На правах рукописи

Мацко Никита Леонидович

Изучение сегнетоэлектрического перехода в перовскитах на основе расчетов динамики решетки и молекулярно-динамического моделирования

01.04.02 – теоретическая физика

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва — 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Физическом институте им. П.Н. Лебедева РАН

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН, **Максимов Евгений Григорьевич** Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, г. Москва

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, **Рыжов Валентин Николаевич** Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, г. Троицк.

кандидат физико-математических наук, **Командин Геннадий Анатольевич** Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва.

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук Институт спектроскопии РАН, г. Троицк

Защита состоится 30 мая 2011 года в __:__ч. на заседании диссертационного совета Д 002.023.02 при Физическом Институте им. П.Н. Лебедева РАН по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 53.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физического Института им. П.Н. Лебедева РАН.
С авторефератом диссертации можно ознакомиться на сайте `www.lebedev.ru/`.

Автореферат разослан «__» апреля 2011 года.

Ученый секретарь Диссертационного Совета Д 002.023.02
доктор физико-математических наук Я.Н. Истомин

Общая характеристика работы

Актуальность темы.

Сегнетоэлектрические материалы играют важную роль в производстве различных электронных устройств. В техническом применении сегнетоэлектриков можно выделить несколько основных направлений: изготовление малогабаритных низкочастотных конденсаторов с большой удельной емкостью; использование ячеек памяти в электронной технике; использование кристаллов сегнето- и антисегнетоэлектриков для модуляции и преобразования лазерного излучения; изготовление пьезоэлектрических и пироэлектрических преобразователей.

В настоящее время известно более 340 сегнетоэлектриков [1]. Большинство известных сегнетоэлектрических кристаллов имеют структуру перовскита ABO_3. В таких соединениях в вершинах ячейки (кубической в параэлектрической фазе) находятся атомы A, в центре ячейки расположен атом металла B, на гранях находятся атомы кислорода. Перовскиты занимают среди сегнетоэлектрических соединений особое место. Они имеют простую структуру и, как правило, множество фазовых структурных переходов. Эти соединения активно исследуются последние 50 лет. Свойства этих фазовых переходов в значителной степени зависят от состава соединения, т.е. от того, какие элементы играют роль ионов A и B.

За долгое время изучения сегнетоэлектричества были созданы различные подходы к проблеме, начиная от феноменологического рассмотрения функционала свободной энергии Ландау-Гинзбурга, заканчивая первопринципными методами и построением эффективного гамильтониана. Большой интерес представляют микроскопические феноменологические модели. Они дают наглядное представление о физических процессах, происходящих в соединениях, и позволяют с хорошей точностью описывать результаты численно. При этом они не требуют столь больших вычислительных затрат, как первопринципные методы.

До сих пор ведутся споры о природе фазового сегнетоэлектрического перехода в перовскитах. Существует две точки зрения. Согласно первой, фазовый сегнетоэлектрический переход в перовскитах - переход типа смещения. Поляризация возникает в элементарной ячейке при смещении центрального иона при охлаждении ниже точки Кюри (T_C). Согласно второй

точке зрения, это переход типа порядок-беспорядок. В сегнетоэлектрической фазе поляризация возникает за счет упорядочения в кристалле уже имеющихся дипольных моментов. В основе каждого из этих подходов лежат принципиально разные механизмы реализации фазового перехода. Поэтому понимание истинных физических процессов, происходящих в таких соединениях, имеет большое значение, как для фундаментальных исследований, так и для применения на практике в различных устройствах, а также для создания точных численных моделей сегнетоэлектрических перовскитов.

В данной работе исследования перовскитов выполнены с помощью численных расчетов в рамках модели оболочек. В последнее время данная модель получила широкое распространение при расчетах твердых тел. Она позволяет хорошо описывать поляризацию ионов, фононы, дефекты, фазовые переходы и т.д., сохраняя при этом относительную легкость и наглядность расчетов. В кристаллах сегнетоэлектрических перовскитов с помощью этой модели удается хорошо описать возникновение поляризации в ячейке и динамику ионов. Это, в конечном итоге, позволяет сделать выводы о механизмах, приводящих к фазовым превращениям.

Целью работы является изучение фазового сегнетоэлектрического перехода в перовскитах и разработка численной модели этих соединений.

Основными задачами исследования являлись:

1. Разработка модели оболочек, адекватно описывающей физические свойства соединений $BaTiO_3$, $KNbO_3$ и $PbTiO_3$, включая фононные спектры.

2. Вычисление в указанных соединениях парных корреляционных функций одновременных смещений атомов в гармоническом приближении динамики решетки.

3. Разработка модели оболочек для кристалла $BaTiO_3$, учитывающей эффекты ангармонизма в рамках метода молекулярной динамики.

4. Вычисление динамического структурного фактора, парных и тройных корреляционных функций в $BaTiO_3$ по результатам молекулярно-динамического моделирования.

5. Объяснение результатов экспериментов по рассеянию нейтронов, рентгеновских лучей, EXAFS-спектросокпии и ЯМР в соедининиях $BaTiO_3$, $KNbO_3$ и $PbTiO_3$ на основе расчетов в рамках модели оболочек.

Научная новизна и практическая ценность результатов.

1. С помощью модели оболочек в гармоническом приближении для соединений $KNbO_3$, $BaTiO_3$ и $PbTiO_3$ показана прямая связь сегнетоэлектрического перехода с мягкой модой и ключевая роль поляризуемости кислорода в стабилизации мягкой моды. Зависимость фононных частот от жесткости иона кислорода хорошо воспроизводит зависимость фононов реального кристалла от температуры.

2. Продемонстрировано, что мягкая мода в соединениях $KNbO_3$ и $BaTiO_3$ обладает сильной анизотропией, а в $PbTiO_3$ она изотропна. Впервые показано, что даже в простейшей гармонической модели динамики решетки такое поведение мягкой моды полностью объясняет аномалии в диффузном рентгеновском рассеянии в $KNbO_3$ и $BaTiO_3$, а также отсутствие подобных аномалий в $PbTiO_3$.

3. Показано, что даже простая квазигармоническая модель оболочек с изотропным распределением зарядов и парных потенциалов приводит к итоговой анизотропии борновских эффективных зарядов и сильной анизотропии мягкой моды.

4. Оболочечная модель $BaTiO_3$ была модифицирована для применения в молекулярно-динамических расчетах с учетом ангармонизма. Вычисления свидетельствуют, что учет ангармонизма приводит к появлению центрального пика неупругого рассеяния.

5. На основании исследований траекторий атомов $BaTiO_3$, полученных методом молекулярной динамики, впервые показано, что атом титана совершает колебания около центра кубической ячейки, где и находится минимум потенциальной энергии. Найдено, что квазиодномерность мягкой моды обусловливается, в основном, смещениями ионов кислорода, которые наиболее выражены в направлении на атом титана, и менее сильно - в других направлениях.

