

УСТНЫЙ ВЫПУСК ЖУРНАЛА "УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК"

Теоретические исследования
сегнетоэлектрического перехода

Е.Г. Максимов

Дан краткий исторический обзор развития теоретических представлений о природе сегнетоэлектрического перехода в перовскитных кристаллах. Обсуждается феноменологическая теория Гинзбурга и введённое им понятие о "мягкой" моде как причине сегнетоэлектрического перехода. В рамках теории динамики решётки рассмотрена роль диполь-дипольных взаимодействий в смягчении оптической фононной моды. Приведены экспериментальные данные и теоретические результаты, доказывающие, что сегнетоэлектрический переход в перовскитных кристаллах обусловлен существованием "мягкой" моды и является переходом типа смещения.

PACS numbers: 63.20.dk, 77.80.-e, 77.84.-s

DOI: 10.3367/UFNr.0179.200906g.0639

Содержание

1. Введение (639).
 2. Феноменологические и модельные теории сегнетоэлектричества (639).
 3. Первопринципные расчёты сегнетоэлектрических систем (643).
 4. Метод деформируемого и поляризуемого иона (645).
 5. Аномалии диффузного рассеяния рентгеновских лучей в перовскитах (648).
 6. Заключение (650).
- Список литературы (651).

1. Введение

Этот доклад можно рассматривать как исторический очерк развития теоретических представлений о природе сегнетоэлектрического перехода в ионных кристаллах. Представленный материал в значительной мере связан с содержанием обзоров [1–3], опубликованных ранее в УФН. Конечно, полное количество обзоров по физике сегнетоэлектричества, опубликованных в УФН, существенно превышает число, указанное выше, и мы не ограничимся в этом докладе лишь изложением содержания обзоров [1–3]. Мы не ограничимся также только обсуждением давно и хорошо установленных фактов и общепризнанных теорий сегнетоэлектричества, а рассмотрим ряд проблем в физике сегнетоэлектричества, пока остающихся нерешёнными. Тем не менее мы начнём именно с обсуждения общепризнанной феноме-

нологической теории сегнетоэлектричества, предложенной более 60 лет назад В.Л. Гинзбургом [1, 4] и эффективно используемой до сих пор.

2. Феноменологические и модельные теории сегнетоэлектричества

Переход в сегнетоэлектрическое состояние связан с появлением в системе спонтанной электрической поляризации, которая обычно ассоциируется с наличием в системе дипольного момента. Свободная энергия сегнетоэлектрика, как это было предложено Гинзбургом в согласии с общей теорией фазовых переходов Ландау, может быть записана в виде

$$F(T, \eta, P) = \frac{1}{2} C_{11}(\eta_{11}^2 + \eta_{22}^2 + \eta_{33}^2) + C_{12}(\eta_{22}\eta_{33} + \eta_{33}\eta_{11} + \eta_{11}\eta_{22}) + a_1(P_1^2 + P_2^2 + P_3^2) + a_{11}(P_1^4 + P_2^4 + P_3^4) + a_{12}(P_1^2 P_2^2 + P_1^2 P_3^2 + P_2^2 P_3^2) + a_{111}(P_1^6 + P_2^6 + P_3^6) + g_{11}(\eta_{11} P_1^2 + \eta_{22} P_2^2 + \eta_{33} P_3^2), \quad (2.1)$$

здесь C_{ij} — упругие постоянные, η_{ij} — тензор натяжений, \mathbf{P} — вектор поляризации. Свободная энергия разложена до шестого порядка по поляризации, и последнее слагаемое описывает связь между натяжениями в кристалле и поляризацией. В простейшем случае в пренебрежении эффектами натяжения свободная энергия выражается в виде

$$F(T, P) = a_1 P^2 + a_{11} P^4 + a_{111} P^6. \quad (2.2)$$

Все коэффициенты в выражениях (2.1) и (2.2) для свободной энергии зависят от температуры, но в расчётах, как правило, большая часть из них рассматривается как температурно-независимые константы. Существен-

Е.Г. Максимов. Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский просп. 53, 119991 Москва, Российская Федерация
Тел./Факс (499) 135-85-33
E-mail: maksimov@lpi.ru

Статья поступила 10 февраля 2009 г.

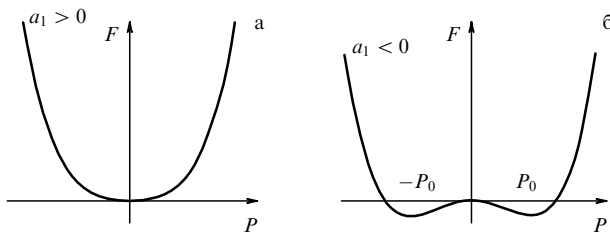


Рис. 1. Свободная энергия F сегнетоэлектрика как функция поляризации P при (а) $T \geq T_c$ и (б) $T \leq T_c$.

ным обстоятельством для этой теории является температурная зависимость коэффициента a_1 , которая имеет вид

$$a_1 = \alpha(T - T_c), \quad (2.3)$$

где α — некоторая положительная константа, T_c — температура перехода системы в сегнетоэлектрическое состояние. При $T > T_c$ квадратичное по P слагаемое положительно и свободная энергия как функция поляризации имеет один максимум при $P = 0$. При $T < T_c$ квадратичное слагаемое отрицательно и термодинамический потенциал обладает двумя минимумами при $P = \pm P_0$, где $P_0 = \sqrt{-a_1/(2a_{11})}$ — равновесное значение поляризации (рис. 1). При положительном знаке коэффициента a_{11} полученное соотношение для F описывает фазовый переход 2-го рода, а при $a_{11} < 0$ оно приводит к фазовому переходу 1-го рода.

При рассмотрении задач с неоднородной по пространству поляризацией в свободную энергию (2.1) можно включить градиентное слагаемое от поляризации. В уравнение (2.1) может быть также включено внешнее электрическое поле \mathbf{E} :

$$F(T, \mathbf{P}) = a_1 \mathbf{P}^2 + a_{11} \mathbf{P}^4 - \mathbf{P} \mathbf{E}. \quad (2.4)$$

В состоянии равновесия из условия $\partial F / \partial P = 0$ мы будем иметь

$$2a_1 \mathbf{P} + 4a_{11} \mathbf{P}^3 = \mathbf{E}. \quad (2.5)$$

В слабом поле можно написать соотношение

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_0 + \frac{\varepsilon - \varepsilon_\infty}{4\pi} \mathbf{E}, \quad (2.6)$$

где ε — полная статическая диэлектрическая проницаемость, ε_∞ — диэлектрическая проницаемость при больших частотах, обусловленная возбуждениями электронных оболочек. Учитывая (2.5) и (2.6), мы получим для ε при $T \geq T_c$ закон Кюри – Вейса

$$\varepsilon \approx \frac{2\pi}{\alpha(T - T_c)}, \quad (2.7)$$

в соответствии с которым диэлектрическая проницаемость должна обращаться в бесконечность при фазовом переходе в сегнетоэлектрическое состояние. В рамках феноменологического подхода соотношение (2.5) обобщено Гинзбургом для случая переменного поля [4]:

$$\mu P'' + \nu P' + a_1 P + 2a_{11} P^3 = \frac{1}{2} E_0 \exp(i\omega t). \quad (2.8)$$

Учитывая, что два первых слагаемых в (2.8) содержат производные от поляризации по времени, их можно записать соответственно в виде $-\omega^2 P$ и $i\omega P$, отсюда мы получим при $T \geq T_c$ для диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{2\pi/\mu}{\omega_1^2 - \omega^2 + i(\nu/\mu)\omega}, \quad (2.9)$$

где

$$\omega_1^2 = \frac{a_1}{\mu}. \quad (2.10)$$

Выражение (2.9) — стандартное дисперсионное соотношение, из которого можно получить, в частности, формулу Лиддена – Сакса – Теллера

$$\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon_\infty} = \frac{\omega_L^2}{\omega_T^2}, \quad (2.11)$$

где частоты продольных ω_L и поперечных ω_T возбуждений в системе соответственно определяют нуль и полюс функции $\varepsilon(\omega)$. Из выражений (2.9) и (2.11) видно, что $\omega_L = \omega_1$, а из соотношений (2.3) и (2.10) следует, что в сегнетоэлектриках должно существовать поперечное возбуждение, так называемая мягкая мода, частота которой должна стремиться к нулю при приближении температуры к T_c . Возможна и другая ситуация, при которой свойства сегнетоэлектрической системы определяются не колебательной, а релаксационной модой. Тогда в уравнении (2.8) мы должны пренебречь второй производной от P и записать диэлектрическую проницаемость в виде

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{2\pi/a_1}{1 + i\omega\tau}, \quad (2.12)$$

где τ — время релаксации:

$$\tau = \frac{\nu}{a_1} \approx \frac{1}{T - T_c}. \quad (2.13)$$

Полученный результат означает, что время релаксации вблизи перехода обращается в бесконечность.

Мы не будем далее детально обсуждать феноменологическую теорию Гинзбурга и полученные с её помощью результаты, поскольку имеется множество обзоров и монографий по этой теме (см., например, [5, 6]). Недавно обзор теоретических исследований в рамках теории Гинзбурга тонких сегнетоэлектрических плёнок и наноструктур различного типа был представлен Братковским и Леванюком [7]. В дальнейшем мы займемся в основном вопросами теории, связанными с природой самого явления сегнетоэлектричества и причинами его возникновения в кристаллах.

