

06,07,13

Построение межатомного потенциала сегнетоэлектрика титаната бария на основе данных температурной зависимости теплоемкости вблизи фазового перехода

© Д.В. Кузенко

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
„Научно-исследовательский институт „Реактивэлектрон“,
Донецк, Россия

E-mail: danil.kuzenko.84@yandex.ru

Поступила в Редакцию 21 марта 2025 г.

В окончательной редакции 28 марта 2025 г.

Принята к публикации 29 марта 2025 г.

В статье представлены результаты исследования температурной зависимости теплоемкости сегнетоэлектрика BaTiO_3 в окрестности фазового перехода с целью построения межатомного потенциала. Введен эффективный межатомный потенциал для учета типа химической связи (ковалентной для Ti-O или ионной для Ba-O связи). Для оценки корректности выбора эффективного потенциала предложено проводить расчет энтальпии фазового перехода с учетом наличия нескольких активационных процессов в окрестности фазового перехода. Установлено наличие двух активационных процессов при приближении к температуре Кюри в сегнетоэлектрической фазе с энергиями активации U . Первый обусловлен движением кислородных вакансий ($U_1 = 0.99$ eV). Второй начинается при критической температуре T_{crit} (на 5 K ниже температуры Кюри T_C) и связан с электрон-фононным взаимодействием при наличии электронного орбитального вырождения и смешивания электронных зон $2p$ -состояний O с d -состояниями Ti ($U_2 = 2.46$ eV). Активационный процесс в параэлектрической фазе ($U_3 = 2.87$ eV) связывается с релаксацией структуры после изменения симметрии кристаллической решетки. Полученные результаты обсуждаются в рамках вибронной теории сегнетоэлектричества, учитывающей эффект (или псевдо-эффект) Яна-Теллера.

Ключевые слова: теплоемкость, титанат бария, межатомный потенциал, энтропия, фазовый переход, сегнетоэлектрик, энергия активации.

DOI: 10.61011/FTT.2025.03.60265.54-25

1. Введение

В современной физике конденсированного состояния общепризнанным является факт того, что при сегнетоэлектрических фазовых переходах происходит аномальный скачок диэлектрической проницаемости и теплоемкости сегнетоэлектрического кристалла. В динамической теории кристаллических решеток максимум диэлектрической проницаемости объясняется смягчением сегнетоэлектрической моды колебаний при температуре фазового перехода, а скачок теплоемкости для фазового перехода второго рода может быть определен из термодинамической теории сегнетоэлектричества [1]. Экспериментальное исследование зависимости теплоемкости от температуры в окрестности фазового перехода особенно важно при изучении природы и механизма сегнетоэлектрического фазового перехода. В частности, по величине энтропии перехода ΔS делается вывод о типе фазового перехода: порядок-беспорядок или смещение и, как правило, в первом случае ΔS заметно выше [2]. А определение энтальпии перехода ΔH позволяет определить величину скачка спонтанной поляризации P_s в точке Кюри.

Температурная зависимость теплоемкости в довольно широком диапазоне температур хорошо описывается

функцией свободной энергии (что является выражением среднего поля) [3]. Из этой функции вычислена молярная теплоемкость BaTiO_3 при температуре фазового перехода второго рода ($1.58 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$), и по величине этого скачка сделан вывод, что сегнетоактивный ион Ti находится в однояционном потенциале при отсутствии взаимодействия с другими ионами титана [3]. Также из зависимости теплоемкости от температуры $C_p(T)$ можно рассчитать изменения энтальпии, энтропии, свободной энергии Гиббса и константы равновесия. На примере KNbO_3 для этого зависимость $C_p(T)$ аппроксимируется на отдельных температурных интервалах полиномами температуры разной степени (вплоть до T^9) [4].

Другим применением результатов калориметрии фазового перехода является проверка модельного межатомного потенциала и зависящего от него гамильтониана кристалла, функционалом которого он является. При этом существенные электрон-фононные взаимодействия и фононный ангармонизм в окрестности фазового перехода должны отражаться и на плотности фононных состояний (PDOS). Так, в частности, при изучении динамики решетки, структурного фазового перехода и термодинамических свойств BaTiO_3 методами теории функционала плотности (DFT) расчет парциальной

плотности фононных состояний показал, что основной вклад в мнимые оптические фононные частоты вносят искажения перовскитной ячейки (Ti-O) [5]. Другим примером моделирования на основе первых принципов, основанное на современной теории поляризации, является метод фазы Берри и максимально локализованных функций Ванье, которые использованы при изучении электронных, химических связей, сегнетоэлектрических и пьезоэлектрических свойств PbTiO_3 [6].

Исследования системы BaTiO_3 актуальны и сегодня, о чем свидетельствуют результаты последних исследований. Так, например, на основе данных о локальной структуре и учитывающей стрикционное взаимодействие, разработана статистико-термодинамическая модель формирования сегнетоэлектрических фаз в перовскитах BaTiO_3 и KNbO_3 [7]. А исследование перовскитной и гексагональной фаз BaTiO_3 , с использованием теории функционала плотности (DFT) в схемах локального приближения плотности (LDA) и обобщенного градиентного приближения (GGA) показало, что в гексагональной фазе кислородная вакансия типа O(1) (совместное использование граней) более стабильна, чем вакансия типа O(2) (совместное использование углов) в октаэдрической структуре [8]. Отдельный интерес представляет построение межатомных потенциалов, о чем свидетельствует представление нового набора межатомных потенциалов для моделирования системы перовскита BaTiO_3 , в котором потенциальная модель подгоняется с использованием нескольких параметров к ряду экспериментальных и *ab initio* данных, включая энергию когезии и параметры решетки BaTiO_3 , BaO и рутила TiO_2 [9].

