

**СООБЩЕНИЯ  
ОБЪЕДИНЕННОГО  
ИНСТИТУТА  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА**

P17-87-41

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

**СВОЙСТВА  
МНОГОПОДРЕШЕТОЧНОГО СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА  
В СЕГНЕТОФАЗЕ НА ПРИМЕРЕ  $\text{BaTiO}_3$**

---

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

**1987**

Как известно<sup>/1/</sup>, вдали от фазового перехода свойства сегнетоэлектрика достаточно хорошо описываются приближением молекулярного поля. При переходе от микроскопических параметров к измеряемой в экспериментах макроскопической спонтанной поляризации данное приближение соответствует теории Ландау. Качественно верную картину при этом дает известная одноионная модель, в которой предполагается наличие ангармонизма тепловых колебаний у одного иона в элементарной ячейке<sup>/2/</sup>.

В настоящее время не вызывает сомнения наличие ангармонизма колебаний у нескольких атомов в элементарной ячейке кристалла типа перовскита<sup>/3,4/</sup>. Дифракционные эксперименты позволяют определить параметры эффективных одночастичных потенциалов всех атомов, входящих в элементарную ячейку. Вопросы влияния параметров потенциалов всех атомов BaTiO<sub>3</sub> на его сегнетоэлектрические свойства в парафазе обсуждались в<sup>/5,6,7/</sup>. В данной работе мы остановимся на учете ангармонизма тепловых колебаний различных атомов при анализе таких величин, как среднее смещение различных атомов и поляризация в сегнетофазе.

## 1. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ МНОГОПОДРЕШЕТОЧНОГО СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА В ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ СЕГНЕТОФАЗЕ

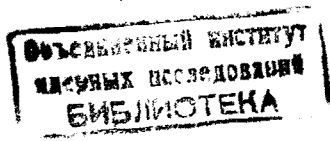
Для сегнетоэлектрика с произвольным количеством подрешеток свободная энергия элементарной ячейки может быть записана в виде<sup>/7/</sup>

$$F = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n a_{ij} P_i P_j + \frac{1}{4} \sum_{i=1}^n b_i P_i^4 + \frac{1}{6} \sum_{i=1}^n c_i P_i^6 - E \sum_{i=1}^n P_i, \quad (1)$$

где  $n$  — число подрешеток в элементарной ячейке,  $P_i$  — спонтанная поляризация  $i$ -й подрешетки. В данной работе мы будем исследовать переход парафазы — тетрагональная сегнетофаза, поэтому будем считать, что все  $P_i$  направлены вдоль одной из осей 4-го порядка. Поляризация  $P_i$  связана со средним смещением атома из положения равновесия, занимаемого им в парафазе  $X_i$  соотношением

$$P_i = \frac{Z_i X_i}{V_c}, \quad (2)$$

где  $Z_i$  и  $V_c$  — эффективный заряд атома и объем элементарной ячейки соответственно. Мы будем полагать, что смещения атомов  $X_i$  малы



по сравнению с межатомными расстояниями, то есть  $P_i$  являются малыми параметрами.

В диэлектрических экспериментах измеряются, как правило, не коэффициенты (1) при  $P_i$  а коэффициенты разложения  $F$  в ряд по степеням спонтанной поляризации  $P$

$$F = \frac{1}{2} AP^2 + \frac{1}{4} BP^4 + \frac{1}{6} CP^6 - PE, \quad P = \sum_{i=1}^n P_i. \quad (3)$$

Потенциальная энергия элементарной ячейки кристалла типа перовскита  $U$  может быть записана в виде суммы энергий независимых ангармонических осцилляторов, симметрия которых соответствует симметрии частных положений соответствующих атомов. В сегнетоэлектрической фазе в приближении молекулярного поля к этой энергии добавляется энергия парного взаимодействия различных атомов (см., например, <sup>1,5/</sup>). Связь между параметрами (1) и микроскопическими параметрами  $U$  для данной модели получена в <sup>5/</sup>. Для слабоангармонического кристалла типа перовскита коэффициенты (1) представлены в виде рядов <sup>6/</sup>

$$a_{ij} = a_{ij}^0 + a_{ij}^1 T - a_{ij}^2 T^2, \quad b_i = b_i^0 - b_i^1 T, \quad c_i = 0, \quad (4)$$

