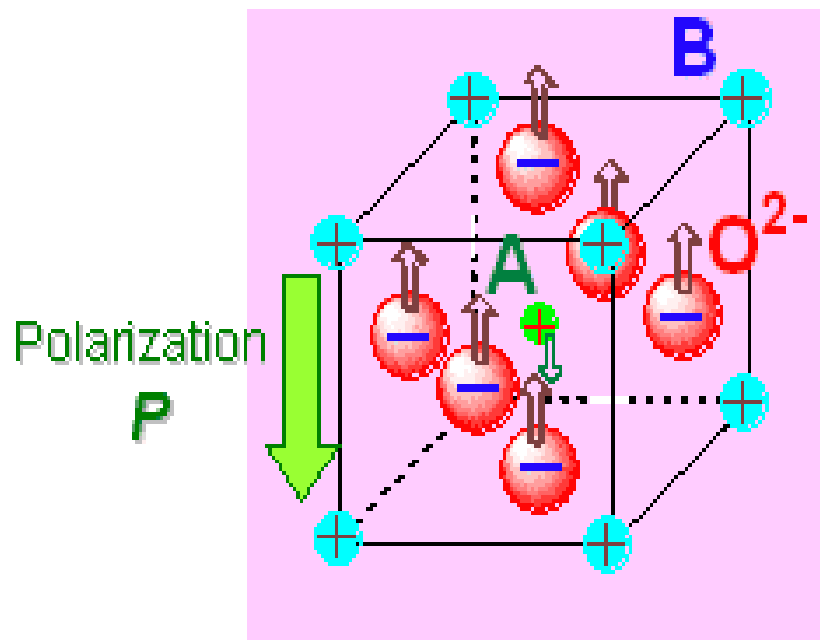


Мягкая мода в перовскитных сегнетоэлектриках и центральный пик неупругого рассеяния.

Мацко Н.Л., Максимов Е.Г.

