

УДК 535.341

## К ТЕОРИИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПЕРЕХОДА В КРИСТАЛЛЕ $\text{LiNbO}_3$

Ф. П. САФАРЯН

Армянский государственный педагогический институт

(Поступила в редакцию 22 сентября 1997г.)

Рассмотрена простая модель сегнетоэлектрического перехода в кристалле  $\text{LiNbO}_3$ . Предполагается, что в качестве "мягкой" колебательной моды при сегнетоэлектрическом переходе выступает одна из двух оптических ветвей колебаний кристаллических плоскостей ионов  $\text{Li}^{1+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{O}^{2-}$  в направлении полярной оси кристалла. Получены формулы, позволяющие вычислить частоту "мягкой" моды и определить координаты ионов в элементарной ячейке кристалла в сегнетоэлектрической и параэлектрической фазах.

### 1. Введение

Кристалл  $\text{LiNbO}_3$  (ниобат лития, НЛ), который в последнее время нашел широкое применение в нелинейно-оптических, квантово-оптических и т.п. приборах, представляет интерес с точки зрения происходящего в нем сегнетоэлектрического фазового перехода, когда ниже определенной температуры (температура Кюри) параэлектрическая неполярная фаза превращается в полярную (имеющую довольно большую спонтанную поляризацию) фазу. НЛ является в экспериментальном отношении одним из хорошо изученных материалов (точно известна температура перехода, хорошо изучена кристаллическая структура в сегнетоэлектрической фазе, измерена частота мягкой моды при низких температурах и т. д.) [1,2]. Это позволило на НЛ довольно успешно применять существующие в настоящее время разные теоретические построения (как феноменологического, так и микроскопического характера) для объяснения природы сегнетоэлектрических переходов, происходящих в кристаллических твердых веществах [1,3,4]. В этом отношении особенно плодотворным оказалось предложенное Кокреном, Гинзбургом и Андерсоном предположение об определяющей роли "мягких" конденсирующихся мод нормальных колебаний кристаллической решетки в сегнетоэлектрических фазовых переходах. Эта идея затем нашла свое отражение как в термодинамической теории фазового перехода, так и в модельных теориях, таких, например, как теория молекулярного поля, которые качественно неплохо объясняют многие черты фазового перехода в НЛ. Мы также исходили из общей концепции о существовании "мягкой" моды (ММ), однако поставили перед собой цель на основе

учета реальных взаимодействий в кристалле количественно вычислить частоту ММ и связанные с ней другие характеристики сегнетоэлектрического перехода в НЛ. Основное предположение, на котором основаны наши вычисления, является то, что в качестве единственной "мягкой" моды в кристалле НЛ выступает одна из двух оптических ветвей колебаний системы кристаллических плоскостей ионов  $\text{Li}^{1+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{O}^{2-}$ , которые расположены в перпендикулярном к тригональной оси  $c$  кристалла направлении и колеблются в этом направлении. Такое предположение основано на хорошо известном экспериментальном факте о том, что спонтанная поляризация в НЛ возникает в направлении оси  $c$  и является следствием смещения положительной и отрицательной подрешеток кристалла друг относительно друга. Для решения динамической задачи колебаний кристаллических плоскостей необходимо предварительно найти ту часть потенциальной энергии взаимодействия заряженных плоскостей, которая способна вызывать возвращающую силу при их относительном движении. Эту задачу мы решили приближенно в рамках теории электростатического взаимодействия заряженных плоскостей, считая при этом, что заряды на них расположены однородно и непрерывно. В результате для фундаментальных частот колебаний плоскостей получены формулы, зависящие от координат ионов, от величин их зарядов и масс. При этом оказалось, что частота одного из этих колебаний при определенном условии, связывающем друг с другом координаты и заряды ионов, обращается в нуль (ММ). Соответствующая этому условию довольно простая формула позволяет найти те расположения ионов в элементарной ячейке, при которых кристалл может находиться в устойчивых (когда частота ММ приобретает действительные значения) или в неустойчивых (частота ММ получается мнимой) фазах. Она позволяет также следить за ходом фазового превращения, поскольку связывает друг с другом координаты ионов в двух рассмотренных фазах. Так, например, показано, что ионы  $\text{Li}$  и  $\text{Nb}$ , которые в сегнетоэлектрической фазе занимают несимметричные положения внутри своих окружающих октаэдров, при фазовом переходе смещаются в направлении оси  $c$  и в параэлектрической фазе занимают такие центросимметричные положения, когда ионы  $\text{Nb}^{5+}$  располагаются в середине двух кислородных плоскостей, а ионы  $\text{Li}$  располагаются не на самой кислородной плоскости, как иногда считается, а с равной вероятностью занимают равноудаленные от кислородной плоскости положения по обе ее стороны.

