

11 Сегнетоэлектричество и индуцированные давлением фазовые переходы в HgTiO_3

© А.И. Лебедев

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

(Поступила в Редакцию 21 декабря 2011 г.)

Из первых принципов методом функционала плотности найдено основное состояние титаната ртути и проанализированы происходящие в нем фазовые переходы при давлении $P \leq 210$ kbar. Установлено, что экспериментально наблюдаемая в HgTiO_3 структура $R\bar{3}c$ является метастабильной при $P = 0$. С увеличением давления структура основного состояния при $T = 0$ изменяется по схеме $R\bar{3}c \rightarrow R\bar{3}c \rightarrow Pbnm$, что согласуется с имеющимися экспериментальными данными. Показано, что возникновение сегнетоэлектричества в HgTiO_3 при $P = 0$ связано с неустойчивой мягкой модой. Рассчитан ряд свойств кристаллов в фазе $R\bar{3}c$, в частности, ширина запрещенной зоны в приближении GW ($E_g = 2.43$ eV), которая лучше согласуется с экспериментальными данными, чем величина, полученная в приближении LDA (1.49 eV). Анализ термодинамической устойчивости объясняет, почему синтез титаната ртути возможен только в условиях высоких давлений.

Немногочисленные исследования титаната ртути HgTiO_3 указывают на его интересные, противоречивые сегнетоэлектрические свойства. Титанат ртути получают синтезом под давлением при 60–65 kbar [1,2]. Структура этих кристаллов представляет собой ромбоэдрически искаженную структуру перовскита. Наблюдение генерации второй гармоники в HgTiO_3 при 300 K [1] позволило предположить, что пространственная группа (пр. гр.) кристалла — $R\bar{3}c$, однако из-за ограниченной точности координаты атомов были определены только для центросимметричной структуры $R\bar{3}c$. Последующие исследования диэлектрических свойств титаната ртути [2,3] не обнаружили ярких диэлектрических аномалий: на температурных зависимостях наблюдались широкий сильно асимметричный пик с максимумом около 220 K и с заметным гистерезисом в цикле охлаждение–нагрев и слабый узкий пик около 515 K. При этом при 300 K петли диэлектрического гистерезиса не появлялись вплоть до полей 10^6 V/m [2,3]. Сканирующая калориметрия фиксировала слабые аномалии в области температур 420–480 K [2,3]; эти температуры, однако, отличались от температур пиков в диэлектрической проницаемости. Кроме того, рентгеновские исследования при гидростатическом сжатии [2,3] обнаружили немонотонность в поведении межплоскостного расстояния d_{024} и в расщеплении дублета (104)–(110) при давлении около 20 kbar, которая объяснялась фазовым переходом (ФП) из ромбоэдрической в кубическую фазу. Электронная структура ромбоэдрической и кубической модификаций HgTiO_3 исследовалась в работе [4], в которой было показано, что ромбоэдрическая фаза является полупроводником, а кубическая — металлом.

Для разрешения противоречий, касающихся сегнетоэлектрических свойств HgTiO_3 , и с целью получения новых сведений об этом соединении в настоящей работе проведены расчеты физических свойств титаната ртути из первых принципов.

Расчеты проводились методом функционала плотности аналогично работе [5]. Используемые в расчетах псевдопотенциалы для атомов Ti и O были заимствованы из указанной работы, скалярно-релятивистский псевдопотенциал для атома Hg был построен по схеме RRKJ [6] с помощью программы OPIUM для конфигурации Hg^{2+} ($5d^{10}6s^06p^0$) со следующими параметрами: $r_s = 1.78$, $r_p = 2.0$, $r_d = 1.78$, $q_s = 7.37$, $q_p = 7.07$, $q_d = 7.37$ а.е. (обозначение параметров см. в [5]). Максимальная энергия плоских волн, использованная в расчетах, составляла 30 Ha (816 eV). Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось на сетке Монхорста–Пака $8 \times 8 \times 8$. Для проверки качества псевдопотенциала ртути были проведены контрольные расчеты для двух кристаллических модификаций HgO — орторомбической и ромбоэдрической. Из них орторомбическая модификация (минерал монтроидит) имела чуть более низкую полную энергию. Расчетные параметры решетки этих фаз ($a = 3.4663$ Å, $b = 6.6253$ Å, $c = 5.3013$ Å и $a = 3.5092$ Å, $c = 8.5417$ Å соответственно) находятся в разумном согласии с экспериментальными данными [7] ($a = 3.5215$ Å, $b = 6.6074$ Å, $c = 5.5254$ Å; $a = 3.577$ Å, $c = 8.681$ Å). Фононные спектры рассчитывались по схеме, аналогичной [5].

