

# КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ, УПРУГИЕ, ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛА $\alpha$ -SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>

В. И. Зиненко\*, М. С. Павловский, А. И. Зайцев, А. С. Крылов, А. С. Шинкоренко

*Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук  
660036, Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 15 февраля 2012 г.

Методом рамановской спектроскопии были определены частоты колебания кристаллической решетки в центре зоны Бриллюэна, в рамках метода функционала плотности вычислены частоты колебания решетки, плотность фононных состояний, упругие и пьезоэлектрические модули, динамические заряды Борна и высокочастотная диэлектрическая проницаемость. Для всех рассчитанных величин проводится сравнение с экспериментальными данными. Предложены модель параэлектрической неполярной фазы для данного соединения и механизм формирования доменов в нем. Вычислена величина поляризации в наблюдаемой экспериментально полярной фазе.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы со структурой стабильной модификации тетрабората стронция  $\alpha$ -SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (SBO) известны исследователям достаточно давно [1, 2]. Известны также другие представители этого структурного типа — PbB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, EuB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> [3] — и сравнительно недавно обнаруженная фаза высокого давления  $\beta$ -CaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> [4]. Структура этих кристаллов принадлежит ромбической сингонии с полярной пространственной группой  $Pnm2_1$  и имеет ряд редких для боратных соединений структурных особенностей: в основе их кристаллической структуры лежит трехмерная сетка, образованная только из борокислородных тетраэдров, а в некоторых структурных позициях присутствует трехкоординированный по бору кислород [5]. Вследствие этого они имеют высокую среди боратных соединений атомную плотность. Возможным проявлением этих особенностей структуры в кристаллах SBO и PbB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> являются высокие значения (для веществ с не слишком высокой температурой плавления) скоростей объемных акустических волн [6–8].

В последние десятилетия кристаллы SBO привлекали пристальное внимание благодаря наличию у них относительно высоких значений нелинейно

оптических коэффициентов, широкому окну прозрачности (до 130 нм) и высокой стойкости к оптическому повреждению, что делает их очень перспективными для нелинейнооптического преобразования излучения в дальней ультрафиолетовой области спектра [7, 9, 10]. Однако двупреломление кристалла SBO мало, что затрудняет возможность достижения углового синхронизма для такого преобразования в монодоменном образце. В случае сегнетоэлектрических кристаллов фазовое согласование удается получить за счет квазисинхронизма, создавая, с определенным периодом, доменную структуру с противоположным направлением поляризации в доменах [11]. На сегодняшний день не существует экспериментальных фактов, подтверждающих сегнетоэлектрические явления в кристаллах SBO. Однако уникальной особенностью кристалла SBO является то, что в нем были обнаружены подобные доменные (двойниковые) структуры, спонтанно возникающие в процессе роста кристаллов [12, 13]. Но реально достижимым электрическим полем эти домены переполаризовать не удается. Таким образом, вопрос о величине поляризации и механизме формирования доменов в SBO остается открытым.

К настоящему времени уже накоплено достаточно много информации об упругих, пьезоэлектрических и колебательных свойствах кристаллов этого семейства [6–14], однако для SBO эти сведения

\*E-mail: zvi@iph.krasn.ru

нельзя признать достаточно полными. В частности, в работе [8] измерены упругие постоянные этого кристалла, а в работе [7] приведены экспериментальные значения некоторых пьезоэлектрических констант. Сведения о колебательных спектрах SBO, по-видимому, отсутствуют.

Целью настоящей работы являются экспериментальное определение предельных частот колебаний и теоретическое вычисление динамики кристаллической решетки, упругих и пьезоэлектрических постоянных и величины поляризации кристалла SBO.

## 2. РАМАНОВСКИЕ СПЕКТРЫ

Кристалл  $SrB_4O_7$  был выращен из расплава со стехиометрическим соотношением компонентов методом Чохральского, детали ростового процесса приведены в работе [12].

Экспериментальные значения параметров элементарной ячейки и координат ионов [2] приведены в табл. 1 (первая строка для каждого иона). Элементарная ячейка содержит две молекулярные единицы. Структура кристалла изображена на рис. 1.