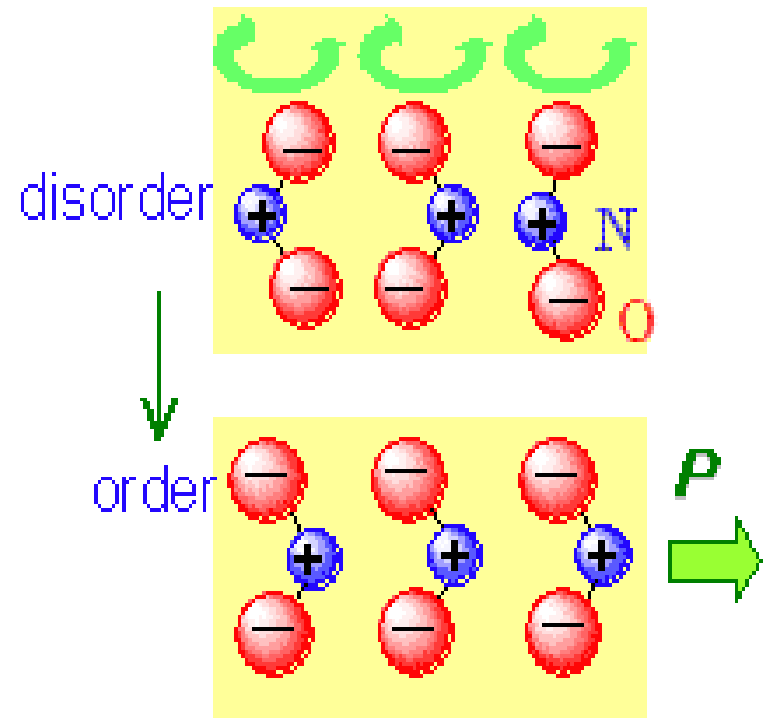
Сегнетоэлектрические переходы

Displacement Type



(ex) Barium titanate, BaTiO_3

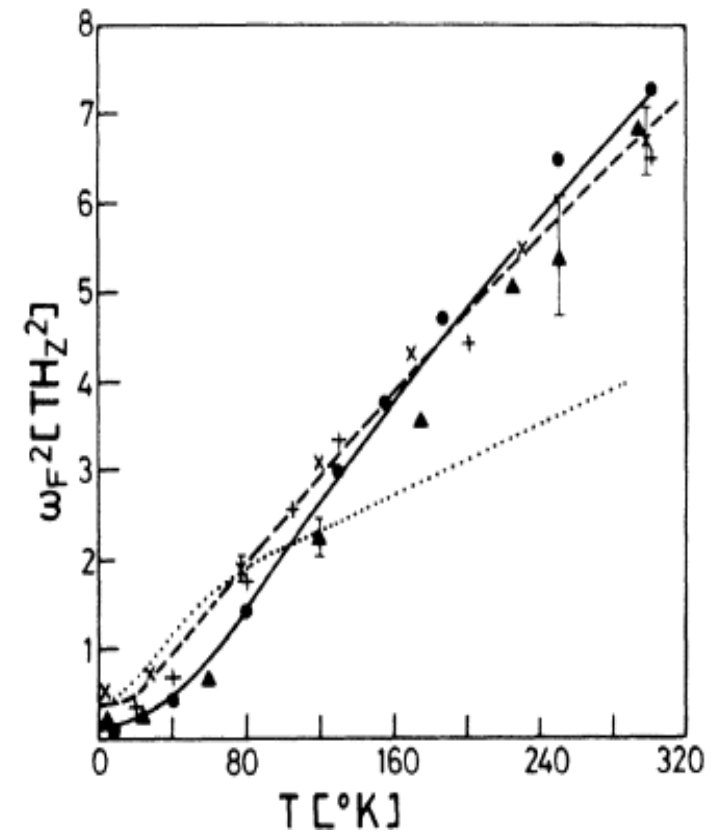
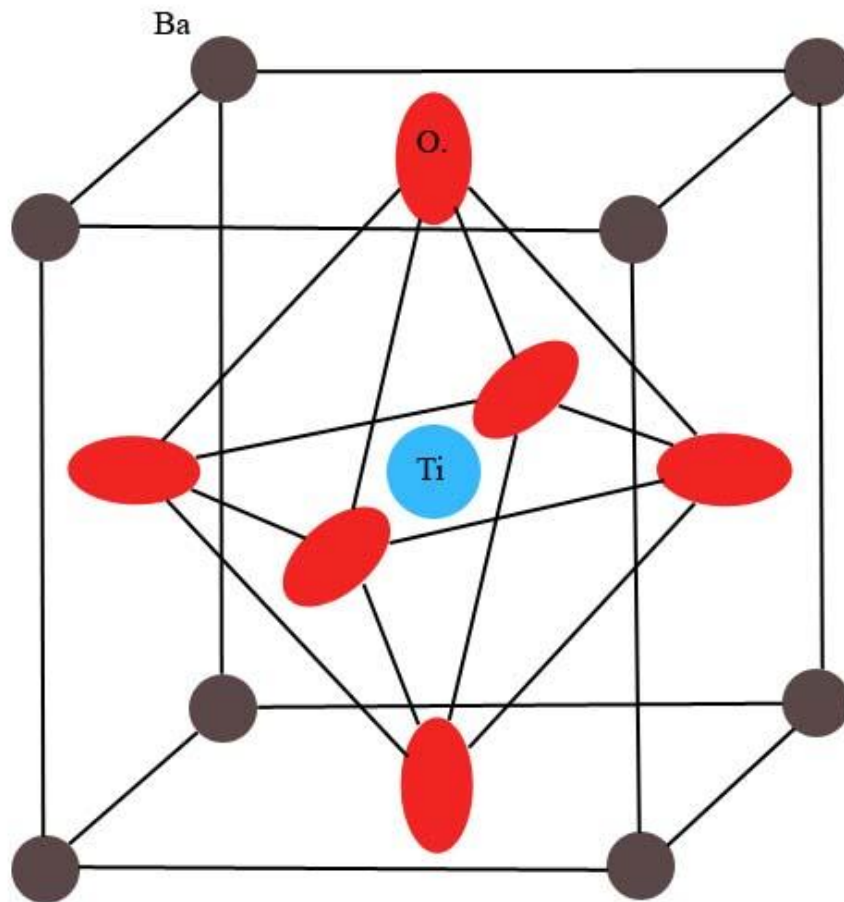
Order-Disorder Type



