

МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ В ПЕРОВСКИТНЫХ КРИСТАЛЛАХ

О. В. Иванов*, Д. А. Шпорт, Е. Г. Максимов

Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук
117924, Москва, Россия

Поступила в редакцию 22 октября 1997 г.

Проведены микроскопические расчеты из первых принципов стабильности ряда перовскитных кристаллов по отношению к переходу в сегнетоэлектрическое и антисегнетоэлектрическое состояния. При расчете используется обобщенный метод Гордона — Кима, в котором полная электронная плотность ионного кристалла представляется в виде суперпозиции плотностей отдельных ионов. В духе неравновесной термодинамики Леонтовича плотность электронов индивидуального иона вычисляется в присутствии внешних вспомогательных полей, которые деформируют эту плотность. Учитываются мультипольные деформации вплоть до квадрупольной. Реальная величина деформации определяется из условия минимума полной энергии кристалла, записанной в приближении Томаса — Ферми — Дирака. Рассчитанные величины сдвигов ионов в сегнетоэлектрической фазе для BaTiO_3 , а также электронного вклада в диэлектрическую постоянную ϵ_∞ и эффективных динамических зарядов Борна Z^{eff} находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. Предложенный метод позволяет получить аналитическое выражение для ϵ_∞ , Z^{eff} и динамической матрицы колебаний. Показано, что эти выражения формально совпадают с возникающими в феноменологических моделях поляризуемого и деформируемого иона. Анализ полученных выражений подтверждает справедливость классической теории сегнетоэлектриков типа смещения для перовскитных кристаллов.

1. ВВЕДЕНИЕ

Перовскитные кристаллы с общей химической формулой ABO_3 при высоких температурах обладают, как правило, кубической структурой. Атомы металла А занимают положения в вершинах куба, а атомы металла В — в центре куба. Атомы металлоида О находятся в центрах граней куба и образуют октаэдр, окружающий атом В. Наибольший интерес, с точки зрения изучения решеточных неустойчивостей, представляют собой кислородосодержащие перовскиты, где атом О есть именно кислород. Значительная часть таких соединений является сегнетоэлектриками [1]. Зачастую они демонстрируют целую последовательность сегнетоэлектрических фаз, переходя из кубической фазы в тетрагональную, затем в орторомбическую и, наконец, в ромбоэдрическую. Грубо эту последовательность фаз можно рассматривать как сдвиги центрального иона В в направлениях (100) в тетрагональной фазе, в (110) в орторомбической и в (111) в ромбоэдрической фазах. Реальные сдвиги ионов при этом представляют собой гораздо более сложную картину с вовлечением в ряде случаев упругих деформаций решетки.

Помимо сегнетоэлектрических фазовых переходов перовскитные кристаллы демонстрируют наличие большого числа других решеточных неустойчивостей и структурных

*E-mail: ivanov@td.lpi.ac.ru

превращений. Часть из них связана с различного рода поворотами кислородного октаэдра относительно каких-нибудь осей куба. Наиболее изученный переход такого типа происходит в соединении SrTiO_3 при температуре $T = 150$ К [1]. Часто этот переход носит название антисегнетоэлектрического (антиферроэлектрического) по аналогии с магнитными превращениями. Следует отметить, что эта аналогия весьма условна. Так, сегнетоэлектрический переход, помимо того что он является структурным решеточным превращением, влечет за собой нетривиальное электродинамическое последствие. В этом случае в кристалле возникает спонтанная электрическая поляризация даже в отсутствие внешнего электрического поля и, соответственно, диэлектрическая проницаемость в точке перехода обращается в бесконечность. В этом смысле переход в SrTiO_3 при $T = 105$ К ничем существенным не отличается от массы других структурных переходов. Имеются и другие примеры структурных превращений в перовскитах. К ним относится, например, переход при $T = 400$ К в BaBiO_3 , в котором происходит последовательное сжатие и растяжение кислородных октаэдров вокруг Bi вдоль оси (111) [2].

Установление природы структурных превращений в перовскитах и, в особенности, сегнетоэлектрического перехода является одной из наиболее актуальных задач теории твердого тела в течение уже более чем 50 лет [1, 3] с момента обнаружения сегнетоэлектрического перехода в BaTiO_3 . Полной ясности в этом вопросе нет до сих пор, хотя, на наш взгляд, основные физические идеи относительно природы сегнетоэлектрической неустойчивости в перовскитных кристаллах можно считать достаточно хорошо установленными. Еще в ранних работах Сканави [4] и Слетера [5] было обращено внимание на существенную роль в сегнетоэлектрической неустойчивости в перовскитных кристаллах эффектов локального поля и электронной поляризуемости. В работах Гинзбурга [6], Андерсона [7] и Кохрена [8] была установлена связь между сегнетоэлектрическим переходом и динамикой решетки и введена концепция мягкой моды, в соответствии с которой сегнетоэлектрическая неустойчивость обусловлена обращением в нуль в точке перехода частоты одной из оптически-активных поперечных мод в центре зоны Бриллюэна. Поскольку эта мода обладает дипольным моментом и сопровождается волной электрической поляризации, то в точке фазового перехода при «замерзании» данной моды в кристалле возникает спонтанная поляризация.

В работе Кохрена [8] для бинарных ионных кристаллов с использованием модели поляризуемого иона было показано, что частота оптически активной фононной моды при $q = 0$ в гармоническом приближении может быть записана в виде

$$\omega_{TO}^2 = \omega_{sr}^2 - \omega_{dd}^2, \tag{1}$$

где ω_{dd}^2 — вклад дальнедействующего диполь-дипольного взаимодействия:

$$\omega_{dd}^2 = \frac{4\pi e^2 \tilde{Z}^2}{\mu v_0 (\epsilon_\infty + 2)}. \tag{2}$$

Здесь ϵ_∞ — электронный вклад в диэлектрическую поляризуемость ионного кристалла и \tilde{Z} — эффективный динамический заряд Борна, μ — приведенная масса и v_0 — объем элементарной ячейки. Полная поляризация кристалла при соответствующем статическом сдвиге ионов на величины \mathbf{u}_n определяется через этот заряд как

$$\mathbf{P} = \frac{e}{v} \sum_n \tilde{Z}_n \mathbf{u}_n. \tag{3}$$

Величина $\omega_{sr}^2 > 0$ и представляет собой отталкивательный вклад в частоту TO -моды сил ближкодействия. В работе Квятковского [9] (см. подробнее обзор [10]) в рамках строгой микроскопической теории динамики решетки, основанной на описании электронного вклада с помощью матрицы диэлектрической проницаемости $\epsilon(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}', 0)$, где \mathbf{K} и \mathbf{K}' — векторы обратной решетки, была доказана справедливость выражений (1) и (2) в общем безмодельном подходе для бинарных кристаллов. Позднее им было доказано [11], что эти формулы остаются справедливыми и для более сложных кристаллов, включая перовскиты. В этом случае \tilde{Z} есть заряд Борна соответствующей мягкой моды.

В обычных ионных диэлектриках заряды Борна близки к значениям номинальных зарядов ионов или, точнее, к эффективным зарядам Сцигетти [12], определяющим ионность кристалла. В сегнетоэлектриках же динамические заряды Борна, как правило, имеют существенно большие значения. Так например, в сегнетоэлектрических соединениях типа $A^{IV}B^{VI}$ эффективные ионные заряды $Z_s \leq 1$, в то время как заряды Борна достигают значений $Z \geq 10$ [10].

Таким образом, выражения (1) и (2) сводят проблему установления природы сегнетоэлектрической неустойчивости к ответам на следующие вопросы. Почему заряды Борна в сегнетоэлектриках существенно больше ионных зарядов Сцигетти? Какова ситуация с силами короткодействующего отталкивания? Что определяет в серии сходных соединений, например, в $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$, наличие или отсутствие сегнетоэлектрического перехода: соответствующее изменение ω_{sr}^2 или ω_{dd}^2 ? К сожалению, до недавнего времени отсутствовали прямые расчеты без использования подгоночных параметров, которые позволили бы дать ответы на эти вопросы. Проблема усложняется еще тем обстоятельством, что значения ω_{sr}^2 и ω_{dd}^2 в сегнетоэлектриках оказываются почти на порядок величины больше, чем результирующее значение самой величины ω_{TO}^2 .

Недавно появились [13–15] расчеты из первых принципов сегнетоэлектрической неустойчивости в перовскитных кристаллах, основанные на зонных расчетах электронного спектра и его вклада в полную энергию кристалла в рамках теории функционала плотности (ТФП). Эти расчеты подтвердили, что можно достичь точности, необходимой для правильного описания энергетики структурных искажений в перовскитных кристаллах. В частности, из полученных в работах [16, 17] значений динамических зарядов Борна и величин ω_{TO}^2 в действительности следует сделанное выше утверждение, что ω_{dd}^2 почти на порядок превышает величину ω_{TO}^2 . К сожалению, из этих работ трудно получить однозначные ответы на сформулированные выше вопросы. В частности, из этих результатов трудно даже получить ответ на вопрос, почему заряды Борна в перовскитах на ионе В и одном из ионов кислорода превышают номинальные заряды этих ионов, а на ионе А и на другом ионе кислорода они очень близки в большинстве случаев к их номинальным значениям. Существующие в работах [16, 17] объяснения, связанные с эффектами гибридизации электронных d -состояний иона В и p -состояний иона кислорода, во-первых, не кажутся убедительными и, во-вторых, остается неясной взаимосвязь этих объяснений с результатами феноменологических расчетов этих зарядов в ранней работе [18]. Она была основана на рассмотрении модели поляризуемых ионов, не включала никаких эффектов гибридизации и тем не менее приводила практически к таким же значениям зарядов Борна. Недавно появились также весьма успешные расчеты [19] некоторых других неустойчивостей в перовскитах, включая так называемую антисегнетоэлектрическую неустойчивость в $SrTiO_3$.

В настоящей работе мы применили простой вариант расчетов из первых принципов, основанный на развитой ранее двумя из нас [20–22] обобщенной модели Гордона — Ки-

ма (ОГК), для микроскопического исследования энергетики перовскитных кристаллов и выяснения природы различного рода искажений решетки, включая и сегнетоэлектрическую фазу. Ранее этот метод был успешно использован для расчетов электронной поляризации и динамики решетки большого числа ионных кристаллов [20–23]. Даже более простой вариант этого метода был с успехом применен нами [24] для изучения природы структурных искажений в соединении BaBiO_3 .

Последующее содержание работы таково. Во втором разделе будет представлено достаточно краткое изложение новой версии нашего ОГК-подхода, который необходим для удержания соответствующей точности расчетов в перовскитных кристаллах. Третий раздел содержит результаты численных расчетов энергетики ряда перовскитных кристаллов, учитывающих искажения их кубической структуры, а также обсуждение полученных результатов. В последнем разделе мы кратко обсудим перспективы возможных дальнейших исследований и необходимые для этого улучшения предложенной нами методики.