6. Проведенные численные иследования показывают, что молекулярно-динамическая модель оболочек воспроизводит фазовый сегнетоэлектрический переход типа смещения. Моделирование правильно описывает экспериментальный спектр фононов и, вместе с тем, не указывает на какие-либо проявления перехода типа порядок-беспорядок.

7. Предложенный в работе подход, основанный на модели оболочек с учетом ангармонизма, хорошо описывает физические свойства перов-

скитных кристаллов при конечных температурах. Он может применяться и для исследования более сложных систем, например, тонких пленок сегнетоэлектрических перовскитов. Данный подход позволяет проводить молекулярно-динамическое моделирование фазовых переходов.

Достоверность полученных результатов подтверждается сравнениями расчетов фононных спектров из первых принципов, в динамике решетки и в молекулярной динамике. Еще одним критерием достоверности является одновременное воспроизведение в расчетах большого числа разнообразных экспериментальных данных.

Личный вклад автора. Все результаты, представленные в работе, получены соискателем лично либо в соавторстве при его непосредственном участии. Вклад диссертанта в диссертационную работу является определяющим.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 3 печатные работы в изданиях из списка, рекомендованного ВАК РФ, 4 тезиса докладов на конференциях. Список публикаций приведен в конце автореферата.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались на следующих конференциях: XVIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (9–14 июня 2008 г., С.-Петербург), X Международная Конференция молодых ученых "Проблемы физики твердого тела и высоких давлений"(19–28 сентября 2008 г., Туапсе), XI Международная Конференция молодых ученых "Проблемы физики твердого тела и высоких давлений"(10–19 сентября 2010 г., Туапсе), 45 школа ПИЯФ РАН по Физике Конденсированного Состояния (14-19 марта 2011 г., п. Рощино, Ленинградсая обл.). Работа также докладывалась на семинарах в ОТФ ФИАН, ИФВД РАН и НИЦ "Курчатовский институт".

Структура и объем диссертации. Материал диссертации изложен на 125 страницах, содержит 46 рисунков, 8 таблиц, библиография включает 117 наименований. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и одного приложения.

Краткое содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность, практическая ценность и научная новизна темы исследования, описаны решаемые проблемы и цели исследования.

В **первой главе** приведен обзор основных направлений и численных подходов к проблеме сегнетоэлектричества и фазового перехода в перовскитах. В начале главы рассматривается феноменологическая теория Гинзбурга-Ландау, которая позволяет описать многие термодинамические и структурные особенности фазовых переходов в перовскитах. Далее обсуждаются микроскопические подходы: теория локального поля и теория поляризуемости, лежащие в основе современных микроскопических расчетов. Рассматриваются первопринципные методы, обсуждаются их достоинства и недостатки. Другим численным методом, описанным в первой главе, является метод молекулярной динамики (МД), используемый в расчетах фононных спектров и фазовых переходов. В конце главы сформулированы два основных взгляда на проблему фазового сегнетоэлектрического перехода в перовскитах, которые конкурируют между собой уже несколько десятилетий.

Согласно первой точке зрения, фазовый переход из кубической параэлектрической фазы в тетрагональную сегнетоэлектрическую является переходом типа смещения (рис. 1, левая часть). В случае $BaTiO_3$ при понижении температуры центральный ион титана смещается из центра к одной из граней кубической ячейки (на рисунке показано стрелкой), в результате чего происходит переход из кубической в тетрагональную фазу. При дальнейшем охлаждении соответствующие смещения атома титана приводят к переходам в орторомбическую и ромбоэдрическую фазы.

Согласно другой точке зрения, описанный фазовый переход является переходом типа порядок-беспорядок. Этот подход был развит для объяснения особенностей в диффузном рассеянии рентгеновских лучей в кристаллах перовскитов. Интенсивность диффузного рассеяния имеет форму двумерных листов на плоскостях, перпендикулярных главным осям кубического кристалла. Эти двумерные листы исчезают систематически при фазовых переходах в тетрагональную, орторомбическую и ромбоэдрическую структуры. Наличие таких интенсивностей рассеяния на плоскостях,

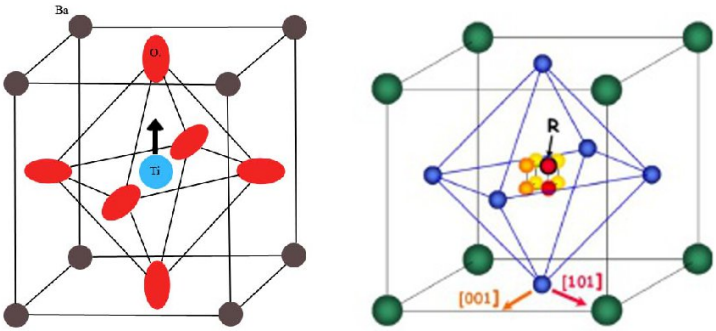


Рис. 1: Элементарная ячейка $BaTiO_3$. Слева - переход типа смещения, справа - переход типа порядок-беспорядок.

параллельных граням кубической ячейки, свидетельствует о наличии скоррелированных движений атомов кристалла в направлениях, перпендикулярных граням ячейки. Для объяснения этого эффекта в работах [2],[3] была предложена «восьмиузельная» модель структуры этих перовскитов (рис. 1, правая часть). В этой модели предполагается, что уже в кубической фазе положение равновесия атома титана находится не в центре куба, образованного атомами бария, а в 8-ми точках на 4-х осях типа [1,1,1] (т.е. в вершинах маленького куба в центре ячейки). В параэлектрической фазе атомы титана в разных ячейках статистически распределены между этими восемью узлами, что восстанавливает в среднем по кристаллу кубическую симметрию. Для объяснения наблюдаемого диффузного рассеяния авторы работ [2],[3] (также см.[4]) предположили наличие частичного упорядочения статических смещений атомов титана, приводящее к существованию относительно длинных цепочек из этих атомов в направлениях [1,1,1]. Никаких реальных физических причин для такого упорядочения в работах указано не было.

Стоит отметить, что существуют детальные микроскопические расчеты [5],[6], показывающие, что в кубической фазе сегнетоэлектрических перовскитов отсутствуют какие-либо причины для появления иных центров равновесия иона B, помимо центра куба, образованного ионами A. Существование минимумов для положения ионов B не в центре ячейки возможно лишь за счет притягивающих диполь-дипольных взаимодействий при

сдвиге ионов B во всей решетке в соответствии с векторами поляризации мягкой моды (см. обзоры [7],[8]).

Помимо особенностей диффузного рассеяния рентгеновских лучей, в ряде работ в кубической фазе сегнетоэлектрических перовскитов наблюдались особенности в поведении и других физических свойств, в частности, в поглощении рентгеновских лучей (EXAFS) [9]-[11], а также в спектрах ядерного магнитного резонанса [12]. Полученные в этих работах результаты интерпретировались по-разному: как свидетельство реализации перехода типа смещения, так и перехода типа порядок-беспорядок.