Таким образом, приведенные здесь вычисления подтверждают, что сегнетоэлектрический переход в кристалле НЛ имеет характер не чистого перехода типа "смещения", как считают многие авторы (см., например, [5-11]), и не чистого перехода типа "порядок-беспорядок" (см. [12-15]), а скорее всего является переходом смешанного типа: относительно ионов  $\text{Nb}^{5+}$  он является переходом типа "смещение", а относительно ионов  $\text{Li}^{1+}$  — переходом типа "порядок-беспорядок". Версия перехода смешанного типа подтверждается, например, в работах [16-18]. Отметим также, что в недавно опубликованной работе [19] считается, что переход в НЛ является переходом типа "порядок-беспорядок", но он осуществляется не за счет перескоков ионов  $\text{Li}^{1+}$  между двумя потенциальными ямами (как ранее считалось), а за счет перескоков ионов  $\text{Nb}^{5+}$ .

## 2. Кристаллические плоскости в НЛ и взаимодействие между ними

Проекция элементарной ячейки кристалла  $\text{LiNbO}_3$  (в ней имеется 6 формульных единиц) на плоскость, где лежит полярная ось  $c$ , приведена на рис.1. Видно, что между двумя кислородными плоскостями, находящимися на расстоянии  $a = 2,31 \text{ \AA}$  друг от друга, расположены две плоскости —  $\text{Li}^{1+}$  и  $\text{Nb}^{5+}$ . Расстояния между ближайшими плоскостями (при  $T \approx 0 \text{ K}$ ) равны:  $R_{\text{Li-O}} = R_{20} = 0,69 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{Li-Nb}} = R_{21} = 0,737 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{Nb-O}} = R_{10} = 0,883 \text{ \AA}$ .<sup>1)</sup> Ионы  $\text{Li}$  и  $\text{Nb}$  окружены искаженными октаэдрами, основания которых (равносторонние треугольники разной величины) находятся на кислородных плоскостях. Ионы  $\text{Li}$  и  $\text{Nb}$  смещены из centrosимметричных положений в своих октаэдрах в разные стороны по оси  $c$  на величины 0,465 и 0,272  $\text{\AA}$  соответственно. На плоскостях  $\text{Li}$  и  $\text{Nb}$  ионы расположены по узлам ромбической сети. Расстояние между ионами (сторона ромба) равна постоянной решетки  $b$  ( $b = 5,148 \text{ \AA}$ ) в перпендикулярном к оси  $c$  направлении. Расположение ионов в направлении  $c$  также приведено на рис.1. Видно, что по направлению оси  $c$  ионы (со своими октаэдрическими окружениями) чередуются в следующей последовательности:  $\text{Li}$ ,  $\text{Nb}$ , вакансии,  $\text{Li}$ ,  $\text{Nb}$ , вакансии и т.д. Ближайшее расстояние между ионами  $\text{Li}$  и  $\text{Nb}$  в вертикальном направлении составляет 3,047  $\text{\AA}$ , в то время как расстояние между  $\text{Li}$ -евыми и  $\text{Nb}$ -евыми плоскостями составляет всего 0,737  $\text{\AA}$ . Это означает, что ионы  $\text{Li}$  и  $\text{Nb}$  в ближайших плоскостях смещены друг относительно друга.

Мы исходили из предположения о том, что причиной сегнетоэлектрического перехода является замораживание некоторых оптических ветвей колебаний решетки, однако в случае НЛ мы считаем, что в роли ММ выступает одна из двух оптических ветвей колебаний системы кристаллических плоскостей (перпендикулярные к оси  $c$  плоскости, на которых расположены ионы  $\text{Li}^{1+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{O}^{2-}$ ) по направлению тригональной оси  $c$ . Для составления уравнений движения этих плоскостей необходимо предварительно найти энергию их взаимодействия. Электростатическая часть этой энергии, вычисленная для бесконечно больших плоскостей ( $R/l = 0$ , где  $l$  — геометрический размер плоскостей,  $R$  — расстояние между ними), хорошо известна: она равна  $W = 2\pi\sigma_1\sigma_2 Rl^2$  ( $\sigma$  — поверхностная плотность зарядов). Однако это решение нам не подходит, поскольку при смещении плоскостей из равновесных положений оно не вызывает возвращающую силу, заставляющую плоскости колебаться. Одно пригодное нам частное решение этой задачи в виде логарифмической функции ( $\ln l/R$ ), когда учитываются так называемые “краевые” эффекты ( $R/l \neq 0$ ), имеется, например, в [9]. Здесь мы приводим более простой способ нахождения нужного нам члена в энергии взаимодействия плоскостей: сначала находим его для взаимодействующих линий (задача точно решается), а затем полученный результат обобщаем для случая взаимодействующих плоскостей.