Для теоретического прогнозирования макроскопических свойств кристалла с помощью молекулярно-динамического моделирования в первую очередь необходим высокоточный межатомный потенциал, который для структуры перовскита получен в рамках теории валентных связей с расчетом параметров решетки и упругих констант [10]. Структура и электронные конфигурации могут быть рассчитаны с использованием гибридной обменно-корреляционной техники и повторно оптимизированных базисных наборов атомных (гауссовых) орбиталей, что выполнено для SrTiO_3 , BaTiO_3 и PbTiO_3 [11]. Вместе с тем, определенную проблему при этом представляет учет электрон-фононных взаимодействий, частное решение которой найдено при расчете методом DFT в сочетании с подходами Фрелиха и Больцмана-Онзагера температурной зависимости коэффициента Зеебека и проводимости электронно-допированных перовскитов SrTiO_3 , BaTiO_3 и CaTiO_3 [12].

Другой значительной проблемой при выборе межатомного потенциала сегнетоэлектрика является правильный учет типа химической связи. Расчет электронной структуры сегнетоэлектрических перовскитов BaTiO_3 и PbTiO_3 показал, что гибридизация между $3d$ -состояниями титана и $2p$ -состояниями кислорода является важным условием для баланса между дальнедей-

ствующими кулоновскими силами (которые благоприятствуют сегнетоэлектрическому состоянию) и ближнедействующими силами отталкиваниями (которые благоприятствуют неполярной кубической структуре) [13]. При этом в PbTiO_3 состояния свинца и кислорода гибридизуются (связь Pb-O ковалентная), что приводит к большой деформации, которая стабилизирует тетрагональную фазу, тогда как в BaTiO_3 связь Ba-O полностью ионная, что благоприятствует ромбоэдрической структуре [13]. Для квантового сегнетоэлектрика SrTiO_3 расчет фононной плотности состояний показал, что связь Sr-O является ионной, а связь Ti-O ковалентной [14].

Необходимо отметить, что определение плотности фононных состояний бозе-системы (или фононного спектра кристалла) помимо теоретического расчета из первых принципов, как, например, для BaTiO_3 в [15] и для PbTiO_3 и PbZrO_3 в [16], возможно также и из экспериментальных данных о теплоемкости системы в широком интервале температур [17,18]. А метод калориметрии является актуальным при изучении фазовых переходов в сегнетоэлектриках (например, PbTiO_3 в [19] и BaTiO_3 в [20]) и мультиферроиках (например, CoFe_2O_4 - PbTiO_3 в [21]).

Вышесказанное подтверждает целесообразность проведения исследования в предлагаемой статье по получению численных значений энтальпии и энтропии из температурной зависимости теплоемкости сегнетоэлектрика в окрестности фазового перехода для построения межатомного потенциала.

2. Методика эксперимента

Для проведения исследования были приготовлены керамические образцы титаната бария BaTiO_3 твердофазным методом. В качестве исходных реактивов использованы карбонат бария BaCO_3 и диоксид титана TiO_2 . Синтез проходил при температуре 1670 K в течении 3 часов. Полнота протекания синтеза и получение однофазного порошка BaTiO_3 контролировалась методом рентгеновской дифракции (ДРОН-3, CuK_α -излучение).

Измерение температурной зависимости теплоемкости образцов проводилось в нагревательной ячейке, сопряженной с компьютеризированной установкой для дифференциально-термического анализа (ДТА) и термogravиметрического анализа (ТГА) „Термоскан-2“ („Аналитприбор“) в режиме дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) в интервале температур от 300 до 500 K.

Для калибровки калориметра использовали стандартный эталон Al_2O_3 . Погрешность определения температуры $\sim \pm 1$ K. Точность определения величины тепловых эффектов ~ 3 J/g. Масса навески исследуемого $\text{BaTiO}_3 \sim 0.5$ g.

Анализ экспериментальных результатов проводился по оригинальной методике, предложенной в данной статье.

3. Результаты и обсуждение

Известно, что молярная теплоемкость кристаллического химического соединения равна сумме атомных теплоемкостей его элементов и согласно закону Джоуля-Коппа равна $C_p = 3nR$, где n — количество химических элементов, $R = 8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$. Если для BaTiO_3 принять, что $n = 5$, то $C_p \approx 115 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$. Как видно из экспериментальных данных (рис. 1) на температурной зависимости теплоемкости для BaTiO_3 это значение достигается при 350 К, далее в интервале температур от 350 до 420 К наблюдается скачок теплоемкости с максимальным значением $C_p \approx 135 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ и который связан со скачком спонтанной поляризации при сегнетоэлектрическом фазовом переходе, а начиная с температуры 420 К происходит медленный рост молярной теплоемкости, обусловленный ростом ангармонизма фононного вклада в теплоемкость при повышенных температурах.

