

Влияние квантовых флуктуаций и изотопического замещения на температуру Кюри в BaTiO_3 , PbTiO_3 и KNbO_3

© О.Е. Квятковский, Г.А. Захаров*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, 195251 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kvyatkovskii@mail.ioffe.ru

Проведены расчеты из первых принципов методами Хартри–Фока и теории функционала плотности коэффициентов разложения Ландау–Гинзбурга свободной энергии для одноионной модели Девоншира–Баррета для BaTiO_3 , PbTiO_3 и KNbO_3 . Выполнены расчеты температуры Кюри T_0 и константы Кюри–Вейса. Рассмотрено влияние квантовых флуктуаций на T_0 в приближении первой квантовой поправки к свободной энергии. Рассчитаны квантовый сдвиг температуры Кюри $\Delta T_0^{\text{quant}}$ для BaTiO_3 , PbTiO_3 и KNbO_3 и изотопический сдвиг ΔT_0^{iso} в титанате бария при замещении $^{48}\text{Ti} \rightarrow ^{46,50}\text{Ti}$.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 03-02-17557) и программы Отделения физических наук РАН.

PACS: 77.80.Bh, 64.30.+t, 77.84.Dy

Квантовые эффекты (нулевые колебания решетки) оказывают существенное влияние на свойства сегнетоэлектриков типа смещения при низких температурах [1,2]. В то же время имеются указания на то, что квантовая статистика может оказывать заметное влияние на сегнетоэлектрические фазовые переходы в сегнетоэлектриках с высокой температурой Кюри, таких как титанат бария [3,4]. В работе [3] был обнаружен сдвиг температуры Кюри при изотопическом замещении атомов Ti и Ba (изотопический эффект) в BaTiO_3 . Выполненное в работе [4] методом Монте-Карло компьютерное моделирование сегнетоэлектрического фазового перехода показало, что учет квантовых флуктуаций приводит к понижению температуры Кюри в BaTiO_3 на 30 К по сравнению с классическим значением. В настоящей работе рассматривается влияние квантовой статистики на сегнетоэлектрический фазовый переход в BaTiO_3 , PbTiO_3 и KNbO_3 в рамках неэмпирической одноионной (одноподрешеточной) модели Девоншира–Баррета [5,6] в приближении среднего поля. В этой модели атомы всех подрешеток, кроме одной (например, подрешетки B), закреплены в их равновесных положениях, а каждый атом в подрешетке B ведет себя как независимый гармонический осциллятор с малой ангармонической добавкой к потенциальной энергии. Осцилляторы взаимодействуют между собой лишь через внутреннее электрическое поле, индуцируемое средним смещением подрешетки B . Гамильтониан модели для атома в позиции, имеющей кубическую группу симметрии, есть [1,2]

$$H = \frac{P^2}{2M} + \frac{a}{2} \sum_i u_i^2 - (V_0 \bar{u} + zE) u_3 + \frac{V_0}{2} \bar{u}^2 + \frac{b_1}{4} \sum_i u_i^4 + \frac{b_2}{4} \sum_{i \neq j} u_i^2 u_j^2. \quad (1)$$

Свободная энергия в одноионной модели имеет вид

$$\mathcal{F}(T, \bar{u}, E) - \mathcal{F}_0(T) = \frac{1}{2} k_f(T) \bar{u}^2 + \frac{b_\lambda \xi^4}{4} \bar{u}^4 - \xi z \bar{u} E, \quad (2)$$

где \bar{u} является средним смещением атомов в подрешетке B вдоль сегнетоэлектрической оси, $b_\lambda = b_r = b_1$ для тетрагональной фазы и $b_\lambda = b_r = (b_1 + 2b_2)/3$ для ромбоэдрической фазы, $\xi = a/V_0$. Силовая постоянная $k_f(T)$ определяется равенством $k_f(T) = V_0(1 - \xi) + \xi^2 b \bar{u}^2(T)$, где $b = 3b_1 + 2b_2$, $\bar{u}^2(T) = \frac{\hbar}{2M\Omega} \text{cth} \frac{\hbar\Omega}{2T}$, $\Omega = \sqrt{\frac{a}{M}}$, M — масса сегнетоактивного иона.

