

К теории пиро- и сегнетоэлектриков: плотность дипольного момента и поляризация

В. И. Белявский⁺, **А. А. Горбачевич^{+*1)}**

⁺ Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 19991 Москва, Россия

^{*} Национальный исследовательский университет “МИЭТ”, 124498 Москва, Россия

Поступила в редакцию 18 января 2017 г.

В рамках классической электродинамики установлена физическая причина неоднозначности, связанной с зависимостью поляризации от выбора элементарной ячейки. Показано, что электрическая поляризация кристалла определяется не только распределением зарядов в элементарной ячейке (плотностью дипольного момента), но и микроскопическим механизмом нарушения симметрии в полярной фазе. Предложен подход к вычислению поляризации, инвариантный относительно выбора элементарной ячейки. Показано, что в “современной топологической теории” поляризации также имеет место зависимость поляризации от механизма формирования полярной фазы.

DOI: 10.7868/S0370274X17070098

1. Макроскопическая поляризация представляет собой фундаментальную характеристику вещества, лежащую в основе феноменологического описания электромагнитных явлений в диэлектриках [1]. Поляризация определяется объемными свойствами материала, однако при установлении взаимосвязи между поляризацией и микроскопической плотностью заряда возникают известные проблемы, связанные с неоднозначностью выбора элементарной ячейки [1–6]. Потребность в адекватной теории поляризации, помимо общенаучного интереса, обусловлена широкими перспективами использования полярных материалов в элементной базе современных информационных технологий: в энергонезависимых ячейках памяти [7], в транзисторных гетероструктурах с двумерным электронным газом, сформированным за счет скачка поляризации (на интерфейсах нитридов) [8] или полярности (на интерфейсах оксидов) [9], а также в структурах спинтроники на основе мультиферроиков [10, 11]. Разрешение трудностей, связанных с неоднозначностью выбора элементарной ячейки, предложено в “современной теории поляризации” [12, 13]. Фундаментальный результат данной теории, представленный в обзоре [14], заключается в том, что вектор электронной компоненты поляризации $\mathbf{P}^{(e)}$ выражается через топологическую характеристику системы – фазу Берри [13, 14], описывающую эволюцию системы в гильбертовом пространстве волновых функций. Фаза Берри вычис-

ляется через интеграл в импульсном пространстве по зоне Бриллюэна, геометрия которой непосредственно не связана с конкретным выбором элементарной ячейки в координатном пространстве, что снимает проблему ее выбора при вычислении поляризации. Однако квантовомеханическая фаза Берри представляет собой многозначную функцию параметров системы, сравнимую по модулю 2π . Соответственно, поляризация в “современной теории поляризации” так же трактуется как многозначная характеристика системы [14, 15], что делает неочевидным соответствие этой теории классической электродинамике. Таким образом, имеется определенный смысловой разрыв между современным уровнем микроскопического квантовомеханического описания поляризации и классической электродинамической картиной.

В настоящей работе в рамках классической электродинамики предложен подход к определению электрической поляризации кристалла, основанный на представлении о нарушении симметрии в полярных системах, обеспечивающий независимость поляризации от выбора элементарной ячейки. Показано, что в общем случае поляризация не сводится к электрическому дипольному моменту элементарной ячейки, но включает дополнительный вклад, обусловленный механизмом нарушения симметрии. Кроме того, аналогичная зависимость поляризации от предыстории возникновения полярной фазы, связанная с конкретным механизмом нарушения симметрии, присутствует также и в топологическом подходе.

¹⁾e-mail: aagor137@mail.ru

2. В рамках традиционного подхода [1] электрическая поляризация \mathbf{P} связана с плотностью заряда $\rho(\mathbf{r})$ соотношением

$$\operatorname{div} \mathbf{P}(\mathbf{r}) = -\rho(\mathbf{r}). \quad (1)$$

Поскольку поляризация – материальная характеристика среды, естественно положить, что вне образца $\mathbf{P} = 0$. При этом выражение для полного дипольного момента образца $\mathbf{d}_{\text{cryst}}$ выражается через интеграл от поляризации \mathbf{P} по объему образца:

$$\mathbf{d}_{\text{cryst}} = \int_{\text{cryst}} \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int_{\text{cryst}} \mathbf{P}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2)$$

Как известно [1, 14], значения поляризации \mathbf{P} в (1) и (2) могут отличаться на произвольный вектор с дивергенцией, равной нулю (ротор другого вектора или константу). В настоящей работе показано, что в термодинамическом пределе бесконечного объема (без учета зарядов на поверхности кристалла) поляризация имеет две компоненты:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \mathbf{P}_\rho(\mathbf{r}) + \mathbf{P}_a, \quad (3)$$

где $\mathbf{P}_\rho(\mathbf{r})$ – вклад, связанный с дипольным моментом ячейки, \mathbf{P}_a – вспомогательная константа, определяемая выбором элементарной ячейки и конкретным механизмом нарушения симметрии при переходе из неполярной фазы в полярную.

Вклад в поляризацию $\mathbf{P}_\rho(\mathbf{r})$ определяется стандартным образом [1, 6] как плотность дипольного момента ячейки:

$$\mathbf{P}_\rho = \frac{\mathbf{d}}{\nu}, \quad (4)$$

где ν – объем элементарной ячейки, \mathbf{d} – электрический дипольный момент ячейки

$$\mathbf{d} = \int_{\text{cell}} \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \langle \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \rangle, \quad (5)$$

$\rho(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \rho(\mathbf{r})$ – периодическое с периодом решетки \mathbf{R} распределение заряда в кристалле, угловые скобки в (5) и ниже обозначают интеграл по элементарной ячейке.