<sup>1)</sup> Эти расстояния получены на основе структурных данных, приведенных в [6] для стехиометрического состава кристалла НЛ.

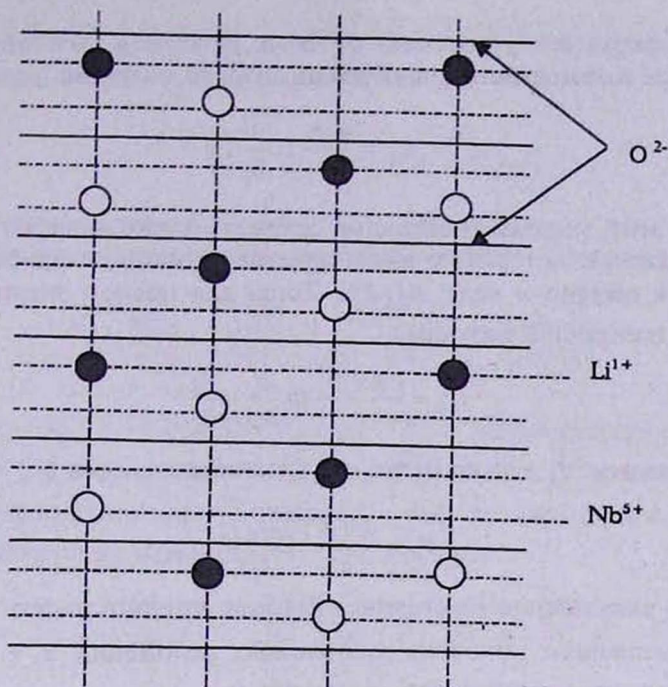


Рис.1. Расположение кристаллических плоскостей в элементарной ячейке кристалла НЛ.

Итак, энергия электростатического взаимодействия двух заряженных длинных линий, очевидно, равна

$$W_y = \frac{1}{2} e^2 \tau_i \tau_j \int_0^l dx_1 \int_0^l dx_2 \frac{1}{\sqrt{R_y^2 + (x_2 - x_1)^2}}, \quad (1)$$

где  $x_1, x_2$  — координаты ионов на линии,  $l$  — длина линий,  $R_y$  — расстояние между ними,  $\tau_i = N_i q_i / l$  ( $q_i$  — заряд расположенных на линии ионов,  $N_i$  — их число). Вычисление интеграла (1) дает:

$$W_y = e^2 \tau_i \tau_j \left[ \frac{l}{2} \ln \frac{l + \sqrt{R_y^2 + l^2}}{-l + \sqrt{R_y^2 + l^2}} - \sqrt{l^2 - R_y^2} + R_y \right]. \quad (2)$$

В формуле (2) оставим только логарифмический член и применим ее для взаимодействующих плоскостей, считая при этом, что на каждой плоскости имеются  $N = 1/b$  линий. Тогда энергию взаимодействия таких плоскостей можно представить в виде

$$W_y = e^2 \sigma_i \sigma_j b^2 \ln \frac{2l}{R_y}, \quad (3)$$

где  $\sigma_i = N_i q_i / lb$  — поверхностная плотность зарядов.

В формуле (3) переходя от  $\sigma$  к зарядам  $q$ , для отнесенной к одной паре взаимодействующих ионов энергии получим:

$$U_y = \frac{q_i q_j}{b} \ln \frac{2l}{R_y}. \quad (4)$$

К этой энергии необходимо добавить также энергию отталкивания плоскостей, которая не имеет электростатическую природу и представляется обычно в виде  $B_y / R_y^n$ . Тогда для полной энергии взаимодействия плоскостей получим:

$$U_y = \frac{-q_i q_j e^2}{b} \ln \frac{2l}{R_y} + \frac{B_y}{R_y^n}. \quad (5)$$

