

Жандун Вячеслав Сергеевич

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ
НЕУСТОЙЧИВОСТЬ В ОБЪЕМНЫХ КРИСТАЛЛАХ И ТОНКИХ
ПЛЕНКАХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $RbV'_{1/2}V''_{1/2}O_3$ ($V' = Sc, Ga, In,$
 $Lu; V'' = Nb, Ta$)

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Красноярск 2008

Работа выполнена в Институте физики им. Л.В. Киренского СО РАН

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,
профессор **Зиненко В.И.**

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
член-корреспондент РАН **Сигов А.С.**

доктор физико-математических наук,
профессор **Ветров С.Я.**

Ведущая организация:

Физико-Технический институт им. А.Ф. Иоффе,
г. Санкт-Петербург

Защита состоится « ____ » _____ 2009 г. в ____ часов в конференц-зале главного корпуса ИФ СО РАН на заседании диссертационного совета Д003.055.02 по защите диссертаций в Институте физики им. Л.В. Киренского СО РАН по адресу: 660036, г.Красноярск, Академгородок, 50, строение 38

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФ СО РАН.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2008 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

доктор физико-математических наук _____ Втюрин А.Н.

Общая характеристика работы.

Актуальность темы

Сегнетоэлектрические кристаллы с перовскитоподобными структурами активно исследуются как экспериментальными, так и теоретическими методами уже более 60 лет. Наиболее широко в настоящее время исследованы окислы со структурой перовскита ABO_3 . Простая структура этих соединений позволяет успешно применять для их теоретического исследования первопринципные методы расчета, в рамках которых не только возможно описать свойства того или иного уже существующего материала, но и «предсказать» свойства еще не синтезированных соединений.

В последнее время исследовательский интерес связан с твердыми растворами сегнетоэлектрических кристаллов со структурой на основе структуры перовскита $A(B'V'')O_3$, которые находят широкое применение в электронике благодаря своим релаксорным свойствам. Свойства твердых растворов, во-первых, отличаются от свойств чистых соединений, а во-вторых, зависят от химического состава и степени упорядочения катионов. Наиболее ярко зависимость свойств соединения от степени упорядочения катионов проявляется в свинцовосодержащих твердых растворах $Pb(B'V'')O_3$ (B' и V'' соответственно 3- и 5-валентные ионы). Исследованию этих соединений посвящено большое количество экспериментальных работ. Теоретическое исследование твердых растворов первопринципными методами LAPW и LMTO, во-первых, затруднено в связи с большим временным и машинным ресурсом, который необходим при исследовании систем с большим числом атомов, а во-вторых, эти методы, в отличие от метода, используемого в данной работе, не позволяют выделить отдельные вклады в полную энергию кристалла и в динамическую матрицу, что затрудняет понимание физической причины того или иного свойства кристалла.

С другой стороны, в связи с бурным развитием современных технологий и нарастающей тенденции к миниатюризации электронных составляющих для современных устройств, все большее внимание привлекают исследования свойств тонких сегнетоэлектрических пленок, как с экспериментальной, так и с теоретической точек зрения. Работы в данном направлении имеют, как прикладной, так и фундаментальный интерес, в связи с тем, что свойства тонких пленок отличаются, и порой значительно, от свойств объемных соединений. Исследованию свойств тонких пленок посвящено достаточно много работ, в том числе и теоретических, но в то же время в литературе практически отсутствуют работы, посвященные расчету динамики решетки тонких пленок. Поэтому интересной задачей является не только исследовать динамику решетки и сегнетоэлектрических свойств объемных твердых растворов, но также и проследить, как изменятся свойства соединения при переходе от объемных кристаллов к тонкой пленке.

В связи с вышеизложенным, **целью** диссертационной работы является расчет динамики решетки и сегнетоэлектрических свойств объемных кристаллов и тонких пленок твердых растворов $\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')_{1/2}\text{O}_3$ ($\text{B}'=\text{Sc}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Lu}$; $\text{B}''=\text{Nb}, \text{Ta}$) и их изменение с толщиной пленки в рамках обобщенного метода Гордона-Кима с учетом дипольной и квадрупольной поляризуемостей ионов.

В соответствии с целью исследования были поставлены следующие **задачи**:

- 1) В рамках обобщенной модели Гордона-Кима с учетом дипольной и квадрупольной поляризуемости ионов провести расчет спектра колебаний решетки, высокочастотной диэлектрической проницаемости, динамических зарядов Борна, энергий фаз с сегнетоэлектрическими искажениями для неупорядоченных и упорядоченных соединений $\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')_{1/2}\text{O}_3$ ($\text{B}'=\text{Ga}, \text{In}, \text{Lu}$; $\text{B}''=\text{Nb}, \text{Ta}$).
- 2) В рамках той же модели провести расчет энергий антисегнетоэлектрической фазы для разупорядоченных соединений $\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')_{1/2}\text{O}_3$.
- 3) Методом Монте-Карло с помощью модельного гамильтониана в приближении локальной моды рассчитать температуры сегнетоэлектрического фазового перехода и спонтанную поляризацию для разупорядоченных и упорядоченных соединений $\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')_{1/2}\text{O}_3$ ($\text{B}'=\text{Ga}, \text{In}, \text{Lu}$; $\text{B}''=\text{Nb}, \text{Ta}$).
- 4) В рамках обобщенной модели Гордона-Кима с учетом дипольной и квадрупольной поляризуемости ионов рассчитать динамику решетки, динамические заряды Борна и высокочастотную диэлектрическую проницаемость тонких сегнетоэлектрических пленок чистых соединений BaTiO_3 и PbTiO_3 и тонких пленок неупорядоченных соединений $\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')_{1/2}\text{O}_3$ ($\text{B}'=\text{Sc}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Lu}$; $\text{B}''=\text{Nb}, \text{Ta}$) разной толщины.
- 5) В рамках той же модели рассчитать спонтанную поляризацию тонкой пленки PbTiO_3 и тонких пленок неупорядоченных соединений $\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')_{1/2}\text{O}_3$ ($\text{B}'=\text{Sc}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Lu}$; $\text{B}''=\text{Nb}, \text{Ta}$) разной толщины

Научная новизна и практическая значимость работы определяется тем, что в рамках обобщенной модели Гордона-Кима впервые был проведен расчет динамики решетки твердых растворов окислов со структурой перовскита и тонких пленок перовскитоподобных сегнетоэлектриков, в том числе и неупорядоченных соединений. Предложена модель антисегнетоэлектрического состояния в неупорядоченных соединениях $\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')_{1/2}\text{O}_3$, связанного с конденсацией двух мод: Γ_{15} и R_{15} .