2. ОБОБЩЕННЫЙ МЕТОД ГОРДОНА — КИМА

Сущность метода Гордона — Кима [25, 26] для расчета статических и динамических свойств ионных кристаллов заключается в следующем. Кристалл рассматривается как совокупность отдельных ионов и его полная электронная плотность записывается в виде

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i), \quad (4)$$

где суммирование ведется по всем ионам кристалла. Далее в духе теории функционала плотности (ТФП) полная энергия кристалла записывается как функционал электронной плотности:

$$E^{cr} = \left[E \left\{ \sum_i \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \right\} - \sum_i E \{ \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \} \right] + E^N + \sum_i E \{ \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \}. \quad (5)$$

При записи этой формулы в соответствии с методом Гордона — Кима была добавлена и вычтена сумма энергий отдельных ионов. Здесь E^N — энергия взаимодействия ядер, которая имеет вид

$$E^N = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{Z_i^N Z_j^N}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}, \quad (6)$$

и Z_i^N — заряд ядра i -го иона. Величина $E \{ \rho(\mathbf{r}) \}$ — функционал электронной плотности, который в соответствии с работой Хохенберга и Кона [28] может быть представлен в виде

$$E \{ \rho \} = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) V^{ext}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int d\mathbf{r} F \{ \rho(\mathbf{r}) \}. \quad (7)$$

Здесь $V^{ext}(\mathbf{r})$ — внешний потенциал, который в случае кристаллов есть просто кулоновский потенциал ядер:

$$V^{ext}(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{Z_i^N}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|}. \quad (8)$$

Величина $F\{\rho(\mathbf{r})\}$ есть некий универсальный функционал, описывающий вклады кинетической и обменно-корреляционной энергий в полную электронную энергию. В первоначальных работах Гордона и Кима [25, 26] использовалось значительное число дополнительных упрощений при анализе выражения (5) для энергии кристалла. Во-первых, для функционала $F\{\rho(\mathbf{r})\}$ использовалось простое локальное приближение в духе Томаса — Ферми. Во-вторых, в первом слагаемом в формуле (5) пренебрегалось вкладом от перекрытия более чем двух ионов сразу. В результате этого задача сводилась к вычислению парных взаимодействий между ионами V_{ij} :

$$V_{ij} = \int [E\{\rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) + \rho_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)\} - E\{\rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)\} - E\{\rho_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)\}] d\mathbf{r} \quad (9)$$

и к дальнейшему расчету полной энергии кристалла с соответствующим парным взаимодействием. Электронная плотность индивидуального иона $\rho_i(\mathbf{r})$ рассматривалась как сферически-симметричная и вычислялась методом Хартри — Фока для свободных ионов.

В своем первоначальном виде метод Гордона — Кима имеет достаточно ограниченную область применимости. Связано это, в основном, с использованием в качестве $\rho_i(\mathbf{r})$ плотности сферически-симметричных свободных ионов. Их подход можно рассматривать как некую микроскопическую реализацию модели жесткого иона. В реальных кристаллах распределение электронной плотности на ионе заведомо не является жестким. Как следует из экспериментальных данных [27], даже в случае простейших ионных кристаллов типа NaCl, где электронная плотность с хорошей степенью точности может считаться сферически-симметричной, наблюдается заметное поджатие электронной плотности отрицательного иона. В общем случае возможны статические и динамические искажения электронной плотности иона, обладающие любой мультипольной симметрией. В частности, учет дипольных искажений абсолютно необходим для описания электронной поляризации иона.

После ранних работ Гордона и Кима было предпринято большое количество попыток улучшения данного метода (см. обзор [29]). В частности, значительное внимание было уделено учету монополярных, т.е. сферически-симметричных искажений электронной плотности. С этой целью было предложено вычислять не плотность свободного иона, а плотность иона, помещенного в заряженную сферу Ватсона [30]. Заряд сферы считался равным заряду соответствующего иона, но противоположным ему по знаку. Для определения радиуса сферы был предложен целый ряд вариационных процедур. Подобное изменение в методе Гордона — Кима необходимо по следующим причинам. Во-первых, сферически-симметричное искажение электронной плотности иона наблюдается экспериментально, а использование сферы Ватсона действительно приводит к сферически-симметричному поджатию электронной плотности отрицательного иона. Во-вторых, использование сферы Ватсона позволяет описать кристаллы, содержащие ионы, не существующие в свободном виде, такие как, например, ион O^{2-} . Предпринимались также попытки учета дипольных искажений электронной плотности, но все они были основаны на использовании различного рода феноменологических моделей иона типа модели оболочек (см. подробнее обзор [29]).

При попытках улучшения метода Кима-Гордона возникла еще одна проблема, так и не разрешенная, по нашему мнению, сколько-нибудь последовательно в предыдущих работах. Это так называемая проблема собственной энергии иона. Дело в том, что при использовании в методе Гордона — Кима плотностей ионов, вычисленных с учетом сферы Ватсона, энергия каждого иона начинает зависеть от радиуса сферы Ватсона. Этот радиус, в свою очередь, зависит от свойств всего кристалла в целом, поэтому сумма энергий отдельных ионов должна быть включена в выражение для полной энергии и учитываться в процессе минимизации, определяющем этот радиус. По вопросу же о выражении для этой энергии, особенно для нестабильных ионов, мнения авторов различных работ существенно расходились.

Ранее нами был развит метод [20, 21], позволяющий в рамках приближения парных взаимодействий учитывать искажения плотности ионов дипольного типа и ввести самосогласованное определение собственной энергии иона. Используя этот подход, нам удалось посчитать электронную поляризацию и динамику решетки многих бинарных ионных кристаллов. Точность этого метода оказалась, однако, недостаточной для расчета сегнетоэлектрической неустойчивости в перовскитных кристаллах. Это обстоятельство связано как с необходимостью учета в перовскитах изменений электронной плотности, отвечающих более высоким мультиполям, так и с необходимостью выхода за рамки парных взаимодействий. Соответствующее обобщение метода Гордона — Кима было нами недавно развито и краткое его изложение дано в работе [22].

Сущность нашего ОГК-метода заключается в следующем. Во-первых, в соответствии с идеями неравновесной термодинамики, развитыми Леонтовичем [30], готовится неравновесное состояние отдельного иона с распределением электронной плотности на нем, обладающим любой мультипольной симметрией. С этой целью решаем квантовомеханическую задачу для отдельного иона в присутствии внешних вспомогательных полей, обладающих, соответственно, необходимой мультипольной симметрией, и вычисляем распределение электронной плотности на данном ионе, а также его собственную энергию. После этого помещаем данный ион в кристалл и определяем, используя формулу (5) для энергии кристалла, реальную деформацию иона из условия минимума этого функционала. Подобная минимизация проводится для различных значений объема элементарной ячейки и для различных кристаллических структур. Состояние, отвечающее наиболее глубокому минимуму, и представляет собой истинное основное состояние кристалла. Этот подход позволяет также с помощью метода «вмороженных» фононов найти частоты фононных колебаний для ряда волновых векторов. С этой целью вычисляется разность энергий идеальной кристаллической решетки и решетки, в которой ионы сдвинуты в соответствии с тем, как они реально сдвигаются в той или иной фононной моде.

Для решения квантовомеханической задачи об одном ионе мы используем ТФП. Соответствующее уравнение Кона — Шема [31] при наличии вспомогательных полей имеет вид

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + \frac{Z_i^N}{|\mathbf{r}|} + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V^{xc}(\mathbf{r}) + V^{ext}(\mathbf{r}, K_n) \right) \psi_\alpha(\mathbf{r}) = \varepsilon_\alpha \psi_\alpha(\mathbf{r}) \quad (10)$$

и

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \sum_\alpha \psi_\alpha^*(\mathbf{r}) \psi_\alpha(\mathbf{r}), \quad (11)$$

где суммирование ведется по всем заполненным состояниям. Здесь $V^{xc}(\mathbf{r})$ — обменно-корреляционный потенциал, определяемый как

$$V^{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E^{xc}\{\rho_i(\mathbf{r})\}}{\delta \rho_i(\mathbf{r})}. \quad (12)$$

Для обменно-корреляционной энергии E^{xc} используется, как обычно, локальное приближение. Величина $V^{ext}(\mathbf{r}, K_n)$ представляет собой потенциал вспомогательных полей, обладающий мультипольной симметрией. В данный момент мы должны отметить существенную разницу в расчетах для вспомогательного потенциала, обладающего сферической симметрией, т. е. представляющего из себя монополь, и для вспомогательных потенциалов с любой другой мультипольной симметрией. Для монопольного внешнего потенциала мы вынуждены решать точно уравнение (10) в присутствии этого потенциала. Это обусловлено уже упоминавшейся необходимостью расчета ионов, не существующих в свободном виде. Это означает, что для них решение уравнения (10) без учета вспомогательного потенциала монопольного типа просто не существует. Более того, в рамках локального приближения для обменно-корреляционной энергии решение уравнения (11) без вспомогательного монопольного потенциала отсутствует также и для большинства отрицательных ионов.

В нашей работе используется вспомогательный монопольный потенциал в виде сглаженной сферы Ватсона:

$$V_{ext}^0(\mathbf{r}, K_0) = \begin{cases} K_0 + br^2, & r < R_w, \\ -Z_i^{ion}/r, & r > R_w \end{cases}, \quad (13)$$

где Z_i^{ion} — номинальный заряд данного иона. Параметры b и радиус сферы R_w выбираются из условия гладкой сшивки самого потенциала и его первой производной при $r = R_w$. Выбор более сглаженного потенциала, чем изначальный потенциал сферы Ватсона, связан в основном с необходимостью улучшения процедуры численных расчетов. Величина K_0 , характеризующая глубину потенциала на ядре, является вариационным параметром и определяется из условия минимума полной энергии кристалла. Величина $V^{ext}(\mathbf{r}, K_l)$ для более высоких мультиполей выбирается в следующем, тоже сглаженном, виде

$$V^{ext}(\mathbf{r}, K_l) = -r^l K_l P_l(\cos \theta) e^{-\beta_l r}. \quad (14)$$

При этом ось Z выбирается в направлении внешнего поля и $P_l(\cos \theta)$ — обычные полиномы Лежандра, а K_l и β_l — соответствующие вариационные параметры. Существенно при этом, что нет никакой необходимости решать уравнение (10) в присутствии мультипольных потенциалов точно. Нам достаточно найти изменения в распределении электронной плотности и энергии иона по теории возмущений по потенциалу $V^{ext}(\mathbf{r}, K_l)$. Дело в том, что амплитуды мультипольных искажений в распределении электронной плотности определяются, в конечном итоге, кристаллическими полями или их изменениями с изменением структуры, а эти поля всегда существенно меньше, чем внутриатомные поля.