Во **второй главе** описываются наиболее распространенные численные модели для расчетов кристаллических решеток перовскитов: модель точечного иона и модель оболочек. Первые микроскопические теории сегнетоэлектричества рассматривали два основных взаимодействия в ионном кристалле - короткодействующее отталкивание и дальнодействующее кулоновское взаимодействие. Конкурирующее отношение этих взаимодействий и приводило к понижению частоты мягкой моды и ее неустойчивости ниже точки фазового перехода. В работе Слейтера [13] был описан дипольный механизм сегнетоэлектрической нестабильности мягкой моды.

Отличие перовскитных оксидов от других ионных кристаллов заключается в увеличении дипольного вклада в мягкую оптическую моду. Простейшая модель, которая первоначально использовалась для анализа этого вопроса - модель точечных поляризуемых ионов[7],[14]. В ней рассматриваются точечные (неперекрывающиеся) поляризуемые ионы, которые обладают зарядом $z_s^i e$ и электронной поляризуемостью α_s (s-индекс атома). Уравнение движения ионов в этой модели записывается в виде:

$$M_s\omega^2\mathbf{U}_{si}^q = \sum_{t,j} R_{si,tj}(\mathbf{q})\cdot\mathbf{U}_{tj}^q - Z_s^i e\mathbf{E}_{si}^q + \sum_{t,j}\left[Z_t^i e(\hat{\gamma}\hat{\alpha})_{ij}^{ts}\right]\cdot\mathbf{E}_{sj}^q \qquad (1)$$

M_s - масса иона, ω - собственная частота колебаний, $\mathbf{U}_{si}^q$ - фурье компонента смещения атомов из положения равновесия. $\hat{R}$ - короткодействующие взаимодействия. Второй член определяет действие электрического поля на заряженный ион, третий - взаимодействие с наведенным электронным дипольным моментом иона. E_{si}^q фурье компонента локального поля $\mathbf{E}_s^R$, действующего на ион $(\mathbf{R}, s)$ в возмущенной решетке. γ_{ij}^{st} - разница между внутренним и лоренцевским полем (равным $\frac{4\pi}{3}P$) в кристаллическом

окружении, и ν_0- объем элементарной ячейки. $\hat{Z}(s)$ - тензор макроскопических эффективных зарядов (тензор Борновских зарядов), описывающий вклад длинноволновых поперечно-оптических смещений ионов в микроскопическую поляризацию кристалла. Эта модель слишком проста, чтобы убедительно показать, что дипольные силы - единственная причина сегнетоэлектричества в ионных кристаллах.

Более совершенная феноменологическая модель - модель оболочек (shell model). В этой модели атомы рассматриваются как состоящие из остовов (ядро плюс внутренние электроны) и оболочек (внешние электроны). Оболочка связана со своим остовом определенным потенциалом и может смещаться относительно остова, приводя к появлению дипольного момента. Уравнения движения в модели оболочек в символическом виде выглядят следующим образом:

$$\mathbf{M}_s\omega^2\mathbf{u}_s = \sum_{s'}(R_{ss'} + Z_sC_{ss'}Z_{s'})\mathbf{u}'_s + \sum_{s'}(T_{ss'} + Z_sC_{ss'}Y_{s'})\mathbf{w}'_s \qquad (2)$$

$$0 = \sum_{s'}(T_{ss'} + Y_sC_{ss'}Z_{s'})\mathbf{u}'_s + \sum_{s'}(S_{ss'} + Y_sC_{ss'}Z_{s'})\mathbf{w}'_s \qquad (3)$$

где $Z_s = X_s + Y_s$ - полный заряд иона, X_s - заряд остова иона, Y_s - заряд оболочки; M_s - масса иона s, ω - частота колебания, $\mathbf{u}_s$ определяет смещение остова атома s от положения равновесия, $\mathbf{w}_s$ обозначает относительное смещение остова и оболочки атома s. Уравнение (2) описывает движения остова, а уравнение (3) - движение оболочек, масса которых полагается равной нулю. Величины $R_{ss'}$, $C_{ss'}$, $T_{ss'}$, $S_{ss'}$ - фурье-компоненты матрицы силовых постоянных короткодействующего взаимодействия между остовами, кулоновского взаимодействия, взаимодействия типа остов-оболочка, короткодействующего взаимодействия между оболочками, соответственно.

В конце второй главы описывается методика исследований. Для соединения $BaTiO_3$ были выполнены первопринципные расчеты фононных частот с помощью программного пакета ABINIT, при этом использовались сохраняющие норму нелокальные псевдопотенциалы с учетом полуостовных электронов, хорошо описывающие свойства оксидов [15]. Обменно-корреляционный потенциал рассматривался в приближении локальной электронной плотности, энергия обрезания составляла 150 Ry, интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось на сетке из 8*8*8 k-точек. Фононные

частоты вычислялись методом силовых постоянных на основе 4*4*4 опорных q-векторов. В этом подходе были построены дисперсионные фононные кривые в высокосимметричных направлениях зоны Бриллюэна [16]. По полученным кривым проводилось определение параметров модели оболочек для $BaTiO_3$. Параметры короткодействующих взаимодействия в $BaTiO_3$ были определены на основе первопринципных расчетов из работы [17]. Параметры взаимодействия остов-оболочка для ионов подбирались так, чтобы получаемые фононные кривые соответствовали кривым, полученным из первых принципов.

Похожим образом определялись параметры модели оболочек для соединений $KNbO_3$ и $PbTiO_3$. Дисперсионные кривые, по которым проводилась подгонка, были взяты из первопринципных расчетов в [18] для $KNbO_3$ и [19] для $PbTiO_3$. Параметры короткодействующих взаимодействий в $KNbO_3$ были взяты из [20]. Параметры короткодействующих взаимодействий в $PbTiO_3$ были получены модификацией нашей модели оболочек для $BaTiO_3$. Параметры взаимодействия остов-оболочка для ионов выбирались так, чтобы воспроизвести фононный спектр, вычисленный из первых принципов.

Расчеты динамики решетки в модели оболочек для соединений $BaTiO_3$, $KNbO_3$ и $PbTiO_3$ проводились с помощью программы GULP [21]. Эта программа использовалась для вычисления фононных частот, плотности фононных состояний, борновских эффективных зарядов рассматриваемых соединений. Была написана программа для вычисления интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей по результатам вычислений в динамике решетки в GULP.

