
- [50] R. Viana, P. Lunkenheimer, J. Hemberger, R. Bömer, A. Loidl. *Phys. Rev.* **B50**, 1, 601 (1994).
- [51] J. Dec, W. Kleemann, B. Westwanski. *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, L379 (1999).
- [52] C. Ang, R. Guo, A.S. Bhalla, L.E. Cross. *J. Appl. Phys.* **87**, 8, 3937 (2000).
- [53] G. Shirane, R. Nathans, V.J. Minkiewicz. *Phys. Rev.* **157**, 2, 396 (1967).
- [54] P.A. Fleury. *Phys. Rev. Lett.* **18**, 665 (1967).
- [55] C.H. Perry, N.E. Tornberg. *Phys. Rev.* **183**, 2, 595 (1969).
- [56] H. Vogt, H. Uwe. *Phys. Rev.* **B29**, 1030 (1984).
- [57] J.K. Hulm, B.T. Matthias, E.A. Long. *Phys. Rev.* **79**, 5, 885 (1950).
- [58] S.H. Wemple. *Phys. Rev.* **137**, 5A, 1575 (1965).
- [59] W.R. Abel. *Phys. Rev.* **B4**, 8, 2696 (1971).
- [60] G.A. Samara, B. Morosin. *Phys. Rev.* **B8**, 3, 1256 (1973).
- [61] H. Uwe, T. Sakudo. *J. Phys. Soc. Jpn.* **38**, 1, 183 (1975).
- [62] B.J. Kennedy, C.J. Howard, B.C. Chakoumakos. *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 6, 1479 (1999).
- [63] A. Linz, K. Herrington. *J. Chem. Phys.* **28**, 5, 824 (1958).
- [64] L.-S. Kim, M. Itoh, T. Nakamura. *J. Solid State Chem.* **101**, 77 (1992).
- [65] V.V. Lemanov, A.V. Sotnikov, E.P. Smirnova, M. Wehnacht, R. Kunze. *Solid State Commun.* **110**, 611 (1999).
- [66] W. Cochran. *Phys. Rev. Lett.* **3**, 9, 412 (1959); *Adv. Phys.* **9**, 36, 387 (1960).
- [67] R.A. Cowley. *Adv. Phys.* **12**, 48, 421 (1963).
- [68] В.Г. Вакс. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. Наука, М. (1973). 328 с.
- [69] W.J. Burke, R.J. Pressley. *Solid State Commun.* **9**, 3, 191 (1971).
- [70] J.G. Bednorz, K.A. Müller. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 25, 2289 (1984).
- [71] U.T. Höchli, H.E. Weibel, L.A. Boatner. *Phys. Rev. Lett.* **39**, 18, 1158 (1977).
- [72] U.T. Höchli, K. Knorr, A. Loidl. *Adv. Phys.* **39**, 5, 405 (1990).
- [73] B.E. Vugmeister, M.D. Glinchuk. *Rev. Mod. Phys.* **62**, 4, 993 (1990).
- [74] O. Hanske-Petitpierre, Y. Yacoby, J. Mustre de Leon, E.A. Stern, J.J. Rehr. *Phys. Rev.* **B44**, 13, 6700 (1991).
- [75] W. Kleemann. *Int. J. Mod. Phys.* **7**, 13, 2469 (1993).
- [76] В.В. Леманов, Е.П. Смирнова, Е.А. Тараканов. *ФТТ* **37**, 8, 2476 (1995).
- [77] V.V. Lemanov, E.P. Smirnova, E.A. Tarakanov. *Phys. Rev.* **B54**, 3151 (1996).
- [78] P.A. Markov, V.V. Lemanov, O.Yu. Korshunov, W. Kleemann. *Ferroelectrics* **199**, 121 (1997).
- [79] В.В. Леманов, Е.П. Смирнова, Е.А. Тараканов. *ФТТ* **39**, 714 (1997).
- [80] В.В. Леманов. *ФТТ* **39**, 9, 1645 (1997).
- [81] P.A. Markov, V.V. Lemanov, M.E. Guzhva, P.P. Syrnikov, U. Bianchi, R. Lindner, W. Kleemann. *Ferroelectrics* **184**, 269 (1996).
- [82] M.E. Guzhva, V.V. Lemanov, P.A. Markov, T.A. Shuplygina. *Ferroelectrics* **218**, 93 (1998).