Впервые, как мы уже отмечали выше, аномальное поведение низкочастотной диэлектрической проницаемости (ДП) при сегнетоэлектрическом фазовом переходе, связанное с наличием в системе "мягкой" оптически активной поперечной моды было отмечено Гинзбургом [1, 4]. Поскольку в ионных кристаллах не существует никаких других низкоэнергетических поперечных мод помимо фононов, представляется естественным связать искажение решётки при сегнетоэлектрическом фазовом переходе с потерей устойчивости одним из нормальных

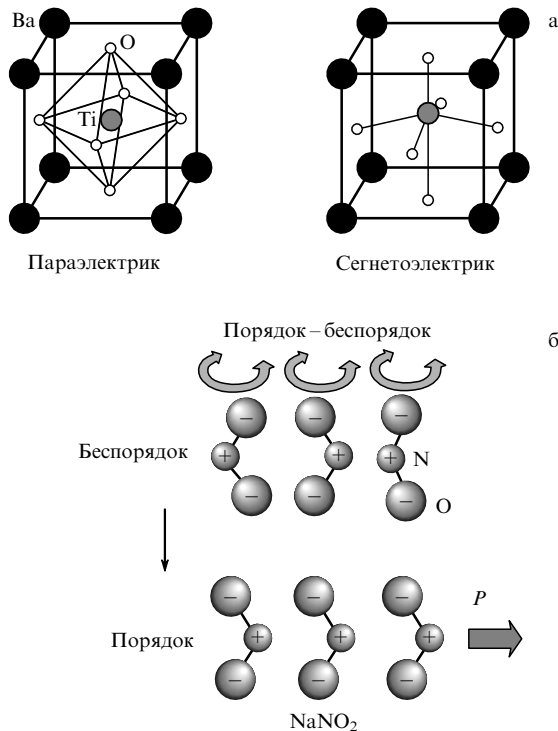


Рис. 2. Структура сегнетоэлектриков до и после фазового перехода: (а) сегнетоэлектрик типа смещения BaTiO_3 , в котором ион Ti смещён по оси (001), (б) переход порядок – беспорядок в NaNO_2 .

колебаний решётки. Позднее Кохрен [8, 9] представил проблему сегнетоэлектрического перехода именно как проблему неустойчивости динамики решётки.

Другая возможность возникновения сегнетоэлектрической неустойчивости связана с наличием ионов, имеющих отрицательную индивидуальную жёсткость в центральном (симметричном) положении в параэлектрической фазе. Это означает, что потенциал, в котором двигался бы такой ион при закреплённых и равновесных положениях остальных ионов решётки, имеет несколько эквивалентных минимумов, смещённых относительно симметричного положения. Фазовый переход в сегнетоэлектрическое состояние обусловлен при этом упорядочением ионов в одном из таких эквивалентных минимумов. В этом случае можно ожидать аномального поведения в системе релаксационных процессов вблизи точки перехода в сегнетоэлектрическое состояние.

Результаты экспериментального изучения показывают, что имеются две хорошо определённые группы сегнетоэлектриков. В одной из них (сегнетоэлектрики типа смещения) сегнетоэлектрическое состояние возникает вследствие потери устойчивости одним из дипольно-активных поперечных оптических колебаний решётки в параэлектрической фазе при низких температурах. При "замерзании" этой моды при $T = T_c$ в каждой ячейке кристалла возникает дипольный момент. В другой группе (сегнетоэлектрики типа порядок – беспорядок) дипольные моменты фактически существуют уже в симметричной параэлектрической фазе, но они разупорядочены при $T \geq T_c$. На рисунке 2 изображены два типичных представителя обеих групп сегнетоэлектриков. Это перовскитный кристалл BaTiO_3 — как пример сегнетоэлектрика типа смещения, и NaNO_2 — как пример сегнетоэлектрика типа порядок – беспорядок. В BaTiO_3

при $T = T_c$ происходит сдвиг подрешёток ионов Ti и O относительно друг друга, который связан с одной из поперечных оптических мод колебаний перовскита. Переход в NaNO_2 связан с перескоками ионов азота и их упорядочением. В дальнейшем мы практически не будем касаться сегнетоэлектриков типа порядок – беспорядок и сосредоточимся на рассмотрении переходов типа смещения.

Существование связи микроскопической теории сегнетоэлектрического фазового перехода в кристаллах с динамикой решётки получило непосредственное подтверждение при экспериментальном изучении фононных спектров в ряде сегнетоэлектриков типа смещения. Методами инфракрасной спектроскопии, комбинационного рассеяния света и неупругого рассеяния тепловых нейтронов [5, 6] были обнаружены "мягкие" поперечные оптические (ТО) колебания решётки в этих кристаллах. Ясно, что важнейшие свойства системы, обуславливающие существование сегнетоэлектрического фазового перехода в кристаллах, а именно неустойчивость критических оптических (ТО) колебаний решётки при низких температурах и температурную зависимость частоты оптического фонона, приводящую к стабилизации ТО-колебаний при высоких температурах, можно вычислить только в рамках микроскопической теории динамики решётки. Эта задача крайне трудна и до сих пор до конца не решена.

Важную роль при построении последовательной микроскопической теории сегнетоэлектрической неустойчивости играют простые модели, которые, в отличие от формальных общих выражений, содержат информацию о качественных особенностях и различиях кристаллической и электронной структуры и типа химической связи изучаемых соединений.

Уже достаточно давно в рамках простой атомной теории ионных кристаллов, учитывающей дальнедействующее кулоновское притяжение между ионами и ближнедействующее отталкивание, развивался подход к решению проблемы сегнетоэлектрической неустойчивости, основанный на идее о компенсации вкладов сил ближнедействия и дальнедействующих дипольных сил (локального поля) в квадрат частоты критических ТО-колебаний решётки (см. обзор [2]).

Все известные сегнетоэлектрики являются диэлектриками или полупроводниками с большей или меньшей степенью ионности, поэтому простейшей моделью, позволяющей учесть существенные стороны явления, является модель точечных поляризуемых ионов с зарядами Z_s^i и дипольными электронными поляризуемостями ионов α_s (s — индекс подрешётки). В этой модели для кубического кристалла с двумя ионами в элементарной ячейке можно получить [10] следующие выражения для частот оптических фононов при импульсе $q = 0$

$$\Omega_{\text{TO}}^2 = \Omega_0^2 - \Omega_{\text{DD}}^2, \quad (2.14)$$

$$\Omega_{\text{LO}}^2 = \Omega_{\text{DD}}^2 + \Omega^2, \quad (2.15)$$

где $\Omega^2 = 4\pi e^2 / \mu v_0$, μ — приведённая масса ячейки, v_0 — её объём. Здесь Ω_0^2 — положительный вклад сил ближнедействия, Ω_{DD}^2 — отрицательный вклад регулярной части диполь-дипольного взаимодействия (локального поля). Дополнительный вклад в частоту продольных оптических фононов Ω_{LO}^2 связан с возникающим при продольных оптических (ЛО) колебаниях решётки макроскопическим

полем, которое и является ответственным за расщепление между LO- и TO-частотами в полярных кристаллах.

Как следует из (2.14), сегнетоэлектрическая неустойчивость кубической фазы возникает при условии $\Omega_0^2 < \Omega_{DD}^2$, что возможно вследствие либо аномального уменьшения Ω_0^2 , либо аномального возрастания Ω_{DD}^2 . Однозначный выбор между этими двумя возможностями для конкретных систем затруднён по целому ряду причин. Главная из них — это ограниченная применимость модели поляризуемых точечных ионов для описания кристаллов, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами. Основная трудность при этом связана с отсутствием в данной модели последовательного микроскопического описания вклада сил близкого действия в оптические частоты, т.е. величины Ω_0^2 . Используя эту модель, можно, однако, изучить зависимость Ω_{DD}^2 от экспериментально измеряемых макроскопических параметров ионного кристалла, записав выражение для Ω_{DD}^2 в виде

$$\Omega_{DD}^2 = (\varepsilon_\infty + 2) \left(\frac{Z_i}{3} \right)^2 \Omega^2 = \frac{Z_{\text{eff}}^2}{\varepsilon_\infty + 2} \Omega^2, \quad (2.16)$$

где $Z_{\text{eff}} = (\varepsilon_\infty + 2)Z_i/3$ — динамический заряд Борна. Диэлектрическая проницаемость (ДП) ε_∞ в этой модели описывается хорошо известной формулой Лоренца–Лоренца

$$\varepsilon_\infty = 1 + \frac{4\pi\beta/v_0}{1 - 4\pi\beta/(3v_0)}, \quad (2.17)$$

где $\beta = \sum \alpha_i$.

Из выражений (2.14), (2.16), (2.17) видно, что возрастанию вклада дипольных сил в Ω_{DD}^2 , т.е. неустойчивости TO-колебаний решётки, способствует возрастание электрической ДП ε_∞ . При этом одновременно должно наблюдаться возрастание динамического заряда Борна Z_{eff} . Именно такая тенденция наблюдается в соединениях со структурой типа NaCl и CsCl. При этом подобная тенденция наиболее сильно выражена в полупроводниковых соединениях A^4B^6 (GeTe, SnTe). Соединения A^4B^6 обладают очень малой степенью "ионности", т.е. в них очень малы значения эффективных зарядов ионов, $Z_s \approx 0,2-0,3$. Вклад дипольных сил в Ω_{DD}^2 существенно возрастает благодаря большим значениям ДП: $\varepsilon_\infty \approx 30-40$. Можно показать [11], что вклад сил близкого действия, т.е. величина Ω_0^2 , не имеет в соединениях A^4B^6 никакой малости по сравнению с таковой в других бинарных ионных кристаллах и что сегнетоэлектрическая неустойчивость в этих кристаллах полностью определяется большой величиной вклада диполь-дипольного взаимодействия, т.е. Ω_{DD}^2 .