Достоинством модели является то, что все параметры a , b_1 , b_2 и V_0 можно найти с помощью расчетов из первых принципов. Параметры a , b_1 , b_2 для атома из подрешетки s можно получить на основе кластерных расчетов *ab initio* как коэффициенты разложения локального адиабатического потенциала для данного атома по степеням смещений $u_i(s)$ из равновесного положения

$$\Delta E(\mathbf{u}) = E(\mathbf{u}) - E(0) = \frac{a}{2} \sum_i u_i^2 + \frac{b_1}{4} \sum_i u_i^4 + \frac{b_2}{4} \sum_{i \neq j} u_i^2 u_j^2 + O(u^6), \quad (3)$$

а константа межъядерного взаимодействия V_0 может быть найдена с помощью точного выражения для вклада межъядерного диполь-дипольного взаимодействия в силовые постоянные кристалла, соответствующие одному смещению подрешеток [7,8],

$$V_0(s) \approx k^{dd}(s) = -\frac{4\pi e^2}{v_0} \frac{Z_{ii}(s)^2}{\epsilon^\infty + 2}. \quad (4)$$

В данной работе для неэмпирических расчетов используется кластерный метод, описанный в [9,10]. В рамках

Таблица 1. Параметры одноионной модели для ВаТiО₃, РbТiО₃ и КNbО₃

Параметр	ВаТiО ₃		РbТiО ₃		КNbО ₃	
	Тi		Рb		Nb	
	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP
$a, \text{eV}/\text{Å}^2$	24.1	19.5	5.7	4.9	30.6	29.4
$1 - \xi^{-1} = 1 - a/V_0$	-0.205	0.010	-0.390	-0.195	0.084	0.120
$b_t = b_1, \text{eV}/\text{Å}^4$	87.2	92.6	6.3	0.032	142.5	132.3
$b_2, \text{eV}/\text{Å}^4$	-35.7	-38.9	10.5	12.3	-64.9	-73.0
$b_r = (b_1 + 2b_2)/3, \text{eV}/\text{Å}^4$	5.2	5.26	9.02	8.23	4.26	-4.6
$b = 3b_1 + 2b_2, \text{eV}/\text{Å}^4$	190	201	39.9	24.76	298	251
$E^{\text{sr}} = a^2/b, 10^4 \text{ K}$	3.54	2.20	0.94	1.12	3.65	4.00
$T_0^{\text{class}} = (1 - \xi^{-1})E^{\text{sr}}, \text{ K}$	-7265	220	-3664	-2190	3064	4800
$T_c^{\text{exp}}, \text{ K}$	400		760		700	
$C^{\text{teor}}, 10^5 \text{ K}$	1.04	0.52	0.46	0.48	0.75	0.785
$C^{\text{exp}}, 10^5 \text{ K}$	1.5		1.5		2.7	
$V_0, \text{eV}/\text{Å}^2$	19.7		4.1		33.4	

Примечание. В качестве сегнетоактивных атомов рассматриваются Тi в ВаТiО₃, Рb в РbТiО₃, Nb в КNbО₃.

этого метода выделяется фрагмент кристалла, который содержит интересующий нас атом и обеспечивает правильное описание химической связи и точечной симметрии для этого атома. Этот фрагмент моделируется квазимолекулярным кластером с геометрией фрагмента. При расчетах использована аппроксимация $\Delta E(\mathbf{u}) \approx \Delta E^{\text{cl}}(\mathbf{u})$, где $E^{\text{cl}}(\mathbf{u})$ — энергия соответствующего кластера. Расчеты полной энергии и одноэлектронных свойств кластера проводились в рамках методов *ab initio* Хартри–Фока (HF) и теории функционала плотности (DFT/B3LYP) с использованием версии PC GAMESS [11] комплекса квантово-механических программ GAMESS (US) [12]. Расчеты локального адиабатического потенциала для атомов Тi, Рb и Nb в кубической структуре перовскита выполнены с использованием многоатомных кластеров и расширенных наборов атомных базисных функций, описанных в работах [9,10].

Температура Кюри является решением уравнения $k_f(T_0) = 0$. В области высоких температур $T \geq \hbar\Omega/2$, используя разложение $(\hbar/2) \text{cth}(\hbar z/2) = 1/z + \hbar^2 z/12 - \hbar^4 z^3/720 + \dots$ и удерживая первую квантовую поправку, можно получить следующее уравнение для T_0 :

$$T_0^2 - T_0^{\text{class}} T_0 + \frac{1}{12} (\hbar\Omega)^2 = 0,$$

$$T_0^{\text{class}} = (1 - \xi^{-1})a^2/b = (1 - \xi^{-1})E^{\text{sr}}, \quad (5)$$