Коэффициенты  $B_y$  можно найти из условия равновесия ( $U'_y = 0$ ):

$$B_y = \frac{q_i q_j e^2}{bn} (R_y^{(0)})^n, \quad (6)$$

где  $R_y^{(0)}$  – равновесное расстояние. Разлагая потенциальную функцию в ряд по смещениям ионов из равновесных положений  $x_y = R_y - R_y^{(0)}$  до второго порядка включительно, получим:

$$U_y = \frac{q_i q_j e^2}{b} \left( \frac{1}{n} - \ln \frac{2l}{R_y^{(0)}} \right) + \frac{q_i q_j e^2 n}{b(R_y^{(0)})^2} \cdot \frac{x_y^2}{2}. \quad (7)$$

Возвращающую силу найдем, дифференцируя (7) по  $x_y$ . Она зависит от смещения  $x_y$  по закону Гука, коэффициент жесткости для которого равен

$$C_y = \frac{q_i q_j e^2}{b(R_y^{(0)})^2} n. \quad (8)$$

Полученная формула (8) справедлива для взаимодействующих плоскостей Li и O (а также для Nb и O), так как при движении этих плоскостей навстречу друг другу ионы Li (Nb) соприкасаются с кислородными треугольниками, между которыми возникает сила отталкивания. Но при относительном движении плоскостей Li и Nb между ними нет точки соприкосновения и на первый взгляд кажется, что между одноименно заряженными плоскостями Li и Nb не действуют компенсирующие короткодействующие силы неэлектростатического характера. Однако нетрудно заметить, что в роли таких сил (но притягательного характера) могут выступать короткодействующие силы отталкивания, возникающие в соседних к ионам Li и Nb связях Li-O и Nb-O. Так что в этом случае для энергии взаимодействующих плоскостей можно написать:

$$U_y = \frac{q_i q_j e^2}{b} \ln \frac{2l}{R_y} - \left( \frac{B_{i0}}{R_{i0}^n} + \frac{B_{j0}}{R_{j0}^n} \right). \quad (9)$$

Учитывая, что соседним связям передается одна и та же сила взаимо-

действия  $F_y = e^2 q_i q_j / b R_{ij}$ , из условий равновесия, возникающих в этих связях, можно найти величины постоянных  $B$ :

$$\frac{q_i q_j e^2}{b R_{ij}^{(0)}} = \frac{B_{i0} n}{(R_{i0})^{n+1}} = \frac{B_{j0} n}{(R_{j0})^{n+1}}. \quad (10)$$

Подставляя эти значения в (9) и разлагая полученное уравнение по смещениям ионов из равновесных положений, получим:

$$U_{ij} = \frac{q_i q_j e^2}{2b} \left\{ \frac{x_{ij}^2}{(R_{ij}^{(0)})^2} - \frac{n+1}{R_{ij}^{(0)}} \left( \frac{x_{i0}^2}{(R_{i0}^{(0)})^2} + \frac{x_{j0}^2}{(R_{j0}^{(0)})^2} \right) \right\}, \quad (11)$$

где  $x_{ij} = R_{ij} - R_{ij}^{(0)}$ ,  $x_{i0} = R_{i0} - R_{i0}^{(0)}$ ,  $x_{j0} = R_{j0} - R_{j0}^{(0)}$ . Дифференцируя (11) по смещениям  $x_{ij}$  и учитывая, что  $x_{ij} = x_{i0} = x_{j0}$ , а также тот факт, что для упругих деформаций  $x_{i0}/R_{i0}^{(0)} = x_{j0}/R_{j0}^{(0)}$ , для коэффициента жесткости взаимодействующих плоскостей Li и Nb получим:

$$C_{ij} = \frac{q_i q_j}{b (R_{ij}^{(0)})^2} \left[ 1 - \frac{2(n+1) R_{ij}^{(0)}}{R_{i0}^{(0)} + R_{j0}^{(0)}} \right] \approx - \frac{2 q_i q_j e^2 n}{b R_{ij}^{(0)} (R_{i0}^{(0)} + R_{j0}^{(0)})}. \quad (12)$$

Для нашего случая взаимодействующих плоскостей в НЛ на основе формул (8) и (12) окончательно имеем:

$$\begin{aligned} C_{Li-0} = C_{20} &= \frac{-3 q_0 q_2 e^2}{b R_{20}^2} n, & C_{Nb-0} = C_{10} &= \frac{-3 q_0 q_1 e^2}{b R_{10}^2} n, \\ C_{Li-Nb} = C_{21} &= \frac{2 q_2 q_1 e^2}{b R_{21} (R_{20} + R_{10})} n. \end{aligned} \quad (13)$$

Считается, что треугольники кислорода с зарядами  $3q_0$  и массами  $M_0 = 3m_0$  ( $q_0$  и  $m_0$  — заряд и масса одного кислородного иона) двигаются как целое.