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты расчета спектра колебаний решетки и энергий фаз с сегнетоэлектрическими искажениями для ряда полностью разупорядоченных и упорядоченных соединений $\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')_{1/2}\text{O}_3$ ($\text{B}'=\text{Ga, In, Lu}$; $\text{B}''=\text{Nb, Ta}$).
2. Результаты расчета энергии антисегнетоэлектрической фазы для разупорядоченных соединений $\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')_{1/2}\text{O}_3$
3. Результаты расчета температур сегнетоэлектрического фазового перехода и спонтанной поляризации для полностью разупорядоченных и упорядоченных соединений $\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')_{1/2}\text{O}_3$ ($\text{B}'=\text{Ga, In, Lu}$; $\text{B}''=\text{Nb, Ta}$).
4. Результаты расчета динамики решетки, динамических зарядов Борна, высокочастотной диэлектрической проницаемости тонких сегнетоэлектрических пленок чистых соединений BaTiO_3 и PbTiO_3 и пленок неупорядоченных соединений $\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')_{1/2}\text{O}_3$ ($\text{B}'=\text{Sc, Ga, In, Lu}$; $\text{B}''=\text{Nb, Ta}$) разной толщины.
5. Результаты расчета спонтанной поляризации пленки PbTiO_3 и пленок неупорядоченных соединений $\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')_{1/2}\text{O}_3$ ($\text{B}'=\text{Sc, Ga, In, Lu}$; $\text{B}''=\text{Nb, Ta}$) разной толщины.

Апробация работы. Материалы работы были представлены на следующих конференциях: V International Seminar on Ferroelastics Physics, (Воронеж, сентябрь 2006), II International Symposium “Micro-and nanoscale domains structuring in ferroelectrics” (Екатеринбург, август 2007), Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (Санкт-Петербург, июнь 2008), The 9-th Russian/CIS/Baltic/Japan Symposium on ferroelectricity (Вильнюс, Литва, июнь 2008).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 7 работ, из них 3 статьи в рецензируемых журналах: ЖЭТФ (2008), Ferroelectrics (2007, 2008).

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации – 122 страницы, диссертация содержит 35 рисунков, 22 таблицы, 125 библиографических ссылок.

Основное содержание работы

Во введении указана актуальность темы, обосновывается выбор объектов исследования, формулируются основные цели, и дается краткая характеристика работы.

В первой главе в первом параграфе приводится обзор существующей на данный момент ситуации в области экспериментальных и теоретических исследований свойств твердых растворов и тонких сегнетоэлектрических пленок.

Во втором параграфе первой главы дано описание используемого в работе метода расчета. Приводится описание обобщенной модели Гордона-Кима с учетом дипольной и квадрупольной поляризуемости ионов [1, 2]. В модели Гордона-Кима ионный кристалл представляется состоящим из индивидуальных перекрывающихся ионов. Полная элек-

тронная плотность кристалла записывается как сумма электронных плотностей отдельных ионов, составляющих кристалл

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \rho_i(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (1)$$

Выражение для полной энергии кристалла имеет вид:

$$E = E_0 + E_{d-d} + E_{q-q} + E_{d-q} + E_{self} \quad (2)$$

где E_0 – энергия взаимодействия сферически – симметричных ионов, E_{d-d} , E_{q-q} и E_{d-q} – энергии, связанные с взаимодействием дипольных и квадрупольных моментов, соответственно, E_{self} – собственная энергия иона.

Выражение для динамической матрицы получается из разложения полной энергии кристалла (2) в ряд Тейлора по малым смещениям ионов из положения равновесия. Для расчета неупорядоченных соединений применяется приближение «виртуального» кристалла [3].

Для описания сегнетоэлектрического фазового перехода используется метод эффективного гамильтониана в приближении локальной моды [4-6], параметры которого определяются из набора энергий искаженных структур. Модельный гамильтониан [5] включает в себя энергии короткодействующих взаимодействий (E^{short}) и дальнедействующих диполь-дипольных взаимодействий локальных мод (E^{dip}), а также энергию одноузельного ангармонизма (E^{anhar}).

$$E^{tot} = E^{anhar}(\{\mathbf{S}_i\}) + E^{short}(\{\mathbf{S}_i\}, \{\mathbf{S}_j\}) + E^{dip}(\{\mathbf{S}_i\}, \{\mathbf{S}_j\}) \quad (3)$$

Статистическая механика системы с определенными параметрами гамильтониана исследуется методом Монте-Карло [7].

Во второй главе приводятся результаты расчета динамики решетки, температур сегнетоэлектрического перехода для неупорядоченных и упорядоченных соединений $Pb(B'B'')_{1/2}O_3$ ($B'=Sc, Ga, In, Lu$; $B''=Nb, Ta$) и энергий антисегнетоэлектрической фазы для неупорядоченных соединений данного ряда. Неупорядоченные соединения имеют структуру перовскита, упорядоченные – структуру эльпасолита. Для расчета неупорядоченного твердого раствора использовалось приближение «виртуального» кристалла. Расчет динамики решетки неупорядоченных и упорядоченных соединений проводился на экспериментальных значениях параметра элементарной ячейки. Для кристаллов с $B'=Ga, Lu$, для которых экспериментальное значение параметра ячейки неизвестно, расчет проводился на параметрах, полученных в результате экстраполяции рассчитанных параметров элементарной ячейки для этих соединений. Для упорядоченных соединений в результате минимизации полной энергии было получено, что кислородный октаэдр поджимается к иону $Ta(Nb)$ на 0.08\AA .

Расчет показал, что для всех твердых растворов в центре зоны Бриллюэна имеется «мягкая» мода колебаний, соответствующая сегнетоэлектрической неустойчивости решетки Γ_{15} . В таблице 2 приведены рассчитанные частоты нестабильных мод колебаний для неупорядоченных и упорядоченных соединений в центре зоны Бриллюэна (мода Γ_{15}), а для неупорядоченных соединений также в граничной точке R (мода R_{15}). Было обнаружено, что частоты сегнетоэлектрических мод близки между собой.

Таблица 2. Частоты нестабильных мод колебаний (см^{-1}) для неупорядоченных и упорядоченных соединений ряда $\text{PbB}'_{1/2}\text{B}''_{1/2}\text{O}_3$

PSN	PGN	PIN	PLN	PST	PGT	PIT	PLT
Неупорядоченные соединения на $q=0$ (мода Γ_{15})							
75.1i	53.1i	71.46i	71.84i	53.5i	56.8i	70.5i	75.7i
Неупорядоченные соединения на $q=R$ (моды R_{15}, R_{25})							
52.57i	49.46i	61.85i	63.63i	54.2i	53.9i	62.86i	66.7i
81.65	93.73	16.13i	61.16i	38.8i	47.0i	105.0i	127.4i
Упорядоченные соединения на $q=0$ (моды Γ_{15}, R_{15})							
95.8i	61.7i	57.3i	60.3i	89.5i	92.2i	125.4i	137.6i
51.4i	50.6i	48.1i	49.8i	62.1i	61.4i	65.5i	67.1i

В собственном векторе «мягкой» сегнетоэлектрической моды, как для упорядоченных, так и для неупорядоченных соединений основное смещение испытывают ионы свинца и ионы кислорода в направлении перпендикулярном связи $\langle B \rangle - O_{\perp}$. При искажении кристалла по собственному вектору этой моды наиболее энергетически выгодными оказались смещения ионов вдоль пространственной диагонали кубической ячейки.