Для конкретных расчетов мы использовали теорию возмущений в форме, предложенной Штернхеймером. Как обычно в теории возмущений, волновая функция $\psi_\alpha(\mathbf{r})$ представляется в виде

$$\psi_{\alpha}(\mathbf{r}) = \psi_{\alpha}^0(\mathbf{r}) + \delta\psi_{\alpha}(\mathbf{r}) \quad (15)$$

и

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \psi_{\alpha}^0(\mathbf{r})\delta\psi_{\alpha}(\mathbf{r}). \quad (16)$$

Невозмущенная функция $\psi_{\alpha}^0(\mathbf{r})$ удовлетворяет уравнению

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(\mathbf{r})\right) \psi_{\alpha}^0(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\alpha}^0 \psi_{\alpha}^0(\mathbf{r}), \quad (17)$$

где

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = \frac{Z_i^N}{|\mathbf{r}|} + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho_i^0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + V^{xc}(\mathbf{r}) + V_{ext}^0(\mathbf{r}, K_0), \quad (18)$$

а изменение волновой функции $\delta\psi_{\alpha}(\mathbf{r})$ определяется уравнением

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(\mathbf{r}) - \varepsilon_{\alpha}\right) \delta\psi_{\alpha}(\mathbf{r}) = -\left[V_{ext}(\mathbf{r}, K_l) + \frac{\delta V_{eff}}{\delta\rho} \delta\rho(\mathbf{r})\right] \psi_0(\mathbf{r}). \quad (19)$$

В методе Штернхеймера оба уравнения для $\psi_{\alpha}^0(\mathbf{r})$ и $\delta\psi_{\alpha}(\mathbf{r})$ решаются совместно с учетом процедур самосогласования для $V_{eff}(\mathbf{r}, \rho)$ и $\delta V_{eff}(\mathbf{r}, \rho) = (\delta V_{eff}(\mathbf{r})/\delta\rho) \delta\rho$. Для численного решения этих уравнений использовался вариационный метод. Волновые функции представлялись в виде ряда по полиномам Чебышева с гладкой шшивкой этих рядов на больших расстояниях r с соответствующей правильной асимптотикой для функций $\psi_{\alpha}^0(\mathbf{r})$ и $\delta\psi_{\alpha}(\mathbf{r})$.

В результате решения уравнений (17) и (19) мы получаем изменение волновой функции $\delta\psi_{\alpha}(\mathbf{r})$, которое неявно зависит от параметров K_0 и β_l и линейно зависит от параметра K_l .

Изменение плотности $\delta\rho^l(\mathbf{r}, K_0, \beta_l)$ можно представить в виде

$$\delta\rho^l(\mathbf{r}) = K_l \delta\bar{\rho}(\mathbf{r}, K_0, \beta_l) P_l(\cos\theta). \quad (20)$$

В соответствии со стандартной электростатикой можно определить величины мультипольных моментов, отвечающих распределению заряда (20):

$$P_l = \int d\mathbf{r} r^l P_l(\cos\theta) \delta\rho^l(\mathbf{r}, K_0, \beta_l). \quad (21)$$

С учетом равенства (20) уравнение (21) дает линейную связь между параметрами K_l и P_l , что позволяет выразить энергию иона через мультипольные моменты и проводить дальнейшее варьирование полной энергии кристалла не по параметрам вспомогательных полей, а по мультипольным моментам ионов.

Выражение для полной энергии иона в ТФП в присутствии вспомогательных полей имеет вид

$$E^{ion} \{\rho(\mathbf{r})\} = \int d\mathbf{r} \frac{Z\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}|} + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \sum_l \int d\mathbf{r} V_{ext}^l(\mathbf{r}, K_l, \beta_l) \rho(\mathbf{r}) + F\{\rho(\mathbf{r})\}. \quad (22)$$

Поскольку мы вычисляли электронные плотности ионов, изменяя величины внешних вспомогательных потенциалов, то выражение (22) является фактически функционалом вспомогательного потенциала $V_{ext}^l(\mathbf{r})$. Для определения собственной энергии E_i^{self} иона с неравновесным распределением электронной плотности как функционала именно плотности нужно в соответствии с идеями неравновесной термодинамики [30] поступить следующим образом.

Во-первых, из соотношения

$$\frac{\delta E^{ion}}{\delta V_{ext}(\mathbf{r})} = \rho(\mathbf{r}) \quad (23)$$

следует выразить $V_{ext}(\mathbf{r})$ через $\rho(\mathbf{r})$ и подставить их в формулу для E_{ion} . После этого нужно вычесть из энергии E_{ion} работу A , связанную с взаимодействием с внешним полем, т. е. величину

$$A = \int d\mathbf{r} V_{ext}(\rho(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}). \quad (24)$$

Все эти процедуры в ТФП в действительности тривиальны, поскольку энергия иона (22) всегда выражается как соответствующий функционал плотности, и для E_{ion}^{self} получаем

$$E_{ion}^{self} = \int \frac{Z\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}|} + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + F\{\rho(\mathbf{r})\}. \quad (25)$$

После этого выражение (5) для полной энергии кристалла может быть переписано в следующем виде:

$$E_{cr} = \left[E \left\{ \sum_i \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \right\} - \sum_i E_i^{self} \{ \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \} \right] + E^N + \sum_i E_i^{self} \{ \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \}. \quad (26)$$

Сразу же подчеркнем, что во всех улучшениях метода Гордона — Кима первое слагаемое в правой части (26) в точности совпадает с тем, что получено нами. Это означает, что из электронной энергии, зависящей от суммы всех плотностей, вычиталась сумма энергий отдельных ионов в форме, точно соответствующей нашему выражению (25). В этом плане нам не очень понятна причина различий в предшествующих обобщениях этого метода в написании последнего слагаемого в (26). Казалось бы, что вычитаешь, то и надо затем прибавить. Тем не менее мы тоже не будем использовать в наших вычислениях последнее слагаемое в виде (25). Величина E_i^{self} , определяемая формулой (25), содержит очень большие вклады от энергии иона, которые фактически не зависят от кристаллического окружения, и их учет может приводить к большим погрешностям в численных расчетах. С этой целью мы воспользуемся хорошо известными свойствами функционала плотности и вычислим прежде всего необходимые нам производные от собственной энергии по вариационным параметрам K_i . Запишем для этой цели E^{self} в виде

$$E_{ion}^{self} = E_{ion} - \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}, K_i) \rho(\mathbf{r}) \quad (27)$$

и, соответственно,

$$\frac{\partial E_{ion}^{self}}{\partial K_l} = \frac{\partial E_{ion}}{\partial K_l} - \int d\mathbf{r} \frac{\partial V_{ext}}{\partial K_l} \rho(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}, K_l) \frac{\partial \rho}{\partial K_l}. \quad (28)$$

Из условия минимальности функционала E_{ion} мы имеем

$$\frac{\partial E_{ion}}{\partial K_l} = \int d\mathbf{r} \frac{\partial V_{ext}(\mathbf{r}, K_l)}{\partial K_l} \rho(\mathbf{r}), \quad (29)$$

что немедленно дает нам

$$\frac{\partial E_{ion}^{self}}{\partial K_l} = - \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}, K_l) \frac{\partial \rho}{\partial K_l}. \quad (30)$$

Более того, мы можем легко вычислить и само изменение собственной энергии с изменением параметров, проинтегрировав выражение (30) по K_l :

$$\Delta E_{ion}^{self} = - \int dK \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}, K_l) \frac{\partial \rho}{\partial K_l}. \quad (31)$$

Учитывая линейную связь (21) между параметрами K_l и мультипольными моментами, мы легко получаем окончательное выражение для собственной энергии иона для мультипольных искажений плотности с $l > 0$, проводя интегрирование в (31) от нуля и до K_l :

$$E_l^{self}(l) = K_l^2 / 2\alpha_l, \quad (32)$$

где α_l — соответствующая мультипольная поляризуемость. Для монопольных искажений мы не можем по обсуждавшимся выше причинам провести расчеты для любых значений K_0 , включая и $K_0 = 0$. Для определения разницы энергий, возникающей при малых искажениях решетки, нам достаточно проинтегрировать по K_0 в (31) по интервалу, включающему в себя достаточно малую область реальных изменений K_0 .

В заключение этого раздела мы кратко опишем преобразования выражения (26) для полной энергии кристалла к виду, удобному для численного анализа, следуя работе [34].

Прежде всего отметим, что вычисление собственной энергии не представляет особого труда в соответствии с результатами для нее, полученными выше. Остальные слагаемые в (26) являются весьма большими и должны быть сгруппированы соответствующим образом. Прежде всего рассмотрим вклад в энергию кристалла, связанный с кинетической и обменно-корреляционной энергией электронов. Он имеет вид

$$E_{el} = \int_V d\mathbf{r} F \left\{ \sum_i \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \right\} - \sum_i \int_V d\mathbf{r} F \{ \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \}, \quad (33)$$

где интегрирование ведется по всему пространству. В силу периодичности полной электронной плотности кристалла первый интеграл в (33) может быть сразу представлен как интеграл по одной элементарной ячейке. Во втором интеграле можно перейти от интегрирования по всему пространству к интегрированию в каждой l -ой ячейке и сумме по ним. В результате будем иметь

$$E_{el} = \int_{\Omega} d\mathbf{r} F \left\{ \sum_i \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \right\} - \sum_{i,l} \int_{\Omega_l} d\mathbf{r} F \{ \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \}. \quad (34)$$

С помощью замены переменных $\mathbf{r} = \mathbf{r}' - \mathbf{r}_l$, где \mathbf{r}_l – координата центра l -ой ячейки, и последующим их преобразованием легко и второй интеграл свести к интегрированию по одной ячейке. В результате получим

$$E_{el} = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \left[F \left\{ \sum_i \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \right\} - \sum_{i,l} F \{ \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{il}) \} \right], \quad (35)$$

где $\mathbf{R}_{il} = \mathbf{R}_i + \mathbf{r}_l$.

Из-за экспоненциального убывания электронной плотности суммирование по узлам осуществляется достаточно просто. Интегрирование по ячейке выполняется численно с использованием метода специальных точек. Детали расчета содержатся в работе [35].

Наибольшую трудность при расчете представляет кулоновская часть полной энергии кристалла из-за наличия в ней дальнедействующих сил. Основная задача преобразования этого вклада заключается в выделении дальнедействующих взаимодействий соответствующих точечных мультиполей и короткодействующего взаимодействия протяженных мультиполей.

