

Сегнетоэлектрический фазовый переход в орторомбическом CdTiO_3 : расчеты из первых принципов

© А.И. Лебедев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

E-mail: swan@scon155.phys.msu.su

(Поступила в Редакцию 4 июля 2008 г.)

Из первых принципов методом функционала плотности рассчитаны параметры кристаллической структуры и фононный спектр орторомбического титаната кадмия с пространственной группой $Pbnm$ и двух возможных сегнетоэлектрически искаженных фаз ($Pbn2_1$, $Pb2_1m$) на его основе. Найденные структурные параметры и частоты мод, активных в спектрах комбинационного рассеяния и ИК-отражения, хорошо согласуются с экспериментальными данными для фазы $Pbnm$. Разложение полной энергии кристалла в ряд по степеням двух параметров порядка показывает, что основному состоянию системы отвечает структура $Pbn2_1$, фазовый переход в которую из фазы $Pbnm$ должен быть второго рода, без участия промежуточных фаз. Сильное расхождение расчетных и экспериментально наблюдаемых искажений решетки и величин спонтанной поляризации в полярной фазе объясняется проявлением квантовых флуктуаций, существованием двойников и конкурирующих длиннопериодных структур.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 08-02-01436).

PACS: 61.50.Ah, 63.20.D-, 77.84.Dy

1. Введение

Расчеты фононных спектров десяти титанатов ATiO_3 ($A = \text{Ca, Sr, Ba, Ra, Cd, Zn, Mg, Ge, Sn, Pb}$) со структурой перовскита, проведенные в работе [1], обнаружили в орторомбических фазах CdTiO_3 , ZnTiO_3 и MgTiO_3 с пространственной группой (пр. гр.) $Pbnm$ неустойчивость сегнетоэлектрического типа, которая проявляется в фононных спектрах указанных кристаллов как одна или две неустойчивые моды в точке Γ симметрии B_{1u} и B_{2u} . В настоящей работе рассмотрены характеристики этих мод, а результаты расчетов из первых принципов параметров кристаллической структуры, фононного спектра и спонтанной поляризации для исходной орторомбической фазы CdTiO_3 (пр. гр. $Pbnm$) и ее сегнетоэлектрически искаженных орторомбических модификаций (пр. гр. $Pbn2_1$, $Pb2_1m$) сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными.

Сегнетоэлектрический фазовый переход (ФП) в титанате кадмия был обнаружен Смоленским еще в 1950 г. [2]. С тех пор этот ФП изучался с помощью диэлектрических [3–6] и рентгеновских [3,4,7] методов, путем исследования спектров комбинационного рассеяния света (КРС) [3,8], спектров отражения в ИК- и субмиллиметровой области спектра [9] и измерений пирозлектрического тока [4]. Особенности фазового перехода в CdTiO_3 являются малость искажений решетки, а также значительный разброс данных для температуры ФП (50–82 К) и величины спонтанной поляризации (0.002–0.009 C/m^2). Противоречивыми оказываются даже данные о структуре низкосимметричной фазы. Так, согласно исследованиям диэлектрических свойств, полярным является направление оси $2_1/m$ [6], в то время как структурные исследования, проведенные с использо-

ванием синхротронного излучения, указывают на полярное искажение структуры в направлении оси $2_1/n$ [7]. Анализ температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и интенсивности линий комбинационного рассеяния в сегнетофазе позволил авторам [5,8,9] высказать предположение о том, что при охлаждении титаната кадмия в нем около 50 К происходит еще один ФП со сменой направления поляризации.

Работа [10] является единственной публикацией, в которой CdTiO_3 изучался с помощью расчетов из первых принципов. Авторы этой работы вычисляли градиент электрического поля на атомах кадмия для разных предложенных в литературе наборов атомных координат в структурах $Pbnm$ и $Pbn2_1$ и при релаксации последней структуры обнаружили, что она переходит в более устойчивую неполярную структуру $Pbnm$.

Противоречивость имеющихся в литературе экспериментальных данных для титаната кадмия делает целесообразным обращение к расчетам из первых принципов для выяснения причин и разрешения этих противоречий.

2. Техника расчетов

Расчеты проводились методом функционала плотности с использованием псевдопотенциалов и разложения волновых функций по плоским волнам, которые реализованы в программе ABINIT [11]. Обменно-корреляционное взаимодействие описывалось в приближении локальной плотности (LDA) по схеме [12]. В качестве псевдопотенциалов использовались оптимизированные сепарабельные нелокальные псевдопотенциалы [13], построенные с помощью программы OPIUM, в которые для улучшения „переносимости“ добавлялся локальный

потенциал в соответствии с работой [14]. Параметры, использованные при построении псевдопотенциалов, результаты тестирования псевдопотенциалов и другие подробности расчетов приведены в [1].