Исследование поляризованных спектров комбинационного рассеяния света было проведено при комнатной температуре (295 К) на спектрометре Horiba Jobin Yvon T64000 в геометрии рассеяния  $90^\circ$ . Спектрометр работал в режиме вычитания дисперсии со спектральным разрешением по входной щели  $2 \text{ см}^{-1}$ . Для возбуждения спектра рассеяния использовался  $Ar^+$ -лазер (длина волны  $\lambda = 514 \text{ нм}$ ). Мощность излучения на образце составляла 80 мВт, что соответствует плотности лазерного излучения  $250 \text{ Вт/см}^2$ . Обозначения, используемые в настоящей работе для описания геометрии комбинацион-

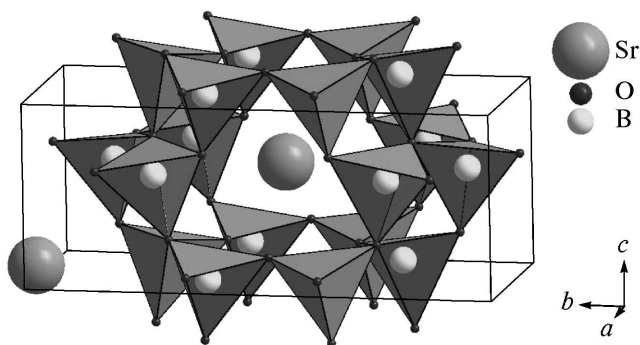


Рис. 1. Структура кристалла  $SrB_4O_7$  в ромбической фазе с пространственной группой симметрии  $Pnm2_1$

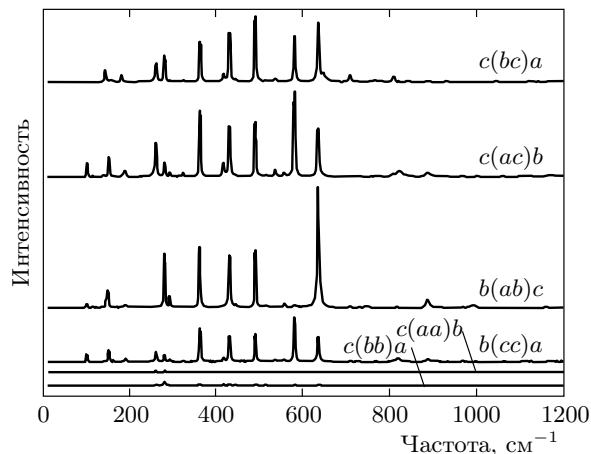


Рис. 2. Рамановские спектры кристалла  $SrB_4O_7$  в ромбической фазе

ного рассеяния эксперимента, являются стандартными [15]. Разложение колебательного представления по неприводимым представлениям в центре зоны Бриллюэна имеет вид

$$\Gamma = 19A_1 + 17A_2 + 17B_1 + 19B_2.$$

Среди оптических мод полярными являются моды  $A_1, B_1, B_2$ , они активны в рамановских спектрах и в ИК-спектрах. Неполярные моды  $A_2$  являются только раман-активными. На рис. 2 показан спектр колебаний в различных геометриях рассеяния. Измеренные частоты колебаний показаны в табл. 2.

## 3. ДИНАМИКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Расчеты динамики решетки, высокочастотной диэлектрической проницаемости, динамических зарядов Борна, упругих и пьезоэлектрических свойств проведены в рамках неэмпирической модели ионного кристалла с учетом дипольной и квадрупольной поляризуемостей ионов. Детали модели приведены в работе [16]. Все расчеты проведены при экспериментальных значениях параметров решетки. При расчете частот колебаний с экспериментальными значениями координат ионов (см. табл. 1) некоторые частоты имели мнимые значения. Для устранения этих неустойчивых мод колебаний мы использовали несколько измененные по сравнению с экспериментальными координаты ионов в элементарной ячейке. Значения этих координат приведены в табл. 1 (вторая строка для каждого иона), из которой ясно, что эти изменения координат ионов незначитель-

Таблица 1. Параметры решетки и относительные координаты атомов кристалла SBO в полярной ромбической фазе

$Rnm2_1$			$a = 4.4145 \text{ \AA}$	$b = 10.6827 \text{ \AA}$	$c = 4.2234 \text{ \AA}$
	Позиция Уайкова		$x$	$y$	$z$
Sr	$2a$	эксп.	0.71205	0	0.07090
		расчет	0.66820		0.00760
		идеал.	0.66666		0.16666
B(1)	$4b$	эксп.	0.32256	0.24907	0.06532
		расчет	0.32800	0.24930	0.05848
		идеал.	0.33333	0.25000	0.04166
B(2)	$4b$	эксп.	0.17443	0.12193	0.53942
		расчет	0.17510	0.11990	0.54860
		идеал.	0.16666	0.12500	0.54166
O(1)	$4b$	эксп.	0.85540	0.14109	0.61244
		расчет	0.87080	0.15270	0.58960
		идеал.	0.83333	0.12500	0.66666
O(2)	$4b$	эксп.	0.63322	0.27714	0.20812
		расчет	0.61710	0.29010	0.23050
		идеал.	0.66666	0.25000	0.16666
O(3)	$2a$	эксп.	0.27481	0	0.64664
		расчет	0.23660		0.64180
		идеал.	0.33333		0.66666
O(4)	$4b$	эксп.	0.22508	0.13528	0.20324
		расчет	0.26150	0.14440	0.23540
		идеал.	0.16666	0.12500	0.16666

