

**СООБЩЕНИЯ  
ОБЪЕДИНЕННОГО  
ИНСТИТУТА  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА**

**P17-86-509**

**С.М.Балашов\*, Ю.Н.Веневцев\*, В.К.Федянин**

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА  
С НЕСКОЛЬКИМИ  
СЕГНЕТОАКТИВНЫМИ ПОДРЕШЕТКАМИ  
В ПРИБЛИЖЕНИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛЯ**

---

\* Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я.Карпова, Москва

**1986**

## ВВЕДЕНИЕ

Как известно /см., напр., /2,4/ /, при температурах, не слишком близких к температуре фазового перехода, приближение молекулярного поля /МП/ достаточно хорошо описывает ситуацию, имеющую место в различных сегнетоэлектриках. Простейшим применением приближения /МП/ является известная "одноионная" модель /ОМ/, в которой предполагается наличие ангармонических тепловых колебаний у атомов лишь одной из подрешеток кристалла /4/. Численные расчеты на основе /ОМ/ для  $\text{BaTiO}_3$  были проведены в /12/. При этом учитывались колебания атомов подрешетки Ti. В частности, в /12/ оценивалась степень ионности  $\alpha$ , и было получено значение  $\alpha \approx 0,25$ . Однако более поздние расчеты, проведенные другими методами, показали, что  $\alpha \approx 0,5$  /6,13/. Авторы /10/ на основе /ОМ/ получили  $\alpha \approx 0,5$  и константу Кюри - Вейса  $C_k = 1,1 \cdot 10^5$  К, однако температура Кюри при этом оказывается на порядок больше экспериментально наблюдаемой. С другой стороны, насколько нам известно, последовательного учета ангармонизма тепловых колебаний атомов остальных подрешеток в  $\text{BaTiO}_3$  в парафазе не проводилось, хотя его наличие в настоящее время не вызывает сомнений.

В данной работе рассмотрено влияние ангармонизма тепловых колебаний атомов всех подрешеток в кристаллах типа перовскита на сегнетоэлектрические свойства этих кристаллов. С учетом этих колебаний исследовано феноменологическое выражение для свободной энергии F кристалла, состоящего из нескольких подрешеток. Получены соответствующие формулы для  $C_k$  и температуры Кюри - Вейса  $T_0$ . Эти величины оценены на основе микроскопической модели в приближении /МП/ для  $\text{BaTiO}_3$ .

### 1. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ МНОГОПОДРЕШЕТОЧНОГО СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА В ПАРАФАЗЕ

Запишем свободную энергию многоподрешеточного сегнетоэлектрика в виде

$$F = \frac{1}{2} a_{ij} P_i P_j + \frac{1}{4} b_i P_i^4 + \frac{1}{6} c_i P_i^6 - P_i E_i, \quad /1/$$

Объединенный институт  
ядерных исследований  
БИНЕ. ПИИ. ИТФКА

где  $P_i$  - спонтанная поляризация  $i$ -й подрешетки, направленная вдоль оси  $z$  /в данной работе мы будем рассматривать только переходы парафаза - тетрагональная сегнетофаза/. Микроскопический смысл  $P_i$  мы обсудим в следующем параграфе.  $E_i$  - напряженность внешнего поля, действующего на  $i$ -ю подрешетку,  $n$  - число подрешеток. Здесь, как и всюду далее, кроме специально оговоренных случаев, по повторяющимся индексам подразумевается суммирование от 1 до  $n$ . Выражение для свободной энергии /1/ является обобщением известной теории Ландау на случай нескольких подрешеток. Так, при  $n = 1$  /1/ переходит в обычное выражение для свободной энергии сегнетоэлектрика /1/. При  $n = 2$  и  $a_{11} = a_{22}$  /1/ переходит в свободную энергию модели Киттеля антисегнетоэлектричества /см., напр., /2/, подробно рассмотренную в /3/. Макроскопическая спонтанная поляризация  $P$  определяется выражением

$$P = \sum_{i=1}^n P_i. \quad /2/$$

Значения  $P_i$  определим из системы

$$\frac{\partial F}{\partial P_i} = a_{ij} P_j + b_i P_i^3 + c_i P_i^5 - E_i = 0. \quad /3/$$

Решения /3/ будут соответствовать минимуму свободной энергии при  $E_i = 0$ , если матрица  $\hat{\phi}'$  с элементами

$$\phi'_{ij} = a_{ij} + 3b_i P_i^2 \delta_{ij} + 5c_i P_i^4 \delta_{ij},$$

где  $\delta_{ij}$  - символ Кронеккера, - положительно определена, т.е. парафаза стабильна тогда и только тогда, когда матрица с элементами

$$\phi'_{ij} \Big|_{P_i=0} = \phi_{ij} = a_{ij} \quad (i, j = 1, \dots, n) \quad /4/$$

положительно определена.

В отличие от классической /0М/ /4/, для которой  $i, j = 1$  /напомним, что в рамках этой модели гармоническая подрешетка не испытывает фазового перехода/, в данной модели атомы, совершающие гармонические колебания, могут иметь  $P_i \neq 0$  при  $T > 0$ . Поясним сказанное простым примером. Пусть имеются две подрешетки, причем атомы одной из них колеблются гармонически /ее номер  $i = 2$ /. Как будет показано ниже, при этом  $b_2 = c_2 = 0$ , и  $a_{22}$  не зависит от температуры. В этом случае для спонтанных поляризаций подрешеток, решая /3/ при  $E_i = 0$ , получаем систему

$$P_2 = - \frac{a_{12}}{a_{22}} P_1. \quad /5/$$

$$\left( \frac{a_{11}a_{22} - a_{12}^2}{a_{22}} \right) P_1 + b_1 P_1^3 + c_1 P_1^5 = 0.$$

Если не учитывать связь  $P_2$  с  $P_1$  /т.е., если  $a_{12} = 0$ /, то в рамках /0М/ /4/  $P_2 = 0$ . В нашей же модели данная подрешетка участвует в фазовом переходе.

