

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ДИНАМИКИ РЕШЕТКИ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПЕРЕХОДА В ПЕРОВСКИТНЫХ КРИСТАЛЛАХ

*Е. Г. Максимов, Н. Л. Мацко**

*Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук
119991, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 7 октября 2008 г.

Изучены особенности диффузного рассеяния рентгеновских лучей в перовскитных кристаллах BaTiO_3 , KNbO_3 и PbTiO_3 . Первые два соединения в кубической, тетрагональной и орторомбической фазах демонстрируют при диффузном рассеянии рентгеновских лучей аномальные плоскости, при рассеянии на PbTiO_3 подобных плоскостей не возникает. Для этих соединений были вычислены фононны спектры с использованием квазигармонического приближения в модели поляризуемых оболочек и рассмотрен механизм стабилизации мягкой моды выше температуры фазового перехода в сегнетоэлектрическое состояние. Показано, что в кубической фазе в кристаллах BaTiO_3 и KNbO_3 существуют квазиодномерные «мягкие» моды колебаний ионов в цепочках $\text{M}-\text{O}-\text{M}-\text{O}-$, где $\text{M} = \text{Ti}, \text{Nb}$. В PbTiO_3 мягкая мода не имеет такой особенности. Были определены парные корреляционные функции одновременных смещений атомов в BaTiO_3 , KNbO_3 и PbTiO_3 , с помощью которых были рассчитаны интенсивности диффузного рассеяния. Результаты хорошо согласуются с экспериментом, что является весомым доводом в пользу того, что особенности диффузного рассеяния обусловлены именно существованием квазиодномерных корреляций смещений атомов в мягкой оптической моде и что сегнетоэлектрический переход в перовскитах принадлежит к переходам типа смещения. Кратко обсуждается возможное влияние особенностей фононных спектров в перовскитных кристаллах на процессы ЯМР и поглощения рентгеновских лучей (EXAFS).

PACS: 61.50.Ah, 61.05.cc, 63.20.dh, 64.70.K-

1. ВВЕДЕНИЕ

Обычно фазовый переход в сегнетоэлектрическое состояние в перовскитных кристаллах с общей формулой ABO_3 рассматривается как эталонный переход типа смещения [1, 2]. Это означает, что в кубической параэлектрической фазе перовскитов существует «мягкая» фононная мода, отвечающая попеченному оптическому колебанию с вектором $q = 0$. Частота этой моды стремится к нулю при понижении температуры и обращается в нуль при $T = T_C$, где T_C — критическая температура фазового перехода. При $T < T_C$ происходит статическое смещение атомов кристалла в соответствии с вектором поляризации фона на в мягкой моде. Обычно считается, что происходит сдвиг центрального атома B в на-

правлении кубических осей кристалла, а именно, в направлении (001) при переходе в тетрагональную фазу, (011) — в орторомбическую фазу и (111) — в ромбоэдрическую фазу. В действительности вектор поляризации и, соответственно, статические сдвиги атомов могут иметь более сложный характер. Помимо экспериментального наблюдения в перовскитах соответствующей мягкой моды, имеется, по крайней мере, еще одно убедительное свидетельство перехода типа смещения — это большая константа Кюри в температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega = 0) = \mu/(T - T_C)$. Величина константы Кюри μ при переходах типа смещения на несколько порядков больше, чем в типичных сегнетоэлектриках, обладающих переходом порядок–беспорядок.

Впервые дискуссия о возможности существования в перовскитах перехода типа порядок–беспорядок

*E-mail: matsko@td.lpi.ru

док началась с работ [3, 4], в которых сообщалось о наблюдении особенностей в диффузном рассеянии рентгеновских лучей в кубических фазах BaTiO₃ и KNbO₃. Интенсивность диффузного рассеяния имела форму двумерных листов на плоскостях, перпендикулярных основным осям кубического кристалла. Эти двумерные листы исчезали систематически при фазовых переходах в тетрагональную, орторомбическую и ромбоэдрическую структуры. Для описания этого явления в работах [3, 4] была предложена так называемая восьмиузельная модель структуры этих перовскитов в кубической фазе. В этой модели предполагается, что уже в кубической фазе центр равновесия атома В находится не в центре куба, образованного атомами А, а в восьми точках на четырех осях типа (111). В параэлектрической фазе атомы В в разных ячейках статистически распределены между этими восемью узлами, что в среднем по кристаллу восстанавливает кубическую симметрию, наблюданную по когерентному рассеянию рентгеновских лучей. Эта модель предполагает, что последовательные структурные превращения в перовскитах являются переходами типа порядок–беспорядок с соответствующим упорядочением атомов во всем кристалле в этих восьми узлах. Следует отметить, что абсолютно случайное распределение статических смещений атомов В по восьми указанным узлам не приведет к наблюдаемому диффузному рассеянию. С этой целью авторы работ [3, 4] предположили наличие частичного упорядочения атомов В, приводящего к существованию относительно длинных цепочек из этих атомов в направлениях (111). Никаких реальных физических причин для такого упорядочения в работах [3, 4] указано не было.

Вскоре после публикации работы [3] Хюллером [5, 6] было предложено объяснение наблюдаемых в BaTiO₃ особенностей диффузного рассеяния рентгеновских лучей в рамках стандартной модели мягкой моды, отвечающей фазовому переходу типа смещения. Основная идея Хюллера была связана с возможностью существования в перовскитных кристаллах сильной анизотропии мягкой оптической по-перечной фононной моды. Эта мода двукратно вырождена при $q = 0$. Согласно предположению Хюллера энергия этой моды практически остается постоянной при всех волновых векторах q , лежащих в плоскости, перпендикулярной одной из осей (001), при сдвигах атомов параллельных этой оси, и резко возрастает с ростом q в других направлениях. Это означает существование в перовскитных кристаллах квазиодномерных фононов, связанных с колебания-

ми ионов в цепочках В–О–В–О– . . . Диффузное рассеяние, подобное наблюдаемому в BaTiO₃ и KNbO₃, хорошо известно для случая квазиодномерных цепочечных кристаллов [7]. Следует отметить, что сама анизотропия мягкой моды в соответствии с анализом Хюллера [6] возникает благодаря особенностям дальнодействующих кулоновских взаимодействий, обусловленных, в свою очередь, кристаллической структурой перовскитов и наличием в них цепочек В–О–В–О– . . . При расчете диффузного рассеяния Хюллер использовал лишь одну эту моду, записав ее энергию в виде

$$\omega_{1,2}^2(q) = \omega_0^2(T) + \Lambda_{1,2} \left(\frac{q}{|q|} \right) q^2. \quad (1)$$

В соответствие с идеей Хюллера все эффекты ангармонизма включены в $\omega_0^2(T)$ и лишь эта величина зависит от температуры. Дисперсия рассматриваемой мягкой моды определяется диполь–дипольным взаимодействием ионов и их электронной поляризацией. При этом коэффициент $\Lambda_{1,2}(q/|q|)$ различается в 30 раз для различных направлений вектора q . В работах [8, 9] было детально измерено диффузное рассеяние рентгеновских лучей в кубических фазах BaTiO₃ и KNbO₃. Проведенный авторами работ [8, 9] детальный анализ экспериментальных данных показал, что модель Хюллера [5, 6] гораздо точнее описывает полученные ими результаты, чем восьмиузельная модель Гомеса [3, 4]. Некоторые свидетельства справедливости подхода Хюллера к описанию дисперсии мягкой моды были получены и в работе [10] из анализа неупругого рассеяния нейтронов в BaTiO₃.