ны. Вычисленные частоты в центре зоны Бриллюэна приведены в табл. 2. Из табл. 2 следует, что в интервале значений от  $200 \text{ см}^{-1}$  до  $800 \text{ см}^{-1}$  некоторые вычисленные частоты удовлетворительно согласуются с экспериментальными, но для области значений частот  $500\text{--}600 \text{ см}^{-1}$  расхождение между вычисленными и экспериментальными величинами достигает порядка 30%. При этом частоты меньше  $100 \text{ см}^{-1}$  и больше  $1000 \text{ см}^{-1}$ , как и некоторые частоты внутри этого интервала, экспериментально не наблюдаются. На рис. 3 показана плотность фононных состояний во всей зоне Бриллюэна, а также частичные плотности состояний каждого иона. Следует обратить внимание на особенность полученной в расчете плотности состояний, а именно, как это видно на рис. 3, в низкоэнергетическом спектре частот до  $100 \text{ см}^{-1}$  в собственных векторах колебаний смещаются преимущественно ионы стронция, а смеще-

ния ионов кислорода и бора по сравнению со смещениями ионов стронция пренебрежимо малы. В спектре колебаний выше  $100 \text{ см}^{-1}$  ситуация обратная.

В табл. 3 приведены вычисленные значения компонент тензора динамических зарядов Борна. Вычисленные значения упругих постоянных, диэлектрической проницаемости и их сравнение с экспериментальными данными [7, 8] представлены в табл. 4. Как следует из этой таблицы, согласие между вычисленными и экспериментальными упругими свойствами SBO более или менее удовлетворительное за исключением сдвиговых упругих постоянных  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{23}$ , где расхождение между расчетом и экспериментом в два раза. Вычисленные значения пьезоэлектрических констант составили  $e_{15} = 0.71 \text{ Кл/м}^2$ ,  $e_{24} = 0.22 \text{ Кл/м}^2$ ,  $e_{31} = 1.23 \text{ Кл/м}^2$ ,  $e_{32} = 1.03 \text{ Кл/м}^2$ ,  $e_{33} = 1.93 \text{ Кл/м}^2$ . В табл. 4 приведены значения пьезоэлектрических модулей  $d_{ik} =$

Таблица 2. Предельные частоты колебания ( $\text{см}^{-1}$ ) кристалла SBO в полярной ромбической фазе

$A_1$		расчет	$A_2$		$B_1$		$B_2$	
эксп.			эксп.	расчет	эксп.	расчет	эксп.	расчет
TO	LO							
102	146	13	102	90	262	46	263	53
150	182	62	153	120	280	130	281	72
191	260	204	192	203	364	231	363	201
281	282	240	262	240	431	263	416	212
292	360	253	280	312	442	367	439	252
361	416	322	294	341	491	392	491	329
430	433	349	325	381	514	435	535	349
490	490	397	362	413	581	477	555	381
633	580	421	431	441	635	502	582	433
707	632	442	490	479		610	633	502
750	708	455	580	544		733	726	587
815	808	533	634	554		766	818	645
886		553	819	762		791		703
988		734	886	794		901		835
		765		969		978		960
		962		982		1090		975
		975		1119				1051
		1073						1107

