

# ДИНАМИКА РЕШЕТКИ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ В УПОРЯДОЧЕННЫХ И НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ и $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$

В. И. Зиненко<sup>а</sup>, Н. Г. Замкова<sup>а</sup>, Е. Г. Максимов<sup>б\*</sup>, С. Н. Софронова<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук  
660036, Красноярск, Россия

<sup>б</sup> Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук  
119991, Москва, Россия

Поступила в редакцию 28 марта 2007 г.

В рамках обобщенной модели Гордона–Кима с учетом дипольных и квадрупольных поляризуемостей рассчитаны динамические заряды Борна и спектры частот колебаний кристаллической решетки упорядоченных и неупорядоченных твердых растворов PSN и PST. Вычисленные фоновые спектры обоих соединений содержат сегнетоэлектрические мягкие моды. Исследовано влияние различных взаимодействий на величину динамических зарядов и сегнетоэлектрическую неустойчивость в данных твердых растворах. Показано, что в структуре перовскита величины динамических зарядов Борна и сегнетоэлектрическая неустойчивость определяются конкуренцией между дальнедействующими диполь-дипольными и короткодействующими диполь-зарядовыми взаимодействиями, причем определяющую роль играют взаимодействия катиона Nb (Ta) и кислорода в направлении связи Nb(Ta)–O.

PACS: 61.50.Ah, 63.20.Dj, 71.15.Mb

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Среди многочисленных сегнетоэлектрических материалов особый интерес представляют твердые растворы  $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$  (PST) и  $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  (PSN), в полностью неупорядоченной фазе имеющие структуру перовскита. Физические свойства и характер фазовых переходов в этих соединениях зависят от степени упорядочения ионов скандия и тантала (ниобия). В разупорядоченных соединениях происходит размытый сегнетоэлектрический фазовый переход с проявлением релаксаторных свойств, зависящих от степени упорядочения, тогда как упорядоченные соединения PST ( $\text{Pb}_2\text{ScTaO}_6$ ) и PSN ( $\text{Pb}_2\text{ScNbO}_6$ ) ведут себя как обычные сегнетоэлектрики (см. работы [1–4] и ссылки в них).

Высокотемпературная фаза разупорядоченных твердых растворов PST и PSN имеет симметрию  $R\bar{3}m$  (структура перовскита с химической форму-

лой  $\text{ABO}_3$ ), упорядоченных твердых растворов —  $Fm\bar{3}m$  (структура эльпасолита). При понижении температуры как упорядоченные, так и неупорядоченные твердые растворы испытывают сегнетоэлектрический фазовый переход в ромбоэдрическую фазу. Симметрия низкотемпературной фазы PSN —  $R\bar{3}m$ . Симметрия низкотемпературной ромбоэдрической фазы в PST до настоящего времени окончательно не определена [4–6].

Большинство экспериментальных работ посвящено исследованию структуры и физических свойств в области сегнетоэлектрического фазового перехода в этих соединениях. Как показано в работах [7–9], в неупорядоченных твердых растворах имеются упорядоченные нанообласти. Их наличие подтверждается экспериментальными исследованиями динамики кристаллической решетки методом комбинационного рассеяния света (раман-спектроскопия) [8, 9]. По симметрии в высокотемпературной фазе неупорядоченных твердых растворов нет раман-активных

\*E-mail: maksimov@lpi.ru

**Таблица 1.** Параметры решетки  $a_0$  и модули упругости  $C_{ij}$  неупорядоченных и упорядоченных твердых растворов PSN и PST

Неупорядоченные	$a_0, \text{Å}$	$C_{11}, 10^2 \text{ ГПа}$	$C_{12}, 10^2 \text{ ГПа}$	$C_{44}, 10^2 \text{ ГПа}$
$\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$	3.94	1.58	0.72	0.82
$\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$	4.03	2.09	0.74	0.75
Эксперимент $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ [21]		1.84	0.64	0.58
Упорядоченные				
$\text{Pb}_2\text{ScNbO}_6$	7.88	1.64	0.74	0.86
$\text{Pb}_2\text{ScTaO}_6$	8.04	2.12	0.73	0.77

**Таблица 2.** Динамические заряды Борна  $Z_{din}$  (в единицах  $e$ ) и высокочастотная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_\infty$  неупорядоченных и упорядоченных твердых растворов PSN и PST

Неупорядоченные	$Z_{din}(\text{Pb})$	$Z_{din}(\langle \text{ScNb}(\text{Ta}) \rangle)$		$Z_{din,\parallel}(\text{O})$	$Z_{din,\perp}(\text{O})$	$\epsilon_\infty$
$\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$	2.93	5.60		-4.71	-1.90	4.47
$\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$	2.81	4.41		-3.07	-2.07	4.18
Упорядоченные	$Z_{din}(\text{Pb})$	$Z_{din}(\text{Sc})$	$Z_{din}(\text{Nb}(\text{Ta}))$	$Z_{din,\parallel}(\text{O})$	$Z_{din,\perp}(\text{O})$	$\epsilon_\infty$
$\text{Pb}_2\text{ScNbO}_6$	2.99	4.76	6.44	-4.82	-1.89	3.86
$\text{Pb}_2\text{ScTaO}_6$	2.83	4.03	4.36	-2.70	-2.16	3.56