Помимо особенностей диффузного рассеяния рентгеновских лучей в ряде работ в кубической фазе сегнетоэлектрических перовскитов наблюдались особенности в поведении и других физических свойств, в частности, в поглощении рентгеновских лучей (EXAFS) [11–13], а также в спектрах ядерного магнитного резонанса [14]. Полученные в этих работах результаты интерпретировались как свидетельства наличия в перовскитах статических сдвигов атома В из центрального положения уже в кубической фазе. Сами по себе эти результаты носят достаточно противоречивый характер. Так, из измерений EXAFS в BaTiO₃ [11] и KNbO₃ [12] был сделан вывод, что эти сдвиги соответствуют восьмиузельной модели, т. е. они находятся на осях типа (111). Результаты ЯМР для BaTiO₃ [14] указывают на наличие сдвигов Ti по осям типа (100). Кроме того, результаты по измерению EXAFS в PbTiO₃ [13] указывают на статические смещения Ti

по осям (100), а проведенные недавно измерения [15] диффузного рассеяния рентгеновских лучей в этом соединении не обнаруживают никаких аномалий, аналогичных наблюдавшимся в BaTiO₃ и KNbO₃.

Прежде всего отметим, что существуют детальные микроскопические расчеты [15, 16], показывающие, что в кубической фазе сегнетоэлектрических перовскитов отсутствуют какие-либо причины для появления иных центров равновесия при статическом сдвиге иона В в одной ячейке помимо центра куба, образованного ионами А. Существование минимумов для положения ионов В не в центре ячейки возможно лишь при учете полной энергии кристалла. Эти минимумы в полной энергии возникают за счет влияния притягивающих диполь-дипольных взаимодействий при сдвиге ионов В во всей решетке в соответствии с векторами поляризации мягкой моды (см. обзоры [17, 18]). Следует, однако, отметить, что модель Хюллера является заведомо переупрощенной. Учет только одной анизотропной мягкой моды позволяет разумно объяснить аномальное диффузное рассеяние рентгеновских лучей в BaTiO₃ и KNbO₃ [8, 9], но эта модель не позволяет, в частности, объяснить отсутствие такого рассеяния в PbTiO₃. Кроме того, эта модель не учитывает вклада акустических и высокочастотных оптических мод в диффузное рассеяние рентгеновских лучей, что может быть существенным для количественного сравнения расчетов с экспериментальными данными.

Цель данной нашей работы — подробно исследовать особенности динамики решетки перовскитных кристаллов и их проявление в физических свойствах кубической фазы этих кристаллов. В частности, будет показано, что значительная часть упомянутых выше экспериментальных наблюдений может быть легко понята и даже количественно рассчитана в рамках простой квазигармонической модели динамики решетки перовскитных кристаллов.

Все эти явления описываются с помощью одной и той же парной корреляционной функции смещений $M_{l\kappa, l'\kappa'}^{\alpha\beta}(t)$, которая может быть записана в виде [19]

$$M_{l\kappa, l'\kappa'}^{\alpha\beta}(t) = \langle u_\alpha(\mathbf{r}(l\kappa), 0) u_\beta(\mathbf{r}(l'\kappa'), t) \rangle. \quad (2)$$

Здесь $u_\alpha(\mathbf{r}(l\kappa), t)$ — зависящая от времени компонента смещения атома в кристалле в направлении α из положения равновесия в точке $\mathbf{r}(l\kappa)$, где l — номер ячейки и κ — положение атома в ячейке. Усреднение в скобках должно проводиться по ансамблю Гиббса для динамических колебаний атомов и по различным конфигурациям в случае разупорядочен-

ного кристалла. Здесь мы не будем учитывать возможности существования в кубической фазе иных локальных минимумов в перовскитах для центрального атома. В помимо его положения в центре элементарной ячейки и будем проводить, соответственно, только термодинамическое усреднение.

2. ПАРНАЯ КОРРЕЛЯЦИОННАЯ ФУНКЦИЯ СМЕЩЕНИЙ И ДИНАМИКА РЕШЕТКИ ПЕРОВСКИТНЫХ КРИСТАЛЛОВ

В соответствии со стандартным подходом в теории динамики решетки динамические смещения атома $u_\alpha(\mathbf{r}(l\kappa), t)$ от точки равновесия $\mathbf{r}(l\kappa)$ можно представить в виде

$$u_\alpha(\mathbf{r}(l\kappa), t) = \left(\frac{\hbar}{2NM_{l\kappa}} \right)^{1/2} \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \frac{e_\alpha(\mathbf{q}, \lambda, \kappa)}{\sqrt{\omega_\lambda(\mathbf{q})}} \times \\ \times \left(b_{\mathbf{q}\lambda}(t) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}(l\kappa)} + b_{-\mathbf{q}\lambda}^\dagger(t) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}(l\kappa)} \right), \quad (3)$$

где $\mathbf{e}(\mathbf{q}, \lambda, \kappa)$ — вектор поляризации фона и $\omega_\lambda(\mathbf{q})$ — его частота, $b_{\mathbf{q}\lambda}$ и $b_{-\mathbf{q}\lambda}^\dagger$ — операторы рождения и уничтожения фона. В квазигармоническом приближении зависимость операторов $b_{\mathbf{q}\lambda}$ и $b_{-\mathbf{q}\lambda}^\dagger$ от времени легко вычисляется:

$$b_{\mathbf{q}\lambda}(t) = b_{\mathbf{q}\lambda}(0) e^{-i\omega_\lambda(\mathbf{q})t}, \quad (4)$$

$$b_{-\mathbf{q}\lambda}^\dagger(t) = b_{-\mathbf{q}\lambda}^\dagger(0) e^{i\omega_\lambda(\mathbf{q})t}. \quad (5)$$

Соответственно функция $M_{l\kappa, l'\kappa'}^{\alpha\beta}(t - t')$ равна

$$M_{l\kappa, l'\kappa'}^{\alpha\beta}(t - t') = \frac{\hbar}{2N\sqrt{M_{l\kappa} M_{l'\kappa'}}} \times \\ \times \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \frac{e_\alpha(\mathbf{q}, \lambda, \kappa) e_\beta(\mathbf{q}, \lambda, \kappa')}{\omega_\lambda(\mathbf{q})} \{ (n_{\mathbf{q}\lambda} + 1) \times \\ \times \exp \{ i[\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}(l\kappa) - \mathbf{r}'(l'\kappa')) - \omega_\lambda(\mathbf{q})(t - t')] \} + n_{\mathbf{q}\lambda} \times \\ \times \exp \{ -i[\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}(l\kappa) - \mathbf{r}'(l'\kappa')) - \omega_\lambda(\mathbf{q})(t - t')] \} \}, \quad (6)$$

где $n_{\mathbf{q}\lambda}$ — числа заполнения фона:

$$n_{\mathbf{q}\lambda} = \frac{1}{\exp(\hbar\omega_\lambda(\mathbf{q})/k_B T) - 1}. \quad (7)$$

Для вычисления функции $M_{l\kappa, l'\kappa'}^{\alpha\beta}(t - t')$ необходимо решить уравнения динамики решетки и вычислить векторы поляризации и частоты фона.