где коэффициенты при температуре  $T$  являются функциями параметров  $U$ , а их вид определяется симметрией частных положений атомов. Конкретный вид этих коэффициентов см. в <sup>8/</sup>. При получении (4) было использовано разложение  $F$  в ряд по степеням ангармонической части потенциальной энергии до второго порядка малости. Как показано в <sup>8/</sup>, этого вполне достаточно для того, чтобы описать свойства  $\text{BaTiO}_3$  в тетрагональной фазе.

При исследовании сегнетофазы в (1) можно перейти от  $P_i$  к более удобным переменным,

$$P_1, P_2, \dots, P_n \longrightarrow P_1, \quad a_i = \frac{P_i}{P_1} \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (5)$$

Число новых переменных при этом естественно равно  $n$ , так как  $a_1 = 1$ . Величины  $a_i$  в общем случае уже не являются малыми параметрами, так как представляют отношение двух величин одного порядка. Подставляя (5) в (1), получаем

$$F = \frac{1}{2} P_1^2 \sum_{i,j=1}^n a_{ij} a_i a_j + \frac{1}{4} P_1^4 \sum_{i=1}^n b_i a_i^4 + \frac{1}{6} P_1^6 \sum_{i=1}^n c_i a_i^6 - EP_1 \sum_{i=1}^n d_i. \quad (6)$$

В нулевом поле систему уравнений состояния получаем, дифференцируя (6) по  $P_1$  и  $a_i$ ,

$$\sum_{i,j=1}^n a_{ij} a_i a_j + P_1^2 \sum_{i=1}^n b_i P_1^4 + P_1^4 \sum_{i=1}^n c_i a_i^6 = 0, \quad (7)$$

$$\sum_{j=1}^n a_{ij} a_j + P_1^2 b_i a_i^3 + P_1^4 c_i a_i^5 = 0. \quad (8)$$

Отметим, что в парафазе (то есть при  $P_i = 0$ ) (7) не имеет нетривиальных решений относительно  $a_i$ . Данное свойство отражает тот факт, что замена переменных (5) справедлива только при  $P_1 \neq 0$ . Действительно, согласно <sup>5/</sup> в парафазе матрица  $\|a_{ij}\|$  положительно определена, поэтому при  $P_1 = 0$  (7) не имеет нетривиальных решений. Уравнение (6) может быть использовано для вычисления спонтанных поляризаций подрешеток и связанных с ними средних смещений атомов.

По определению

$$P = \sum_{i=1}^n P_i = P_1 \sum_{i=1}^n a_i. \quad (9)$$

Следовательно,

$$P_1 = P \left( \sum_{i=1}^n a_i \right)^{-1}. \quad (10)$$

Подставляя (10) в (6) и сравнивая получившийся результат с (3), получаем

$$A = \sum_{i,j=1}^n a_{ij} a_i a_j \left( \sum_{i=1}^n a_i \right)^{-2}, \quad (11)$$

$$B = \sum_{i=1}^n b_i a_i^4 \left( \sum_{i=1}^n a_i \right)^{-4}, \quad (12)$$

$$C = \sum_{i=1}^n c_i a_i^6 \left( \sum_{i=1}^n a_i \right)^{-6}. \quad (13)$$

### 3. СРЕДНЕЕ СМЕЩЕНИЕ И СПОНТАННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ $\text{BaTiO}_3$

Как уже упоминалось, коэффициенты (4) зависят от параметров эффективных одночастичных потенциалов атомов. Данные параметры вычислялись в ряде работ <sup>4,8/</sup> как без учета анизотропии тепловых колебаний атомов (изотропное приближение) кислорода <sup>8/</sup>, так и с учетом этой анизотропии (анизотропное приближение) <sup>4/</sup>.

Для дальнейших вычислений необходимо знать численные значения коэффициентов (4). Они, в свою очередь, зависят от ряда параметров (эффективные заряды атомов, константы парного потенциала взаимодействия и т.д.). Численные значения всех необходимых параметров приведены в <sup>6/</sup>.

