

# ОСОБЕННОСТИ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ СМЕЩЕНИЙ ИОНОВ В BaTiO<sub>3</sub>. РАСЧЕТ РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ И НЕЙТРОНОВ

**Н. Л. Мацко<sup>a,\*</sup>, Е. Г. Максимов<sup>a</sup>, С. В. Лепешкин<sup>a,b</sup>**

<sup>a</sup>Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук  
119991, Москва, Россия

<sup>b</sup>Московский физико-технический институт  
141700, Долгопрудный, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 14 февраля 2012 г.

На основе молекулярно-динамического (MD) моделирования проведены расчеты статических и динамических корреляционных функций в кристалле BaTiO<sub>3</sub>. С помощью статических корреляционных функций изучены особенности диффузного рассеяния в титанате бария, демонстрирующие наблюдаемые в эксперименте аномальные плоскости. На основе зависящих от времени парных корреляционных функций рассчитаны фононные спектры BaTiO<sub>3</sub> и изучен центральный пик неупругого рассеяния. Фононные частоты, вычисленные методом MD, хорошо согласуются с полученными нами ранее в квазигармоническом приближении. Показано, что центральный пик неупругого рассеяния связан, в основном, с мягкой оптической модой и обладает той же симметрией. Большая анизотропия смещений атомов в составе мягкой моды позволяет объяснить наличие особенностей как в рассеянии рентгеновских лучей, так и в EXAFS-спектроскопии. Продемонстрировано, что характерный вид EXAFS-спектров объясняется квазиодномерным характером движения ионов кислорода в кубической решетке BaTiO<sub>3</sub>. Расчет тройных корреляционных функций показывает, что в описанной модели атом титана совершает колебания относительно центра кубической ячейки. Объяснение с помощью развитой модели экспериментальных данных, вызывавших разногласия относительно природы фазового перехода в BaTiO<sub>3</sub>, дает основания трактовать фазовый переход в титанате бария как переход типа смещения.

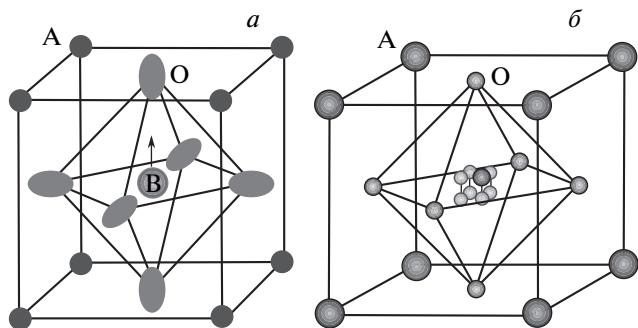
## 1. ВВЕДЕНИЕ

Дискуссия о реализации в перовскитах (общая формула ABO<sub>3</sub>) перехода типа смещения или типа порядок–беспорядок началась с работ [1, 2], в которых сообщалось о наблюдении особенностей в диффузном рассеянии рентгеновских лучей в кубической фазе BaTiO<sub>3</sub> и KNbO<sub>3</sub>. Интенсивность диффузного рассеяния имела форму двумерных листов на плоскостях, перпендикулярных кубическим осям кристалла. Эти двумерные листы исчезали систематически при фазовых переходах в тетрагональную, орторомбическую и ромбоэдрическую структуры.

Впоследствии в кубической фазе сегнетоэлектрических перовскитов были обнаружены особенности в поведении и других физических свойств. При температуре немного выше температуры фазового пере-

хода  $T_C$  в экспериментах наблюдается широкий пик неупруго рассеянных нейтронов в области  $\Delta\hbar\omega = 0$  (центральный пик неупругого рассеяния) [3–7]. При повышении температуры этот пик исчезает. Кроме того, обнаруживаются особенности в поглощении рентгеновских лучей (EXAFS) [8–10], а также в спектрах ядерного магнитного резонанса [11]. Полученные в этих работах результаты интерпретировались как свидетельства наличия в перовскитах ABO<sub>3</sub> сдвига положения равновесия атома В из центра элементарной ячейки уже в кубической фазе. Сами по себе эти результаты носят довольно противоречивый характер. Так, из измерений EXAFS в BaTiO<sub>3</sub> [8] и KNbO<sub>3</sub> [9] был сделан вывод о том, что эти сдвиги соответствуют восьмиузельной модели перехода порядок–беспорядок и происходят вдоль осей типа (111). Результаты ЯМР для BaTiO<sub>3</sub> [11] объяснялись наличием сдвигов Ti по

\*E-mail: matsko@lpi.ru



**Рис. 1.** Кубическая элементарная ячейка перовски-та  $\text{ABO}_3$ . Слева — ячейка  $\text{ABO}_3$  и фазовый пере-ход типа смещения, справа — ячейка перовски-та в восьмиузельной модели перехода типа порядок–беспорядок (в центре элементарной ячейки изобра-жены восемь положений равновесия атома В, вво-димые в этой модели)

осям типа (100). Результаты по измерению EXAFS в  $\text{PbTiO}_3$  [10] указывают на тетрагональные искаже-ния элементарной ячейки в паразелектрической фа-зе, а недавние измерения [12] диффузного рассеяния рентгеновских лучей в этом соединении не обнару-живают никаких аномалий, аналогичных наблюдае-мым в  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{KNbO}_3$ .

Для объяснения наблюдаемых аномалий диф-фузного рассеяния в  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{KNbO}_3$  в рабо-тах [1, 2] была предложена восьмиузельная модель структуры этих перовскитов. При этом подразуме-вается, что в кубической фазе у атома В имеется не одна точка равновесия в центре элементарной ячейки  $\text{ABO}_3$ , а восемь таких точек, расположенных на диагоналях кубической ячейки (рис. 1б). В паразелектрической фазе атомы В в разных ячейках статистически распределены между этими восемью узлами, что в среднем по кристаллу восстанавливает кубическую симметрию, наблюданную по коге-рентному рассеянию рентгеновских лучей. В восьми-узельной модели последовательные фазовые пере-ходы являются переходами типа порядок–беспорядок и происходят с соответствующим упорядочением смещений атомов В во всем кристалле. Следует от-метить, что абсолютно случайное распределение ста-тических смещений атомов В в паразелектрической фазе по восьми указанным ячейкам не приведет к наблюдаемому диффузному рассеянию. Поэтому ав-торы предположили наличие частичного упорядо-чения, приводящего к существованию относитель-но длинных цепочек элементарных ячеек со скорел-ированными статическими смещениями атомов В. Никаких реальных физических причин для такого

упорядочения в работах [1, 2] указано не было. Кроме того, расчеты *ab initio* не показывают существова-ния других положений равновесия атома В кроме центра элементарной ячейки в кубической фа-зе [12, 13].

Согласно другой точке зрения, фазовый сегнето-электрический переход в кристаллах со структурой перовскита — переход типа смещения. При таком подходе фазовый переход описывается в рамках мо-дели мягкой моды, отвечающей поперечным оптиче-ским колебаниям. Частота моды стремится к нулю при понижении температуры и обращается в нуль при  $T = T_C$ , где  $T_C$  — температура фазового пе-рехода. Это связано с возникновением нестабильно-сти кристаллической решетки при приближении к фазовому переходу и возникновением упорядочен-ных дипольных моментов из-за «замораживания» мягкой моды ниже температуры фазового пере-хода. При переходе из кубической в тетрагональную фа-зу центральный атом В сдвигается вдоль кубиче-ской оси (001) кристалла в соответствии с вектором поляризации мягкой моды (рис. 1а). Далее атом В смещается вдоль оси (011) при переходе в ортором-бическую и вдоль оси (111) — в ромбоэдрическую фа-зу.