мод, однако исследования показывают, что спектры упорядоченных и неупорядоченных твердых растворов практически не различаются. Наличие упорядоченных нанодоменов приводит к тому, что в неупорядоченных твердых растворах при сегнетоэлектрическом фазовом переходе наблюдается более сложная картина искажений кристаллической решетки, чем в упорядоченных твердых растворах PSN и PST. И, как отмечается в работах [7, 10], в этом случае важную роль при фазовом переходе играют не только сегнетоэлектрическая «мягкая» мода, но и антисегнетоэлектрическая «мягкая» мода в PSN и «мягкая» мода, связанная с поворотом октаэдра, в PST. Теоретических расчетов динамики решетки твердых растворов PSN и PST — как упорядоченных, так и неупорядоченных, — по-видимому, не проводилось. В настоящей работе в рамках обобщенной модели Гордона–Кима с учетом мультипольных поляризуемостей исследуется динамика решетки упорядоченных и неупорядоченных твердых растворов PSN и PST и обсуждаются причины сегнетоэлектрической неустойчивости в этих соединениях.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектр частот колебаний, высокочастотная диэлектрическая проницаемость, динамические заряды Борна и упругие модули в упорядоченных и неупорядоченных твердых растворах PSN и PST вычисляются нами в рамках обобщенной модели Гордона–Кима ионного кристалла с учетом деформируемости, дипольных и квадрупольных искажений электронной плотности ионов [11]. В случае неупорядоченного твердого раствора использовалось приближение «виртуального кристалла» [12]. Электронная плотность отдельного иона и его собственная энергия в модели Гордона–Кима вычисляются с учетом кристаллического потенциала, аппроксимированного потенциалом сферы Ватсона. Параметры решетки определялись минимизацией полной энергии кристалла. В структуре эльпасолита ионы  $\text{O}^{2-}$  имеют одну свободную координату, связанную со смещениями ионов кислорода вдоль связи  $\text{Ta}(\text{Nb})\text{—O}$ . Положения ионов кислорода в кубической фазе упорядоченных твердых растворов также находились из

**Таблица 3.** Динамические заряды (в единицах  $e$ )  $Z_{din}(B)$  и кислорода  $Z_{din,O}(O)$  в неупорядоченных и упорядоченных твердых растворах PSN и PST, вычисленные с учетом различных взаимодействий

	$\gamma = 0; \Gamma = 0;$ $T = 0$		$\gamma \neq 0; \Gamma = 0;$ $T = 0$		$\gamma \neq 0; \Gamma \neq 0;$ $T = 0$		$\gamma \neq 0; \Gamma \neq 0;$ $T \neq 0$		$\gamma \neq 0; \Gamma \neq 0;$ $T \neq 0$ $T_{B-O_{\parallel}} = 0$	
	Упоряд.	Неупор.	Упоряд.	Неупор.	Упоряд.	Неупор.	Упоряд.	Неупор.	Упоряд.	Неупор.
PSN	$\epsilon_{\infty} = 3.23$	3.53	$\epsilon_{\infty} = 3.24$	3.55	$\epsilon_{\infty} = 3.86$	4.47	$\epsilon_{\infty} = 3.86$	4.47	$\epsilon_{\infty} = 3.86$	4.47
Nb/ $\langle B \rangle$	8.72	7.38	9.67	8.11	12.19	10.71	6.14	5.60	15.47	13.45
O $_{\parallel}$	-3.49	-3.69	-7.83	-8.36	-10.16	-11.55	-4.32	-4.71	-8.99	-12.57
PST	$\epsilon_{\infty} = 3.10$	3.41	$\epsilon_{\infty} = 3.11$	3.42	$\epsilon_{\infty} = 3.56$	4.18	$\epsilon_{\infty} = 3.56$	4.18	$\epsilon_{\infty} = 3.56$	4.18
Ta/ $\langle B \rangle$	8.51	7.22	8.83	7.77	10.19	9.75	4.36	4.41	13.91	12.78
O $_{\parallel}$	-3.40	-3.61	-7.08	-8.06	-8.50	-10.58	-2.70	-3.07	-7.47	-11.44
PST*	$\epsilon_{\infty} = 3.43$	3.48	$\epsilon_{\infty} = 3.45$	3.50	$\epsilon_{\infty} = 4.37$	4.46	$\epsilon_{\infty} = 4.37$	4.46	$\epsilon_{\infty} = 4.37$	4.46
Ta*/ $\langle B \rangle$	9.05	7.30	10.44	8.41	14.88	11.70	5.07	5.20	20.03	14.88
O $_{\parallel}$	-3.62	-3.65	-8.67	-8.69	-12.53	-12.49	-3.56	-4.01	-11.04	-13.69

минимума полной энергии. И в PSN, и в PST кислородный октаэдр «поджимается» к иону Ta(Nb) на 0.08 Å. В табл. 1 приведены вычисленные и экспериментальные значения параметров решетки полностью упорядоченных и неупорядоченных соединений PSN и PST. Расчетные значения параметров элементарной ячейки в пределах 3.5% согласуются с экспериментальными данными. В этой же таблице приведены рассчитанные и известные экспериментальные значения упругих постоянных.

Характерной особенностью многих окислов со структурой перовскита являются аномально большие значения динамического заряда Борна катиона В и компоненты динамического заряда аниона кислорода  $Z_{O_{\parallel}}$  вдоль связи В–О [13]. Однако рассчитанные нами динамические заряды Борна в танталовых соединениях, в отличие от окислов других составов, невелики (табл. 2). В твердом растворе PST динамический заряд Борна Ta $^{+5}$  оказывается меньше номинального, хотя в изоморфном ему твердом растворе PSN величина динамического заряда Борна Nb $^{+5}$  близка к зарядам В-катионов в окислах со структурой перовскита. Такая тенденция к уменьшению динамического заряда с ростом атомного номера катиона В наблюдается и в ряду чистых перовскитов ABO $_3$  [14]. В модели поляризуемого иона высокочастотная диэлектрическая проницаемость и динами-