Для оценки скачка теплоемкости в окрестности фазового перехода $\Delta C_p(T)$ необходимо выделить часть теплоемкости, обусловленную фононным вкладом и не связанную непосредственно со скачком спонтанной поляризации. Исходя из этого зависимость $\Delta C_p(T)$ рассчитывается как:

$$\Delta C_p(T) = C_p^{\text{exp}}(T) - C_p^{\text{approx}}(T), \quad (1)$$

где $C_p^{\text{exp}}(T)$ — экспериментально определенная температурная зависимость теплоемкости; $C_p^{\text{approx}}(T)$ — часть экспериментальной зависимости (рис. 1), за исключением температурного интервала от 350 до 420 К, аппроксимированная уравнением:

$$C_p^{\text{approx}}(T) = 3.87 \cdot 10^{-6} T^3 - 5.08 \cdot 10^{-3} T^2 + 2.25T - 215, \quad (2)$$

где T — температура, К.

Выбор такой аппроксимирующей функции может быть оправдан тем, что при построении аналитической зависимости $C_p(T)$ в широком диапазоне температур по экспериментальным данным, как правило используют полиномы различных степеней температуры, причем на различных температурных интервалах коэффициенты и показатели степени полинома для одного и того же вещества могут значительно различаться, что, например, показано для KNbO_3 в статье [4].

Анализ данных зависимости $\Delta C_p(T)$ в координатах $\ln(\Delta C_p) - 1/T$ показал, что на зависимости $\Delta C_p(T)$ можно выделить три температурных интервала (1-й: 350–389 К; 2-й: 389–394 К; 3-й: 394–420 К), в которых эта зависимость имеет экспоненциальный вид (рис. 2, а):

$$\Delta C_p(T, U) = C_0 \exp\left(\pm \frac{U}{kT}\right), \quad (3)$$

где C_0 — коэффициент, $\text{J/mol} \cdot \text{K}$; U — энергия активации теплоемкости, eV ; k — постоянная Больцмана, eV/K ; T — температура, К. Знак „ $\pm$ “ перед энергией

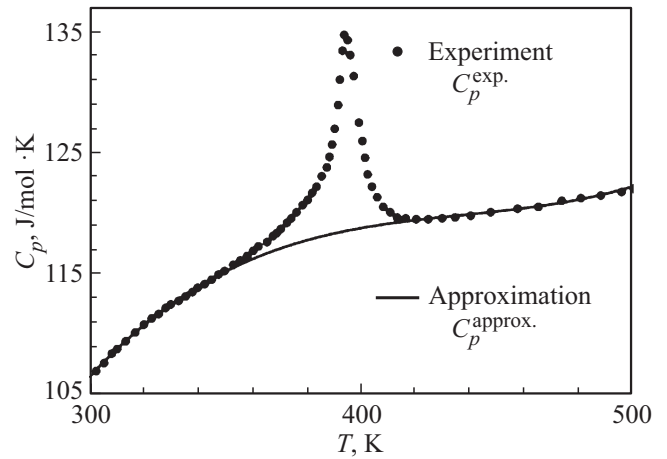


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости $C_p(T)$ керамики BaTiO_3 .

активации U учитывает наклон зависимости $\Delta C_p(T)$ в сегнетоэлектрической фазе ($T < T_C$) и параэлектрической фазе ($T > T_C$). При этом на зависимости $\Delta C_p(T)$ кроме температуры Кюри T_C , в которой при нагревании сегнетоэлектрика происходит фазовый переход из сегнетоэлектрического в параэлектрическое состояние, выделена также и критическая температура T_{crit} . (где индекс „crit.“ означает „critical“), в которой, вероятно, происходит смена активационного процесса, предшествующего фазовому переходу в T_C .

При наличии экспоненциальной зависимости (3), выполняющейся на отдельных температурных интервалах зависимости $\Delta C_p(T)$ можно предложить уравнение для расчета скачка теплоемкости на всем температурном интервале с учетом эмпирически определенных коэффициентов C_0 и энергий активации U :

$$\Delta C_p(T) = \sum_{i=1}^3 \left[C_{0i} \exp\left(\pm \frac{U_i}{kT}\right) \delta(U - U_i) \right], \quad (4)$$

где $\delta(U - U_i)$ — дельта функция Дирака. Результат расчета показан на рис. 2, б.

Численные значения величин энтальпии ΔH (рис. 3) и энтропии ΔS (рис. 4) процессов на выделенных участках определены по известным формулам:

$$\Delta H = \int \Delta C_p(T) dT, \quad (5)$$

$$\Delta S = \int \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT. \quad (6)$$

При вычислении значений энтальпии ΔH и энтропии ΔS в сегнетоэлектрической фазе ($T = 350\text{--}394 \text{ K}$) принято во внимание, что при переходе через критическую температуру $T_{\text{crit}} = 389 \text{ K}$ начальный активационный процесс с энергией активации $U_1 = 0.99 \text{ eV}$ может как прекращаться (рис. 3, а, рис. 4, а), так и продолжаться до температуры фазового перехода (рис. 3, б,