Расчетный фононный спектр HgTiO_3 с кубической структурой перовскита (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) представлен на рис. 1. Из рисунка следует, что в титанате ртути одновременно проявляются два типа неустойчивости: более сильная неустойчивость относительно деформации и вращения октаэдров, которая не сопровождается появлением дипольных моментов (ветвь $\Gamma_{25}-X_3-M_3-\Gamma_{25}-R_{25}-M_3$), и сегнетоэлектрическая (антисегнетоэлектрическая на границе зоны Бриллюэна) неустойчивость (ветвь $\Gamma_{15}-X'_5-M'_3-\Gamma_{15}$). Отсутствие расщепления мод LO–TO в точке Γ связано с металлическим характером зонной структуры кубического HgTiO_3 .

Для определения структуры основного состояния были рассчитаны энергии различных искаженных фаз, которые возникают из кубической структуры перовскита при конденсации найденных выше неустойчивых мод с учетом их вырождения (табл. 1). Среди этих фаз наименьшую энергию имеет фаза $R\bar{3}c$. Она получается из кубической структуры путем противофазных поворотов

Таблица 1. Энергия и объем, приходящиеся на одну формульную единицу в различных искаженных фазах $HgTiO_3$ при $P = 0$

Неустойчивая мода	Пр.гр.	Энергия, meV	Объем ячейки, Å ³
–	$Pm\bar{3}m$	0	57.573
X_3	$P4_2/mmc$	–88	57.275
Γ_{15}	$R\bar{3}m$	–94	58.923
Γ_{15}	$P4mm$	–122	59.444
Γ_{25}	$P\bar{4}m2$	–139	57.088
Γ_{15}, Γ_{25}	$Amm2$	–151	59.749
X_5	$Pmma$	–202	57.916
X_5	$Cmcm$	–306	57.867
Γ_{25}	$R32$	–467	56.956
R_{25}	$I4/mcm$	–778	56.188
M_3	$P4/mbm$	–809	56.195
$R_{25} + M_3$	$Pbnm$	–936	55.853
R_{25}	$Imma$	–940	56.099
R_{25}	$R\bar{3}c$	–974	56.336
A_{2u}	$R3c$	–982	56.632
–	$R\bar{3}$	–1059	60.140

Примечание: За начало отсчета энергии принята энергия кубической фазы. Жирным шрифтом выделены фаза с наименьшей удельной энергией и фаза с наименьшим удельным объемом.

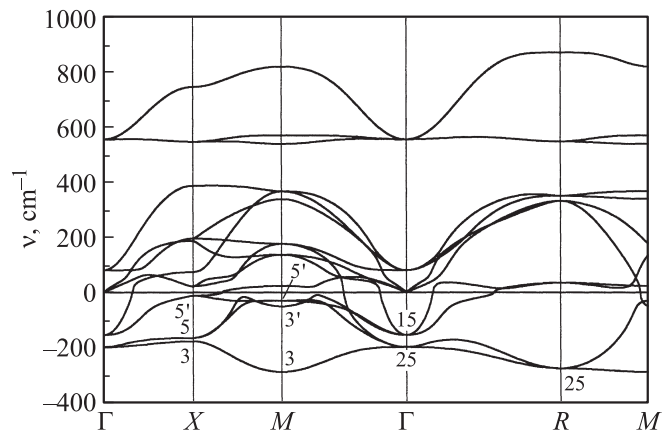


Рис. 1. Фононный спектр $HgTiO_3$ в кубической фазе $Pm\bar{3}m$. Цифры рядом с кривыми указывают симметрию неустойчивых мод. Отсутствие LO–TO-расщепления в точке Γ связано с металлической проводимостью фазы.