В многоатомных кубических сегнетоэлектриках со структурой типа перовскита имеется и другая причина для увеличения вклада дипольных сил в Ω_{DD}^2 , впервые отмеченная в работах Сканави [12] и Слэтера [13]. Эта причина связана с особенностями фактора локального поля f в многоатомных кристаллах, который определяет связь среднего поля \mathbf{E} и локального \mathbf{E}_{loc} ($\mathbf{E}_{\text{loc}} = \mathbf{E} + f\mathbf{P}$). В двухатомных кристаллах лоренцев фактор локального поля $f = 4\pi/3$. Расчёт внутренних полей в кристаллах со структурой перовскита, выполненный в работах [12, 13], показал, что внутреннее поле в структуре перовскита не является лоренцевым, причём отдельные структурные константы внутреннего поля достигают значений

порядка 30, т.е. почти на порядок превышают лоренцев фактор. Это обстоятельство может приводить к аномально большому вкладу дипольных сил в одну из частот TO-колебаний решётки в кубической фазе.

Изложенный выше модельный подход к проблеме сегнетоэлектрической неустойчивости и вывод о роли диполь-дипольных сил и факторов локального поля в возникновении сегнетоэлектричества в ионных кристаллах неоднократно подвергался критике. Эта критика была связана в основном с модельным рассмотрением сил взаимодействия в ионных кристаллах. Следует, однако, отметить, что в работах Квятковского [14, 15] в рамках точной микроскопической теории динамики решётки было показано, что соотношения (2.14) и (2.16) справедливы не только в модели поляризуемого иона, но и для ионных кристаллов любого типа.

Прежде, чем переходить к обсуждению микроскопических теорий динамики решётки и сегнетоэлектрической неустойчивости, нам хотелось бы обсудить очень важный вопрос, связанный с определением самого понятия поляризации, являющегося центральным во всей теории сегнетоэлектричества. Всё наше предыдущее обсуждение было основано на классическом рассмотрении физики ионных кристаллов. Это обстоятельство само по себе не является критическим, поскольку явление сегнетоэлектричества, в отличие от магнетизма, может существовать и в рамках классической физики. Как хорошо известно [16], макроскопическая поляризация \mathbf{P} для тела конечных размеров является средним поля плотности поляризации $\mathbf{p}(\mathbf{r})$:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \int \mathbf{p}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}, \quad (2.18)$$

где V — объём тела. Плотность поляризации $\mathbf{p}(\mathbf{r})$ в соответствии с уравнениями Максвелла определяется соотношением

$$\text{div } \mathbf{p}(\mathbf{r}) = -\rho(\mathbf{r}), \quad (2.19)$$

где $\rho(\mathbf{r})$ — полная плотность заряда. Поляризация $\mathbf{p}(\mathbf{r})$ существует, естественно, только внутри тела. Используя уравнение (2.19) и интегрируя (2.18) по частям, получаем

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \int \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} + \int_S \mathbf{r}(\mathbf{p}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{S}). \quad (2.20)$$

Можно выбрать площадь интегрирования в (2.20) вне тела, при этом второе слагаемое в (2.20) будет равно нулю. Таким образом, макроскопическая поляризация конечного образца, в полном согласии с утверждением, высказанным в самом начале этой статьи, однозначно определяется его дипольным моментом, т.е. первым слагаемым в (2.20).

Ввести понятие поляризации для электронейтральной системы с периодическим распределением плотности заряда оказалось совсем не просто. Дипольный момент электронейтральной системы с периодическим распределением плотности заряда зависит от того, как вырезан образец, от состояния его поверхности и т.п. Более того, абсолютное значение поляризации невозможно не только определить теоретически, но и измерить (см. обзор [3] и ссылки в нём). Всё, что можно сделать, — это лишь измерить изменение поляризации при изменении каких-либо внешних воздействий, напри-

мер внешнего электрического поля, или при изменении внутреннего состояния кристалла в результате, например, сегнетоэлектрического фазового перехода из неполярной фазы. Такие изменения определяются объёмными свойствами кристалла, и эту часть поляризации можно определить теоретически и для бесконечного образца. С этой целью нужно рассматривать не полную поляризацию \mathbf{P} , а её изменение $\Delta\mathbf{P}$. Удобно определить изменение поляризации в виде суммы двух вкладов: вклада от смещения атомных ядер и электронного вклада:

$$\Delta\mathbf{P} = \Delta\mathbf{P}_{\text{nucl}} + \Delta\mathbf{P}_{\text{el}}. \quad (2.21)$$

В случае сегнетоэлектрического перехода вклад от атомных ядер определяется как [10]

$$\Delta\mathbf{P}_{\text{nucl}} = \frac{1}{v_0} \Delta\mathbf{d}_{\text{nucl}} = \frac{1}{v_0} \sum_s Z^{\text{nucl}}(s) \Delta\mathbf{R}(s). \quad (2.22)$$

Здесь v_0 — объём элементарной ячейки, $Z^{\text{nucl}}(s)$ и $\Delta\mathbf{R}(s)$ — заряд и смещение s -го ядра. Суммирование в (2.22) проводится по одной элементарной ячейке. Выражение (2.22) представляет собой дипольный момент, возникающий в системе в результате сдвига ионов.

Электронный вклад в поляризацию можно определить выражением [17]

$$\Delta\mathbf{P}_{\text{el}} = \frac{1}{v_0} \int_{\Omega_0} \delta\mathbf{p}_{\text{el}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.23)$$

где $\delta\mathbf{p}_{\text{el}}(\mathbf{r})$ удовлетворяет уравнению аналогичному (2.19):

$$\text{div } \delta\mathbf{p}_{\text{el}}(\mathbf{r}) = -\delta\rho(\mathbf{r}), \quad (2.24)$$

$\delta\rho(\mathbf{r})$ — изменение электронной плотности, связанное со смещением ядер. Теперь, используя процедуру интегрирования уравнения (2.23) по частям, можно показать, что электронный вклад в поляризацию кристалла будет иметь вид

$$\Delta\mathbf{P}_{\text{el}} = \frac{1}{v_0} \int_{\Omega_0} \mathbf{r} \delta\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{v_0} \int_S \mathbf{r} (\mathbf{n} \delta\mathbf{p}_{\text{el}}) dS. \quad (2.25)$$

Первое слагаемое в (2.25) вместе с вкладом смещения ядер (2.22) даёт дипольный момент элементарной ячейки. Существует, однако, дополнительное слагаемое в (2.25), которое, по существу, описывает перенос поляризации из одной ячейки в другую. В случае точечных поляризуемых ионов это слагаемое равно нулю и поляризация кристалла определяется как сумма дипольных моментов элементарных ячеек. В случае непрерывного распределения электронного заряда, как это имеет место в кристалле, мы просто не знаем, как было подчёркнуто в работе [17], что нужно делать со вторым слагаемым в (2.25), особенно если мы вычисляем однородную поляризацию кристалла как целого. Из этого факта в работе [17] был сделан вывод о том, что знание распределения плотности в элементарной ячейке периодического кристалла недостаточно для определения его поляризации. Более того, было отмечено, что оба слагаемых в (2.25) по отдельности зависят от выбора элементарной ячейки и лишь их сумма инвариантна относительно этого выбора. Следовательно, для точного определения величины

электронного вклада в поляризацию нам необходимо либо иметь какие-то дополнительные сведения о свойствах периодического распределения плотности или использовать иное определение поляризации — не то, которое даётся уравнением Максвелла (2.19). Оставаясь в рамках классической физики, можно представить изменение электронной плотности в следующем виде:

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \sum_n \delta\rho_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n). \quad (2.26)$$

Это означает, что изменение электронной плотности связано непосредственно с её изменением на каждом из ионов. После этого можно переписать уравнение (2.19) для фурье-компонент плотностей заряда и поляризации в виде

$$i\mathbf{q} \delta\mathbf{p}(\mathbf{q}) = -\delta\rho(\mathbf{q}). \quad (2.27)$$

Далее можно получить в длинноволновом приближении ($\mathbf{q} \rightarrow 0$) следующее выражение для изменения электронной поляризации:

$$i\mathbf{q} \delta\mathbf{p}(\mathbf{q}) = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) \sum_n \delta\rho_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n). \quad (2.28)$$

Разлагая экспоненту в ряд по малым векторам \mathbf{q} , мы получаем

$$i\mathbf{q} \delta\mathbf{p}(\mathbf{q}) = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} (1 + i\mathbf{q}\mathbf{r}) \sum_n \delta\rho_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n). \quad (2.29)$$

Учитывая условие электронейтральности

$$\int d\mathbf{r} \delta\rho(\mathbf{r}) = 0, \quad (2.30)$$

находим

$$\delta\mathbf{P}(0) = \frac{1}{v_0} \sum_s \delta\mathbf{d}_s, \quad (2.31)$$

где $\delta\mathbf{d}_s$ — дипольный момент s -го иона, суммирование по s ведётся по одной элементарной ячейке:

$$\delta\mathbf{d}_s = \int \mathbf{r} \delta\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.32)$$

Таким образом, выражение (2.31) вместе с вкладом смещения ядер (2.22) действительно даёт в этой модели дипольный момент элементарной ячейки.

Даже если отвлечься от трудностей, связанных с определением поляризации, становится ясным, что расчёты любых изменений электронной плотности, которые неизбежно возникают при сегнетоэлектрическом переходе, должны проводиться с помощью квантовой механики. Одним из наиболее популярных сейчас вариантов квантово-механического расчёта свойств электронно-ионных систем является метод функционала плотности [18]. К рассмотрению этих расчётов мы и перейдём в разделе 3.