В работах Хюллера [14, 15] было показано, что особенности рассеяния рентгеновских лучей в  $\text{BaTiO}_3$  могут быть качественно объяснены в рам-ках модели мягкой моды, обладающей сильной ани-зотропией. Благодаря особенностям дальнодействую-щих кулоновских взаимодействий, обусловленных кристаллической структурой перовскитов, нелорен-цевские поправки на локальное поле на ионах Ti и O на порядок больше лоренцевского фактора  $(4\pi/3)R$ . Тензор эффективных борновских зарядов иона кислорода имеет большую анизотропию. Таким образом, диполь-дипольное взаимодействие ионов Ti—O оказывается существенным. Ионы Ba обладают меньшей поляризуемостью и слабо участвуют в диполь-дипольных взаимодействиях. В кристалле образуются квазиодномерные цепочки из пар ионов O—Ti—O—Ti... Частота мягкой моды в соединении остается практически постоянной при всех волновых векторах  $\mathbf{q}$ , лежащих в плоскости, перпендикуляр-ной одной из осей (001), при сдвигах атомов парал-лельно этой оси и резко возрастает с ростом  $\mathbf{q}$  в дру-гих направлениях. Это означает существование ква-зиодномерных фононов, связанных с колебаниями ионов в составе цепочек O—Ti—O—Ti... Существова-ние диффузного рассеяния, подобного наблюдало-му в  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{KNbO}_3$ , хорошо известно для случая квазиодномерных цепочечных кристаллов [16].

Следует, однако, отметить, что модель Хюллера является слишком упрощенной. Учет только одной анизотропной мягкой моды дает возможность объяснить аномальное диффузное рассеяние рентгеновских лучей в BaTiO<sub>3</sub> и KNbO<sub>3</sub> [17, 18], но эта модель не позволяет, в частности, объяснить отсутствие такого рассеяния в PbTiO<sub>3</sub>. Кроме того, эта модель не учитывает вклада акустических и высокочастотных оптических мод, что может быть существенным для количественного сравнения расчетов с экспериментальными данными.

В нашей работе [19] было подробно продемонстрировано, что особенности диффузного рассеяния рентгеновских лучей в первовскитах BaTiO<sub>3</sub> и KNbO<sub>3</sub> объясняются сильной анизотропией мягкой моды бездисперсионного квазидномерного типа вдоль направления (001). Также наши расчеты показали, что в PbTiO<sub>3</sub>, где мягкая мода изотропна, в диффузном рассеянии не наблюдается аномалий [19]. Такое различие в поведении мягкой моды в первовскитах ABO<sub>3</sub> связано с вкладом ионов A в диполь–дипольные взаимодействия, которые определяют свойства моды.

Цель данной работы — показать, что все указанные выше экспериментальные наблюдения могут быть легко поняты и даже количественно рассчитаны в рамках стандартной модели «мягкой» моды, отвечающей фазовому переходу типа смещения. Совокупность экспериментальных данных выстраивается в единую картину, если принять во внимание выраженную анизотропию мягкой моды в некоторых соединениях и сильное затухание фононов этой моды вблизи  $T_c$ .

## 2. АНГАРМОНИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОБОЛОЧЕК BaTiO<sub>3</sub>

Для расчетов динамики атомов в кристаллах первовскитов нами использовалась модель оболочек. В этой модели атомы состоят из оставов (ядро плюс внутренние электроны) и оболочек (внешние электроны). Оболочка связана со своим оставом определенным потенциалом взаимодействия, она может смещаться относительно остава, приводя к появлению дипольного момента. Поскольку масса электронов на 3–4 порядка меньше массы ядер, в работах [19, 20] мы считали массу оболочек нулевой. Для гармонической динамики решетки с нулевой массой оболочек уравнения движения выглядят следующим образом:

$$\begin{aligned} M_{\kappa}\omega^2 \mathbf{u}(\kappa) = & \sum_{\kappa'} (R_{\kappa\kappa'} + Z_{\kappa}C_{\kappa\kappa'}Z_{\kappa'})\mathbf{u}(\kappa') + \\ & + \sum_{\kappa'} (T_{\kappa\kappa'} + Z_{\kappa}C_{\kappa\kappa'}Y_{\kappa'})\mathbf{w}(\kappa'), \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} 0 = & \sum_{\kappa'} (T_{\kappa\kappa'} + Y_{\kappa}C_{\kappa\kappa'}Z_{\kappa'})\mathbf{u}(\kappa') + \\ & + \sum_{\kappa'} (S_{\kappa\kappa'} + Y_{\kappa}C_{\kappa\kappa'}Z_{\kappa'})\mathbf{w}(\kappa'), \end{aligned} \quad (2)$$

где  $Z_{\kappa} = X_{\kappa} + Y_{\kappa}$  — полный заряд иона,  $X_{\kappa}$  — заряд остава иона,  $Y_{\kappa}$  — заряд оболочки;  $M_{\kappa}$  — масса иона  $\kappa$ ,  $\omega$  — частота колебания,  $\mathbf{u}_{\kappa}$  — смещение остава атома  $\kappa$  от положения равновесия,  $\mathbf{w}_{\kappa}$  — относительное смещение остава и оболочки атома  $\kappa$ . Уравнение (1) описывает движение остава, а уравнение (2) — движение оболочки. Величины  $R_{\kappa\kappa'}$ ,  $S_{\kappa\kappa'}$ ,  $C_{\kappa\kappa'}$ ,  $T_{\kappa\kappa'}$  — фурье-компоненты матриц соответственно короткодействующего взаимодействия между оставами, короткодействующего взаимодействия между оболочками, кулоновского взаимодействия и взаимодействия типа остав–оболочка.

Короткодействующее взаимодействие между ионами задается в виде потенциала Букингема:

$$\phi(r) = \lambda e^{-r/\rho} - \gamma/r^6. \quad (3)$$

Этот потенциал действует между оболочками соседних ионов, т. е. он определяет  $S_{\kappa\kappa'}$ . Короткодействующее взаимодействие между оставами соседних ионов не учитывается, таким образом, компоненты  $R_{\kappa\kappa'}$  равны нулю.

Кулоновское взаимодействие учитывается между всеми оставами и оболочками, кроме взаимодействия остава и оболочки одного и того же иона. Это взаимодействие внутри ионов в наших работах [19, 20] описывалось гармоническим потенциалом вида  $\phi = kw^2/2$  ( $w$  — относительное смещение остава и оболочки). Коэффициент  $k$  характеризует жесткость иона. Взаимодействие остав–оболочка в ионе кислорода полагалось анизотропным (вследствие локального окружения иона) и в ячейке первовскита ABO<sub>3</sub> имело следующий вид:

$$\begin{aligned} \phi^O = \phi_2^{O-A} + \phi_2^{O-B} = & \\ = & \frac{1}{2}k_2^{O-A} \sum_{\beta(\beta \neq \alpha)} w_{\beta}^2 + \frac{1}{2}k_2^{O-B} w_{\alpha}^2, \end{aligned} \quad (4)$$

где  $\phi_2^{O-A}$  — часть, соответствующая смещениям оболочки в плоскости, содержащей атомы A и O;  $\phi_2^{O-B}$  — часть, соответствующая смещениям оболочки в направлении на атом B;  $w_{\alpha}$  — смещение оболочки относительно остава по координате  $\alpha$ .

**Таблица.** Коэффициенты связи оставов–оболочки в MD-модели BaTiO<sub>3</sub> с анизотропным потенциалом вида  $\frac{1}{2}k_2w^2 + \frac{1}{4!}k_4w^4$ , O<sub>||</sub> — коэффициент связи для кислорода в направлении на атом Ti, O<sub>⊥</sub> — в попечных направлениях

Атом	$k_2$ , эВ/Å <sup>2</sup>	$k_4$ , эВ/Å <sup>4</sup>
Ba	251	0
Ti	321	0
O <sub>  </sub>	24	2800
O <sub>⊥</sub>	100	0