Кулоновская часть энергии E_c может быть представлена в следующем виде:

$$E_c = \sum_{i \neq j} \left(Z_i^N V_j(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) V_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \right) + E_N, \quad (36)$$

где $V_i(\mathbf{r})$ — кулоновский потенциал, создаваемый электронами отдельного иона.

Разложение электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ по мультиполям записывается следующим образом:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{m,l} \rho_l(r) Q_{lm} Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{r}}), \quad (37)$$

где Q_{lm} — мультипольные заряды:

$$Q_0^{(0)} = \sqrt{4\pi} Z^{el}, \quad Q_0^{(1)} = i\sqrt{\frac{4\pi}{3}} P_z, \quad Q_{\pm 1}^{(1)} = \mp\sqrt{\frac{2\pi}{3}} (P_x \pm iP_y), \dots,$$

а $\rho_l(r)$ — мультипольные компоненты плотности, нормированные следующим условием:

$$\frac{4\pi}{2l+1} \int_0^{+\infty} r^{l+2} \rho_l(r) dr = 1. \quad (38)$$

Разложение кулоновского потенциала $V_i(\mathbf{R})$ по мультиполям запишется в следующем виде:

$$V(\mathbf{R}) = \int d\mathbf{r} \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} = \sum_{l,m} Q_{lm} \int d\mathbf{r} \frac{\rho_l(r) Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{r}})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} = \sum_{l,m} Q_{lm} V_l(R) Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{R}}), \quad (39)$$

$$V_l(R) = \frac{4\pi}{2l+1} \left(\frac{1}{R^{l+1}} \int_0^R r^{l+2} \rho_l(r) dr + R^l \int_R^{+\infty} \rho_l(r) r^{1-l} dr \right). \quad (40)$$

Из последнего выражения можно отделить дальнедействующую часть, переписав потенциал в следующем виде:

$$V_l(R) = \frac{4\pi}{2l+1} \left(-\frac{1}{R^{l+1}} \int_R^{+\infty} r^{l+2} \rho_l(r) dr + R^l \int_R^{+\infty} \rho_l(r) r^{1-l} dr \right) + \frac{1}{R^{l+1}}. \quad (41)$$

Таким образом, кулоновский потенциал представляется в виде короткодействующей части $\tilde{V}(\mathbf{R})$ и дальнедействующего потенциала $V^p(\mathbf{R})$ точечных мультиполей

$$V(\mathbf{R}) = \tilde{V}(\mathbf{R}) + V^p(\mathbf{R}). \quad (42)$$

Подставляя разложение (42) в выражение для кулоновской энергии (36), получим

$$E_c = \sum_{i \neq j} \left(Z_i^N \tilde{V}_j(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) + Z_i^N V_j^p(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \tilde{V}_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) V_j^p(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \right) + E_N. \quad (43)$$

В силу экспоненциального убывания потенциала $\tilde{V}(\mathbf{R})$ в первое и третье слагаемые дает вклад лишь суммирование по ближайшим соседям. Оба этих слагаемых вместе описывают короткодействующее взаимодействие протяженных мультиполей. Сумма трех оставшихся слагаемых, включая кулоновское взаимодействие ядер, описывает взаимодействие точечных мультиполей друг с другом и взаимодействие точечных мультиполей с протяженными. Процесс выделения из взаимодействий точечных объектов при учете лишь монопольных и дипольных искажений электронной плотности подробно описан в наших предыдущих работах [21, 22] с использованием стандартного описания диполей в декартовой системе координат. При учете квадрупольных искажений возникает дополнительная матрица квадрупольных моментов и работа с ней в декартовых координатах становится весьма утомительной. В данной работе мы использовали представление для мультипольных искажений плотности в сферической системе координат, что позволяет, используя формулы преобразования для сферических функций, достаточно просто формализовать вычисление кулоновских взаимодействий между точечными и протяженными мультиполями. Аналогичная техника используется в зонной теории электронов [36] для расчета структурных констант. Детали расчетов выражения (43) описываются в работе [35].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При численных расчетах энергии перовскитных кристаллов как в кубической, так и в искаженных фазах мы ограничивались учетом мультипольных компонент электронной плотности ионов до квадрупольно включительно. Необходимость учета в перовскитных кристаллах квадрупольных искажений электронной плотности иона кислорода O^{2-} даже в кубической фазе следует непосредственно из проведенных ранее [14, 37] сравнений

распределения электронных плотностей в кристалле BaTiO_3 , полученных с помощью расчетов из первых принципов и из суперпозиции плотностей сферически-симметричных ионов. Разность этих плотностей явно демонстрирует наличие квадрупольного распределения электронной плотности на ионе кислорода. В силу кристаллической симметрии кубической фазы запрещены дипольные компоненты плотности на любых ионах и квадрупольные — на любых ионах, кроме O^{2-} . В искаженных же фазах, отвечающих, например, сегнетоэлектрическому состоянию кристалла, необходимо учитывать существование обеих этих компонент на всех ионах. Существенность квадрупольных компонент плотности ионов для стабилизации низкосимметричных фаз ионных кристаллов отмечалась и в недавней работе [38]. Нами были проведены расчеты энергий кубических и искаженных фаз BaTiO_3 , KNbO_3 , CaTiO_3 , и BaZrO_3 . При каждом значении параметров кристаллической решетки проводилась минимизация полной энергии кристалла по пяти вариационным параметрам K_0 , $P_{1,(2)}$, $\beta_{1,(2)}$. При этом использовались условия минимума энергии в виде

$$\partial E_{cr} / \partial P = 0, \quad (44)$$

где под P подразумевается любой из указанных выше параметров. Подробно минимизация по параметрам обрезания мультипольных потенциалов β_l изучалась на примере BaTiO_3 . Было показано, что энергия кристалла обладает весьма пологим минимумом по отношению к этим параметрам, причем точные значения β_l^{min} мало отличаются друг от друга для различных фаз и объемов элементарной ячейки. В соответствии с этим большинство наших расчетов для параметров β_l базировалось на использовании постоянных значений $\beta_1 = 0.15, \dots, \beta_2 = 0.25$. Эффективные расстояния $r_{eff}^l = 1/\sqrt{\beta_l}$, отвечающие указанным значениям β_l , соответствуют примерно межатомному расстоянию для дипольного потенциала и слегка меньше его для квадрупольного.

Остановимся, прежде всего, на результатах наших расчетов для BaTiO_3 . Проводя минимизацию полной энергии кристалла в кубической фазе для различных значений постоянной решетки, мы определили ее равновесное значение a . Оно оказалось равным $a = 7.41$ радиусов Бора. Это значение меньше чем экспериментальное, равное 7.58, но лишь на 0.5% меньше полученного в предыдущих расчетах [13–15], основанных на использовании электронного зонного описания. Совершенно такая же точность для равновесных параметров для кубической фазы была получена нами и для других изученных перовскитных кристаллов. Учет квадрупольного искажения плотности на ионах O^{2-} приводит к некоторому, $\approx 0.5\%$, увеличению параметра решетки. Как известно из теоретических расчетов [13–15], сегнетоэлектрическая неустойчивость в перовскитных кристаллах очень чувствительна к величине объема элементарной ячейки. Первопринципные расчеты [13–15] продемонстрировали, что эта неустойчивость либо очень слабо проявляется, либо вообще отсутствует при объеме, отвечающем теоретическому значению постоянной решетки, равному 7.45. Поэтому все предыдущие расчеты проводились при экспериментальном значении постоянной решетки. Наша работа не является в этом смысле исключением, мы тоже проводили все расчеты искаженных фаз при экспериментальном значении a .

Как мы уже отмечали ранее, реальные сдвиги ионов при переходе в сегнетоэлектрическую фазу не сводятся лишь к сдвигу центрального иона Ti из положения равновесия. Полное исследование возможных сдвигов ионов и определение зависимости энергии от этих сдвигов, как было отмечено в работе [14], представляет собой крайне трудоемкую работу даже при использовании простых парных межатомных потенциалов. Это пол-

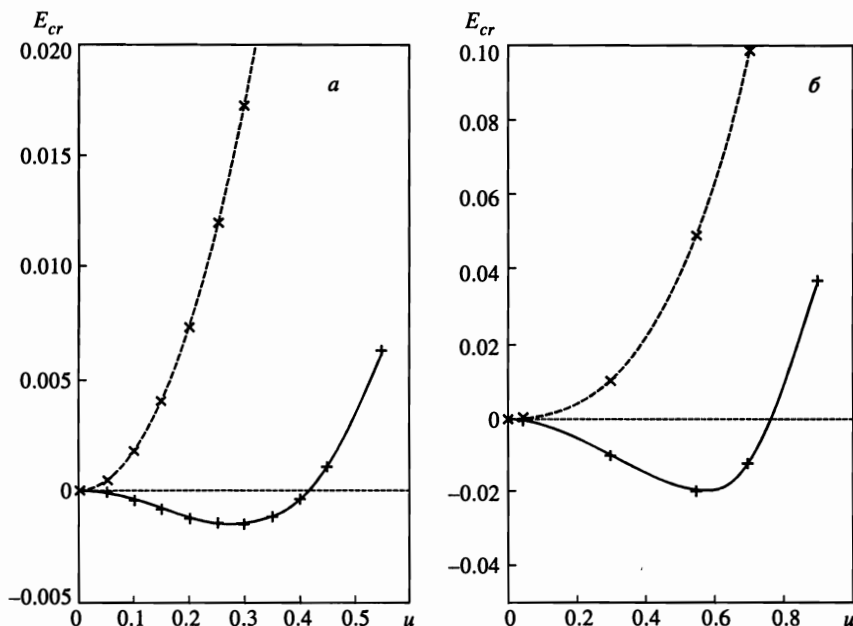


Рис. 1. Зависимость энергии кристалла E_{cr} от амплитуды сегнетоэлектрического смещения u в BaTiO_3 (ноль энергии отсчитывается от равновесного значения E_{cr}^0 в кубической фазе) в модели «жесткого иона» (x) и при самоогласованном расчете (+); а) учитываются монопольный, дипольный и квадрупольный типы искажения электронной плотности ионов, б) учитываются монопольный и дипольный типы искажения электронной плотности ионов