С целью учета ангармонических эффектов в расчетах был использован также метод молекулярной динамики. Модель оболочек $BaTiO_3$ была модифицирована для использования в молекулярно-динамических расчетах. МД моделирование проводились с помощью программы DL_POLY [22]. В наших расчетах титанат бария моделировался системой из 12*12*12 элементарных ячеек $BaTiO_3$ с периодическими граничными условиями. Для анализа результатов молекулярно-динамического моделирования была написана программа вычисления корреляционных функций смещений атомов. Эта программа позволяет рассчитывать диффузное рассеяние рентгеновских лучей, динамический структурный фактор, плотность распре-

деления относительных смещений атомов в элементарной ячейке. Кроме того, был написан программный модуль, позволяющий проводить МД моделирование с анизотропным ангармоническим потенциалом связи остов-оболочка в ионе кислорода.

В **третьей главе** показывается, что значительная часть упомянутых выше экспериментальных данных может быть достаточно точно воспроизведена в рамках квазигармонической модели динамики решетки перовскитных кристаллов.

В начале главы описывается концепция анизотропной мягкой моды в кристалле перовскита, впервые предложенная Хюллером [23],[24]. Рассматривается, как при таком подходе осуществляется фазовый переход, какие особенности элементарной ячейки перовскита приводят к анизотропии мягкой моды. Отмечаются основные недостатки модели Хюллера, связанные с упрощенным рассмотрением динамики решетки перовскита и с исключением из рассмотрения всех колебательных мод, кроме мягкой.

Во втором разделе главы описывается развитая автором модель оболочек для соединений $BaTiO_3$, $KNbO_3$ и $PbTiO_3$. Эта модель хорошо описывает динамику решетки перовскитов для всех фононных мод в кристалле и поэтому лишена основных недостатков модели Хюллера. Рассматриваются парные короткодействующие взаимодействия ионов, которые в применяемой модели описываются потенциалом Букингема:

$$v(r) = \lambda e^{-r/\rho} - \frac{\gamma}{r^6} \tag{4}$$

где r - расстояние между ионами, коэффициенты λ, ρ, γ зависят от пар взаимодействующих ионов. Взаимодействие остов-оболочка в ионе описывается потенциалом следующего вида:

$$\phi^O = \phi_2^{O-A} + \phi_2^{O-B} + \phi_4^{O-B} = \frac{1}{2}k_2^{O-A} \sum_{\beta(\beta\neq\alpha)} w_\beta^2 + \frac{1}{2}k_2^{O-B} \sum_\alpha w_\alpha^2 + \frac{1}{4!}k_4^{O-B} \sum_\alpha w_\alpha^4 \tag{5}$$

где ϕ_2^{O-A} - гармоническая часть в плоскости, содержащей атомы A и O; ϕ_2^{O-B} и ϕ_4^{O-B} - гармоническое и ангармоническое слагаемые, соответственно, в направлении на атом B, w_α - смещение оболочки относительно остова по координате α. k_2^{O-A}, k_2^{O-B} и k_4^{O-B} - параметры используемой модели.

Далее обсуждается учет в такой модели температурных эффектов посредством изменения жесткости иона кислорода, т.е. параметров взаимо-

действия (5). В расчетах квазигармонической модели динамики решетки учитывалось только гармоническое слагаемое во взаимодействии остов-оболочка $\frac{1}{2}k_2\omega$ для иона кислорода. Изменение коэффициента k_2 для иона кислорода позволяет моделировать температурные изменения в кристалле. Увеличение k_2 в заданном интервале значений вызывает увеличение частоты мягкой моды в системе. При этом остальные фононные моды остаются практически неизменными. Такое поведение фононных спектров очень хорошо согласуется с экспериментальными данными. Коэффициенты жесткости остальных атомов остаются постоянными. В конце параграфа в виде таблиц приведены значения параметров потенциалов, заряды остовов и оболочек для кристаллов $BaTiO_3$, $KNbO_3$ и $PbTiO_3$.

В следующем параграфе диссертации приведены расчеты дисперсионных кривых для $BaTiO_3$, $KNbO_3$ и $PbTiO_3$ в описанной модели оболочек. Фононные спектры были построены для экспериментальных значений параметра решетки в кубической фазе. На рис. 2 показаны дисперсионные кривые для $T = 0\ K$. Параметры модели подбирались так, чтобы спектры, вычисленные в рамках модели оболочек, соответствовали первопринципным расчетам в соответствующих соединениях с погрешностью не более 5%.

Для того чтобы построить графики дисперсионных кривых, т.е. найти частоты фононов для волновых векторов вдоль определенных кристаллографических направлений, нужно решить задачу на собственные значения динамической матрицы [25]. Решение для нулевой температуры дает отрицательный квадрат частоты мягкой моды. Мнимые значения частоты на рисунках обозначены как отрицательные. Это говорит о том, что кристаллическая решетка неустойчива по отношению к колебаниям мягкой моды. В реальном кристалле при такой температуре произошел бы фазовый переход.

На рис. 2 для $BaTiO_3$ и $KNbO_3$ видно, что мягкая мода вдоль направления ΓX [100] почти бездисперсна, а вдоль других направлений одна из ветвей мягкой моды приобретает существенную дисперсию. Таким образом в нашей модели в соединениях $BaTiO_3$ и $KNbO_3$ мягкая мода имеет сильную анизотропию. В $PbTiO_3$ мягкая мода обладает дисперсией по всем направлениям и является изотропной. Такое различие объясняется тем, что в первых двух соединениях в составе мягкой моды колеблются в ос-

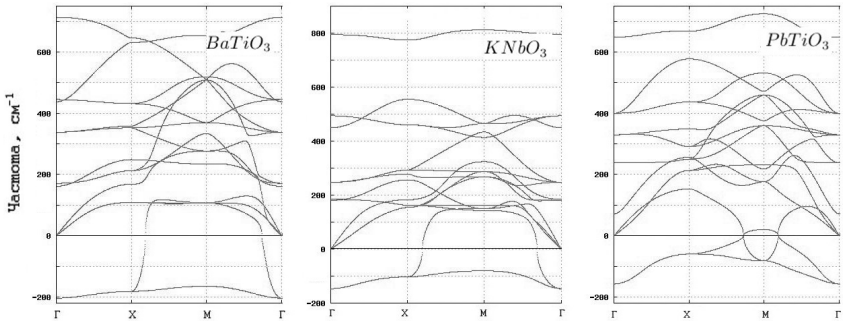


Рис. 2: Расчеты фононных спектров в модели оболочек для $BaTiO_3$, $KNbO_3$ и $PbTiO_3$. $T = 0\ K$.

новном атомы Ti и O в титанате бария, Nb и O в ниобате калия. Атомы Ba и K практически не участвуют в этих колебаниях. Это хорошо видно, если посмотреть на собственные вектора моды. Поэтому фононы мягкой моды в этих соединениях имеют квазиодномерную природу и связаны с колебаниями атомных цепочек $Ti - O - Ti - O-$ и $Nb - O - Nb - O-$. В $PbTiO_3$ в связи с большой поляризуемостью иона свинца в колебаниях мягкой моды участвуют все атомы, поэтому мода изотропна.