3. Первопринципные расчёты сегнетоэлектрических систем

Естественно, мы не будем здесь обсуждать подробности метода функционала плотности, а упомянем лишь неко-

торые важные для нас детали. В этом методе доказано, что энергия основного состояния системы взаимодействующих частиц (в нашем случае — электронов) представляет собой однозначный функционал распределения плотности этих частиц $\rho(\mathbf{r})$ и, следовательно, $\rho(\mathbf{r})$ неявно определяет все свойства основного состояния системы взаимодействующих частиц. Истинное распределение плотности даётся условием минимума функционала энергии:

$$\frac{\delta E_{el}\{\rho(\mathbf{r})\}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = 0. \quad (3.1)$$

Энергия электронов включает в себя кинетическую энергию, энергию взаимодействия с ионами, кулоновское межэлектронное взаимодействие и обменно-корреляционную энергию. Эту энергию символически можно записать в виде

$$E_{el} = E_{kin} + E_{i-e} + E_{e-e} + E_{xc}. \quad (3.2)$$

В работе Кона и Шэма [19] предложено искать решение уравнения (3.1) для плотности $\rho(\mathbf{r})$ в виде плотности некоторой системы невзаимодействующих электронов, находящихся во внешнем самосогласованном поле:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (3.3)$$

При этом для волновых функций $\psi_i(\mathbf{r})$ можно записать уравнение Кона – Шэма [19]

$$\left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{eff}(\mathbf{r}) \right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad (3.4)$$

где $V_{eff}(\mathbf{r})$ — эффективный потенциал.

Для полной энергии электронов и эффективного потенциала известны все величины за исключением обменно-корреляционной энергии. Используя для неё различные приближения, на которых мы, однако, не будем останавливаться ввиду ограниченности объёма статьи (см., например, обзор Кона [20], а также [21]), можно решить эти уравнения и вычислить полную энергию кристалла для различных кристаллических структур. В этом подходе можно также вычислить и электронный вклад в динамическую матрицу колебаний кристалла.

Начиная с 1980-х годов был проведён ряд расчётов свойств ионных кристаллов [22–24], в том числе свойств оксидов со структурой перовскита, методом функционала плотности. В результате этих расчётов было, в частности, показано, что энергия искажённой сегнетоэлектрической фазы в кристаллах BaTiO_3 , KNbO_3 и PbTiO_3 меньше энергии кубической фазы, а в кристалле SrTiO_3 более энергетически выгодной оказывается фаза с так называемым антиферродисторсионным искажением. На рисунке 3 изображены результаты расчётов полной энергии кристалла BaTiO_3 как функции отклонения u иона Ti от положения равновесия, полученные в работе [22]. Из этого рисунка видно, что при $T = 0$ наиболее энергетически выгодной кристаллической структурой согласно эксперименту является именно ромбоэдрическая структура. Показаны также результаты расчётов при различных объёмах элементарной ячейки, из кото-

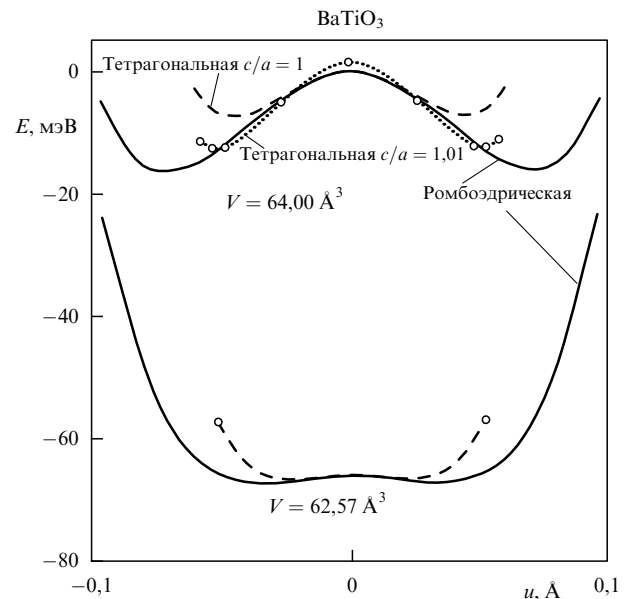


Рис. 3. Результаты расчёта энергий ромбоэдрической (сплошная кривая) и тетрагональной (штриховая кривая) фаз при различных отношениях параметров решётки c/a для двух объёмов элементарной ячейки.

рых видно, что при уменьшении объёма ячейки, т.е. при увеличении давления, разница энергий параэлектрической и сегнетоэлектрической фаз уменьшается. Это означает, что при некотором достаточно малом давлении фазовый переход в сегнетоэлектрическое состояние исчезает. Этот факт приводит к дополнительным сложностям в первопринципных расчётах, поскольку в них имеются трудности в точном определении равновесных межатомных расстояний. В ряде работ были вычислены и фоновые спектры перовскитных кристаллов в кубической фазе и было показано, что в этих спектрах при $T = 0$ существует нестабильная оптически активная мода, для которой $\omega_{TO}^2(\mathbf{q}) \leq 0$.

Несмотря на серьёзные достижения в расчётах собственных энергий различных фаз ионных кристаллов, из результатов этих расчётов трудно увидеть физическую причину той или иной неустойчивости кубической фазы. В то же время в рамках феноменологических теорий ионных кристаллов, как было показано выше, природа сегнетоэлектрической неустойчивости хорошо установлена: она определяется большим, отрицательным по знаку вкладом в энергию полярно активных фоновых мод дальнедействующих диполь-дипольных взаимодействий между ионами. В рамках описанного выше метода функционала плотности отсутствует понятие ионов и диполей на них, имеется лишь периодическое распределение электронной плотности, которое описывается суммой (3.3) по блоховским волновым функциям. Более того, в этом подходе неизбежно возникают отмеченные выше серьёзные трудности в описании электрической поляризации ионного кристалла с периодическим распределением электронной плотности.

В начале 1990-х годов был предложен подход к определению однородной поляризации периодического кристалла [25, 26], который позволил избежать трудностей, связанных с определением дипольного момента в теории бесконечных систем. Этот подход основан на

определении поляризации с помощью протекающего в системе тока:

$$\frac{\partial \mathbf{P}_{\text{el}}(\mathbf{r})}{\partial t} = \mathbf{j}_{\text{el}}(\mathbf{r}, t). \quad (3.5)$$

В справедливости соотношения (3.5) легко убедиться, используя (2.24) и уравнение непрерывности

$$\text{div } \mathbf{j}_{\text{el}}(\mathbf{r}, t) + \frac{\partial \rho_{\text{el}}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = 0. \quad (3.6)$$

Записывая (3.5) через фурье-компоненты $\mathbf{P}_{\text{el}}(\mathbf{q}, \omega)$ и $\mathbf{j}_{\text{el}}(\mathbf{q}, \omega)$, мы получаем

$$\mathbf{P}_{\text{el}}(\mathbf{q}, \omega) = -i \frac{\mathbf{j}_{\text{el}}(\mathbf{q}, \omega)}{\omega}. \quad (3.7)$$

В адиабатическом приближении, $\omega \rightarrow 0$, выражение для статической и однородной поляризации принимает вид

$$\mathbf{P}_{\text{el}} = - \lim_{\omega \rightarrow 0} \left(\lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \text{Im} \frac{\mathbf{j}_{\text{el}}(\mathbf{q}, \omega)}{\omega} \right). \quad (3.8)$$

Оператор тока, в отличие от оператора координаты, является хорошо определённой величиной и его среднее значение по квантово-механическому состоянию системы может быть легко вычислено, в том числе и для кристалла с периодическими граничными условиями. В итоге электронная поляризация при изменении внешнего параметра λ (например, при сдвиге ионной подрешётки) выражается следующей формулой:

$$P_x^\lambda = \frac{2e}{(2\pi)^3} \text{Im} \sum_{n=1}^M \int d^3k \left\langle u_{\mathbf{kn}}^\lambda \left| \frac{\partial}{\partial k_x} \right| u_{\mathbf{kn}}^\lambda \right\rangle. \quad (3.9)$$

Здесь $u_{\mathbf{kn}}(\mathbf{r})$ — периодическая по \mathbf{r} блоховская амплитуда, n — зонный индекс, суммирование ведётся по заполненным зонам. Интеграл в правой части (3.9) очень тесно связан с так называемой фазой Берри [27] для n -й зоны. Мы не будем далее обсуждать связь между фазой Берри и электронной поляризацией, а также технику вычисления поляризации кристаллов с использованием рассматриваемого подхода. Эти вопросы детально рассмотрены в недавнем обзоре [28].

Все отмеченные выше проблемы в использовании метода функционала плотности для ионных кристаллов привели некоторых исследователей к выводу [28, 29] о том, что все классические теории ионных кристаллов не верны. Доводы в пользу этого заключения состоят в следующем. Поскольку в рамках данного подхода в кристалле нельзя ввести понятие о хорошо определённых ионах, то и понятие о поляризации кристалла как о сумме дипольных моментов на индивидуальных ионах не имеет физического смысла. Далее из формул (3.5)–(3.9) авторы работ [28, 29] сделали вывод о том, что поляризация кристалла определяется протеканием по нему токов и выражается с помощью фазы Берри блоховских периодических функций, а не перераспределением электронного заряда и изменением дипольного момента ячейки. Сразу отметим, что использование фазы Берри для описания процессов поляризации в кристаллах — это использование иного математического языка, но не переход к новой физике.

В работе Квятковского [30] показано, что формула (3.9) для электронной поляризации может быть получена в рамках приближения длинных волн при использовании

оператора дипольного момента вместо оператора тока. Мы не будем здесь излагать детали этой работы, отметим лишь, что непосредственно из формулы (3.9) можно получить необходимый для нас вывод. С этой целью мы воспользуемся хорошо известным соотношением [30]:

$$(u_{\mathbf{nk}}^\lambda | r | u_{\mathbf{mk}}^\lambda) = i \left(u_{\mathbf{nk}}^\lambda \left| \frac{\partial}{\partial k} \right| u_{\mathbf{mk}}^\lambda \right). \quad (3.10)$$

Интегрирование по координате в (3.10) проводится в пределах одной элементарной ячейки, поэтому интеграл в левой части (3.10) является хорошо определённой величиной. Из формул (3.9) и (3.10) видно, что с равным успехом можно считать, что изменение поляризации при изменении параметра λ происходит вследствие либо протекания тока, либо изменения дипольного момента элементарной ячейки.