- [83] V.V. Lemanov. *Ferroelectrics* **226**, 133 (1999).
- [84] V.V. Lemanov. In: *Defects and Surface-Induced Effects in Advanced Perovskites*. Kluwer, Amsterdam (2000). P. 329.
- [85] V.V. Lemanov. *Ferroelectrics* (2001), в печати.
- [86] M. Itoh, R. Wang, Y. Inaguma, T. Yamaguchi, Y.-J. Shan, T. Nakamura. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 17, 3540 (1999).
- [87] M. Itoh, R. Wang, T. Nakamura. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2, 221 (2000).
- [88] R. Wang, N. Sakamoto, M. Itoh. *Phys. Rev.* **B62**, 6, R3577 (2000).
- [89] A.F. Devonshire. *Phil. Mag.* **40**, 1040 (1949); *Adv. Phys.* **3**, 10, 85 (1954).
- [90] J.C. Slater. *Phys. Rev.* **78**, 6, 748 (1950).
- [91] Д.Е. Хмельницкий, В.Л. Шнейерсон. *ФТТ* **13**, 3, 832 (1971).
- [92] R.D. King-Smith, D. Vanderbilt. *Phys. Rev.* **B49**, 5828 (1994).
- [93] М. Борн, Хуан Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. Пер. с англ. ИЛ, М. (1958). 488 с.
- [94] L.J. Sham. *Phys. Rev.* **188**, 3, 1431 (1969).
- [95] R.M. Pick, M.H. Cohen, R.M. Martin. *Phys. Rev.* **B1**, 2, 910 (1970).
- [96] О.Е. Квятковский, Е.Г. Максимов. *УФН* **154**, 1, 3 (1988).
- [97] В.Л. Гинзбург. *ЖЭТФ* **15**, 12, 739 (1945); *ЖЭТФ* **19**, 1, 36 (1949); *УФН* **38**, 4, 490 (1949).
- [98] М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Пер. с англ. Мир, М. (1981).
- [99] P.C. Kwok, P.V. Miller. *Phys. Rev.* **151**, 2, 387 (1966).
- [100] В.Г. Вакс. *ЖЭТФ* **54**, 3, 910 (1968).
- [101] A.D. Bruce, R.A. Cowley. *J. Phys.* **C6**, 2422 (1973).
- [102] О.Е. Квятковский. *ФТТ* **35**, 8, 2154 (1993).
- [103] О.Е. Квятковский. *ФТТ* **39**, 4, 687 (1997).
- [104] D.J. Singh. *Phys. Rev.* **B53**, 1, 176 (1996).
- [105] W. Zhong, R.D. King-Smith, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 22, 3618 (1994).
- [106] E. Cockayne, B.P. Burton. *Phys. Rev.* **B62**, 6, 3735 (2000).
- [107] R.E. Cohen, H. Krakauer. *Phys. Rev.* **B42**, 10, 6416 (1990).
- [108] P.H. Ghosez, X. Gonze, J.-P. Michenaud. *Ferroelectrics* **206**, 205 (1998).
- [109] R.E. Cohen, H. Krakauer. *Ferroelectrics* **136**, 65 (1992).
- [110] A.V. Postnikov, T. Newmann, G. Borstel. *Phys. Rev.* **B50**, 2, 758 (1994).
- [111] D.J. Singh, L.L. Boyer. *Ferroelectrics* **136**, 95 (1992).
- [112] R. Yu, H. Krakauer. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 20, 4067 (1995).
- [113] C.-Z. Wang, R. Yu, H. Krakauer. *Phys. Rev.* **B54**, 16, 11 161 (1996).
- [114] О.Е. Квятковский. *Solid State Commun.* **117**, 8, 455 (2001).
- [115] О.Е. Квятковский. *Ferroelectrics* (2001), в печати.
- [116] О.Е. Квятковский. *Ferroelectrics* **153**, 1–4, 201 (1994).
- [117] О.Е. Квятковский, Б.Ф. Щеголев. *Изв. РАН. Сер. физ.* **64**, 6, 1060 (2000).
- [118] О.Е. Квятковский. *ФТТ* **28**, 4, 983 (1986).
- [119] О.Е. Квятковский. *ФТТ* **27**, 9, 2673 (1985).

- [120] O.E. Kvyatkovskii. *Ferroelectrics* **237**, 33 (2000).