Для расчета динамики решетки нами использовалась модель оболочек (shell model), впервые примененная для перовскитных кристаллов Каули [20]. Уравнения движения в модели оболочек в символическом виде выглядят следующим образом:

$$\begin{aligned} M_\kappa \omega^2 \mathbf{u}(\kappa) = & \sum_{\kappa'} (R_{\kappa\kappa'} + Z_\kappa C_{\kappa\kappa'} Z_{\kappa'}) \mathbf{u}(\kappa') + \\ & + \sum_{\kappa'} (T_{\kappa\kappa'} + Z_\kappa C_{\kappa\kappa'} Y_{\kappa'}) \mathbf{w}(\kappa'), \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} 0 = & \sum_{\kappa'} (T_{\kappa\kappa'} + Y_\kappa C_{\kappa\kappa'} Z_{\kappa'}) \mathbf{u}(\kappa') + \\ & + \sum_{\kappa'} (S_{\kappa\kappa'} + Y_\kappa C_{\kappa\kappa'} Z_{\kappa'}) \mathbf{w}(\kappa'), \end{aligned} \quad (9)$$

где $Z_\kappa = X_\kappa + Y_\kappa$ — полный заряд иона, X_κ — заряд остова иона, Y_κ — заряд оболочки; M_κ — масса иона κ , ω — частота колебания, $\mathbf{u}(\kappa)$ определяет смещение остова атома κ от положения равновесия, $\mathbf{w}(\kappa)$ обозначает относительные смещения остова и оболочки атома κ . Индексы координат « $\alpha\beta$ » подразумеваются и опущены. Уравнение (8) описывает движение остова иона, а уравнение (9) — движение оболочек, масса которых полагается равной нулю. Величины $R_{\kappa\kappa'}$, $C_{\kappa\kappa'}$, $T_{\kappa\kappa'}$, $S_{\kappa\kappa'}$ — фурье-компоненты матрицы силовых постоянных:

$$R_{\kappa\kappa'} = - \sum_{l'} \phi^R \exp \{i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{r}(l'\kappa') - \mathbf{r}(l\kappa)]\}, \quad (10)$$

$$\begin{aligned} C_{\kappa\kappa'} = & - \sum_{l'} \phi^C(l\kappa, l'\kappa') \times \\ & \times \exp \{i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{r}(l'\kappa') - \mathbf{r}(l\kappa)]\}, \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} S_{\kappa\kappa'} = & - \sum_{l'} \phi^S(l\kappa, l'\kappa') \times \\ & \times \exp \{i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{r}(l'\kappa') - \mathbf{r}(l\kappa)]\}, \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} T_{\kappa\kappa'} = & - \sum_{l'} \{\phi^S(l\kappa, l'\kappa') + \phi^F(l\kappa, l'\kappa')\} \times \\ & \times \exp \{i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{r}(l'\kappa') - \mathbf{r}(l\kappa)]\}. \end{aligned} \quad (13)$$

Здесь ϕ^C — вклад кулоновского взаимодействия, ϕ^R — короткодействующего взаимодействия между ионами, ϕ^S — короткодействующего взаимодействия между оболочками, ϕ^F описывает вклад взаимодействия типа остов—оболочка.

В наших расчетах использовался слегка упрощенный вариант модели оболочек, в которой учитывалось только короткодействующее взаимодействие между оболочками ионов, которое, соответственно, описывало и короткодействующее взаимодействие между ионами. Это означает, что матрица ϕ^R и матрица ϕ^S равны друг другу. Потенциал короткодействующего взаимодействия между ионами был выбран в виде

$$v(r) = \lambda e^{-r/\rho} - \frac{\gamma}{r^6}, \quad (14)$$

где первое слагаемое — борн-майеровское отталкивание, второй — ван-дер-ваальсово притяжение. Коэффициенты λ , ρ , γ зависят от пар взаимодействующих ионов. Короткодействующие взаимодействия типа остов—остов и остов—оболочка (для разных ионов) не учитывались. Взаимодействие между оболочкой и остовом на одном и том же ионе описывалось с помощью гармонического потенциала:

$$v(w) = \frac{1}{2} k_2 w^2, \quad (15)$$

где k_2 — коэффициент, различный для разных ионов. Этот потенциал определяет, фактически, поляризумость ионов [20] в модели оболочек, при этом чем меньше коэффициент k_2 , тем больше, соответственно, поляризумость иона $\alpha = Y/k_2$. Описанная выше модель оболочек использовалась в цеплом ряде работ [21–24] для самосогласованного описания динамики решетки и фазового перехода в сегнетоэлектрическое состояние в перовскитных кристаллах. Во всех этих работах для иона кислорода использовалась модель несимметричного гармонического потенциала. Это означает, что значение k_2 для колебания оболочки по направлению к центральному иону бралось существенно меньшим, чем для колебаний в перпендикулярном направлении. Таким образом, авторы вводили изначально анизотропию поляризумости иона кислорода. При этом в работах [21–24] утверждалось, что подобная анизотропия очень существенна именно для объяснения сегнетоэлектрического перехода в перовскитных кристаллах. Как было показано, в частности, в наших работах [17, 18], эффективная анизотропия поляризумости иона кислорода возникает за счет анизотропии нелоренцевских поправок на локальное поле, а также из-за короткодействующего взаимодействия между диполями. Этот факт был подтвержден нами недавно [25] в модели оболочек. В работе [25] мы изначально выбирали поляризумость кислорода (т. е. коэффициент k_2) изотропной, однако последующий расчет борновских эффективных зарядов привел к тому, что на кислороде они оказались неизотропными. Было показано также, что низкочастотные фононные моды, включая мягкую сегнетоэлектрическую, разумно описываются в модели с изотропной затравочной поляризумостью кислорода. В данной работе будем использовать модель с анизотропной поляризумостью кислорода, т. е. с разными значениями коэффициента k_2 , и покажем, что эта анизотропия существенна лишь для описания высокочастотных оптических колебаний, в которых ионы кислорода движутся в направлениях, перпендикулярных цепочкам B—O—B—O—.

Отметим еще одно отличие использованной нами модели оболочек от применяемой в работах [21–24]. В указанных работах использовался ангармонический потенциал взаимодействия оболочки с остовом для иона кислорода, который усреднялся в простейшем приближении. Это приводит к увеличению с температурой коэффициента k_2 :

$$k_2(T) = k_2 + \frac{1}{2} k_4 \langle w^2 \rangle_T, \quad (16)$$

где $\langle w^2 \rangle_T$ — средний квадрат амплитуды колебаний оболочки при заданной температуре. Увеличение k_2 , в свою очередь, ведет к уменьшению поляризуемости иона кислорода и уменьшению диполь-дипольного взаимодействия. При этом происходит возрастание мягкой фононной моды. Подобный механизм стабилизации кубической фазы за счет уменьшения поляризуемости ионов безусловно имеет место в сегнетоэлектриках, но он заведомо не является единственным. Поэтому в нашей работе не использовалась эта процедура самосогласования, а просто увеличивалось значение k_2 на ионе кислорода путем подгонки по экспериментально известной зависимости частоты мягкой моды при $q = 0$. Численные расчеты фононных спектров проводились с использованием программы GULP [26].

Прежде всего, приведем результаты расчетов фононных спектров для BaTiO_3 , KNbO_3 и PbTiO_3 при температуре $T = 0$. Параметры решетки при $T = 0$ полагались равными 4.003 \AA для BaTiO_3 , 4.007 \AA для KNbO_3 , 3.97 \AA для PbTiO_3 . На рис. 1 приведены дисперсионные кривые при $T = 0$ для BaTiO_3 , KNbO_3 и PbTiO_3 . Расчеты проводились с учетом анизотропии поляризуемости кислорода.