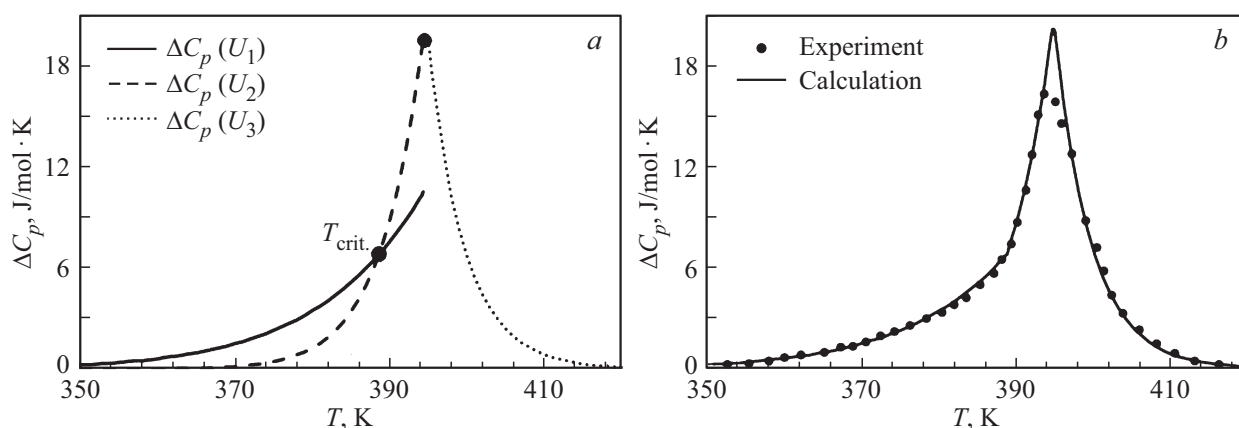


Рис. 2. Модельные температурные зависимости скачка теплоёмкости $\Delta C_p(T, U)$ для BaTiO_3 с различными коэффициентами активационного процесса (а). Сравнение температурных зависимостей скачка теплоемкости BaTiO_3 , полученных экспериментально и из расчетов уравнением (4) (б).

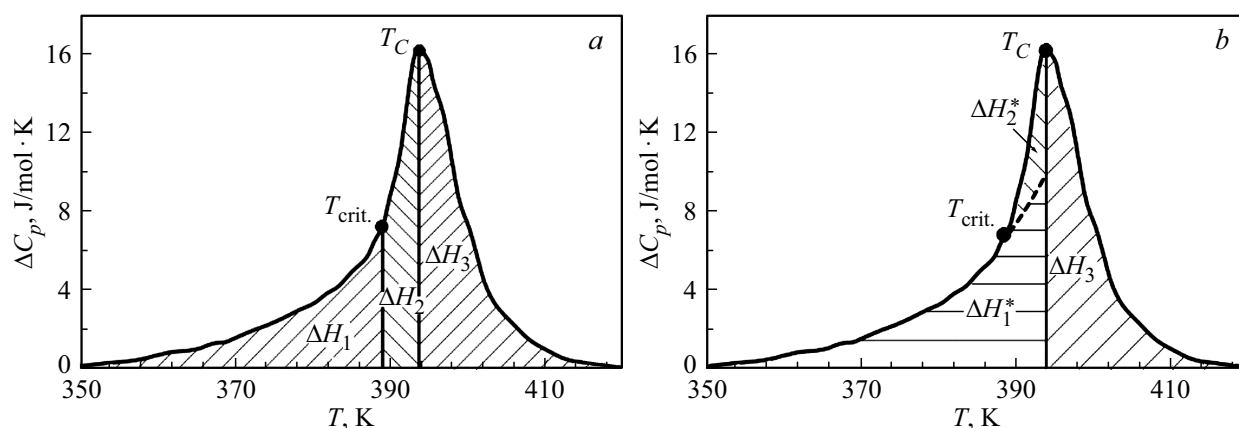


Рис. 3. Вычисление энthalпии ΔH для BaTiO_3 на трех температурных интервалах без учета взаимодействия активационных процессов в сегнетоэлектрической фазе (а) и с учетом такого взаимодействия (б).

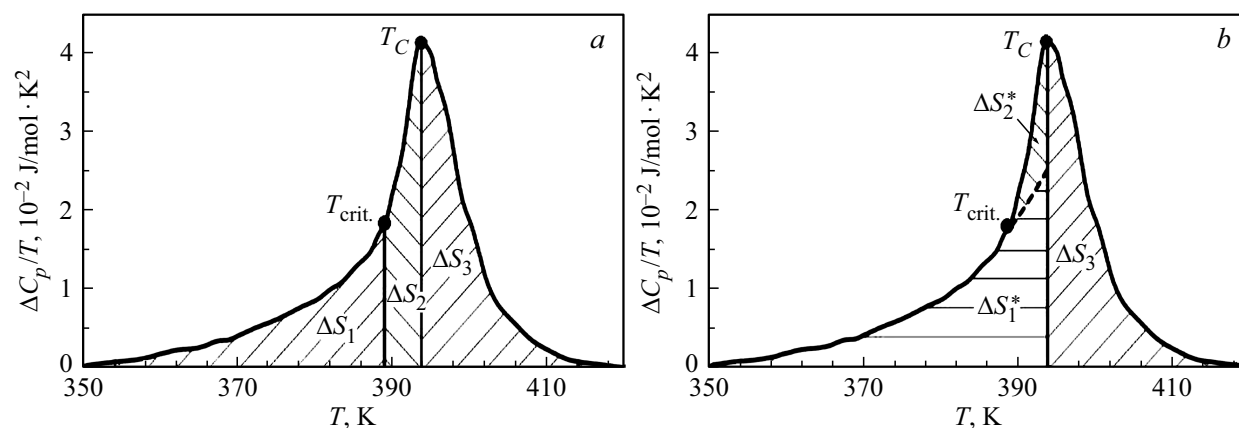


Рис. 4. Вычисление энтропии ΔS для BaTiO_3 на трех температурных интервалах без учета взаимодействия активационных процессов в сегнетоэлектрической фазе (а) и с учетом такого взаимодействия (б).