Рассмотрим вычисление диэлектрической восприимчивости  $\chi$ . По определению

$$\chi = \frac{\partial P}{\partial E} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial P_i}{\partial E} \quad (E_i = E). \quad /6/$$

Систему для определения  $\partial P_i / \partial E$  получим, дифференцируя /3/ по  $E$  при  $P_i = 0$  /напомним, что мы исследуем свойства сегнетоэлектрика лишь в парафазе/, в виде

$$\phi_{ij} \frac{\partial P_j}{\partial E} = 1 \quad (i = 1, \dots, n). \quad /7/$$

Решения /7/ запишем в виде

$$\frac{\partial P_j}{\partial E} = \frac{\theta_j}{\theta}, \quad /8/$$

где

$$\theta(T) = \det \|\phi_{ij}(T)\| \quad (i, j = 1, \dots, n), \quad /9/$$

а  $\theta_j$  получается из  $\theta$  заменой в правой части /9/  $j$ -го столбца столбцом, состоящим из единиц. Подставляя /8/ в /6/, получаем

$$\chi^{-1} = \theta (\sum \theta_i)^{-1}. \quad /10/$$

В принципе, для нарушения положительной определенности матрицы  $\|\phi_{ij}\|$  /т.е. для того, чтобы произошел фазовый переход/ достаточно, чтобы для некоторого  $k < n$  выполнялось условие

$$d_k = \det \|\phi_{ij}\| \leq 0, \quad T \leq T_c \quad (i, j = 1, \dots, k), \quad /11/$$

где  $T_c$  - температура Кюри /или температура Кюри - Вейса  $T_0$  для переходов первого рода/. Однако при  $k < n$  такой фазовый переход не будет сегнетоэлектрическим. Действительно, при сегнетоэлектрическом фазовом переходе  $\chi^{-1} \rightarrow +0$  при  $T \rightarrow +T_c$ , следовательно, согласно /10/,

$$\theta \rightarrow +0, \quad T \rightarrow +T_c.$$

Сравнивая /11/ и /9/, получаем, что в точке фазового перехода

$$d_n(T_c) = \theta(T_c) = 0, \quad d_k(T_c) > 0 \quad (k = 1, \dots, n-1). \quad /12/$$

С помощью данного уравнения можно определить  $T_c$  по известным  $\phi_{ij}$ .

Как правило, в экспериментах измеряется не  $P_i$ , а  $P/\text{см.}$  /27/. Соответственно в приближении Ландау выражение для  $F$  записывается в виде

$$F = \frac{1}{2}a(T-T_c)P + \frac{B}{4}P^3 + \frac{C}{6}P^5 - PE = \frac{1}{2}AP + \frac{B}{4}P^3 + \frac{C}{6}P^5 - PE. \quad /13/$$

Уравнение состояния для /13/ записывается в виде

$$E = AP + BP^3 + CP^5. \quad /14/$$

С другой стороны, /3/ при  $i = 1$  дает /считаем, что все  $E_i = E$ , т.к. внешнее поле, как правило, не меняется на расстояниях порядка элементарной ячейки/

$$E = \phi_{1j}P_j + b_1P_1^3 + c_1P_1^5. \quad /15/$$

Подставляя /15/ в /3/, для остальных уравнений получаем

$$\phi_{ij}P_j + b_iP_i^3 + c_iP_i^5 = \phi_{1j}P_j + b_1P_1^3 + c_1P_1^5 \quad (i = 2, \dots, n). \quad /16/$$

Для решения /16/ представим  $P_i$  в виде ряда по  $P$

$$P_i = A_iP + B_iP^3 + G_iP^5 + \dots. \quad /17/$$

Данное представление возможно, т.к., как правило,  $P$  является малым параметром, и каждый член /17/ меньше предыдущего. Кроме того, суммируя /17/ по всем  $i$ , с учетом /2/, получаем дополнительные уравнения

$$\sum_{i=1}^n A_i = 1, \quad \sum_{i=1}^n B_i = 0, \quad \sum_{i=1}^n G_i = 0. \quad /18/$$

Подставляя /17/ в /16/ и приравнявая коэффициенты при одинаковых степенях  $P$  в обеих частях /16/, получаем, с учетом /18/, системы уравнений для определения  $A_i, B_i, G_i$ . Подставляя затем /17/ в /15/ и сравнивая /15/ и /14/, получаем уравнения для определения  $A, B, C$  как функций всех  $A_i, B_i, G_i$ . Результаты данных операций представим в виде

$$A = a_{1j}A_j, \quad \sum_{j=1}^n A_j = 1, \quad /19/$$

$$(\phi_{ij} - \phi_{1j})A_j = 0 \quad (i = 2, \dots, n),$$

$$B = \phi_{1j}B_j + b_1A_1^3, \quad /20/$$

$$\sum_{j=1}^n B_j = 0,$$

$$(\phi_{ij} - \phi_{1j})B_j + \delta_{ik}b_kA_k^3 - b_1A_1^3 = 0 \quad (i = 2, \dots, n),$$

$$c = a_{1j}G_j + 3b_1A_1^2B_1 + C_1A_1^5,$$

$$\sum_{j=1}^n G_j = 0, \quad /21/$$

$$(\phi_{ij} - \phi_{1j})G_j + C_kA_k^5\delta_{ik} - c_1A_1^5 + 3b_kA_k^2B_k\delta_{ik} - 3b_1A_1^2B_1 = 0 \quad (i = 2, \dots, n).$$

Напомним, что по всем повторяющимся индексам подразумевается суммирование от 1 до  $n$ . Уравнения /19/ - /21/ служат для вычисления макроскопических параметров свободной энергии  $A, B, C$  на основе  $\|\phi_{ij}\|, b_i, c_i$ , которые, в свою очередь, могут быть вычислены с помощью какой-либо микроскопической модели.