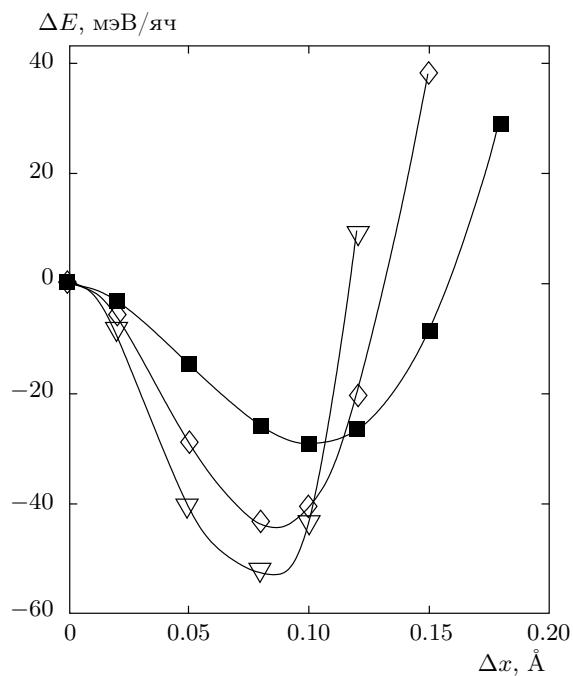
Вблизи фазового перехода крайне важен учет ангармонических эффектов в динамике решетки. Эти эффекты не рассматривались нами ранее в квазигармоническом приближении [19, 20], но были учтены в MD-модели BaTiO<sub>3</sub> в работе [21] и в настоящей работе. В работах [22–25] было показано, что затухание фононов, сегнетоэлектрическая неустойчивость и температурное поведение мягкой моды в кристалле ABO<sub>3</sub> могут быть хорошо описаны при введении в потенциал взаимодействия оставов–оболочки иона кислорода ангармонического слагаемого  $\phi_4^{O-B}$  для смещений в направлении на атом B:

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

Такое описание называется моделью нелинейной поляризуемости кислорода [23].

В нашей работе [19] изменение частоты мягкой моды с температурой в кристаллах BaTiO<sub>3</sub> и KNbO<sub>3</sub> было воспроизведено в квазигармонической модели путем введения температурной зависимости гармонического слагаемого  $\phi_2^{O-B}$  (4). На основании экспериментальной температурной зависимости частоты мягкой моды в центре зоны Бриллюэна находились значения  $k_2^{O-B}$ , обеспечивающие нужные значения частоты моды в использованной модели. Поскольку изменение температуры указанных соединений заметно влияет лишь на частоты фононов мягкой моды, варьированием параметра  $k_2^{O-B}$  моделировалось изменение температуры в кристалле.

Использование метода молекулярной динамики позволяет проводить прямой и наиболее полный учет всех ангармонических эффектов в кристалле, в том числе температурных. Этот метод был использован в настоящей работе для численного иссле-



**Рис. 2.** Сегнетоэлектрическая неустойчивость в модели BaTiO<sub>3</sub>. Изменение энергии  $\Delta E$  на ячейку при смещении атомов титана на  $\Delta x$  вдоль направлений (100) — квадраты, (110) — ромбы, (111) — треугольники

дования сегнетоэлектрического перехода в BaTiO<sub>3</sub>. В таблице показаны значения параметров связи оставов–оболочки  $k_2$  и  $k_4$  нашей MD-модели оболочек BaTiO<sub>3</sub> (5). Остальные параметры аналогичны использовавшимся в квазигармонической модели титаната бария [19, 20].

Шаг по времени в MD-моделировании равнялся 0.4 фс. Система термализовалась в течение 7000 шагов с использованием термостата Нозе–Хувера. Расчеты проводились с помощью программы DL\_POLY [26] для системы размером  $12 \times 12 \times 12$  элементарных кубических ячеек с периодическими граничными условиями и параметром ячейки 4 Å.

Для начала мы рассчитали сегнетоэлектрическую неустойчивость в BaTiO<sub>3</sub>. Оболочки ионов считались безмассовыми, их положения подстраивались на каждом шаге молекулярной динамики под мгновенные положения оставов, так чтобы минимизировать энергию системы. Затем в каждой ячейке моделируемой системы центральный атом титана смещался на одинаковый вектор и рассчитывалась энергия искаженной решетки. На рис. 2 показано изменение полной энергии системы в пересчете на ячейку (в мэВ/яч.) при одновременном смеще-

нии всех атомов титана в кубической фазе вдоль направлений (100), (110) и (111). Подобный вид потенциальной энергии и неустойчивость по отношению к коллективным смещениям ионов титана приводят к переходам в тетрагональную, орторомбическую и ромбоэдрическую фазы. Температура системы была зафиксирована на минимальном уровне в 1 К, чтобы исключить из рассмотрения вклад энергии тепловых колебаний. Таким образом полученный вид потенциальной энергии связан только с балансом короткодействующих отталкивающих и дальнодействующих кулоновских сил.

Расчеты с безмассовыми оболочками ионов требуют применения метода сопряженных градиентов для нахождения положений оболочек, обеспечивающих скомпенсированность действующих на них сил. Таким образом, на каждом шаге MD-моделирования реализуется около десяти итераций отыскания положения равновесия оболочки, это занимает значительную часть времени счета. Назначение оболочкам определенных масс позволяет рассчитывать движение последних, так же как и остовов с помощью численного интегрирования их уравнений движения. Подобный метод позволяет заметно сократить время счета [27]. Все дальнейшие MD-расчеты проводились с оболочками ненулевой массы.

### 3. РАСЧЕТ СТАТИЧЕСКИХ И ДИНАМИЧЕСКИХ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ ДЛЯ BaTiO<sub>3</sub>

На основе вычислений с помощью MD-модели был рассчитан статический структурный фактор  $S(\mathbf{q})$  для определения диффузного рассеяния рентгеновских лучей в BaTiO<sub>3</sub>. Рассеяние на ионах кислорода имеет малые амплитуды по сравнению с рассеянием на ионах титана и бария, а рассеяние на ионах бария не демонстрирует особенностей. Наибольший интерес представляет рассеяние на ионах титана. Для них  $S(\mathbf{q})$  имеет вид

$$S(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \langle e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}'} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} \rangle, \quad (6)$$

где  $\mathbf{q}$  — вектор рассеяния, а  $\mathbf{R}$  и  $\mathbf{R}'$  — положения атомов титана в решетке в фиксированный момент времени. В предположении, что среднее по ансамблю равняется среднему по времени, усреднение в формуле (6) заменяется на суммирование по конфигурациям системы в разные моменты времени. Формула однофононного приближения, использованная нами ранее для расчета рассеяния в квазигармони-

ческом приближении [19], получается из общего выражения (6) в предположении, что смещения атомов от положения равновесия малы и подчиняются гармоническому закону [28]. С помощью выражения (6) было рассчитано диффузное рассеяние рентгеновских лучей в BaTiO<sub>3</sub> как с ангармоническим слагаемым в связи оставов—оболочка в ионе кислорода, так и без него. Полученные результаты в обоих случаях демонстрируют наличие наблюдаемых линий аномального рассеяния (рис. 3).

Рассматривая положения атомов (6) в разные моменты времени ( $t$  и  $t + \tau$ ), получаем зависящую от времени парную корреляционную функцию

$$G(\mathbf{q}, \tau) = \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \langle e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}'(t)} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}(t+\tau)} \rangle. \quad (7)$$

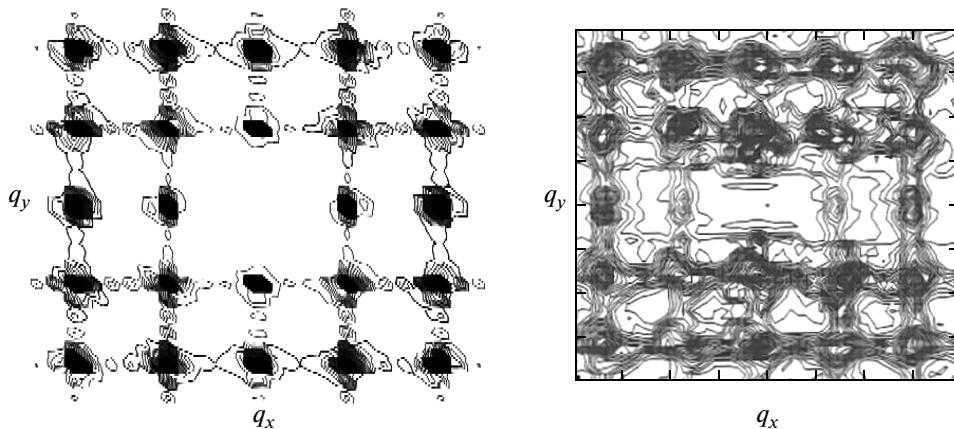
Напомним, что усреднение по ансамблю заменяется суммированием по последовательным моментам времени  $t_i = \Delta t \cdot i$ . Запишем положения атомов в (7) в виде  $\mathbf{R}(t) = \mathbf{R}_0 + \mathbf{u}(\mathbf{R}_0, t)$  и  $\mathbf{R}'(t) = \mathbf{R}'_0 + \mathbf{u}(\mathbf{R}'_0, t)$ , где  $\mathbf{R}_0$  и  $\mathbf{R}'_0$  — положения равновесия, вокруг которых колеблются атомы,  $\mathbf{u}(\mathbf{R}, t)$  и  $\mathbf{u}(\mathbf{R}', t)$  — смещения этих атомов от положений равновесия. Фурье-преобразование функции  $G(\mathbf{q}, \tau)$  приводит к динамическому структурному фактору (ДСФ):