Ранее аналогичные спектры при $T = 0$ были получены из расчетов *ab initio* для KNbO_3 в работе [27] и BaTiO_3 , PbTiO_3 в работе [28]. Параметры использованной нами модели оболочек были подобраны из соответствия наших расчетов с результатами подходов *ab initio*. Для каждого соединения имеется 15 параметров, подгонка которых представляет значительные трудности. В данной работе мы не проводили детально их соответствующую подгонку, ограничившись полукачественным совпадением результатов наших расчетов с экспериментальными данными и результатами вычислений *ab initio*.

Как это уже отмечалось в работе [27] для KNbO_3 , дисперсия мягкой оптической моды очень напоминает модель Хюллера, в которой при $T = 0$ удовлетворяется условие $\omega_0^2(T) < 0$. Следует отметить, что хорошее согласие рассчитанных нами фононных спектров с результатами работы [27] суще-

ствует не только в направлениях высокой симметрии, показанных на рис. 1б, но и во всей зоне Брилюэна. Это означает, что и в наших расчетах существуют неустойчивые поперечные оптические моды для всех волновых векторов \mathbf{q} в плоскости, перпендикулярной оси (001), а векторы поляризации этих мод направлены по оси (100). Фактически эти моды отвечают одномерным колебаниям ионов в цепочках $\text{Nb}-\text{O}-\text{Nb}-\text{O}$. Аналогичная ситуация имеет место и в BaTiO_3 .

Существенно иная ситуация в PbTiO_3 , где оптическая мягкая мода не имеет такой сильной анизотропии, как в KNbO_3 и BaTiO_3 , и в этом соединении отсутствуют квазидиодмерные фононы. Этот факт обусловлен участием свинца в сдвигах ионов в мягкой оптической моде, о чем свидетельствует расчет собственных векторов этой моды. Это означает, что цепочечная структура $\text{B}-\text{O}-\text{B}-\text{O}$ и связанная с ней особенность кулоновского диполь-дипольного взаимодействия не проявляется в динамике решетки PbTiO_3 . Само это обстоятельство связано в значительной мере с большой величиной поляризуемости иона Pb . Как мы увидим ниже, соответствующее поведение мягкой оптической моды приводит к отличию, в частности, и диффузного рассеяния рентгеновских лучей. Следует отметить, что в PbTiO_3 при $T = 0$ существуют и другие нестабильные моды помимо поперечных оптических фононов.

В табл. 1–3 приведены результаты подгонки параметров модели оболочек для BaTiO_3 , KNbO_3 и PbTiO_3 . Как видно, параметр γ , отвечающий за ван-дер-ваальсово взаимодействие, не равен нулю лишь для взаимодействия оболочек кислорода между собой. Это объясняется тем, что из-за высокой поляризуемости ионов кислорода нельзя пренебречь взаимодействием, связанным с их взаимной поляризацией. Для других пар ионов этим слагаемым можно пренебречь. В табл. 2 представлены заряды ядер и оболочек атомов в единицах заряда электрона. В табл. 3 приведены коэффициенты k_2 для разных атомов при $T = 0$. Индекс «||» означает поляризуемость в направлении на центральный атом элементарной ячейки, « \perp » — поляризуемость в поперечном направлении. Подчеркнем здесь уже упоминавшийся факт существования большой поляризуемости иона свинца, который ясен из сравнения коэффициентов k_2 для ионов Pb и O в PbTiO_3 .

Как уже говорилось выше, в предыдущей работе [25] коэффициент k_2 для всех направлений в ионе кислорода был задан одинаковым (что соответствует изотропной поляризуемости иона). Из сравнения рис. 1а и рис. 1 работы [25] легко убедиться,

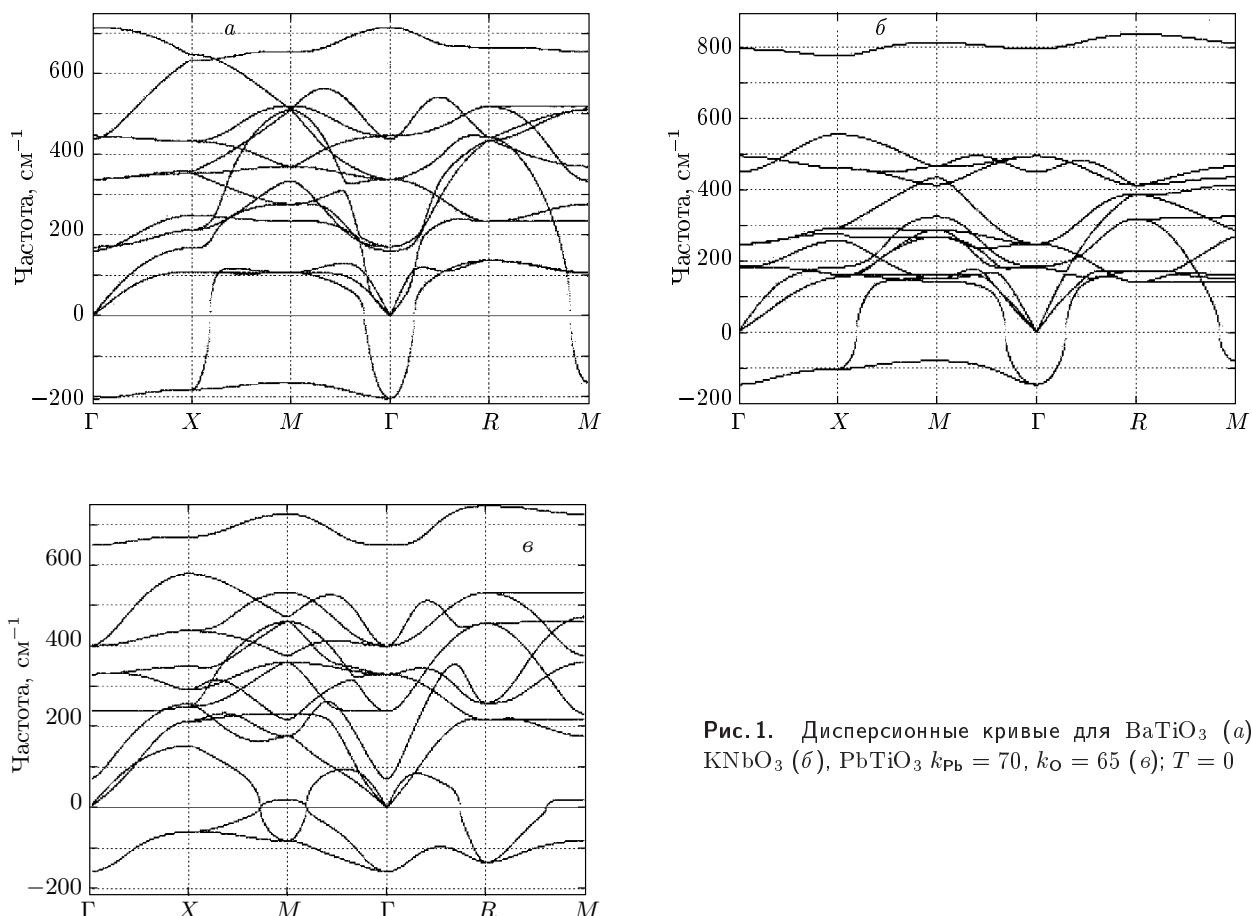


Рис. 1. Дисперсионные кривые для BaTiO₃ (*a*), KNbO₃ (*b*), PbTiO₃ $k_{\text{Pb}} = 70$, $k_{\text{O}} = 65$ (*c*); $T = 0$