октаэдров вокруг всех трех осей четвертого порядка в результате конденсации трехкратно вырожденной моды R_{25} на границе зоны Бриллюэна (система поворотов $a^-a^-a^-$ по Глазеру). Энергия этой фазы оказывается даже ниже, чем фазы $Pbnm$, чего не наблюдалось в других титанатах элементов второй группы [5]. Заметим, что по мере искажения структуры перекрывание энергетических зон исчезает, и все фазы с энергией ниже 300 meV являются полупроводниками.

Сегнетоэлектрическая неустойчивость исходной кубической структуры $HgTiO_3$ сохраняется и в фазе $R\bar{3}c$. Расчеты показывают, что в фононном спектре этой фазы в точке Γ наблюдаются неустойчивые моды симметрии A_{2u} и E_u с частотами $135i$ и $21i$ cm^{-1} . Наиболее

Таблица 2. Параметры решетки и координаты атомов в фазах титаната ртути с пр.гр. $R3c$, $R\bar{3}c$ и $R\bar{3}$ при $P = 0$ и фазы $Pbnm$ при 141 kbar

Фаза	a , Å	α , град	Атом	Позиция	x	y	z
$R3c$	5.4984	58.4093	Hg	2a	0.24904	0.24904	0.24904
			Ti	2a	–0.00333	–0.00333	–0.00333
			O	6b	0.66598	–0.15240	0.25846
$R\bar{3}c$	5.4881	58.4252	Hg	2a	0.25000	0.25000	0.25000
			Ti	2b	0.00000	0.00000	0.00000
			O	6e	0.65983	–0.15983	0.25000
$R\bar{3}c$ (эксп.)*	5.4959	58.59	Hg	2a	0.25	0.25	0.25
			Ti	2b	0.0	0.0	0.0
			O	6e	0.665	–0.165	0.25
$R\bar{3}$	5.8304	53.9320	Hg	2c	0.36869	0.36869	0.36869
			Ti	2c	0.84974	0.84974	0.84974
			O	6f	0.55966	–0.03220	0.19275
$Pbnm$	5.2678(a) 5.2983(b) 7.5501(c)	–	Hg	4c	–0.00445	0.03190	0.25000
			Ti	4b	0.50000	0.00000	0.00000
			O	4c	0.08502	0.47264	0.25000
			O	4d	0.69594	0.30216	0.04431

* Координаты пересчитаны для ромбоэдрической установки.

Таблица 3. Межатомные расстояния в фазах HgTiO_3 с пр. гр. $R3c$ и $R\bar{3}c$

Пара атомов	Расстояние, Å			Число связей
	Настоящая работа		Работа [1]	
	$R3c$	$R\bar{3}c$		
Hg–O	2.198	2.195	2.20(4)	3
Hg–O	2.698, 2.888	2.786	2.77(4)	3 + 3
Hg–O	3.172	3.162	–	3
Ti–O	1.906, 2.064	1.977	1.96(4)	3 + 3

низкую энергию среди соответствующих сегнетоэлектрически искаженных фаз имеет фаза $R3c$. То, что эта фаза отвечает основному состоянию, доказывается тем, что в этой фазе все частоты фононов в центре зоны Бриллюэна и в высокосимметричных точках A , D и Z на ее границе положительны, а матрица упругих модулей (см. ниже) положительно определена. Расчетные параметры решетки и координаты атомов в структурах $R\bar{3}c$ и $R3c$ представлены в табл. 2. Как следует из таблицы, они неплохо согласуются с экспериментальными данными [1]. Расчетные межатомные расстояния для фазы $R\bar{3}c$ и средние расчетные расстояния для фазы $R3c$ также хорошо согласуются с межатомными расстояниями, полученными из рентгеноструктурных исследований (табл. 3).