ное исследование не было целью данной работы. При изучении сегнетоэлектрической неустойчивости BaTiO_3 использовались экспериментально известные собственные векторы мягкой сегнетоэлектрической моды и проводились расчеты зависимости энергии только от амплитуды этой моды. Соответствующие результаты представлены на рис. 1. Как видно из этого рисунка, результаты расчета энергии и величины сегнетоэлектрического сдвига, проведенные без учета квадрупольных искажений электронной плотности, вдвое переоценивают величину сдвига и на порядок величину результирующего уменьшения энергии. Результаты же расчета, учитывающие квадрупольные искажения, достаточно хорошо совпадают с полученными в предыдущих расчетах [13–15]. Рисунок 1 демонстрирует также, что без учета дипольных искажений ионов, т. е. в модели жесткого иона, кубическая фаза остается стабильной. Этот результат служит явным подтверждением справедливости идей, восходящих к Слетеру [5] и Сканави [4] о важности электронной поляризуемости ионов в определении сегнетоэлектрической неустойчивости. Ранее в рамках модели Гордона — Кима без учета дипольной поляризации ионов сегнетоэлектрическая неустойчивость в BaTiO_3 изучалась в работе [39]. Как было показано в этой работе, кубическая фаза в данной модели является устойчивой. Мы можем лишь подчеркнуть, что отсутствие в этом подходе сегнетоэлектрической неустойчивости никак не связано с учетом или неучетом гибридизации электронных состояний ионов Ti^{4+} и O^{2-} , как это предполагалось в работе [13], а объясняется просто отсутствием в нем учета электронной дипольной поляризации ионов. Нами были изучены также решеточные неустойчивости для кристалла KNbO_3 . Результаты этих расчетов показав-

ны на рис. 2. В этом случае мы вычисляли не изменение энергии по отношению к реальному сегнетоэлектрическому сдвигу ионов в элементарной ячейке, а изменения энергии за счет сдвига одного центрального иона Nb в элементарной ячейке. Как видно из этого рисунка, решетка является нестабильной относительно этого сдвига. Более того, эта мода неустойчива не только в центре зоны Бриллюэна, но и на границе зоны. Таким образом, существуют ветви оптических колебаний в перовскитных кристаллах, которые неустойчивы в кубической фазе во всей зоне Бриллюэна. Этот результат полностью совпадает с полученным недавно в рамках расчетов из первых принципов, основанных на методе электронной зонной структуры [40]. Подобное поведение фоновых мод может оказывать очень существенное влияние на многие характеристики кубической фазы перовскитных кристаллов. На рис. 3 изображены результаты расчетов так называемой антисегнетоэлектрической неустойчивости для BaTiO_3 и CaTiO_3 . Эти результаты в полном согласии с имеющимися экспериментальными данными и результатами недавно проведенных расчетов [16] демонстрируют отсутствие соответствующей нестабильности в BaTiO_3 и ее наличие в CaTiO_3 . Они показывают также, что эта неустойчивость практически полностью определяется кулоновским взаимодействием сферически-симметричных ионов и силами близкого действия. Эффекты электронной поляризуемости оказывают на нее очень малое влияние. Проведенные нами расчеты для BaZrO_3 демонстрируют устойчивость кубической решетки для него в полном соответствии как с предыдущими расчетами [15], так и с экспериментальными данными.

Разработанный нами метод позволяет вычислять не только энергии кубических и искаженных фаз, но и величины полной и электронной поляризации искаженных фаз. Прежде всего рассмотрим поведение кубического кристалла во внешнем электрическом поле E_n . С этой целью добавим в энергию кристалла слагаемое, учитывающее взаимодействие электрических диполей с E_n :

$$W = - \sum_n P_n E_n \quad (45)$$

и ограничимся случаем однородного поля $E_n = E = \text{const}$. Проводя минимизацию полной энергии кристалла при заданном E , мы можем найти в линейном приближении величины P_n как функции E :

$$P_n = \tilde{\alpha}_n E_n, \quad (46)$$

где $\tilde{\alpha}_n$, естественно, не равны величинам α_n , определяемым для изолированных ионов. После этого можно найти электронный вклад ϵ_∞ в диэлектрическую проницаемость кристалла из соотношения

$$D = \epsilon_\infty E = E + 4\pi P = E + \frac{4\pi}{v_0} \sum_s P_s \quad (47)$$

или

$$\epsilon_\infty = 1 + \frac{4\pi}{v_0 E} \sum_s P_s. \quad (48)$$

Здесь суммирование ведется в пределах одной элементарной ячейки и v_0 — ее объем. Результаты численных расчетов приводят к следующему значению диэлектрической проницаемости:

$$\epsilon_\infty = 4.86.$$

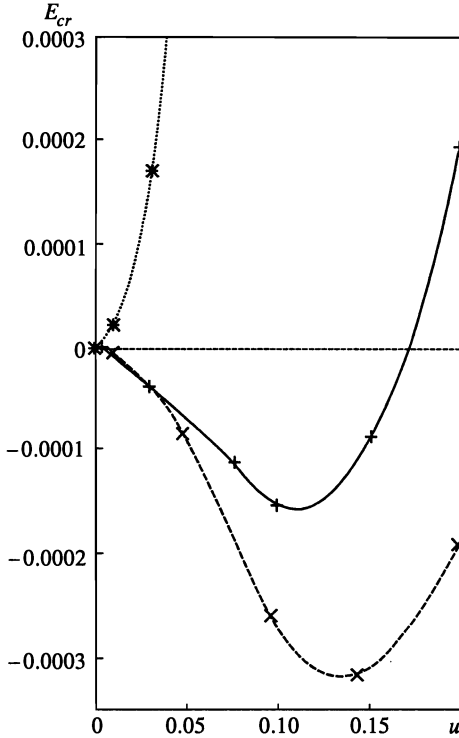


Рис. 2

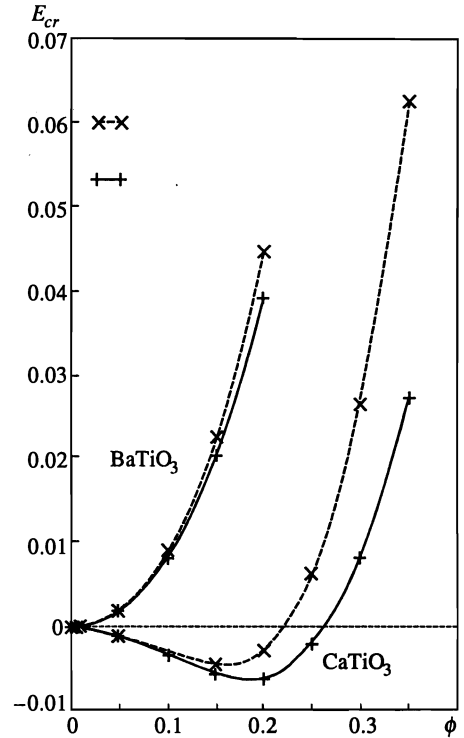


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость энергии кристалла E_{cr} от амплитуды сегнетоэлектрического смещения u в KNbO_3 (нуль энергии отсчитывается от равновесного значения E_{cr}^0 в кубической фазе): + соответствуют Γ -точке, \times — X -точке (продольная мода), * — X -точке (поперечная мода)

Рис. 3. Зависимость энергии кристалла E_{cr} от угла поворота кислородного октаэдра ϕ в BaTiO_3 и CaTiO_3 (нуль энергии отсчитывается от равновесного значения E_{cr}^0 в кубической фазе): \times соответствует модели «жесткого иона», + — самосогласованный расчет

Можно также определить величины эффективных зарядов Борна, которые описывают поляризацию кристалла, возникающую при сдвиге ионов на величину \mathbf{u}_s :

$$\delta \mathbf{P} = \frac{1}{v_0} \sum_s \hat{Z}_s^{eff} \mathbf{u}_s = \frac{1}{v_0} \sum_s \hat{Z}_s^{ion} \mathbf{u}_s + \frac{1}{v_0} \sum_s \mathbf{P}_s. \quad (49)$$

Тензоры эффективных зарядов $Z_{\alpha\beta}^{eff}$ в перовскитных кристаллах для ионов А и В изотропны и имеют два разных значения для иона O^{2-} для неэквивалентных направлений: Z_1^{eff} по направлению к иону В и \hat{Z}_2^{eff} перпендикулярно к нему. Проводя четыре сдвига ионов (по одному для ионов А и В и два для иона O^{2-}) и вычисляя из минимума энергии отвечающие этим сдвигам значения электронной поляризации \mathbf{P}_n , мы можем определить все 4 значения эффективных зарядов Борна. Результаты соответствующих расчетов для BaTiO_3 приведены в таблице.

Прежде всего хочется отметить, что вычисленные нами эффективные заряды Борна

Эффективные заряды Борна

Ион	Заряд	\tilde{Z}_{eff}	\tilde{Z}_{eff}^{exp}
Ba	2	2.71	2.9
Ti	4	5.67	6.7
O ₁	-2	-4.72	-4.8
O ₂	-2	-1.83	-2.4
O ₂	-2	-1.83	-2.4

в точности удовлетворяют акустическому правилу сумм

$$\sum_s \tilde{Z}_{eff}^s = 0. \quad (50)$$

Величина диэлектрической проницаемости ϵ_∞ и эффективные заряды Борна, полученные нами, слегка занижены по сравнению с экспериментальными данными. Это обстоятельство связано в значительной мере с существенным занижением поляризуемости отдельных ионов из-за сильного обрезывающего фактора $e^{-\beta_1 r^2}$ в дипольном возмущающем потенциале. Выбор более гладких функций обрезания может привести к лучшему согласию с экспериментом. В любом случае, учитывая отсутствие каких-либо подгоночных параметров в наших расчетах, полученное согласие с экспериментальными данными можно считать достаточно хорошим.