3. Результаты расчетов

3.1. Фононный спектр в фазе $Pbnm$. Расчетные частоты наиболее „мягких“ фононов в точке Г, с которыми может быть связана сегнетоэлектрическая неустойчивость в орторомбических кристаллах CaTiO_3 , CdTiO_3 , ZnTiO_3 и MgTiO_3 с пр. гр. $Pbnm$ и в тетрагональном SrTiO_3 с пр. гр. $I4/mcm$, представлены в табл. 1. В то время как в CaTiO_3 и SrTiO_3 все фононы оказываются устойчивыми (что соответствует эксперименту), в трех остальных титанатах возникает одна или две неустойчивые моды (частоты неустойчивых фононов являются мнимыми). Наиболее сильная неустойчивость в этих кристаллах определяется фононом симметрии B_{1u} , с которым может быть связан ФП $Pbnm \rightarrow Pbn2_1$, а в CdTiO_3 и ZnTiO_3 также неустойчивым оказывается фонон симметрии B_{2u} , с которым может быть связан ФП $Pbnm \rightarrow Pb2_1m$. Поскольку среди трех обсуждаемых кристаллов структуру $Pbnm$ удается получить только у CdTiO_3 (ZnTiO_3 и MgTiO_3 обычно кристаллизуются в структуре ильменита), далее мы будем подробно рассматривать только свойства титаната кадмия.

В табл. 2 проведено сравнение расчетных параметров решетки и равновесных координат атомов в орторомбическом CdTiO_3 с пр. гр. $Pbnm$ с имеющимися экспериментальными данными. Видно, что результаты расчетов неплохо согласуются с экспериментом, причем для экспериментальных данных, полученных при более низкой температуре, согласие лучше. Небольшое систематическое занижение расчетных параметров решетки является характерной особенностью использованного приближения LDA.

Колебательный спектр кристалла с пр. гр. $Pbnm$ состоит из 60 мод, среди которых имеются 24 моды с симметрией A_g , B_{1g} , B_{2g} и B_{3g} , активные в спектрах КРС, и 25 оптических мод с симметрией B_{1u} , B_{2u} и B_{3u} , которые активны в спектрах ИК-отражения; восемь оптических мод симметрии A_u и три акустические моды в указанных выше спектрах не активны.

Расчетные частоты мод, активных в спектрах ИК-отражения и КРС, сопоставляются с имеющимися экспериментальными данными [3,8,9] в табл. 3. Для мод, активных в КРС, наблюдается хорошее согласие расчетов с результатами измерений, проведенных на керамических образцах [3] и монокристаллах [8]; типичное относительное расхождение частот составляет 3%. Сравнение частот мод, найденных из поляризованных спектров КРС [8], с результатами настоящих расчетов показывает, что наблюдавшиеся при 303 и 392 cm^{-1} пики в поляризации yy (в установке кристалла, принятой в [8]), по-видимому, были ошибочно приписаны модам B_{1g} (в нашей установке кристалла); положение этих пиков

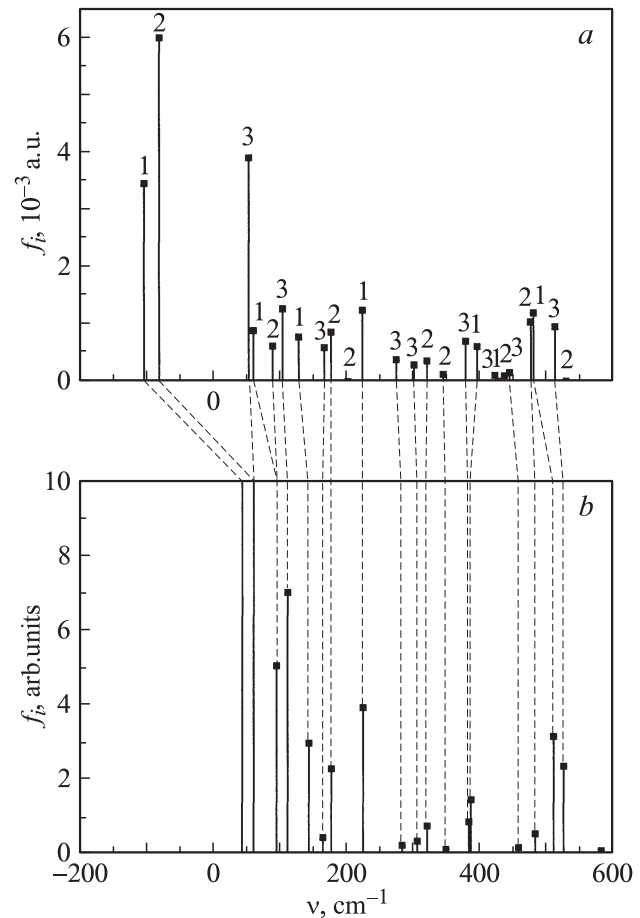


Рис. 1. Сопоставление расчетных частот и сил осцилляторов ИК-активных мод для титаната кадмия с пр. гр. $Pbnm$ (а) с характеристиками, найденными из анализа спектров ИК-отражения (б). Цифры около точек указывают симметрию моды (B_{1u} , B_{2u} , B_{3u}).