## 2. МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ МНОГОПОДРЕШЕТОЧНОГО СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА В ПРИБЛИЖЕНИИ /МП/

Гамильтониан элементарной ячейки многоподрешеточного сегнетоэлектрика в приближении /МП/ может быть записан в виде /5/

$$H = \sum_{\gamma=1}^n \frac{\vec{P}_{\gamma}^2}{2m} + \sum_{\gamma=1}^n V_{\gamma}(\vec{X}_{\gamma}) - \frac{1}{2}V_{\gamma\gamma'}^{ij}\bar{X}_{\gamma}^i\bar{X}_{\gamma'}^j - X_{\gamma}^i(Z_{\gamma}E_{\gamma}^i + V_{\gamma\gamma'}^{ij}\bar{X}_{\gamma'}^j), \quad /22/$$

где  $E_{\gamma}^i$  -  $i$ -я декартова компонента напряженности локального поля в точке нахождения  $\gamma$ -го атома,  $\vec{P}_{\gamma}$  - импульс атома сорта  $\gamma$ ,  $m_{\gamma}$  - его масса,  $V_{\gamma}$  - эффективный одночастичный потенциал, зависящий от вектора смещения частицы  $\vec{X}_{\gamma} = (X_{\gamma}^1, X_{\gamma}^2, X_{\gamma}^3)$ ,  $\bar{X}_{\gamma}^i$  - среднее смещение атома сорта  $\gamma$  вдоль оси  $i$ ,  $V_{\gamma\gamma'}^{ij}$  - коэффициент парного взаимодействия подрешеток  $\gamma$  и  $\gamma'$ ,  $Z_{\gamma}$  - заряд атома сорта  $\gamma$ . Для определения свободной энергии многоподрешеточного сегнетоэлектрика воспользуемся известной формулой

$$F = -kT \ln Z, \quad Z = \int_{\Omega} \exp\{-\beta H\} d\Omega, \quad \beta = (kT)^{-1}, \quad /23/$$

где  $k$  - константа Больцмана,  $\Omega$  - фазовый объем системы, который в нашем случае занимает все пространство. Будем считать, что параметр

$$Q_{\gamma}^i = Z_{\gamma}E_{\gamma}^i + V_{\gamma\gamma'}^{ij}\bar{X}_{\gamma'}^j, \quad /24/$$

мал /при этом в члене  $Z_{\gamma}E_{\gamma}^i$  нет суммирования по индексу  $\gamma$ / по сравнению с  $kT$ . Тогда, используя разложение /23/ по /24/, представим /22/ в /23/. Для /0М/ эта процедура описана, например, в /4/. Опуская несложные, но довольно громоздкие математические выкладки, для кристаллов типа перовскита получаем, с учетом симметрии частных положений атомов, входящих в структуру  $ABX_3$ , выражение для части свободной энергии  $F_{\text{м}}$ , зависящей только от микроскопических переменных  $\vec{X}_{\gamma}$  /в дальнейшем именно эту часть мы будем обозначать буквой  $F$ /,

$$F = \frac{1}{2} V_{\gamma\gamma'}^{ij} \bar{X}_\gamma^i \bar{X}_{\gamma'}^j - \frac{1}{2} \beta S_\gamma^i (Q_\gamma^i)^2 + \frac{\beta^3}{24} A_{ij}^\gamma (Q_\gamma^i Q_\gamma^j)^2 + \frac{\beta^5}{6!} B_{ijk}^\gamma (Q_\gamma^i Q_\gamma^j Q_\gamma^k)^2, \quad /25/$$

$$A_{ij}^\gamma = 3S_i^\gamma S_j^\gamma - (3 - 2\delta_{ij}) S_{ij}^\gamma,$$

$$B_{ijk}^\gamma = 15(3 - 2\delta_{ij}) S_{ij}^\gamma S_k^\gamma - 30S_i^\gamma S_j^\gamma S_k^\gamma - [15\delta_{jk}(1 - \delta_{ij}) + \delta_{ij} \delta_{jk} + 15(1 - \delta_{ij})(1 - \delta_{ik})(1 - \delta_{jk})] S_{ijk}^\gamma,$$

$$S_i^\gamma = c_\gamma^{-1} \int (X_\gamma^i)^2 \exp\{-\beta V_\gamma\} d\vec{X}_\gamma,$$

$$S_{ij}^\gamma = c_\gamma^{-1} \int (X_\gamma^i X_\gamma^j)^2 \exp\{-\beta V_\gamma\} d\vec{X}_\gamma,$$

$$S_{ijk}^\gamma = c_\gamma^{-1} \int (X_\gamma^i X_\gamma^j X_\gamma^k)^2 \exp\{-\beta V_\gamma\} d\vec{X}_\gamma,$$

$$c_\gamma = \int \exp\{-\beta V_\gamma\} d\vec{X}_\gamma,$$

где интегрирование ведется по всему пространству.

В данном параграфе, имея в виду возможное применение результатов к различным фазовым переходам, имеющим место в кристаллах со структурой перовскита, мы учитываем колебания атомов и их средние смещения вдоль трех осей /т.е. индексы  $i, j = 1, 2, 3$  являются индексами декартовых компонент/. С каждой компонентой вектора среднего смещения связана компонента спонтанной поляризации

$$P_\gamma^i = \frac{Z_\gamma}{v} \bar{X}_\gamma^i. \quad /26/$$

Влияние электронной подсистемы можно учесть, беря в качестве  $Z_\gamma$  эффективные заряды, выбранные должным образом /6/.