(ex) Sodium nitrite, NaNO_2

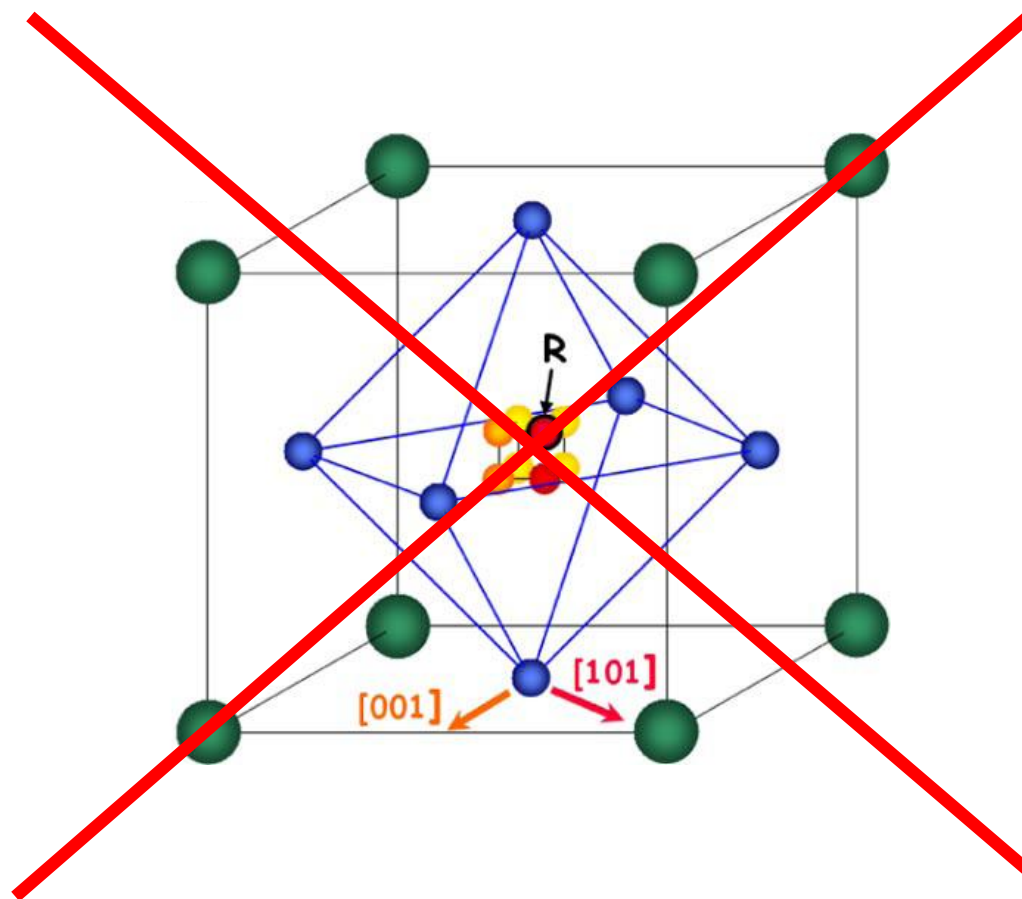
Структура перовскитов и мягкая мода

$$\omega_T^2(0) = A(T - T_c)$$



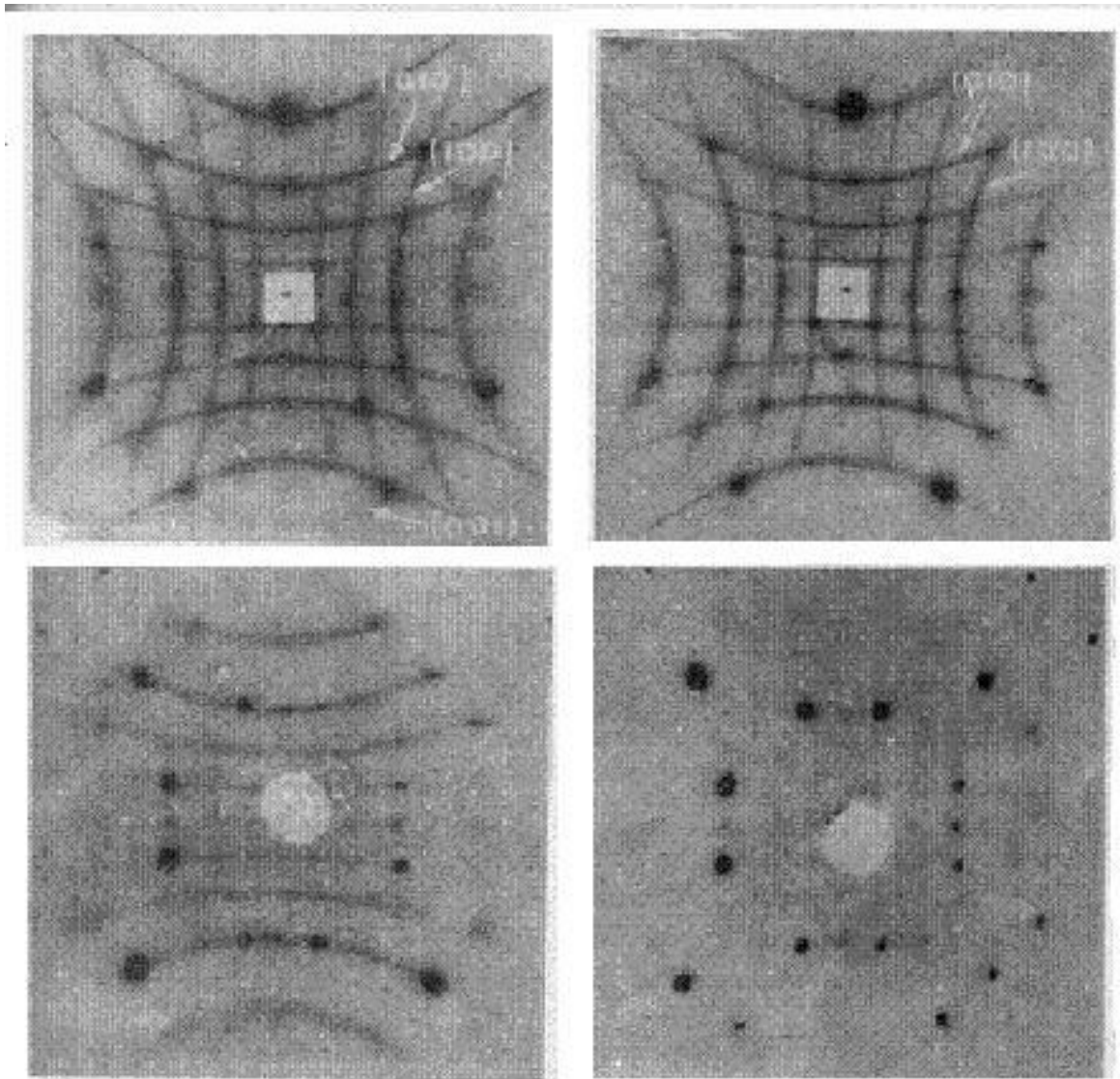
$$\varepsilon_0 = \varepsilon_\infty \prod_j \frac{\omega_{jLO}^2}{\omega_{jTO}^2}$$

8-узельная модель сегнетоэлектрического перехода в перовскитах



8-узельная модель

Диффузное рассеяние в BaTiO_3



Модель оболочек

$$M = \sum_k \frac{1}{k} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \sum_k \frac{1}{k} \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \sum_k \frac{1}{k} \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}$$