близко к положениям пиков мод A_g , которые также должны наблюдаться в указанной поляризации. Экспериментально найденный в поляризации yz пик 307 cm^{-1} , приписываемый моде B_{2g} или B_{3g} , по-видимому, в действительности является „бликом“ моды A_g .

Сравнение расчетных частот мод с результатами, полученными из анализа спектров ИК-отражения [9], оказалось более сложной задачей. Прямое сопоставление полученных из эксперимента частот с расчетными частотами для указанной в работе [9] симметрии мод обнаружало их существенное расхождение. Для надежной идентификации экспериментально наблюдаемых мод для каждой расчетной моды была дополнительно найдена ее сила осциллятора f_i (которая характеризует вклад этой моды в комплексную диэлектрическую проницаемость) и предположено, что симметрия наблюдаемых мод идентифицирована в [9] неверно. Последнее может быть связано с тем, что для кристаллов CdTiO_3 характерна высокая плотность двойников [8,15,16], и в измерениях на кристаллах большой площади это безусловно может проявиться.

Таблица 1. Расчетные частоты (см⁻¹) наиболее мягких сегнетоэлектрических мод в кристаллах четырех титанатов с орторомбической структурой *Pbnt* и в тетрагональном титанате стронция

Мода	SrTiO ₃	CaTiO ₃	CdTiO ₃	ZnTiO ₃	MgTiO ₃
<i>A</i> _{2u}	55	—	—	—	—
<i>E</i> _u	39	—	—	—	—
<i>B</i> _{3u}	—	82	54	73	115
<i>B</i> _{2u}	—	97	81 <i>i</i>	54 <i>i</i>	81
<i>B</i> _{1u}	—	82	104 <i>i</i>	103 <i>i</i>	133 <i>i</i>
Γ ₁₅	68 <i>i</i>	165 <i>i</i>	187 <i>i</i>	240 <i>i</i>	260 <i>i</i>

Примечание. В нижней строке — частоты неустойчивых ТО-фононов в точке Γ зоны Бриллюэна в кубической фазе [1].

Таблица 2. Параметры решетки *a, b, c* (Å) и координаты атомов в кристалле CdTiO₃ с пр. гр. *Pbnt*.

Параметр	Настоящая работа	Эксперимент	
		[15]	[7]*
<i>a</i>	5.2427	5.3053	5.284
<i>b</i>	5.3815	5.4215	5.403
<i>c</i>	7.5744	7.6176	7.590
Cd _x	-0.01017	-0.00847	-0.00891
Cd _y	+0.04637	+0.03873	+0.03997
Cd _z	+0.25000	+0.25000	+0.25000
Ti _x	+0.00000	+0.00000	+0.00000
Ti _y	+0.50000	+0.50000	+0.50000
Ti _z	+0.00000	+0.00000	+0.00000
O1 _x	+0.10130	+0.0902	+0.0918
O1 _y	+0.46252	+0.4722	+0.4714
O1 _z	+0.25000	+0.25000	+0.2500
O2 _x	+0.69348	+0.7008	+0.70083
O2 _y	+0.30304	+0.2969	+0.29660
O2 _z	+0.05341	+0.0472	+0.04783

* При *T* = 150 К.

Таблица 3. Частоты оптических мод *ν_i*, активных в спектрах КРС и ИК-отражения, и сила осциллятора *f_i* ИК-активных мод для кристалла CdTiO₃ с пр. гр. *Pbnt*.

Мода	<i>ν_i</i> , см ⁻¹			Мода	<i>f_i</i> · 10 ³ , а.е.	<i>ν_i</i> , см ⁻¹	
	Настоящая работа	Эксперимент				Настоящая работа	Эксперимент [9]
		[3]	[8]				
<i>A_g</i>	96	95	99	<i>B_{3u}</i>	3.87	54	61?
	128	123	125		1.27	104	111
	195	190	194		0.60	167	165
	295	295	299		0.38	275	284
	414	390	390		0.30	302	306
	449	461	465		0.71	379	383
	512	—	496		0.13	423	—
	140	135,141	144		0.17	445	458
	211	—	—		0.96	513	525
	353	342	346		<i>B_{2u}</i>	5.98	81 <i>i</i>
486	—	479*	0.62	90		111**	
683	—	—	0.86	177		177	
117	—	114	0.01	202		—	
280	—	307?	0.37	321		321	
445	—	459*	0.14	345		349	
488	—	509*	0.12	437		—	
764	—	—	1.04	476		483	
111	110	115	0.02	530		525	
142	141	141	<i>B_{1u}</i>	3.42		104 <i>i</i>	44**
205	—	—		0.89	60	96**	
356	—	—		0.78	128	143**	
448	—	—		1.24	224	225	
492	—	504		0.62	396	387	
738	—	—		0.02	428	—	
—	—	—		1.19	481	511	