В теории Ландау внешнее поле входит в выражение для свободной энергии только в виде  $P_\gamma^i E_\gamma^i$ , поэтому для приведения /25/ к виду, аналогичному /1/, оставим в /25/ внешнее поле только в виде вышеупомянутого произведения. При этом мы не можем просто пренебречь другими членами, содержащими поле в /25/, т.к., как будет видно ниже,  $\bar{X}_\gamma^i$  и  $E_\gamma^i$  одного порядка, и простой учет в /25/ более высоких чем первая степеней  $E_\gamma^i$  приведет к тому, что коэффициенты при  $(\bar{X}_\gamma^i)^4$  и  $(\bar{X}_\gamma^i)^6$  будут определены неправильно. Для того, чтобы учесть данное обстоятельство, продифференцируем /23/ по  $Z_\gamma E_\gamma^i$  с учетом /22/

$$\frac{\partial F}{\partial (Z_\gamma E_\gamma^i)} = -\bar{X}_\gamma^i. \quad /27/$$

Подставляя /25/ в /27/ и решая получающееся уравнение относительно  $Z_\gamma^i E_\gamma^i$  методом итераций /см. приложение 1/, получаем

$$E_\gamma^k = \sum_{\gamma'j} \left( \frac{\delta_{\gamma\gamma'} \delta_{kj}}{\beta S_k^\gamma} - V_{\gamma\gamma'}^{kj} \right) \frac{\bar{X}_{\gamma'}^j}{Z_\gamma} + \frac{\bar{X}_\gamma^k \beta^{-1}}{6Z_\gamma (S_k^\gamma)^2} \sum_j A_{kj}^\gamma \left( \frac{\bar{X}_\gamma^j}{S_j^\gamma} \right)^2 + \frac{\beta^{-1} \bar{X}_\gamma^k}{Z_\gamma (S_k^\gamma)^2} \sum_{jn} \left[ \frac{B_{kjn}}{5! (S_j^\gamma S_n^\gamma)^2} + \frac{1}{6(S_j^\gamma S_n^\gamma)^2} \left( \frac{A_{kj}^\gamma A_{kn}^\gamma}{6S_k^\gamma} + \frac{A_{kj}^\gamma A_{jn}^\gamma}{3S_j^\gamma} \right) \right] (\bar{X}_\gamma^j \bar{X}_\gamma^n)^2. \quad /28/$$

В данное выражение входит локальное поле  $E_\gamma^k$ , которое является суммой внешнего поля  $E$  и поля, создаваемого электронными компонентами спонтанных поляризаций подрешеток  $P_\gamma^e$  в тех точках, в которых находятся атомы. В матричной форме для  $E_\gamma^k$  можно записать уравнение

$$\vec{E}_e = \vec{E} + \hat{R} \vec{P}^e, \quad /29/$$

где

$$\vec{E}_e = \begin{pmatrix} E_1^k \\ E_2^k \\ \vdots \\ E_n^k \end{pmatrix}, \quad \vec{P}^e = \begin{pmatrix} P_1^e \\ P_2^e \\ \vdots \\ P_n^e \end{pmatrix}, \quad \vec{E} = \begin{pmatrix} E \\ E \\ \vdots \\ E \end{pmatrix}.$$

$\hat{R}$  - является матрицей лоренцевых поправок в кристаллах типа перовскита /7/. С другой стороны /7/,

$$\hat{X} \vec{P}^e = \vec{E} + \hat{R} \vec{P}^e, \quad /30/$$

где

$$\hat{X} = \begin{pmatrix} v\alpha_1^{-1}, & 0, & \dots, & 0 \\ 0, & v\alpha_2^{-1}, & 0, & \dots, & 0 \\ \vdots & & & & \vdots \\ 0, & \dots, & \dots, & \dots, & v\alpha_n^{-1} \end{pmatrix}, \quad \vec{P} = \begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ \vdots \\ P_n \end{pmatrix}$$

$\alpha_\gamma$  - электронные поляризуемости атомов, а  $P_i$  определяются из /26/ с учетом вышеупомянутой перенормировки зарядов. В формулах /29/, /30/ мы для простоты учли взаимодействие диполей лишь вдоль одной из осей четвертого порядка. Подставляя /30/ в /29/, для локального поля получаем

$$\vec{E}_e = (\hat{I} + \hat{R} \hat{X}^{-1}) \vec{E}_e + \hat{R} \hat{X}^{-1} \hat{R} \vec{P} = \hat{r} \vec{E}_e + \hat{R} \hat{X}^{-1} \hat{R} \vec{P}. \quad /31/$$

Подставив /31/ в /28/, получаем с учетом /26/

$$E_{e\gamma}^k = \sum_{\gamma'j} \left[ \frac{\delta_{\gamma\gamma'} \delta_{kj}}{\beta S_k^\gamma} - V_{\gamma\gamma'}^{kj} - \frac{\delta_{kj} Z_{\gamma'} (\hat{R} \hat{X}^{-1} \hat{R})_{\gamma\gamma'}}{v} \right] \frac{\bar{X}_{\gamma'}^j}{Z_{\gamma'}} +$$

$$+ \frac{\bar{X}_\gamma^k \beta^{-1}}{6Z_\gamma (S_\gamma^k)^2 f_\gamma} \sum_j A_{kj}^\gamma \left(\frac{\bar{X}_\gamma^j}{S_\gamma^j}\right)^2 + \frac{\beta^{-1} \bar{X}_\gamma^k}{f_\gamma Z_\gamma (S_\gamma^k)^2} \sum_{jn} \left[ \frac{B_{kjn}^\gamma}{5!(S_\gamma^j S_\gamma^n)^2} + \right. \quad /32/$$

$$\left. + \frac{1}{6(S_\gamma^j S_\gamma^n)^2} \left( \frac{A_{kj}^\gamma A_{kn}^\gamma}{6S_\gamma^k} + \frac{A_{kj}^\gamma A_{jn}^\gamma}{3S_\gamma^j} \right) \right] (\bar{X}_\gamma^j \bar{X}_\gamma^n)^2,$$

$$(E_{e\gamma}^k = E_e),$$

где

$$f_\gamma = \sum_{\gamma'=1}^n \Gamma_{\gamma\gamma'}.$$

С другой стороны, обобщая /3/ на случай многокомпонентного параметра порядка, имеем

$$E_e = \phi_{\gamma\gamma'}^{kj} P_{\gamma'}^j + b_{kj}^\gamma P_\gamma^k (P_\gamma^j)^2 + c_{kjin}^\gamma P_\gamma^k (P_\gamma^j P_\gamma^n)^2, \quad /33/$$