На Рис. 1 приведены зависимости энергии всех неупорядоченных соединений, искаженных по собственному вектору «мягкой» сегнетоэлектрической моды (E_{Γ}) от амплитуды смещений ионов в направлении $[111]$ (E_0 – энергия неискаженной кубической структуры). Глубина энергетического минимума увеличивается с ростом атомного номера иона B' и сдвигается в сторону больших амплитуд смещений ионов от положения равновесия в кубической фазе, подобная зависимость справедлива также и для упорядоченных соединений.

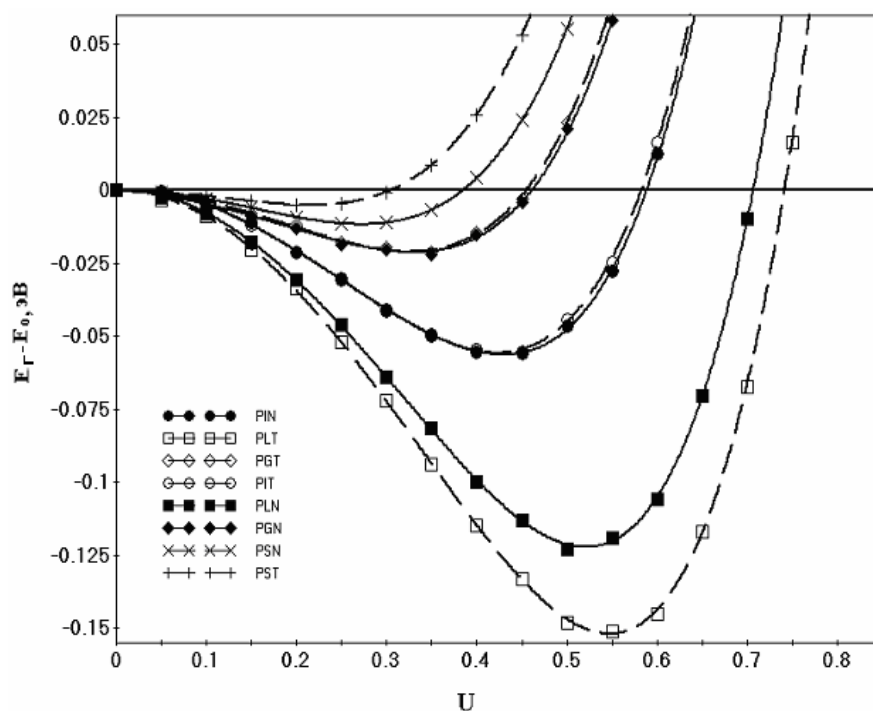


Рисунок 1. Зависимость полной энергии неупорядоченных соединений $\text{PbV}_{1/2}\text{V}'_{1/2}\text{O}_3$ от амплитуды смещений ионов по собственному вектору сегнетоэлектрической моды в направлении [111].

Температуры сегнетоэлектрических фазовых переходов рассчитываются методом модельного гамильтониана в приближении локальной моды [4-6]. Трехкомпонентная локальная мода $S^\alpha = u^\alpha \sum_i \xi_{i\alpha}$ (где u - амплитуда смещений ионов, $\xi_{k\alpha}$ - собственный вектор моды) центрируется на ионах Pb, и помещается в узлах простой кубической решетки в случае неупорядоченных соединений и в узлах гранецентрированной кубической решетки в случае упорядоченных. Параметры гамильтониана определяются из набора энергий искаженных структур, которые для неупорядоченных соединений приведены в работе [5], а для упорядоченных - в работе [6]. Полученные в результате расчета температуры переходов и величина спонтанной поляризации для всех соединений приведены в таблицах 3 и 4 вместе с известными экспериментальными значениями.

Таблица 3. Температуры сегнетоэлектрического фазового перехода и значения спонтанной поляризации для неупорядоченных соединений.

	PSN	PGN	PIN	PLN	PST	PGT	PIT	PLT
Температуры сегнетоэлектрического фазового перехода, К								
Расчет	250	280	380	630	170	650	800	850
Эксп.	380[8]	-	325[9]	-	275[8]	-	425[9]	-
Величина спонтанной поляризации, Кл/м²								
Расчет	0.26	0.2	0.28	0.37	0.17	0.34	0.39	0.41
Эксп.	-	-	0.14[10]	-	0.33[11]	-	-	-

Таблица 4. Температуры сегнетоэлектрического фазового перехода и значения спонтанной поляризации для упорядоченных соединений.

	PSN	PGN	PIN	PLN	PST	PGT	PIT	PLT
Температуры сегнетоэлектрического фазового перехода, К								
Расчет	490	980	760	1480	610	820	930	1060
Эксп.	350[8]	-		-	300[8]	-		-
Величина спонтанной поляризации, Кл/м²								
Расчет	0,24	0,41	0,28	0,44	0,24	0,25	0,33	0,38
Эксп.	-	-	-	-	0,26[8]	-	-	-

Разброс в температурах перехода, как для неупорядоченных, так и для упорядоченных соединений оказался достаточно велик. Из таблиц 3 и 4 видно, что для всех твердых растворов температура сегнетоэлектрического перехода растет с ростом атомного номера иона В' как в ниобиевых, так и в танталовых соединениях, причем для неупорядоченных танталовых соединений $PbB'_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ сегнетофаза стабилизируется при более высоких температурах, чем для ниобиевых, за исключением PSN и PST, где ситуация обратная. Соответственно и величина спонтанной поляризации в танталатах больше, чем в ниобатах.

Во втором параграфе рассмотрена возможность существования антисегнетоэлектрического состояния в неупорядоченных соединениях. По некоторым экспериментальным данным в твердых растворах с In и Lu в качестве иона В' при определенной степени упорядочения В-катионов низкотемпературная фаза является антисегнетоэлектрической, причем симметрия этой фазы твердо не установлена. Однако существуют экспериментальные указания [8,12], что основной чертой этих структур является антипараллельные смещения ионов Pb в соседних ячейках.