Таблица 1. Параметры короткодействующих потенциалов взаимодействия между оболочками соседних атомов

Соединение	Взаимодействующие атомы	λ , эВ	ρ , Å	γ , эВ/Å
BaTiO ₃	Ba–O	864.536	0.38729	0
	Ti–O	4526.635	0.25239	0
	O–O	4102.743	0.29581	300
KNbO ₃	K–O	1000.3	0.36198	0
	Nb–O	1333.44	0.36404	0
	O–O	22746.3	0.149	27.88
PbTiO ₃	Pb–O	1000	0.386	0
	Ti–O	4526.635	0.25239	0
	O–O	4102.743	0.29581	300

Таблица 2. Рассчитанные значения зарядов остовов и оболочек ионов

Соединение	Атом	Заряд остова	Заряд оболочки
BaTiO_3	Ba	5.62	-3.76
	Ti	4.76	-1.58
	O	0.91	-2.59
KNbO_3	K	1.239	-0.419
	Nb	7.831	-2.99
	O	1.123	-3.01
PbTiO_3	Pb	5.5	-3.28
	Ti	4.76	-1.58
	O	1	-2.8

Таблица 3. Рассчитанные значения коэффициентов k_2 для разных ионов при $T = 0$

Соединение	Атом	$k_2, \text{ эВ}$
BaTiO_3	Ba	251
	Ti	321
	O	35
	O _⊥	100
KNbO_3	K	2000
	Nb	2100
	O	65
	O _⊥	95
PbTiO_3	Pb	70
	Ti	350
	O	65
	O _⊥	100

что введение анизотропии поляризуемости кислорода повлияло лишь на высокочастотные оптические моды и не изменило картины в целом.

Следует отметить, что вычисленные здесь фононные спектры для BaTiO_3 и KNbO_3 за исключением нестабильной оптической моды, обусловливающей сегнетоэлектрическую неустойчивость, очень хорошо согласуются с экспериментальными данными для кубической фазы при высоких температурах. В частности, это относится к фононным модам для волнового вектора $q = 0$. Аналогичное заключение было сделано и в работе [23], в которой также

Таблица 4. Борновские эффективные заряды для BaTiO_3 , KNbO_3 и PbTiO_3

BaTiO_3		KNbO_3		PbTiO_3	
Ва	2.349	K	0.6814	Pb	4.2136
Ti	5.187	Nb	6.5328	Ti	3.8775
O	-4.5077	O	-4.6119	O	-3.0726
O _⊥	-1.5149	O _⊥	-1.3011	O _⊥	-2.5092

были фононные спектры BaTiO_3 в модели оболочек.

Мы вычислили также борновские эффективные заряды при $T = 0$ для BaTiO_3 , KNbO_3 и PbTiO_3 . Борновский заряд $\tilde{Z}_{\alpha\beta}^\kappa$ описывает величину дипольного момента, возникающего на данном ионе при сдвиге соответствующей подрешетки:

$$P_\alpha^\kappa = \tilde{Z}_{\alpha\beta}^\kappa u_\beta^\kappa. \quad (17)$$

С учетом формул (8) и (9) выражение для заряда Борна можно записать в виде

$$\tilde{Z}_{\alpha\beta}^\kappa = Z^\kappa + \sum_{\kappa'} Y^{\kappa'} A_{\kappa'\kappa}^{\alpha\beta}, \quad (18)$$

где матрица $A_{\kappa'\kappa}^{\alpha\beta}$ имеет вид

$$A = (T + Y C Z)^{-1}. \quad (19)$$

В табл. 4 приведены борновские эффективные заряды при $T = 0$ для BaTiO_3 , KNbO_3 и PbTiO_3 .

Отметим прежде всего, что вычисленные нами значения зарядов Борна для BaTiO_3 в модели, учитывающей анизотропию коэффициента k_2 на кислороде, очень мало отличаются от полученных ранее [25] в изотропной модели. Это еще раз подтверждает, что причина анизотропии эффективной поляризации ионов кислорода связана не с исходной анизотропией коэффициентов k_2 (т. е. затравочной поляризуемостью свободного иона кислорода), а с влиянием на него окружения. Укажем также, что существует хорошее качественное согласие вычисленных нами значений зарядов Борна с экспериментальными данными [29] и расчетами *ab initio* [28, 30].

Как отмечалось выше, увеличением коэффициента k_2 иона кислорода в направлении на центральный атом элементарной ячейки мы уменьшаем поляризуемость кислорода в данном направлении, и, соответственно, эффективные заряды на титане и кислороде. При малых k_2 ($T_C < T$) кубическая решетка кристалла неустойчива и частота мягкой оптической моды имеет мнимые значения. При увеличении k_2 квадрат частоты мягкой моды поднимается в

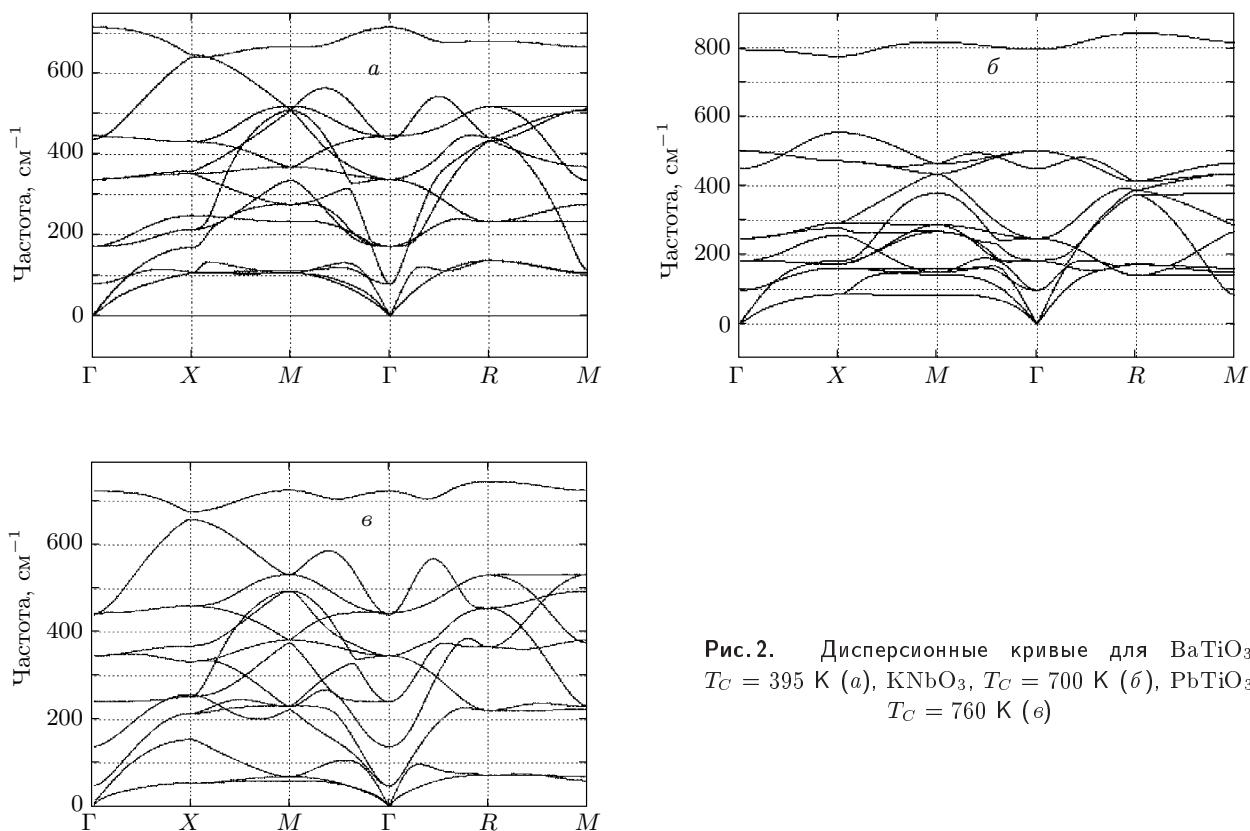


Рис. 2. Дисперсионные кривые для BaTiO_3 , $T_C = 395 \text{ K}$ (а), KNbO_3 , $T_C = 700 \text{ K}$ (б), PbTiO_3 , $T_C = 760 \text{ K}$ (в)