Это обстоятельство становится наиболее ясным при рассмотрении иного подхода к расчётам свойств ионных кристаллов, развитого в основном в работах группы из теоретического отдела Физического института им. П.Н. Лебедева РАН [31–36]. Этот подход, который мы называем методом деформируемого и поляризуемого иона, основан на представлении полной электронной плотности кристалла не как плотности некоторой системы невзаимодействующих электронов, находящихся в самосогласованном периодическом потенциале, а как суммы плотностей индивидуальных перекрывающихся ионов. Сразу следует подчеркнуть, что этот подход, так же как и метод Кона–Шэма, основывается на теории функционала плотности и является в этом смысле первопринципным. В разделе 3 мы кратко изложим суть нашего метода. Подробнее он рассматривается в наших работах [30–36], в обзоре [3] и в работах группы из Красноярска, которая с успехом использует этот метод для расчётов многих свойств ионных кристаллов (см., например, [37–39]).

4. Метод деформируемого и поляризуемого иона

Представим полную плотность электронов в кристалле как сумму плотностей индивидуальных перекрывающихся ионов:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i). \quad (4.1)$$

Полная энергия кристалла при этом может быть записана в виде

$$E^{\text{cr}} = E \left\{ \sum_i \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \right\} + E^{\text{N}}. \quad (4.2)$$

Здесь E^{N} — энергия взаимодействующих ядер (или ионов),

$$E^{\text{N}} = \frac{e^2}{2} \sum_{i,j} \frac{Z_i^{\text{N}} Z_j^{\text{N}}}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}, \quad (4.3)$$

Z_i^{N} — заряд ядра, а электронный вклад в полную энергию определяется формулой (3.2). Именно этот подход был использован ещё в начале 1930-х годов в работах Йенсена и Ленца [40, 41]. При этом для кинети-

ческой и обменно-корреляционной энергий Йенсен и Ленц использовали локальное приближение, предложенное Томасом [42] и Ферми [43]. Метод функционала плотности с использованием выражения (4.1) для электронной плотности был применён для расчёта свойств ионных кристаллов в работе Кима и Гордона [44]. Электронная плотность $\rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ индивидуального иона в этой работе вычислялась методом Хартри–Фока. В работе [44] предполагалось, что при образовании кристалла распределение электронной плотности в каждом отдельном ионе не изменяется в соответствии с моделью "жесткого" иона. В выражение для полной энергии для улучшения сходимости расчёта можно добавить и вычесть сумму энергий отдельных ионов:

$$E^{\text{cr}} = \left[E \left\{ \sum_i \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \right\} - \sum_i E \{ \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \} \right] + \sum_i E \{ \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \} + E^{\text{N}}. \quad (4.4)$$

Пренебрегая перекрытием более чем двух ионов одновременно и добавленной в (4.4) собственной энергией иона (третье слагаемое в (4.4)), выражение для полной энергии можно переписать в виде

$$E^{\text{cr}} = \frac{e^2}{2} \sum_{i,j} \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} + \sum_{i,j} V_{ij}, \quad (4.5)$$

где V_{ij} описывает короткодействующее отталкивание между ионами, Z_i — заряд иона. При этом $Z_i = Z_i^{\text{N}} + Z_i^{\text{el}}$, а $Z_i^{\text{el}} = \int \rho_i(r) dr$. Таким образом, модель Гордона–Кима в её оригинальной форме сводится в соответствии с формулой (4.5) к хорошо известной модели жестких ионов [45]. Как показывают результаты расчётов, проведённых в работе [44], эта модель, не использующая никаких подгоночных параметров, достаточно хорошо описывает статические свойства щёлочно-галогенидных кристаллов. Однако, как и любая модель жестких ионов, она обладает рядом недостатков, поскольку совершенно не учитывает различие в распределении электронной плотности свободного иона и иона, находящегося в кристалле. Кроме того, модель Гордона–Кима не позволяет рассчитывать целый ряд ионных кристаллов, в частности оксидов, поскольку ион кислорода O^{2-} не существует в вакууме и стабилизируется лишь в поле кристаллического окружения. Более того, при расчёте ионных кристаллов необходимо учитывать возможность возникновения на них дипольных и других мультипольных моментов.

При решении этих проблем [46–48] возник целый ряд трудностей, которые не были преодолены в работах [46–48]. Одной из таких трудностей является проблема определения собственной энергии иона, обладающего мультипольными моментами. Как было показано выше, чтобы перейти от выражения (4.2) для полной энергии кристалла к формуле (4.5), имеющей вид полной энергии в модели жестких ионов, нам необходимо было вычесть и добавить сумму энергий отдельных ионов. В подходе Гордона–Кима, в котором используются электронные плотности свободных ионов, можно было не обращать внимания на добавленную сумму энергий ионов и фактически отбросить её как не зависящую от кристаллического окружения.

Совершенно иначе обстоит дело при включении в рассмотрение мультипольных моментов на ионах. Поэтому необходимо ясно осознать, что же мы должны добавить к энергии кристалла (4.2) и вычесть из неё в случае, когда электронная плотность зависит от этих моментов. Последовательно эта задача может быть решена только с использованием методов, развитых в теории неравновесной термодинамики М.А. Леонтовича [49], что и было выполнено в наших работах [29–36].

Сущность наших обобщений модели Гордона–Кима заключается в следующем. Во-первых, в соответствии с теорией неравновесной термодинамики Леонтовича [49] мы должны приготовить неравновесное состояние платного иона, в котором распределение электронной плотности обладает различной мультипольной симметрией. Это означает, что мы должны приготовить ионы, у которых существует некоторый эффективный радиус K_0 , дипольный момент \mathbf{P} , квадрупольный момент \mathbf{Q} и т.д. С этой целью уравнение Кона–Шэма для отдельного иона решается при наличии обладающих соответствующими симметриями вспомогательных полей, которые можно записать в виде

$$V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, K_l) = -r^l K_l P_l(\cos \theta). \quad (4.6)$$

Здесь $P_l(\cos \theta)$ — полином Лежандра, а величина K_l в случае дипольной симметрии — это не что иное, как амплитуда внешнего электрического поля. Решая уравнение Кона–Шэма, мы получим для распределения электронной плотности

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(K_0, \mathbf{r}) + K_l \delta \rho_l(K_0, \mathbf{r}) P_l(\cos \theta). \quad (4.7)$$

В соответствии со стандартной электродинамикой мы можем определить мультипольный момент P_l как

$$P_l = K_l \int d\mathbf{r} r^l \delta \rho_l(K_0, \mathbf{r}) P_l(\cos \theta) \quad (4.8)$$

и соответствующую ему поляризуемость — как

$$\alpha_l = \frac{P_l}{K_l} = \int d\mathbf{r} r^l \delta \rho_l(K_0, \mathbf{r}) P_l(\cos \theta). \quad (4.9)$$

Используя теорию неравновесной термодинамики Леонтовича, можно вычислить собственную энергию иона и представить её в виде

$$E_{\text{ion}}^{\text{self}} = \int d\mathbf{r} \frac{Z\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}|} + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + F\{\rho(\mathbf{r})\}. \quad (4.10)$$

Здесь $F\{\rho(\mathbf{r})\}$ представляет собой вклад кинетической и обменно-корреляционной энергий. Таким образом, выражение для полной энергии теперь может быть записано в виде

$$E^{\text{cr}} = \left[E \left\{ \sum_i \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \right\} - \sum_i E_{\text{ion}}^{\text{self}} \{ \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \} \right] + E^{\text{N}} + \sum_i E_{\text{ion}}^{\text{self}} \{ \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \}. \quad (4.11)$$

Теория неравновесной термодинамики позволяет существенно упростить выражение для собственной энергии иона. В частности, для дипольного вклада в $E_{\text{ion}}^{\text{self}}$

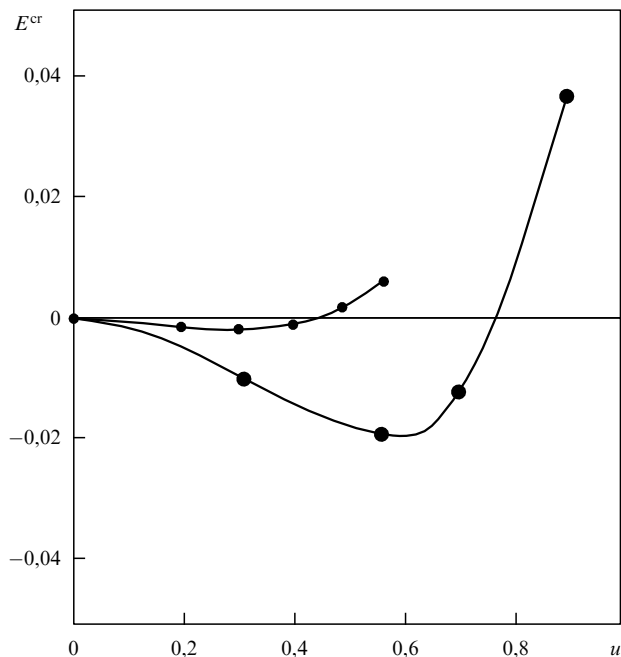


Рис. 4. Зависимость энергии кристалла BaTiO_3 от амплитуды смещения ионов в сегнетоэлектрической фазе (нуль энергии отсчитывается от значения энергии в кубической фазе, величины по осям отложены в атомных единицах). Большие и малые кружки — результаты расчёта без учёта квадрупольных искажений плотности иона кислорода и с их учётом соответственно.

можно показать [36], что он сводится к простому выражению, хорошо известному в классической электростатике:

$$E_{\text{ion}}^{\text{self}} = \frac{P_l^2}{2\alpha_l}. \quad (4.12)$$

Именно эта величина и должна добавляться в выражение для полной энергии (4.11).