где  $\gamma$  - индекс сорта атома, а  $k, j, n$  - индексы декартовых компонент. Сравнивая /33/ и /32/ с учетом /26/, получаем выражение для  $\phi_{\gamma\gamma'}^{kj}$ ,  $b_{kj}^\gamma$ ,  $c_{kjin}^\gamma$  как функций микроскопических переменных

$$\phi_{\gamma\gamma'}^{ij} = \left( \frac{\delta_{\gamma\gamma'} \delta_{ij}}{\beta S_\gamma^i} - W_{\gamma\gamma'}^{ij} \right) \frac{v}{Z_\gamma Z_{\gamma'} f_\gamma}, \quad /34/$$

где

$$W_{\gamma\gamma'}^{kj} = V_{\gamma\gamma'}^{kj} + \delta_{kj} Z_{\gamma'} v^{-1} (\hat{R} \hat{X}^{-1} \hat{R})_{\gamma\gamma'},$$

$$b_{ij}^\gamma = \frac{v^3 A_{ij}^\gamma}{6Z_\gamma^4 (S_\gamma^i S_\gamma^j)^2 \beta f_\gamma}. \quad /35/$$

$$c_{ijn}^\gamma = \frac{v^5}{5! Z_\gamma^6 \beta f_\gamma (S_\gamma^i S_\gamma^j S_\gamma^n)} \left[ B_{ijn}^\gamma + \frac{10}{3} \left( \frac{A_{ij}^\gamma A_{in}^\gamma}{S_\gamma^i} + \frac{2A_{ij}^\gamma A_{jn}^\gamma}{S_\gamma^j} \right) \right]. \quad /36/$$

Отметим, что при получении /34/ - /36/ не использовалось предположение о малости ангармонических членов одночастичного потенциала  $V_\gamma$ , поэтому полученные результаты могут быть использованы для анализа как слабоангармонических кристаллов, так и для кристаллов с сильным ангармонизмом.

Как правило /4/, в микроскопической теории сегнетоэлектриков эффективный одночастичный потенциал представляют в виде ряда по степеням  $\bar{X}_\gamma$ . Этот ряд можно записать в виде

$$V_\gamma(\bar{X}_\gamma) = V_\gamma^o(\bar{X}_\gamma) + V_\gamma^c(\bar{X}_\gamma), \quad /37/$$

где  $V_\gamma^o$  - гармоническая часть потенциала, а  $V_\gamma^c$  - его ангармоническая часть. Малость ангармонизма означает, что

$$\frac{V_\gamma^c}{kT} \ll 1 \quad (\gamma = 1, \dots, n). \quad /38/$$

При этом, как известно /см., напр., /4/ /,  $S_i^\gamma, S_{ij}^\gamma, S_{ijk}^\gamma$  представимы в виде ряда по  $T$ . Вычисление данных величин с учетом симметрии частных положений атомов кристаллов типа перовскита проведено в /8,9/. Там же обсуждается вопрос обрыва температурных рядов для различных кристаллов. Ограничиваясь в этом параграфе переходом парафаза - тетрагональная фаза, запишем результаты температурных разложений  $S_i^\gamma, S_{ii}^\gamma, S_{iii}^\gamma$  /8,9/ в таблицу. Из таблицы видно, что при разложении до второго порядка по /38/,  $c_i = 0$ , т.е., что  $c_i$  имеет более высокий порядок малости.

Таблица

Результаты разложения моментов функции распределения по /38/ для изотропного приближения и анизотропного приближения, используемого в /10/.  $\epsilon$  - формальный малый параметр, соответствующий степени разложения по /38/ /при использовании данных формул следует положить  $\epsilon = 1/$ .

	Изотропное приближение	Анизотропное приближение
Потенциальная энергия	$V = \frac{a}{2}(\chi_1^2 + \chi_2^2 + \chi_3^2) + b(\chi_1^2 + \chi_2^2 + \chi_3^2)^2$	$V = \frac{a_1}{2}\chi_1^2 + \frac{a_2}{2}\chi_2^2 + \frac{a_3}{2}\chi_3^2 + b_1(\chi_1^2 + \chi_2^2)^2 + b_3\chi_3^4$
$S_3$	$\frac{\beta^{-1}}{a} - \epsilon \frac{20b\beta^{-2}}{a^3} + \epsilon^2 \frac{960b^2\beta^{-3}}{a^5}$	$\frac{\beta^{-1}}{a_3} - \epsilon \frac{12b_3\beta^{-2}}{a_3^3} + \epsilon^2 \frac{384b_3^2\beta^{-3}}{a_3^5}$
$S_i = S_2$	$S_i = S_2 = S_3$	$\frac{\beta^{-1}}{a_1} - \epsilon \frac{16b_1\beta^{-2}}{a_1^3} + \epsilon^2 \frac{640b_1^2\beta^{-3}}{a_1^5}$
$S_{33}$	$\frac{3\beta^{-2}}{a^2} - \epsilon \frac{144b\beta^{-3}}{a^4} + \epsilon^2 \frac{9936b^2\beta^{-4}}{a^6}$	$\frac{3\beta^{-2}}{a_3^2} - \epsilon \frac{96b_3\beta^{-3}}{a_3^4} + \epsilon^2 \frac{4752b_3^2\beta^{-4}}{a_3^6}$
$S_{ii} = S_{22}$	$S_{ii} = S_{22} = S_{33}$	$\frac{3\beta^{-2}}{a_i^2} - \epsilon \frac{120b_i\beta^{-3}}{a_i^4} + \epsilon^2 \frac{7104b_i^2\beta^{-4}}{a_i^6}$
$S_{333}$	$\frac{15\beta^{-3}}{a^3} - \epsilon \frac{1260b\beta^{-4}}{a^5} + \epsilon^2 \frac{118800b^2\beta^{-5}}{a^7}$	$\frac{15\beta^{-3}}{a_3^3} - \epsilon \frac{900b_3\beta^{-4}}{a_3^5} + \epsilon^2 \frac{64080b_3^2\beta^{-5}}{a_3^7}$
$S_{iii} = S_{222}$	$S_{iii} = S_{222} = S_{333}$	$\frac{15\beta^{-3}}{a_i^3} - \epsilon \frac{1080b_i\beta^{-4}}{a_i^5} + \epsilon^2 \frac{89280b_i^2\beta^{-5}}{a_i^7}$