С учетом заряда решетки соблюдается условие электронейтральности $\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle = 0$ и выражение (5) инвариантно относительно сдвига элементарной ячейки на период решетки. Однако поляризация \mathbf{P}_ρ , определяемая согласно (4) и (5) распределением заряда $\rho(\mathbf{r})$ в элементарной ячейке, в общем случае не инвариантна относительно сдвига на произвольный вектор, т.е. зависит от выбора формы элементарной ячейки.

Основные особенности, связанные с выбором элементарной ячейки, можно наглядно представить, если в (5) перейти к дискретному распределению заряда (представление Клаузиуса–Моссотти):

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i \in \text{cell}} q_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{r}_i), \quad (6)$$

где i – номер заряда q_i в элементарной ячейке. Для поляризации (4) соответственно получим:

$$\mathbf{P}_\rho \equiv \mathbf{P}_q = \frac{1}{\nu} \sum_{i \in \text{cell}} q_i \mathbf{r}_i. \quad (7)$$

Рассмотрим совокупность зарядов в элементарной ячейке как молекулу и опишем трансформацию молекулы (зарядов в элементной ячейке), вызванную смещением зарядов, и обусловленное этим изменение дипольного момента. Классическое выражение для электрического тока, связанного с движением N зарядов (это могут быть заряды в элементарной ячейке (6), либо в молекуле) имеет вид

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N q_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{r}_{i0} - \mathbf{u}_i(t)) \dot{\mathbf{u}}_i(t), \quad (8)$$

где $\mathbf{u}_i(t)$ – зависящее от времени смещение i -го заряда из исходного положения \mathbf{r}_{i0} . При этом координата заряда (мы говорим именно о движении зарядов, а не только ионов и электронов, что позволяет единым образом также учесть в пределе $N \rightarrow \infty$ изменение распределения заряда в молекуле или ячейке в результате изменения зарядов на валентных связях) эволюционирует как:

$$\mathbf{r}_i(t) = \mathbf{r}_{i0} + \mathbf{u}_i(t). \quad (9)$$

В начальный момент времени считаем $\mathbf{u}_i(t=0) = 0$. В случае одиночной молекулы, проинтегрировав (8) сначала по всему объему, занимаемому молекулой, а затем по времени, получим обычное выражение для изменения дипольного момента молекулы:

$$\delta \mathbf{d}_{\text{mol}} = \int \int \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} dt = \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{u}_i. \quad (10)$$

Зная начальные положения атомов, можно найти результирующий дипольный момент молекулы

$$\mathbf{d}_{\text{mol}} = \mathbf{d}_{0\text{mol}} + \delta \mathbf{d}_{\text{mol}} = \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{r}_i, \quad (11)$$

где \mathbf{r}_i – результирующее положение заряда после трансформации молекулы, $\mathbf{d}_{0\text{mol}}$ – дипольный момент молекулы до трансформации. Соотношение

(11) с точностью до нормировки на объем соответствует (7). Если дипольный момент молекулы в исходном состоянии (в начальный момент времени) \mathbf{d}_{mol} равен нулю, например, в силу наличия центра инверсии, то формула (10) дает значение полного дипольного момента.

Применим данную процедуру к бесконечному периодическому кристаллу. Представление кристалла на языке совокупности элементарных ячеек эквивалентно представлению в виде совокупности неперекрывающихся “молекулярных облаков”, каждое из которых сосредоточено в своей элементарной ячейке. Если в процессе трансформации ни один из зарядов не пересекает границу элементарной ячейки, то результирующий дипольный момент элементарной ячейки (5) и соответственно поляризация (4) определяются соотношениями (10), (11). Если же часть зарядов (пусть для определенности их число равно M) в процессе трансформации пересекает границу элементарной ячейки, то исходно неперекрывавшиеся “молекулярные облака” заряда начинают перекрываться. Существенно, что дипольный момент образца в целом при этом по-прежнему можно представить как сумму “молекулярных диполей”. Наличие зарядов, пересекающих в процессе трансформации границы ячейки, обусловлено прежде всего зарядом ковалентных связей, но может быть связано и с ионами, расположенными до начала трансформации вблизи или на границах элементарной ячейки.

При стандартном подходе и до и после трансформации кристалл рассматривается как совокупность *неперекрывающихся* элементарных ячеек. Заданное распределение заряда внутри ячейки может быть результатом различных трансформаций заряда, в ходе которых заряды могут как пересекать границы ячейки, так и оставаться внутри нее. В силу периодичности кристалла каждому из M зарядов, покинувших ячейку, соответствует ровно M зарядов, вошедших в ячейку. Если ограничиться рассмотрением атомов только внутри заданной элементарной ячейки, то при $M \neq 0$ их расположение и соответственно дипольный момент ячейки уже не описываются простым соотношением (9), поскольку исходное положение \mathbf{r}'_{j0} каждого из этих атомов находится вне рассматриваемой элементарной ячейки. Соответственно, неприменима при $\mathbf{d}_0 \neq 0$ для описания дипольного момента ячейки и формула (11). Замечательно, однако, то, что изменение дипольного момента, связанное с изменением положения j -го заряда \mathbf{u}_j , выраженное через интеграл от тока по времени трансформации и по объему, остается неизменным, независимо от того, берется интеграл от тока по всему

объему “молекулярного облака” или только по объему элементарной ячейки

$$\int \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = \langle \mathbf{J}_{\text{cell}}(\mathbf{r}, t) \rangle, \quad (12)$$

где $\mathbf{J}_{\text{cell}}(\mathbf{r}, t)$ – реальный ток зарядов, протекающий в момент времени t в рассматриваемой ячейке. При этом изменение положения заряда \mathbf{u}_j можно представить как:

$$\mathbf{u}_j = \mathbf{u}_j^{\text{in}} + \mathbf{u}_j^{\text{out}}, \quad (13)$$