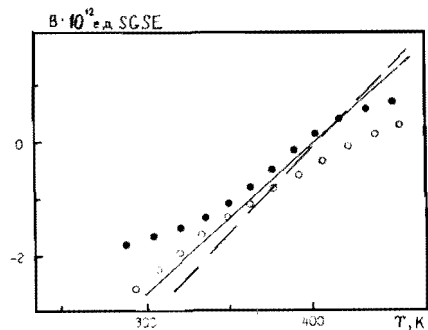


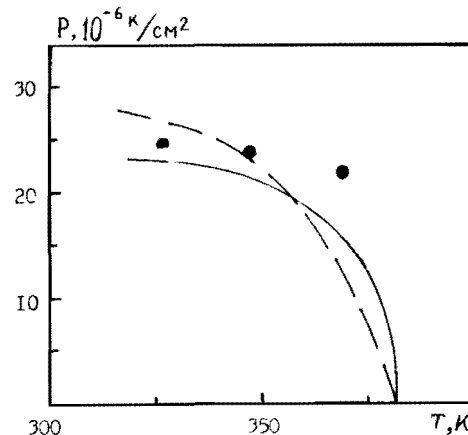
Рис.1. Температурная зависимость  $B$ .  $\circ$  — изотропное приближение,  $\bullet$  — анизотропное приближение, — — — /9/, — — — /10/.

Авторы<sup>/4/</sup> при расчетах коэффициентов разложения потенциальной энергии в анизотропном приближении использовали разложение среднеквадратичных смещений в ряд по степеням ангармонической части потенциальной

энергии до первого порядка малости, в то время как в<sup>/8/</sup> это же разложение велось до второго порядка.

Чтобы сравнить результаты<sup>/4,8/</sup> с экспериментом, мы будем проводить все расчеты как в изотропном, так и в анизотропном приближениях.

Рассмотрим вычисления коэффициента  $B$  в (3). При этом в сегнетофазе мы будем пользоваться (12), а в парафазе — результатами<sup>/5/</sup>. Температурные зависимости  $B$  для изотропного и анизотропного приближений изображены на рис.1. На этом же рисунке имеется экспериментальная температурная зависимость  $B$ <sup>/9,10/</sup>. Отметим, что в литературе, как правило, предполагают линейную зависимость  $B$  от температуры. Анализ рис.1 показывает, что и изотропное и анизотропное приближения достаточно хорошо описывают эксперимент. При высоких температурах начинают сказываться высокотемпературные поправки к  $B$ , приводящие к отклонениям от линейности. Эти отклонения значительно сильнее выражены в модели изотропных колебаний атомов кислорода. Данный факт — следствие вышеупомянутой разницы в порядке разложения по ангармонической части потенциалов в изотропном и анизотропном приближениях.



Как известно, фазовый переход в  $\text{BaTiO}_3$  является переходом первого рода, близким ко второму, следовательно, для его описания необходим учет членов  $\sim P^6$  в (3). Согласно<sup>/6/</sup>  $C_1 \equiv 0$ , и следовательно, в этом приближении  $C \equiv 0$ . Для того чтобы устранить данное несоответствие теор.

Рис.2. Температурная зависимость спонтанной поляризации  $\text{BaTiO}_3$  в изотропном (сплошная линия) и анизотропном (штриховая линия) приближениях.  $\bullet$  — /13/.