* Компоненты широкой слабоструктурированной линии.
 ** Сильное отклонение от расчетов связано с ангармонизмом.

Сопоставление расчетных частот и сил осцилляторов для титаната кадмия с пр. гр. $Pbnm$ с результатами исследований спектров ИК-отражения [9] проведено на рис. 1. Если допустить, что моды, идентифицированные в этой работе как B_{3u} для установки кристалла $Pnma$, соответствует модам B_{1u} в нашей установке $Pbnm$, а моды B_{1u} в [9] отвечают модам B_{2u} и B_{3u} в нашей установке, то соответствие расчетов эксперименту установится более приемлемым (рис. 1 и табл. 3). Сильный сдвиг частот трех наиболее мягких мод симметрии B_{1u} и двух наиболее мягких мод симметрии B_{2u} относительно расчетных значений связан с проявлением ангармонизма. Моды с расчетными частотами 54 и 104 cm^{-1} в эксперименте, по-видимому, неразличимы на фоне других мод, а четыре моды с наименьшими силами осциллятора в спектрах вообще не обнаруживаются.

3.2. Искажения решетки при сегнетоэлектрических фазовых переходах. Показав, что используемая в настоящей работе техника расчетов из первых принципов неплохо описывает свойства орторомбического CdTiO_3 с пр. гр. $Pbnm$, рассмотрим теперь свойства сегнетоэлектрически искаженных фаз титаната кадмия. Равновесные координаты атомов в искаженных фазах находились путем релаксации сил Геллмана–Фейнмана в структурах, полученных из исходной неполярной фазы $Pbnm$ путем внесения в нее возмущения симметрии B_{1u} (для фазы $Pbn2_1$) или B_{2u} (для фазы $Pb2_1m$). Структура неполярной фазы $Pbnm$ и характер смещения атомов при ее искажении с переходом в низкосимметричные фазы показаны на рис. 2. При переходе решетки в фазу $Pb2_1m$ наблюдается противофазное смещение атомов титана и кислорода в направлении оси y , а атомы кадмия остаются практически на месте. При искажении решетки с переходом в фазу $Pbn2_1$ оба атома металла немного сдвигаются в направлении оси z (примерно на равное расстояние), причем смещения атомов титана и кислорода наряду с z -компонентой содержат весьма значительную y -компоненту.

Переход в полярные фазы приводит к появлению двух неэквивалентных наборов атомов кислорода $O2$, обозначенных в табл. 4 буквами a и b , а исчезновение плоскости n при переходе в фазу $Pb2_1m$ — к появлению двух неэквивалентных атомов кадмия ($Cd1$ и $Cd2$).

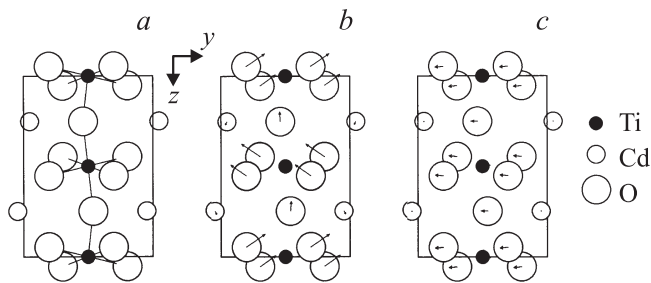


Рис. 2. Проекция структуры орторомбической фазы CdTiO_3 с пр. гр. $Pbnm$ на плоскость bc (a) и характер смещения атомов при ее сегнетоэлектрическом искажении с переходом в фазы $Pbn2_1$ (b) и $Pb2_1m$ (c).