где первый член в правой части – это смещение j -го заряда с исходным положением \mathbf{r}_{j0} внутри рассматриваемой ячейки, а второй член – смещение этого заряда уже вне ячейки, которое в точности равно смещению внутри рассматриваемой ячейки эквивалентного (отстоящего на период решетки) заряда, расположенного до начала трансформации вне ячейки в точке \mathbf{r}'_{j0} . Таким образом, мы приходим к важному выводу (см. также [14]), что изменение дипольного момента элементарной ячейки и, соответственно, поляризации определяется интегралом от тока заряда по элементарной ячейке:

$$\delta \mathbf{P} = \mathbf{P}(t) - \mathbf{P}(0) = \int_0^t \mathbf{j}_p(t) dt, \quad (14)$$

где $\mathbf{j}_p(t)$ – усредненная по ячейке плотность тока частиц (12), $\mathbf{j}_p(t) = 1/\nu \langle \mathbf{J}_{\text{cell}}(\mathbf{r}, t) \rangle$.

Опишем подход, позволяющий связать поляризацию с распределением зарядов $\rho(\mathbf{r})$, сформировавшихся в результате трансформации из неполярной фазы в полярную, и учесть вклад в поляризацию зарядов, пересекающих в процессе трансформации границы элементарной ячейки. Будем считать, что механизм возникновения поляризации известен, т.е. заданы траектории движения *всех* зарядов $\{\mathbf{u}_i(t)\}$ (9) в ходе эволюции от неполярной фазы к полярной. Основная проблема, как мы выяснили, обусловлена зарядами, пересекающими в процессе трансформации границы ячейки. В силу периодичности кристалла, если часть зарядов выходит за границу элементарной ячейки, в точности такая же часть зарядов входит в элементарную ячейку через противоположную границу. Обозначим через $\tilde{\mathbf{u}}_j$ приведенные к элементарной ячейке сдвиги положения зарядов, которые пересекли границу. Соответственно координаты таких зарядов, расположенные внутри элементарной ячейки, равны:

$$\tilde{\mathbf{r}}_j(t) = \mathbf{r}_{j0} + \tilde{\mathbf{u}}_j(t) = \mathbf{r}'_{j0} + \mathbf{u}_j(t). \quad (15)$$

В результате дипольный момент элементарной ячейки можно записать как

$$\mathbf{d} = \sum_{i=1}^{N-M} q_i \mathbf{r}_i + \sum_{j=N-M+1}^N q_j \tilde{\mathbf{r}}_j. \quad (16)$$

В (16) все координаты зарядов, в отличие от (11) при $M \neq 0$, лежат внутри рассматриваемой элементарной ячейки. При $M = 0$, разумеется, $\tilde{\mathbf{r}}_j(t) = \mathbf{r}_j$ и $\tilde{\mathbf{r}}_{j0}(t) = \mathbf{r}_{j0}$.

Таким образом, как уже было отмечено, при наличии атомов, пересекающих границу элементарной ячейки, дипольный момент элементарной ячейки (16) отличается от дипольного момента “молекулярного облака” (11). Но именно изменение дипольного момента “молекулярного облака” и определяет истинное изменение дипольного момента кристалла и поляризации. Установим взаимосвязь (16) и (11). В соотношении (15) смещения $\tilde{\mathbf{u}}_j$, обозначенные знаком тильда, связаны с истинными изменениями положения зарядов \mathbf{u}_j (13) (которые, в свою очередь, определяются реальными микроскопическими токами) соотношением

$$\tilde{\mathbf{u}}_j = \mathbf{u}_j - \mathbf{R}_j, \quad (17)$$

где \mathbf{R}_j – вектор решетки, соединяющей границы ячейки, которые пересекает заряд q_j . Вектор \mathbf{R}_j направлен от грани, через которую заряд вошел в ячейку, к грани, через которую идентичный заряд покинул ячейку. При этом второй член в правой части (17) описывает “перевос” заряда в реальном пространстве, который, однако, не имеет реального физического смысла и обусловлен формальным ограничением на рассмотрение зарядов только внутри заданной геометрии элементарной ячейки.

Выражению (16) для дипольного момента ячейки \mathbf{d} можно формально придать форму, полностью аналогичную выражению для дипольного момента “молекулярного облака” (10), (11):

$$\mathbf{d} = \mathbf{d}_0 + \delta \mathbf{d} \quad (18)$$

(здесь \mathbf{d}_0 – дипольный момент ячейки до начала трансформации), если ввести фиктивный ток $\mathbf{J}_f(\mathbf{r}, t)$:

$$\delta \mathbf{d} = \int \langle \mathbf{J}_f(\mathbf{r}, t) \rangle dt, \quad (19)$$

определяющий изменение дипольного момента ячейки. Фиктивный ток $\mathbf{J}_f(\mathbf{r}, t)$ наряду с реальным током зарядов включает в себя вспомогательный (auxiliary) электрический ток \mathbf{j}_a , описывающий “перевос” (см. (17)) как реальный физический процесс:

$$\mathbf{J}_f(\mathbf{r}, t) = \mathbf{J}_{\text{cell}}(\mathbf{r}, t) - \mathbf{j}_a(t),$$

где ток зарядов $\mathbf{J}_{\text{cell}}(t)$ определяется соотношением (12), а вспомогательный ток $\mathbf{J}_a(t)$, не зависящий от координаты и характеризующий сквозной ток через ячейку, имеет вид

$$\mathbf{j}_a(t) = \frac{1}{\nu} \sum_{k=1}^M q_k \tilde{\mathbf{n}}_k \delta(t - t_k), \quad (20)$$

где t_k – время пересечения границы, $\tilde{\mathbf{n}}_k$ – единичный вектор, направленный вдоль вектора решетки \mathbf{R}_k (17).