Из проведенных расчетов следует, что в неупорядоченных соединениях $PbB'_{1/2}B''_{1/2}O_3$ ($B'=Sc, Ga, In, Lu; B''=Nb, Ta$) существуют две наиболее нестабильные моды колебаний кристаллической решетки, а именно: сегнетоэлектрическая мода Γ_{15} в центре зоны Бриллюэна и трехкратновырожденная нестабильная мода R_{15} на границе зоны, частоты этих мод близки по величине (Таблица 1). В собственном векторе моды R_{15} смещаются только ионы свинца и кислорода [13]:

$$Pb_x, O_{1y} = -O_{1z}; Pb_y, O_{1x} = -O_{1z}; Pb_z, O_{1x} = -O_{1y} \quad (4)$$

При смещениях ионов по собственным векторам “мягкой” моды R_{15} (4) происходит удвоение ячейки перовскита с антипараллельными смещениями ионов свинца и кислорода в соседних ячейках. При этом наиболее энергетически выгодными оказываются смеще-

ния ионов Pb и O по всем трем векторам (4). Было получено, что искажения кристаллической решетки по собственным векторам “мягкой” моды R_{15} оказываются энергетически выгодными по сравнению с кубической структурой для всех соединений, кроме скандиевых. При этом энергии структур с сегнетоэлектрическими искажениями (E_{Γ}) и искажениями по собственному вектору неустойчивой моды R_{15} (E_R) близки между собой (Таблица 5).

На основании этих результатов была предложена простая модель антисегнетоэлектрического состояния в рассматриваемых соединениях, связанная с конденсацией неполярной моды R_{15} и полярной сегнетоэлектрической моды Γ_{15} . При этом было получено, что наиболее энергетически выгодными являются антипараллельные смещения атомов в соседних ячейках по собственному вектору сегнетоэлектрической моды (Рис.3).

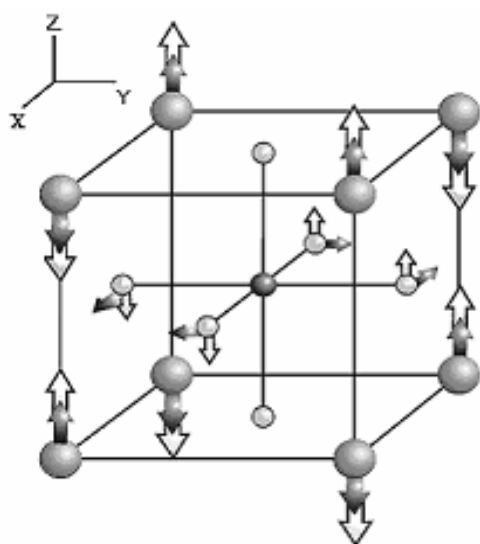


Рисунок 3. Модельная структура антисегнетоэлектрического состояния. Черными стрелками показано направление смещения атомов, соответствующих моде R_{15} , белыми - направление смещения атомов, соответствующих сегнетоэлектрической моде. (Для простоты показаны смещения атомов в направлении $[001]$)

Зависимость полной энергии модельной антисегнетоэлектрической структуры, искаженной по векторам мод Γ_{15} и R_{15} с антипараллельным смещением атомов по собственному вектору сегнетоэлектрической моды (Γ_{15}) в соседних ячейках ($E_{R\Gamma\uparrow\downarrow}$) от амплитуды смещений ионов, соответствующих конденсации двух описанных выше мод показана на Рис.4. По оси абсцисс отложена амплитуда смещения атомов по собственному вектору сегнетоэлектрической моды, при этом амплитуда смещений по собственному вектору моды R_{15} бралась такой, чтобы полное искажение структуры было наиболее энергетически выгодным (для скандиевых соединений - 0.05, галлиевых - 0.1, индиевых - 0.2, лутециевых - 0.25).

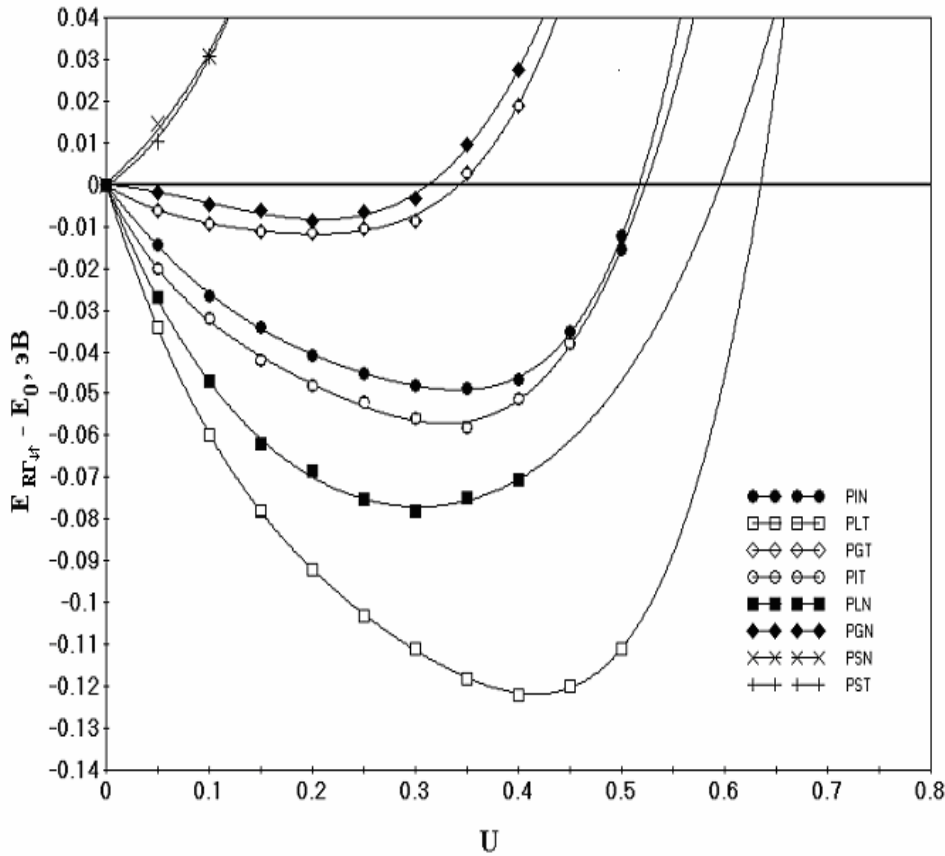


Рисунок 4. Зависимость полной энергии модельной антисегнетоэлектрической структуры соединений $\text{PbV}'_{1/2}\text{B}''_{1/2}\text{O}_3$ от амплитуды смещений ионов (U) по собственному вектору сегнетоэлектрической моды Γ_{15} в направлении $[111]$.

Таблица 5. Энергии искаженных структур (эВ), полученных при смещении атомов по собственным векторам мод Γ_{15} и R_{15} .