Мы не будем, естественно, подробно излагать здесь результаты наших исследований, выполненных в рамках модели деформируемых и поляризуемых ионов. Приведём лишь несколько существенных примеров. Нами было показано [35], что в искажённой сегнетоэлектрической фазе для кристалла BaTiO_3 величины смещений ионов из положений равновесия кубической фазы достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными только при учёте как дипольных, так и квадрупольных искажений электронной плотности ионов кислорода. Тогда как учёт только дипольных искажений переоценивает смещения ионов вдвое и почти на порядок завышает уменьшение полной энергии в сегнетоэлектрической фазе, как это показано на рис. 4. В рамках простых моделей поляризуемого иона это обстоятельство никогда не учитывалось.

Другой пример связан с расчётом электронного вклада в диэлектрическую проницаемость ϵ_∞ . Нами было показано, что при учёте только дипольных искажений электронной плотности выражение для полной энергии формально совпадает с полученным в наиболее общего вида феноменологической модели деформируемого и поляризуемого иона. В нашем подходе все величины, входящие в формулу для полной энергии, являются однозначными функционалами плотности, в

отличие от таковых в феноменологических моделях, и могут быть относительно легко вычислены с помощью численных методов. Добавляя в формулу для полной энергии слагаемое, которое описывает взаимодействие диполей с электрическим полем, мы можем вычислить значение дипольного момента из условия минимума энергии. Решая полученное таким образом уравнение для дипольного момента \mathbf{P} и учитывая выражение для ϵ_∞

$$\epsilon_\infty = 1 + \frac{4\pi P}{E}, \quad (4.13)$$

мы получим, что

$$\epsilon_\infty = 1 + \frac{4\pi\alpha_c^{(1)}}{1 - (4\pi/3)\alpha_c^{(1)}}, \quad (4.14)$$

где α_c — поляризуемость элементарной ячейки. Отметим, прежде всего, что мы получили выражение типа Клаузиуса – Моссотти для диэлектрической проницаемости кристалла, что является прямым следствием существования дальнедействующих диполь-дипольных взаимодействий между элементарными ячейками. Поляризуемость ячейки, полученная в нашем подходе, существенно отличается от суммы поляризуемостей свободных ионов. Эта величина включает в себя эффекты как нелоренцевских поправок на локальное поле, так и короткодействующих диполь-дипольных взаимодействий. Ранее нами было показано [3], что эти различия могут быть весьма существенными.

Мы можем также получить аналитическое выражение для динамического заряда Борна [12] Z_{eff} , который описывает возникновение в кристалле поляризации в результате смещений подрешёток ионов, отвечающих поперечной полярной оптической моде при импульсе $q = 0$. Полученные при этом выражения для Z_{eff} формально также совпадают с возникающими в наиболее общей феноменологической модели поляризуемых и деформируемых ионов.

Всё это показывает, что наш метод деформируемого и поляризуемого иона можно считать в значительной мере микроскопическим обоснованием старых (но от этого не обязательно неверных) феноменологических моделей. Кроме того, он сохраняет всю простоту и ясность предшествующих теорий ионных кристаллов. В данном методе, как и в "старых" феноменологических теориях, ясно видна роль нелоренцевских поправок на локальное поле в явлении электрической поляризации в перовскитных кристаллах. В рамках этого подхода абсолютно понятной оказывается и проблема сегнетоэлектрической неустойчивости. Ясно видно, что эта неустойчивость обусловлена диполь-дипольным взаимодействием между ионами в оптически активной моде. Наши расчёты демонстрируют также крайне важную роль, которую играет в явлении сегнетоэлектрической неустойчивости квадрупольное искажение электронной плотности кислорода: оно способствует стабилизации мягкой оптической моды, поскольку в отсутствие квадрупольного момента на кислороде многие перовскитные кристаллы являлись бы не сегнетоэлектриками, а пьезоэлектриками. Кроме того, доказательство справедливости феноменологических моделей ионного кристалла в описании природы сегнетоэлектрического перехода, полученное нами в рамках метода функционала

плотности, позволяет использовать такие модели для решения некоторых дискуссионных до сих пор проблем в теории сегнетоэлектричества.

Одной из таких проблем является вопрос о природе сегнетоэлектрического перехода, точнее говоря, вопрос состоит в том, является ли он переходом типа смещения или переходом типа порядок – беспорядок. Всюду выше мы безусловно исходили из того факта, что сегнетоэлектрические переходы в перовскитных кристаллах представляют собой классический пример переходов типа смещения. Следует, однако, отметить, что в литературе дискуссия о природе сегнетоэлектрического перехода в перовскитах продолжается уже довольно длительное время.

5. Аномалии диффузного рассеяния рентгеновских лучей в перовскитах

Впервые дискуссия о возможности существования в перовскитах перехода типа порядок – беспорядок началась с работ Гомеса и др. [50, 51], в которых сообщалось о наблюдении особенностей в диффузном рассеянии рентгеновских лучей в кубической фазе BaTiO_3 и KNbO_3 . Интенсивность диффузного рассеяния имела форму двумерных листов на плоскостях, перпендикулярных основным осям кубического кристалла. Эти двумерные листы исчезали систематически при фазовых переходах в тетрагональную, орторомбическую и ромбоэдрическую структуры.

Для описания этого явления в работах [50, 51] была предложена так называемая восьмиузельная модель структуры этих перовскитов в кубической фазе. В этой модели предполагается, что уже в кубической фазе центр равновесия атома B находится не в центре куба, образованного атомами A , а в восьми точках на четырёх осях типа $(1, 1, 1)$, как это показано на рис. 5. В параэлектрической фазе атомы B в разных ячейках статистически распределены между восемью узлами, что восстанавливает в среднем по кристаллу кубическую симметрию, наблюдаемую по когерентному рассеянию рентгеновских лучей. Восьмиузельная модель предполагает, что последовательные структурные превращения в перовскитах являются переходами типа порядок – беспорядок с соответствующим упорядочением атомов во всём кри-

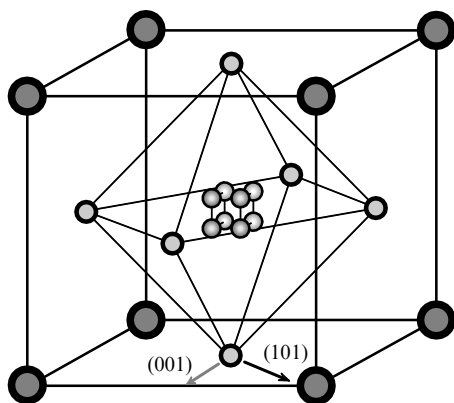


Рис. 5. Структура перовскита в восьмиузельной модели (равновесные положения иона B изображены восемью точками вблизи центра куба).

сталле в этих восьми ячейках. Следует отметить, что абсолютно случайное распределение статических смещений атомов B по восьми указанным ячейкам не приведёт к наблюдаемому диффузному рассеянию. С этой целью авторы работ [50, 51] предположили наличие частичного упорядочения атомов B , приводящего к существованию относительно длинных цепочек из этих атомов в направлениях $(1, 1, 1)$. Никаких реальных физических причин для такого упорядочения в работах [50, 51] указано не было.

Вскоре после публикации работы [50] Хюллер [52] предложил объяснение наблюдаемых в BaTiO_3 особенностей диффузного рассеяния рентгеновских лучей в рамках стандартной модели "мягкой" моды, отвечающей фазовому переходу типа смещения. Основная идея Хюллера была связана с возможностью существования в перовскитных кристаллах сильной анизотропии "мягкой" оптической поперечной фононной моды. Эта мода двукратно вырождена при $q = 0$, и её энергия практически остаётся постоянной при всех волновых векторах \mathbf{q} , лежащих в плоскости $(0, 0, 1)$, при сдвигах атомов, параллельных оси $(0, 0, 1)$, и резко возрастает с увеличением \mathbf{q} в других направлениях. Это означает существование в перовскитных кристаллах квазиодномерных фононов. Следует отметить, что анизотропия мягкой моды в соответствии с анализом Хюллера [52] возникает благодаря особенностям дальнедействующих кулоновских взаимодействий, обусловленных, в свою очередь, кристаллической структурой перовскитов и наличием в них цепочек $B-O-B-O\dots$ При расчёте диффузного рассеяния Хюллер использовал лишь эти две моды.

В ряде работ в кубической фазе сегнетоэлектрических перовскитов наблюдались, помимо особенностей диффузного рассеяния рентгеновских лучей, особенности в поведении и других физических свойств, в частности в поглощении рентгеновских лучей (Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS), а также в спектрах ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Полученные в этих работах результаты интерпретировались как свидетельство наличия в перовскитах статических сдвигов атома B из центрального положения уже в кубической фазе. Проведённые недавно измерения [53] диффузного рассеяния рентгеновских лучей в соединении PbTiO_3 не обнаруживают никаких аномалий, аналогичных наблюдаемым в BaTiO_3 и KNbO_3 . Из этого факта авторы сделали вывод о том, что мягкие моды не могут являться причиной аномалий диффузного рассеяния рентгеновских лучей, поскольку они существуют как в BaTiO_3 и KNbO_3 , так и в PbTiO_3 .