При вычислении поляризации, которая по определению не должна зависеть от выбора ячейки и определяется только реальной эволюцией зарядов, вспомогательный ток, напротив, должен быть исключен. В результате приходим к выводу, что поляризационный ток \mathbf{j}_p в (14) включает в себя две компоненты: усредненный (проинтегрированный) по ячейке микроскопический фиктивный ток зарядов $\mathbf{J}_f(\mathbf{r}, t)$ и вспомогательный ток $\mathbf{j}_a(t)$:

$$\mathbf{j}_p(t) = \frac{1}{\nu} \langle \mathbf{J}_f(\mathbf{r}, t) \rangle + \mathbf{j}_a(t). \quad (21)$$

Ток $\mathbf{J}_f(\mathbf{r}, t)$ определяет перераспределение зарядов *внутри* ячейки и результирующий дипольный момент ячейки. Вспомогательный ток $\mathbf{j}_a(t)$ (см. (20)) – это сквозной ток зарядов, пересекающих границы элементарной ячейки, с равной нулю дивергенцией, обеспечивающий вычитание фиктивного вклада в дипольный момент, связанного с “перевосом” в реальном пространстве зарядов, пересекающих границы ячейки.

В результате из (14) с учетом (18)–(21) получаем для изменения поляризации выражение:

$$\delta \mathbf{P} = \delta \mathbf{P}_\rho + \mathbf{P}_a, \quad (22)$$

в котором первый член в правой части определяет изменение поляризации (4) $\delta \mathbf{P}_\rho = \delta \mathbf{d} / \nu$, связанным с изменением электрического дипольного момента (19), который в общем случае зависит от выбора элементарной ячейки. Но в (22) имеется и второе слагаемое – вклад в (6) вспомогательного тока (20), (22):

$$\mathbf{P}_a = \int_0^t \mathbf{j}_a(t) dt, \quad (23)$$

компенсирующего фиктивный вклад в дипольный момент, обусловленный “перевосом” в реальном пространстве зарядов при пересечении границы элементарной ячейки (17). Это второе слагаемое и обеспечивает независимость поляризации от выбора ячейки. Если известно значение поляризации \mathbf{P}_0 до

трансформации, то для результирующей поляризации получаем выражение (3), которое представляет собой основной результат нашей работы.

3. Покажем, что в случае, если задан или известен механизм перераспределения заряда в ячейке при переходе в полярную фазу, развитый подход позволяет определить электрическую поляризацию, не зависящую от выбора элементарной ячейки. Проблему выбора элементарной ячейки при этом хорошо иллюстрирует пример [5] одномерного (1D) кристалла с зарядами, расположенными на границах элементарной ячейки (рис. 1). В целом кристалл обладает

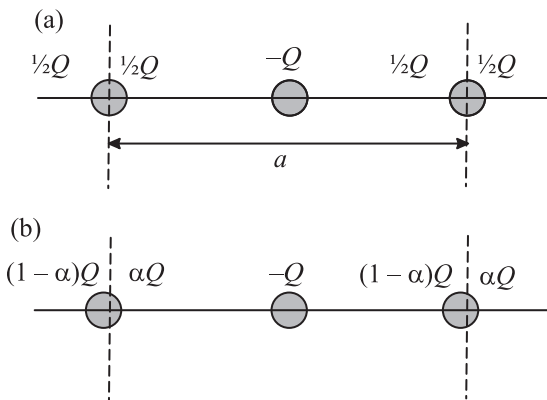


Рис. 1. Элементарная ячейка 1D центросимметрично кристалла [5]. (а) – Элементарная ячейка с центром инверсии и нулевым дипольным моментом. (б) – Элементарная ячейка без центра инверсии с отличным от нуля дипольным моментом. Вертикальными штриховыми линиями здесь и на рис. 2, 3 отмечены границы элементарных ячеек

центром инверсии и согласно симметричным соотношениям его поляризация должна быть равна нулю. Как отмечено в [6], неоднозначность, связанную с зависимостью дипольного момента от выбора элементарной ячейки, можно устранить выбором “естественной элементарной ячейки”. Под “естественной”, в первую очередь, следует понимать элементарную ячейку, симметрия которой отвечает симметрии объемного кристалла. Для “естественного” выбора центросимметричной элементарной ячейки 1D кристалла (см. рис. 1а) дипольный момент равен нулю. Однако если выбранная элементарная ячейка лишена центра инверсии (см. рис. 1б), дипольный момент d ячейки, вычисленный согласно (5), (16), равен:

$$d = (1 - 2\alpha)Q_{\text{eff}}a/2, \quad (24)$$

где a – период кристалла, Q_{eff} – эффективный заряд атома, α – доля заряда на левой границе, приходя-

щегося на данную ячейку (в “естественной” элементарной ячейке $\alpha = 1/2$).

Соотношения, полученные в предыдущем разделе, позволяют формализовать (и уточнить) процедуру “естественного выбора” элементарной ячейки и наполняют ее физическим содержанием. Рассмотрим переход от “естественной” центросимметричной ячейки (см. рис. 1а) к нецентросимметричной (см. рис. 1б) как физический процесс, связанный с реальным перемещением атомов. Поскольку в центросимметричном кристалле поляризация равна нулю из соображений симметрий, то изменение поляризации при переходе в полярную фазу равно полной поляризации кристалла ($\mathbf{P}_0 = \mathbf{P}(0) = 0$ в (19)). В рассмотренном выше и в [5] примере (см. рис. 1) дипольный момент (16) новой нецентросимметричной ячейки (рис. 1б), определяющий первое слагаемое в (3), задается соотношением (24). При переходе от ячейки (см. рис. 1а) к ячейке (рис. 1б) заряд, пересекающий границы ячейки, равен $(1/2 - \alpha)Q_{\text{eff}}$ (с учетом направления смещения заряда). Изменение дипольного момента, соответствующего вспомогательной поляризации \mathbf{P}_a в (3) и (22), в результате совпадает с выражением (24), взятым с обратным знаком. Таким образом, получаем, что полная поляризация нецентросимметричной ячейки (3), как и должно быть, равна нулю.