Таблица 4. Параметры решетки a, b, c (Å) и координаты атомов в сегнетоэлектрически искаженных фазах $Pbn2_1$ и $Pb2_1m$ титаната кадмия

Параметр	$Pbn2_1$		$Pb2_1m$	
	Настоящая работа	Эксперимент [4]*	Настоящая работа	Эксперимент [7]
a	5.2392	5.2946	5.2498	5.281
b	5.3777	5.4151	5.3870	5.403
c	7.6192	7.6029	7.5699	7.583
$Cd1_x$	-0.01101	-0.0083	-0.01400	-0.01106
$Cd1_y$	+0.04425	+0.0407	+0.04583	+0.04076
$Cd1_z$	+0.25324	+0.25	+0.25000	+0.25000
$Cd2_x$	+0.01101	+0.0083	+0.00509	+0.00697
$Cd2_y$	-0.04425	-0.0407	-0.04696	-0.04076
$Cd2_z$	+0.75324	0.75	-0.25000	-0.25000
Ti_x	+0.00080	+0.004	+0.00459	+0.00190
Ti_y	+0.49548	+0.493	+0.50699	+0.5045
Ti_z	+0.00334	+0.004	+0.00080	+0.00214
$O1a_x$	+0.10277	+0.091	+0.10313	+0.0925
$O1a_y$	+0.46191	+0.473	+0.45559	+0.4759
$O1a_z$	+0.24044	+0.241	+0.25000	+0.25000
$O1b_x$	-0.10277	-0.091	-0.09897	-0.0911
$O1b_y$	-0.46191	-0.473	+0.53144	+0.5338
$O1b_z$	+0.74044	+0.741	-0.25000	-0.25000
$O2a_x$	+0.68779	+0.723	+0.69372	+0.6999
$O2a_y$	+0.31805	+0.308	+0.29494	+0.2951
$O2a_z$	+0.04267	+0.047	+0.05436	+0.0501
$O2b_x$	+0.29839	+0.323	+0.30806	+0.2989
$O2b_y$	+0.71471	+0.710	+0.68835	+0.7017
$O2b_z$	-0.06583	-0.045	-0.05264	-0.0457

* Восстановлены правильные знаки смещений атомов.

Выигрыш энергии при искажении (в пересчете на одну формульную единицу) составляет 6.21 meV для фазы $Pbn2_1$ и 1.38 meV для фазы $Pb2_1m$.

Сравнение расчетных смещений атомов и величин спонтанной деформации решетки с результатами низкотемпературных рентгеновских измерений [4,7] (табл. 4) показывает, что в эксперименте и смещения атомов, и спонтанная деформация решетки оказываются существенно меньше. Так, из сравнения расчетных параметров решетки в табл. 2 и 4 следует, что в фазе $Pbn2_1$ должно наблюдаться сильное (0.045 Å) увеличение параметра решетки вдоль полярной оси c , а в фазе $Pb2_1m$ значительно больше должен увеличиваться не параметр решетки b , а параметр решетки a . В эксперименте наибольшая спонтанная деформация ниже температуры ФП наблюдалась для параметра решетки b [4] (удлинение порядка 0.002 Å), что расходится с предсказаниями для обеих сегнетоэлектрических фаз. Возможные причины этих расхождений обсудим далее.

3.3. Параметры эффективного гамильтониана. В работах [8,9] было высказано предположение, что ниже температуры сегнетоэлектрического ФП в титанате кадмия происходит еще один фазовый переход с изменением направления поляризации. Для проверки

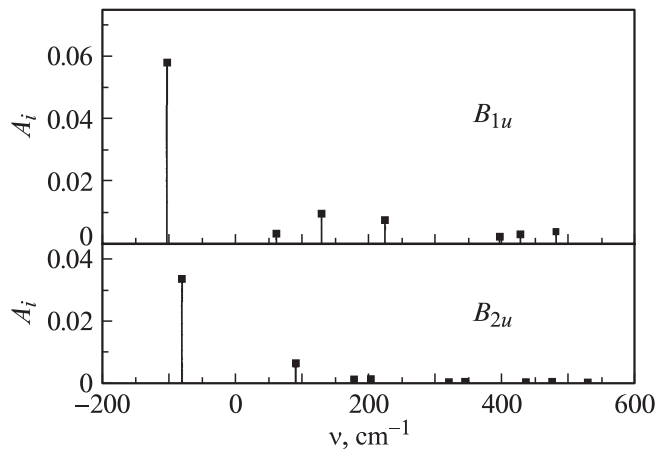


Рис. 3. Относительный вклад различных мод симметрии B_{1u} и B_{2u} в сегнетоэлектрическое искажение с переходом в фазы $Pb2_1m$ и $Pbn2_1$ в титанате кадмия.

этой гипотезы была рассчитана зависимость полной энергии кристалла от величины искажений решетки с симметрией B_{1u} и B_{2u} .