- [121] H. Schmidt. *Phys. Rev.* **156**, 2, 552 (1967).
- [122] M.E. Lines. *Phys. Rev.* **177**, 2, 797; 812; 819 (1969).
- [123] J. Dec. W. Kleemann. *Solid State Commun.* **106**, 10, 695 (1998).
- [124] E.K.H. Salje, B. Wruck, H. Thomas. *Z. Phys. Condens. Matter* **B82**, 399 (1991).
- [125] S.A. Hayward, E.K.H. Salje. *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 6, 1421 (1998).
- [126] A.A. Maradudin, A.E. Fein. *Phys. Rev.* **128**, 6, 2589 (1962).
- [127] А.А. Абрикосов, Л.П. Горьков, И.Е. Дзялошинский. *Методы квантовой теории поля в статистической физике*. Физматгиз, М. (1962). 443 с.
- [128] R. Oppermann, H. Thomas. *Z. Phys.* **B22**, 4, 387 (1975).
- [129] T. Schneider, H. Beck, E. Stoll. *Phys. Rev.* **B13**, 3, 1123 (1976).
- [130] R. Morf, T. Schneider, E. Stoll. *Phys. Rev.* **B16**, 1, 462 (1977).
- [131] A.S. Chaves, F.C.S. Barreto, L.A.A. Ribeiro. *Phys. Rev. Lett.* **37**, 618 (1976).
- [132] B.D. Silverman, R.I. Joseph. *Phys. Rev.* **129**, 5, 2062 (1963).
- [133] R.A. Cowley. *Phys. Rev.* **134**, 4A, 981 (1964).
- [134] W.G. Stirling. *J. Phys.* **C5**, 2711 (1972).
- [135] M. Iizumi, K. Gesi, J. Harada. *J. Phys.* **C6**, 3021 (1973).
- [136] W.G. Stirling, R. Currat. *J. Phys.* **C9**, L519 (1976).
- [137] J.D. Axe, J. Harada, G. Shirane. *Phys. Rev.* **B1**, 3, 1227 (1970).
- [138] R. Cômes, G. Shirane. *Phys. Rev.* **B5**, 5, 1886 (1972).
- [139] C.H. Perry, R. Currat, H. Buhay, R.M. Migoni, W.G. Stirling, J.D. Axe. *Phys. Rev.* **B39**, 12, 8666 (1989).
- [140] E. Farhi, A.K. Tagantsev, R. Currat, B. Hehlen, E. Courtens, L.A. Boatner. *Eur. Phys. J.* **B15**, 615 (2000).
- [141] H. Frölich. *Theory of dielectrics*. Clarendon Press, Oxford (1949). P. 9.
- [142] T. Hidaka, K. Oka. *Phys. Rev.* **B35**, 16, 8502 (1987).
- [143] W. Zhong, D. Vanderbilt. *Phys. Rev.* **B53**, 9, 5047 (1996).
- [144] D. Rytz, U.T. Höchli, H. Bilz. *Phys. Rev.* **B22**, 1, 359 (1980).
- [145] K.-P. Möllman, K.H. Herrman, R. Enderlein. *Physica* **B117–118**, Part II, 582 (1983).
- [146] V.S. Vikhnin, P.A. Markovin, V.V. Lemanov, W. Kleemann. *J. Korean Phys. Soc.* **32**, S583 (1998).
- [147] О.Е. Квятковский. ФТТ (2001), в печати.
- [148] C.C.J. Roothaan. *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- [149] А. Марадудин, Э. Монтролл, Дж. Вейсс. *Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении*. Пер. с англ. Мир, М. (1965). 383 с.
- [150] Ф. Иона, Д. Ширане. *Сегнетоэлектрические кристаллы*. Мир, М. (1965).
- [151] R. Blinc. *J. Phys. Chem. Sol.* **13**, 204 (1960).
- [152] A.A. Maradudin, G.H. Weiss. *J. Chem. Phys.* **29**, 631 (1958).
- [153] A. Bussmann-Holder, H. Büttner, A.R. Bishop. *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, L115 (2000).
- [154] R.E. Cohen. *Ferroelectrics* **150**, 1 (1993).
- [155] А. Пуле, Ж.-П. Матье. *Колебательные спектры кристаллов*. Пер. с франц. Мир, М. (1973). 437 с.