	$E_{\Gamma}-E_0$	E_R-E_0	$E_{R\Gamma_{\uparrow\downarrow}}-E_0$
PSN	-0.0110	+0.0005	+0.0145
PGN	-0.0220	-0.0080	-0.0087
PIN	-0.0560	-0.0500	-0.0480
PLN	-0.1230	-0.0340	-0.0780
PST	-0.0050	-0.0004	+0.0140
PGT	-0.0210	-0.0110	-0.0100
PIT	-0.0550	-0.0520	-0.0570
PLT	-0.1510	-0.1060	-0.1200

Из рисунка 4 видно, что полученное модельное антисегнетоэлектрическое состояние является выгодным по энергии по сравнению с кубической структурой для всех соединений рассматриваемого ряда, за исключением PSN и PST. С утяжелением иона V' глубина минимума увеличивается и сдвигается в сторону больших амплитуд смещения от положения равновесия в кубической фазе. Как видно из таблицы 5, энергия антисегнетоэлектрической структуры для индиевых и лутециевых соединений, в отличие от скандиевых и галлиевых, оказывается приблизительно равной энергиям структур, искаженных

только по собственным векторам моды R_{15} и моды Γ_{15} , но при этом остается менее энергетически выгодной по сравнению с этими структурами. Исключение составляет РТТ, в котором модельное антисегнетоэлектрическое состояние оказывается более выгодным.

Полученные теоретические результаты качественно подтверждаются доступными экспериментальными данными, согласно которым в соединении PIN обнаружена антисегнетоэлектрическая фаза, а в PLT и PLN предполагается. Таким образом, можно сделать вывод о возможном фазовом переходе в указанных соединениях в антисегнетоэлектрическую фазу.

В третьей главе изложены результаты расчета динамики решетки тонких пленок чистых соединений $BaTiO_3$, $PbTiO_3$ и пленок неупорядоченных соединений $Pb(B'B'')_{1/2}O_3$ ($B'=Sc, Ga, In, Lu$; $B''=Nb, Ta$). Расчет проводился на экспериментальных параметрах ячейки для объемных соединений, для расчета тонкой пленки применялась периодическая геометрия «слаба». В этом случае, для создания трехмерных периодических граничных условий при расчете тонкой пленки, содержащей N периодически чередующихся монослоев АО (где $A=Ba, Pb$) и $TiO_2(O_2$ для смешанных соединений, где $$ - средний ион, в приближении «виртуального» кристалла), в направлении, перпендикулярном поверхности пленки, вводился вакуумный слой толщиной равной двум параметрам ячейки. При этом возможны два типа поверхности пленки, в зависимости от того какие атомы находятся на поверхности: АО или $TiO_2(O_2)$ тип. Схематически данная геометрия показана на Рис. 5.

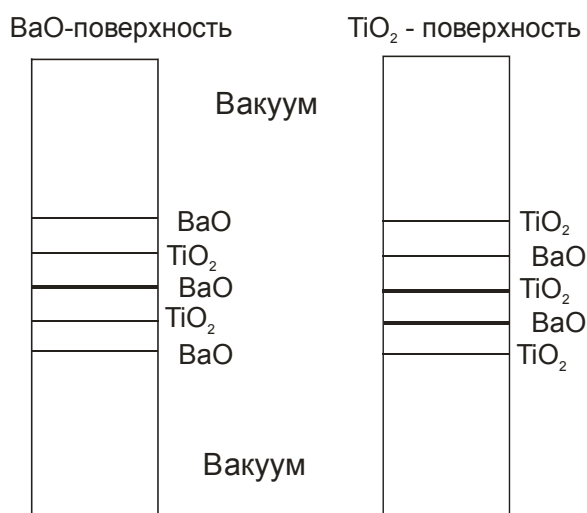


Рисунок 5. Схематический вид периодической геометрии «слаба», с использованием вакуумного слоя на примере пленки $BaTiO_3$

Рассчитанные частоты нестабильных мод колебаний для всех рассматриваемых соединений приведены в таблице 6. Было получено, что во всех соединениях имеется нестабильная полярная мода колебаний, со смещениями атомов в плоскости параллельной поверхности пленки. Нестабильность сохраняется и для пленок толщиной в одну элементарную ячейку ($\sim 4\text{\AA}$), за исключением скандиевых соединений, где нестабильность полярной моды появляется при толщине пленки в 2 элементарные ячейки. Для пленок неупорядо-

ченных соединений значения частот нестабильной полярной моды оказались близки между собой. Расчет показал, что для двух типов поверхности собственный вектор «мягкой» полярной моды имеет разный характер. В случае неупорядоченных соединений для PbO-поверхности амплитуда смещений атомов в этой моде максимальна на поверхности и уменьшается к центру пленки, где смещения очень малы, для $\langle B \rangle O_2$ поверхности имеет место обратная ситуация, а именно амплитуда смещений атомов увеличивается от поверхности к центру пленки. В случае пленок чистых соединений $BaTiO_3$ и $PbTiO_3$ имеет место противоположная ситуация поведения собственного вектора «мягкой» полярной моды в зависимости от типа поверхности.

Таблица 6. Частоты нестабильных мод колебаний (cm^{-1}) на $q=0$ для двух типов поверхности тонких пленок $PbIn_{1/2}Nb_{1/2}O_3$, $BaTiO_3$ и $PbTiO_3$ разной толщины.

PbO-поверхность			$\langle B \rangle O_2$ -поверхность		
3 слоя (4,1 Å)	5 слоев (8,2 Å)	7 слоев (12,3 Å)	3 слоя (4,1 Å)	5 слоев (8,2 Å)	7 слоев (12,3 Å)
146.1i (2) 110.9i(2)	135.0i (2) 129.1i (2) 55.4i(2)	132.8i (2) 131.7i (2) 68.8i (2) 46.4i (2)	46.7i (2)	61.2i (2) 36.9i (2)	68.2i (2) 45.4i (2) 39.6i (2)
BaO - поверхность			TiO ₂ - поверхность		
3 слоя (4 Å)	5 слоев (8 Å)	7 слоев (12Å)	3 слоя (4 Å)	5 слоев (8 Å)	7 слоев (12Å)
107.8i (2) 48.8i (2)	109.1i (2) 81.5i (2)	117.2i (2) 93.3i (2) 61.5i (2)	312i (2) 286.2i (2)	292.3i (2) 288.2i (2) 115.1i (2)	290.1i (2) 289.5i (2) 127.5i (2) 63.5i (2)
PbO – поверхность			TiO ₂ - поверхность		
3 слоя (3.95 Å)	5слоя (7.9 Å)	7 слоев (11.85Å)	3 слоя (3.95 Å)	5слоя (7.9 Å)	7 слоев (11.85Å)
120.5i (2) 48.2i (2)	131.6i (2) 96.1i (2) 46.0i (2)	163.9i (2) 114.6i (2) 92.0 i (2)	365.4i (2) 333.6i (2)	340.2i (2) 332.8i (2) 201.1i (2)	340.5i (2) 339.1i (2) 203.9i (2) 145.4i (2)

Для пленок твердых растворов с PbO-поверхностью частота нестабильной полярной моды, практически не изменяется с толщиной, тогда как для поверхности $\langle B \rangle O_2$ типа имеет место явная зависимость частоты “мягкой” моды от толщины пленки (для пленок $BaTiO_3$ и $PbTiO_3$ наблюдается противоположная ситуация в зависимости от типа поверхности). На Рис. 6 приведена рассчитанная зависимость квадратного корня из разницы квадратов частот нестабильной полярной моды в пленке и в объемном кристалле для неупорядоченных соединений от обратной толщины пленки для соединений с $\langle B \rangle O_2$ – по-

верхностью. Из Рис. 6 видно, что полученная зависимость является практически линейной, и при увеличении толщины пленки частота «мягкой» полярной моды стремится к значению частоты сегнетоэлектрической моды в объемном кристалле, тогда как при малых толщинах пленки разница значительная.