На рис. 3 показаны дисперсионные кривые при температуре, слегка превышающей T_C. Увеличение жесткости иона кислорода приводит к поднятию частоты мягкой моды в область положительных значений, тогда как вид других мод практически не изменяется. Несмотря на увеличение частоты мягкой моды, ее характерный вид остался прежним.

Решая уравнения динамики, можно найти смещение атома $r_{l\varkappa}$ в момент времени t:

$$u_\alpha(\mathbf{r}_{l\varkappa}, t) = \left(\frac{\hbar}{2NM_{l\varkappa}}\right)^{1/2} \sum_{\mathbf{q},\lambda} \frac{e_\alpha(\mathbf{q},\lambda,\varkappa)}{\sqrt{\omega_\lambda(\mathbf{q})}} \times \left(b_{\mathbf{q}\lambda}(t)e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{l\varkappa}} + b^+_{-\mathbf{q}\lambda}(t)e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{l\varkappa}}\right) \tag{6}$$

где $\mathbf{e}(\mathbf{q},\lambda,\varkappa)$ – вектор поляризации фонона, $\omega_\lambda(\mathbf{q})$ – его частота, $b_{\mathbf{q}\lambda}$ и $b^+_{-\mathbf{q}\lambda}$ – операторы рождения и уничтожения фононов. Парная корреляционная функция одновременных смещений, вычисленная на основе (6), имеет вид:

$$M^{\alpha\beta}_{l\varkappa} = < u_\alpha(0,0)u_\beta(\mathbf{r}_{l\varkappa},0) > \tag{7}$$

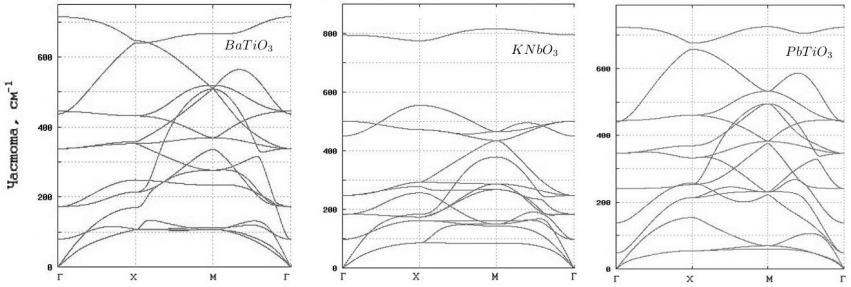


Рис. 3: Расчеты фононных спектров в модели оболочек для $BaTiO_3$, $KNbO_3$ и $PbTiO_3$. $T = T_C$.

Однофононный вклад в интенсивность диффузного рассеяния рентгеновских лучей в кристалле может быть записан в следующем виде [26]:

$$S(\mathbf{q}) = \sum_{l\varkappa,l'\varkappa'} J_{l\varkappa} J_{l'\varkappa'} \cdot e^{-M_{l\varkappa}(\mathbf{q})} \cdot e^{-M_{l'\varkappa'}(\mathbf{q})} \cdot e^{-i\mathbf{q}[\mathbf{r}_{l\varkappa} - \mathbf{r}_{l'\varkappa'}]} M^{\alpha\beta}_{l\varkappa,l'\varkappa'} \cdot q_\alpha q_\beta \quad (8)$$

Здесь $J_{l\varkappa}$ -амплитуда рассеяния рентгеновских лучей на ионе с координатой $\mathbf{r}_{l\varkappa}$, а $e^{-M_{l\varkappa}(\mathbf{q})}$ - фактор Дебая-Уоллера. В кристалле $AB\mathrm{O}_3$ рассеянием на ионах кислорода можно пренебречь из-за малости амплитуд рассеяния на этих ионах. В рассматриваемых соединениях рассеяние на ионах A дает стандартную картину брэгговских пиков и не демонстрирует никаких особенностей. Интерес представляет рассеяние на атомах B.

На рис. 4 показаны результаты расчетов диффузного рассеяния рентгеновских лучей на атомах ниобия в $KNbO_3$ и атомах титана в $PbTiO_3$. Видно, что рассеяние на атомах ниобия, участвующих в колебаниях анизотропной мягкой моды в $KNbO_3$, приводит к образованию линий аномальной интенсивности. Такую же картину дают и расчеты в $BaTiO_3$. В $PbTiO_3$, где мягкая мода изотропна, в расчетах диффузного рассеяния не наблюдается никаких особенностей. Таким образом, развитый подход позволяет объяснить наличие аномальных интенсивностей диффузного рассеяния рентгеновских лучей в одних соединениях и их отсутствие в других.

В начале **четвертой главы** обсуждаются экспериментальные свидетельства сильного затухания мягкой моды в перовскитах вблизи температуры фазового сегнетоэлектрического перехода. Эксперименты по рассеянию нейтронов показывают наличие в перовскитах центрального пика

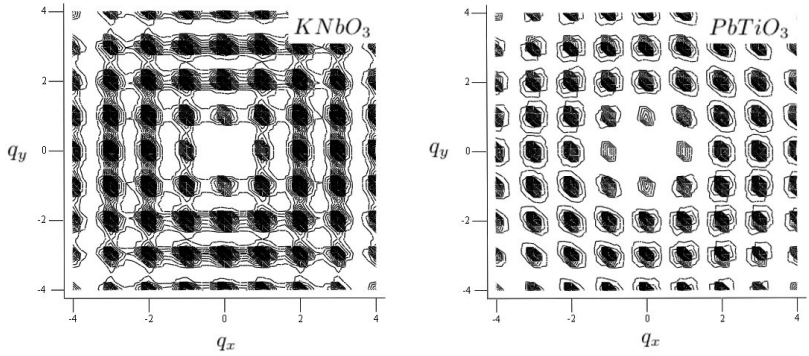


Рис. 4: Расчет диффузного рассеяния рентгеновских лучей для $KNbO_3$ (слева) и $PbTiO_3$ (справа).

неупругого рассеяния, к появлению которого приводит рассеяние на сильно затухающих фононах мягкой моды. Приведенные факты свидетельствуют о важности учета ангармонических эффектов в динамике кристалла вблизи точки фазового перехода.

Во втором разделе исследуется вопрос учета в модели оболочек ангармонических эффектов, приводящих к затуханию мягкой моды, с помощью слагаемых четвертой степени во взаимодействии остов-оболочка на ионе кислорода (5). Дальнейшие расчеты в $BaTiO_3$ показывают, что добавка слагаемого вида $k_4 w^4$ для кислорода приводит к появлению центрального пика неупругого рассеяния при расчете динамического структурного фактора. При этом, несмотря на появление затухания, анизотропия мягкой моды сохраняется.