область положительных значений. Когда температура кристалла достигает значения T_C , кубическая решетка становится устойчивой, частота мягкой моды становится положительной во всей зоне Бриллюэна. Мы воспользовались этим приемом, чтобы вычислить фононные частоты при температурах, отвечающих областям стабильности кубической фазы. Значение параметра k_2 выбиралось таким образом, чтобы частота вычисленной нами мягкой моды при $q = 0$ совпадала с экспериментальными данными [31, 32]. При этом изменялось лишь значение k_2 , связанное с направлением вдоль цепочек. Коэффициенты k_2 для большинства остальных ионов не менялись при изменении температуры. Следует отметить, что при подгонке данных для соединения PbTiO_3 пришлось изменять значение параметра k_2 не только для иона кислорода, но и для иона Pb. Помимо значения частоты мягкой моды при $q = 0$ при подгонке параметра k_2 использовались и экспериментальные данные по неупругому рассеянию нейтронов [10, 33, 34], поскольку изменение параметра k_2 приводит не только к изменению частоты мягкой моды при $q = 0$, но и к небольшому изменению дисперсии этой моды. Значения параметра k_2 для рассмотренных соединений

при $T = T_C$ равны соответственно 41.4 для BaTiO_3 , 72 для KNbO_3 , 105 (Pb), 75 (O) для PbTiO_3 . На рис. 2 приведены дисперсионные кривые при температуре слегка выше точки фазового перехода из параэлектрического в сегнетоэлектрическое состояние ($T_C = 395 \text{ K}$ для BaTiO_3 , $T_C = 700 \text{ K}$ для KNbO_3 , $T_C = 760 \text{ K}$ для PbTiO_3). Следует отметить, что квазидиодмерные особенности фононных спектров для BaTiO_3 , и KNbO_3 , обсуждавшиеся нами ранее для $T = 0$, сохраняются и в стабильной кубической фазе. Были вычислены фононные спектры рассмотренных перовскитов в кубической фазе и для других температур $T \gtrsim T_C$, которые были использованы при расчете диффузного рассеяния рентгеновских лучей.

Знание фононных спектров позволяет вычислить парную корреляционную функцию смещений атомов при совпадающих временах:

$$M_{lk}^{\alpha\beta} = \langle u_\alpha(0, 0) u_\beta(\mathbf{r}(lk), 0) \rangle. \quad (20)$$

Для анализа этой функции можно ввести скалярную величину:

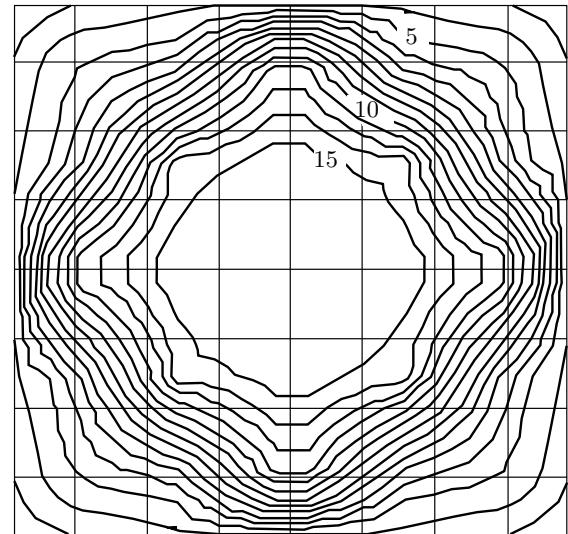
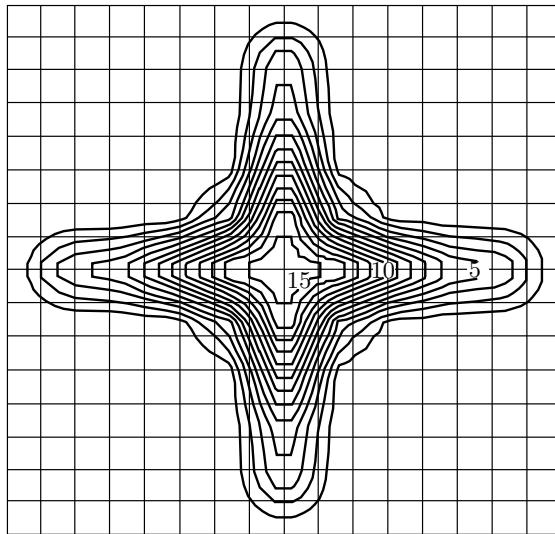


Рис. 3. Парная корреляционная функция $B(\mathbf{r})$ для пар атомов Ti–Ti (а) и Ba–Ba (б) в BaTiO₃. Пересечения линий координатной сетки соответствуют положениям атомов титана (а) и бария (б). Цифрами на графике указаны величины функции $B(\mathbf{r})$

$$B(\mathbf{r}(l\kappa)) = \frac{1}{r(l\kappa)^2} \sum_{\alpha, \beta} r_\alpha(l\kappa) M_{l\kappa}^{\alpha\beta} r_\beta(l\kappa). \quad (21)$$

Расчеты функций $M_{l\kappa}^{\alpha\beta}$ и $B(\mathbf{r}(l\kappa))$ легко выполнить с помощью формулы (6). На рис. 3 показаны контурные графики постоянных значений функции $B(\mathbf{r})$ для пар Ti–Ti и Ba–Ba в BaTiO₃. На рис. 3а видно, что корреляции для пары Ti–Ti особенно сильны для атомов, расположенных вдоль кристаллографических осей. Очень похожим образом выглядят графики для корреляций смещений атомов в KNbO₃. Этот факт есть прямое свидетельство наличия квазиодномерных фононов в BaTiO₃ и KNbO₃ и сильных корреляций смещений ионов в цепочках Ti(Nb)–O–Ti(Nb)–O. Парная корреляционная функция смещений для ионов бария не содержит никаких особенностей и имеет стандартный вид как для систем с квазизотропным фононным спектром. В PbTiO₃ функция $B(\mathbf{r})$ для всех пар ионов не имеет каких-либо выраженных максимумов вдоль осей и убывает при удалении от центра координат почти сферически-симметрично практически так же, как и для пары Ba–Ba в BaTiO₃, что является прямым следствием уже обсуждавшихся ранее свойств мягкой оптической моды в PbTiO₃. Соответствующее поведение парных корреляционных функций смещения, как мы убедимся ниже, приводит к особенностям диффузного рассеяния рентгеновских лучей и ряда других физических свойств первоскитных сегнетоэлектриков.