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \sum_{\mathbf{R}_0 \mathbf{R}'_0} e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_0 - \mathbf{R}'_0)} \times \\ \times \int \frac{d\tau}{2\pi} e^{i\omega\tau} \langle e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}'_0)} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}_0, \tau)} \rangle. \quad (8)$$

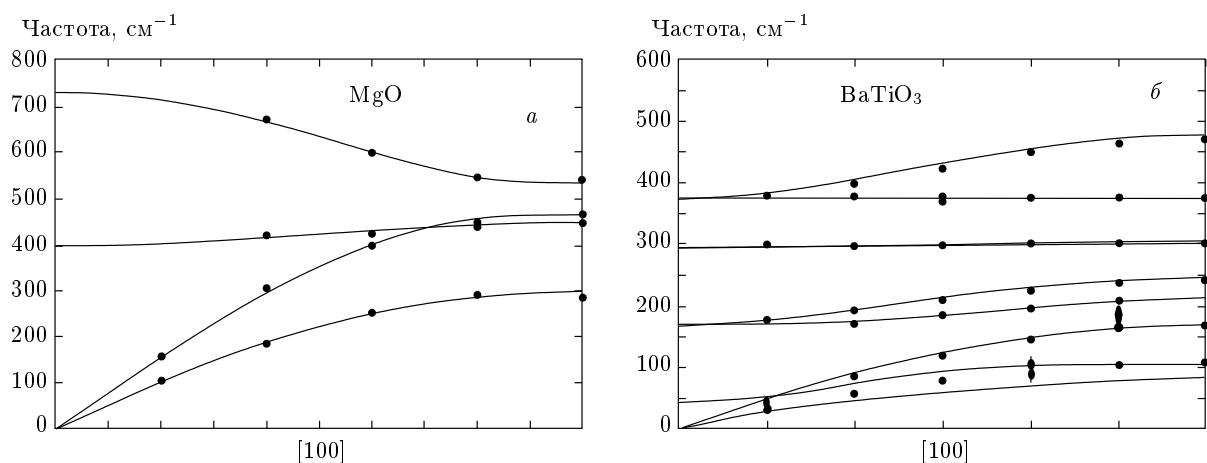
Знание динамического структурного фактора (ДСФ) дает информацию о фононах в системе. В пределе гармонического кристалла динамический структурный фактор сводится к набору дельта-функций  $\sum_i \delta(\omega - \omega_i)$  на частотах, соответствующих частотам собственных колебаний решетки. В негармоническом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

В ходе расчетов было проведено сравнение фононных частот в MD-модели, рассчитанных на основе ДСФ, с частотами, получаемыми в гармоническом приближении. Такое сравнение было выполнено для аргона, который является типичным тестовым примером в MD-моделировании, и для MgO как одного из простейших ионных кристаллов. В обоих случаях результаты полностью совпали. Наконец были сравнены фононные частоты для гармонической и MD-моделей BaTiO<sub>3</sub> (рис. 4).

В целом, согласие двух методов расчета хорошее, однако для поперечных мод в области частот



**Рис. 3.** Расчет диффузного рассеяния рентгеновских лучей с помощью MD-моделирования. На левом графике связь оставов–оболочки в ионе кислорода гармоническая и изотропная вида  $\frac{1}{2}k_2w^2$ . На правом графике связь оставов–оболочки в ионе кислорода вида  $\frac{1}{2}k_2w^2 + \frac{1}{4!}k_4w^4$



**Рис. 4.** Дисперсия фононов в соединениях MgO при  $T = 500$  К — *а*, BaTiO<sub>3</sub> при  $T = 400$  К — *б*. Линии — фононные частоты из динамики решетки, точки — из расчетов ДСФ в MD-модели

100–200  $\text{cm}^{-1}$ , особенно в середине и на границе зоны Бриллюэна, наблюдается размытие пиков динамического структурного фактора. По-видимому, это следствие взаимодействия фононов акустической и мягкой оптической мод, вызванное эффектами ангармонизма, которые не учитывались в гармонической динамике решетки. Как следствие, в этой области затруднительно выделить отдельные пики ДСФ, соответствующие определенным фононным ветвям (см. рис. 4).

С помощью уравнения (8) был рассчитан динамический структурный фактор  $S(\mathbf{q}, \omega)$  для кубической фазы BaTiO<sub>3</sub> при температуре 400 К ( $T_C = 394$  К) в трех кристаллографических направлениях (100), (110) и (111). Вычисления проводились для системы

$12 \times 12 \times 12$  элементарных ячеек с периодическими граничными условиями (рис. 5). При таком размере системы минимальная длина волнового вектора, для которого возможен расчет, составляет  $2\pi/12a$ . Графики на рис. 5 и 6 построены для волновых векторов  $(\xi 0 0)$ ,  $(\xi \xi 0)$  и  $(\xi \xi \xi)$ , где  $\xi = \pi/6a$ . Следует отметить, что при добавлении вектора обратной решетки к волновому вектору ДСФ не изменяется.

В направлениях (100) и (110) на графиках ДСФ появляется центральный пик неупругого рассеяния (рис. 5 *а, б*). В направлении (111) подобная особенность отсутствует (рис. 5 *в*), что согласуется с экспериментом. Приведенные результаты реализуются только в модели с ангармоническим слагаемым в связи оставов–оболочки для иона кислорода. При по-

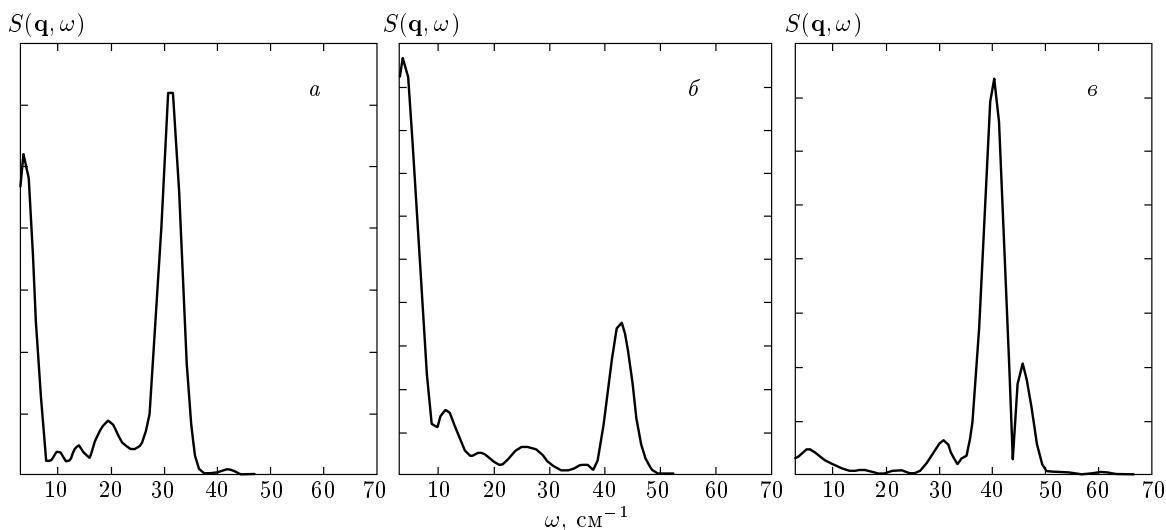


Рис. 5. Динамический структурный фактор  $\text{BaTiO}_3$  при  $T = 400$  К для трех векторов  $\mathbf{q}$ :  $a$  — вектор  $(\xi 2 1)$ ,  $b$  — вектор  $(\xi \xi 1)$ ,  $c$  — вектор  $(\xi \xi \xi)$ ; где  $\xi = 1/6$