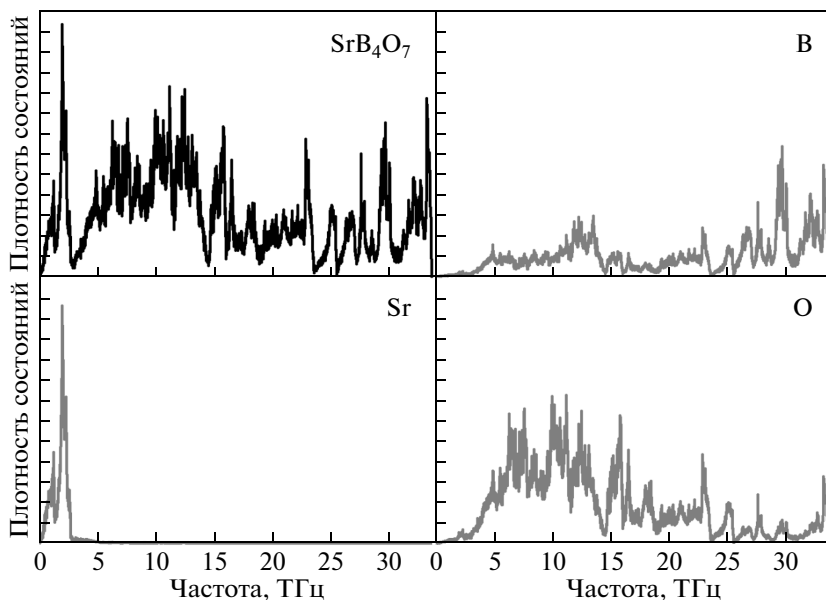


Рис. 3. Вычисленные полная и частичные плотности фононных состояний SBO

**Таблица 3.** Компоненты тензора динамических зарядов Борна кристалла SBO в полярной фазе в единицах заряда электрона

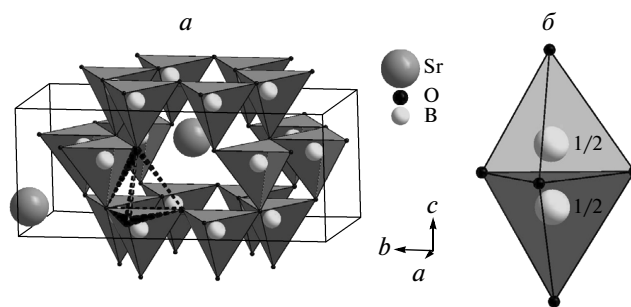
		$Z_x$	$Z_y$	$Z_z$
Sr	$Z_x$	2.87	0.00	-0.04
	$Z_y$	0.00	3.17	0.00
	$Z_z$	-0.05	0.00	2.63
B <sub>1</sub>	$Z_x$	3.03	-0.85	-0.27
	$Z_y$	-0.11	2.68	0.25
	$Z_z$	0.23	-0.56	4.22
B <sub>2</sub>	$Z_x$	3.81	0.24	-0.16
	$Z_y$	-0.59	3.74	-1.08
	$Z_z$	0.05	0.20	3.31
O <sub>1</sub>	$Z_x$	-3.68	1.78	-0.04
	$Z_y$	1.74	-2.09	0.26
	$Z_z$	0.49	-0.06	-1.07
O <sub>2</sub>	$Z_x$	-2.40	-0.74	-0.79
	$Z_y$	-1.05	-1.28	0.82
	$Z_z$	-0.40	1.00	-3.60
O <sub>3</sub>	$Z_x$	-1.36	0.00	-0.24
	$Z_y$	0.00	-4.89	0.00
	$Z_z$	-0.27	0.00	-1.21
O <sub>4</sub>	$Z_x$	-1.51	-0.63	1.09
	$Z_y$	-0.51	-2.20	1.53
	$Z_z$	0.81	1.64	-3.59

$= e_{ii}(C_{ik})^{-1}$  для их сравнения с имеющимися экспериментальными значениями [7].

#### 4. СПОНТАННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

Структура кристалла SBO представляет собой каркас из соединенных между собой вершинами кислородных тетраэдров, внутри каждого из которых находится ион бора. В этом каркасе имеются достаточно большие полости, в которых располагаются ионы стронция (рис. 1).

Для вычисления поляризации в тетраборате стронция будем предполагать, что в этом кристалле имеется парафаза с более высокой симметрией, хотя, судя по литературным данным, экспериментально в данном и изоструктурных с ним соединениях такая фаза не наблюдается.



**Рис. 4.** Идеализированная структура кристалла SBO: *a* — в полярной фазе  $Pnm2_1$ , пунктиром показан пустой тетраэдр в бипирамиде; *b* — два положения иона бора в неполярной фазе  $Pnmm$

Структуру парафазы можно описать следующим образом. Как уже говорилось выше, основу структуры тетрабората стронция составляет каркас из боркислородных тетраэдров. Все эти тетраэдры являются искаженными, но, как можно увидеть на рис. 1, путем относительно небольших смещений атомов кислорода эти тетраэдры можно сделать правильными. При этом параметры решетки  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  выражаются через длину ребра  $\mathbf{r}$  этого правильного тетраэдра следующим образом:

$$\mathbf{a} = \mathbf{r}\sqrt{3}, \quad \mathbf{b} = 4\mathbf{r}, \quad \mathbf{c} = \mathbf{r}\sqrt{8/3}.$$

Выразив параметры решетки через длину ребра правильного кислородного тетраэдра и сделав необходимые смещения кислородов, получим правильный структурный каркас с новыми правильными полостями. В центр каждой такой полости помещается ион стронция, а внутрь каждого тетраэдра помещается ион бора. Таким образом, получаем идеализированную структуру в полярной фазе с той же пространственной группой симметрии  $Pnm2_1$  и так же с двумя молекулами в элементарной ячейке. Координаты ионов в этой идеализированной структуре представлены в табл. 1 (третья строчка для каждого иона). Как видно из этой таблицы, максимальные величины смещений ионов, необходимые для получения такой идеальной структуры, не превышают одного ангстрема.