### 3. Колебания плоскостей и мягкая мода

Имея в распоряжении отнесенную на один ион энергию взаимодействия плоскостей (5), динамическую задачу колебания систем заряженных плоскостей мы фактически сводим к задаче о колебаниях линейной решетки, в элементарной ячейке которой (с параметром  $a$ ) имеются три частицы  $Li^{1+}$ ,  $Nb^{5+}$  и  $3O^{2-}$ . Обозначим в  $s$ -ой элементарной ячейке смещения этих частиц Nb, Li и 3O соответственно через  $u_s$ ,  $v_s$ ,  $\xi_s$  (см. рис.2). В качестве уравнений движения (с учетом только взаимодействия между ближайшими соседями) получим следующую систему дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} M_1 \ddot{u}_s &= C_{10} (\xi_{s+1} - u_s) + C_{21} (v_s - u_s), \\ M_0 \ddot{\xi}_s &= C_{20} (v_s - \xi_s) + C_{10} (v_{s-1} - \xi_s), \\ M_2 \ddot{v}_s &= C_{21} (u_s - v_s) + C_{20} (\xi_s - v_s), \end{aligned} \quad (14)$$

где коэффициенты  $C$  определяются выражениями (13).  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_0$  — массы ионов Nb, Li и  $3O$  соответственно. Решения системы уравнений (14) ищем в виде бегущих волн, распространяющихся в цепочке по направлению  $z$ :  $u_s = u e^{i\omega t} e^{ikz}$  (и два аналогичных выражения для смещений  $v_s$  и  $\xi_s$ ). Подставляя эти выражения в систему (14), для амплитуд  $u$ ,  $v$ ,  $\xi$  получим систему алгебраических линейных однородных уравнений

$$\begin{aligned} -M_1 \omega^2 u &= C_{10} (\xi e^{iak} - u) + C_{21} (v - u), \\ -M_2 \omega^2 v &= C_{21} (u - v) + C_{20} (\xi - v), \\ -M_0 \omega^2 \xi &= C_{20} (v - \xi) + C_{10} (u e^{-iak} - \xi), \end{aligned} \quad (15)$$

которая имеет нетривиальное решение, когда ее детерминант обращается в нуль. Нетрудно заметить, что в нашем случае это детерминантное уравнение, решение которого позволяет найти частоты трех колебаний (одно акустическое и два оптических), является кубическим относительно  $\omega^2$ . Однако поскольку в качестве ММ могут выступать только оптические колебания, то можно в уравнениях (14) предварительно подставить  $k = 0$ . Тогда частота акустического колебания автоматически обращается в нуль, и кубическое уравнение превращается в квадратное, которое позволяет найти две фундаментальные частоты оптических ветвей. В результате для детерминантного уравнения системы (15) получим

$$\omega^4 - B\omega^2 + D = 0, \quad (16)$$

где введены обозначения:

$$B = C_{10} \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_0} \right) + C_{21} \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) + C_{20} \left( \frac{1}{M_2} + \frac{1}{M_0} \right), \quad (17)$$

$$D = \frac{M_1 + M_2 + M_0}{M_1 M_2 M_0} (C_{10} C_{21} + C_{10} C_{20} + C_{21} C_{20}). \quad (18)$$

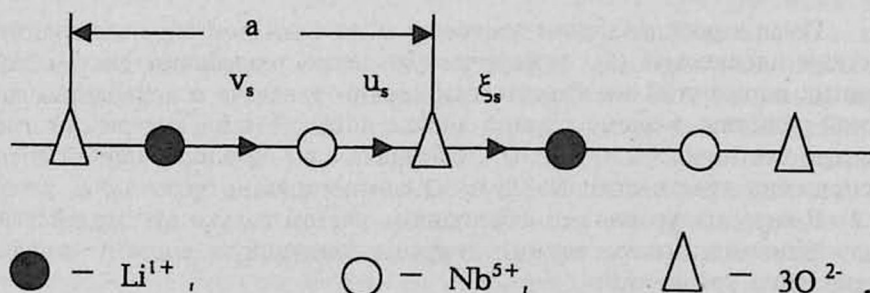


Рис. 2. Линейная решетка ионов  $Li^{1+}$ ,  $Nb^{5+}$  и  $3O^{2-}$ , заменяющая систему кристаллических плоскостей в НЛ.