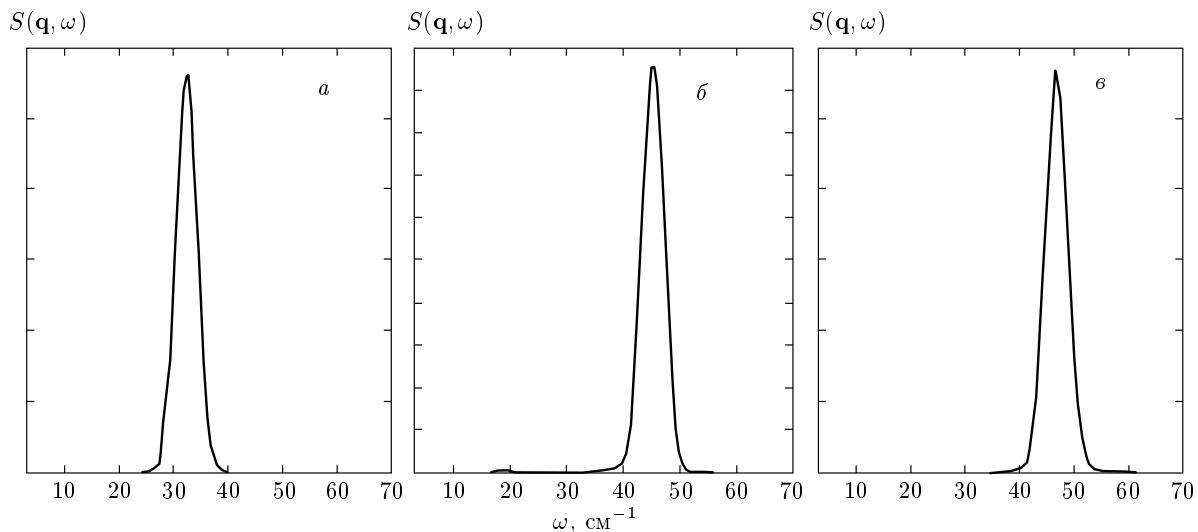


Рис. 6. Динамический структурный фактор  $\text{BaTiO}_3$  при  $T = 800$  К для трех векторов  $\mathbf{q}$ :  $a$  — вектор  $(\xi 2 1)$ ,  $b$  — вектор  $(\xi \xi 1)$ ,  $c$  — вектор  $(\xi \xi \xi)$ ; где  $\xi = 1/6$

вышении температуры центральный пик неупругого рассеяния нейтронов в перовскитах пропадает. Такое поведение хорошо воспроизводится в нашей модели. Это видно из результатов расчета ДСФ для температуры 800 К (рис. 6).

#### 4. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕРОЯТНОСТЕЙ СМЕЩЕНИЙ ИОНА Ti В $\text{BaTiO}_3$

На рис. 7 $a$  показана вычисленная по результатам MD-моделирования трехчастичная корреляционная

функция  $P_{\text{O-Ti-O}}$  в параэлектрической фазе  $\text{BaTiO}_3$  при  $T = 400$  К. Она показывает вероятность относительных смещений иона титана и двух ионов кислорода на противоположных гранях элементарной ячейки вдоль отрезка, соединяющего ионы кислорода. Распределение вдоль остальных двух координат аналогичное. Для расчета этой функции на каждом шаге молекулярной динамики в одной из элементарных ячеек рассматривались два иона кислорода на противоположных гранях и ион титана между ними. Далее находилась точка, равноудаленная от атомов кислорода, и вычислялось расстояние от нее

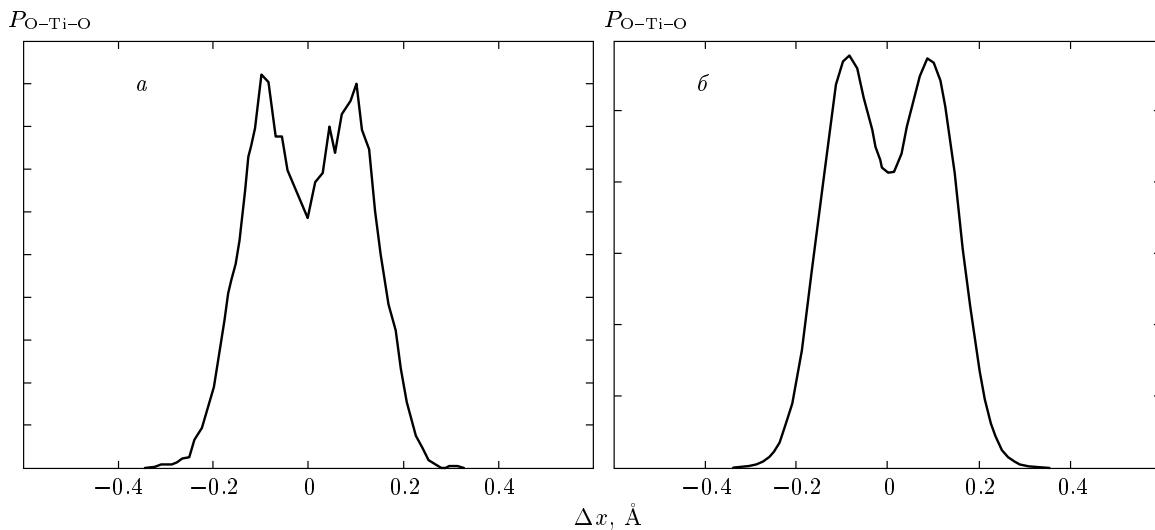


Рис. 7. Функция  $P_{\text{O}-\text{Ti}-\text{O}}$  для элементарной ячейки  $\text{BaTiO}_3$ , усредненная по времени — *а*, по времени и ячейкам — *б*;  $T = 400$  К

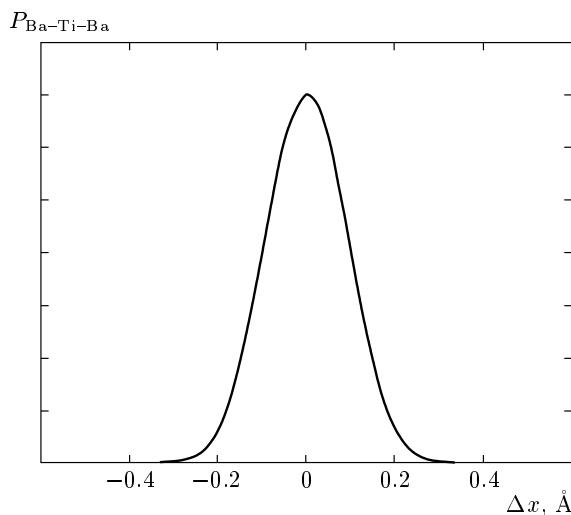


Рис. 8. Функция  $P_{\text{Ba}-\text{Ti}-\text{Ba}}$  для  $\text{BaTiO}_3$ , усредненная по ячейкам и времени;  $T = 400$  К

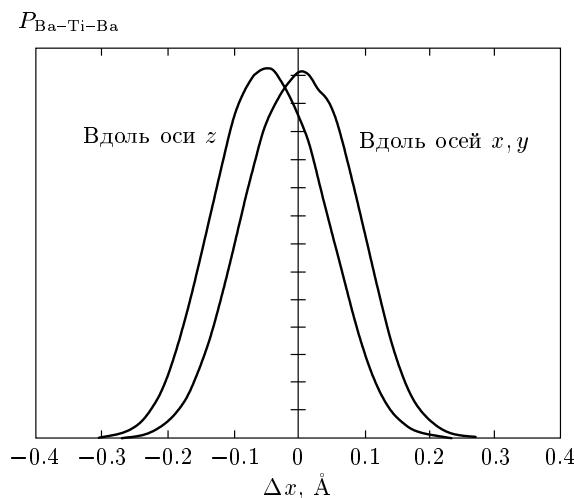
до атома титана вдоль рассматриваемой кубической оси. Функция  $P_{\text{O}-\text{Ti}-\text{O}}$  на рис. 7*а* была усреднена по времени в 60 пс, на рис. 7*б* показана та же функция, усредненная еще и по всем ячейкам (система  $7 \times 7 \times 7$  ячеек). Видно, что наибольшее количество времени ион титана находится ближе то к одному, то к другому из противоположных ионов кислорода. Об этом свидетельствуют результаты экспериментов EXAFS.