Важной особенностью этой структуры является то, что, как показано на рис. 4*a*, в ней можно достроить каждый тетраэдр до треугольной бипирамиды, состоящей из двух правильных тетраэдров, соединенных между собой гранью перпендикулярной оси  $c$  кристалла и различающихся между собой лишь тем, что один из тетраэдров содержит внутри себя ион бора, а другой нет. Хорошо видно, что в дей-

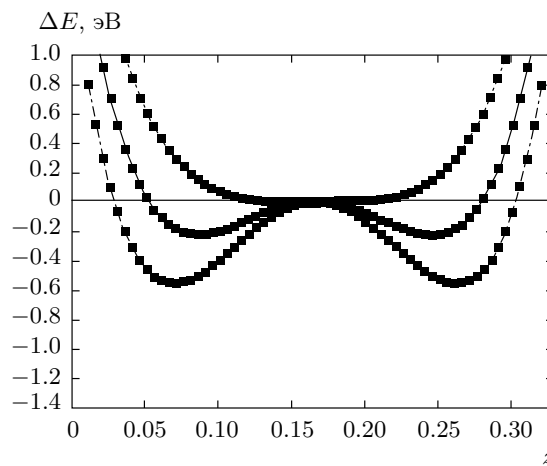
**Таблица 4.** Модули упругости  $C_{ij}$ , пьезоэлектрические модули  $d_{ij}$ , высокочастотная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_{ii}$  кристалла SBO в полярной фазе

$C_{ij}$ , ГПа, расчет	$C_{ij}$ , ГПа, эксп. [8]	$d_{ij}$ , пм/В, $\epsilon_{ii}$ , расчет	$d_{ij}$ , пм/В, $\epsilon_{ii}$ , эксп. [7]
$C_{11} = 318$	$C_{11} = 304 \pm 4$	$\epsilon_{xx} = 4.38$	$\epsilon_{xx} = 3.01$
$C_{12} = 132$	$C_{12} = 70 \pm 35$	$\epsilon_{yy} = 4.28$	$\epsilon_{yy} = 2.97$
$C_{13} = 90$	$C_{13} = 49 \pm 29$	$\epsilon_{yy} = 4.66$	$\epsilon_{yy} = 3.03$
$C_{22} = 370$	$C_{22} = 268 \pm 1$	$d_{15} = 8.16$	—
$C_{23} = 114$	$C_{23} = 55 \pm 33$	$d_{24} = 2.08$	—
$C_{33} = 355$	$C_{33} = 378 \pm 3$	$d_{31} = 2.33$	$d_{31} = 1.31$
$C_{44} = 106$	$C_{44} = 139 \pm 2$	$d_{32} = 0.51$	$d_{32} = 1.62$
$C_{55} = 87$	$C_{55} = 120 \pm 4$	$d_{33} = 4.68$	
$C_{66} = 124$	$C_{66} = 133 \pm 2$		

ствительности основу этой идеальной структуры составляет каркас не из тетраэдров, а из бипирамид, соединенных между собой ребрами. Элементарная ячейка кристалла содержит восемь бипирамид. Если же переместить каждый ион бора в бипирамиде из одного тетраэдра, в котором он находится, в другой тетраэдр этой бипирамиды, то ни трансляционная, ни точечная симметрия идеальной структуры не изменится, только направление вектора поляризации кристалла изменится на противоположное.

