

# 10

## Квантово-механические расчеты и анализ колебательных мод в магнониобате свинца

© С.А. Просандеев<sup>1,2</sup>, М.С. Панчелюга<sup>3</sup>, С.И. Раевская<sup>1</sup>, И.П. Раевский<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup> Университет Арканзаса, Фэтвилль, Арканзас, США

<sup>3</sup> Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН, Пущино, Московская обл., Россия

E-mail: pros@donpac.ru

(Поступила в Редакцию 13 апреля 2010 г.)

Методом замороженных фононов проведен расчет колебательных мод в магнониобате свинца. Показано, что атомы свинца участвуют в двух совершенно разных колебательных модах — неполярной антиферродистортивной, которая заключается в антифазном движении одних атомов свинца относительно других, и в полярном движении свинца относительно других атомов решетки. Обсуждаются нетривиальные свойства магнониобата свинца с точки зрения борьбы и единства этих двух мод.

Работа поддержана грантами РФФИ № 08-02-92006 ННС\_а и 09-02-92672 ИНД\_а.

Сегнетоэлектрики-релаксоры на основе магнониобата свинца  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PMN) характеризуются гигантскими значениями диэлектрического, пьезоэлектрического, пироэлектрического, электрострикционного и других откликов и широко используются на практике [1–3]. В частности, диэлектрический отклик PMN превышает десятки тысяч в широкой области температур, что является причиной особого интереса к свойствам PMN [4] и находит многочисленные применения. Теоретическое объяснение большого диэлектрического отклика основывается в основном на предположении о случайном распределении ионов Mg ( $\text{Mg}^{2+}$ ) и Nb ( $\text{Nb}^{5+}$ ) в одинаковых кристаллографических позициях. Значительное различие электрических зарядов этих ионов часто считается основной причиной наличия в решетке случайно расположенных полярных областей, ответственных за гигантский диэлектрический отклик [1]. Однако модельные расчеты [5] показали, что для развития наномасштабных полярных областей необходимо предположить наличие в решетке крупномасштабной „однородности“ кристаллической структуры, т.е. химического упорядочения атомов Nb и Mg. Оказалось, что случайные поля, создаваемые ионами Mg и Nb, сами по себе не способны организовать большие (относительно параметра кристаллической решетки) полярные области. В то же время данные нейтронного рассеяния однозначно показали, что вся решетка PMN испытывает изменения ниже температуры Бернса, которая обычно связывается с температурой появления полярных областей [6]. Таким образом, вопрос о причине наномасштабного пространственного ограничения полярных областей в PMN является непростым и требует детального изучения.

Для решения поставленной задачи в настоящей работе проведен расчет полной динамической матрицы

PMN на основе квантово-механического расчета силовых констант межатомного взаимодействия. Расчет выполнен с использованием теории функционала плотности [7,8] по методике, подробно описанной в [8], с применением компьютерного пакета (the Vienna *ab initio* simulation package (VASP)) [9,10] с псевдопотенциалами для атомов [11]. Все расчеты выполнены в приближении локальной плотности (LDA) для обменной и корреляционной энергий. Для получения силовых констант мы использовали приближение замороженных фононов. Суперъчейка, которую мы изучаем, включает 30 атомов [8]. Такое относительно небольшое число атомов в суперъчейке не позволяет нам рассматривать реальные эффекты разупорядочения даже в наномасштабе. Однако проведенные квантово-механические расчеты вполне могут характеризовать микроскопическое локальное состояние системы в PMN. Для получения информации о макросистеме имеется возможность провести усреднение рассчитанной динамической матрицы по отношению к различным операциям симметрии кристалла. Мы рассмотрели наиболее низкосимметричное решение, а также симметризовали динамическую матрицу так, чтобы в результате иметь тетрагональную симметрию. В действительности макроскопическая симметрия PMN кубическая, но локальная симметрия может быть ниже из-за случайных полей. Тетрагональная симметрия позволяет нам выявить возможное уширение или даже расщепление энергий атомных колебаний за счет локальной тетрагональной неоднородности кристалла.