### 3. ТЕМПЕРАТУРА ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА, ЭФФЕКТИВНЫЕ ЗАРЯДЫ И КОНСТАНТА КЮРИ - ВЕЙСА $BaTiO_3$ В МОДЕЛИ МНОГОПЕРЕШЕТОЧНОГО СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА

Непосредственный анализ таблицы показывает, что для вычисления различных термодинамических характеристик достаточно знать коэффициента разложения  $V_\gamma$  в ряд по степеням отклонений. Величины этих коэффициентов можно оценить по данным дифракцион-

ных экспериментов. Для  $\text{BaTiO}_3$  в изотропном приближении эти коэффициенты приведены в /8,9/, а с учетом анизотропии они вычислялись в /10/. В данной работе мы будем пользоваться и тем и другим набором коэффициентов, что позволит сравнить результаты применения изотропного и анизотропного приближений. Прежде чем переходить к конкретным вычислениям, остановимся подробнее на определении константы Кюри - Вейсса  $C_k$ . По смыслу  $\chi^{-1}$ , определяемая /10/, должна совпадать с  $A$  /см. /19//. Доказательство этого равенства в общем случае весьма громоздко, но для  $n = 1, \dots, 4$  это легко проверить непосредственными вычислениями.

В теории Ландау  $A$  и  $C_k$  связаны соотношением /1/

$$A = \frac{4\pi}{C_k} (T - T_c) = \theta \left( \sum_{i=1}^n \theta_i \right)^{-1} \approx 4\pi \epsilon^{-1} \quad /39/$$

/см. /9/, /10//. Таким образом, в данном приближении

$$\frac{4\pi}{C_k} = \frac{d}{dT} \left[ \left( \sum_{i=1}^n \theta_i \right)^{-1} \right] \Big|_{T=T_c} = \left[ \left( \sum_{i=1}^n \theta_i \right)^{-1} \frac{d\theta}{dT} \right] \Big|_{T=T_c} + \left[ \theta \frac{d}{dT} \left[ \left( \sum_{i=1}^n \theta_i \right)^{-1} \right] \right] \Big|_{T=T_c} = \left[ \left( \sum_{i=1}^n \theta_i \right)^{-1} \frac{d\theta}{dT} \right] \Big|_{T=T_c}, \quad /40/$$

где мы использовали тот факт, что, согласно /12/,  $\theta(T_c) = 0$ . Для вычисления производной, входящей в /40/, примем, что от температуры зависят лишь диагональные элементы матрицы  $\phi$ , что является достаточно хорошим приближением /см. выше/. Тогда

$$\frac{d\theta}{dT} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left\{ \frac{\begin{vmatrix} \phi_{11}(T + \Delta T), \dots, \phi_{1n} \\ \vdots \\ \phi_{n1}, \dots, \phi_{nn}(T + \Delta T) \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} \phi_{11}, \dots, \phi_{1n} \\ \vdots \\ \phi_{n1}, \dots, \phi_{nn} \end{vmatrix}}{\Delta T} \right\},$$

где в скобках обозначены аргументы функций, зависящих от температуры. По определению

$$\phi_{ii}(T + \Delta T) \approx \phi_{ii}(T) + \Delta T \frac{d\phi_{ii}}{dT}. \quad /42/$$

Подставляя /42/ в /41/ и переходя к пределу, получаем

$$\frac{d\theta}{dT} = \sum_{i=1}^n \frac{d\phi_{ii}}{dT} M_i, \quad /43/$$

где  $M_i$  - определитель элемента  $\phi_{ii}$ . Подставив /43/ в /40/, получаем

$$C_k = \frac{1}{4\pi} \left[ \left( \sum_{i=1}^n \theta_i \right) \left( \sum_{i=1}^n \frac{d\phi_{ii}}{dT} M_i \right)^{-1} \right] \Big|_{T=T_c}. \quad /44/$$

Рассмотрим применение /12/, /44/ к  $\text{BaTiO}_3$ . Коэффициенты  $W_{\gamma\gamma'}^{ij}$  /см. /32// обычно представляют в виде /6,11/

$$W_{\gamma\gamma'}^{ij} = R_{\gamma\gamma'}^{ij} + M_{\gamma\gamma'}^{ij}, \quad /45/$$

где  $R_{\gamma\gamma'}^{ij}$  - короткодействующая часть потенциала парного взаимодействия  $M_{\gamma\gamma'}^{ij}$  - его далекодействующая часть. Для перехода парафаза - тетрагональная фаза  $i, j = 3$ . Обозначим

$$W_{\gamma\gamma'}^{33} = W_{\gamma\gamma'}, \quad R_{\gamma\gamma'}^{33} = R_{\gamma\gamma'}, \quad M_{\gamma\gamma'}^{33} = M_{\gamma\gamma'}.$$

Дальнодействующую часть потенциала парного взаимодействия можно записать в виде /11/

$$M_{\gamma\gamma'} = \alpha^2 K_{\gamma\gamma'}, \quad /46/$$

где  $\alpha$  - степень ионности зарядов  $\text{BaTiO}$ , т.е.  $Z_k = \alpha Z_k^i \cdot Z_k^i$  - ионный заряд атома. Значения  $K_{\gamma\gamma'}$ ,  $R_{\gamma\gamma'}$  были взяты из /11,15/, поляризуемости  $\alpha_i$  - из /6/. Коэффициенты разложения потенциальной энергии, как уже упоминалось, - из /8,10/. В элементарной ячейке  $\text{BaTiO}_3$  5 подрешеток, однако при рассматриваемом нами переходе подрешетки  $O_{II}$  и  $O_{III}$  в обозначениях /7/ эквивалентны, что позволяет уменьшить размерность  $\|\phi_{ij}\|$  до  $4 \times 4$ , сделав преобразование

$$\phi_{iO_{II}} + \phi_{iO_{III}} \rightarrow \phi_{iO}, \quad \phi_{O_{II}O_{III}} + \phi_{O_{II}O_{II}} \rightarrow \phi_{OO}.$$

Температура Кюри для кристалла, используемого в /10/,  $T_c \approx 390$  К. Непосредственный анализ показывает, что  $\theta$  из /12/ очень сильно зависит от  $\alpha$  /действительно, в /12/ входят члены  $\sim \alpha^8$ /. С другой стороны, согласно /6/,  $\alpha = 0,44-0,55$ . Если подставить данный интервал изменения  $\alpha$  в /12/, то температура  $T_c$ , определяемая этим уравнением, будет изменяться в очень широких пределах. Поэтому поступим следующим образом: подставим  $T_c = 390$  К в /12/ и будем решать его относительно  $\alpha$ . Численные расчеты дают  $\alpha = 0,466$  для анизотропного случая и  $\alpha = 0,438$  для изотропного. Видно, что полученные результаты достаточно хорошо согласуются с /6/.