рис. 4, б), что возможно при взаимодействии подсистем сегнетоэлектрика, активированных нагреванием и ответственных за активационные процессы на первом и втором выделенных температурных интервалах (таблица).

Теперь необходимо выяснить микроскопические механизмы, ответственные за выделенные активационные процессы, наблюдаемые в окрестности фазового перехода. Так, при нагревании сегнетоэлектрика его домен-

Значения коэффициента C_0 , энергии активации U из уравнения (3) на трех участках рассчитанной зависимости $\Delta C_p(T, U)$ (рис. 2, а), а также энтальпии ΔH (рис. 3) и энтропии ΔS (рис. 4) керамики BaTiO_3

№	ΔT , К	C_0 , J/mol · К	U , eV	ΔH , J/mol	ΔH^* , J/mol	ΔS , J/mol · К	ΔS^* , J/mol · К
1	350–389	$5.21 \cdot 10^{13}$	0.99	82	126	0.218	0.327
2	389–394	$5.41 \cdot 10^{32}$	2.46	60	16	0.151	0.042
3	394–420	$3.98 \cdot 10^{-36}$	2.87	108		0.271	

ная структура вблизи температуры Кюри становится очень нестабильной и, как известно, на ее равновесие значительно влияют точечные дефекты кристаллической решетки. В частности, для кислородсодержащих сегнетоэлектриков со структурой перовскит, которым является титанат бария BaTiO_3 , наиболее существенными являются кислородные вакансии. При этом энергия активации движения таких вакансий имеет значение 0.91 eV, что было установлено методом электронного парамагнитного резонанса [22]. А в изоструктурном к BaTiO_3 сегнетоэлектрике KNbO_3 низкочастотная диэлектрическая релаксация с энергией активации 0.84 eV объясняется релаксацией диполей, также связанных с кислородными вакансиями [23]. При исследовании температурной зависимости диэлектрической проницаемости керамики BaTiO_3 были получены значения энергии активации 2.07 eV для процесса близкого к температуре фазового перехода, а активационный процесс связывался с взаимодействием дефектной и доменной структур сегнетоэлектрика в температурной области нестабильности спонтанной поляризации [24].

Исходя из этого, можно предположить, что первый выделенный активационный процесс с энергией активации $U_1 = 0.99$ eV обусловлен активацией движения и последующей миграцией вакансий кислорода. Это приводит к нарушению равновесия кристаллической решетки в результате возникающих растягивающих и сжимающих напряжений. Однако для критического изменения жесткости межатомной связи, необходимого для наступления фазового перехода при температуре Кюри, как показывает расчет энергий активации, необходим второй активационный процесс с более высокой энергией активации $U_2 = 2.46$ eV.

Для установления микроскопического механизма этого процесса следует обратиться к существующим теориям сегнетоэлектричества. Динамическая теория, известная также как теория Гинзбурга-Андерсона-Кохрэна (ГАК), установила существование низкочастотного температурно-зависимого поперечного оптического колебания („мягкой“ фононной моды), по которому кристалл теряет в точке фазового перехода динамическую стабильность. Микроскопическая причина возникновения „мягкой“ моды объяснялась компенсацией некоторых сил межзонного взаимодействия в частоту активной моды с последовательным учетом фононного ангармонизма. В дальнейшем был сделан также и учет

электрон-фононного (вибронного) взаимодействия, что привело к созданию вибронной теории сегнетоэлектричества (Кристоффель и Консин [25], а также Берсукер и Вехтер [26]). Эта теория еще называется псевдо-Ян-Теллеровской теорией по причине того, что, как отмечено в [27], псевдо-эффект Яна-Теллера (ПЭЯТ) является единственным источником полярной нестабильности, которая запускает спонтанную поляризацию кристалла. При этом локальный фазовый переход происходит при электрон-фононном (вибронном) взаимодействии при наличии электронного орбитального вырождения (или квазивырождения) и смешивания электронных зон. Такой механизм фазового перехода указан также в статье [28]. Согласно этому механизму, на наличие сегнетоэлектрического состояния в перовскитах основное влияние оказывают: 1) гибридизация $2p$ -состояний кислорода с d -состояниями переходных металлов (эффект ковалентности); 2) цепочечное связывание ионов кислорода с соседним ионом переходного металла (эффект анизотропии). Также в работе [28] указано на центральную роль ионов кислорода в сегнетоэлектрических фазовых переходах в виду того, что более 90% всех известных сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков содержат кислород.

Расщепление электронных уровней в молекуле в эффекте Яна-Теллера приводит к структурному фазовому переходу с изменением симметрии, поскольку нарушение симметрии уменьшает энергию при частичном или полном снятии вырождения электронных орбиталей. В BaTiO_3 энергетический зазор 2δ между электронными p -орбиталью кислорода О и d -орбиталью титана Ti можно определить, рассматривая связь Ti-O (с высокой степенью ковалентности) на основе статьи Берсукера [27] (рис. 5).