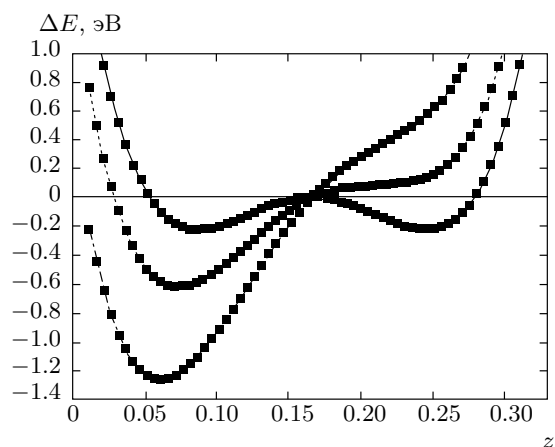
Таким образом, учитывая все сказанное выше, естественно предположить, что парафаза тетрабората стронция представляет собой структуру, в которой ионы бора в каждой бипирамиде с равной вероятностью занимают положения внутри ее правильных тетраэдров (рис. 4б). Координаты ионов кислорода и стронция при этом по-прежнему соответствуют «идеальным» значениям, показанным в третьей строчке табл. 1. Такая структура принадлежит неполярной ромбической пространственной группе  $R\bar{3}m$  с двумя молекулами в элементарной ячейке, т. е. трансляционная симметрия кристалла при разупорядочении ионов бора по двум положениям не изменяется.

Для оценки глубины минимума, положения иона бора внутри тетраэдра и величины энергетического барьера между двумя равновероятными положениями бора в бипирамиде была вычислена зависимость полной энергии идеальной структуры от смещения иона бора вдоль оси  $c$  кристалла (вдоль линии, соединяющей противоположные вершины бипирамиды) из одного тетраэдра в другой. При этом ионы стронция и кислорода оставались в идеальных положениях. Эта зависимость для разных значений объ-



**Рис. 5.** Изменение полной энергии кристалла SBO в зависимости от смещения ионов бора параллельно полярной оси при различных значениях объема элементарной ячейки: сплошная линия — равновесный объем  $92.6 \text{ \AA}^3$ ; пунктир — объем  $101.6 \text{ \AA}^3$ ; штрихпунктирная линия — объем  $86.9 \text{ \AA}^3$ ,  $\Delta E = E - E_0$ , где  $E_0$  — энергия кристалла при помещении ионов бора в центры бипирамид,  $z$  — относительная координата бора

ема элементарной ячейки показана на рис. 5, на котором видно, что при равновесном объеме идеальной структуры минимуму энергии соответствует позиция бора, смещенная от центра тетраэдра в сторону его основания, при этом величина энергетического барьера между двумя положениями бора в бипирамиде равна  $0.22 \text{ эВ}$ . При уменьшении (увеличении) объема ячейки, что соответствует приложению положительного (отрицательного) гидростатического



**Рис. 6.** Изменение полной энергии кристалла SBO в зависимости от смещения ионов бора параллельно полярной оси при различных смещениях ионов стронция из идеальных положений в структуре с симметрией  $Pnmm$ : сплошная линия — идеальное положение иона Sr; пунктир — смещение Sr на  $0.12 \text{ \AA}$ ; штрихпунктирная линия — смещение Sr на  $0.29 \text{ \AA}$ ,  $\Delta E = E - E_0$ , где  $E_0$  — энергия кристалла при помещении атомов бора в центры бипирамид,  $z$  — относительная координата бора

давления, минимуму энергии соответствует большее (меньшее) смещение бора от центра тетраэдра и величина энергетического барьера между двумя положениями бора в бипирамиде увеличивается (уменьшается).

Здесь следует отметить, что при понижении симметрии идеального кристалла, например, в результате смещения ионов стронция из центра полости, симметричный двухминимумный потенциал для иона бора естественно становится асимметричным и глубина минимума существенно зависит от величины смещения стронция, как это проиллюстрировано на рис. 6.

Обсудим теперь энергетику идеальных разупорядоченной, упорядоченной и экспериментально наблюдаемой структур. Полную энергию идеального кристалла, в котором ион бора с равной вероятностью занимает два положения равновесия в бипирамиде, мы приближенно оценим следующим образом. Как уже отмечалось, элементарная ячейка кристалла содержит восемь правильных бипирамид, в каждой из которых бор находится внутри одного или другого тетраэдра. Тогда энергию  $E_{av}$  разупорядоченной фазы  $Pnmm$  можно оценить, усреднив вычисленные энергии структур  $2^8 = 256$  конфигураций. Величина  $E_{av}$  равна  $-404.79 \text{ эВ}$  (без уче-

та собственной энергии ионов) с соответствующими вкладами: энергия Маделунга  $E_{av}^{coul} = -463.38 \text{ эВ}$ , энергия короткодействующего отталкивания  $E_{av}^{sh} = 74.8 \text{ эВ}$ , дипольная энергия  $E_{av}^{dip} = -15.65 \text{ эВ}$ , квадрупольная энергия  $E_{av}^{qd} = 0.76 \text{ эВ}$ . В табл. 5 показаны разницы энергий и отдельных вкладов в эти разницы энергий между неупорядоченной неполярной фазой и упорядоченными полярными идеальной и экспериментально наблюдаемой фазами. Как следует из этой таблицы, разницы энергий имеют большие отрицательные значения, причем основной вклад в эти разницы вносит энергия Маделунга. Таким образом, согласно результатам данного расчета, температура фазового перехода из полярной упорядоченной фазы в гипотетическую неполярную неупорядоченную фазу должна быть очень высокой и значительно превышать температуру плавления  $T_{melt} = 1273 \text{ К}$  кристалла SBO.