Начнем обсуждение результатов с полностью несимметричного решения. В рамках решения было обнаружено существование низкочастотной моды при  $28 \text{ cm}^{-1}$ , которую с полным правом можно считать прообразом центрального пика [12] и которая характеризуется отно-

Колебательные моды, полученные в тетрагонально усредненной динамической матрице тридцатиатомной суперъчейки PMN

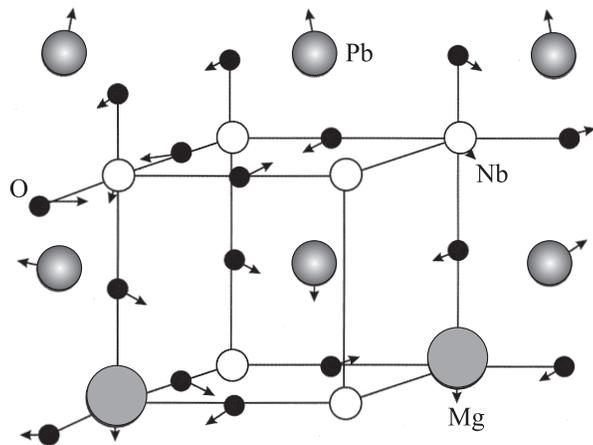
Направление	Частота, $\text{cm}^{-1}$	Волновой вектор	Атом (%)	Тип колебания
$x, y, z$	0	(0, 0, 0)	Все ионы	
$x, y$	61	(0, 0, $2\pi/3a$ )	Pb(92%)	
$z$	68	( $\pi/a, \pi/a, 0$ )	Pb(96%)	
$z$	83	( $\pi/a, \pi/a, 2\pi/3a$ )	Pb(91%)	
$x, y$	85	( $\pi/a, \pi/a, 2\pi/3a$ )	Pb(90%)	
$x, y$	94	( $\pi/a, \pi/a, 0$ )	Pb(94%)	
$x, y$	97	(0, 0, 0)		Мода Лаоста
$z$	111	(0, 0, $2\pi/3a$ )	Pb(90%)	
$z$	121	(0, 0, 0)		Мода Лаоста
$z$	178	( $\pi/a, \pi/a, 0$ )	Mg, Nb, $O_z$	
$x, y$	192	(0, 0, $2\pi/3a$ )	Mg, Nb, O	
$x, y$	232	( $\pi/a, \pi/a, 0$ )	Mg, Nb, $O_z$	
$x, y$	249	(0, 0, $2\pi/3a$ )	Mg, Nb, O	
$x, y$	249	(0, 0, 0)	Mg, Nb— $O_z$	Полярный изгиб
$x, y$	252	( $\pi/a, \pi/a, 2\pi/3a$ )	Mg, Nb, O	
$x, y$	253	(0, 0, 0)	Mg, Nb— $O_{x,y}$	Полярный изгиб
$z$	253	(0, 0, 0)	$O_{x,y}$	Неполярный изгиб
$x, y$	265	(0, 0, $2\pi/3a$ )	Mg, Nb, O	
$z$	266	(0, 0, 0)	Mg, Nb— $O_{x,y}$	Изгиб
$z$	266	(0, 0, $2\pi/3a$ )	$O_{x,y}$ (87%)	
$z$	270	( $\pi/a, \pi/a, 2\pi/3a$ )	$O_{x,y}$ (89%)	
$z$	284	( $\pi/a, \pi/a, 2\pi/3a$ )	Mg, Nb, $O_z$	
$z$	287	(0, 0, $2\pi/3a$ )	Mg, Nb, O	
$z$	292	( $\pi/a, \pi/a, 0$ )	$O_{xy}$ (88%)	
$x, y$	292	( $\pi/a, \pi/a, 2\pi/3a$ )	$O_{xy}$ (87%)	
$x, y$	318	( $\pi/a, \pi/a, 0$ )	$O_{xy}$ (86%)	
$x, y$	342	( $\pi/a, \pi/a, 2\pi/3a$ )	Mg, Nb, $O_z$	
$x, y$	354	( $\pi/a, \pi/a, 0$ )	Mg, Nb, $O_z$	
$z$	402	(0, 0, $2\pi/3a$ )	Mg, Nb, O	
$x, y$	591	(0, 0, $2\pi/3a$ )	Mg, Nb, O	
$x, y$	599	(0, 0, 0)	Mg, Nb—O	Полярное растяжение
$z$	606	( $\pi/a, \pi/a, 0$ )	Mg, Nb, $O_z$	
$z$	660	(0, 0, 0)	Mg, Nb—O	Полярное растяжение
$z$	677	( $\pi/a, \pi/a, 2\pi/3a$ )	Mg, Nb, $O_z$	
$x, y$	694	( $\pi/a, \pi/a, 2\pi/3a$ )	$O_{x,y}$ (91%)	
$x, y$	729	( $\pi/a, \pi/a, 0$ )	$O_{x,y}$ (94%)	

сительно большим вкладом в диэлектрическую проницаемость. Собственный вектор динамической матрицы, соответствующий этой моде, в основном состоит из антифазных смещений атомов свинца. В этом векторе имеется и небольшой полярный вклад, обусловленный смещением атомов свинца в направлении, противоположном смещению всех других атомов решетки [13].