Гамильтониан сегнетоэлектрика в вибронной теории имеет вид:

$$H = H_e + H_f + H_{e-f} + H_a, \quad (7)$$

где H_e — оператор энергии электронов валентной зоны и зоны проводимости, H_f — гармонический фононный гамильтониан, H_{e-f} — гамильтониан электрон-фононного взаимодействия, H_a — член, описывающий собственный фононный ангармонизм [29]. Нами рассматривается активная при фазовом переходе часть свободной энергии системы при вычитании энергии фононного

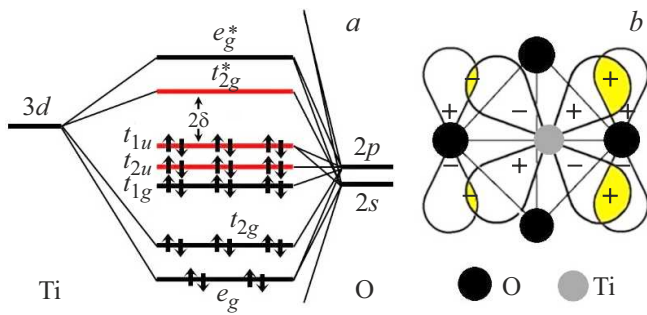


Рис. 5. Корреляция энергетических уровней октаэдрического кластера $[\text{TiO}_6]$. Орбитали НОМО t_{1u} и t_{2u} (в основном кислорода) и ЛУМО t_{2g} (в основном титана) смешиваются в результате ПЭЯТ (а) [27]. Добавленная ковалентность из-за искажений низкой симметрии, вызванных ПЭЯТ. Желтым цветом показано перекрытие $3d$ -орбитали $t_{2g}(\text{Ti})$ с p -орбиталью $t_{1u}(\text{O})$ (b) [27].

ангармонизма (рис. 2, b):

$$F = \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3, \quad (8)$$

или

$$F = \Delta H = \Delta H_1^* + \Delta H_2^* + \Delta H_3. \quad (9)$$

Полученные значения свободной энергии позволяют оценить справедливость теоретического описания термодинамических свойств кристалла. Следует учитывать, что в общем случае для вычисления свободной энергии Гельмгольца для реального кристалла (содержащего дефекты) необходимо учитывать гармонический U_h и действительный U потенциалы [30]:

$$A = kT \left[\sum_{i=1}^{3N-3} \ln \left(\frac{\hbar \omega_i}{kT} \right) - \ln \left\langle \exp \left(-\frac{U - U_h}{kT} \right) \right\rangle \right]. \quad (10)$$

В применении к конкретному кристаллу необходимо отдельно рассматривать вид межатомного потенциала, принимающий во внимание характер химической связи (ионный, ковалентный, металлический). При этом главным отличием сильной ковалентной связи от ионного взаимодействия является направленность химической связи и меньшая роль кулоновского взаимодействия. Здесь рассмотрим короткодействующие потенциалы, ввиду более усложненного описания межатомного взаимодействия с учетом дальнего действия [31]. Достаточно обоснованно, что для ионных кристаллов наиболее корректным является потенциал Букингема (или потенциал Леннарда-Джонсона), а для ковалентных межатомных взаимодействий потенциал Морзе (или его сочетание с гармоническим потенциалом) [32].

Потенциал Букингема U_B для ионной связи имеет вид:

$$U_B(r) = Ae^{-Br} \exp(-Br) - Cr^{-6}, \quad (11)$$

где A, B, C — константы, r — расстояние между атомами (ионами) [33].

Потенциал Морзе U_M для ковалентной связи имеет вид:

$$U_M(r) = D(e^{-2a(r-r_0)} - 2e^{-a(r-r_0)}), \quad (12)$$

где D — глубина потенциальной ямы, a — коэффициент, r_0 — равновесное межатомное расстояние (или равновесная длина связи) [34].

Как было отмечено выше, для BaTiO_3 связь Ba-O является ионной, а связь Ti-O ковалентной [13,14]. Это приводит к необходимости рассмотрения эффективного межатомного потенциала U_{eff} с учетом потенциала Морзе U_M для связи Ti-O и потенциала Букингема U_B для связи Ba-O при сравнении результатов атомистического моделирования и экспериментальных данных. Такой анализ возможен из калориметрических измерений. Температурная зависимость теплоемкости в окрестности фазового перехода может быть представлена в виде трех слагаемых, включающие теплоемкость модели Дебая $C_D(T)$, теплоемкость фононного ангармонизма (существенную при повышенных температурах) $C_{\text{an}}(T)$ и теплоемкость фазового перехода $C_{\text{ft}}(T)$:

$$C_p(T) = C_D(T) + C_{\text{an}}(T) + C_{\text{ft}}(T). \quad (13)$$

Как отмечено выше, для BaTiO_3 максимальная теплоемкость Дебая с учетом закона Джоуля-Коппа равна $C_D = 115 \text{ J/mol}$. Теплоемкость фононного ангармонизма $C_{\text{an}}(T)$ монотонно растет с повышением температуры. Тогда, вычитая эти два вклада из измеренной теплоемкости, можно получить теплоемкость, обусловленную фазовым переходом (рис. 2, b).

Стоит отметить, что в статье не проводится вычисление отдельных вкладов теплоемкости модели Дебая $C_D(T)$ и теплоемкости фононного ангармонизма $C_{\text{an}}(T)$. Вычисляется лишь их сумма в интервале температур 350–420 К путем построения аппроксимирующего полинома (2):

$$C_p^{\text{approx}}(T) = C_D(T) + C_{\text{an}}(T), \quad (14)$$

что является достаточным для нахождения значения скачка теплоемкости, обусловленного фазовым переходом $C_{\text{ft}}(T)$.