Дополнительным аргументом в пользу предложенной модели парафазы может служить существование кристалла  $BaV_4O_7$  в  $\beta$ -фазе с неполярной пространственной группой симметрии  $Pmnb$ , элементарная ячейка которой содержит четыре молекулы [17]. Различие структур  $SrV_4O_7$  и  $BaV_4O_7$  заключается в том, что в  $BaV_4O_7$  параметр элементарной ячейки  $a$  удвоен по сравнению с этим параметром в  $SrV_4O_7$ , параметры  $b$  и  $c$  в обеих структурах достаточно близки, и в  $BaV_4O_7$  в одной половине этой удвоенной ячейки ионы бора занимают такие же позиции в бипирамидах, как и в  $SrV_4O_7$  (нижняя часть бипирамиды на рис. 4б), а в другой половине ячейки ионы бора занимают противоположные позиции в бипирамидах (верхняя часть рис. 4б). Таким образом, с точки зрения модели разупорядочения ионов бора в рассматриваемых соединениях, в экспериментально наблюдаемой структуре  $BaV_4O_7$  происходит «антисегнетоэлектрическое» упорядочение. Следует отметить, что, как показывает расчет в данной работе, энергии структур с «сегнетоэлектрическим» и «антисегнетоэлектрическим» типами упорядочения ионов бора и с последующими смещениями ионов кислорода и катионов для соединений  $SrV_4O_7$ ,  $CaV_4O_7$ ,  $PbV_4O_7$ ,  $BaV_4O_7$  (изоморфных, если для них предполагается парафаза с симметрией  $Pnmm$ ) близки, как это видно в табл. 6. Эта близость энергий сегнетоэлектрического и антисегнетоэлектрического состояний также может свидетельствовать о разумности предположения о существовании парафазы для этих соединений. Как следует из табл. 6, в соединениях  $SrV_4O_7$ ,  $CaV_4O_7$ ,  $PbV_4O_7$  реализуется полярное состояние, а для соединения  $BaV_4O_7$  — антиполярное состояние, что полностью

**Таблица 5.** Энергия и вклады в нее для экспериментальной и идеальной структур кристалла SBO с вычитенной энергией и соответствующими вкладами разупорядоченной парафазы

	$E_{full}$ , эВ	$E_{cul}$ , эВ	$E_{shot}$ , эВ	$E_{dip}$ , эВ	$E_{qd}$ , эВ
$E_{exp}$ , эВ	-6.81	-32.92	16.30	10.62	-0.46
$E_{ideal}$ , эВ	-1.86	-3.48	-0.40	2.02	-0.06

**Таблица 6.** Значения  $\Delta E$  для различных боратов, где  $\Delta E$  — разница полных энергий фаз со структурой  $\alpha$ -SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> и со структурой  $\beta$ -BaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> для каждого кристалла

	SrB <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	CaB <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	PbB <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	BaB <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
$\Delta E$ , эВ	-0.04352	-0.16864	-0.01360	0.25840

соответствует экспериментальной ситуации [2–4, 17].

Величина спонтанной поляризации на единицу объема элементарной ячейки в наблюдаемой полярной фазе в рамках рассматриваемой здесь модели была вычислена как сумма трех вкладов:

$$P = P_{dip} + P_{ion} + P_{el} = 114 \text{ мкКл/см}^2,$$

где  $P_{dip} = 41 \text{ мкКл/см}^2$  представляет собой сумму дипольных моментов, связанных с упорядочением ионов бора внутри одного из тетраэдров бипирамиды (разупорядочение ионов бора по двум эквивалентным положениям в бипирамиде можно имитировать как разупорядочение дипольного момента бипирамиды  $B^{3+}O_5^{0.6-}$  по двум состояниям, см. рис. 4б),  $P_{ion} = 69 \text{ мкКл/см}^2$  — это поляризация, вычисленная как сумма произведений номинальных зарядов ионов на их смещения при искажении идеальной полярной структуры до наблюдаемой экспериментально структуры. И, наконец,  $P_{el} = 4 \text{ мкКл/см}^2$  — поляризация, связанная с дипольными искажениями электронной плотности ионов.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом рамановского рассеяния света измерены предельные частоты колебаний кристаллической решетки кристалла  $\alpha$ -SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.