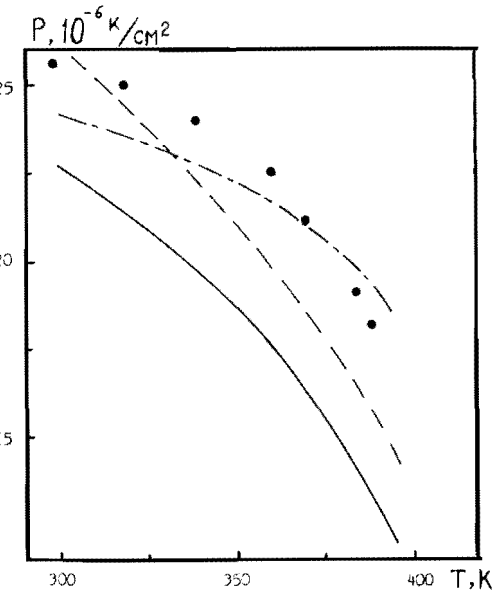
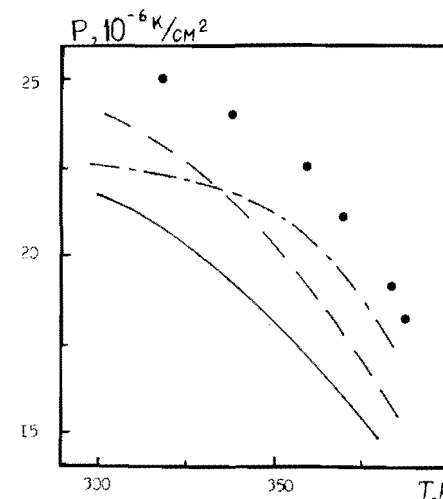
Рис.3. Температурная зависимость спонтанной поляризации  $\text{BaTiO}_3$  в анизотропном приближении. Сплошная кривая соответствует  $C$  из /9/, штриховая —  $C$  из /10/, штрихпунктирная —  $C$  из /11/,  $\bullet$  — /13/.

рии и эксперимента, необходимо продолжать в (4) разложение ангармонической части потенциальной энергии до членов третьего и более высоких порядков. Однако при этом ошибки в определении  $C_1$  будут порядка самих  $C_1$ <sup>/6,8/</sup>.

Вдали от точки фазового перехода в разложении (3) можно ограничиться членами  $\sim P^4$ . Температурная зависимость спонтанной поляризации для изотропного и анизотропного случаев в этом приближении изображена на рис.2. Коэффициенты  $A$  при этом брались из<sup>/6/</sup>. Из рис.2 видно, что имеется достаточно хорошее согласование теории и эксперимента. Чтобы построить температурную зависимость спонтанной поляризации с учетом членов  $\sim P^6$ , возьмем  $C = 7,2 \times 10^{-22} \text{ см}^6/\text{эрг}^{2/9/}$ ,  $C = 5,4 \times 10^{-22} \text{ см}^6/\text{эрг}^{-2/10/}$  и  $C = 3,3 \times 10^{-22} - 3,3 \times 10^{-23} \times (t - 120^\circ\text{C}) \text{ см}^6/\text{эрг}^{-2/11/}$  и, подставив их последовательно в (3), получим зависимость спонтанной поляризации от температуры (см. рис.3,4). При этом  $B$  мы будем брать из рис.1, а  $A$  из<sup>/6/</sup>. Видно, что и изотропное и анизотропное приближение достаточно хорошо описывает эксперимент.

Для анализа температурных зависимостей средних смещений атомов необходимо решить систему (7), (8) с учетом (5), (2). Полученные температурные зависимости  $X_i$  изображены на рис.5, 6. Соответствующие графики температурной зависимости  $\alpha_i$  представлены на рис.7.

Рис.4. Температурная зависимость спонтанной поляризации  $\text{BaTiO}_3$  в изотропном приближении. Обозначения соответствуют рис.3.



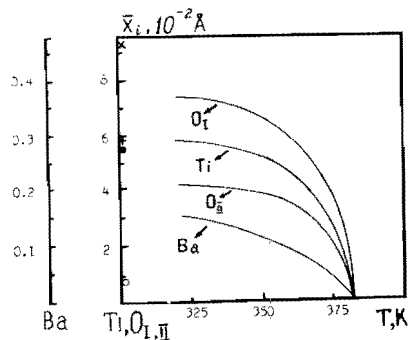


Рис.6. Температурная зависимость средних смещений атомов в анизотропном приближении. Обозначения соответствуют рис.5.

При анализе дифракционных данных, как правило, пользуются дополнительными предположениями  $\alpha_i = \text{const}^{12/}$ . Как видно из рис.7, это предположение верно лишь частично.

Действительно, в интервале стабильности тетрагональной сегнетофазы  $\alpha_2, \alpha_3$  меняются в пределах 10%, а  $\alpha_4$  — на 50-100%.