Для описания эффектов ангармонизма в динамике $BaTiO_3$ была использована модель оболочек, описанная в 3 главе диссертации. Эта модель была модифицирована для расчетов методом молекулярной динамики. Оболочкам ионов была приписана определенная масса, больше реальной массы электронов, что обеспечило устойчивую работу схемы при варьируемом шаге по времени. При этом оболочки остались достаточно легкими, чтобы удовлетворять условиям адиабатичности. Таким образом, оболочки были включены в уравнения движения наравне с остовами.

Используя молекулярно-динамическую модель для соединения $BaTiO_3$

был рассчитан статический структурный фактор для атомов титана

$$S(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} < e^{i\cdot\mathbf{qR}'} e^{-i\cdot\mathbf{qR}} > \tag{9}$$

где $\mathbf{q}$ - вектор рассеяния, суммирование идет по положениям атомов титана в выбранный момент времени. Таким образом было вычислено диффузное рассеяние рентгеновских лучей в МД модели $BaTiO_3$. Расчет правильно воспроизвел линии аномальной интенсивности, учет затухания мягкой моды не изменил полученных в гармонической модели результатов, касающихся особенностей диффузного рассеяния рентгеновских лучей.

На основе полученных данных была вычислена зависящая от времени парная корреляционная функция:

$$G(\mathbf{q},\tau) = \sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} < e^{i\cdot\mathbf{qR}'(\mathbf{t})} e^{-i\cdot\mathbf{qR}(\mathbf{t}+\tau)} > \tag{10}$$

Здесь τ - промежуток времени между конфигурациями системы. Обозначим через $\mathbf{R}$ и $\mathbf{R}'$ положения равновесия, вокруг которых колеблются атомы, а через $\mathbf{u}(\mathbf{R},t)$ и $\mathbf{u}(\mathbf{R}',t)$ - смещения этих атомов от положения равновесия в момент времени t. Подставим их в (10) и выполним фурье преобразование полученной функции $G(\mathbf{q},\tau)$:

$$S(\mathbf{q},\omega) = \sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{R}')} \int \frac{d\tau}{2\pi} e^{i\omega\tau} < e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}')} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R},\tau)} > \tag{11}$$

$S(\mathbf{q},\omega)$ - динамический структурный фактор (переменная t опущена).

Знание динамического структурного фактора (ДСФ) дает информацию о фононах в системе. В пределе гармонического кристалла динамический структурный фактор - набор дельта-функций $\sum_i \delta(\omega-\omega_i)$ на частотах, соответствующих частотам собственных колебаний решетки. В негармоническом кристалле дельта-функции переходят в гауссианы, ширина которых должна свидетельствовать о затухании фононов соответствующей моды.

На рис. 5 показан динамический структурный фактор $BaTiO_3$, вычисленный при температуре 400 К для трех кристаллографических направлений [100], [110] и [111]. Расчет ДСФ проводился для системы из 12*12*12 элементарных ячеек с периодическими граничными условиями. При таком размере системы минимальная длина волнового вектора, для которого возможен расчет, составляет $2\pi/12a$. Графики на рис. 5 построены для волновых векторов [q00], [qq0] и [qqq], где $q = \pi/6a$. Стоит отметить, что при

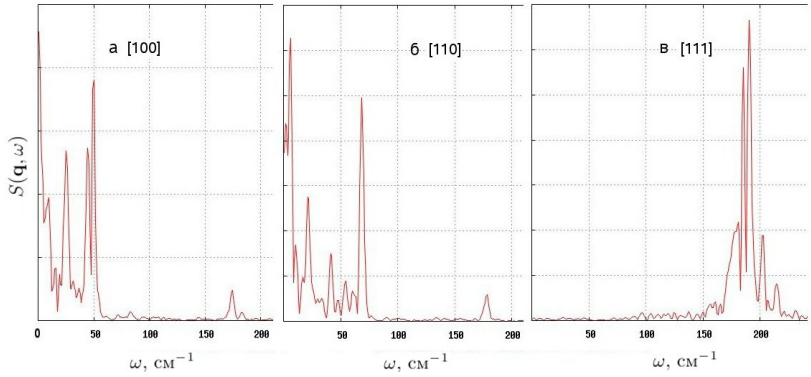


Рис. 5: Динамический структурный фактор $BaTiO_3$ при $T = 400\ K$ для трех направлений.

добавлении вектора обратной решетки к волновому вектору динамический структурный фактор не изменяется.

Вдоль направлений [100] и [110] на графиках ДСФ появляется центральный пик неупругого рассеяния (рис.5 а, б). В направлении [111] на графике ДСФ подобная особенность отсутствует (рис.5 в), что согласуется с экспериментом. Центральный пик в первых двух направлениях хорошо виден почти во всей зоне Бриллюэна. При повышении температуры центральный пик неупругого рассеяния пропадает. Приведенные результаты реализуются только в модели с ангармоническим слагаемым в связи остов-оболочка для иона кислорода.

На рис. 6 показаны результаты расчета сегнетоэлектрической неустойчивости в МД модели $BaTiO_3$. Для этого в каждой ячейке моделируемой системы центральный атом титана смещался на одинаковое расстояние вдоль выбранного направления, рассчитывалась энергия искаженной решетки. Подобный вид потенциальной энергии вызывает переходы в тетрагональную, орторомбическую и ромбоэдрическую фазы.

Далее в диссертации приводятся результаты расчета трехчастичной корреляционной функции P_{O-Ti-O} в $BaTiO_3$ при 400 К (рис. 7 слева). Она показывает вероятность нахождения атома титана в точке, смещенной по одной из координат относительно центра отрезка, соединяющего ионы кислорода на противоположных гранях элементарной ячейки. Рас-

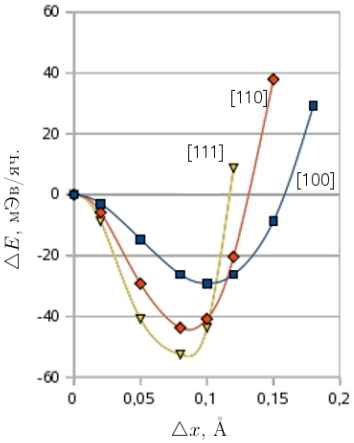


Рис. 6: Сегнетоэлектрическая неустойчивость в модели $BaTiO_3$. Изменение энергии ΔE на ячейку при смещении атомов титана на Δx вдоль направлений [100] (квадраты), [110] (ромбы), [111] (треугольники).

пределение для остальных двух координат аналогичное.

Видно, что наибольшее время ион титана находится ближе то к одному из ионов кислорода, то к противоположному. Об этом говорят и результаты экспериментов EXAFS. На рис. 7 справа показана корреляционная функция $P_{Ba-Ti-Ba}$, отображающая характерное распределение смещений иона титана по одной из координат относительно центра куба, образованного ионами бария. Эта функция имеет стандартный вид: вероятность максимальна в центре кубической ячейки. Следовательно, атом титана не является смещенным из центра ячейки, как предполагается в моделях с переходом типа порядок-беспорядок.