В случае если кристалл лишен центра инверсии, и его симметрия допускает существование электрической поляризации, выбор “естественной ячейки” не однозначен. Интерпретация электрической поляризации кристалла как проявления феномена “нарушенной симметрии” дает основание выбрать в качестве “естественной ячейки” такую, которая соответствует центросимметричной ячейке симметричной прафазы (материала выше температуры сегнетоэлектрического перехода). Разумеется, “естественная ячейка” “нецентросимметричной” фазы уже лишена центра инверсии. Для сегнетоэлектрика выбор прафазы вполне однозначен и определяется известными характеристиками сегнетоэлектрического перехода. Для пироэлектриков в принципе возможен различный выбор прафаз, поскольку формально точка перехода находится вне области существования материала. В заданной прафазе выбор центросимметричных элементарных ячеек может быть осуществлен различными способами. При этом дипольный момент каждой “естественной ячейки” равен нулю. В нецентросимметричной фазе это уже не так и возникает определенный произвол в выборе ячеек (см. далее).

В качестве примера рассмотрим простейшую модель 1D кристалла без центра инверсии – цепочку

с двумя различными атомами в элементарной ячейке (рис. 2, 3) и неэквивалентными связями между

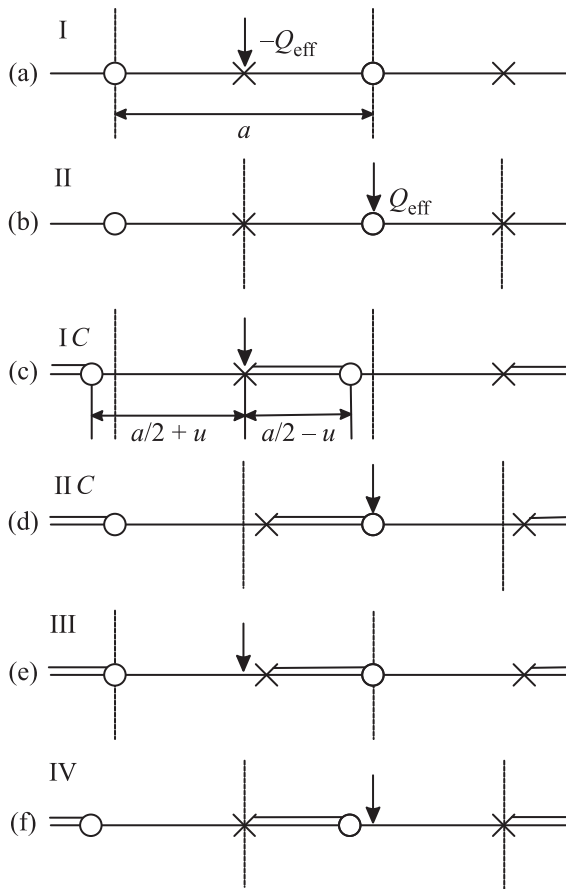


Рис. 2. Выбор элементарной ячейки кристалла без центра инверсии. Центросимметричная прафаза 1D кристалла с удвоением по узлам (см. текст). Стрелками здесь и на рис. 3 отмечены центры элементарных ячеек. (a)–(f) – разные варианты ячеек

атомами. В литературе данная модель известна как модель Райса–Меле [16] и представляет собой обобщение на случай различных атомов в элементарной ячейке модели, описывающей переход Пайерлса с удвоением периода в транс-полиацетилене [17]. Симметрия системы без центра инверсии допускает существование поляризации, и модель была использована в [18, 19] для качественного описания сегнетоэлектричества.

Пусть неэквивалентные связи имеют длины $a_{\pm} = a/2 \pm u$, где a – период решетки, $u > 0$ – изменение длины связи в результате смещения атомов (верхний знак при этом отвечает “одинарной” связи, нижний – “двойной”). Для описания распределения заряда ограничимся узельным приближением (учет заряда на связях качественно не меняет выводы, но

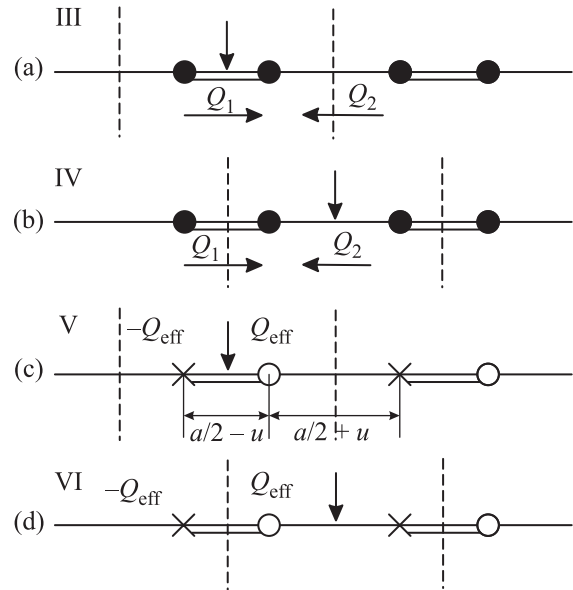


Рис. 3. Выбор элементарной ячейки кристалла без центра инверсии. Центросимметричная прафаза 1D кристалла с удвоением по связям (см. текст). (a)–(d) – разные варианты ячеек