Температурные зависимости  $d_k$  для обоих случаев приведены на рис.1. Как явствует из рисунка, на всем температурном интервале  $d_k > 0$  / $k = 1,2,3$ /.

Таким образом, согласно /12/, исследуемый переход действительно является сегнетоэлектрическим. Высокотемпературный "завал" объясняется учетом более высоких, чем линейный, членов разложения по  $(T - T_0)$ .

Если справедлива теория Ландау, то  $C_k$ , определяемая /44/, не зависит от температуры, и входящие в /44/ производные можно брать в любой точке. Таким образом, можно построить температур-

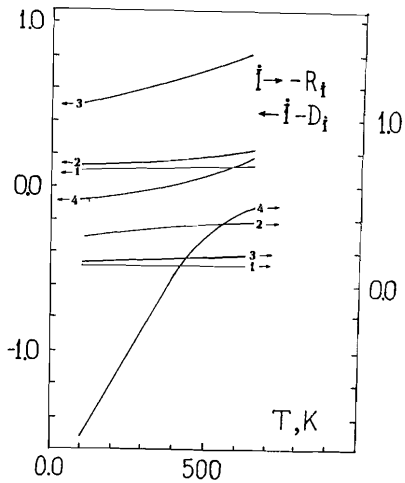
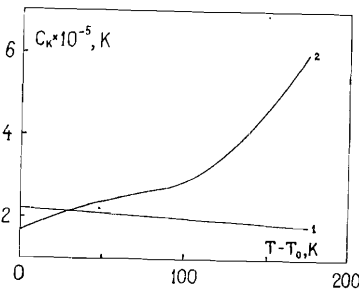


Рис.2. Температурная зависимость "константы" Кюри - Вейса /см. текст/ для изотропного /—2/ и анизотропного /—1/ случаев.

Рис.1. Температурные зависимости  $d_k$  /см. текст/.  $d_k = R_k \cdot 10^{n_k} / n_1 = 1, n_2 = 0, n_3 = 1, n_4 = 0$  / для изотропного приближения,  $d_k = D_k \cdot 10^{n_k} / n_1 = 1, n_2 = 1, n_3 = 1, n_4 = 1$  / для анизотропного приближения. Здесь у  $n_i$  /как и всюду в данной работе/ индекс  $i$ , соответствующий типу подрешетки, нумеруется следующим образом 1 - Ti, 2 - O<sub>I</sub>, 3 - O<sub>II</sub>, 4 - Ва.



ную зависимость  $C_k$ , беря в качестве  $T_0$  различные температуры, и по степени изменения  $C_k$  судить о границах применимости теории Ландау. Температурные зависимости  $C_k$  для изотропного и анизотропного случаев приведены на рис.2. Разница в ходе кривых объясняется учетом вышеупомянутых нелинейных членов /см. /8/ /. Видно, что в обоих случаях  $C_k$  достаточно сильно зависит от температуры, следовательно, теория Ландау справедлива лишь в узком температурном интервале  $[T_0, T_0 + 70 \text{ K}]$ , где  $C_k$  можно приближенно считать постоянной. Для анизотропного случая  $C_k(T_0) = 2,2 \cdot 10^5 \text{ K}$ , для изотропного -  $C_k(T_0) = 1,86 \cdot 10^5 \text{ K}$ , что достаточно хорошо согласуется с экспериментальным значением  $C_k = 1,73 \cdot 10^5 \text{ K}$  /14/.

На рис.3 представлены температурные зависимости  $\epsilon^{-1}$  для обоих случаев. При этом  $\epsilon$  определялась с помощью /39/ по известным формулам /см. /7/ /. Там же приведена экспериментальная зависимость  $\epsilon^{-1}$  от  $T$ , взятая из /14/ . На этом же графике представлены температурные зависимости

$$\epsilon_k^{-1} = \epsilon_{lin}^{-1} = \frac{(T - T_0)}{C_k} \quad /47/$$

для обоих случаев. Сравнивая  $\epsilon_k^{-1}$  и  $\epsilon_{lin}^{-1}$ , убеждаемся, что теория Ландау справедлива в интервале  $[T_0, T_0 + 100 \text{ K}]$ , что согласуется

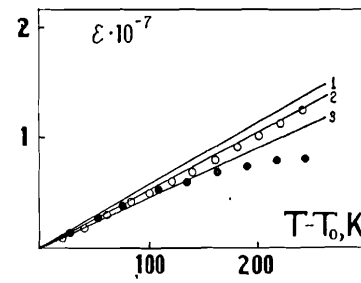


Рис.3. Температурная зависимость обратной диэлектрической проницаемости для изотропного /темные кружочки/ и анизотропного /светлые кружочки/ приближений. Прямые соответствуют температурной зависимости /47/, причем для /—1/  $C_k = 1,76 \cdot 10^5 \text{ K}^{1/4}$ , для /—2/  $C_k = 1,86 \cdot 10^5 \text{ K}$  /изотропное приближение/, для /—3/  $C_k = 2,2 \cdot 10^5 \text{ K}$  /анизотропное приближение/.

с /7/. Видно также, что имеется вполне удовлетворительное количественное согласие теории и эксперимента.