Для получения температурных зависимостей средних смещений с учетом членов  $\sim P^6$  в расположении F можно пользоваться следующими соображениями. Величины  $P_I$  и  $\alpha_i$  в (7), (8) неравноправны. Действительно,  $P_I$  является малым параметром, а  $\alpha_i$  имеют значения порядка 1. Поэтому добавление членов  $\sim P_I^4$  (то есть членов, в которые входят  $C_i$ ) сильно скажется на членах  $\sim P_I^2$  и гораздо слабее на  $\alpha_i$  (см. (7), (8)). Следовательно, для оценки температурной зависимости средних смеще-

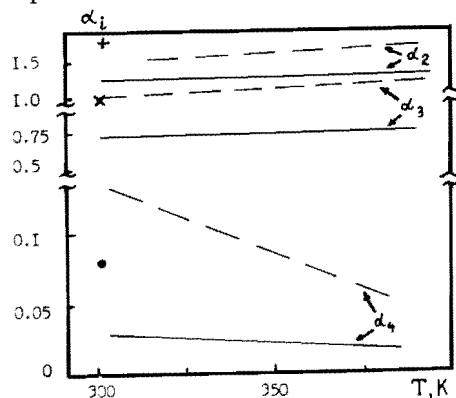
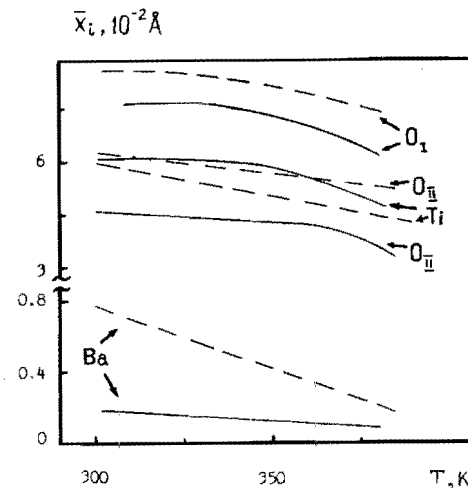
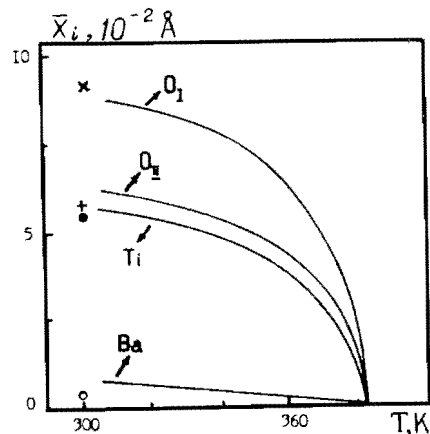


Рис.7. Температурные зависимости отношений средних смещений атомов в изотропном /сплошные линии/ и анизотропном /прерывистые линии/ приближениях.  $\alpha_2, \alpha_3$  взяты со знаком минус.  $x - \alpha_2$ ,  $+ - \alpha_3$ ,  $\bullet - \alpha_4$  из/14/. 1 — Ti, 2 —  $O_I$ , 3 —  $O_{II}$ , 4 — Ba.

Рис.5. Температурная зависимость средних смещений атомов в изотропном приближении.  $+ - Ti$ ,  $x - O_I$ ,  $\bullet - O_{II}$ ,  $\circ - Ba$  — экспериментальные результаты/14/. Средние смещения  $O_I$  и  $O_{II}$  взяты со знаком минус.



ний можно взять  $\alpha_i$  из рис.7 и  $P(T)$  из рис.3, 4 (напомним, что при вычислении  $P(T)$  коэффициент  $C$  брался из эксперимента) и затем с помощью соотношения

$$P = \frac{1}{v_c} \sum_{i=1}^n \alpha_i Z_i \bar{X}_i, \quad \bar{X}_i = \alpha_i \bar{X}_1,$$

определить  $\bar{X}_i$ . Результаты этих расчетов приведены на рис.8.