В рамках неэмпирической модели ионного кристалла вычислены полный спектр колебаний кристаллической решетки, упругие и пьезоэлектрические константы, динамические заряды Борна и высокочастотная диэлектрическая проницаемость. Вычисленные свойства кристалла SBO более или

менее согласуются с имеющимися экспериментальными данными. Наблюдаемые экспериментально большие значения продольных компонент упругих постоянных подтверждены настоящим расчетом. Имеющееся расхождение рассчитанных и измеренных величин некоторых сдвиговых компонент упругих постоянных и пьезоэлектрических модулей может быть связано как с грубостью используемой здесь модели ионного кристалла применительно к соединениям с атомом бора, так и с неточностью экспериментального определения этих величин (сдвиговые модули упругости и пьезоэлектрические постоянные для низкосимметричных структур определяются с большой погрешностью). Для объяснения экспериментально наблюдаемой в SBO доменной структуры, возникающей при росте кристалла, предложена модель гипотетической centrosymmetric парафазы с пространственной группой симметрии  $Pnmm$ , в которой ионы бора разупорядочены по двум равновероятным положениям равновесия в правильной бипирамиде BO<sub>5</sub>. Расчет энергий кристалла в упорядоченной идеальной и в экспериментально наблюдаемой структурах и сравнение этих энергий с оценкой энергии кристалла в парафазе показывают, что величины разниц энергий упорядоченных фаз (идеальной и экспериментальной) и энергии парафазы составляют несколько десятков тысяч градусов, что значительно превышает температуру плавления кристалла SBO и, следовательно, фазовый переход из полярной фазы  $Pnm2_1$  в неполярную  $Pnmm$  невозможно наблюдать. Предположение о гипотетической неполярной парафазе позволило вычислить в экспериментально наблюдаемой структуре спонтанную поляризацию, величина которой порядка  $114 \text{ мкКл/см}^2$  в несколько раз превышает величину поляризации в классическом сегнетоэлектрике типа BaTiO<sub>3</sub>.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ по поддержке Ведущих научных школ (НШ.4828.12.2).



## ЛИТЕРАТУРА

1. Krogh-Moe, Acta Chem. Scand. **18**, 2055 (1964).
2. S. Block, A. Perloff, and C. E. Weir, Acta Crystallogr. **17**, 314 (1964).
3. K. Machida, H. Hata, K. Okuno et al., J. Inorg. Nucl. Chem. **41**, 1425 (1979).
4. H. Huppertz, Z. Naturforsch. **58b**, 257 (2003).
5. F. Pan, G. Shen, R. Wang et al., J. Cryst. Growth. **241**, 108 (2002).
6. К. С. Александров, А. И. Зайцев, А. В. Замков и др., ФТТ **46**, 1586 (2004).
7. А. И. Зайцев, А. С. Александровский, А. В. Замков и др., Неорг. матер. **42**, 1489 (2006).
8. I. Martynuk-Lototska, T. Dudok, O. Mys et al., Opt. Mater. **31**, 660 (2009).
9. S. Yu. Oseledchik, A. L. Prosvirnin, A. I. Pisarevskiy et al., Opt. Mater. **4**, 669 (1995).
10. V. Petrov, F. Noack, D. Shen et al., Opt. Lett. **29**, 373 (2004).
11. В. Г. Дмитриев, Л. В. Тарасов, *Прикладная нелинейная оптика*, Физматлит, Москва (2004).
12. A. I. Zaitsev, A. S. Aleksandrovsky, A. D. Vasiliev et al., J. Crystal Growth **310**, 1 (2008).
13. A. S. Aleksandrovsky, A. M. Vyunyshev, and A. I. Zaitsev, in *Handbook on Borates: Chemistry, Production, and Applications*, ed. by M. P. Chung, Nova Science Publ., New York (2010), Ch. 5, p. 159.
14. Y. Wang, M. Feng, H. Wang et al., J. Phys.: Condens. Matter **19**, 436207 (2007).
15. D. L. Rousseau, R. P. Bauman, and S. P. S. Porto, J. Raman Spectroscopy **10**, 253 (1981).
16. Е. Г. Максимов, В. И. Зиненко, Н. Г. Замкова, УФН **174**, 1145 (2004).
17. J. S. Knyrim, S. R. Romer, W. Schnick et al., Sol. St. Sci. **11**, 336 (2009).