ческие заряды Борна в кристаллах кубической симметрии могут быть представлены в виде [10, 15]

$$\epsilon_{\infty} = I + \frac{4\pi}{\Omega} \alpha_{eff} \left( I - \frac{4\pi}{3\Omega} \alpha_{eff} \right)^{-1}, \quad (1)$$

$$Z_{din}(i) = \frac{\epsilon_{\infty} + 2}{3} Z_{eff}(i), \quad (2)$$

$Z_{eff}(i)$  и  $\alpha_{eff}$  — эффективный заряд и поляризуемость иона в кристалле, определяемые близкодьющими взаимодействиями:

$$\alpha_{eff,ij}^{\alpha\beta} = \alpha_j \left[ \delta_{\alpha\beta} + \alpha_i \left( \gamma_{ij}^{\alpha\beta} + \Gamma_{ij}^{\alpha\beta} \right) \right]^{-1}, \quad (3)$$

$$Z_{eff}^{\alpha\beta}(i) = Z_{ion}(i) \delta_{\alpha\beta} - \sum_{j,\gamma} \alpha_{eff,ij}^{\alpha\gamma} \left( \Gamma_{ji}^{\gamma\beta} - \left( \frac{4\pi}{3\Omega} \delta_{\gamma\beta} - \gamma_{ji}^{\gamma\beta} \right) Z_{ion}(j) \right). \quad (4)$$

Здесь  $\gamma$  характеризует отличие внутреннего поля на ионе от поля Лоренца, описывающее дипольное межъядерное взаимодействие, а матрицы  $\Gamma$  и  $T$  описывают короткодьющие взаимодействия между протяженными диполями и протяженными диполями и зарядами. В структуре перовскита на ионах кислорода, находящихся в тетрагональных позициях, значения нелоренцевых структурных констант  $\gamma_{ij}^{\gamma\beta}$  отличны от нуля и особенно велики в направлении связи В–О. Именно эти компоненты  $\gamma_{ij}^{\gamma\beta}$

**Таблица 4.** Частоты колебаний ( $\text{см}^{-1}$ ) при  $q = 0$  для упорядоченных и при  $q = 0$  и  $q = R$  для неупорядоченных твердых растворов PSN и PST. (В скобках указано вырождение мод)

Неупорядоченные (структура перовскита)			Упорядоченные (структура эльпасолита)			
	PSN	PST		PSN	PST	Эксперимент PST [8]
$q = 0$			$q = 0$			
$T_{1u}(2)$ TO	80.2i	56.9i	$T_{1u}(2)$ TO	83.0i	69.3i	
$T_{1u}(1)$ LO	80.9	107.9	$T_{1u}(1)$ LO	86.3	110.1	
$T_{2u}(3)$	182.3	173.6	$T_{2u}(3)$	200.1	185.7	
$T_{1u}(2)$ TO	186.2	232.9	$T_{1u}(2)$ TO	160.2	245.4	
$T_{1u}(1)$ LO	312.1	313.8	$T_{1u}(1)$ LO	281.0	258.2	
$T_{1u}(2)$ TO	326.7	499.4	$T_{1u}(2)$ TO	389.1	558.1	
$T_{1u}(1)$ LO	483.8	560.2	$T_{1u}(1)$ LO	524.5	605.7	
$q = R$			$q = R$			
$R_{15}(3)$	65.1i	62.6i	$T_{2g}(3)$	55.8i	64.7i	50
$R_{25}(3)$	57.4	67.3i	$T_{1g}(3)$	66.5	86.7i	
$R_{15}(3)$	228.5	228.4	$T_{2g}(3)$	247.7	244.7	370
$R_{25'}(3)$	305.4	256.8	$T_{1u}(2)$ TO	309.6	264.1	
			$T_{1u}(1)$ LO	334.8	365.3	
$R_{12'}(2)$	283.7	460.8	$E_g(2)$	336.3	509.5	500
$R_{2'}(1)$	585.9	602.8	$A_{1g}(1)$	616.9	643.5	740

приводят к увеличению эффективной поляризуемости кислорода  $\sigma_{eff}$  в направлении связи В–О и появлению в окисных соединениях аномально больших динамических зарядов Борна [11, 15], в том числе и в твердых растворах PSN и PST. Это иллюстрируется табл. 3, где показаны вычисленные по формулам (1)–(4) вклады в динамические заряды ионов Nb, Ta,  $O_{\parallel}$  (для экономии места мы не приводим вклады в динамический заряд свинца и в компоненту заряда кислорода  $Z_{O_{\perp}}$ ). Учет короткодействующего диполь-дипольного взаимодействия приводит к еще большей анизотропии  $\hat{\alpha}_{eff}$  кислорода и к увеличению заряда Борна (табл. 3, столбец 3). В то же время короткодействующие взаимодействия между протяженными диполями и сферически распределенной плотностью заряда существенно уменьшают величину динамических зарядов Борна (табл. 3, столбец 4). Как показывают наши расчеты, в основном

это уменьшение динамического заряда иона металла в центре октаэдра и компоненты заряда иона кислорода вдоль связи В–О связано со взаимодействием между протяженным диполем иона кислорода со сферической плотностью иона В (значение диэлектрической проницаемости (1) от этого взаимодействия не зависит). В столбце 5 табл. 3 приведены динамические заряды Борна, вычисленные в случае, когда выключено только короткодействующее взаимодействие между протяженным диполем кислорода и протяженным зарядом Nb(Ta) (элемент матрицы  $\mathbf{T}$   $T_{B-O}$ ). Как видно в табл. 3 (столбцы 3 и 5), отсутствие только одного этого взаимодействия приводит даже к незначительному увеличению динамического заряда на ионе В по сравнению с полным отсутствием короткодействующих взаимодействий диполь-заряд. Как показывают наши расчеты, это связано с тем, что короткодействующее взаимодействие