Для частот оптических мод тогда получим:

$$\omega_{1,2}^2 = \frac{B}{2} \pm \sqrt{\frac{B^2}{4} - D}.$$

Формуле (19) можно придать более наглядный вид, разлагая входящий в нее квадратный корень по малому параметру  $4D/B^2$ :

$$\omega_2^2 = \frac{D}{B} = \frac{ne^2}{b} \frac{M_1 + M_2 + M_0}{M_1 M_2 M_0} \frac{P_1}{P_2}, \quad \omega_1^2 = B - \omega_2^2 \approx B, \quad (20)$$

где введены обозначения

$$P_1 = \frac{3}{2} q_0 R_{21} (R_{20} + R_{10}) - q_1 R_{20}^2 - q_2 R_{10}^2, \quad (21)$$

$$P_2 = \frac{R_{20}^2 R_{21} (R_{20} + R_{10})}{2 q_2 M_1 M_0} (M_1 + M_2) + \\ + \frac{R_{10}^2 R_{21} (R_{10} + R_{20})}{2 q_1 M_2 M_0} (M_2 + M_0) - \frac{(R_{20} R_{10})^2}{3 q_0 M_1 M_2} (M_1 + M_2). \quad (22)$$

Множитель  $P_2$  при разумных значениях входящих в него параметров всегда положителен. Что касается множителя  $P_1$ , то он может менять знак. Таким образом, колебание с частотой  $\omega_2$  при определенном условии ( $D = P_1 = 0$ ), связанном с расположением ионов в элементарной ячейке и величинами их зарядов, может замораживаться в кристалле (ММ), на что кристалл реагирует тем, что в нем для восстановления законсервированного колебания должна произойти перегруппировка ионов около новых равновесных положений (происходит фазовый переход).

#### 4. Количественные вычисления

Подставляя в выражение (21) для  $P_1$  значение  $q_0 = 2$  а.е.,  $q_1 = 5$ ,  $q_2 = 1$ , для условия устойчивости критического колебания получим неравенство

$$R_{20}^2 - \frac{3}{8} (a - 2R_{10}) R_{20} - \frac{3}{8} a R_{10} + \frac{1}{2} R_{10}^2 \geq 0. \quad (23)$$

Решения неравенства (23) относительно  $R_{20}$ , при определенном значении  $R_{10}$ , располагаются в интервале  $[R_{20}^{(2)}, R_{20}^{(1)}]$ . Крайние точки этого интервала устойчивости  $R_{20}^{(2)}$  и  $R_{20}^{(1)}$  представляют собой корни соответствующего квадратного уравнения (23):

$$R_{20}^{(1,2)} = \frac{3}{16} \left[ a - 2R_{10} \pm \sqrt{\left( a + \frac{10}{3} R_{10} \right)^2 - \frac{192}{9} R_{10}^2} \right]. \quad (24)$$

В крайних точках интервала  $[R_{20}^{(2)}, R_{20}^{(1)}]$  частота  $\omega_2$  обращается в нуль, а вне интервала она принимает мнимое значение. В таблице приведены вычисленные на основе формулы (24) крайние значения интервала устойчивости  $R_{20}^{(2)}$  и  $R_{20}^{(1)}$  (столбцы 5 и 6) для различных значений

параметра  $R_{10}$ , измеренных разными авторами для нескольких ионных составов кристалла НЛ. В четвертом столбце приведены экспериментальные значения для расстояний  $R_{20}$ . Видно, что в элементарной ячейке плоскость Li располагается по возможности близко к верхней границе интервала устойчивости  $R_{20}^{(1)}$  (в 7-ом столбце табл. приведены величины этого сближения). Тот факт, что Li-евая плоскость предпочитает располагаться близко к верхней границе зоны устойчивости (между плоскостями Nb и O на стороне длинного расстояния между ними), имеет свое простое объяснение: такое расположение энергетически более выгодно, поскольку, как следует из формулы (21), чем меньше  $\Delta R_{20}$ , тем меньше  $P_1$ , а, следовательно, и частота той критической моды  $\omega_2$ , которая должна обращаться в нуль при фазовом переходе. Как следует из данных, приведенных в 7-ом столбце таблицы, расстояние  $\Delta R_{20}$  настолько мало, что тепловое расширение кристалла может перебросить ион  $\text{Li}^{+}$  из зоны устойчивости в зону, где частота критической моды становится мнимой, т.е. тепловое расширение кристалла, например, может стать причиной фазового перехода.