усложняет рассмотрение и делает его менее наглядным). В качестве прафазы выберем сначала цепочку с одинаковыми связями (см. рис. 2) длиной $a/2$. Центр центросимметричной ячейки в прафазе находится на атоме, и на ячейку приходится половина заряда каждого из двух атомов другого типа, расположенных на границе. Ячейку прафазы можно выбрать двумя способами: I изображен на рис. 2a и II – на рис. 2b. Нарушение симметрии при этом связано со смещением u атомов из положения равновесия, приводящем к неэквивалентности связей. Смещение u , таким образом, может играть роль параметра порядка. Переход в полярную фазу может осуществляться двумя способами, приводящими к различным кристаллическим структурам C и C' , отличающимся взаимным расположением атомов с положительным и отрицательным значением эффективного заряда. Если подрешетка атомов A с отрицательным эффективным зарядом смещается в положительном направлении, получаем полярный кристалл C , в противном случае – кристалл C' . Для определенности рассмотрим кристалл C . При этом остается неопределенным положение центра ячейки, который при переходе в полярную фазу может остаться либо посередине между двумя одинаковыми атомами, либо на атоме (либо занять промежуточное положение).

Пусть центр ячейки полярной фазы расположен на атоме. В этом случае элементарную ячейку мож-

но выбрать двумя способами: IC – центр расположен на отрицательно заряженном атоме (см. рис. 2с), $II C$ – центр ячейки расположен на положительно заряженном атоме (см. рис. 2d). При трансформации симметричной фазы в полярную в результате изменения длин связей один атом полностью входит в ячейку, а второй – выходит. В результате электрические дипольные моменты (16) ячеек (см. рис. 2с, d) равны:

$$d_i = d_{Ii} = d_{IIi} = Q_{\text{эф}}(a/2 - u), \quad (25)$$

где индекс i означает, что центр ячейки расположен на атоме. Таким образом, дипольный момент в данном примере не зависит от способа выбора “естественной ячейки” и определяется длиной более короткой (более сильной) связи. Однако при такой трансформации через ячейку протекает электрический ток, вклад которого P_a в поляризацию (3) также должен быть учтен. Поляризационный ток переносит через ячейку заряд $-Q_{\text{эф}}/2 (=P_a)$, и для поляризации (3) находим:

$$P = \frac{1}{a}d_i + P_a = -Q_{\text{эф}}\frac{u}{a}, \quad (26)$$

что полностью отвечает картине спонтанного нарушения симметрии в результате смещения подрешеток на величину u . При этом и поляризация P (26), и смещение u в равной степени могут играть роль параметра порядка.

Пусть теперь центр ячейки находится посередине между атомами, расположенными на границах ячейки. Два варианта ячеек полярной фазы, соответствующих ячейкам III и IV прафазы, представлены на рис. 2е, f. Дипольный момент d_o (индекс o обозначает, что центр ячейки – посередине между атомами на границах ячейки) задается отклонением атома от центра ячейки и равен:

$$d_o = d_{IIIo} = d_{IVo} = -Q_{\text{эф}}u. \quad (27)$$

Вспомогательный ток (см. (20)) при такой конфигурации ячейки равен нулю. Также равен нулю и вспомогательный вклад P_a в поляризацию P (3), которая определяется только дипольным моментом (27) и совпадает с результатом (26), полученным для ячейки с центром на атоме. Таким образом, с учетом вклада вспомогательного тока (20) в электрическую поляризацию (3), (23) величина поляризации не зависит от положения центра ячейки и определяется соотношением (26).

Рассмотрим теперь в качестве centrosymmetric фазы цепочки с одинаковыми атомами (см. рис. 3). Центр centrosymmetric ячейки в прафазе находится в центре связи. Возможны два варианта выбора centrosymmetric ячейки: III (рис. 3а)

и IV (рис. 3б) с центрами на “двойной” и “одинарной” связях соответственно. Нарушение симметрии при этом связано с возникновением разбаланса заряда $\pm Q_{\text{эф}}$ на узлах, который формируется в результате перетекания тока по связям. В реальной кристаллической структуре какая-то часть тока протекает даже по слабой связи. Поэтому вспомогательные токи необходимо учитывать при любом выборе элементарной ячейки. Как и в предыдущем примере, нарушение симметрии может приводить к образованию двух кристаллических структур C и C' , связанных операцией инверсии. Рассмотрим далее только кристалл C . При переходе в полярную фазу каждая из centrosymmetric ячеек неполярной фазы III и IV порождает только одну “естественную” ячейку полярной фазы с центром ячейки посередине связи, соответственно, V (рис. 3с) и VI (рис. 3d). Дипольные моменты ячеек полярной фазы при этом равны:

$$d_V = Q_{\text{эф}}(a/2 - u), \quad d_{VI} = -Q_{\text{эф}}(a/2 + u). \quad (28)$$

Дипольные моменты, соответствующие различному выбору “естественных элементарных ячеек” для одной и той же кристаллической структуры, отличаются и по направлению, и по абсолютному значению. Однако и вспомогательные токи, протекающие через границы ячеек при формировании полярной фазы либо при переходе от одной ячейки к другой, тоже различны для различного выбора ячеек. Пусть заряды, перетекающие по “двойной” и “одинарной” связи, равны соответственно Q_1 и Q_2 :

$$Q_1 + Q_2 = Q_{\text{эф}}. \quad (29)$$

Для вкладов в поляризацию, обусловленных вспомогательными токами, имеем:

$$P_{aV} = -Q_2, \quad P_{aVI} = Q. \quad (30)$$

Суммируя дипольный (28) и вспомогательный (30) вклады для поляризации (3), получаем единое выражение, не зависящее от выбора элементарной ячейки:

$$P = -Q_{\text{эф}}u/a + (Q_1 - Q_2)/2. \quad (31)$$

Следовательно, при заданном механизме формирования полярной фазы поляризация не зависит от выбора элементарной ячейки. Полярные фазы с одним и тем же распределением зарядов в элементарной ячейке (см. рис. 2, 3), но образовавшиеся в результате действия различных механизмов нарушения симметрии, характеризуются в общем случае разными значениями поляризации (26) и (31). Покажем, что зависимость поляризации от механизма перехода в полярную фазу присутствует и в топологическом подходе.