где T_0^{class} является классическим пределом температуры Кюри в одноионной модели, а $E^{\text{sr}} = a^2/b$. Решение уравнения (5) при выполнении условия $T_0^{\text{class}} \geq \hbar\Omega/\sqrt{3}$ имеет вид

$$T_0 = \frac{1 + \sqrt{1 - \frac{1}{3}\delta^2}}{2} T_0^{\text{class}}, \quad \delta^2 = \left(\frac{\hbar\Omega}{T_0^{\text{class}}} \right)^2. \quad (6)$$

Из уравнения (5) следует формула для изотопического сдвига температуры Кюри ΔT_0^{iso} , вызванного изотопическим сдвигом массы атома ΔM ,

$$\Delta T_0^{\text{iso}} = \frac{\partial T_0}{\partial M} \Delta M = \frac{(\hbar\Omega)^2}{2T_0 - T_0^{\text{class}}} \frac{\Delta M}{12M}. \quad (7)$$

В табл. 1 представлены результаты кластерных расчетов *ab initio* гармонической силовой постоянной a и ангармонических параметров b_1 и b_2 , а также значения константы межъядерного взаимодействия V_0 , найденные с помощью (4) для атомов Тi, Рb и Nb в кубических ВаТiО₃, РbТiО₃ и КNbО₃. Значения зарядов Борна $Z_{ii}(s)$ взяты из работ [13,14] (для КТаО₃). Видно, что во всех трех случаях: 1) параметр a положителен, т.е. сегнетоактивные ионы в кубической фазе движутся в одномном потенциале с равновесным положением в центре кубической ячейки, а сегнетоэлектрический фазовый переход относится к типу смещения в соответствии с теорией Девоншира и концепцией мягкой сегнетоэлектрической моды; 2) параметры a и V_0 близки по величине, однако сегнетоэлектрическая неустойчивость имеет место только для титаната бария (с учетом электронных корреляций) и ниобата калия; 3) имеет место сильная кубическая анизотропия ангармонизма четвертого порядка: $b_t \gg b_r > 0$ в ВаТiО₃, $b_t > 0 > b_r$ в КNbО₃ и $b_r \gg b_t > 0$ в РbТiО₃.

Таким образом, расчеты предсказывают для упорядоченной фазы ромбоэдрическую симметрию в ВаТiО₃ и КNbО₃ и тетрагональную симметрию в РbТiО₃ в полном соответствии с экспериментальными данными (тетрагональная и ромбическая фазы в ВаТiО₃ и КNbО₃ являются не полностью упорядоченными и их наличие не имеет до сих пор удовлетворительного объяснения). Кроме того, малость постоянных b_r в ВаТiО₃ и КNbО₃

Таблица 2. Квантовый и изотопический сдвиги температуры Кюри T_0 в BaTiO_3 , PbTiO_3 и KNbO_3 в одноионной модели

Параметр	BaTiO_3		PbTiO_3		KNbO_3	
	Ti		Pb		Nb	
	HF	V3LYP	HF	V3LYP	HF	V3LYP
$\hbar\Omega$, К	529	476	215	199	429	420
T_c^{exp} , К	400		760		700	
T_0^{class} , К	458	447	765	764.4	722	721
$\Delta T_0^{\text{quant}} = T_c - T_0^{\text{class}}$, К	-58	-47	-5	-4.4	-22	-21
ΔT_0^{iso} , К	$^{48}\text{Ti} \rightarrow ^{50}\text{Ti}$	2.8	2.2			
	$^{48}\text{Ti} \rightarrow ^{46}\text{Ti}$	-2.8	-2.2			

Примечание. В качестве сегнетоактивных атомов рассматриваются Ti в BaTiO_3 , Pb в PbTiO_3 , Nb в KNbO_3 .

и b_t в PbTiO_3 означает, что учет электрострикционного взаимодействия с акустическими степенями свободы может оказаться достаточным для изменения знака ангармонических коэффициентов четвертого порядка в разложении свободной энергии и изменить род фазового перехода уже в приближении среднего поля. Видно также, что для KNbO_3 расчет методом DFT/V3LYP, т.е. при выходе за рамки приближения Хартри–Фока, дает отрицательное значение ангармонического коэффициента четвертого порядка b_r , что указывает на изменение рода фазового перехода и на необходимость учета высших членов разложения свободной энергии по степеням параметра порядка уже в рамках одноионной модели.

Таким образом, неэмпирическая одноионная модель правильно описывает основное состояние (сегнетоэлектрическая фаза) и его симметрию при $T = 0$ К (ромбоэдрическая фаза) для BaTiO_3 и KNbO_3 , занижая T_c для BaTiO_3 (220 К) и завышая для KNbO_3 (3064 К), а также несколько занижая постоянную Кюри–Вейса ($C = 0.5 \cdot 10^5$ К для BaTiO_3 и $0.75 \cdot 10^5$ К для KNbO_3).