Многие из явлений, в которых наблюдались эффекты, объясняемые авторами как проявление переходов типа порядок – беспорядок, описываются с помощью одной и той же парной корреляционной функции смещений $M_{lk, l'k'}^{\alpha\beta}(t)$, которая может быть записана в виде [54]

$$M_{lk, l'k'}^{\alpha\beta}(t) = \langle u_{\alpha}(\mathbf{r}(lk), 0) u_{\beta}(\mathbf{r}(l'k'), t) \rangle, \quad (5.1)$$

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

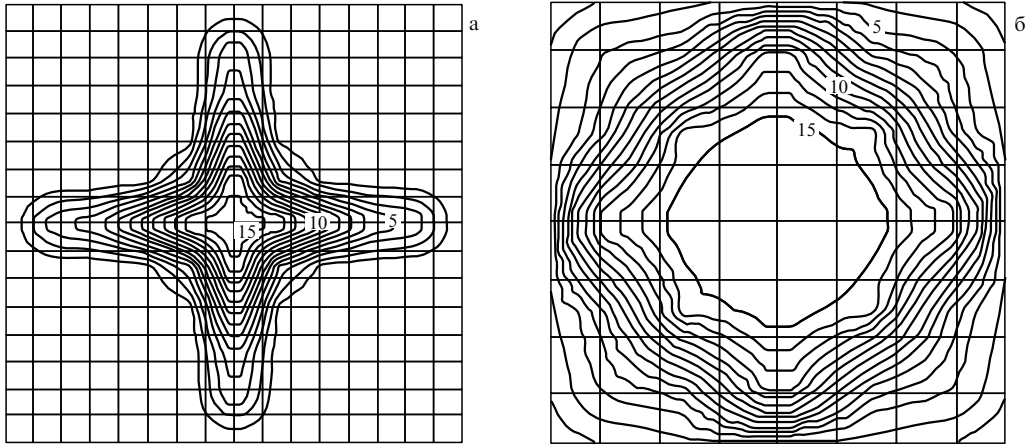


Рис. 6. Парная корреляционная функция $B(\mathbf{r})$ для пар атомов (а) Ti–Ti и (б) Ba–Ba в BaTiO_3 . Узлы координатной сетки соответствуют положениям атомов Ti (а) и Ba (б). Числами указана величина функции $B(\mathbf{r})$.

При расчёте диффузного рассеяния Хюллер записал энергию учитываемых им мод в виде

$$\omega_{1,2}^2(\mathbf{q}) = \omega_0^2(T) + A_{1,2} \left(\frac{\mathbf{q}}{|\mathbf{q}|} \right) \mathbf{q}^2. \quad (5.2)$$

В соответствии с идеей Хюллера все эффекты ангармонизма включены в $\omega_0(T)$ и лишь эта величина зависит от температуры. Дисперсия рассматриваемой мягкой моды определяется диполь-дипольным взаимодействием ионов и их электронной поляризацией. При этом коэффициент $A_{1,2}(\mathbf{q}/|\mathbf{q}|)$ различается в 30 раз для разных направлений вектора \mathbf{q} вследствие упоминавшихся нами выше эффектов локального поля.

Для корректного описания, в частности, температурной зависимости диффузного рассеяния необходимо учитывать вклад всех фононных мод, а не только мягкой моды. С этой целью мы недавно выполнили [55] детальные расчёты фононных спектров кубической фазы соединений BaTiO_3 , KNbO_3 и PbTiO_3 , используя феноменологическую модель поляризуемых оболочек. Эта модель впервые была применена Каули [56] для расчёта фононных спектров перовскитного кристалла (SrTiO_3). Впоследствии она многократно использовалась для расчётов многих характеристик перовскитов и других ионных кристаллов, в том числе для расчёта температурной зависимости фононных спектров. Детальное изложение этой модели имеется в нашей работе [55]. Там же приведены ссылки на предыдущие публикации. Мы вычислили фононные спектры кристаллов и одновременные парные корреляционные функции смещений для BaTiO_3 , KNbO_3 и PbTiO_3 .

Наши расчёты фононных спектров показали, что для KNbO_3 дисперсия мягкой оптической моды очень напоминает таковую в модели Хюллера. Следует отметить, что существует хорошее согласие вычисленных нами фононных спектров при $T = 0$ с результатами первопринципных расчётов работы [57]. При этом хорошее согласие для фононных спектров существует не только в направлениях высокой симметрии, но и во всей зоне Бриллюэна. Это означает, что и в наших расчётах существуют неустойчивые поперечные оптические моды для всех волновых векторов \mathbf{q} в плоскости перпендикулярной оси (001), а векторы поляризации этих мод

направлены по оси (100). Фактически эти моды отвечают одномерным колебаниям ионов в цепочках Ti–O–Ti–O–. Аналогичная ситуация происходит и в BaTiO_3 . Существенно иная ситуация имеет место в PbTiO_3 , где оптическая мягкая мода не обладает такой сильной анизотропией, как в KNbO_3 и BaTiO_3 , и в PbTiO_3 отсутствуют квазиодномерные фононы. Этот факт обусловлен участием свинца в сдвигах ионов в мягкой оптической моде, о чём свидетельствует расчёт собственных векторов этой моды. Это означает, что цепочечная структура B–O–B–O– и связанная с ней особенность кулоновского диполь-дипольного взаимодействия не проявляется в динамике решётки PbTiO_3 . Само это обстоятельство в значительной мере связано с большой величиной поляризуемости иона Pb. Как мы увидим ниже, соответствующее поведение мягкой оптической моды приводит к различию, в частности, и диффузного рассеяния рентгеновских лучей.

Нами были проведены расчёты фононных спектров в кубической фазе изученных перовскитов и при $T \geq T_c$. Стабилизация мягкой оптической моды осуществлялась в рамках используемой модели посредством уменьшения поляризуемости иона кислорода. На рисунке 6 показаны контурные графики постоянных значений скалярной функции $B(\mathbf{r}(lk))$, связанной с парной корреляционной функцией $M_{lk, l'k'}^{z\beta}(t)$ соотношением

$$B(\mathbf{r}(lk)) = \frac{1}{r^2(lk)} \sum_{\alpha, \beta} r_{\alpha}(lk) M_{lk}^{z\beta} r_{\beta}(lk) \quad (5.3)$$

для пар Ti–Ti и Ba–Ba в соединении BaTiO_3 . На рисунке 6 видна существенная разница в поведении функции $B(\mathbf{r}(lk))$ для пар Ti–Ti и Ba–Ba. Функция для пары Ti–Ti является практически диагональной по декартовым координатам ($\approx \delta_{\alpha\beta}$) и у неё имеется дальняя корреляция по расстоянию. В этом отношении она очень схожа с полученной Хюллером [52] при расчёте, учитывавшем лишь одну мягкую моду. Функция $B(\mathbf{r}(lk))$ для ионов бария не содержит никаких особенностей и имеет стандартный вид, как для систем с квазиизотропным фононным спектром. В PbTiO_3 функция $B(\mathbf{r})$ для всех пар ионов не имеет каких-либо выраженных максимумов вдоль осей и спадает при удалении от центра координат практически почти сферически симметрично, так же как

и для пары Ва–Ва в ВаTiO₃. Подобное поведение этих функций связано со свойствами фононного спектра изученных соединений, а точнее со свойствами векторов поляризации мягких мод. В ВаTiO₃ действительно существуют квазиодномерные фононы, связанные с колебаниями ионов титана и кислорода в цепочках Ti–O–Ti–O–. В PbTiO в мягкой моде непосредственное участие принимают ионы свинца, и квазиодномерные фононы в нём отсутствуют.

Теперь мы кратко обсудим диффузное рассеяние в ВаTiO₃, где рассеянием на ионах бария и кислорода можно пренебречь ввиду малости амплитуд рассеяния на этих ионах по сравнению с амплитудой рассеяния на титане. В этом случае можно написать выражение для интенсивности рассеяния в виде

$$S(\mathbf{q}) = N \exp(-2M(\mathbf{q})) \sum_{l,k} \exp[-i\mathbf{q}\mathbf{r}(lk)] M_{lk}^{\alpha\beta} q_{\alpha} q_{\beta}, \quad (5.4)$$

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

Наши расчёты показывают, что при учёте всех фононных мод, а не только, как в модели Хюллера, одной мягкой моды, парная корреляционная функция может быть представлена в виде

$$M_l^{\alpha\beta} = f(\mathbf{r}(l)) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.5)$$

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

$$N \exp(-2M(q_x)) \sum_n \exp(-iq_x na) M(na) q_x^2. \quad (5.6)$$

Как видно из (5.6), для всех векторов обратной решётки $q_x = 2\pi n/a$ существует максимум, не зависящий от компонент вектора q_y и q_z . Это означает существование плоскостей в интенсивности диффузного рассеяния, перпендикулярных осям x . Аналогичным образом возникают плоскости рассеяния, перпендикулярные осям y и z . Таким образом, без привлечения восьмиузельной модели и дополнительного статического упорядочения атомов можно легко объяснить вид диффузного рентгеновского рассеяния в ВаTiO₃, KNbO₃ и PbTiO₃. В рамках динамического подхода с анизотропной мягкой модой можно объяснить и результаты экспериментов EXAFS и ЯМР. Подробное обсуждение этих проблем заведомо далеко выходит за пределы данного сообщения.

6. Заключение

Подведём кратко итоги нашего обсуждения истории развития теоретических представлений о природе сегнетоэлектрического перехода в ионных кристаллах. Прежде всего отметим, что уже в рамках феноменологической теории сегнетоэлектричества В.Л. Гинзбургом было сформулировано понятие о мягкой моде, частота которой стремится к нулю при приближении к температуре фазового перехода. Экспериментально и позднее теоре-

тически было показано, что эта мягкая мода является одной из оптически активных поперечных фононных мод при импульсе $q = 0$.

В рамках простейших моделей динамики решётки было показано, что мягкая мода возникает как результат конкуренции двух вкладов в динамическую матрицу колебаний — короткодействующего отталкивания между ионами и дальнодействующего диполь-дипольного притяжения.