Наряду с фазами, производными от кубической структуры перовскита, следует рассмотреть возможность появления других фаз, в частности фазы со структурой ильменита, которая характерна для титанатов элементов второй группы MgTiO_3 , ZnTiO_3 и CdTiO_3 [7]. Расчеты показали, что при нормальном давлении ($P = 0$) фаза со структурой ильменита (пр. гр. $R\bar{3}$) имеет самую низкую энергию среди рассмотренных фаз (табл. 1). То, что по рентгеновским данным в эксперименте наблюдаются фазы $R3c$ или $R\bar{3}c$, позволяет предположить, что эти фазы являются метастабильными. Их метастабильная устойчивость очевидно связана с сильным различием структур $R3c$ ($R\bar{3}c$) и $R\bar{3}$, как по параметру решетки, так и по ромбоэдрическому углу (см. табл. 2), и поэтому фазовый переход между ними является переходом первого рода, для которого характерна широкая область метастабильности. Причиной, по которой в результате синтеза возникает именно метастабильная фаза $R3c$ ($R\bar{3}c$), может быть то, что синтез HgTiO_3 проводится при давлении 60–65 kbar, при котором (как будет показано ниже) наиболее устойчивой является именно фаза $R\bar{3}c$. Энергия еще двух возможных — гексагональных — модификаций HgTiO_3 с двухслойной структурой BaNiO_3 и шестислойной структурой гексагонального BaTiO_3 (обе имеют пр. гр. $P6_3/mmc$) на 269 meV и 73 meV выше энергии кубической фазы $Pm\bar{3}m$.

Обсудим теперь сегнетоэлектрические свойства и природу сегнетоэлектрического фазового перехода в

HgTiO_3 . Поскольку изменение длин связей Hg–O при ФП в сегнетоэлектрическую фазу не превышает 0.1 Å, а разность энергий фаз $R3c$ и $R\bar{3}c$ составляет всего 8.1 meV, температура Кюри в HgTiO_3 вряд ли будет превышать 300 К. Поэтому она лучше согласуется с температурой 220 К, при которой в эксперименте наблюдался максимум в диэлектрической проницаемости. В пользу этой интерпретации говорит и отсутствие петель диэлектрического гистерезиса при 300 К. По этой причине далее, ориентируясь на эксперименты, проводимые при 300 К, мы будем обращать основное внимание на свойства фазы $R\bar{3}c$. То, что авторы [1] наблюдали сигнал второй гармоники при комнатной температуре, может быть связано с дефектностью образцов, о склонности к которой мы будем говорить далее.

Анализ собственного вектора сегнетоэлектрической моды A_{2u} в фазе $R\bar{3}c$ показывает, что амплитуда смещений атомов Hg в этой моде в 22 раза меньше амплитуды смещений атомов Ti. Это означает, что ответственными за сегнетоэлектрический ФП являются коллективные смещения атомов титана относительно атомов кислорода, а не перескоки атомов ртути между ямами двухъямного потенциала. На слабую сегнетоэлектрическую активность атомов ртути указывают и значения их эффективного борновского заряда: они равны $Z_{xx}^* = Z_{yy}^* = 3.20$ и $Z_{zz}^* = 2.42$ и немного отличаются от номинального заряда иона.

Расчетная статическая диэлектрическая проницаемость при 0 К в фазе $R3c$ оказывается почти изотропной ($\epsilon_{xx} = 97$, $\epsilon_{zz} = 101$); в фазе $R\bar{3}$ диэлектрическая проницаемость заметно ниже ($\epsilon_{xx} = 28$, $\epsilon_{zz} = 27$). Для сравнения укажем, что полученная в эксперименте максимальная диэлектрическая проницаемость при 220 К равна ~ 800 [2,3]. Расчетная спонтанная поляризация в фазе $R3c$ оказывается неожиданно большой — $P_s = 0.37 \text{ C/m}^2$. По-видимому, это связано с большим эффективным зарядом моды A_{2u} в параэлектрической фазе ($Z_{\text{eff}}^* = 12.66$).