Данный подход позволяет также рассмотреть влияние квантовой статистики и изотопического замещения на температуру Кюри в сегнетоэлектриках со структурой перовскита. Эти вопросы представляют значительный интерес в свете экспериментальных данных по изотопическому сдвигу T_0 в BaTiO_3 при замещении $^{48}\text{Ti} \rightarrow ^{46}\text{Ti}$ или $^{48}\text{Ti} \rightarrow ^{50}\text{Ti}$ [3] и результатов расчетов методом Монте-Карло влияния квантовых флуктуаций на T_0 в BaTiO_3 [4]. Как показывают расчеты (табл. 1), в данной модели температура Кюри T_0 является чувствительной к степени компенсации вкладов различной природы в эффективную силовую постоянную для подрешетки сегнетоактивных ионов, а значит, и к точности расчетов этих вкладов, a и V_0 . Это затруднение можно обойти, рассматривая T_0 как единственный подгоночный параметр теории.

В табл. 2 представлены значения T_0^{class} и $\Delta T_0^{\text{quant}}$ для BaTiO_3 , PbTiO_3 и KNbO_3 , вычисленные с исполь-

зованием формулы $T_0^{\text{class}} = T_c + (\hbar\Omega)^2 / (12T_c)$, которая следует из (5), если температуру Кюри положить равной экспериментальному значению температуры фазового перехода T_c . Расчеты предсказывают $\Delta T_0^{\text{quant}} \cong -47$ К для BaTiO_3 , -5 К для PbTiO_3 и -22 К для KNbO_3 в хорошем согласии со значением $\Delta T_0^{\text{quant}} = -30$ К, найденным для BaTiO_3 в [4]. В то же время приведенные в табл. 2 значения изотопического сдвига ΔT_0^{iso} для BaTiO_3 при замещении $^{48}\text{Ti} \rightarrow ^{46}\text{Ti}$ или $^{48}\text{Ti} \rightarrow ^{50}\text{Ti}$ отличаются как порядком величины, так и знаком от результатов Хидаки и Ока [3]. Учитывая представленные в работе [3] гигантские значения изотопического сдвига для температуры плавления обогащенных изотопом образцов ($\Delta T_m \sim 200$ К при замещении $^{48}\text{Ti} \rightarrow ^{46}\text{Ti}$), можно предположить, что наблюдавшийся в работе [3] сдвиг температуры Кюри обусловлен (как и аномальный сдвиг температуры плавления) различием в технологии приготовления образцов (нормальных и обогащенных соответствующим изотопом), а не собственно влиянием изотопического замещения. Однако необходимо дальнейшее экспериментальное рассмотрение влияния изотопического замещения на температуру Кюри в титанате бария.

Авторы признательны В.В. Леманову, Е.Г. Максимову, А.К. Таганцеву и В.И. Зиненко за многочисленные полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] В.Г. Вакс. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. Наука, М. (1973). 328 с.
- [2] О.Е. Кватковский. ФТТ **43**, 8, 1345 (2001).
- [3] T. Hidaka, K. Oka. Phys. Rev. B **35**, 16, 8502 (1987).
- [4] W. Zhong, D. Vanderbilt. Phys. Rev. B **53**, 9, 5047 (1996).
- [5] A.F. Devonshire. Phil. Mag. **40**, 1040 (1949).
- [6] J.H. Barrett. Phys. Rev. **86**, 1, 118 (1952).
- [7] О.Е. Квятковский. Ferroelectrics **237**, 33 (2000); J. Korean Phys. Soc. **32**, S140 (1998).
- [8] О.Е. Квятковский. ФТТ **35**, 8, 2154 (1993); **27**, 9, 2673 (1985).
- [9] О.Е. Квятковский, Б.Ф. Щеголев. Изв. РАН. Сер. физ. **64**, 6, 1060 (2000).
- [10] О.Е. Квятковский. ФТТ **44**, 6, 1087 (2002).
- [11] A. Granovsky.
<http://www.classic.chem.msu.su/gran/games/index.html>.
- [12] M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery. J. Comput. Chem. **14**, 1347 (1993).
- [13] W. Zhong, R.D. King-Smith, D. Vanderbilt. Phys. Rev. Lett. **72**, 3618 (1994).
- [14] J.D. Axe. Phys. Rev. **157**, 2, 429 (1967).