Дополнительно мы рассчитали и проанализировали все собственные векторы динамической матрицы после ее тетрагонального усреднения. Результаты анализа приведены в таблице. Направления атомных смещений

в таблице даны вдоль базовых кристаллографических осей псевдокубической решетки PMN. Как видно, все найденные в расчете низкочастотные колебания являются преимущественно антифазными колебаниями атомов свинца. Все эти колебания соответствуют границе зоны Бриллюэна и принадлежат акустической ветви поперечных атомных колебаний. Это означает, что соответствующие смещения являются не полярными, а антиферродистортивными (АФД), т.е. они ведут к смятию кристаллической структуры. Такие смещения хорошо видны в рамановских спектрах [8] и недавно наблюдались в спектрах нейтронного рассеяния [14,15]. При более высоких частотах расчет показывает наличие в спектре полярных смещений. Таким образом, в спектре атомных колебаний PMN имеются как неполярные, так и полярные смещения атомов свинца. Особая ситуация возникает в случае зарядовой неоднородности, которая имеет место в PMN. Заряды пиннируют АФД-смещения и таким образом противодействуют развитию полярной неустойчивости. Полярные кластеры оказываются ограниченными в размере. Очевидно, что такая ситуация не может иметь место в однородном материале, в котором отсутствуют центры пиннинга, так как мода в центре зоны Бриллюэна немного более стабильна, чем АФД-мода. Отметим, что неоднократно отмечавшиеся различия свойств PMN и бессвинцовых релаксоров [16,17], возможно, также могут быть связаны именно с различием механизмов ограничения роста полярных областей в этих материалах. Примером однородного свинецсодержащего перовскита является титанат свинца. В этом кристалле был обнаружен изоструктурный (тетрагональная фаза—тетрагональная фаза) фазовый переход (или локальная трансформация) неизвестной природы [18], но такой переход наблюдался только в дефектных образцах. Мы можем интерпретировать этот переход как результат пиннинга АФД-смещений зарядами, локализованными на дефектах.

Таким образом, мы имеем в PMN интересный пример фрустрации взаимодействия ближайших атомов свинца как результат многомодовости, в которой участвуют атомы свинца. Корреляционная функция АФД-смещения атомов свинца осциллирует в пространстве как  $(1/r) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \exp^{-\alpha r}$ , где  $\mathbf{k}$  — вектор, принадлежащий границе зоны Бриллюэна, а  $\alpha$  — обратная корреляционная длина АФД-смещения. Корреляционная функция полярного смещения описывается стандартной формулой Орнштейна—Цернике,  $(1/r) e^{-\beta r}$ , где  $\beta$  — обратная корреляционная длина полярного смещения. Суперпозиция этих двух функций понижает скоррелированность ближайших соседей и повышает корреляцию смещения вторых соседей. Таким образом, АФД-смещения атомов свинца противодействуют перколяции полярных взаимодействий через первых соседей, но способствуют такой корреляции через вторых соседей в кристаллической решетке атомов свинца. На рисунке показаны результаты расчета равновесных положений атомов в PMN в рассматриваемой тридцатиатомной суперъчейке. Как



Смещения атомов из centrosимметричных позиций в основном состоянии PMN по результатам *ab initio* расчета.

видно, атомы свинца испытывают смещения в различных направлениях в соответствии с положениями пиннирующих электрических зарядов, хотя вся структура в целом имеет конечную локальную поляризацию. Этот результат подтверждает нашу точку зрения о том, что действительная структура смещений атомов свинца является суперпозицией полярных и неполярных смещений, а также о том, что неполярные смещения пиннированы зарядовыми неоднородностями решетки (например, Mg симметрично притягивает диполи, образованные смещениями атомов свинца и образует таким образом пиннинг АФД-смещений). В этом смысле температуру Бернса, которая знаменует появление полярных областей [19,20], можно отождествлять с температурой пиннинга и последующей трансформацией мягкомодовой динамики в динамику типа порядок–беспорядок. Развитие центрального пика при этой температуре [12,21] соответствует смешиванию АФД и полярных мод. При более низких температурах при охлаждении сначала происходит формирование полярных перколяционных кластеров (около 400 К), а затем кластерная динамика заменяет атомную (вплоть до 200 К), пока максимальное время релаксации кластерных моментов не становится слишком большим. При более низких температурах атомная динамика снова восстанавливается [20].