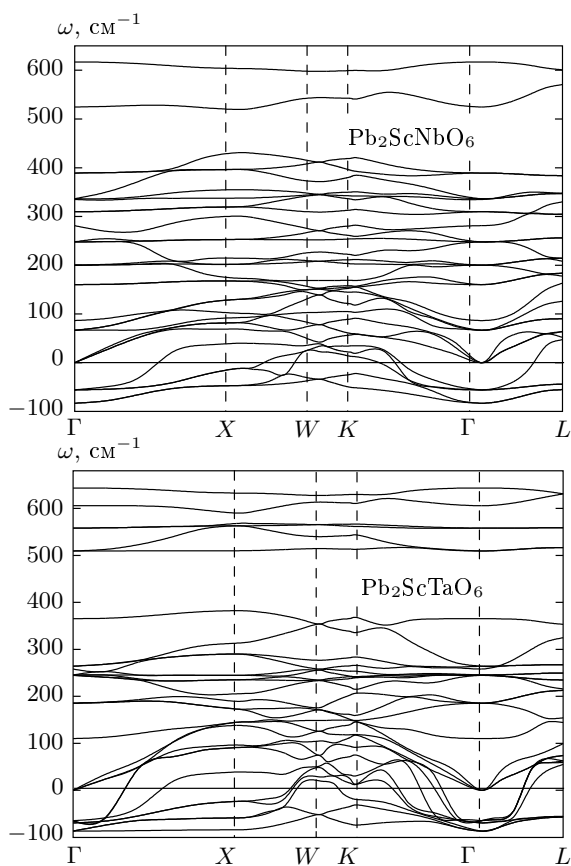


Рис. 1. Рассчитанные фоновые спектры упорядоченных твердых растворов PSN и PST. (Мнимые частоты указаны отрицательными значениями)

протяженных зарядов В и протяженных диполей  $O_{\perp}$  увеличивают динамический заряд иона В (хотя по величине это взаимодействие значительно меньше).

Следует отметить, что на значение динамического заряда влияет и величина поляризуемости иона металла. Мы рассчитали динамические заряды Борна (табл. 3) для твердого раствора PST\* с возбужденным ионом  $Ta^{*+5}$ , имеющим конфигурацию внешних электронов  $5s^25p^64f^45d^{10}$  (невозбужденный ион  $Ta^{+5}$  имеет конфигурацию внешних электронов  $5s^25p^64f^{14}$ ). Поляризуемость возбужденного иона  $Ta^{*+5}$  увеличивается более чем в три раза по отношению к невозбужденному  $Ta^{+5}$ , но при этом и вклад от короткодействующей части заряд-дипольных взаимодействий в эффективный заряд (4) также увеличивается почти в два раза. Совместное действие этих двух эффектов приводит лишь к небольшому увеличению динамических зарядов Борна.

Таким образом, величины динамических заря-

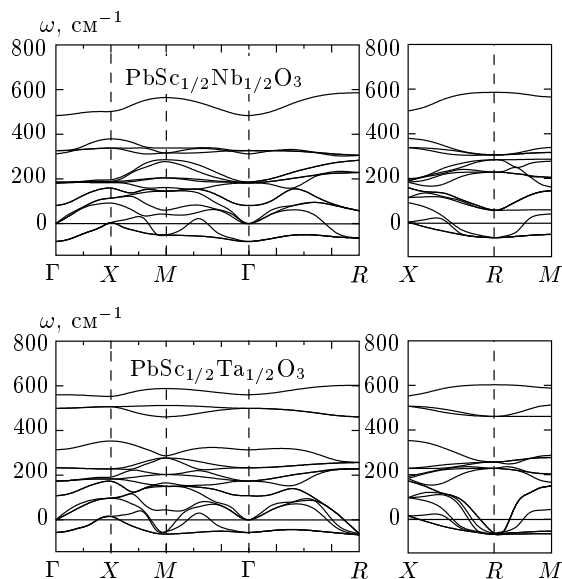


Рис. 2. Рассчитанные фоновые спектры неупорядоченных твердых растворов PSN и PST. (Мнимые частоты указаны отрицательными значениями)

дов Борна определяются достаточно тонким балансом между конкурирующими дальнедействующими диполь-дипольными и короткодействующими диполь-зарядовыми взаимодействиями.

Подобный баланс конкурирующих взаимодействий определяет и неустойчивость окислов со структурой перовскита по отношению к полярной поперечной моде колебаний кристаллической решетки.

На рис. 1 и 2 показаны вычисленные полные фоновые спектры соответственно для неупорядоченных и упорядоченных твердых растворов PSN и PST при экспериментальном параметре решетки. В табл. 4 приведены полученные значения частот в центре зоны Бриллюэна и в точке  $R = \frac{2\pi}{a_0} (\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ . Полученные частоты колебаний кристаллической решетки мало различаются в случае упорядоченных и неупорядоченных твердых растворов. Такая схожесть спектров колебаний отмечалась и в экспериментальных исследованиях данных соединений [8, 9].

Как видно в табл. 2 и 4, несмотря на различие в величинах динамических зарядов Борна пятивалентных катионов в твердых растворах PSN и PST, как упорядоченные, так и неупорядоченные соединения неустойчивы по отношению к сегнетоэлектрической моде колебаний. Обсудим более подробно случай неупорядоченных соединений, т. е. структуру перовскита. К настоящему времени, по-видимому,

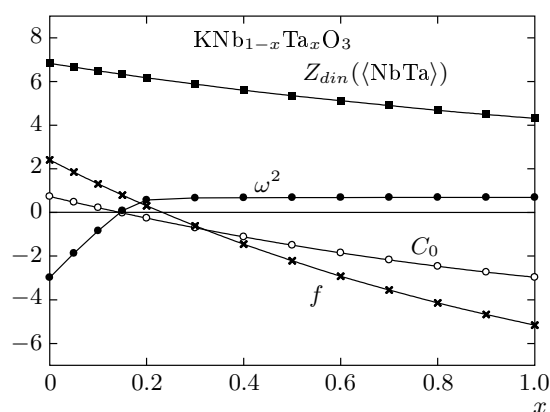
**Таблица 5.** Частоты низкоэнергетической полярной моды ( $\text{см}^{-1}$ ) и вклады дальнедействующих диполь-дипольных и короткодействующих взаимодействий в диагональные элементы силовой матрицы (в единицах  $4\pi e^2/\Omega$ )