3. ДИФФУЗНОЕ РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Однофононный вклад в интенсивность диффузного рассеяния рентгеновских лучей в кристалле в гармоническом приближении может быть записан в следующем виде [35]:

$$\begin{aligned} S(\mathbf{q}) = & \sum_{l\kappa, l'\kappa'} J_{l\kappa} J_{l'\kappa'} \times \\ & \times \exp \{-M_{l\kappa}(\mathbf{q})\} \exp \{-M_{l'\kappa'}(\mathbf{q})\} \times \\ & \times \exp \{-iq[\mathbf{r}(l\kappa) - \mathbf{r}(l'\kappa')]\} M_{l\kappa, l'\kappa'}^{\alpha\beta} q_\alpha q_\beta. \end{aligned} \quad (22)$$

Здесь $J_{l\kappa}$ — амплитуда рассеяния рентгеновских лучей на ионе с координатой $\mathbf{r}(l\kappa)$, $\exp(-M_{l\kappa}(\mathbf{q}))$ — фактор Дебая–Валлера,

$$M_{l\kappa}(\mathbf{q}) = \frac{1}{2} \langle (\mathbf{u}_{l\kappa} \cdot \mathbf{q})^2 \rangle. \quad (23)$$

Формула (22) показывает, что диффузное рассеяние рентгеновских лучей определяется парными корреляционными функциями всех ионов кристалла. Рассмотрим подробнее диффузное рассеяние в KNbO₃, где рассеянием на ионах калия и кислорода можно пренебречь из-за малости амплитуд рассеяния на этих ионах по сравнению с амплитудой рассеяния на ниобии. В этом случае выражение (22) для интенсивности рассеяния упрощается и принимает вид

$$S(\mathbf{q}) = N e^{-2M(\mathbf{q})} \sum_l e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}(l\kappa)} M_{l\kappa}^{\alpha\beta} q_\alpha q_\beta, \quad (24)$$

где $\mathbf{r}(l)$ — расстояния между ионами Nb.

Расчеты показывают, что при учете всех фононных мод, а не только одной мягкой моды как в модели Хюллера [5, 6], парная корреляционная функция может быть представлена в виде

$$M_l^{xx} = f(\mathbf{r}(l)) \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 0 & \\ & & 0 \end{pmatrix} \quad (25)$$

при условии, что $\mathbf{r}(l) = (0, 0, na)$, где a — расстояние между ближайшими ионами Nb. Аналогичным образом эта функция может быть представлена для $\mathbf{r}(l) = (0, na, 0)$ и $\mathbf{r}(l) = (na, 0, 0)$. Подобная зависимость $M_l^{\alpha\beta}$ от координаты \mathbf{r} приводит к существованию в выражении для интенсивности трех независимых сумм вдоль кристаллографических осей:

$$Ne^{-2M(q_x)} \sum_n e^{-iq_x na} M(na) q_x^2. \quad (26)$$

Как следует из выражения (26), для всех векторов обратной решетки $q_x = 2\pi n/a$ существует максимум, не зависящий от компонент вектора q_y и q_z . Это означает существование плоскостей в интенсивности диффузного рассеяния, перпендикулярных осям x . Аналогичным образом возникают плоскости рассеяния, перпендикулярные осям y и z .

На рис. 4 показаны расчеты диффузного рассеяния в KNbO_3 и PbTiO_3 . На рис. 4a для KNbO_3 хорошо видны двумерные плоскости рассеяния, дающие в плоскости графика линии, проходящие через брэгговские пики. В PbTiO_3 эти плоскости не наблюдаются, так же как и не наблюдаются выраженные корреляции смещений атомов вдоль кристаллографических осей (функция $B(\mathbf{r})$). Отметим, что в PbTiO_3 следует учитывать рассеяние на титане и на свинце и при этом рассеяние на обоих атомах дает качественно одинаковую картину рефлексов. Для количественного сравнения экспериментальных и расчетных данных необходимо учитывать вклад не только акустических мод, но и оптических, а особенно, мягкой моды. Данное обстоятельство не учитывалось в работе [15]. Были рассчитаны также интенсивности рассеяния в BaTiO_3 , которые качественно совпадали с аналогичными в KNbO_3 , только интенсивность аномальных плоскостей рассеяния в BaTiO_3 заметно ниже, что отмечалось в работе [8]. Мы учитывали при этом, что в BaTiO_3 больший вклад в $S(\mathbf{q})$ дает рассеяние на атомах Ba, участвующих в акустических колебаниях.

Была рассчитана форма брэгговского пика 004 в плоскости (010). Вид пика довольно хорошо согласуется с экспериментальными данными и расчетами,

проведенными в работе [8] в рамках модели Хюллера. Вычисленная температурная зависимость пика также довольно хорошо согласуется с экспериментальными данными. Здесь эти рисунки не приводятся, поскольку они мало отличаются от имеющихся в статье [8].

Проведенный анализ динамики решетки и парных корреляционных функций смещений в первовскитах BaTiO_3 , KNbO_3 и PbTiO_3 показывает, что наличие сильной анизотропии мягкой моды в BaTiO_3 и KNbO_3 приводит к появлению аномальных плоскостей при диффузном рассеянии рентгеновских лучей. Отсутствие такой анизотропии мягкой моды в спектрах для PbTiO_3 приводит к отсутствию в нем аномальных плоскостей диффузного рассеяния. Существенно, что этот результат был получен в модели поляризуемых оболочек, в которой, в отличие от модели Хюллера, учитывались все моды колебаний кристалла, а не только мягкая оптическая мода. Таким образом, без привлечения восьмиузельной модели и дополнительного статического упорядочения атомов можно объяснить вид диффузного рентгеновского рассеяния в BaTiO_3 , KNbO_3 и PbTiO_3 . В рамках динамического подхода с анизотропной мягкой модой можно объяснить и результаты экспериментов EXAFS и ЯМР.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе была рассчитана динамика решетки первовскитных кристаллов в квазигармоническом приближении, в котором отсутствует затухание фононных возбуждений. Как показывают экспериментальные данные, мягкая фононная мода в BaTiO_3 и KNbO_3 является сильно затухающей. Это затухание существенно меньше в PbTiO_3 . Кроме того, во всех этих соединениях вблизи фазового перехода в сегнетоэлектрическое состояние возникает центральная линия неупругого рассеяния. Для описания всех этих эффектов необходимо построение последовательной ангармонической теории динамики решетки сегнетоэлектрических кристаллов. До настоящего времени эта задача не решена. Эффекты затухания вряд ли изменят полученные в нашей работе результаты о природе аномального диффузного рассеяния рентгеновских лучей. Дело в том, что сильно затухают именно анизотропные квазиодномерные фононы, следовательно, затухание тоже является анизотропным. Это означает, что при расчете парной корреляционной функции смещений должна использоваться