Как известно, нормальные колебания решетки образуют полный ортонормированный базис, по которому можно разложить любую комбинацию смещений атомов. Мы использовали разложение найденных в подразделе 3.2 искажений решетки в фазах $Pbn2_1$ и $Pb2_1m$ по базису собственных векторов динамической матрицы CdTiO₃ с пр. гр. $Pbmn$. Для фазы $Pbn2_1$ это разложение содержит вклады от семи мод симметрии B_{1u} (акустическая мода симметрии B_{1u} , описывающая однородное смещение атомов в ячейке, была исключена) и семи полносимметричных мод A_g (рис. 3). Для фазы $Pb2_1m$ разложение содержит вклады от девяти мод симметрии B_{2u} (также без акустической моды) и семи мод A_g . При этом вклады мод симметрии B_{1u} и B_{2u} с наименьшими частотами в полную энергию искажений составляют соответственно 92.8 и 95.4%. Это дает основание при построении эффективного гамильтониана ограничиться разложением по степеням амплитуд этих двух мод.

Полная энергия кристалла была разложена в ряд Тейлора по степеням амплитуд ξ и η искажений, описываемых нормированными нормальными модами симметрии B_{1u} и B_{2u} с наименьшими частотами. При этом параметры решетки считались фиксированными и равными параметрам решетки в фазе $Pbmn$. Полученное разложение имело вид

$$E_{\text{tot}}(\xi, \eta) = E_{\text{tot}}(0, 0) + b_1\xi^2 + c_1\xi^4 + b_2\eta^2 + c_2\eta^4 + d\xi^2\eta^2 \quad (1)$$

с коэффициентами $b_1 = -0.4075$ Ha (Hartree), $b_2 = -0.2614$ Ha, $c_1 = 183.49$ Ha, $c_2 = 249.58$ Ha, $d = 457.4$ Ha. При этом оказалось, что разложение вполне хорошо описывается полиномами четвертой степени от двух параметров порядка, и нет необходимости учитывать в разложении инварианты шестого порядка. Из этого следует, что фазовый переход в CdTiO₃ далек от

трикритической точки, на близость к которой указывалось в [5]. Далее, поскольку $d > 2\sqrt{c_1c_2}$, минимумы полной энергии отвечают параметрам порядка $\pm(\xi, 0)$ и $\pm(0, \eta)$ и отделены друг от друга энергетическими барьерами. Это означает, что образование моноклинной фазы с пр. гр. Pb и наклоненным вектором поляризации энергетически невыгодно. Расчет по формуле (1) показывает, что минимумы энергии достигаются при амплитудах мод ($\xi = 0.03332$, $\eta = 0$) и ($\xi = 0$, $\eta = 0.02288$), а выигрыш энергии при искажении решетки равен соответственно 6.16 и 1.86 meV, что близко к значениям энергий, отвечающим истинному искажению (см. подраздел 3.2).

Поскольку в разложении (1) мы ограничились учетом только двух мод с наименьшими частотами, необходимо было убедиться, что энергетически наиболее выгодная фаза $Pbn2_1$ остается устойчивой относительно малых искажений с симметрией B_{2u} и при учете всех участвующих в искажении мод. Для этого был рассчитан фононный спектр кристалла CdTiO₃, находящегося в фазе $Pbn2_1$. В этом спектре наименьшую частоту колебаний, равную 83 cm^{-1} , имела сегнетоэлектрическая мода, поляризованная в направлении оси y . Положительные значения всех частот мод подтверждают, что основному состоянию кристалла CdTiO₃ отвечает полярная фаза $Pbn2_1$.

Хотя проведенный выше анализ устойчивости полярной фазы $Pbn2_1$ относится к случаю $T = 0$, маловероятно, чтобы изменение коэффициентов c_1 , c_2 и d в термодинамическом потенциале с увеличением температуры привело бы к нарушению условия $d > 2\sqrt{c_1c_2}$ и переходу в моноклинную фазу. Поэтому возможность появления последовательных сегнетоэлектрических ФП в CdTiO₃ при изменении температуры, скорее всего, исключена. Возможно, что особенности, наблюдаемые в диэлектрической проницаемости кристаллов CdTiO₃ около 50 K [3,5,6], связаны с наличием побочных минимумов полной энергии, отделенных от основных минимумов невысокими потенциальными барьерами.

3.4. Спонтанная поляризация. Расчет спонтанной поляризации P_s в орторомбических фазах $Pbn2_1$ и $Pb2_1m$ титаната кадмия проводился методом фазы Берри [17]. Расчетные значения P_s , соответствующие найденному в подразделе 3.2 искажению решетки, составляют 0.29 C/m^2 для фазы $Pbn2_1$ и 0.21 C/m^2 для фазы $Pb2_1m$. Значения P_s , отвечающие минимумам в разложении (1), равны 0.21 C/m^2 (фаза $Pbn2_1$) и 0.16 C/m^2 (фаза $Pb2_1m$). Обращает на себя внимание то, что оба найденных значения P_s намного превышают поляризацию $0.002-0.009 \text{ C/m}^2$, полученную в эксперименте [4,5].