	$\omega$	$\omega_{sh}$	A		B		$O_{\parallel}$		$O_{\perp}$	
			$k_{dd}$	$k_{sh}$	$k_{dd}$	$k_{sh}$	$k_{dd}$	$k_{sh}$	$k_{dd}$	$k_{sh}$
BaTiO <sub>3</sub>	-96	142	-1.36	3.75	-5.05	8.56	-4.77	6.23	-0.37	1.86
BaZrO <sub>3</sub>	25	116	-1.26	3.68	-4.97	14.21	-3.99	10.82	-0.46	1.61
PbTiO <sub>3</sub>	-77	127	-1.22	3.92	-4.72	8.49	-4.01	5.88	-0.42	1.46
PbZrO <sub>3</sub>	-67	96	-3.40	3.01	-4.80	14.0	-3.15	9.80	-0.60	1.54
SrTiO <sub>3</sub>	68	160	-1.14	3.31	-5.59	9.95	-4.76	8.18	-0.40	1.74
KNbO <sub>3</sub>	-298	113	-0.29	1.88	-8.16	8.79	-5.98	3.73	-0.23	2.37
KTaO <sub>3</sub>	129	147	-0.30	1.90	-3.51	19.43	-1.24	14.36	-0.43	2.65
PbSc <sub>1/2</sub> Nb <sub>1/2</sub> O <sub>3</sub>	-80	76	-1.31	2.76	-4.86	10.02	-3.40	6.40	-0.54	1.88
PbSc <sub>1/2</sub> Ta <sub>1/2</sub> O <sub>3</sub>	-57	96	-1.27	2.76	-3.12	14.82	-1.52	10.56	-0.69	2.98

**Таблица 6.** Квадраты частот низкоэнергетической полярной моды и отношение  $C_0/C_1$  (в единицах  $4\pi e^2/\Omega$ )

	$\omega_{sh}^2$	$-C_{0,sh}/C_{1,sh}$	$\omega^2$	$-C_0/C_1$
BaTiO <sub>3</sub>	1.08	0.72	-0.31	-0.48
BaZrO <sub>3</sub>	1.01	0.61	0.034	0.028
PbTiO <sub>3</sub>	0.80	0.58	-0.23	-0.31
PbZrO <sub>3</sub>	0.75	0.58	-0.29	-0.33
SrTiO <sub>3</sub>	1.13	0.75	0.16	0.15
KNbO <sub>3</sub>	0.53	0.40	-2.97	-3.05
KTaO <sub>3</sub>	1.04	0.77	0.69	0.55
PbSc <sub>1/2</sub> Nb <sub>1/2</sub> O <sub>3</sub>	0.48	-0.40	-0.41	-0.64
PbSc <sub>1/2</sub> Ta <sub>1/2</sub> O <sub>3</sub>	0.62	0.73	-0.25	-0.27

наиболее признанным механизмом сегнетоэлектрической неустойчивости окислов со структурой перовскита является дипольный механизм, а именно дальнедействующие диполь-дипольные взаимодействия. Этот механизм многократно обсуждался в рамках как эмпирических моделей ионных кристаллов с поляризуемыми ионами (см. обзор [15] и ссылки в нем), так и квантовомеханических расчетов окислов со структурой перовскита [11, 13, 16–18]. Отметим,



**Рис. 3.** Зависимость динамического заряда (в единицах  $e^2$ ) среднего иона (■), элемента силовой матрицы  $f = D_{B-O_{\parallel}}^{xx}$  (×), коэффициента  $C_0$  (○) и квадрата частоты низкоэнергетической полярной моды (●) от концентрации Ta в твердом растворе  $\text{KNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  (в единицах  $4\pi e^2/\Omega$ )

что в литературе обсуждается и другой механизм неустойчивости кубической структуры перовскита, основанный на предположении о наличии в кубической фазе нескольких равновероятных положений равновесия для иона B [19]. В работах Квятковско-го [16–18] на основе расчетов из первых принципов было подтверждено, что межъячеечное дальнедействующее диполь-дипольное взаимодействие понижает частоты полярных мод колебаний решетки и

может являться причиной неустойчивости кристалла. В частности, на основе квантовохимических кластерных расчетов вкладов дальнедействующих диполь-дипольных и короткодействующих взаимодействий в диагональные элементы силовой матрицы для ряда соединений со структурой перовскита было показано, что в окисных соединениях дальнедействующие вклады аномально велики по сравнению с нормальными диэлектриками [18]. В этой же работе показано, что без учета дальнедействующего диполь-дипольного взаимодействия минимум энергии в кубической фазе отвечает центральному положению иона В.

Дальнедействующий диполь-дипольный вклад в диагональный элемент силовой матрицы имеет вид [18]

$$k_{dd}^{ii} = -\frac{4\pi e^2}{\Omega} \frac{Z_{din}^2(i)}{\varepsilon_\infty + 2}. \quad (5)$$

В табл. 5 для неупорядоченных PSN и PST приведены дальнедействующий  $k_{dd}^{ii}$  и короткодействующий  $k_{sh}^{ii}$  вклады в диагональные элементы силовой матрицы. Значение  $k_{sh}^{ii}$  получено вычитанием  $k_{dd}^{ii}$  из полной величины диагонального элемента, вычисленного в рамках используемого здесь метода расчета. В первых двух колонках показаны значения частоты низкоэнергетической («мягкой») полярной моды с учетом всех взаимодействий в кристалле и с исключенным дальнедействующим диполь-дипольным взаимодействием  $k_{dd}^{ij}$ . В этой же таблице приведены для сравнения перечисленные выше величины и для ряда окислов со структурой перовскита.

В табл. 5 видно, что поляризационные диполь-дипольные взаимодействия определяют сегнетоэлектрическую неустойчивость кубической фазы в окислах со структурой перовскита: при выключении этого взаимодействия все рассмотренные соединения становятся устойчивыми по отношению к полярным колебаниям (см. столбец 3 в табл. 5). Эти результаты хорошо согласуются с результатами расчетов из первых принципов работы [18] для конечных кластеров. Однако из простого сравнения вычисленных короткодействующих и дальнедействующих вкладов в элементы силовой матрицы не представляется возможным сделать вывод о сегнетоэлектрической неустойчивости в том или ином соединении: например, в  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{SrTiO}_3$  эти вклады примерно одинаковы, но титанат стронция не является сегнетоэлектриком при нормальных условиях, в то же время в PSN и PST на ионах В и  $O_{\parallel}$  короткодействующие вклады различают-

ся существенно, но оба соединения испытывают сегнетоэлектрический фазовый переход.