После того как мы продемонстрировали, что разработанный нами ОГК-метод приводит к результатам для кубической и искаженных фаз перовскитных кристаллов, точность которых не слишком отличается от точности других методов, хотелось бы вернуться к обсуждению вопросов, поставленных во Введении. Наиболее существенным из них является вопрос о том, какова же природа сегнетоэлектрической неустойчивости и какие силы взаимодействия ответственны за эту неустойчивость. Эта проблема, естественно, обсуждалась и во всех предыдущих расчетах. Следует сразу же отметить, что ответы на только что поставленные вопросы в этих работах были даны весьма различные. Чтобы разобраться в причине этих разногласий используем стандартное выражение для полной энергии кристалла в рамках ТФП:

$$E_{cr} = E_{el} \{ \rho(\mathbf{r}) \} + E^N, \quad (51)$$

где $E_{el} \{ \rho(\mathbf{r}) \}$ — функционал энергии электронов и E^N — энергия кулоновского взаимодействия ядер (или энергия взаимодействия соответствующих ионов при использовании метода псевдопотенциала). Электронный функционал плотности $E_{el} \{ \rho(\mathbf{r}) \}$ запишем в двух эквивалентных формах, наиболее часто используемых при проведении расчетов в рамках зонного описания электронов:

$$E_{el} \{ \rho(\mathbf{r}) \} = T_0 \{ \rho(\mathbf{r}) \} + \sum_n \int d\mathbf{r} \frac{Z_n \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|} + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc} \{ \rho(\mathbf{r}) \} \quad (52)$$

и

$$E_{el} \{ \rho(\mathbf{r}) \} = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \epsilon_{\mathbf{k}, \lambda} - \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc} \{ \rho(\mathbf{r}) \} - \int d\mathbf{r} V_{xc} \{ \rho(\mathbf{r}) \} \rho(\mathbf{r}). \quad (53)$$

В формулах (52) и (53) использованы стандартные обозначения: $T_0\{\rho(\mathbf{r})\}$ — кинетическая энергия невзаимодействующих ионов, $E_{xc}\{\rho(\mathbf{r})\}$ — обменно-корреляционная энергия, $V_{xc}\{\rho(\mathbf{r})\}$ — обменно-корреляционный потенциал в соответствующем уравнении Кона–Шема для зонных электронов. Первое слагаемое в правой части уравнения (53) представляет собой сумму одночастичных энергий электронов, описываемых уравнением Кона–Шема. Хотелось бы обратить внимание на изменение знака у вклада от кулоновского межэлектронного взаимодействия в уравнении (53) по сравнению с (52) и на появление дополнительного последнего слагаемого в (53). Оба этих изменения возникают из-за двойного учета соответствующих взаимодействий в сумме одночастичных энергий. Изменение любого из слагаемых (в ряде случаев даже и E_{xc}) в выражении для $E_{el}\{\rho(\mathbf{r})\}$ при малом искажении структуры кристалла существенно больше, чем величина результирующего изменения полной энергии кристалла E_{cr} . В этом смысле любое из них, приводящее к уменьшению энергии искаженной фазы по сравнению с кубической, может, при желании, рассматриваться как причина возникновения самой искаженной фазы. Так, в работе [41] при расчетах сегнетоэлектрической неустойчивости в полупроводниковых соединениях $A^{IV}B^{VI}$ с использованием формы (52) для E_{el} в качестве причины сегнетоэлектрической неустойчивости называлось взаимодействие электронов с ионами, т. е. второе слагаемое в правой части выражения (52). Это слагаемое вообще отсутствует в явном виде в (53). В работе [42], где для E_{el} использовалась формула (53), в качестве причины сегнетоэлектрической неустойчивости указывалась сумма одноэлектронных энергий, которая существенно уменьшается при переходе в сегнетоэлектрическую фазу. Именно эта причина, т. е. уменьшение суммы одночастичных энергий за счет электрон-фононного взаимодействия, рассматривается в качестве основной для сегнетоэлектрической неустойчивости в так называемой вибронной модели (см. недавний обзор [43]). В уже цитированных недавних расчетах перовскитных кристаллов [13–15] в качестве причины сегнетоэлектрической неустойчивости назывался «деликатный баланс между дальнедействующими кулоновскими силами и короткодействующими силами отталкивания». В действительности этот вывод, который является, по нашему мнению, абсолютно правильным, вовсе не вытекал непосредственно из расчетов, проведенных в работах [13–15]. В них не было проведено никакого перераспределения вкладов в выражении для полной энергии кристалла, которые бы сводились к выделению всех короткодействующих сил и, соответственно, дальнедействующих кулоновских сил.

Эта дискуссия может показаться совершенно схоластической, до тех пор пока речь идет о выяснении вопроса о том, какая же из кристаллических структур имеет наименьшую энергию при температуре $T = 0$. Проблема приобретает явный физический смысл при рассмотрении фазовых переходов в перовскитах при $T \neq 0$, а также при обсуждении свойств различных фаз при конечных температурах. Как известно [1, 3], сегнетоэлектрики обычно делятся на два больших класса: сегнетоэлектрики типа порядок-беспорядок и типа смещения. В сегнетоэлектриках типа порядок-беспорядок изначально в каждой элементарной ячейке имеется несколько неэквивалентных позиций для одного из ионов, т. е. существует так называемый многоямный потенциал. При этом существование иона в любой из этих позиций приводит к наличию в ячейке дипольного момента. При высоких температурах дипольные моменты неупорядочены либо из-за перескоков ионов из одной позиции в другую, либо из-за беспорядка в расположении различных диполей. В точке фазового перехода происходит упорядочение дипольных моментов ячеек. Сегнетоэлектрики типа смещения характеризуются отсутствием мно-

гомяного потенциала для ионов при температурах выше точки фазового перехода T_c . Само понятие о многоямном потенциале возникает лишь при $T < T_c$ из-за появления реальных упорядоченных по всему кристаллу сдвигов ионов. В этом плане различные выводы о природе сегнетоэлектричества в перовскитных кристаллах, сделанные с помощью расчетов из первых принципов при $T = 0$, могут приводить к существенно различным выводам о природе фазового перехода и свойствах кубической фазы. Так, вибронная модель предполагает возможность наличия многоуровневого потенциала для центрального иона В в каждой элементарной ячейке. Модель поляризуемых ионов приводит к заведомо сегнетоэлектрическому переходу типа смещения. Если единственная причина, обуславливающая сегнетоэлектрическую неустойчивость, связана с дальнедействующим диполь-дипольным взаимодействием, то не может существовать никакого многоямного потенциала для ионов до тех пор, пока не существует упорядоченных диполей во всем кристалле или в какой-то его существенной части. Ясно, что подобное упорядочение отсутствует в рамках модели поляризуемого иона при $T > T_c$ вне области сильных сегнетоэлектрических флуктуаций. Обычно перовскитные кристаллы рассматривались как классические примеры сегнетоэлектриков типа смещения [1, 3]. За последние 20 лет появилось большое число экспериментальных работ (см. работу [44] и ссылки в ней), авторы которых интерпретировали полученные ими результаты как проявление эффектов порядка-беспорядка в перовскитных кристаллах. Появляются и теоретические работы [44], в которых наряду с рассмотрением мягкой сегнетоэлектрической моды, обусловленной диполь-дипольным взаимодействием, вводятся дополнительные феноменологические механизмы, приводящие к существованию многоямного потенциала и при $T > T_c$. Как было показано в достаточно давней работе Хюллера [45], многие из таких явлений, напоминающих эффекты порядка-беспорядка, могут быть в действительности объяснены в рамках стандартного квазигармонического приближения для динамики решетки перовскитного кристалла. В частности, в этой работе было показано, что из-за сильной анизотропии корреляционной функции смещений атома В, обусловленной уже упоминавшейся ранее неустойчивостью целых ветвей оптических колебаний в кубической фазе, возникает сильная анизотропия диффузного рассеяния рентгеновских лучей, которая часто связывалась с наличием неупорядоченных статических отклонений иона В от его положения равновесия. Другим примером, подтверждающим, на наш взгляд, справедливость модели поляризуемого иона и ее способность объяснить многие явления, сходные с эффектами порядок-беспорядок, является проведенное недавно моделирование при помощи метода Монте-Карло [46] фазового перехода в BaTiP_3 для системы взаимодействующих диполей. Параметры модельного гамильтониана были определены из первопринципных расчетов энергий кубической и сегнетоэлектрической фаз при $T = 0$.

Теперь перейдем к более подробному обсуждению вопросов, связанных с причинами, приводящими к сегнетоэлектрической неустойчивости, а также с проблемой anomalно больших значений эффективных зарядов Борна в перовскитах. С этой целью воспользуемся возможностью аналитического представления полной энергии кристалла в рамках ОГК-метода. Прежде всего упростим это выражение, воспользовавшись результатами численных расчетов. Во-первых, пренебрежем изменением квадрупольного момента ионов при переходе от кубической к сегнетоэлектрической фазе и, проведя по нему минимизацию, исключим его из дальнейшего рассмотрения. Эта процедура приведет лишь к соответствующей перенормировке короткодействующих взаимодействий. Далее, ограничимся приближением парных взаимодействий между деформированны-

ми ионами. Этого приближения, как уже отмечалось, в ряде случаев недостаточно для удержания необходимой точности при численных расчетах, но оно не приводит ни к каким качественным изменениям результатов расчетов. В окончательном виде выражение для полной энергии кристалла можно написать в виде

$$E_{cr} = \tilde{E}_{sr} \{K_0\} + \frac{1}{2} \sum_{n,n'} \frac{Z_n^{ion} Z_{n'}^{ion}}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'}|} + \frac{1}{2} \sum_n \frac{P_n^2}{2\alpha_n} + \frac{1}{2} \sum_{n,n'} \mathbf{P}_n \hat{\Phi}_{n,n'} \mathbf{P}_{n'} + \frac{1}{2} \sum_{n,n'} \mathbf{P}_n \hat{\Gamma}_{n,n'} \mathbf{P}_{n'} - \sum_{n,n'} \mathbf{P}_n \hat{S}_{n,n'} - \sum_n \mathbf{P}_n \mathbf{E}_n. \quad (54)$$

При записи этой формулы мы перешли от представления векторов дипольного момента ионов \mathbf{P}_n в сферических координатах (что удобно для численных расчетов) к стандартной записи в декартовой системе. Формально выражение (54) полностью совпадает с полученным нами ранее [21] при учете лишь дипольных искажений электронной плотности. Фактическая разница заключается в следующем. Во-первых, вклад от короткодействующих сил взаимодействия протяженных сферически-симметричных ионов $\tilde{E}_{sr} \{K_0\}$ учитывает перенормировку этих сил из-за исключения квадрупольного момента. Во-вторых, матрица $\hat{S}_{n,n'}$, описывающая взаимодействие протяженных диполей с протяженными сферически-симметричными ионами также включает в себя эффекты квадрупольной перенормировки. Остальные слагаемые в линейном приближении по дипольным и квадрупольным искажениям не отличаются от полученных ранее. Величина α_n представляет собой дипольную поляризуемость иона и $\hat{\Phi}_{n,n'}$ — матрица взаимодействия точечных диполей:

$$\Phi^{\alpha\beta}(\mathbf{R}) = \frac{\delta_{\alpha\beta}}{R^3} - \frac{3R_\alpha R_\beta}{R^5}, \quad (55)$$

матрица $\hat{\Gamma}_{n,n'}$ описывает короткодействующее взаимодействие между протяженными диполями. Последнее слагаемое в (54) — это взаимодействие точечных диполей с электрическим полем \mathbf{E}_n . Матрицы $\hat{S}_{n,n'}$ и $\hat{\Gamma}_{n,n'}$ могут быть получены из численных расчетов, описанных в предыдущем разделе. Используя формулу (54), можно получить аналитические выражения для электронного вклада в статическую диэлектрическую проницаемость кристалла ϵ_∞ и эффективных зарядов Борна Z_n^{eff} для перовскитных кристаллов. Рассмотрим, прежде всего, величину ϵ_∞ , считая электрическое поле \mathbf{E}_n в формуле (5) внешним. Тогда из условия

$$\partial E / \partial \mathbf{P}_n = 0 \quad (56)$$

имеем

$$\mathbf{P}_n = \alpha_n \mathbf{E}_n - \alpha_n \sum_{n'} \hat{\Phi}_{n,n'} \mathbf{P}_{n'} - \alpha_n \sum_{n'} \hat{\Gamma}_{n,n'} \mathbf{P}_{n'}. \quad (57)$$