На рис. 8 приведена корреляционная функция, показывающая характерное распределение смеще-

ний иона титана по одной из координат относительно центра куба, образованного ионами бария, при температуре 400 К. 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, а совершает колебания вокруг центрального положения элементарной ячейки.

Также было проведено MD-моделирование  $\text{BaTiO}_3$  при  $T > T_C$ , когда начальная конфигурация системы задавалась так, что атомы титана в каждой элементарной ячейке были смещены на одинаковый вектор вдоль направления (111). Подобное распределение атомов соответствует восьмиузельной модели. Таким образом, в начальном положении максимум корреляционной функции  $P_{\text{Ba}-\text{Ti}-\text{Ba}}$  был смещен относительно центра ячейки по каждой из координат. В ходе моделирования система в итоге релаксировала к состоянию с пиком в центре кубической ячейки (как на рис. 8), что свидетельствует о неустойчивости положений равновесия, соответствующих восьмиузельной модели.

Затем было проведено моделирование при температуре  $T = 380$  К (ниже фазового перехода). Начальная конфигурация системы задавалась с расположенным в центре кубической ячейки ионами титана. Эволюция системы приводит к тому, что положения равновесия атомов титана в элементарных ячейках смещаются из центра вдоль одной из осей



**Рис. 9.** Функция  $P_{\text{Ba}-\text{Ti}-\text{Ba}}$  для  $\text{BaTiO}_3$  вдоль осей  $z$  и  $x, y$ . Вид корреляционной функции свидетельствует о том, что атом титана сместился из центрального положения вдоль оси  $z$ ;  $T = 380$  К

( $z$ ), приводя к фазовому переходу в тетрагональную фазу и соответствующему смещению максимума корреляционной функции  $P_{\text{Ba}-\text{Ti}-\text{Ba}}$  вдоль оси  $z$ , показанному на рис. 9. Вдоль осей  $x$  и  $y$  вид функции остается прежним. Если при этой же температуре проводить моделирование системы с изначально смещенными вдоль направления (111) ионами титана, то результат окажется аналогичным.

Изображенный на рис. 7 и 8 вид функций  $P_{\text{O}-\text{Ti}-\text{O}}$  и  $P_{\text{Ba}-\text{Ti}-\text{Ba}}$  в титанате бария может быть объяснен как результат квазиодномерных колебаний ионов кислорода в направлении на центральный ион титана в составе мягкой моды. Если рассматривать простейший одномерный гармонический осциллятор, то плотность вероятности отклонения осциллятора достигает максимума в точках поворота и минимальна для нулевого смещения. Это же верно и для квантового гармонического осциллятора при больших квантовых числах  $n$ , где плотность вероятности определяется квадратом модуля волновой функции. В трехмерном осцилляторе из-за суммирования по шаровому слою плотность вероятности максимальна в центре и спадает к краям.

В первоскитах, вследствие локального окружения, ионы кислорода совершают колебания преимущественно вдоль направления на центральные атомы титана, так как в других направлениях потенциальная яма более крутая. Это и приводит в итоге к «квазиодномерным» колебаниям цепочек  $\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-\dots$ , чем и объясняется характерный вид распределения на рис. 7.

На рис. 10 показана траектория оболочки иона кислорода (центра заряда оболочки) в  $\text{BaTiO}_3$ . Слева показана траектория в плоскости с ионом титана, справа — в плоскости грани кубической ячейки, содержащей кислород и ионы бария. Видно, что смещения происходят, в основном, вдоль линии, соединяющей ион кислорода с ионом титана. Это еще одна наглядная иллюстрация наличия «квазиодномерных» колебаний ионов кислорода.

На рис. 11а показана вероятность смещений иона титана относительно ионов кислорода  $P_{\text{O}-\text{Ti}-\text{O}}$  при понижении температуры до 100 К. Видно, что в результате «вымерзания» мягкой моды атом титана и один из атомов кислорода остаются смещенными друг относительно друга. На рис. 11б показан вид функции  $P_{\text{O}-\text{Ti}-\text{O}}$  при повышении температуры до 800 К (намного выше фазового сегнетоэлектрического перехода).

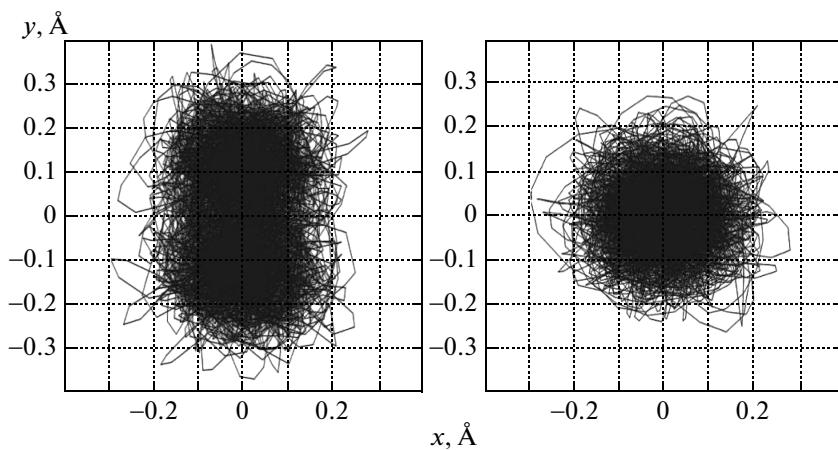
## 5. ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ $\text{BaTiO}_3$

С помощью развитой MD-модели были проведены расчеты поляризации элементарной ячейки титаната бария в кубической фазе. Значение поляризации рассчитывалось по формуле

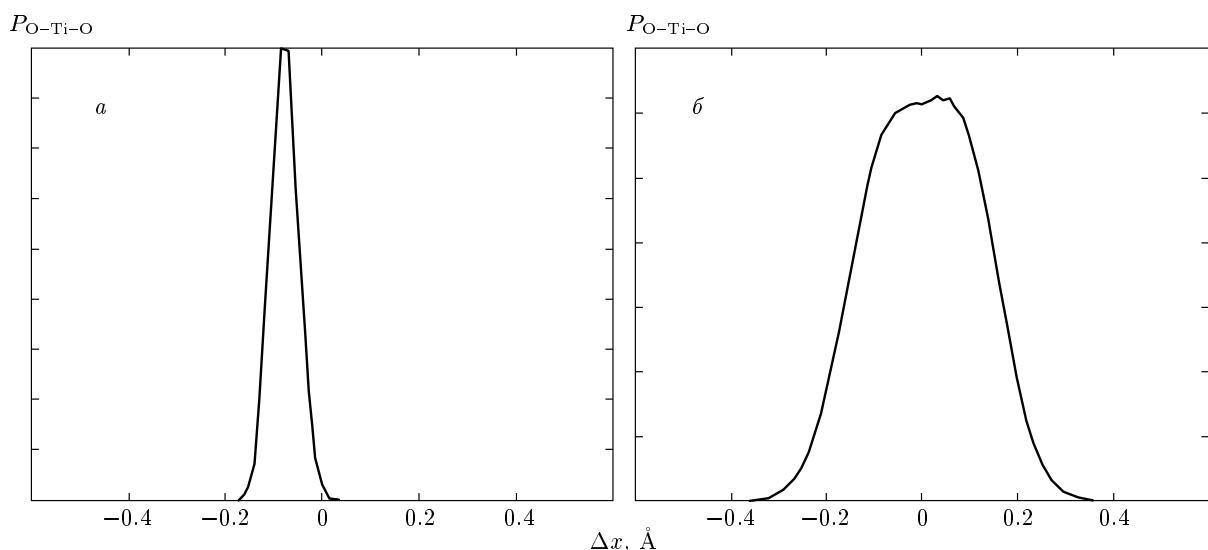
$$p(t) = \sum_i X_i z_i + \sum_i Y_i \tilde{z}_i, \quad (9)$$

где суммирование идет по атомам элементарной ячейки,  $X_i$  — заряд остова,  $Y_i$  — заряд оболочки,  $z_i$  — координата остова,  $\tilde{z}_i$  — координата оболочки.