В общем виде дальнедействующие и короткодействующие вклады в частоту низкоэнергетической полярной моды явно выделить не удастся (в отличие от случая двухатомного кристалла); эти вклады можно выделить только в элементах динамической матрицы. При численной диагонализации динамической матрицы теряется информация о роли различных взаимодействий в сегнетоэлектрической неустойчивости. Структура перовскита позволяет выполнить аналитическую диагонализацию динамической (или силовой) матрицы. В этом случае трижды вырожденные (без учета макроскопического поля) частоты оптических полярных мод колебаний являются корнями уравнения третьей степени

$$(\omega^2)^3 + C_2(\omega^2)^2 + C_1\omega^2 + C_0 = 0. \quad (6)$$

Величину  $\omega^2$  можно оценить в первом порядке по  $C_0$ . В случае, когда коэффициент при первой степени в кубическом уравнении  $C_1$  положителен (что выполняется для всех перечисленных в табл. 5 соединений, кроме  $\text{KNbO}_3$ ), значение квадрата частоты низкоэнергетического полярного колебания определяется таким корнем уравнения, что в первом порядке

$$\omega^2 \approx -C_0/C_1. \quad (7)$$

Знак квадрата частоты  $\omega^2$  низкоэнергетической полярной моды колебаний определяется знаком  $C_0$  — свободного члена кубического уравнения (7), который, в свою очередь, определяется комбинацией элементов силовой (или динамической) матрицы  $D_{ij}^{\alpha\beta}(q=0)$ , рассчитанной с выключенным макрополем. Приведенные нами расчеты показывают, что

$$C_0 = 5(cdf + 2cdg + cfdg + 2dfg + b(c+f)(d+g) + (c+2d)(f+2g)j + b(c+2d+f+2g)j) \quad (8)$$

и

$$\begin{aligned} b &= D_{A-B}^{xx}, & c &= D_{A-O_{\parallel}}^{xx}, & d &= D_{A-O_{\perp}}^{xx}, \\ f &= D_{B-O_{\parallel}}^{xx}, & g &= D_{B-O_{\perp}}^{xx}, & j &= D_{O_{\parallel}-O_{\perp}}^{xx}. \end{aligned} \quad (9)$$

В случае отрицательного коэффициента  $C_1$  (это соответствует случаю  $\text{KNbO}_3$ ) квадрат частоты низкоэнергетической полярной моды определяется другим корнем кубического уравнения и квадрат частоты в первом порядке определяется более сложным, чем (7), образом, но и в этом случае знак квадрата частоты определяется знаком коэффициента  $C_0$ .

В табл. 6 приведены отношения  $C_0/C_1$  и квадраты частот низкоэнергетических полярных мод. В

**Таблица 7.** Собственные векторы сегнетоэлектрической моды и спонтанная поляризация (Кл/м<sup>2</sup>) в ромбоэдрической структуре для неупорядоченных и упорядоченных твердых растворов PSN и PST

Неупорядоченные (структура перовскита)							
	Pb	$\langle \text{ScNb}(\text{Ta}) \rangle$	$O_{\perp}$	$O_{\parallel}$	$P_s$ (расчет)	$P_s$ (эксп.)	
$\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$	0.76	0.23	-0.42	-0.16	0.21	0.25 [23]	
$\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$	0.75	0.15	-0.47	0.05	0.30	0.21 [22]	
Упорядоченные (структура эльпасолита)							
	Pb	Nb(Ta)	Sc	$O_{\perp}$	$O_{\parallel}$	$P_s$ (расчет)	$P_s$ (эксп.)
$\text{Pb}_2\text{ScNbO}_6$	0.53	0.07	0.27	-0.29	-0.11	0.18	0.25
$\text{Pb}_2\text{ScTaO}_6$	0.54	0.04	0.11	-0.31	0.00	0.17	0.21

столбце 3 приведены значения  $C_{0,sh}/C_{1,sh}$ , вычисленные без учета дальнедействующих диполь-дипольных взаимодействий (в этом случае коэффициент  $C_0$  всегда отрицателен), а в столбце 2 — соответствующие квадраты частот. При включении дальнедействующих диполь-дипольных взаимодействий ряд соединений становятся сегнетоэлектрически неустойчивыми (столбец 4), при этом коэффициент  $C_0$  в этих соединениях становится положительным.