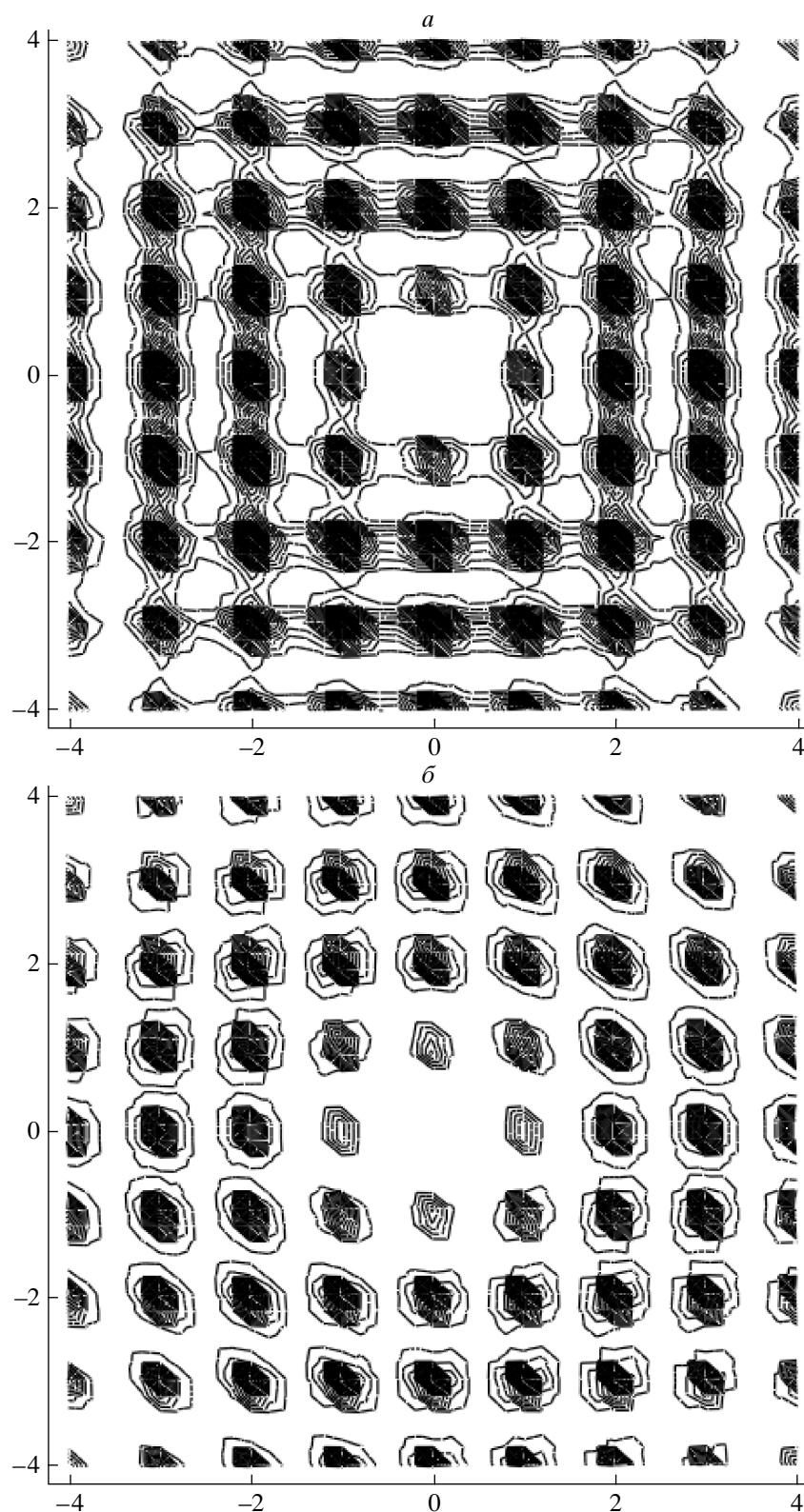


Рис. 4. Контурный график диффузного рассеяния рентгеновских лучей на KNbO_3 в плоскости (010) при $T = 750$ К (вклад от рассеяния на Nb) (а) и на PbTiO_3 в плоскости (010) при $T = 780$ К (б)

точная спектральная плотность одночастичной фононной функции Грина. Поскольку функция смещений вычисляется как интеграл по всему спектру, анизотропия этой функции тоже сохранится. Возможно лишь некоторое количественное изменение результатов.

Авторы выражают искреннюю благодарность В. Л. Гинзбургу за поддержку работы и О. Е. Квятковскому за полезные дискуссии.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and Application of Ferroelectric and Related Materials*, Clarendon Press, Oxford (1977).
2. *Ferroelectrics and Related Materials*, ed. by G. A. Smolenski, Gordon and Breach (1984).
3. R. Comes, M. Lambert, and A. Guinier, Sol. St. Comm. **6**, 715 (1968).
4. R. Comes, M. Lambert, and A. Guinier, Acta Cryst. A **26**, 244 (1970).
5. A. Huller, Z. Phys. **220**, 145 (1969).
6. A. Huller, Sol. St. Comm. **7**, 589 (1969).
7. B. E. Warren, *X-Ray Diffraction*, Dover, New York (1969).
8. M. Holma, N. Takesue, and H. Chen, Ferroelectrics **164**, 237 (1995).
9. N. Takesue, M. Maglione, and H. Chen, Phys. Rev. B **51**, 6696 (1995).
10. J. Harada, J. D. Axe, and G. Shirane, Phys. Rev. B **4**, 155 (1971).
11. B. Ravel, E. A. Stern, R. I. Vedrinsky et al., Ferroelectrics **206–207**, 407 (1998).
12. M. I. Bell, K. H. Kim, and W. T. Elam, Ferroelectrics **120**, 103 (1991).
13. N. Sicron, B. Ravel, Y. Yacoby et al., Phys. Rev. B **50**, 13168 (1994).
14. B. Zalar, V. V. Lagute, and R. Blinc, Phys. Rev. Lett. **90**, 037601 (2003).
15. B. D. Chapman, E. A. Stern, S.-W. Han et al., Phys. Rev. B **71**, 020102(R) (2005).
16. О. Е. Квятковский, ФТТ **43**, 1345 (2001).
17. О. Е. Квятковский, Е. Г. Максимов, УФН **154**, 3 (1998).
18. Е. Г. Максимов, В. И. Зиненко, Н. Е. Замкова, УФН **174**, 1145 (2004).
19. R. J. Glauber, Phys. Rev. **98**, 1692 (1955).
20. R. A. Cowley, Phys. Rev. **134**, A981 (1964).
21. H. Bilz, G. Benedek, and A. Bussman-Holder, Phys. Rev. B **35**, 4840 (1987).
22. D. Khatib, R. Migoni, G. E. Kugel et al., J. Phys.: Condens. Matter **1**, 9811 (1989).
23. M. Sepliarsky, M. Stachiotti, and R. Migoni, Phys. Rev. B **56**, 566 (1997).
24. S. Tinte, M. G. Stachiotti et al., J. Phys.: Condens. Matter **11**, 9679 (1999).
25. E. G. Maksimov, N. L. Matsko, S. V. Ebert et al., Ferroelectrics **354**, 19 (2007).
26. <http://ivec.org/GULP/>.
27. R. Yu and H. Krakauer, Phys. Rev. Lett. **74**, 4067 (1995).
28. P. Ghozes, E. Cockayne, U. W. Waghmare et al., Phys. Rev. B **60**, 836 (1999).
29. J. D. Axe, Phys. Rev. **157**, 429 (1967).
30. W. Zhong, R. D. King-Smith, and D. Vanderbilt, Phys. Rev. Lett. **72**, 3618 (1994).
31. Y. Luspin, J. L. Servoin, and F. Gervais, J. Phys. C: Sol. St. Phys. **13**, 3761 (1980).
32. M. D. Fontana, G. Metrat, J. Servoin et al., J. Phys. C: Sol. St. Phys. **16**, 483 (1984).
33. M. Holma and H. Chen, J. Phys. Chem. Sol. **57**, 1449 (1996).
34. G. Shirane, J. D. Axe, J. Harada et al., Phys. Rev. B **2**, 155 (1970).
35. М. А. Кривоглаз, *Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах*, Наукова думка, Киев (1984).
36. R. A. Cowley, Adv. Phys. **12**, 421 (1963).