Ранее установлено, что на зависимости $\Delta C_p(T)$ в окрестности фазового перехода (в T_C) можно выделить два процесса с различными энергиями активации (0.99 и 2.46 eV) до T_C и один выше T_C с энергией активации 2.87 eV (рис. 2, a). На основании рассмотренных выше физических процессов в сегнетоэлектриках в окрестности фазовых переходов, можно предположить, что до температуры T_C рост теплоемкости происходит за счет появления дополнительных степеней свободы в результате процесса движения кислородных вакансий. А начиная с температуры T_{crit} еще и за счет снятия вырождения электронных состояний на d -уровнях иона переходного металла (Ti в случае BaTiO_3) и активации процесса изменения симметрии кристаллической решетки с тетрагональной на кубическую. Снижение

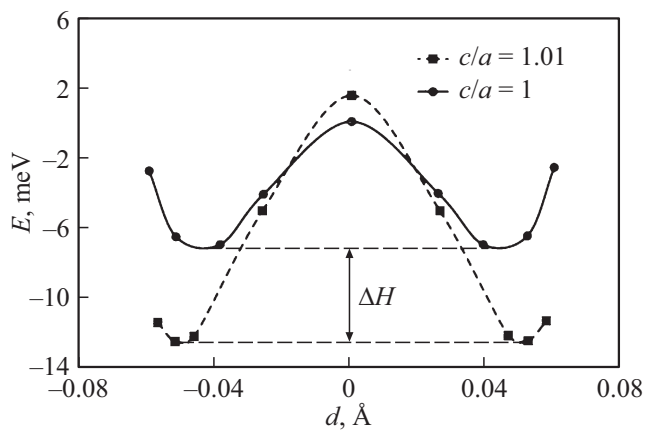


Рис. 6. Энергия E смещения иона Ti относительно иона Ba как функция искажения мягкой моды в BaTiO_3 с различной степенью тетрагональности c/a [13]. ΔH — энтальпия перехода между двумя состояниями кристаллической решетки BaTiO_3 .

теплоемкости, начиная с температуры T_C до некоторой температуры (420 K для BaTiO_3), объясняется, вероятно, понижением количества степеней свободы при структурной релаксации. Полученное значение величины энтальпии активационного процесса ΔH_2 , протекающего на температурном участке от $T_{\text{crit.}}$ до T_C (таблица), по-видимому, должно согласовываться с эффективным межатомным потенциалом U_{eff} , рассчитанным, рассматривая связи Ba-O и Ti-O, и который является функцией межатомных потенциалов U_B (11) и U_M (12):

$$U_{\text{eff}}(r) = f(U_B(r), U_M(r)). \quad (15)$$

Полученные значения энтальпии активационного процесса ΔH позволяют получить новую информацию о процессе фазового перехода. Это сделано, например, при анализе расчетов потенциальной энергии смещения иона Ti относительно иона Ba, полученных из вычислений энергии как функции искажения мягкой моды в BaTiO_3 при различных степенях тетрагональности ($c/a = 1.01, 1$) [13]. В этом случае энергия ΔH соответствует энтальпии перехода между двумя состояниями кристаллической решетки BaTiO_3 (рис. 6).

Такое сравнение экспериментальных и расчетных результатов может являться одним из критериев правильности выбора и построения межатомного потенциала для проведения расчетов из первых принципов (*ab initio*) в кристаллических системах с различным типом химической связи.

4. Заключение

Выделение из температурной зависимости теплоемкости сегнетоэлектрика BaTiO_3 скачка теплоемкости, обусловленного скачком спонтанной поляризации в окрестности фазового перехода, за вычетом теплоемкости Дебая и теплоемкости фононного ангармонизма,

позволило выявить следующие особенности. Определено, что в сегнетоэлектрической фазе при приближении к температуре Кюри T_C на температурной зависимости скачка теплоемкости можно выделить два участка, которые можно аппроксимировать экспоненциальным уравнением с энергией активации U . Первый активационный процесс происходит в интервале температур 350–389 K и связывается с движением кислородных вакансий ($U_1 = 0.99$ eV). Второй начинается при критической температуре $T_{\text{crit.}}$ и протекает в интервале 389–394 K (температура Кюри $T_C = 394$ K) и связан с электрон-фононным взаимодействием при наличии электронного орбитального вырождения и смешивания электронных зон $2p$ -состояний O с d -состояниями Ti ($U_2 = 2.46$ eV). Активационный процесс в параэлектрической фазе ($U_3 = 2.87$ eV) происходит со снижением теплоемкости, что связывается с уменьшением дополнительных степеней свободы, обусловленным релаксацией структуры после изменения симметрии кристаллической решетки. Проведен расчет энтальпии и энтропии указанных процессов. Выделенные активационные процессы позволили получить значения энтальпии перехода между двумя различными состояниями кристаллической решетки BaTiO_3 , возникающие в результате эффекта (или псевдо-эффекта) Яна-Теллера в окрестности сегнетоэлектрического фазового перехода. Такое рассмотрение возможно в рамках вибронной теории сегнетоэлектричества, в которой данный эффект является единственным источником полярной неустойчивости, которая запускает спонтанную поляризацию кристалла. Предложенное сравнение экспериментальных калориметрических и расчетных атомистических результатов может являться одним из критерия правильности выбора и построения межатомного потенциала для проведения расчетов из первых принципов (*ab initio*) в кристаллических системах с различным типом химической связи.