В заключение мы хотим провести параллель между рассчитанным многомодовым характером колебаний атомов свинца в PMN и известными эффектами в смесях магнетиков и антиферромагнетиков. Как известно, в таких смесях основное состояние является стекольным, что является следствием фрустрации магнитного взаимодействия [22,23]. Наши результаты показывают, что подобная фрустрация возможна также в сегнетоэлектриках, в которых сегнетоэлектрические смещения смешиваются с АФД-смещениями. Эта аналогия может дать ответ на вопрос о том, почему низкотемпературная фаза PMN похожа на стекольную. Интересно, что при приложении электрического поля в области

температур стекольной фазы в PMN происходит переход первого рода в сегнетоэлектрическую фазу [24], что также имеет прямую аналогию со смесями магнетик–антиферромагнетик. Однако принципиально важным моментом релаксоров является наличие в них неупорядоченных электрических зарядов, ответственных за пиннинг АФД-смещения. В отсутствие этих зарядов поляризация могла бы исчезать только при наличии несоразмерной фазы, но присутствие такой фазы в PMN пока экспериментально не подтвердилось.

## Список литературы

- [1] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, А.И. Соколов, Н.К. Юшин. Физика сегнетоэлектрических явлений. Наука, Л. (1985). 396 с.
- [2] S.-E. Park, W. Hackenberger. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **6**, 11 (2002).
- [3] S.I. Raevskaya, Yu.N. Zakharov, A.G. Lutokhin, A.S. Emelyanov, I.P. Raevski, M.S. Panchelyuga, V.V. Titov, S.A. Prosandeev. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 042 903 (2008).
- [4] V.S. Vikhnin, R. Blinc, R. Pirc, S.E. Kapphan, I.L. Kislova, P.A. Markovin. *Ferroelectrics* **168**, 257 (2002).
- [5] S. Tinte, B.P. Burton, E. Cockayne, U.V. Waghmare. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 137 601 (2006).
- [6] B. Vakhruшев, N.M. Okuneva. *AIP Conf. Proc.* **626**, 117 (2002).
- [7] О.Е. Квятковский. *ФТТ* **51**, 932 (2009).
- [8] S.A. Prosandeev, E. Cockayne, B.P. Burton. *Phys. Rev. B* **68**, 014 120 (2003).
- [9] G. Kresse, J. Hafner. *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
- [10] G. Kresse, J. Furthmüller. *Phys. Rev. B* **54**, 11 169 (1996).
- [11] D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- [12] I.G. Siny, R.S. Katiyar, E.A. Rogacheva, S.G. Lushnikov. *Phys. Rev. B* **56**, 7962 (1997).
- [13] J.T. Last. *Phys. Rev.* **105**, 1740 (1957).
- [14] A. Tkachuk, H. Chen. *AIP Conf. Proc.* **677**, 55 (2003).
- [15] I.P. Swainson, C. Stock, P.M. Gehring, G. Xu, K. Hirota, Y. Qiu, H. Luo, X. Zhao, J.-F. Li, D. Viehland. *Phys. Rev. B* **79**, 224 301 (2009).
- [16] A.A. Bokov, M. Maglione, Z.-G. Ye. *J. Phys.: Cond. Matter* **19**, 092 001 (2007).
- [17] S.I. Raevskaya, L.A. Reznichenko, V.V. Titov, I.P. Raevski, M.A. Malitskaya, I.N. Zakcharchenko, M.A. Serechkina, J.-L. Dellis. *Ferroelectrics* **371**, 63 (2008).
- [18] Л.А. Барабанова, В.Г. Гавриленко, Е.С. Цихоцкий, Е.Г. Фесенко, М.Ф. Куприянов. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **15**, 1612 (1979).
- [19] G. Burns, F.H. Dacol. *Solid State Commun.* **48**, 853 (1983).
- [20] S. Wakimoto, C. Stock, R.J. Birgeneau, Z.-G. Ye, W. Chen, W.J.L. Buyers, P.M. Gehring, G. Shirane. *Phys. Rev. B* **65**, 172 105 (2002).
- [21] O. Svitelskiy, J. Toulouse, G. Yong, Z.-G. Ye. *Phys. Rev. B* **68**, 104 107 (2003).
- [22] И.Я. Коренблит, Е.Ф. Шендер. *УФН* **157**, 267 (1989).
- [23] В.С. Доценко. *УФН* **163**, 1 (1993).
- [24] Е.В. Колла, С.Б. Вахрушев, Е.Ю. Королева, Н.М. Окунева. *ФТТ* **38**, 205 (1996).