Рис.8. Температурные зависимости средних смещений для изотропного /сплошные линии/ и анизотропного /пунктирные линии/ приближений /коэффициент  $C$  взят из/10//. Средние смещения  $O_I$  и  $O_{II}$  взяты со знаком минус.

### 3. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ИЗОТРОПНОГО И АНИЗОТРОПНОГО ПРИБЛИЖЕНИЙ

Все вышеприведенные расчеты были проделаны как для изотропных, так и для анизотропных колебаний атомов кислорода.

Непосредственный анализ рисунков показывает, что несмотря на значительную анизотропию тепловых колебаний атомов кислорода/14/, изотропное приближение дает достаточно хорошие численные результаты для различных макроскопических величин ( $V(T)$ ,  $P(T)$ ).

При вычислении микроскопических величин (средние смещения атомов) различия изотропной и анизотропной моделей выражены значительно сильнее, однако и в том и в другом случае имеется вполне удовлетворительное согласование с экспериментом, которое позволяет надеяться на перспективность предположительного метода при изучении свойств сегнетоэлектриков.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М.: Наука, 1973.
2. Slater J.C. — Phys.Rev., 1950, v.78, No.6, p.748-761.
3. Иванов С.А., Михальченко В.П., Веневцев Ю.Н. — ДАН СССР, 1979, т.248, № 4, с.865-867.
4. Tanaka M., Shiozaki Y., Savaguchi I. — J.Phys.Soc.Jpn., 1979, v.47, No.5, p.1588-1594.
5. Балашов С.М., Веневцев Ю.Н., Федянин В.К. — ФТТ, 1986, т.28, вып.9, с.2889-2891.
6. Балашов С.М., Веневцев Ю.Н., Федянин В.К. Препринт ОИЯИ, P-17-86-509, Дубна, 1986.
7. Гуфан Ю.М. Структурные фазовые переходы. М.: Наука, 1982.

8. Балашов С.М., Веневцев Ю.Н., Федянин В.К. Препринт ОИЯИ, P17-85-515, Дубна, 1985.
9. Huijbregtse E., Joung D. — Phys.Rev., 1956, v.103, No.6, p.1705-1711.
10. Drougard M., Huijbregtse E. — IBM J.Res. and Developm., 1957, v.1, No.4, p.318-329.
11. Meyerhofer D. — Phys.Rev., 1958, v.112, No.2, p.413-423.
12. Kuprianov M.F., Zaitsev S.M., Gagarina E.S., Fesenko E.G. — Phase Transitions, 1983, v.4, No.1, p.55-63.
13. Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965.
14. Лайнс М., Гласс А. — Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981.

Балашов С.М., Веневцев Ю.Н., Федянин В.К.  
Свойства многоподрешеточного сегнетоэлектрика  
в сегнетофазе на примере  $\text{BaTiO}_3$

P17-87-41

Получена система уравнений для определения температурной зависимости отношений средних смещений различных атомов при сегнетоэлектрическом фазовом переходе в кристалле с произвольным количеством сегнетоактивных подрешеток. Для  $\text{BaTiO}_3$  с помощью этой системы вычислены температурные зависимости смещений всех атомов в сегнетофазе и связанные с ними величины /спонтанная поляризация и проч./ на основе микроскопической модели, соответствующей приближению молекулярного поля для кристалла с несколькими подрешетками.

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1987

Перевод Г.Г.Сандуковской

Balashov S.M., Venevtsev Yu.N., Fedyanin V.K.  
Properties of a Multisublattice Ferroelectric in the  
Ferroelectric Phase for  $\text{BaTiO}_3$

P17-87-41

The system of equations is obtained for determining a temperature dependence of the ratios of mean displacements of various atoms in the ferroelectric phase transition in a crystal with an arbitrary number of ferroelectric sublattices. This system has been used to calculate for  $\text{BaTiO}_3$  temperature dependences of displacements of all atoms in the ferroelectric phase and the relevant quantities (spontaneous polarization, etc.) within the microscopic model corresponding to the molecular field approximation for a crystal with several sublattices.

The investigation has been performed at the Laboratory of Theoretical Physics, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1987

Рукопись поступила в издательский отдел  
27 января 1987 года.