На рис. 12 изображена вероятность распределения поляризации в элементарной ячейке  $\text{BaTiO}_3$  при  $T = 400$  К вдоль одной из координат. Функция распределения поляризации усреднялась по всему времени счета. На рис. 13 показан отдельно вклад атомов бария, находящихся в вершинах куба (слева), и октаэдра из атомов кислорода и атома титана (справа) (рис. 12 — суммарный вклад). Как видно, поляризация подрешетки ионов бария флукутирует в районе нуля. Распределение вероятности поляризации подрешетки из ионов кислорода и титана имеет максимумы при ненулевых значениях. Таким образом, вклад в поляризацию ячейки дают ионы  $\text{O}$  и  $\text{Ti}$ . На рис. 14 показана зависимость от времени двух компонент поляризации ( $p_x$  и  $p_y$ ) ячейки титаната бария в кубической фазе. Аналогичная картина получается, если рассматривать третью компоненту  $p_z$ . Видно, что большую часть времени поляризация ячейки осциллирует вокруг центров, расположенных на диагоналях кубической ячейки.



**Рис. 10.** Траектории оболочки иона кислорода в  $\text{BaTiO}_3$  при  $T = 400$  К. Слева — траектория в плоскости, содержащей атом титана в центре ячейки. Справа — траектория в плоскости, содержащей атомы бария на этой же грани элементарной ячейки



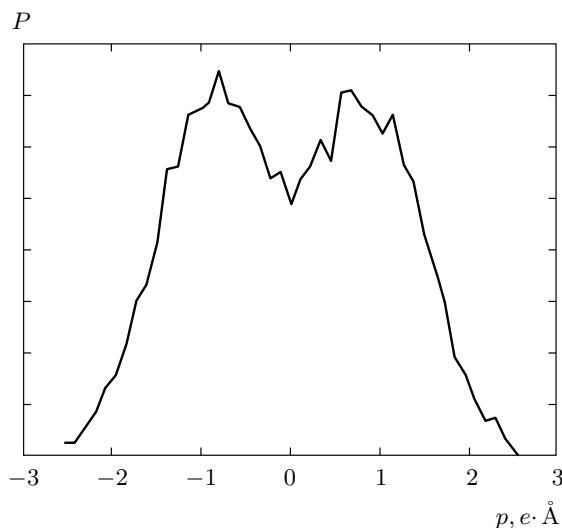
**Рис. 11.** Функция  $P_{\text{O}-\text{Ti}-\text{O}}$  для одной ячейки  $\text{BaTiO}_3$  при  $T = 100$  К (а) и  $T = 800$  К (б)

## 6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работах [29–35] распределение относительных смещений ионов и поляризации в ячейке перовскита, имеющее два максимума, как на рис. 7 и 12, считалось доказательством реализации восьмивузельной модели с фазовым переходом типа порядок–беспорядок. Утверждалось, что подобный вид распределения — следствие динамики атома В в ячейке  $\text{ABO}_3$ , который совершает колебания вокруг одного из восьми положений равновесия в вершинах

куба с длиной стороны  $c$ , а также может «перепрыгивать» между этими минимумами. Поскольку в этой модели большую часть времени атом В проводит около одного из восьми положений равновесия, вероятность нахождения атома вдоль кубической оси (001) имеет два максимума в точках  $-c/2$  и  $c/2$ .

В работе [32] для элементарной ячейки  $\text{KNbO}_3$  была получена зависимость от времени компонент поляризации  $p_x$  и  $p_y$ , схожая с распределением на рис. 14. Отмеченные осцилляции поляризации вокруг восьми центров, расположенных на диагоналях (111), объяснялись в работе [32] колебаниями ионов



**Рис. 12.** Распределение вероятности поляризации в элементарной ячейке  $\text{BaTiO}_3$ ;  $T = 400 \text{ K}$

Nb около восьми минимумов потенциальной энергии в модели типа порядок–беспорядок.

В действительности, как было показано в предыдущих разделах для случая  $\text{BaTiO}_3$ , указанные результаты — проявление анизотропии мягкой моды и «квазиодномерных» колебаний цепочек O—Ti—O—... в составе этой моды. Атом титана совершает колебания вокруг центра кубической ячейки. Амплитуда колебаний ионов кислорода в направлении на ближайший ион титана заметно больше, чем в других направлениях. Это приводит к характерному виду распределения относительных смещений ионов и поляризации элементарной ячейки. Наличие максимумов описанных распределений вне центра ячейки связано не со смещением положения равновесия иона титана, а с особенностями квазиодномерных колебаний иона кислорода. Это приводит к тому, что большую часть времени ион кислорода смещен к одному из двух соседних ионов титана, делая ячейку  $\text{BaTiO}_3$  поляризованной по диагонали (если просуммировать вклад по трем осям типа (001)). Этим также объясняется, почему результаты экспериментов EXAFS показывают, что среднее расстояние между ионами Ti и O меньше половины параметра ячейки.

Результаты экспериментов ЯМР, свидетельствующие о характерном возмущении тензора градиента электрического поля на ионе титана, также можно объяснить особенностями квазиодномерного движения окружающих ионов кислорода.

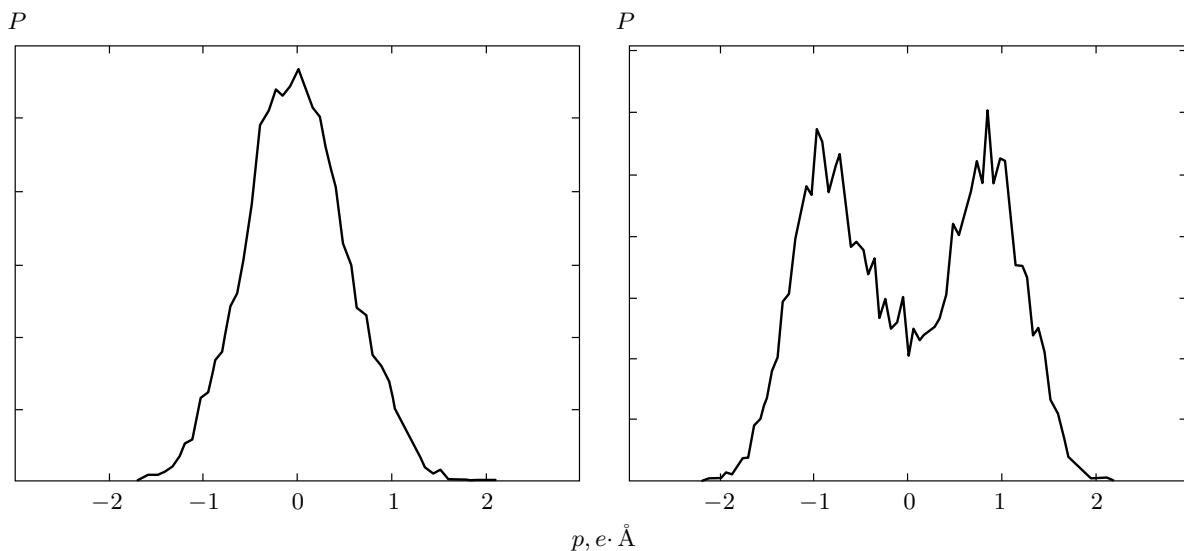
## 7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для молекулярно-динамических расчетов  $\text{BaTiO}_3$  была развита модифицированная модель оболочек, учитывающая эффекты ангармонизма. Развитая модель позволяет воспроизвести появление сегнетоэлектрической неустойчивости в кристалле, являющейся предпосылкой сегнетоэлектрического перехода. Наличие такой неустойчивости — показатель адекватности модели, того, что в ней верно учитывается баланс кулоновских и короткодействующих сил.