Последнее слагаемое в (57) можно исключить введением нелокальной поляризуемости

$$\hat{\alpha}_{n,n'} = (\delta_{n,n'} + \alpha_n \hat{\Gamma}_{n,n'})^{-1} \hat{\alpha}_{n'}. \quad (58)$$

Мы рассматриваем фактически однородное внешнее поле с $\mathbf{E}_n = \text{const}$, и поляризация каждой ячейки есть

$$\sum_s \mathbf{P}_s = \text{const}.$$

В этом случае матрица диполь-дипольного взаимодействия в кубических кристаллах может быть записана в виде [9, 10]

$$\Phi_{n,n'}^{\alpha\beta} = -\frac{4\pi}{3}\delta_{\alpha\beta} - \gamma_{n,n'}^{\alpha\beta}. \quad (59)$$

Здесь $\hat{\gamma}_{n,n'}$ — матрица констант внутреннего поля, характеризующих отличие фактора внешнего поля от лоренцева (равного $4\pi/3$). Суммирование с матрицей $\hat{\gamma}_{n,n'}$ проводится лишь по неэквивалентным подрешеткам. Выражение (57) можно теперь переписать в виде

$$\mathbf{P}_n = \sum_{n'} \hat{\alpha}_{n,n'} \mathbf{E} + \frac{4\pi}{3} \sum_{n'} \hat{\alpha}_{n,n'} \mathbf{P} + \sum_{n',n''} \hat{\alpha}_{n,n'} \hat{\gamma}_{n',n''} \mathbf{P}_{n''}, \quad (60)$$

где \mathbf{P} — полная поляризация кристалла

$$\mathbf{P} = \sum_n \mathbf{P}_n = \frac{1}{v_0} \sum_s \mathbf{P}_s. \quad (61)$$

Уравнение (60) легко решить полностью и получить выражение для полной поляризации \mathbf{P} . Учитывая, что для кристаллов кубической симметрии ϵ_∞ является скаляром, имеем

$$\epsilon_\infty = 1 + \frac{4\pi P}{E}, \quad (62)$$

$$\epsilon_\infty = 1 + \frac{4\pi\alpha_c}{1 - (4\pi/3)\alpha_c}. \quad (63)$$

Здесь α_c — поляризуемость элементарной ячейки:

$$\alpha_c = \frac{1}{v_0} \sum_{s,n,n',n''} (\delta_{s,n} - \hat{\alpha}_{s,n} \hat{\gamma}_{n,n'})^{-1} \hat{\alpha}_{n',n''}. \quad (64)$$

Суммирование по s в (64) ведется по одной элементарной ячейке, по остальным индексам — в соответствии с радиусом убывания матриц $\hat{\alpha}_{n,n'}$ и $\hat{\gamma}_{n,n'}$. Для бинарных кристаллов, где $\gamma_{n,n'} = 0$, в приближении точечного диполя, $\Gamma_{n,n'} = 0$, поляризуемость ячейки сводится к сумме поляризуемостей ионов:

$$\alpha_c = \alpha_1 + \alpha_2. \quad (65)$$

Формально можно ввести эффективную поляризуемость каждого иона α_s , которая в этом случае является уже не скаляром, а тензором в декартовых координатах:

$$\hat{\alpha}_s^{ik} = \sum_{n,n',n''} \left(\hat{I} - \hat{\alpha}_{s,n} \hat{\gamma}_{n,n'} \right)^{-1} \hat{\alpha}_{n',n''}. \quad (66)$$

Полная поляризуемость ячейки выражается в согласии с (64) суммой эффективных поляризуемостей.

Обсудим, прежде всего, влияние нелоренцевых констант внутреннего поля $\gamma_{n,n'}$ на поляризуемость ионов в перовскитных кристаллах, пренебрегая на время матрицей $\hat{\Gamma}_{nn}$:

$$\alpha_s^{ik} = \sum_{n,n'} \left(\hat{I} - \alpha_s \hat{\gamma}_{s,n} \right)^{-1} \alpha_n. \quad (67)$$

Рассмотрим для примера эффективную поляризуемость кислорода в направлении, отвечающем положению иона Ti. Как хорошо известно [11], факторы локального поля $\hat{\gamma}_{n,n'}$, связывающие различные подрешетки, очень сильно отличаются по величине. Константа $\gamma_{Ti,O}$ в несколько раз превышает все другие константы и

$$\sum_{Ti} \gamma_{O,Ti} \simeq 30. \quad (68)$$

Это обстоятельство приводит к очень большой анизотропии эффективной поляризуемости кислорода в перовскитной решетке. Поляризация в направлении иона Ti в несколько раз превышает ее значение в перпендикулярных направлениях. Это не связано ни со свойствами самого кислорода, ни с гибридизацией электронных состояний Ti^{4+} и O^{2-} , а есть сугубо геометрическое свойство решетки перовскита, обусловленное существованием параллельных цепочек ионов Ti^{4+} и O^{2-} . Это же обстоятельство, как было показано в работе [40], приводит к возникновению нестабильности у целых ветвей TO -колебаний. В свою очередь, матрица нелокальной поляризуемости $\hat{\alpha}_{n,n'}$ также анизотропна из-за анизотропии матриц $\hat{\Gamma}_{n,n'}$ и $\hat{\gamma}_{n,n'}$. Наиболее сильно $\hat{\alpha}_{n,n'}$ препятствует, в частности, появлению дипольных моментов у ионов кислорода именно в направлении Ti-O. Таким образом, в перовскитах возникает взаимная компенсация эффектов нелоренцевских поправок на локальное поле и близкодействующих сил отталкивания диполей.

Приведенная выше формула (54) также позволяет получить аналитическое выражение для эффективного заряда Борна \hat{Z}_n^{eff} , определяемого формулой (49). Для величины электронной поляризации из (54) имеем

$$\mathbf{P}_s = \alpha_s \mathbf{E}_s - \alpha_s \sum_{n'} \hat{\Phi}_{s,n'} \mathbf{P}_{n'} - \alpha_s \sum_{n'} \hat{\Gamma}_{s,n'} \mathbf{P}_{n'} + \sum_{n'} \hat{m}_{n,n'} Z_{n'} \mathbf{u}_{n'}. \quad (69)$$

Здесь мы ввели нелокальную деформируемость иона $\tilde{m}_{n,n'}$, записав матрицы $\hat{S}_{n,n'}$ при малых сдвигах как

$$\hat{S}_{n,n'} = \hat{m}_{n,n'} Z_{n'} \mathbf{u}_{n'}. \quad (70)$$

Электрическое поле \mathbf{E}_s на узле имеет вид

$$\mathbf{E}_s = - \sum \hat{\Phi}_{n,n'} Z_{n'} \mathbf{u}_{n'} \quad (71)$$

и

$$\hat{\Phi}_{n,n'} = \hat{\Phi}_{n,n'} - \delta_{n,n'} \sum_l \hat{\Phi}_{n,l}. \quad (72)$$

Используя определение (58) для нелокальной поляризуемости $\alpha_{n,n'}$, можно переписать (69) в виде

$$\mathbf{P}_s = \sum_{n'} \alpha_{n,n'} \mathbf{E}_n - \sum_{n',n''} \alpha_{n,n'} \hat{\Phi}_{n',n''} \mathbf{P}_{n''} - \sum_{n'} Z_{n'} \hat{m}_{n,n'} \mathbf{u}_{n'}, \quad (73)$$

где величина $\hat{m}_{n,n'}$ равна:

$$\hat{m}_{n,n'} = \sum_{n''} \alpha_{n,n''} \hat{m}_{n'',n'}. \quad (74)$$

Полученное нами выражение для \mathbf{P}_s формально точно совпадает с приведенным выражением для общего типа феноменологической модели динамики решетки, учитывающей нелокальную поляризуемость и нелокальную деформируемость иона [47]. Теперь, используя (73), можно выразить электронный дипольный момент через сдвиги ионов и, подставив его в формулу (49) для полного дипольного момента, найти выражение для эффективного заряда Борна Z_s^{eff} . В результате несложных, но громоздких выкладок, подобных проведенным выше при выводе ε_∞ , получаем

$$\hat{Z}_s^{eff} = \left(\hat{I} - \frac{1}{v_0} \frac{4\pi}{3} \alpha_c \right)^{-1} \hat{\xi}(s) = \frac{\varepsilon_\infty + 2}{3} \hat{\xi}(s), \quad (75)$$

$$\hat{\xi}(s) = \sum_t \left[\hat{I} - \frac{1}{v_0} \hat{\alpha} \hat{\gamma} \right]_{ts}^{-1} \left[\hat{I} - \frac{1}{v_0} \hat{\alpha} \hat{\gamma} \right]^{sn} \left[\hat{I} - \hat{m}_{n,n'} \right]^{n,n'} Z_{n'}. \quad (76)$$

Сомножитель $(\varepsilon_\infty + 2)/3$ в выражении для эффективного заряда характеризует хорошо известное [48] возрастание внешнего дипольного момента в поляризуемой среде с диэлектрической постоянной ε_∞ . Формула (76) для величины $\hat{\xi}(s)$ формально почти совпадает с полученной ранее [10] в модели точечного поляризуемого иона. Различие заключается в том, что вместо локальной скалярной поляризуемости одного иона, $\alpha_n \delta_{n,n'} \delta^{\alpha\beta}$, формула (76) включает нелокальную матрицу поляризации $\alpha_{n,n'}$. Далее, в выражении (76) имеется дополнительный сомножитель $(\hat{I} - \hat{m})$, характеризующий уменьшение номинального заряда, точнее дипольного момента, возникающего при сдвиге иона из-за его деформации. Используя формулы (70), (74) и условие трансляционной инвариантности для $\hat{m}_{n,n'}$,

$$\sum_n \hat{m}_{n,n'} = 0, \quad (77)$$

легко доказать акустическое правило сумм для зарядов Борна.