Благодарности

Автор благодарит коллектив отдела функциональных материалов ФГБНУ „НИИ „Реактивэлектрон“ за помощь в получении образцов керамики BaTiO_3 для проведения исследования.

Финансирование работы

Работа является частью выполнения Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации „Активационные механизмы фазовых переходов в сегнетоэлектрических материалах“ (FREU-2023-0001).

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Наука, Л. (1971). 476 с.
- [2] В.Г. Вакс. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. Наука, М. (1973). 328 с.
- [3] I. Hatta, A. Ikushima. J. Phys. Soc. Jpn. **41**, 2, 558 (1976).
- [4] J. You, G. Li, S. Zhang, X. Zhang, J. Luo, M. Rao, Z. Peng. J. Alloys Compd. **882**, 160641 (2021).
- [5] H.-Y. Zhang, Z.-Y. Zeng, Y.-Q. Zhao, Q. Lu, Y. Cheng. Z. Naturforsch. A **71**, 8, 759 (2016).
- [6] A. Belboukhari, S.A. Saghir, A. Bakak, S. El-Jallal, K.A. Bentalieb, M.A. Koumina, D. Mezzane, Y. Gagou. J. Adv. Dielectr. **15**, 2, 2450020 (2025).
- [7] M. Ivliev, K. Andryushin. J. Adv. Dielectr. **15**, 2, 2450019 (2025).
- [8] T.A. Colson, M.J.S. Spencer, I. Yarovsky. Comput. Mater. Sci. **34**, 2, 157 (2005).
- [9] C.L. Freeman, J.A. Dawson, H.-R. Chen, J.H. Harding, L.-B. Ben, D.C. Sinclair. J. Mater. Chem. **21**, 13, 4861 (2011).
- [10] Q. You, S. Gu, X. Gou. Materials **16**, 2043 (2023).
- [11] S. Piskunov, E.A. Kotomin, E. Heifets, J. Maier, R.I. Eglitis, G. Borstel. Surf. Sci. **575**, 1–2, 75 (2005).
- [12] В.П. Жуков, Е.В. Чулков. ФТТ **64**, 12, 1891 (2022).
- [13] R.E. Cohen. Nature **358**, 6382, 136 (1992).
- [14] N. Choudhury, E.J. Walter, A.I. Kolesnikov, C.-K. Loong. Phys. Rev. B **77**, 134111 (2008).
- [15] S. Saha, T.P. Sinha, A. Mookerjee. Phys. Rev. B **62**, 13, 8828 (2000).
- [16] P. Ghosez, E. Cockayne, U.V. Waghmare, K.M. Rabe. Phys. Rev. B **60**, 2, 836 (1999).
- [17] И.М. Лифшиц. ЖЭТФ **26**, 5, 551 (1954).
- [18] В.И. Иверонова, А.Н. Тихонов, П.Н. Заикин, А.П. Звягина. ФТТ **8**, 12, 3459 (1966).
- [19] Е.А. Михалёва, И.Н. Флёров, М.В. Горев, М.С. Молокеев, А.В. Черепяхин, А.В. Карташев, Н.В. Михашенок, К.А. Саблина. ФТТ **54**, 9, 1719 (2012).
- [20] С.Н. Каллаев, З.М. Омаров, А.Г. Бакмаев, К. Абдулвахидов. ФТТ **55**, 5, 1011 (2013).
- [21] Р.Г. Митаров, С.Н. Каллаев, З.М. Омаров, К.Г. Абдулвахидов. ФТТ **65**, 2, 361 (2023).
- [22] W.L. Warren, K. Vanheusden, D. Dimos, G.E. Pike, B.A. Tuttle. J. Am. Ceram. Soc. **79**, 2, 536 (1996).
- [23] B. Sundarakannan, K. Kakimoto, H. Ohsato. J. Appl. Phys. **94**, 8, 5182 (2003).
- [24] Д.В. Кузенко. Известия РАН. Сер. физическая **88**, 5, 46 (2024).
- [25] N. Kristoffel, P. Kinsin. Ferroelectrics **6**, 1, 2 (1973).
- [26] I.B. Bersuker, B.G. Vekhter. Ferroelectrics **19**, 1, 137 (1978).
- [27] I.B. Bersuker. Ferroelectrics **536**, 1, 1 (2018).
- [28] A. Bussmann, H. Bilz, R. Roenspiess, K. Schwarz. Ferroelectrics **25**, 1, 343 (1980).
- [29] Н.Н. Кристофель, П.И. Консин. УФН **120**, 3, 507 (1976).
- [30] B. Cheng, M. Ceriotti. Phys. Rev. B **97**, 5, 054102 (2018).
- [31] W.A. Harrison. The Theory of Interatomic Potentials in Solids. Interatomic Potentials and Simulation of Lattice Defects (ed. by P.G. Gehlen et al.). Plenum Press, N.Y.–L. (1972). P. 69.
- [32] В.С. Урусов, Н.Н. Еремин. Атомистическое компьютерное моделирование структуры и свойств неорганических кристаллов и минералов, их дефектов и твердых растворов. ГЕОС, М. (2012). 448 с.
- [33] R.A. Buckingham. Proc. R. Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci. **168**, 264 (1938).
- [34] P.M. Morse. Phys. Rev. **34**, 57 (1929).

Редактор Т.Н. Василевская