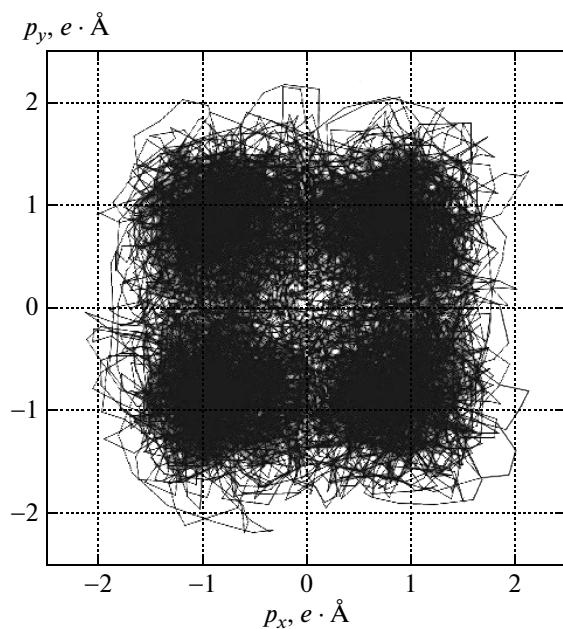
Продемонстрировано, что введение ангармонизма в связь остов–оболочка в ионе кислорода приводит к появлению центрального пика неупругого рассеяния. Его общий вид, анизотропия и температурное поведение, вычисленные в MD-модели, показывают хорошее согласие с экспериментом. Учет эффектов ангармонизма не меняет основных результатов, полученных в гармонической модели, указывающих на сильную анизотропию мягкой моды в  $\text{BaTiO}_3$ . Такая анизотропия, в частности, приводит к характерному виду диффузного рассеяния в титанате бария и ниобате калия, наблюдаемому в эксперименте.

На основе данных о траекториях атомов из расчетов в молекулярной динамике продемонстрировано, что центральный атом титана совершает колебания вокруг центра кубической ячейки, где и находится минимум потенциальной энергии. Анизотропия мягкой моды обусловливается в основном смещениями ионов кислорода, которые наиболее выражены в направлении на атом титана, и менее сильно в других направлениях. Квазиодномерность относительных колебаний ионов кислорода и титана приводит к тому, что большую часть времени расстояние между ионом титана и одним из ближайших ионов кислорода оказывается меньше, чем половина параметра ячейки, что, в свою очередь, зачастую ошибочно трактуется как статическое смещение из центра иона титана.

В нашей молекулярно-динамической модели  $\text{BaTiO}_3$  не накладывалось никаких ограничений на движение атомов. Динамика системы полностью определялась потенциалами взаимодействия, подобранными так, чтобы воспроизводить рассчитанные *ab initio* 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 ре-



**Рис. 13.** Распределение поляризации элементарной ячейки  $\text{BaTiO}_3$  при  $T = 400$  К. Слева — вклад от атомов Ba. Справа — вклад от атомов O и Ti



**Рис. 14.** Зависимость от времени двух компонент поляризации ( $p_x$  и  $p_y$ ) ячейки титаната бария в кубической фазе при  $T = 400$  К. При рассмотрении третьей компоненты  $p_z$  картина получается аналогичной

штаке рассматриваемого соединения. Если даже предположить, что в элементарной ячейке  $\text{ABO}_3$  реализуется восьмиузельная модель перехода типа порядок–беспорядок, то 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.

Отметим, что никаких признаков наличия перехода порядок–беспорядок в соединениях типа  $\text{BaTiO}_3$  в развитой модели не наблюдается. Все перечисленные выше явления, ошибочно трактуемые как свидетельство перехода типа порядок–беспорядок, хорошо и естественно объясняются переходом типа смещения.

Авторы выражают искреннюю благодарность Ю. А. Успенскому и М. В. Магницкой за полезные обсуждения и помощь в работе. Работа выполнена частично в рамках программ Президиума и ОФН РАН, Министерства образования и науки РФ, а также РФФИ (гранты №№ 10-02-00694, 11-02-00615). Расчеты проводились на вычислительных ресурсах Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.

## ЛИТЕРАТУРА

1. R. Comes, M. Lambert, and A. Guinier, Sol. St. Comm. **6**, 715 (1968).

2. R. Comes, M. Lambert, and A. Guinier, *Acta Cryst. A* **26**, 244 (1970).
3. J. D. Axe, *Phys. Rev.* **157**, 429 (1967).
4. Y. Yamada and G. Shirane, *Phys. Rev.* **177**, 2 (1969).
5. G. Shirane, J. D. Axe, J. Harada et al., *Phys. Rev. B* **2**, 155 (1970).
6. J. Harada, J. D. Axe, and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **4**, 155 (1971).
7. B. Jannot, C. Escribe-Filippini, and J. Bouillot, *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* **17**, 1329 (1984).
8. B. Ravel, E. A. Stern, R. I. Vedrinsky et al., *Ferroelectrics* **206–207**, 407 (1998).
9. M. I. Bell, K. H. Kim, and W. T. Elam, *Ferroelectrics* **120**, 103 (1991).
10. N. Sicron, B. Ravel, Y. Yacoby et al., *Phys. Rev. B* **50**, 13168 (1994).
11. B. Zalar, V. V. Lagute, and R. Blinc, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 037601 (2003).
12. B. D. Chapman, E. A. Stern, S.-W. Han et al., *Phys. Rev. B* **71**, 020102(R) (2005).
13. О. Е. Квятковский, *ФТТ* **43**, 1345 (2001).
14. A. Huller, *Z. phys.* **220**, 145 (1969).
15. A. Huller, *Sol. St. Comm.* **7**, 589 (1969).
16. B. E. Warren, *X-Ray Diffraction*, Dover, New York (1969).
17. N. Takesue, M. Maglione, and H. Chen, *Phys. Rev. B* **51**, 6696 (1995).
18. M. Holma, N. Takesue, and H. Chen, *Ferroelectrics* **164**, 237 (1995).
19. Е. Г. Максимов, Н. Л. Мацко, *ЖЭТФ* **135**, 1 (2009).
20. Е. Г. Максимов, Н. Л. Матско, С. В. Эберт et al., *Ferroelectrics* **354**, 19 (2007).
21. Н. Л. Мацко, Е. Г. Максимов, С. В. Лепешкин, Кр. сообш. физ. **3**, 35 (2011).
22. H. Bilz, G. Benedek, and A. Bussman-Holder, *Phys. Rev. B* **35**, 4840 (1987).
23. D. Khatib, R. Migoni, G. E. Kugel et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 9811 (1989).
24. G. E. Kugel and M. D. Fontana, *Phys. Rev. B* **35**, 813 (1987).
25. R. Migoni and H. Bilz, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 1155 (1976).
26. W. Smith and I. T. Todorov, *The DL\_POLY\_3.0 User Manual* (United Kingdom: Daresbury Laboratory, 2006); [http://www ccp5.ac.uk//DL\\_POLY/](http://www ccp5.ac.uk//DL_POLY/).
27. P. J. Mitchell and D. Fincham, *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 1031 (1993).
28. Н. Ашкрофт, Н. Мермин, *Физика твердого тела*, Мир, Москва (1979).
29. S. Tinte, M. G. Stachiotti, M. Sepliarsky, R. L. Migoni, and C. O. Rodrigues, *Ferroelectrics* **237**, 41 (2000).
30. M. Sepliarsky, S. R. Phillpot, M. G. Stachiotti, and R. L. Migoni, *J. Appl. Phys.* **91**, 5 (2002).
31. S. R. Phillpot, M. Sepliarsky, M. G. Stachiotti, R. L. Migoni, and S. K. Streiffer, *J. Mater. Sci.* **40**, 3213 (2005).
32. M. G. Stachiotti, M. Sepliarsky, R. L. Migoni et al., in *First-Principles Calculations for Ferroelectrics*, ed. by R. E. Cohen, AIP Conf. Proc. No. 436, AIP, Woodbury (1998) p. 274.
33. M. Sepliarsky, R. L. Migoni, and M. G. Stachiotti, *Comp. Mater. Sci.* **10**, 51 (1998).
34. M. Stachiotti, A. Dobry, R. Migoni, and A. Bussmann-Holder, *Phys. Rev. B* **47**, 5 (1993).
35. M. Sepliarsky, M. G. Stachiotti, and R. L. Migoni, *Phys. Rev. B* **56**, 2 (1997).