Отметим теперь некоторые другие физические свойства HgTiO_3 при $P = 0$. Проведенные в настоящей работе расчеты электронной структуры подтвердили данные [4] о том, что фаза $R\bar{3}c$ является прямозонным полупроводником с экстремумами зон в точке Г. Ширина запрещенной зоны титаната ртути при $P = 0$ равна $E_g^{\text{LDA}} = 1.49 \text{ eV}$, а ее барический коэффициент — $dE_g^{\text{LDA}}/dP = +0.44 \text{ meV/kbar}$. Полученное в приближении LDA значение E_g согласуется со значением 1.6 eV, найденным в приближении GGA методом FP-LAPW [4]. Однако оба результата расходятся с тем экспериментальным фактом, что кристаллы HgTiO_3 имеют светло-желтый цвет [1]. Хорошо известно, что метод функционала плотности в силу своих ограничений в отношении расчета энергий возбужденных состояний всегда дает заниженное значение ширины запрещенной зоны. Один из подходов, позволяющий получить хорошо согласующиеся с экспериментом значения E_g , основан на учете

Таблица 4. Расчетные частоты оптических фононов в точке Γ зоны Бриллюэна для HgTiO_3 со структурами $R3c$, $R\bar{3}$ и $Pbnm$ (последняя — при $P = 147$ kbar).

Структура $R3c$				Структура $Pbnm$					
Мода	ν, cm^{-1}	Мода	ν, cm^{-1}	Мода	ν, cm^{-1}	Мода	ν, cm^{-1}	Мода	ν, cm^{-1}
A_1	78	E	81	A_g	68	B_{1g}	439	B_{1u}	530
	181		121		113		502		38
	379		139		144		782	86	
	476		165		277		104	141	
	62		274		417		266	190	
A_2	347	312	462	450	345				
	355	443	559	542	356				
	417	495	65	819	431				
	753	515	74	118	496				
			108	226	524				
Структура $R\bar{3}$									
A_g	73	E_g	94		141		353	B_{3u}	58
	204		189	303	539	114			
	306		311	375	732	165			
	440		442	498	38	246			
	651		565	539	84	301			
A_u	133	E_u	148	B_{1g}	80	134	134	380	
	348		256		103	243	403		
	477		371		139	387	448		
	647		452		350	475	547		

многочастичных эффектов (электронных корреляций, динамического экранирования, эффектов локальных полей) в рамках приближения GW [8]. Расчеты, проведенные в настоящей работе в рамках этого приближения, дали величину E_g^{GW} в фазе $R\bar{3}$, равную 2.43 eV, которая гораздо лучше согласуется с указанным в [1] цветом образцов, чем ширина запрещенной зоны в приближении LDA.

Тензор упругих модулей в фазе $R\bar{3}$ представлен семью независимыми компонентами: $C_{11} = C_{22} = 348.0$ GPa, $C_{33} = 260.3$ GPa, $C_{12} = 178.5$ GPa, $C_{13} = C_{23} = 149.9$ GPa, $C_{44} = C_{55} = 76.3$ GPa, $C_{66} = 84.8$ GPa, $C_{14} = -C_{24} = C_{56} = 18.3$ GPa. Рассчитанный из них объемный модуль упругости равен $B = 205.8$ GPa и несколько отличается от значения 178 GPa, полученного в работе [4] без учета релаксации внутренних степеней свободы.

Для интерпретации будущих экспериментов по ИК-отражению и комбинационному рассеянию света (КРС) могут оказаться полезными приведенные в табл. 4 расчетные частоты фононов в точке Γ для фаз $R3c$, $R\bar{3}$ при нормальном давлении, а также для фазы $Pbnm$ при 147 kbar. В низкотемпературной фазе $R3c$ в ИК-спектрах и спектрах КРС активны моды A_1 и E . В фазе $R\bar{3}$ ИК-активными являются моды A_u и E_u , а моды A_g и E_g активны в спектрах КРС. В фазе высокого давления $Pbnm$ ИК-активными являются моды B_{1u} , B_{2u} и B_{3u} , а в спектрах КРС активны моды A_g , B_{1g} , B_{2g} и B_{3g} .