Кроме зависимости частоты «мягкой» полярной моды от толщины пленки, подобные зависимости были получены для значений тензора динамических зарядов Борна и тензора высокочастотной диэлектрической проницаемости. Компоненты тензоров динамических зарядов Борна и высокочастотной диэлектрической проницаемости также увеличиваются с увеличением толщины пленки и приближаются к значениям в соответствующих объемных соединениях. Значения динамических зарядов Борна для поверхностных атомов оказались на 15-20% выше, чем для атомов, находящихся в объеме пленки

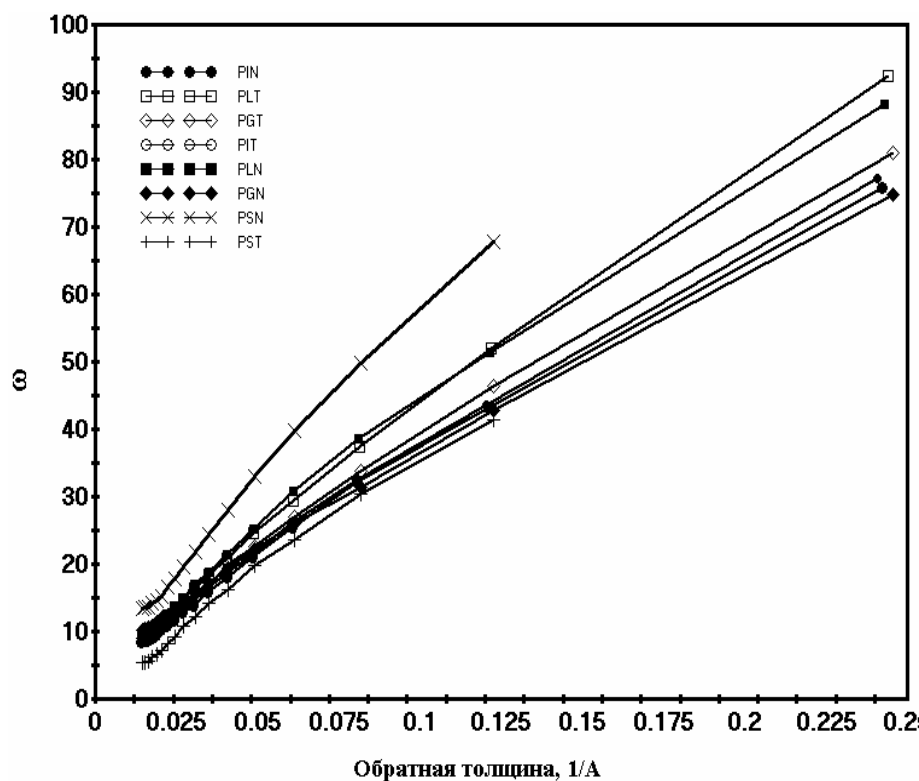


Рисунок 6. Зависимость корня из разности квадратов частот нестабильной полярной моды

$$(\omega = \sqrt{|\omega_{\text{объем}}^2 - \omega_{\text{плен}}^2|})$$

в объемном соединении и в пленке от обратной толщины пленки для $\langle B \rangle O_2$ – поверхности пленок неупорядоченных соединений.

Во втором параграфе приводятся формулы для расчета дальнедействующих вкладов в динамическую матрицу в двумерной геометрии пленок [14], без введения вакуумного слоя. В этой геометрии пленка рассматривается бесконечной в плоскости параллельной поверхности и конечной в направлении, перпендикулярном поверхности, и, таким образом, в этом направлении отсутствует периодичность. В связи с этим, формулы для расчета дальнедействующих взаимодействий для атомов лежащих в разных плоскостях были модифицированы, а для атомов лежащих в одной плоскости используется традиционный метод Эвальда [15]. Приведено сравнение результатов расчета частот колебаний на $q=0$, полученных для «слаба» без вакуума и для периодической геометрии с учетом вакуума. По-

казано, что вычисленные двумя способами частоты колебаний достаточно хорошо согласуются между собой.

В четвертой главе приведен расчет зависимости спонтанной поляризации в тонкой пленке PbTiO_3 и тонких пленках неупорядоченных соединений $\text{PbB}'_{1/2}\text{B}''_{1/2}\text{O}_3$ ($\text{B}' = \text{Ga}, \text{In}, \text{Lu}$; $\text{B}'' = \text{Nb}, \text{Ta}$). Полученные зависимости спонтанной поляризации для пленок неупорядоченных соединений для двух типов поверхности приведены на Рис.7 и 8.

Как можно увидеть из Рис. 7, для PbO -поверхности неупорядоченных соединений величина спонтанной поляризации имеет максимальное значение при минимальной толщине пленки (3 монослоя ($\sim 4 \text{ \AA}$)), и она убывает с увеличением толщины пленки.

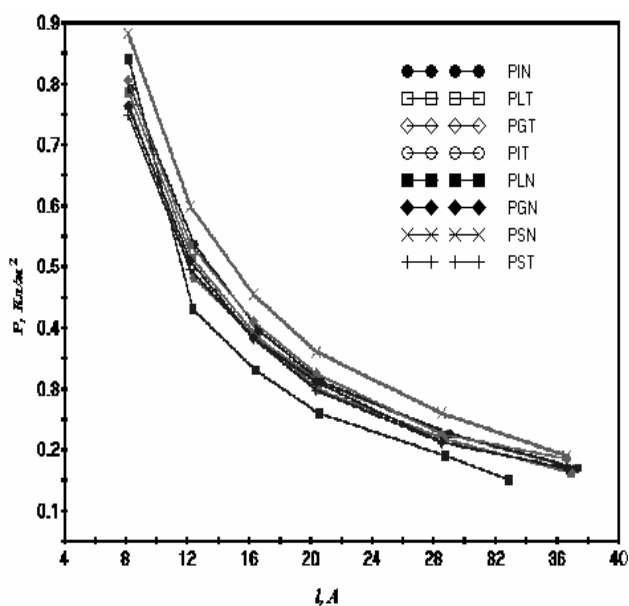


Рисунок 7. Зависимость величины поляризации в пленках неупорядоченных соединений от толщины для PbO - поверхности