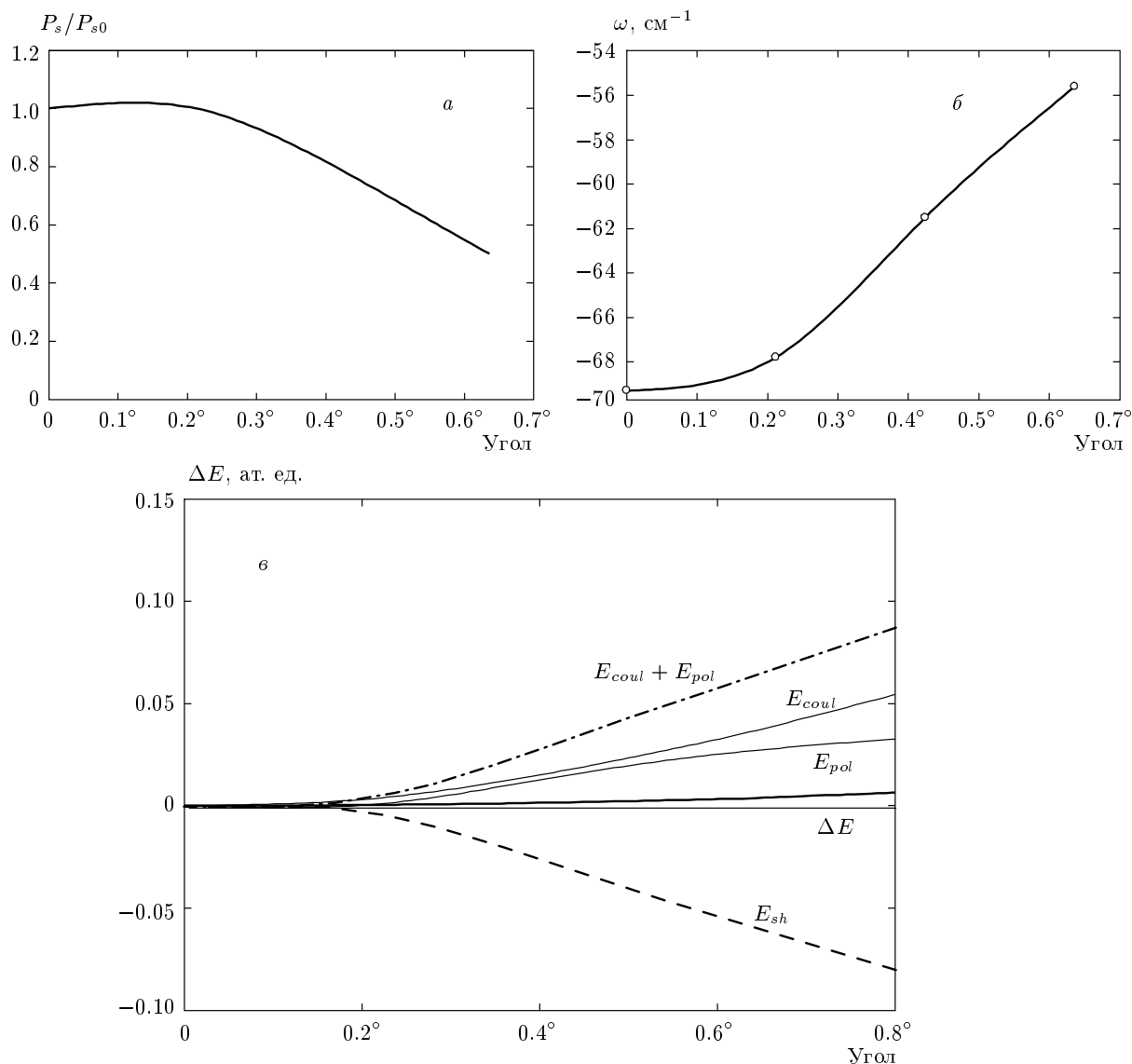
Величина и знак квадрата частоты низкоэнергетической полярной моды определяются практически всеми взаимодействиями в кристалле, но наиболее важную роль в существовании сегнетоэлектрической неустойчивости играет конкуренция дальнедействующих диполь-дипольных взаимодействий и короткодействующего взаимодействия между зарядом иона В и протяженным диполем кислорода О вдоль связи В–О. Это наглядно видно на примере твердого раствора  $\text{KTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ , для которого мы вычислили динамические заряды Борна и оптические частоты колебаний в рамках используемой здесь обобщенной модели Гордона–Кима [11] при разных концентрациях  $x$  на экспериментальном параметре решетки  $a_0 = 4.0 \text{ \AA}$ . Зависимость квадрата частоты низкоэнергетической полярной моды  $\omega^2$  от концентрации Та показано на рис. 3. Следует подчеркнуть, что концентрационная зависимость частоты мягкой моды и исчезновение сегнетоэлектрического фазового перехода при малых концентрациях тантала в твердом растворе КТН являются результатом данного расчета и не отвечают экспериментальной ситуации. Однако мы его приводим здесь для демонстрации важности В–О-взаимодействия в механизме сегнетоэлектрической неустойчивости окис-

лов со структурой перовскита. Действительно, при добавлении Та в  $\text{KNbO}_3$  наиболее существенно меняется элемент силовой матрицы  $f = D_{\text{В-О}\parallel}^{xx}$ , тогда как остальные элементы практически не зависят от концентрации Та (при малых концентрациях).

На рис. 3 также приведены зависимости  $Z_{din}(B)$ ,  $C_0$  из формулы (8) и элемента силовой матрицы. На рисунках видно, что изменение взаимодействия В–О с добавлением Та приводит к существенной зависимости  $C_0$  от концентрации и, в свою очередь, это приводит к резкому изменению  $\omega^2$ . При  $x \approx 0.12$   $C_0$  и  $\omega^2$  одновременно меняют знак, и твердый раствор КТН становится устойчивым по отношению к сегнетоэлектрической моде колебаний. Следует добавить, что реальное поведение раствора КТН при малых концентрациях Та определяется наличием в нем уже упоминавшихся нами ранее упорядоченных нанодоменов, для описания которых использованное выше приближение виртуального кристалла явно не применимо. К сожалению, теория, учитывающая наличие нанодоменов, пока отсутствует.

Вернемся теперь к обсуждению твердых растворов PST и PSN. В вычисленных собственных векторах сегнетоэлектрической моды (табл. 7) для всех рассматриваемых соединений определяющими являются смещения ионов свинца и кислорода в направлении, перпендикулярном связи Та(Nb)–О, тогда как смещения кислорода в направлении связи Та(Nb)–О и ионов Та(Nb) незначительны. Экспериментальные исследования структуры сегнетоэлектрических фаз твердых растворов PSN и PST показывают, что как в упорядоченных, так и в неупорядоченных составах наибольшее смещение из положений высокотемпературной фазы испытывают ионы Pb [6, 20]. При смещениях ионов по собствен-





**Рис. 4.** Зависимость спонтанной поляризации (а), частоты сегнетоэлектрической моды (б), полной энергии и отдельных вкладов в нее (в) от угла поворота кислородного октаэдра в упорядоченном твердом растворе PST

ному вектору мягкой сегнетоэлектрической моды в кубической фазе энергетически более выгодной как в упорядоченных, так и в неупорядоченных твердых растворах PSN и PST оказывается структура со смещениями ионов в направлении (111). Симметрия кристалла при этом становится ромбоэдрической с сохранением числа атомов в элементарной ячейке, что соответствует экспериментальной ситуации [6, 20]. В табл. 7 приведены величины спонтанной поляризации, рассчитанные при смещениях ионов по собственному вектору сегнетоэлектрической моды в ромбоэдрической фазе. Полученные нами результаты качественно согласуются с экспе-

риментом [22, 23], однако рассчитанные величины несколько меньше.