4. Обсуждение результатов

Как было показано в [1], сегнетоэлектрическая неустойчивость характерна для кубической фазы всех десяти рассмотренных в этой работе титанатов со структурой перовскита. В кристаллах, испытывающих

структурные фазовые переходы в фазы $Pbnm$ и $I4/mcm$, сегнетоэлектрическая неустойчивость ослабляется, и из пяти титанатов, в которых происходят такие фазовые переходы, она остается только в трех кристаллах со структурой $Pbnm$: $CdTiO_3$, $ZnTiO_3$ и $MgTiO_3$ (табл. 1). Сравнение частот наиболее мягких сегнетоэлектрических мод в точке Γ в кубической пфазае и фазах $Pbnm$ и $I4/mcm$ показывает, что при структурном ФП сегнетоэлектрическая неустойчивость сохраняется в тех кристаллах, в которых в кубической фазе она была наиболее сильной. Поэтому неудивительно, что температура сегнетоэлектрического ФП в $CdTiO_3$ гораздо ниже, чем в $BaTiO_3$ или $PbTiO_3$.

Исследования $SrTiO_3$ уже давно установили, что, несмотря на существование в нем сегнетоэлектрической неустойчивости, соответствующий фазовый переход при понижении температуры в кристалле не происходит. Причиной этого считаются квантовые флуктуации — нулевые колебания атомов [18]. Другой причиной может быть происходящий в кристаллах структурный ФП, который, как мы только что показали, ослабляет сегнетоэлектрическую неустойчивость.

По всей видимости, сильное влияние квантовых флуктуаций на физические свойства кристаллов должно проявляться и в случае $CdTiO_3$. Как было показано в [19], квантовые эффекты сильнее всего влияют на моды с малой „приведенной массой“, в частности, на сегнетоэлектрическую моду, существенный вклад в колебания которой вносят легкие атомы кислорода. С этим как раз и связано то, что при замещении изотопа ^{16}O на более тяжелый ^{18}O в титанате стронция возникает реальный сегнетоэлектрический фазовый переход [20].

Для учета квантовых флуктуаций к выражению для „потенциальной“ энергии (1) необходимо добавить кинетическую энергию ядер, которой при проведении расчетов из первых принципов пренебрегают с целью корректного вычисления сил, действующих на атомы (приближение Борна–Оппенгеймера).

Хотя используемый далее подход и требует более детального обоснования, можно попробовать, следуя работе [19], учесть квантовые флуктуации на уровне движения мод и к „потенциальной энергии“ моды (1) добавить „кинетическую энергию“ моды, описываемую оператором $(-\hbar^2/2M^*)\nabla^2$, где M^* — некая „приведенная масса“. Для нахождения количественного критерия, отвечающего условию полного подавления ФП квантовыми флуктуациями, рассмотрим простую одномерную задачу, в которой частица массой M^* движется в двумерном потенциале $V(x) = -ax^2 + bx^4$. Будем считать, что подавление ФП квантовыми флуктуациями возникает, когда кинетическая энергия нулевых колебаний моды превышает глубину ям рассматриваемого потенциала. Численное решение уравнения Шрёдингера показывает, что это происходит при $b/\sqrt{M^*a^3} > 0.428$. Исключая из этого условия неизвестную массу M^* , можно переписать критерий в физически совершенно прозрачной форме: $h\nu/E_0 > 2.419$. Здесь $\nu = \sqrt{-2a/M^*}/2\pi$ — найденный

Таблица 5. Частоты неустойчивых сегнетоэлектрических мод в высокосимметричных фазах, выигрыш энергии при искажении решетки [1] и значения отношений $h\nu/E_0$ для трех сегнетоэлектрических ФП в $SrTiO_3$ и $CdTiO_3$

ФП	ν , cm^{-1}	E_0 , meV	$h\nu/E_0$
$SrTiO_3$, $Pm3m \rightarrow R3m$	68i	0.75	11.2
$CdTiO_3$, $Pbnm \rightarrow Pb2_1m$	81i	1.38	7.28
$CdTiO_3$, $Pbnm \rightarrow Pbn2_1$	104i	6.21	2.08

в классическом приближении модуль мнимой частоты колебаний вблизи максимума потенциального барьера, а $E_0 = a^2/4b$ — глубина потенциальной ямы для рассматриваемого потенциала. Для четырехминимумной потенциальной ямы (1) количественное значение критерия может немного отличаться.