4. В рамках топологического подхода изменение электронного вклада в поляризацию между начальной ($t = 0$) и конечной (t) точками адиабатического процесса (формально $t \rightarrow \infty$) [12–15, 18] связывается с поляризационным током, вызванным адиабатическим перераспределением заряда (14). В топологическом подходе электронный вклад в поляризацию $\mathbf{P}^{(e)}$ определяется не дипольным моментом элементарной ячейки, а локально калибровочно-инвариантной топологической характеристикой – кривизной Берри. При этом, если в качестве исходного состояния выбрано состояние с нулевой поляризацией (формально прафазу можно ввести и для пироэлектриков), абсолютное значение поляризации равно ее изменению (14).

В случае 1D кристалла, рассмотрением которого мы ограничимся, электронный вклад в спонтанную поляризацию при $T = 0$ может быть записан следующим образом:

$$P^{(e)} = e \sum_s \int_0^t dt \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \frac{dq}{2\pi} \Omega_{qt}^s, \quad (32)$$

где q – квазиимпульс в кристалле, a – период решетки, Ω_{qt}^s – кривизна Берри в зоне s , суммирование выполняется по заполненным состояниям.

Применим топологический подход к модели Райса–Меле (см. рис. 2, 3) [15, 16]. В приближении сильной связи гамильтониан модели с половинным заполнением (один носитель на узел) можно представить в виде векторного оператора в гильбертовом пространстве двухкомпонентных функций [15]:

$$\hat{H} = h_1 \hat{\tau}^{(1)} + h_2 \hat{\tau}^{(2)} + h_3 \hat{\tau}^{(3)}, \quad (33)$$

где $\hat{\tau}^{(1)}, \hat{\tau}^{(2)}, \hat{\tau}^{(3)}$ – матрицы Паули, $h_1 = \tau \cos(qa/2)$, $h_2 = -\delta \sin(qa/2)$, $h_3 = \Delta$. Здесь $\tau \pm \delta$ – альтернированный межузельный интеграл перескока, Δ – альтернированная узельная энергия (потенциал). Параметр δ описывает димеризацию связей вследствие пайерлсовской неустойчивости. Параметр Δ обусловлен наличием двух различных атомов в элементарной ячейке или чередующимся внешним потенциалом (например, потенциалом лигандов). Энергетический спектр гамильтониана (33) имеет вид $E_s(q) = s \cdot h(q)$, где $h^2 = h_1^2 + h_2^2 + h_3^2$ и номер зоны $s = \pm 1$.

Если $\delta = \Delta = 0$, модель описывает простой 1D металл. Если только один из параметров δ и Δ обращается в нуль, модель соответствует зонному диэлектрику с удвоением элементарной ячейки, обладающему центром инверсии. Если оба параметра δ и Δ отличны от нуля, модель также соответствует зонному диэлектрику, но уже без центра инверсии, и

симметрия системы допускает существование электрической поляризации [18, 19].

Для модели Райса–Меле сумма в соотношении (32) содержит только одно слагаемое, отвечающее полностью заполненной зоне; в дальнейшем соответствующий зонный индекс $s = -1$ будем опускать. Кривизну Берри для данной зоны можно записать, перейдя в пространстве (33) к сферическим координатам, как [15]:

$$\Omega_{qt} = \Omega_{\theta\varphi} \left(\frac{\partial\theta}{\partial q} \frac{\partial\varphi}{\partial t} - \frac{\partial\theta}{\partial t} \frac{\partial\varphi}{\partial q} \right), \quad (34)$$

где $\Omega_{\theta\varphi} = (1/2) \sin\theta$ – кривизна Берри в сферических углах θ и φ . Зависящие от времени параметры δ и Δ определяют адиабатический процесс, в результате которого устанавливается спонтанная поляризация. После вычисления якобиана в (34) кривизна Берри принимает вид

$$\Omega_{qt} = -\frac{a\tau\delta}{4h^3} \frac{\partial\Delta}{\partial t} + \frac{a\tau\Delta \sin^2(qa/2)}{4h^3} \frac{\partial\delta}{\partial t}. \quad (35)$$

Поляризация в фазе с ненулевыми δ и Δ может возникнуть в результате фазового перехода в одной из неполярных фаз либо с $\delta \neq 0$ и $\Delta = 0$, либо с $\delta = 0$ и $\Delta \neq 0$. В дальнейшем для простоты предполагаем, что заряд ионов равномерно распределен по ячейке. В этом случае соотношение (32) определяет полную поляризацию.

Рассмотрим сначала случай, когда поляризация устанавливается в результате перехода из фазы с $\delta \neq 0$ и $\Delta = 0$. При этом роль параметра порядка играет Δ . При условии, что $\delta = \text{const}$, прямые вычисления в соответствии с (32) и (35) приводят к соотношению:

$$P^{(e)} \equiv P_1 = -\frac{e\delta\Delta}{2\pi\tau\sqrt{\tau^2 + \Delta^2}} \Pi_1(-\kappa_1^2, k), \quad (36)$$

где $\kappa_1^2 = (\tau^2 - \delta^2)/\tau^2$, $k^2 = (\tau^2 - \delta^2)/(\tau^2 + \Delta^2)$, $\Pi_1(-\kappa_1^2, k)$ – полный эллиптический интеграл третьего рода [20], который стремится к конечному значению при $\Delta \rightarrow 0$, но $\delta \neq 0$.