Распределение поляризации в элементарной ячейке $BaTiO_3$ имеет вид, похожий на вид функции P_{O-Ti-O}. На рис. 8 показаны расчеты распределения плотности вероятности поляризации в элементарной ячейке вдоль выбранной координаты: слева - вклад от ионов бария, справа - вклад от ионов кислорода и титана. Как видно, поляризация подрешетки ионов бария флуктуирует в районе нуля. Распределение поляризации подрешетки из ионов кислорода и титана имеет максимумы при ненулевых значениях. Т.е. вклад в поляризацию ячейки дают ионы O и Ti.

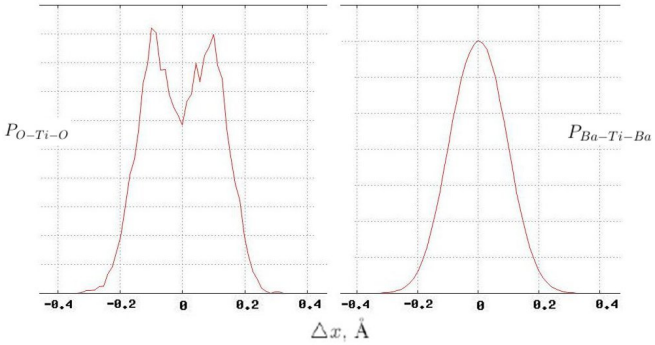


Рис. 7: Вероятность относительных смещений в элементарной ячейке атомов O-Ti-O (P_{O-Ti-O}) в $BaTiO_3$ (слева), вероятность смещений иона Ti относительно ионов Ba в вершинах кубической ячейки ($P_{Ba-Ti-Ba}$) в $BaTiO_3$ (справа). $T = 400\ K$.

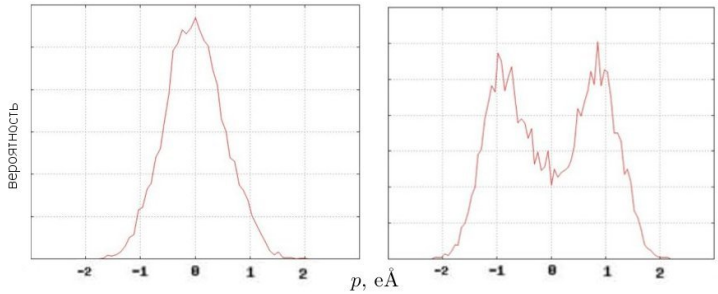


Рис. 8: Расчеты распределения поляризации в элементарной ячейке вдоль выбранной координаты: слева - вклад от ионов бария, справа - вклад от ионов кислорода и титана. $T = 400\ K$.

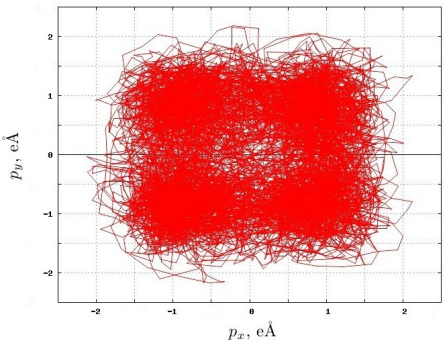


Рис. 9: Расчет проекции распределения поляризации элементарной ячейки титаната бария на одну из главных плоскостей [100], вклад от ионов Ti и O. $T = 400\ K$.

На рис. 9 показана проекция распределения поляризации элементарной ячейки титаната бария на одну из главных плоскостей типа [100]. На рисунке показан вклад в поляризацию от атомов титана и кислорода, чтобы подчеркнуть, что большую часть времени ячейка поляризована по диагонали куба. В работе [27] подобный вид распределения проекции поляризации в элементарной ячейке $KNbO_3$ интерпретировался как признак реализации в кристалле "восьмиузельной"модели. В [27] утверждалось, что соответствующее распределение - следствие колебаний центрального иона вокруг восьми потенциальных минимумов и "перепрыгивания"между этими локальными минимумами. На самом деле такая картина (см. рис. 9) получается вследствие взаимных смещений атомов кислорода и титана в ячейке, тогда как центральный атом колеблется вокруг центра кубической элементарной ячейки.

В нашей молекулярно-динамической модели $BaTiO_3$ не накладывалось никаких ограничений на движение ионов. Динамика системы полностью определялась потенциалами взаимодействия, подобранными так, чтобы воспроизводить рассчитанные из первых принципов дисперсионные кривые фононов в кристалле. Таким образом, полученные распределения смещений ионов кислорода и титана, свидетельствующие о реализации в перовскитах фазового перехода типа смещения, являются следствием естественной динамики колебаний атомов в решетке рассматриваемого соеди-

нения. Реализация в модели оболочек 8-ми узельной модели перовскита представляется в принципе возможной. Однако в таком случае потенциалы взаимодействия в системе должны иметь заметно иной вид, обеспечивающий существование восьми требуемых локальных минимумов в центре кубической ячейки. Это приведет к существенному изменению фононных частот в кристалле, а также других физических свойств, что делает подобную модель совершенно нереалистичной.

В **заключении** перечислены

Основные положения, выносимые на защиту

1. Предложена единая схема для теоретического исследования сегнетоэлектрических перовскитов, включающая расчеты фононных спектров из первых принципов, построение на этой основе гармонической модели оболочек и обобщение модели для молекулярно-динамического моделирования с учетом ангармонизма. Это позволяет соединить первопринципный характер исследований с расчетами сложных коррелляторов атомных смещений при различных температурах, что недостижимо по отдельности ни для одного из методов, входящих в схему.

2. С помощью модели оболочек исследована динамика решетки $BaTiO_3$, $KNbO_3$ и $PbTiO_3$ в квазигармоническом приближении. Рассчитанные фононные частоты хорошо согласуются с экспериментальными данными. Установлено, что в кубической фазе $BaTiO_3$ и $KNbO_3$, в отличие от $PbTiO_3$, «мягкая» фононная мода анизотропна и связана с квазиодномерными колебаниями ионов в цепочках B–O–B–O (B = Ti, Nb).

3. Разработана программа расчета парных корреляционных функций, которая использована для определения интенсивностей диффузного рассеяния рентгеновских лучей в $BaTiO_3$, $KNbO_3$ и $PbTiO_3$. Впервые показано, что наличие экспериментально наблюдаемых аномалий диффузного рассеяния рентгеновских лучей в $BaTiO_3$ и $KNbO_3$, а также их отсутствие в $PbTiO_3$ объясняется особенностями мягкой оптической моды в этих соединениях.