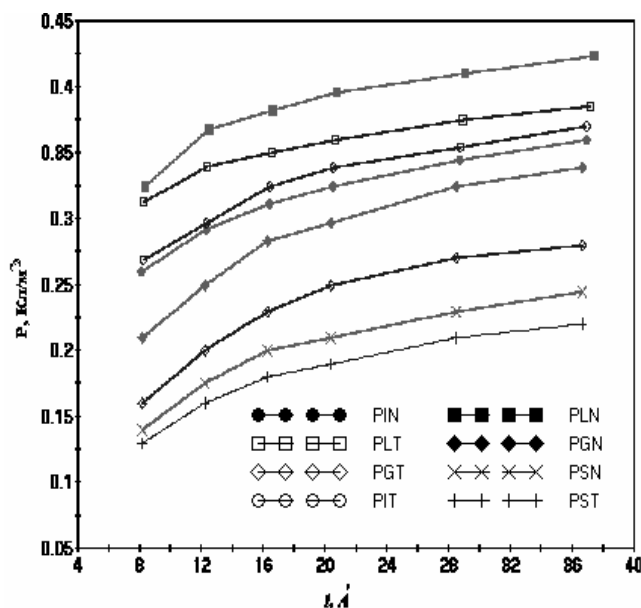


Рисунок 8. Зависимость величины поляризации в пленках неупорядоченных соединений от толщины для $\langle \text{B} \rangle \text{O}_2$ - поверхности

Такое большое значение поляризации при маленьких толщинах пленки можно связать с тем, что на этих толщинах основной вклад в поляризацию дают поверхностные атомы, которые испытывают большое смещение. Для другого типа поверхности поведение поляризации от толщины имеет качественно другой характер, как это видно из Рис. 8, а именно, значение поляризации с толщиной практически не меняется и остается примерно равным соответствующему значению для объемного кристалла на всем рассматриваемом диапазоне толщин пленок для всех неупорядоченных соединений.

На Рис.9 и 10 приведено изменение величины спонтанной поляризации с номером слоя, считая от поверхности в пленке $\text{PbIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ для PbO и $\langle \text{B} \rangle \text{O}_2$ типов поверхности. Из рисунков видно, что в случае PbO - поверхности в основном поляризуются поверхностные слои пленки, тогда как «объем» пленки остается мало поляризованным, а в случае

$\langle V \rangle O_2$ - поверхности наоборот наиболее поляризованными оказываются внутренние слои. Для пленки $PbTiO_3$ наблюдается прямо противоположный характер изменения поляризации в пленке в зависимости от типа поверхности.

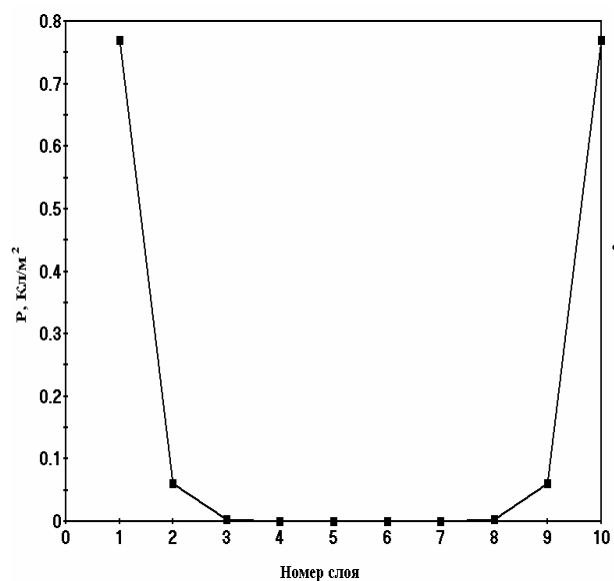


Рисунок 9. Зависимость величины поляризации в пленке $PbIn_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ от номера слоя для PbO - поверхности

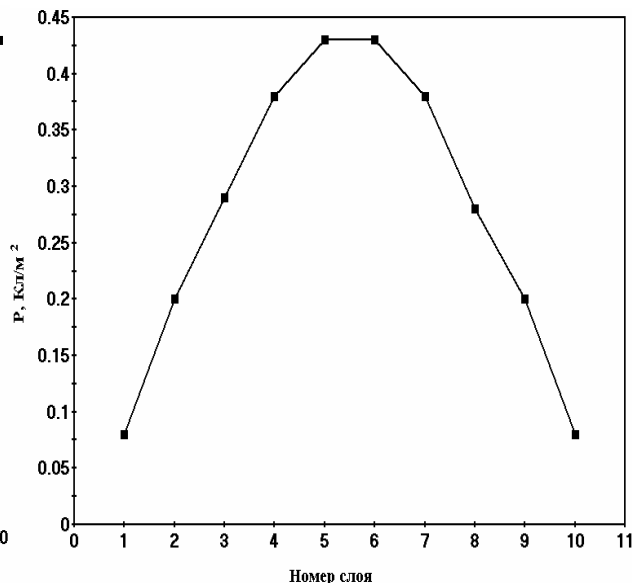


Рисунок 10. Зависимость величины поляризации в пленке $PbIn_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ от номера слоя для $\langle V \rangle O_2$ - поверхности

В заключении приводятся основные результаты и выводы работы.

В рамках обобщенного метода Гордона-Кима с учетом дипольной и квадрупольной поляризуемости ионов были произведены расчеты динамики решетки и ряда сегнетоэлектрических свойств объемных соединений и тонких пленок твердых растворов $PbV'_{1/2}V''_{1/2}O_3$ ($V' = Ga, In, Lu$; $V'' = Nb, Ta$).

- 1) Рассчитана динамика решетки, динамические заряды Борна, высокочастотная диэлектрическая проницаемость для неупорядоченных и упорядоченных соединений рассматриваемого ряда. В вычисленном спектре колебаний решетки всех соединений имеется нестабильная сегнетоэлектрическая мода, в собственных векторах которых в основном смещаются ионы свинца.
- 2) Для неупорядоченных соединений предложена модель антисегнетоэлектрического состояния, связанного с конденсацией неполярной нестабильной моды R_{15} и полярной моды Γ_{15} . При этом смещения по вектору полярной моды противоположны в соседних ячейках структуры перовскита. Получено, что антисегнетоэлектрическая фаза, сегнетоэлектрическая фаза и фаза, связанная с конденсацией только моды R_{15} , близки по энергиям для индиевых и лютетиевых соединений, а в соединении $PbIn_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ антисегнетоэлектрическая фаза оказывается более выгодной по энергии. Полученные результаты позволяют говорить о возможном антисегнетоэлектрическом фазовом переходе в данных соединениях.