Рассмотрим далее переход из фазы с $\delta = 0$ и $\Delta \neq 0$. В качестве параметра порядка в этом случае выступает δ . При $\Delta = \text{const}$ имеем:

$$P^{(e)} \equiv P_2 = \frac{e\delta\Delta}{2\pi\tau\sqrt{\tau^2 + \Delta^2}} [\Pi_1(-\kappa_2^2, k) - K(k)], \quad (37)$$

где $\kappa_2^2 = \tau^2/(\tau^2 + \Delta^2)$, $K(k)$ – полный эллиптический интеграл первого рода [20]. Как $K(k)$, так и $\Pi_1(-\kappa_2^2, k)$ имеют конечные пределы при $\delta \rightarrow 0$, $\Delta \neq 0$.

Из (36), (37) следует, что в общем случае $P_1 \neq P_2$. Таким образом, поляризация полярной фазы в рамках топологического подхода зависит от выбора траектории в пространстве параметров, т.е. от конкретного микроскопического механизма перехода в полярную фазу.

5. В настоящей работе в рамках классической электродинамики предложен подход, позволяющий в термодинамическом пределе определять и вычислять электрическую поляризацию кристалла, не зависящую от выбора элементарной ячейки. Поверхностные эффекты, связанные с конечностью кристалла, будут рассмотрены в отдельной работе. Ключевым моментом нашего подхода служит рассмотрение полярной фазы как результата эволюции неполярной прафазы, для которой в силу симметрии поляризация равна нулю. Одна и та же полярная фаза может иметь различные прафазы. Следовательно, переход в полярную фазу может осуществляться в результате различных физических процессов, которые представляют собой разные механизмы возникновения сегнетоэлектричества. В нашем подходе электрическая поляризация кристалла, понимаемая как средний дипольный момент кристалла как целого, наряду с важным для интуитивного восприятия дипольным моментом локальной элементарной ячейки, включает также дополнительный вклад, зависящий от конкретного механизма перехода в полярное состояние и от выбора ячейки. Этот дополнительный вклад в поляризацию определяется зарядами, пересекающими в процессе эволюции границы элементарной ячейки. Результирующая поляризация, обусловленная конкретным механизмом, не зависит от выбора элементарной ячейки. Существенно, что зависимость поляризации от механизма перехода системы в полярную фазу присутствует и при квантовомеханическом вычислении поляризации в рамках топологического подхода. При описании дополнительного вклада в поляризацию ключевым моментом служит представление кристалла не только в виде совокупности элементарных ячеек, но и в виде совокупности “молекулярных облаков”, которые в неполярной фазе принадлежат различным ячейкам, но в процессе эволюции могут перекрываться. Исходя из удобства вычислений, в неполярной центросимметричной прафазе “молекулярное облако” может быть выбрано и нецентросимметричным. В некоторых случаях, но не всегда, элементарную ячейку можно определить таким образом, что дополнительный вклад в поляризацию отсутствует. Только в этом случае поляризация совпадает с плотностью дипольного момента ячейки. Дополнительный вклад характеризует эле-

ментарную ячейку в целом и представляет собой константу, что обеспечивает сохранение базового соотношения классической электродинамики, связывающего дивергенцию поляризации и плотность электрического заряда. Фактически развитый в работе подход представляет собой конструктивную реализацию неоднократно обсуждавшейся в литературе степени свободы, связанной с возможностью дополнения поляризации вектором с равной нулю дивергенцией.

Работа выполнена при частичной поддержке Программ фундаментальных исследований Президиума РАН.

1. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Наука, М. (1992).
2. J. Larmor, Proc. Roy. Soc. London **99A**, 1 (1921).
3. R. Landauer, Solid. St. Comm. **40**, 971 (1981).
4. R. M. Martin, Phys. Rev. B **5**, 1607 (1972); Phys. Rev. B **9**, 1998 (1974).
5. А. К. Таганцев, УФН **152**, 423 (1978); А. К. Tagantsev, Phase Transitions **35**, 119 (1991).
6. Н. Ашкрофт, Н. Мермин, *Физика твердого тела*, Т. 2, Мир, М. (1979).
7. V. Garcia and M. Bibes, Nature **483**, 279 (2012).
8. F. Bernardini, in *Nitride Semiconductor Devices: Principles and Simulation*, ed. by J. Piprek, Wiley-VCH, Berlin (2007), p. 68.
9. Н. У. Hwang, Y. Iwasa, M. Kawasaki, B. Keimer, N. Nagaosa, and Y. Tokura, Nature Materials **11**, 103 (2012).
10. А. К. Звездин, А. А. Мухин, Письма в ЖЭТФ **89**, 385 (2009).
11. А. И. Александров, И. А. Александров, В. Г. Шевченко, Письма в ЖЭТФ **104**, 581 (2016).
12. R. Resta, Ferroelectrics **136**, 51 (1992).
13. R. D. King-Smith and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **47**, 1651(R) (1993).
14. R. Resta and D. Vanderbilt, Topics Appl. Physics **105**, 31 (2007).
15. Di Xiao, M.-C. Chang, and Q. Niu, Rev. Mod. Phys. **82**, 1959 (2010).
16. M. J. Rice and E. J. Mele, Phys. Rev. Lett. **49**, 1455 (1982).
17. W. P. Su, J. R. Shrieffer, and A. J. Heeger, Phys. Rev. Lett. **42**, 1698 (1979).
18. D. Vanderbilt and R. D. King-Smith, Phys. Rev. B **48**, 4442 (1993).
19. S. Onoda, S. Murakami, and N. Nagaosa, Phys. Rev. Lett. **93**, 167602 (2004).
20. Г. Бейтмен, А. Эрдейи, *Высшие трансцендентные функции. Эллиптические и автоморфные функции. Функции Ламе и Матье*, Наука, М. (1967).