4. С помощью модифицированной модели оболочек, учитывающей ангармонизм, выполнено молекулярно-динамическое моделирование для

$BaTiO_3$. В ходе работы была создана программа для вычисления динамического структурного фактора, позволяющая определять фононные частоты и ширины фононных линий на основе молекулярно-динамического моделирования. Полученные таким способом дисперсионные кривые хорошо согласуются с нашими квазигармоническими расчетами.

5. На примере соединения $BaTiO_3$ показано, что введение ангармонического слагаемого для связи остов–оболочка в ионе кислорода приводит к сильному затуханию фононов мягкой моды. При этом анизотропия моды сохраняется, а следовательно, аномальный вид диффузного рассеяния рентгеновских лучей остается таким же, как и в гармонической модели.

6. Учет затухания мягкой моды приводит к возникновению в расчетах центрального пика неупругого рассеяния. Исследована анизотропия и температурное поведение центрального пика в $BaTiO_3$ и продемонстрировано хорошее согласие с экспериментами по рассеянию нейтронов.

7. С помощью молекулярно-динамического моделирования показано, что экспериментальные данные EXAFS-спектроскопии для $BaTiO_3$, которые зачастую рассматриваются как свидетельство реализации фазового перехода типа порядок–беспорядок, на самом деле хорошо объясняются характером взаимных смещений ионов кислорода и титана в составе мягкой моды.

8. На основании анализа молекулярно-динамических траекторий в $BaTiO_3$ установлено, что квазиодномерный характер мягкой моды обусловлен, главным образом, тем, что амплитуда колебаний ионов кислорода в направлении на атом Ti заметно больше, чем в других направлениях. Впервые показано, что атом титана совершает колебания около центра кубической ячейки, где и находится минимум потенциальной энергии. Это однозначно свидетельствует о том, что сегнетоэлектрический переход в перовскитных кристаллах не является переходом типа порядок–беспорядок, а представляет собой переход типа смещения.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах

Статьи

1. E.G. Maksimov, N.L. Matsko, S.V. Ebert, M.V. Magnitskaya “Some problems in the theory of perovskite ferroelectrics” Ferroelectrics **354**, 19–38 (2007).

2. Е.Г. Максимов, Н.Л. Мацко «Исследование особенностей динамики решетки и сегнетоэлектрического перехода в перовскитных кристаллах» ЖЭТФ **135**, 498–509 (2009).

3. Н.Л. Мацко, Е.Г. Максимов, С.В. Лепешкин «Исследование особенностей динамики решетки и сегнетоэлектрического перехода в перовскитах с помощью молекулярно-динамического моделирования» Кратк. сообщ. физ., в. 3, 35–41 (2011).

Тезисы конференций

1. Е.Г. Максимов, Н.Л. Мацко, М.В. Магницкая «Сегнетоэлектрический переход в перовскитах: смещение или порядок-беспорядок?» XVIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (ВКС–XVIII) 9–14 июня 2008 г., С.-Петербург.

2. Н.Л. Мацко, Е.Г. Максимов «Природа сегнетоэлектрического перехода в перовскитах» X Международная конференция молодых ученых "Проблемы физики твердого тела и высоких давлений"19–28 сентября 2008 г., Туапсе.

3. Н.Л. Мацко, Е.Г. Максимов «Мягкая мода в перовскитных сегнетоэлектриках и центральный пик неупругого рассеяния» XI Конференция молодых ученых "Проблемы физики твердого тела и высоких давлений"10–19 сентября 2010 г., Туапсе.

4. Н.Л. Мацко, Е.Г. Максимов "Особенности фазового сегнетоэлектрического перехода в перовскитах"45 Школа ПИЯФ РАН по физике конденсированного состояния, 14-19 марта 2011 г., п. Рощино, Ленинградская обл.

Цитируемая литература

[1] Ф. Иона, Д. Ширане, Сегнетоэлектрические кристаллы, (М.: Мир, 1965).

[2] R. Comes, M. Lambert and A. Guinier, Solid State Comm. **6**, 715(1968).

[3] R. Comes, M. Lambert and A. Guinier, Acta Cryst. A **26**, 244(1970)

[4] S. Ravy, Jean-Paul Itie, A. Polian and M. Hanfland. Phys. Rev. Lett. **99**, 117601(2007).

[5] B.D. Chapman, E.A. Stern, S.-W. Han et al. Phys. Rev. B **71**, 020102(R)(2005).

[6] О.Е. Квятковский, ФТТ **43**, 1345 (2001).

[7] О.Е. Квятковский, Е.Г. Максимов УФН, **154**, 3(1988).

[8] Е.Г. Максимов, В.И. Зиненко, Н.Е. Замкова УФН, **174**, 1145(2004).

[9] B. Ravel, E.A. Stern, R.I. Vedrinskyi et al. Ferroelectrics **206-207**, 407(1998).

[10] M.I. Bell, K.H. Kim and W.T. Elam, Ferroelectrics **120**, 103 (1991)

[11] N. Sicron, B. Ravel, Y. Yacoby et al, Phys. Rev. B **50**, 13168 (1994)

[12] B. Zalar, V.V. Lagute, and R. Blinc, Phys. Rev. Lett. **90**, 037601 (2003).

[13] J. C. Slater, Phys. Rev. **78**, 748 (1950)

[14] М. Борн, К.Хуан. Динамическая теория кристаллических решеток. (М.: ИЛ, 1958)

[15] X. Gonze, G.-M. Rignanese, M. Verstraete et al., Z. Kristallogr. **220**, 558 (2005); http://www.abinit.org

[16] E.G. Maksimov, N.L. Matsko, S.V. Ebert et al. Ferroelectrics **354**, 19(2007).

[17] S. Tinte, M.G. Stachiotti et al. J. Phys.: Condens. Matter **11**, 9679(1999).

[18] R. Yu, H. Krakauer. Phys. Rev. Lett. **74**, 4067(1995).

[19] P. Ghozes, E. Cockayne, U.W. Waghmare et al. Phys. Rev. B **60**, 836(1999).

[20] H. Donnerberg and M. Exner. Phys. Rev. B **49**, 3746(1994).

[21] J.D. Gale, A.L. Rohl, Mol. Simul., **29**, 291 (2003); http://ivec.org/GULP

[22] http://www.cse.scitech.ac.uk/ccg/software/DL_POLY

[23] A. Huller. Z. Phys **220**, 145(1969).

[24] A. Huller. Solid State Comm. **7**, 589(1969).

[25] Дж. Рейсленд. Физика фононов. (М.: Мир, 1975)

[26] М.А. Кривоглаз. "Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах"(Киев: Наукова думка, 1984).

[27] M.G. Stachiotti, M. Sepliarsky, R.L. Migoni et al., in First-Principles Calculations for Ferroelectrics, ed. R.E. Cohen, AIP Conf. Proc. No. 436 (AIP, Woodbury, 1998) p. 274.