Таким образом, вышеприведенный последовательный учет колебаний всех ионов  $\text{BaTiO}_3$  в рамках рассмотренной многоподрешеточной модели позволяет улучшить согласование результатов, получаемых в рамках приближения /МП/, с экспериментом.

#### ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Для получения уравнения состояния воспользуемся /25/

$$\frac{\partial F}{\partial (Z_\gamma E_\gamma^j)} = -\bar{X}^j \quad /П.1/$$

Подставляя /25/ в /П.1/ и проводя дифференцирование, получаем

$$\begin{aligned} -\bar{X}_\gamma^k &= -\beta S_\gamma^k Q_\gamma^k + \frac{Q_\gamma^k \beta^3}{6} \sum_{j=1}^3 A_{kj}^\gamma (Q_\gamma^j)^2 + \\ &+ \frac{\beta^5 Q_\gamma^k}{5!} \sum_{j,n=1}^3 B_{kjn}^\gamma (Q_\gamma^j Q_\gamma^n)^2 \end{aligned} \quad /П.2/$$

В данном приложении по повторяющимся индексам, не указанным в знаках сумм, суммирование не производится. Перепишем /П.2/ в виде

$$\begin{aligned} Q_\gamma^k &= \frac{\bar{X}_\gamma^k}{\beta S_\gamma^k} + \frac{Q_\gamma^k \beta^3}{6 S_\gamma^k} \sum_{j=1}^3 A_{kj}^\gamma (Q_\gamma^j)^2 + \\ &+ \frac{\beta^4 Q_\gamma^k}{5! S_\gamma^k} \sum_{j,m=1}^3 B_{kjm}^\gamma (Q_\gamma^j Q_\gamma^m)^2 \end{aligned} \quad /П.3/$$

Будем решать /П.3/ методом итераций.



1-я итерация

$$Q_Y^k(1) = \frac{\bar{X}_Y^k}{\beta S_Y^k},$$

2-я итерация

$$Q_Y^k(2) = \frac{\bar{X}_Y^k}{\beta S_Y^k} \left( 1 + \frac{\beta^{-1}}{6 S_Y^k} \sum_{j=1}^3 A_{kj}^Y \left( \frac{\bar{X}_Y^j}{S_Y^j} \right)^2 \right),$$

3-я итерация

$$Q_Y^k(3) = \frac{\bar{X}_Y^k}{\beta S_Y^k} + \frac{\bar{X}_Y^k \beta^{-1}}{6 (S_Y^k)^2} \sum_{j=1}^3 A_{kj}^Y \left( \frac{\bar{X}_Y^j}{S_Y^j} \right)^2 + \frac{\beta^{-1} \bar{X}_Y^k}{(S_Y^k)^2} \sum_{j,n=1}^3 \left[ \frac{B_{kjn}^Y}{51 (S_Y^j S_Y^n)^2} + \frac{1}{6} \left( \frac{A_{kj}^Y A_{kn}^Y}{6 S_Y^j (S_Y^j S_Y^n)^2} + \frac{A_{kj}^Y A_{jn}^Y}{3 S_Y^j (S_Y^j S_Y^n)^2} \right) \right] \left( \frac{\bar{X}_Y^j \bar{X}_Y^n}{S_Y^j S_Y^n} \right)^2.$$

Продолжение итерационного процесса приведет к появлению более высоких степеней  $\bar{X}_Y^k$ , которые в теории Ландау, как правило, не учитываются. Подставляя /24/ в /П.4/, получаем

$$Z_Y E_Y^k = \frac{\bar{X}_Y^k}{\beta S_Y^k} - \sum_{Y'n} V_{YY'n}^{kn} X_{Y'n} + \frac{\bar{X}_Y^k \beta^{-1}}{6 (S_Y^k)^2} \sum_{j=1}^3 A_{kj}^Y \left( \frac{\bar{X}_Y^j}{S_Y^j} \right)^2 + \frac{\beta^{-1} \bar{X}_Y^k}{(S_Y^k)^2} \sum_{j,n=1}^3 \left[ \frac{B_{kjn}^Y}{51 (S_Y^j S_Y^n)^2} + \frac{1}{6 (S_Y^j S_Y^n)^2} \left( \frac{A_{kj}^Y A_{kn}^Y}{6 S_Y^j} + \frac{A_{kj}^Y A_{jn}^Y}{3 S_Y^j} \right) \right] \left( \frac{\bar{X}_Y^j \bar{X}_Y^n}{S_Y^j S_Y^n} \right)^2.$$

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. "Наука", М., 1976.
2. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. "Мир", М., 1981.
3. Okada K. J.Phys.Soc.Jpn. 1969, vol.27, pp.420-428.
4. Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. "Наука", М., 1973.
5. Балашов С.М., Веневцев Ю.Н., Федянин В.К. ОИЯИ, Р-17-84-56, Дубна, 1984.
6. Ахе J.D. Phys.Rev. 1967, vol.157, No.2, pp.429-435.
7. Йона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. "Мир", М., 1965.

8. Балашов С.М., Веневцев Ю.Н., Федянин В.К. ОИЯИ, Р17-85-515, Дубна, 1985.
9. Balashov S.M., Venevtsev Yu.N., Fedyanin V.K. Solid State Commun. 1985, vol.53, No.6, pp.555-557.
10. Tanaka M., Shiozaki Y., Sawaguchi E. J.Phys.Soc.Jpn. 1979, vol.47, No.5, pp.1588-1594.
11. Kinase W., Ishibashi Y., Matsuura K. J.Phys.Soc.Jpn. 1964, vol.19, No.3, pp.264-268.
12. Slater J.C. Phys.Rev. 1950, vol.78, No.6, pp.748-761.
13. Висков А.С., Веневцев Ю.Н. ФТТ, 1966, т.8, №2, с.416-423.
14. Merz W.J. Phys.Rev. 1953, vol.91, No.3, pp.513-517.
15. Ishibashi Y., Takagi Y. J.Phys.Soc.Jpn. 1971, vol.31, No.6, pp.1712-1718.

Рукопись поступила в издательский отдел  
21 июля 1986 года.