Последующее развитие первопринципных методов расчёта физических свойств кристаллов в рамках теории функционала плотности (ТФП) позволило вычислить энергии кубической и сегнетоэлектрических фаз и показать, что сегнетоэлектрические фазы являются более энергетически выгодными, чем параэлектрическая кубическая фаза. Как было показано также в данном сообщении, в рамках ТФП, использующей представление волновых функций электронов в виде суммы блоховских функций, возникают трудности в интерпретации причины сегнетоэлектрического перехода и в определении природы поляризации кристалла. Возникают также противоречия с результатами, полученными ранее в рамках простых феноменологических моделей ионных кристаллов. Было показано также, что развитый нами первопринципный метод поляризуемого и деформируемого иона, во-первых, позволяет проводить детальные расчёты свойств ионных кристаллов, во-вторых, может служить в значительной мере обоснованием старых феноменологических теорий. Различия в трактовке результатов, возникающих в обоих подходах, связаны в основном с различием используемых математических методик, а не физических результатов.

В этом докладе мы совершенно не касались проблем, связанных с последовательным учётом эффектов ангармонизма. В частности, при обсуждении особенностей диффузного рассеяния рентгеновских лучей нами была вычислена динамика решётки перовскитных кристаллов в квазигармоническом приближении, в котором отсутствует затухание фононных возбуждений. Как показано в нашей работе [53], эффекты затухания вряд ли изменят результаты, касающиеся природы аномального диффузного рассеяния рентгеновских лучей. Дело в том, что сильно затухают именно анизотропные квазиодномерные фононы, следовательно, затухание тоже является анизотропным. Это означает, что при расчёте парной корреляционной функции смещений мы должны использовать точную спектральную плотность одночастичной фононной функции Грина. Так как функция смещений выражается интегралом по всему спектру, то анизотропия этой функции тоже сохранится. Возможно лишь некоторое количественное изменение результатов.

Помимо затухания мягких мод вблизи фазового перехода в сегнетоэлектрическое состояние возникает также центральная линия неупругого рассеяния, природа которой до сих пор остается неясной. Для описания всех этих эффектов необходимо построение последовательной ангармонической теории динамики решётки сегнетоэлектрических кристаллов. Эта задача до сих пор не решена. Существует и целый ряд других нерешённых проблем в теории сегнетоэлектричества, так что впереди ещё много интересной работы.

Мне хочется выразить искреннюю благодарность В.Л. Гинзбургу за постоянную поддержку моей работы по физике сегнетоэлектричества, а также Л.В. Келдышу и

О.Е. Квятковскому за многочисленные полезные дискуссии.

Я благодарен за финансовую поддержку Программе поддержки ведущих научных школ России, научным программам Президиума РАН и Отделения физических наук РАН, РФФИ (грант 08-02-0075).

Список литературы

1. Гинзбург В Л *УФН* **38** 490 (1949)
2. Квятковский О Е, Максимов Е Г *УФН* **154** 3 (1988) [Kvyatkovskii O E, Maksimov E G *Sov. Phys. Usp.* **31** 1 (1988)]
3. Максимов Е Г, Зиненко В И, Замкова Н Г *УФН* **174** 1145 (2004) [Maksimov E G, Zinenko V I, Zamkova N G *Phys. Usp.* **47** 1075 (2004)]
4. Гинзбург В Л *ЖЭТФ* **15** 739 (1945); **19** 36 (1949)
5. Lines M E, Glass A M *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* (Oxford: Clarendon Press, 1977) [Лайнс М, Гласс А *Сегнетоэлектрики и родственные им материалы* (М.: Мир, 1981)]
6. Струков Б А, Леванюк А П *Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах* (М.: Физматлит, 1995)
7. Bratkovsky A M, Levanyuk A P, arXiv:0801.1669 (v4)
8. Cochran W *Phys. Rev. Lett.* **3** 412 (1959)
9. Cochran W *Adv. Phys.* **9** 387 (1960); **10** 401 (1961)
10. Born M, Huang K *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford: Clarendon Press, 1954) [Борн М, Хуан К *Динамическая теория кристаллических решеток* (М.: ИЛ, 1958)]
11. Квятковский О Е *ФТТ* **28** 983 (1986) [Kvyatkovskii O E *Sov. Phys. Solid State* **28** 548 (1986)]
12. Сканава Г И *ЖЭТФ* **17** 399 (1947)
13. Slater J C *Phys. Rev.* **78** 748 (1950)
14. Квятковский О Е *ФТТ* **27** 2673 (1985) [Kvyatkovskii O E *Sov. Phys. Solid State* **27** 1603 (1985)]
15. Квятковский О Е *ФТТ* **38** 101 (1996) [Kvyatkovskii O E *Sov. Phys. Solid State* **38** 54 (1996)]
16. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Электродинамика сплошных сред* (М.: Наука, 1992) [Landau L D, Lifshitz E M *Electrodynamics of Continuous Media* (Oxford: Pergamon Press, 1984)]
17. Martin R M *Phys. Rev. B* **9** 1998 (1974)
18. Hohenberg P, Kohn W *Phys. Rev.* **136** B864 (1964)
19. Kohn W, Sham L J *Phys. Rev.* **140** A1133 (1965)
20. Кон В *УФН* **172** 336 (2002)
21. Kohn W *Rev. Mod. Phys.* **71** 1253 (1999)
22. Cohen R E, Krakauer H *Ferroelectrics* **136** 65 (1992)
23. King-Smith R D, Vanderbilt D *Phys. Rev. B* **49** 5828 (1994)
24. Resta R *Rev. Mod. Phys.* **66** 899 (1994)
25. Resta R *Ferroelectrics* **136** 51 (1992)
26. King-Smith R D, Vanderbilt D *Phys. Rev. B* **47** 1651 (1993)
27. Berry M V *Proc. R. Soc. London. A* **392** 45 (1984)
28. Resta R *J. Phys. Condens. Matter* **14** R625 (2002)
29. Resta R, Vanderbilt D, in *Physics of Ferroelectrics: a Modern Perspective* (Eds K M Rabe, C H Ahn, J-M Triscone) (Berlin: Springer, 2007) p. 31
30. Kvyatkovskii O E *J. Korean Phys. Soc.* **32** S140 (1998)
31. Ivanov O V, Maksimov E G *Solid State Commun.* **81** 69 (1992)
32. Ivanov O V, Maksimov E G *Phys. Rev. Lett.* **69** 108 (1992)
33. Иванов О В, Максимов Е Г *ЖЭТФ* **108** 1841 (1995) [Ivanov O V, Maksimov E G *JETP* **81** 1008 (1995)]
34. Ivanov O V, Maksimov E G *Solid State Commun.* **97** 163 (1996)
35. Maksimov E G, Shport D A, Ivanov O V *Solid State Commun.* **101** 393 (1997)
36. Иванов О В, Шпорт Д А, Максимов Е Г *ЖЭТФ* **114** 333 (1998) [Ivanov O V, Shport D A, Maksimov E G *JETP* **87** 186 (1998)]
37. Зиненко В И, Софронова С Н *ФТТ* **46** 1252 (2004) [Zinenko V I, Sofronova S N *Phys. Solid State* **46** 1291 (2004)]
38. Зиненко В И и др. *ЖЭТФ* **132** 702 (2007) [Zinenko V I et al. *JETP* **105** 617 (2007)]
39. Зиненко В И, Замкова Н Г *ЖЭТФ* **133** 622 (2008) [Zinenko V I, Zamkova N G *JETP* **106** 542 (2008)]
40. Lenz W *Z. Phys.* **77** 713 (1932)
41. Jensen H *Z. Phys.* **77** 722 (1932)
42. Thomas L H *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **23** 542 (1926)
43. Fermi E *Z. Phys.* **48** 73 (1928)
44. Kim Y S, Gordon R G *Phys. Rev. B* **9** 3548 (1974)
45. Kellermann E W *Philos. Trans. R. Soc. London A* **238** 513 (1940)
46. Boyer L L et al. *Phys. Rev. Lett.* **54** 1940 (1985)
47. Wolf G H, Bukowinski M S T *Phys. Chem. Minerals* **15** 209 (1988)
48. Mahan G D, Subbaswamy K R *Local Density Theory of Polarizability* (New York: Plenum Press, 1990)
49. Леонтович М А *Введение в термодинамику* 3-е изд. (М.: Наука, 1983)
50. Comes R, Lambert M, Guinier A *Solid State Commun.* **6** 715 (1968)
51. Comes R, Lambert M, Guinier A *Acta Cryst. A* **26** 244 (1970)
52. Hüller A *Solid State Commun.* **7** 589 (1969)
53. Chapman B D et al. *Phys. Rev. B* **71** 020102(R) (2005)
54. Glauber R J *Phys. Rev.* **98** 1692 (1955)
55. Максимов Е Г, Мацко Н Л *ЖЭТФ* **135** 498 (2009) [Maksimov E G, Matsko N L *JETP* **108** (3) (2009)]
56. Cowley R A *Phys. Rev.* **134** A981 (1964)
57. Yu R, Krakauer H *Phys. Rev. Lett.* **74** 4067 (1995)

Theoretical studies of the ferroelectric transition

E.G. Maksimov

*P.N. Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences,
Leninskii prosp. 53, 119991 Moscow, Russian Federation
Tel./Fax (7-499) 135-85 33
E-mail: maksimov@lpi.ru*

The theoretical understanding of the nature of the ferroelectric transition in perovskite crystals is historically reviewed. Ginzburg's phenomenological theory is discussed, including the idea of the soft phonon mode as a reason for the ferroelectric transition. The role of the dipole-dipole interaction in softening the optical phonon mode is discussed within the lattice dynamics framework. Experimental data and theoretical results are presented which show that the ferroelectric transition in perovskite crystals is a soft-mode-driven displacement transition.

PACS numbers: 63.20.dk, **77.80.-e**, **77.84.-s**

DOI: 10.3367/UFNr.0179.200906g.0639

Bibliography — 57 references

Received 10 February 2009

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **179** (6) 639–651 (2009)

Physics–Uspekhi **52** (6) (2009)