Для обсуждения экспериментальных данных [2,3] по влиянию всестороннего сжатия на структуру HgTiO_3

в настоящей работе были проведены расчеты свойств титаната ртути под давлением. При давлении, отличном от нуля, термодинамически устойчивой при $T = 0$ является фаза, характеризующаяся не наименьшей полной энергией E_{tot} , а наименьшей энтальпией $H = E_{\text{tot}} + PV$. Для сравнения фаз с разным числом молекул в элементарной ячейке мы будем использовать удельную полную энергию и удельный объем ячейки, отнесенные к одной формульной единице. Расчеты показывают, что при изменении давления относительный вклад слагаемого PV в изменение величины H в наших кристаллах составляет примерно 95%, и поэтому с ростом давления наиболее устойчивыми должны становиться фазы, имеющие наименьший удельный объем элементарной ячейки. Как следует из табл. 1, среди рассмотренных фаз наименьший объем при $P = 0$ имеет фаза $Pbnm$, далее в порядке возрастания удельного объема фазы располагаются следующим образом: $Imma$, $I4/mcm$, $P4/mbm$, $R\bar{3}c$, $R3c$. Самый большой объем элементарной ячейки имеет фаза ильменита $R\bar{3}$, которая при $P = 0$ имеет наименьшую полную энергию. Это дает основание ожидать, что с увеличением давления последовательность устойчивых фаз будет меняться следующим образом: $R\bar{3} \rightarrow R3c \rightarrow Pbnm$. Кроме того, с ростом давления также должно наблюдаться и подавление сегнетоэлектричества ($\PhiП R3c \rightarrow R\bar{3}c$).

Разности энтальпий обсуждаемых фаз и энтальпии фазы $R\bar{3}c$ как функции давления представлены на рис. 2. Из него следует, что при $P = 38$ kbar в HgTiO_3 должен происходить фазовый переход $R\bar{3} \rightarrow R3c$, а при

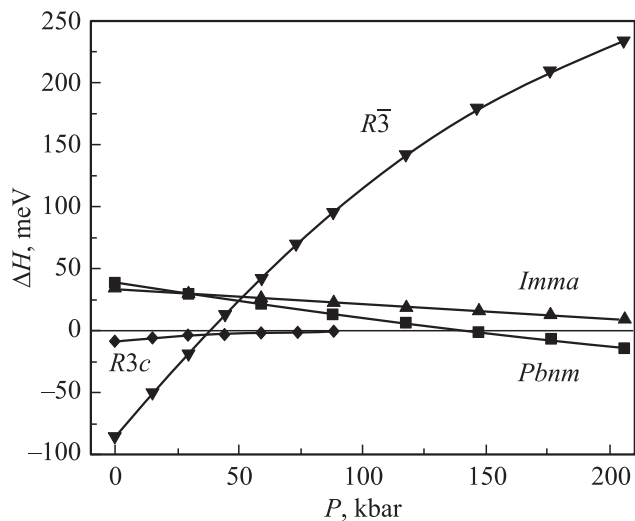


Рис. 2. Разность энthalпий различных фаз и энthalпии фазы $R\bar{3}c$ в HgTiO_3 как функция гидростатического давления.