Кроме сегнетоэлектрической «мягкой» моды (симметрия  $T_{1u}$ ), как в упорядоченном, так и в неупорядоченном PST, имеются еще два типа неустойчивости симметрии  $T_{1g}$  ( $R_{25}$ ) и  $T_{2g}$  ( $R_{15}$ ), причем самой низкой является мягкая мода симметрии  $T_{1g}$  ( $R_{25}$ ), собственные векторы которой соответствуют «повороту» октаэдра  $\text{TaO}_6$ . С увеличением угла «поворота» октаэдра частота сегнетоэлектрической моды повышается, а спонтанная поляризация уменьшается. На рис. 4 показаны зависимости частоты сегнетоэлектрической моды и

спонтанной поляризации от малого угла «поворота» октаэдра в кубической фазе. На этом же рисунке приведены зависимости полной энергии кристалла, а также кулоновского, короткодействующего и поляризационного вкладов от угла «поворота» октаэдра. Возрастание кулоновской энергии и энергии поляризации происходит быстрее, чем уменьшение энергии короткодействия, что и стабилизирует сегнетоэлектрическую моду. В работе [10] было показано, что в ромбоэдрической фазе в твердом растворе PST, помимо сегнетоэлектрических искажений, присутствуют искажения кристаллической решетки, соответствующие поворотам октаэдра.

В отличие от твердых растворов PST, в соединениях PSN ветвь колебаний кристаллической решетки, связанных с «поворотом» октаэдра  $\text{NbO}_6$ , оказывается устойчивой. Кроме сегнетоэлектрической неустойчивости в PSN, существует антисегнетоэлектрическая мягкая мода как в упорядоченном PSN, так и в неупорядоченном (табл. 4, рис. 1 и 2). Наличие двух мягких мод в различных точках зоны Бриллюэна в неупорядоченном твердом растворе PSN отмечалось в работах [2, 7].

### 3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках обобщенной модели Гордона–Кима с учетом мультипольных поляризуемостей вычислены спектры частот колебаний, высокочастотные диэлектрические проницаемости, динамические заряды Борна и упругие модули упорядоченных и неупорядоченных твердых растворов PSN и PST. В обоих твердых растворах обнаружены несколько типов неустойчивостей кристаллической решетки в том числе и сегнетоэлектрическая. Величины динамических зарядов Борна и сегнетоэлектрическая неустойчивость в соединениях со структурой перовскита определяются конкуренцией диполь-дипольных и короткодействующих диполь-зарядовых взаимодействий. Все типы неустойчивости твердых растворов PSN и PST близки по энергии, что, по-видимому, может привести к довольно сложной картине кристаллических искажений в низкотемпературной фазе.

Авторы выражают благодарность О. Е. Квятковскому за полезные обсуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 06-02-16091, 05-02-17359), а также в рамках программы поддержки Научных школ.

### ЛИТЕРАТУРА

1. L. E. Cross, *Ferroelectrics* **76**, 241 (1987).
2. N. Takesue Y. Fujii, M. Ichihara, and H. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3709 (1999).
3. C. Perrin, N. Menguy, O. Bidault et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 10231 (2001).
4. V. A. Isupov, *Ferroelectrics* **289**, 131 (2003).
5. B. Mihailova, U. Bismayer, B. Güttler et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 1091 (2002).
6. P. M. Woodward and K. Z. Baba-Kishi, *J. Appl. Cryst.* **35**, 233 (2002).
7. V. V. Laguta, M. D. Glinchuk, I. P. Bykov et al., *Rhys. Rev. B* **69**, 054103 (2004).
8. I. G. Siny, S. G. Lushnikov, and R. S. Katiyar, *Ferroelectrics* **231**, 115 (1999).
9. E. A. Rogacheva, *Physica B* **291**, 359 (2000).
10. W. Dmowski, M. K. Akbas, P. K. Davies, and T. Egami, *J. Phys. Chem. Sol.* **61**, 229 (2000).
11. Е. Г. Максимов, В. И. Зиненко, Н. Г. Замкова, *УФН* **174**, 1145 (2004).
12. В. И. Зиненко, С. Н. Софронова, *ФТТ* **46**, 1252 (2004).
13. W. Zhong, R. D. King-Smith, and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3618 (1994).
14. N. G. Zamkova, V. I. Zinenko, O. V. Ivanov et al., *Ferroelectrics* **283**, 49 (2003).
15. О. Е. Квятковский, Е. Г. Максимов, *УФН* **154**, 3 (1988).
16. О. Е. Квятковский, *ФТТ* **27**, 2673 (1985).
17. О. Е. Квятковский, *Ferroelectrics* **153**, 201 (1994).
18. О. Е. Квятковский, *Изв. АН, сер. физ.* **64**, 1060 (2000).
19. W. P. Mason and B. T. Matthias, *Phys. Rev.* **74**, 1622 (1948).
20. C. Perrin, N. Menguy, E. Suard et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 7523 (2000).
21. A. I. Fedoseev, S. G. Lushnikov, J.-H. Ko, and S. Kojima, *Ferroelectrics* **320**, 75 (2005).
22. P. Groves, *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* **18**, L1073 (1985).
23. F. Chu, I. M. Reaney, and N. Setter, *J. Appl. Phys.* **77**, 1671 (1995).