- 3) Методом эффективного гамильтониана в приближении локальной моды вычислены температуры сегнетоэлектрического перехода и спонтанная поляризация для всех рассматриваемых соединений. Установлено, что для неупорядоченных соединений полученные температуры для танталовых соединений выше, а для упорядоченных ниже по сравнению с ниобиевыми. Температура перехода повышается для соединений с большим номером иона В'. Такая же зависимость получена для вычисленной величины спонтанной поляризации.
- 4) В рамках той же модели рассчитана динамика решетки, динамические заряды Борна и высокочастотная диэлектрическая проницаемость тонких пленок BaTiO_3 , PbTiO_3 и неупорядоченных твердых растворов толщиной от 3 до 41 монослоя для двух типов поверхности. Было получено, что все пленки, имеют нестабильные полярные моды, в том числе и при минимальной толщине (3 слоя), кроме пленок скандиевых соединений, со смещениями атомов в плоскости пленки. Получено, что в неупорядоченных соединениях, для PbO - поверхности основное смещение испытывают поверхностные атомы, для $\langle \text{B} \rangle \text{O}_2$ - поверхности амплитуды смещений атомов минимальны на поверхности и увеличиваются к центру пленки. Для пленок BaTiO_3 и PbTiO_3 ситуация противоположная. Получена зависимость частоты нестабильной полярной моды в пленке от ее обратной толщины. При увеличении толщины пленки данная частота стремится к значению для объемного кристалла.
- 5) Для двух типов поверхности пленок была получена зависимость спонтанной поляризации в плоскости пленки в направлении $[110]$ от ее толщины. В неупорядоченных соединениях для PbO - поверхности величина спонтанной поляризации тонких пленок выше, чем для объемных соединений и уменьшается с увеличением толщины пленки, для $\langle \text{B} \rangle \text{O}_2$ - поверхности величина поляризации почти не меняется с изменением толщины и близка к величине для объемных кристаллов. Рассчитаны значения поляризации в отдельных слоях пленок. Получено, что в неупорядоченных соединениях для PbO - поверхности в основном поляризуются поверхностные слои, а для $\langle \text{B} \rangle \text{O}_2$ - поверхности наоборот «объем» пленки поляризован сильнее, чем поверхность.

Цитированная литература

1. О.В. Иванов, Е.Г. Максимов. Микроскопические расчеты сегнетоэлектрической неустойчивости в перовскитных кристаллах. // ЖЭТФ. – 1998. – Т. 114. – С. 333-358
2. Н.Г.Замкова, В.И.Зиненко// ФТТ. – 1998. - Т. 40. - С. 350
3. В.И. Зиненко, С.Н. Софронова// ФТТ. - 2004. – Т. 46, №7. – С.1252-1260
4. U.V. Waghmare, K.M. Rabe// Phys.Rev. B. – 1997. – V. 55. – P. 6161
5. W. Zhong, D. Vanderbilt, K.M. Rabe// Phys.Rev. B. – 1995. - V. 52. – P. 6301

6. В.И. Зиненко, Н.Г.Замкова// ЖЭТФ. – 2008. - Т. 133. – С. 622
7. N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth et al.// J.Chem.Phys. – 1953. – V. 21. – P. 1087
8. C. Malibert, B.Dkhil, J.M.Kiat et.al.// J.Phys.: Condens. Matter. – 1997. - V. 9. – P.7485
9. V.A. Isupov// Ferroelectrics. – 2003. - V. 289. – P. 131
10. S. Wongsanmai, R. Yimmirun, S. Ananta et al.// Mater.Science. - 2007. – V.42. – P. 3754
11. A. Kania and N. Pavlaczyk// Ferroelectrics. – 1991. - V. 124. – P. 261
12. K. Nomura, T. Shingai, N. Yasuda, et al.// Ferroelectrics. – 1998. – V. 218. - P. 69
13. R. F. Cowley// Phys. Rev. – 1964. – V. 34. - P. A981
14. G. Kanellis, J.F. Morhange and M. Balkanski. Lattice dynamics of thin ionic slabs. II. The long-range forces.// Phys. Rev B. – 1983. – V. 28. – P.3398
15. P.P. Ewald// Ann. Phys. Lpz. - 1921. – Vol. 64, №4. – P. 253

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. V.S. Zhandun and V.I. Zinenko. Lattice dynamics of BaTiO₃ (100) thin films in a polarizable ions model// Ferroelectrics. – 2008. – V.359. – P. 21-27
2. В.С. Жандун, Н.Г. Замкова, В.И. Зиненко. Динамика решетки, сегнетоэлектрическая и антисегнетоэлектрическая нестабильность и сегнетоэлектрический фазовый переход в неупорядоченных твердых растворах PbB'_{1/2}B''_{1/2}O₃ (B'= Ga, In, Lu; B''=Nb, Ta)// ЖЭТФ. – 2008. - Т. 133. – С. 1266
3. V.S. Zhandun and V.I. Zinenko. Lattice dynamics of (001) PbTiO₃ thin films in a polarizable ions model//Ferroelectrics. – 2008. – V.373. - P. 68
4. V. S. Zhandun, V. I. Zinenko. Lattice dynamics of (100) BaTiO₃ in a model of polarizable ions// The Fifth International Seminar on Ferroelastic Physics, Abstract book, Voronezh. - 2006. - P. 32
5. V. S. Zhandun, V. I. Zinenko. Lattice dynamics of (001) PbTiO₃ thin films in a polarizable ions model// Second International Symposium “Micro-and nanoscale domains in ferroelectrics”, Abstract and program book, Ekaterinburg. – 2007. - P.112-113
6. V.S. Zhandun, N.G. Zamkova and V.I. Zinenko. The lattice dynamics, ferroelectric and anti-ferroelectric instability and ferroelectric phase transition in disorder solid solutions PbB'_{1/2}B''_{1/2}O₃ (B'= Ga, In, Lu; B''=Nb, Ta)// The 9-th Russian/CIS/Baltic/Japan symposium on ferroelectricity, Abstract Book, Vilnius, Lithuania. – 2008. - P.32
7. В.С. Жандун, Н.Г. Замкова, В.И. Зиненко. Динамика решетки и сегнетоэлектрический фазовый переход в упорядоченных твердых растворах Pb₂B'B''O₆ (B'= Ga, In, Lu; B''=Nb, Ta)// Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков, Сборник тезисов, Санкт-Петербург. - 2008. - С. 38

Подписано в печать 16.12.2008
Формат 60×90/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 70 экз. Заказ №. 40
Отпечатано в типографии института физики СО РАН
660036, Красноярск, Академгородок, ИФ СО РАН