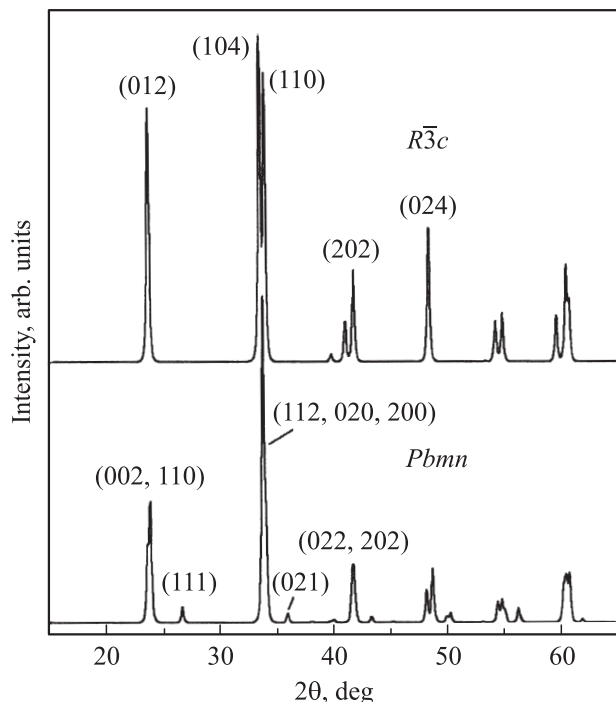


Рис. 3. Расчетные дифрактограммы фаз $R\bar{3}c$ и $Pbnm$ титаната ртути при $P = 141$ kbar (для $K\alpha$ -излучения Cu).

141 kbar — фазовый переход $R\bar{3}c \rightarrow Pbnm$. Поскольку при обоих ФП удельный объем элементарной ячейки изменяется скачком (соответственно на 6 и 0.71%), оба перехода должны быть первого рода. Фаза $Imma$, энthalпия которой при $P = 0$ ниже, чем для фазы $Pbnm$, с ростом давления становится энергетически менее выгодной и может быть исключена из рассмотрения. Похожее поведение, когда стабильная фаза $R\bar{3}$ под действием высоких температур и давлений превращалась в устойчивую под давлением фазу $Pbnm$, из которой

при снятии давления релаксировала в метастабильную фазу $R\bar{3}c$, наблюдалось также в MnTiO_3 [9], FeTiO_3 [10] и ZnGeO_3 [11]. Сегнетоэлектрический LiTaO_3 при высоких давлениях также испытывает фазовый переход $R\bar{3}c \rightarrow Pbnm$ [12].

Проведенные расчеты позволяют предложить новую интерпретацию данных о фазовом переходе, наблюдавшемся в рентгеновских измерениях [2,3] при всестороннем сжатии. Энергия предполагавшейся в [2,3] кубической фазы высокого давления ($Pm\bar{3}m$) почти на 1 eV выше энергии фазы $R\bar{3}c$, а удельный объем ячейки в этой фазе превышает удельный объем ячейки в фазе $R\bar{3}c$ (табл. 1). Это означает, что с ростом давления достаточно большая разность энthalпий этих двух фаз будет только возрастать. Поэтому в качестве фазы высокого давления фазу $Pm\bar{3}m$ можно не рассматривать. Согласно нашим расчетам, с ростом давления угол ромбоэдра в фазе $R\bar{3}c$ увеличивается со скоростью $0.0054^\circ/\text{kbar}$, поэтому при $P = 20$ kbar структура должна оставаться еще сильно искаженной, а относительное уменьшение межплоскостного расстояния должно составлять примерно $P/3B \approx 0.32\%$, что в несколько раз меньше наблюдаемого в точке ФП уменьшения межплоскостного расстояния. Однако если допустить, что значения давлений в работах [2,3] были определены с ошибкой (по нашим оценкам, они занижены в 5–7 раз), и в качестве параметра, характеризующего давление, взять относительное изменение межплоскостного расстояния d_{024} ,¹ то согласие результатов настоящих расчетов с экспериментом становится вполне удовлетворительным. Так, в точке ФП $R\bar{3}c \rightarrow Pbnm$ (141 kbar) расчетное уменьшение межплоскостного расстояния d_{024} по сравнению со случаем $P = 0$ составляет 2.0%, тогда как в эксперименте оно равно 2.3%, а расчетный скачок среднего межплоскостного расстояния² в точке ФП (0.054%) близок к экспериментальному значению $\sim 0.05\%$.