Таблица 1. Крайние значения  $R_{20}^{(1)}$  и  $R_{20}^{(2)}$  интервала устойчивости и частота мягкой моды, вычисленные для различных дефектных структур в НЛ.

| Состав. | $\nu = N_{\text{Li}}/(N_{\text{Li}} + N_{\text{Nb}})$ | $R_{10}, \text{\AA}$ | $R_{20}, \text{\AA}$ | $R_{20}^{(1)}, \text{\AA}$ | $R_{20}^{(2)}, \text{\AA}$ | $\Delta R_{10}$ | $\omega_2 = \sqrt{n} \text{ см}^{-1}$ | Литер. |
|---------|-------------------------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------|---------------------------------------|--------|
| ST      | 0,498                                                 | 0,883                | 0,69                 | 0,723                      | -0,519                     | 0,03            | 274                                   | [6]    |
| CG      | 0,485                                                 | 0,869                | 0,695                | 0,729                      | -0,515                     | 0,034           | 280                                   | [6]    |
| HN      | 0,470                                                 | 0,893                | 0,675                | 0,718                      | -0,522                     | 0,018           | 218                                   | [6]    |
| ST      | 0,498                                                 | 0,878                | 0,675                | 0,725                      | -0,52                      | 0,05            | 350                                   | [5]    |
| CG      | 0,485                                                 | 0,884                | 0,677                | 0,722                      | -0,52                      | 0,045           | 330                                   | [5]    |
|         |                                                       | 0,897                | 0,715                | 0,716                      | -0,52                      | 0,001           | 133                                   | [2]    |

ST – стехиометрический состав, CG – конгруэнтный, HN – нестехиометрический,  $N_{\text{Li}}$  – число ионов Li,  $N_{\text{Nb}}$  – число ионов Nb.

Подставляя в формулу (24) значение  $R_{10} = a/2 = 1,155 \text{\AA}$ , которое ион Nb приобретает в высокотемпературной фазе, для экстремальных значений расстояния  $R_{20}$  в этом (и только в этом) случае получаются равные по модулю значения  $(R_{20} = \pm a/4)^2$ . Это свидетельствует о том, что в высокотемпературной фазе ионы  $\text{Li}^{+}$  с равной вероятностью занимают равноудаленные от плоскости положения (об одном таком расположении ионов Li на расстоянии  $\pm 0,43 \text{\AA}$  сообщено в [7]). Отметим, что в высо-

<sup>2)</sup> Эти значения получаются на основе применяемого в формуле (12) приближения для  $S_{12}$ , которое в окрестности фазового перехода становится довольно грубым. Более точные вычисления приводят к значению  $R_{20} = \pm 0,42 \text{\AA}$  (для кристалла  $\text{LiTaO}_3$  эксперимент дает значение  $\approx 0,37 \text{\AA}$  [1]).

котемпературной фазе расположение ионов  $\text{Li}^{1+}$  на кислородных плоскостях ( $R_{20} = 0$ ) также не противоречит условию устойчивости (23). Критическая мода в этом положении также является устойчивой, однако это положение не может реализоваться, поскольку оно энергетически не выгодно, т.к. для законсервирования критической моды здесь требуется большая затрата энергии.

Таким образом, наши вычисления подтверждают версию о том, что в параэлектрической фазе ионы Li не занимают положения на близкорасположенных кислородных плоскостях, а с равной вероятностью располагаются на одинаковом расстоянии по обе их стороны.

Результаты вычисления частот ММ  $\omega_2$  (при  $T = 0$ ), сделанного на основе формулы (20), приведены в 8-ом столбце таблицы. Приведенные там цифры необходимо умножить на величину  $\sqrt{n}$ , где  $n$  – показатель потенциальной энергии отталкивания (см. формулы (5), (9)). Совпадение с экспериментальным значением ( $\omega_2 \approx 250 \text{ см}^{-1}$  [10]) достигается при  $\sqrt{n} \approx 1$ . Отметим, что для взаимодействующих ионов  $n$  принимает значения в интервале  $[5 + 13]$ . В случае взаимодействующих плоскостей  $n$  может иметь малые значения, поскольку а) здесь при встречном движении соприкасаются не жесткие ионы (как в случае ион-ионного взаимодействия), а ион Li (или Nb) соприкасается с более эластичным образованием – с треугольником ионов кислорода, б) медленно меняющейся с расстоянием (по логарифмическому закону) функции электростатического взаимодействия плоскостей должна соответствовать медленно меняющаяся функция отталкивания.