Воспользуемся найденным критерием, чтобы оценить степень влияния квантовых флуктуаций на сегнетоэлектрические фазовые переходы в $CdTiO_3$. В табл. 5 приведены частоты неустойчивых сегнетоэлектрических мод, найденные из первых принципов в предположении классического движения ядер, энергии упорядоченных фаз E_0 и значения отношений $h\nu/E_0$ для гипотетического сегнетоэлектрического ФП в $SrTiO_3$ и двух обсуждаемых ФП в $CdTiO_3$. Из таблицы следует, что квантовые флуктуации должны подавлять сегнетоэлектрический ФП в титанате стронция и переход в фазу $Pb2_1m$ в титанате кадмия. Что касается ФП в фазу $Pbn2_1$ в титанате кадмия, то он подвержен сильным квантовым флуктуациям, но полностью не подавлен. Таким образом, единственным ФП, с которым можно связать наблюдаемый в эксперименте сегнетоэлектрический ФП в $CdTiO_3$, является переход в фазу $Pbn2_1$.

Квантовые флуктуации также могут являться причиной значительных расхождений в структурном положении атомов и величине спонтанной поляризации P_s . В квантово-механических расчетах основного состояния для многоямного потенциала величина смещения, отвечающего наиболее вероятному положению атома, всегда меньше смещения, отвечающего минимуму потенциальной энергии. Поэтому квантовые флуктуации должны приводить к уменьшению величин искажений при ФП и уменьшению P_s . Другими весьма вероятными причинами занижения определяемого в эксперименте значения поляризации в $CdTiO_3$ могут быть проявление двойникования в кристаллах [8,15,16], а также присутствие в них конкурирующих с фазой $Pbnm$ длиннопериодных структур [16].

5. Заключение

Расчеты параметров структуры и фононного спектра орторомбического $CdTiO_3$ из первых принципов позволили уточнить идентификацию спектров комбинационного рассеяния и ИК-отражения. Найденная зависимость

полной энергии кристалла от амплитуд двух неустойчивых мод показывает, что основным состоянием кристалла при $T = 0$ является сегнетоэлектрически искаженная фаза $Pbn2_1$. Эта фаза оказывается наиболее устойчивой и по отношению к квантовым флуктуациям, которые достаточно велики и подавляют другие возможные искажения решетки. Квантовые флуктуации являются одной из основных причин расхождения расчетных и экспериментально наблюдаемых значений спонтанной поляризации и структурных искажений решетки при ФП.

Список литературы

- [1] А.И. Лебедев. ФТТ **51**, 341 (2009).
- [2] Г.А. Смоленский. ДАН СССР **70**, 405 (1950).
- [3] P.-H. Sun, T. Nakamura, Y.J. Shan, Y. Inaguma, M. Itoh. *Ferroelectrics* **217**, 137 (1998).
- [4] Y.J. Shan, H. Mori, R. Wang, W. Luan, H. Imoto, M. Itoh, T. Nakamura. *Ferroelectrics* **259**, 85 (2001).
- [5] М.Е. Гужва, В.В. Леманов, П.А. Марковин. ФТТ **43**, 2058 (2001).
- [6] Y.J. Shan, H. Mori, H. Imoto, M. Itoh. *Ferroelectrics* **270**, 381 (2002).
- [7] Y.J. Shan, H. Mori, K. Tezuka, H. Imoto, M. Itoh. *Ferroelectrics* **284**, 107 (2003).
- [8] В.И. Торгашев, Ю.И. Юзюк, В.Б. Широков, В.В. Леманов, И.Е. Спектор. ФТТ **47**, 324 (2005).
- [9] Б.П. Горшунов, А.В. Пронин, И. Куцков, А.А. Волков, В.В. Леманов, В.И. Торгашев. ФТТ **47**, 527 (2005).
- [10] G. Fabricius, A. López Garcia. *Phys. Rev. B* **66**, 233 106 (2002).
- [11] X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, D.C. Allan. *Comput. Mater. Sci.* **25**, 478 (2002).
- [12] J.P. Perdew, A. Zunger. *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [13] A.M. Rappe, K.M. Rabe, E. Kaxiras, J.D. Joannopoulos. *Phys. Rev. B* **41**, 1227 ((1990).
- [14] N.J. Ramer, A.M. Rappe. *Phys. Rev. B* **59**, 12 471 (1999).
- [15] S. Sasaki, C.T. Prewitt, J.D. Bass, W.A. Schulze. *Acta Cryst. C* **43**, 1668 (1987).
- [16] Ю.В. Кабиров, М.Ф. Куприянов, Я. Дец, П. Вавжала. ФТТ **42**, 1291 (2000).
- [17] N. Sai, K.M. Rabe, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B* **66**, 104 108 (2002).
- [18] K.A. Müller, H. Burkard. *Phys. Rev. B* **19**, 3593 (1979).
- [19] W. Zhong, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B* **53**, 5047 (1996).
- [20] M. Itoh, R. Wang, Y. Inaguma, T. Yamaguchi, Y.-J. Shan, T. Nakamura. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3540 (1999).