Параметры решетки и координаты атомов в структуре $Pbnm$ при 141 kbar представлены в табл. 2. Расчетные дифрактограммы фаз $R\bar{3}c$ и $Pbnm$ при 141 kbar показаны на рис. 3. Расчетная рентгенограмма фазы $Pbnm$ действительно похожа на полученную в эксперименте дифрактограмму фазы высокого давления [2,3]. При переходе в орторомбическую фазу линия (012) уширяется, поскольку в орторомбической фазе ей отвечает пара близко расположенных рефлексов (002) и (110). Появляющаяся в орторомбической фазе новая линия (021) хорошо видна на дифрактограммах, записанных при снятии давления. Заметное расхождение экспериментальных и расчетных дифрактограмм заключается в отсутствии линии (111) на дифрактограмме фазы высокого давления. Возможно, что это расхождение является следствием неполноты

¹ Приведенное на рис. 3 работы [2] абсолютное значение d_{024} при $P = 0$ не соответствует указанным в этой работе параметрам решетки при том же давлении (расхождение составляет около 5%)

² При ФП $R\bar{3}c \rightarrow Pbnm$ пик (012) расщепляется на две компоненты с индексами (110) и (002).

структурного превращения. Поэтому чтобы подтвердить предложенную в настоящей работе интерпретацию, необходимы дополнительные исследования HgTiO_3 под давлением.

Как отмечалось выше, противоречие между отсутствием петель диэлектрического гистерезиса в HgTiO_3 при 300 К и наблюдением сигнала генерации второй гармоники может быть связано с существованием дефектов. Действительно, по данным [1], образцы быстро темнели при экспозиции на свету. Отсутствие яркого пика в диэлектрической проницаемости также может быть вызвано присутствием дефектов. Эта склонность HgTiO_3 к образованию дефектов доказывается простыми расчетами его термодинамики из первых принципов: при $P = 0$ энтальпия фазы $R\bar{3}c$ титаната ртути на 150 meV (на формульную единицу) выше суммы энтальпий орторомбического HgO и рутила TiO_2 . Это означает, что титанат ртути термодинамически нестабилен относительно распада на исходные компоненты. Однако из-за того, что удельный объем ячейки HgTiO_3 заметно меньше суммарного удельного объема ячеек HgO и TiO_2 , с ростом давления устойчивость HgTiO_3 возрастает. Так, при давлении 58.8 kbar энтальпия HgTiO_3 оказывается уже на 75 meV ниже суммы энтальпий орторомбического HgO и рутила TiO_2 . Это объясняет почему синтез титаната ртути возможен только в условиях высоких давлений.

Представленные в настоящей работе расчеты были выполнены на лабораторном вычислительном кластере (16 ядер).

Список литературы

- [1] A.W. Sleight, C.T. Prewitt. J. Solid State Chem. **6**, 509 (1973).
- [2] Y.J. Shan, Y. Inaguma, T. Nakamura, L.J. Gauckler. Ferroelectrics **326**, 117 (2005).
- [3] Y.J. Shan, Y. Inaguma, H. Tetsuka, T. Nakamura, L.J. Gauckler. Ferroelectrics **337**, 71 (2006).
- [4] H.S. Nabi, R. Pentcheva, R. Ranjan. J. Phys.: Condens. Matter **22**, 045504 (2010).
- [5] А.И. Лебедев. ФТТ **51**, 341 (2009).
- [6] A.M. Rappe, K.M. Rabe, E. Kaxiras, L.D. Joannopoulos. Phys. Rev. B **41**, 1227 (1990).
- [7] Springer Materials. The Landolt-Börnstein Database. URL <http://www.springermaterials.com/navigator/>.
- [8] G. Onida, L. Reining, A. Rubio. Rev. Mod. Phys. **74**, 601 (2002).
- [9] N.L. Ross, J. Ko, C.T. Prewitt. Phys. Chem. Minerals **16**, 621 (1989).
- [10] K. Leinenweber, W. Utsumi, Y. Tsuchida, T. Yagi, K. Kurita. Phys. Chem. Minerals **18**, 244 (1991).
- [11] H. Yusa, M. Akaogi, N. Sata, H. Kojitani, R. Yamamoto, Y. Ohishi. Phys. Chem. Minerals **33**, 217 (2006).
- [12] J. Li, X. Zhou, W. Zhu, J. Li, F. Jing. J. Appl. Phys. **102**, 083503 (2007).