Что касается другой, устойчивой оптической моды колебаний, то для ее частоты получено значение  $\omega_1 = 2,2 \cdot 10^{14} \sqrt{n} \text{ с}^{-1}$ .

Данное исследование стало возможным благодаря гранту AP1-101 фонда CRDF.

## ЛИТЕРАТУРА

1. M.E.Lines and A.M.Glass. Principles and application of ferroelectrics and related materials. Oxford, Clarendon Press, 1977.
2. Ю.С.Кузьминов. Электро-оптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М., Наука, 1987.
3. Р.Блинц, Б.Жекш. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М., Мир. 1975.
4. Г.Стенли, Фазовые переходы и критические явления. М., Мир 1973.
5. S.C.Abrahams, P.Marsh. Acta Cryst., B42, 61 (1986), J. Phys. Chem. Solids, 34, 521 (1973),
6. N.Iyi, K.Kitavura, F.Izumi, I.K.Yamamoto, T.Hayashi, H.Asano, and S.Kimura. J. of Solid State Chemistry, 101, 340 (1992).
7. H.Boysen and F.Altorfer. Acta Cryst., B50, 405 (1994).
8. D.R.Birnie. J. Am. Ceram. Soc., 74, 988 (1991).
9. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. Электродинамика сплошных сред. М., Наука, 1982.
10. W.D.Johnston, I.P.Kaminov. Phys. Rev., 168, 1045 (1968).
11. J.L.Servoin and F.Gervais. Solid State Commun., 31, 387 (1979), Ferroelectrics, 25, 609 (1980).
12. S.V.Ivanova, V.S.Gorelik, and B.A.Strukov. Ferroelectrics, 21, 563 (1978).
13. A.Ja.Jayaraman and A.A.Balman. J. Appl. Phys., 60, 1208 (1986).
14. A.F.Penna, A.Chaves, and S.P.S.Porto. Solid State Commun., 19, 491 (1976).
15. C.Raptis. Phys. Rev., B38, 1007 (1988).

16. P.Prieto, A.Conzalo. Solid State Commun., 61, 437 (1987).
17. I.Tonoeno and S.Matsumura. J. Phys. Soc. Jap., 56, 163 (1987).
18. M.Zang and I.F.Scott. Phys. Rev., B34, 1880 (1986).
19. I.L.Vyas, G.P.Kothiyal, B.Ghosh, and M.K.Gupta. Cryst. Res. Technol, 30, 217 (1995).

LiNbO<sub>3</sub> ԲՅՈՒՐԵՂՈՒՄ ՍԵԳՆԵՏԱԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ  
ՓՈՒԼԱՅԻՆ ԱՆՑՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ֆ. Պ. ՍԱՖԱՐՅԱՆ

Առաջարկված է LiNbO<sub>3</sub> բյուրեղում սեգնետաէլեկտրական փուլային անցման հասարակ մոդել, որը հենվում է այն ենթադրության վրա, որ անցման «փափուկ» մոդի դերում հանդես է գալիս Li<sup>1+</sup>, Nb<sup>5+</sup> և O<sup>2-</sup> իոնների բյուրեղային հարթությունների տատանումների օպտիկական ճյուղերից մեկը: Ստացված են բանաձևեր, որոնք թույլ են տալիս հաշվել «փափուկ» մոդի հաճախությունը և գտնել իոնների կոորդինատները բյուրեղի տարրական բջիջում թե սեգնետաէլեկտրական և թե պարաէլեկտրական փուլերում:

ON THE THEORY OF FERROELECTRIC TRANSITION IN LiNbO<sub>3</sub> CRYSTALS

F. P. SAFARYAN

A simple model of ferroelectric transition in LiNbO<sub>3</sub> crystals is considered. It is proposed that one of two optical modes of crystal planes (on which the Li<sup>1+</sup>, Nb<sup>5+</sup> and O<sup>2-</sup> ions are disposed) vibrations becomes as "soft" mode at the ferroelectric phase transition. The analytical expressions are obtained which allow to obtain frequencies of "soft" mode and to find the coordinates of ions in the crystal unit cell for the ferroelectric and paraelectric phases.