Разлагая энергию кристалла (54) в ряд по смещениям ионов \mathbf{u}_n , в гармоническом приближении легко получить выражение для матрицы силовых постоянных кристалла $\Phi_{s\tau}^{\alpha\beta}$, зависящей от координат атомов в элементарной ячейке s и τ и волнового вектора \mathbf{q} . При малых \mathbf{q} мы имеем

$$\Phi_{s\tau}^{\alpha\beta}(\mathbf{q} + \beta) = \Phi_{s\tau}^{\alpha\beta}(0) + \tilde{C}_{s\tau}^{\alpha\beta}(0) - \frac{4\pi}{V_0} \tilde{Z}_s^{eff} \frac{I}{\varepsilon_\infty + 2} \tilde{Z}_\tau^{eff} + \frac{4\pi}{V_0 \varepsilon_\infty} \tilde{Z}_s^{eff} \frac{q_i q_j}{\varepsilon_\infty q^2} \tilde{Z}_\tau^{eff}. \quad (78)$$

Выражение (78), так же как и формулы (75), (76) для эффективного заряда Борна, формально полностью совпадает как с полученными ранее в модели поляризуемого иона [10], так и с возникающими в точной теории динамики решетки [9], основанной на использовании матрицы диэлектрической проницаемости электронов $\varepsilon(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}', 0)$. Первое слагаемое в (78) представляет собой вклад в матрицу силовых постоянных от короткодействующих сил отталкивания сферически-симметричных ионов (первое слагаемое в выражении для полной энергии (54)). Четвертое и третье слагаемые описывают вклады соответственно неаналитической и аналитической частей дальнедействующего диполь-дипольного взаимодействия в поляризуемой среде с диэлектрической постоянной ε_∞ . $\tilde{C}_{s\tau}^{\alpha\beta}(0)$ — дополнительный вклад в силы ближкодействия от диполь-дипольных взаимодействий. Конкретный вид этой матрицы формально так же, как и для $\hat{Z}_{\alpha\beta}^{eff}$, и всей матрицы $\Phi_{s\tau}^{\alpha\beta}$, совпадает с полученным ранее в модели точечного поляризуемого иона [10]. Из-за его громоздкости мы не будем его здесь воспроизводить.

Обсудим теперь кратко аналитические результаты, полученные для \hat{Z}_s^{eff} и $\Phi_{s\tau}^{\alpha\beta}$. Как видно из формул (75), (76) и (78), не только сама сегнетоэлектрическая неустойчивость, но и величина эффективного заряда Борна \hat{Z}_s^{eff} есть результат «деликатного баланса дальнедействующих дипольных сил и короткодействующих сил отталкивания». Прежде всего, как видно из формулы (75), ε_∞ увеличивает эффективные заряды всех ионов кристалла. Далее, как уже обсуждалось на примере расчета ε_∞ , происходит существенное увеличение \hat{Z}_s^{eff} за счет нелоренцевских констант локального поля $\hat{\gamma}_{s\tau}$. Причем это возрастание наиболее сильное для ионов В и O_1 , которые связаны друг с другом наибольшей по величине константой $\gamma_{B,O}$. Достаточно велика также константа $\gamma_{s\tau}$, связывающая ионы А и O_{II} . Это обстоятельство объясняет наблюдаемую в расчетах корреляцию между Z_s^{eff} именно на этих ионах для большого числа перовскитов. Соответствующее возрастание Z_s^{eff} в моделях точечного поляризуемого иона столь велико, что для объяснения величины полной поляризуемости кристалла необходимо, вслед за Слетером [5], радикально уменьшить значения номинальных зарядов ионов. Выражение (76) показывает, что это уменьшение возникает автоматически в реальных кристаллах из-за деформируемости ионов и короткодействующего диполь-дипольного взаимодействия. Оба этих фактора приводят к уменьшению электронного дипольного момента, возникающего из-за сдвигов ионов. Выражение (78) для $\Phi_{s\tau}^{\alpha\beta}$ показывает, в полном согласии с моделями поляризуемого иона, что именно дальнедействующее диполь-дипольное взаимодействие (третье слагаемое в (78)) и есть причина сегнетоэлектрической неустойчивости. Все короткодействующие силы (т. е. первое и второе слагаемые) способствуют стабилизации кубической фазы. Четвертое слагаемое дает вклад лишь в продольные оптические моды колебаний и приводит к расщеплению LO - и TO -мод.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подведем краткие итоги этой работы. Во-первых, представлена простая и ясная схема расчета статических и динамических свойств ионных кристаллов. Этот подход основан на обобщенной модели Гордона — Кима и позволяет учесть искажение электронной плотности иона, отвечающее любой мультипольной симметрии. Сам по себе этот подход, основанный на теории функционала плотности, является абсолютно строгим и не содержит никаких произвольных приближений или подгоночных параметров. К сожалению, в самом общем виде он не может быть применен для реальных расчетов.

Во-первых, приходится ограничиваться конечным числом мультипольных компонент электронной плотности. Во-вторых, точное выражение энергии как функционала плотности $E\{\rho\}$ неизвестно, и приходится использовать то или иное приближение для него.

Как показано в данной работе, уже простые приближения без использования каких-либо подгоночных параметров в состоянии описать весьма деликатные разности энергий между кубической и различного типа искаженных фаз в перовскитных кристаллах. Для этого достаточно учесть мультипольные искажения до квадрупольного включительно и использовать простое локальное приближение типа Томаса — Ферми — Дирака для функционала плотности.

Одно из достоинств предложенного метода заключается в возможности аналитического представления полной энергии кристалла как функции смещений ионов и электронных дипольных моментов. Полученное выражение полностью совпадает формально с наиболее общего типа феноменологической моделью поляризуемого и деформируемого иона. Более того, оно демонстрирует, что все короткодействующие силы, включая возникающие из диполь-дипольного взаимодействия, стабилизируют кубическую фазу. Единственный вклад, приводящий к сегнетоэлектрической неустойчивости, связан с аналитической частью дальнедействующего диполь-дипольного взаимодействия. Это вывод полностью согласуется с классической теорией сегнетоэлектриков типа смещения, развитой в ранних работах Сканави, Слетера, Гинзбурга и Андерсона. Наши результаты свидетельствуют также, что в перовскитных кристаллах отсутствуют какие-либо механизмы для явлений типа порядок-беспорядок помимо тех, что могут возникать в рамках квазигармонической или ангармонической динамики.

В заключение авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку работы (проект 96-02-16134а). Мы благодарны также В. Л. Гинзбургу за постоянный интерес к работе и О. Е. Квятковскому за многочисленные полезные обсуждения. Один из нас (О. В. И.) выражает благодарность Институту физики твердого тела Макса Планка в Штуттгарте и его директору О. К. Андерсону за гостеприимство во время визита, когда была выполнена большая часть численных расчетов для этой работы.

Литература

1. M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Clarendon Press, Oxford (1997).
2. D. E. Cox and A. W. Seight, *Solid State Comm.* **19**, 969 (1976)
3. В. Г. Вакс, *Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков*, Наука, Москва (1973).
4. Ф. И. Сканави, *ЖЭТФ* **17**, 399 (1947).
5. J. C. Slater, *Phys. Rev.* **78**, 748 (1950).
6. В. Л. Гинзбург, *УФН* **38**, 490 (1949).
7. Ф. Андерсон, в кн.: *Физика диэлектриков*, изд. АН СССР, Москва (1960).
8. W. Cochran, *Adv. Phys.* **9**, 387 (1960).
9. О. Е. Квятковский, *ФТТ* **35**, 63 (1985).
10. О. Е. Квятковский, Е. Г. Максимов, *УФН* **154**, 3 (1988).
11. О. Е. Квятковский, *ФТТ* **35**, 2154 (1993).
12. B. Szigeti, *Trans. Farad. Soc.* **45**, pt. 2, 155 (1949).

13. R. E. Cohen and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* **42**, 6416 (1990).
14. R. E. Cohen and H. Krakauer, *Ferroelectrics* **136**, 65 (1992).
15. R. D. King-Smith and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **49**, 5828 (1994).
16. W. Zhong, R. D. King-Smith, and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3618 (1994).
17. R. Resta, M. Pasternak, and A. Baldereschi, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1010 (1993).
18. J. X. Axe, *Phys. Rev.* **157**, 429 (1967).
19. W. Zhong and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2587 (1995).
20. O. V. Ivanov and E. G. Maksimov, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 208 (1992).
21. О. В. Иванов, Е. Г. Максимов, *ЖЭТФ* **108**, 1841 (1995).
22. O. V. Ivanov and E. G. Maksimov, *Solid State Comm.* **97**, 163 (1996).
23. E. G. Maksimov, D. A. Shport, and O. V. Ivanov, *Solid State Comm.* **101**, 6, 393 (1997).
24. O. V. Ivanov, E. G. Maksimov, and I. I. Mazin, *Solid State Comm.* **76**, 1267 (1990).
25. R. G. Gordon and Y. S. Kim, *J. Chem. Phys.* **56**, 3122 (1972).
26. Y. S. Kim and R. G. Gordon, *Phys. Rev. B* **9**, 3548 (1974).
27. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
28. D. R. Yoder and R. Colella, *Phys. Rev. B* **25**, 2545 (1982).
29. R. G. Gordon and R. Lesar, *Adv. Quantum Chem.* **21**, 341 (1990).
30. R. E. Watson, *Phys. Rev.* **111**, 1108 (1958).
31. М. А. Леонтович, *Введение в термодинамику. Статистическая физика*, Наука, Москва (1983).
32. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1113 (1965).
33. R. M. Sternheimer, *Phys. Rev.* **96**, 951 (1954).
34. C. Muhlhausen and R. G. Gordon, *Phys. Rev. B* **23**, 900 (1981).
35. O. V. Ivanov, *POSIM Users guide. Technical notes of Lebedev Physical Institute*, Moscow (1996).
36. O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
37. K. H. Wierich and R. Siems, *Z. Phys. B* **61**, 63 (1985).
38. M. Wilson, U. Schönberger, and M. W. Finnis, *Phys. Rev. B* **54**, 9147 (1996).
39. L. L. Boyer, M. J. Mehl, J. W. Flocken, and J. R. Hardy, *J. App. Phys.* **24**, suppl. 24-2,204 (1985).
40. R. Yu and H. Krakauer, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4067 (1995).
41. K. M. Rabe and J. D. Jönnpoulos, *Phys. Rev. B* **32**, 2302 (1985).
42. T. Hidaka, *Phys. Rev. B* **20**, 2769 (1979).
43. N. Kristoffel and P. Konsin, *Phys. Stat. Sol.* (6), **149**, 1 (1988).
44. Y. Girshberg and Y. Yacoby, *Solid State Comm.* **103**, 425 (1997).
45. A. Hüler, *Solid State Comm.* **7**, 589 (1969).
46. W. Zhong, D. Vanderbilt, and K. M. Rabe, *Phys. Rev. B* **52**, 6301 (1995).
47. K. Kunc, M. Balkanski, and M. A. Nusimovici, *Phys. Rev. B* **12**, 4346 (1975).
48. G. D. Mahan, *Phys. Rev.* **153**, 983 (1967).