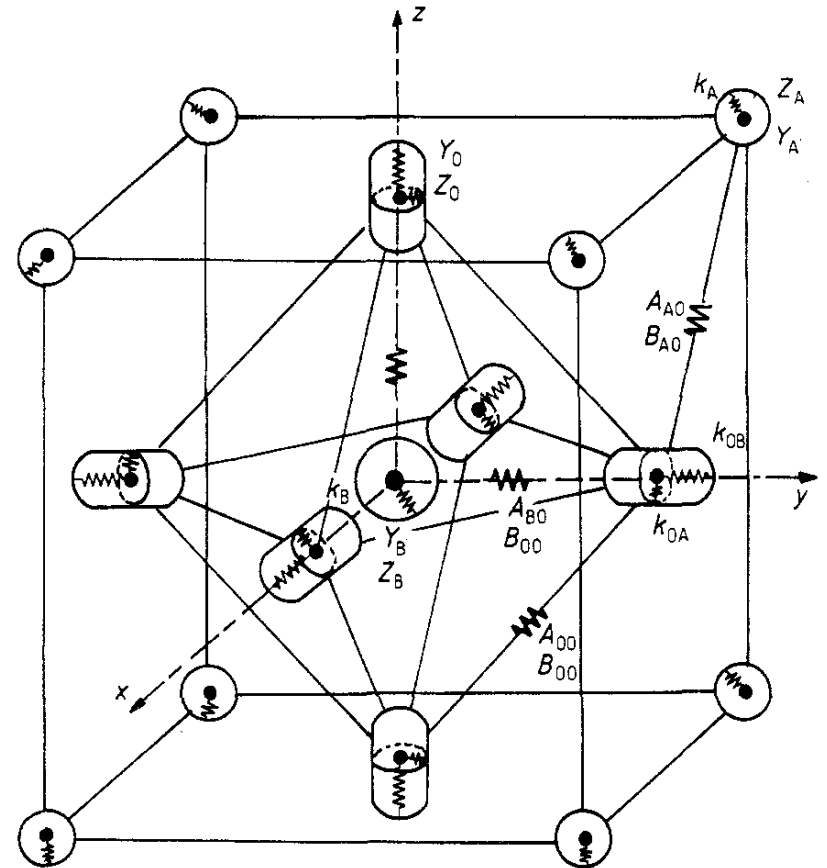
$$I = \sum_k \frac{1}{k} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \sum_k \frac{1}{k} \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \sum_k \frac{1}{k} \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}$$

$$\Theta = \sum_k \frac{1}{k} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \sum_k \frac{1}{k} \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \sum_k \frac{1}{k} \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}$$

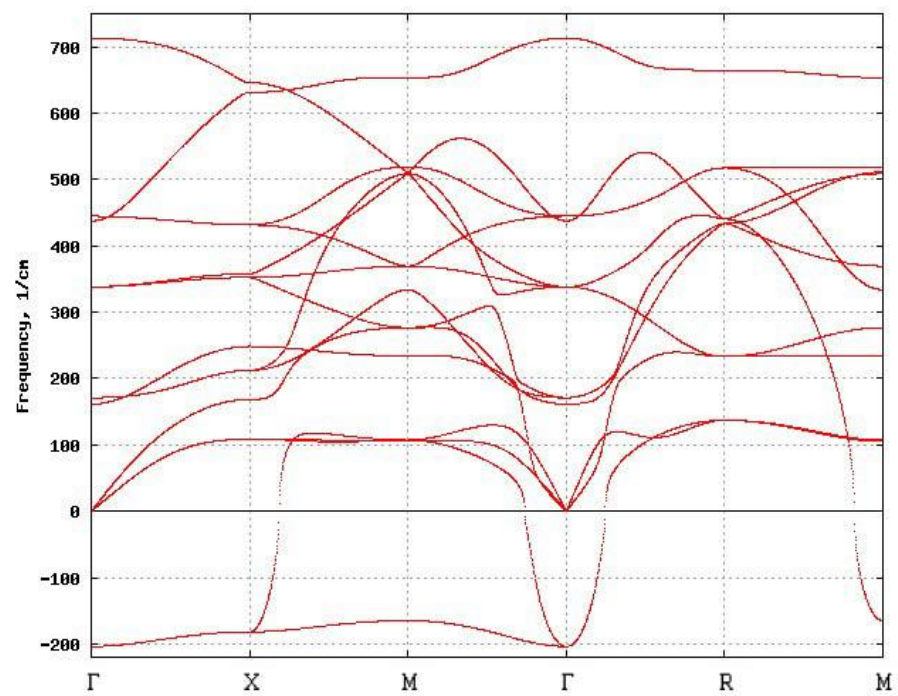
$$I = \sum_k \frac{1}{k} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \sum_k \frac{1}{k} \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \sum_k \frac{1}{k} \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}$$

$$\Phi = \frac{r}{r_0} - \frac{\gamma}{r_0}$$

$$v(w) = \frac{1}{2} \cdot k_2 \cdot w^2$$

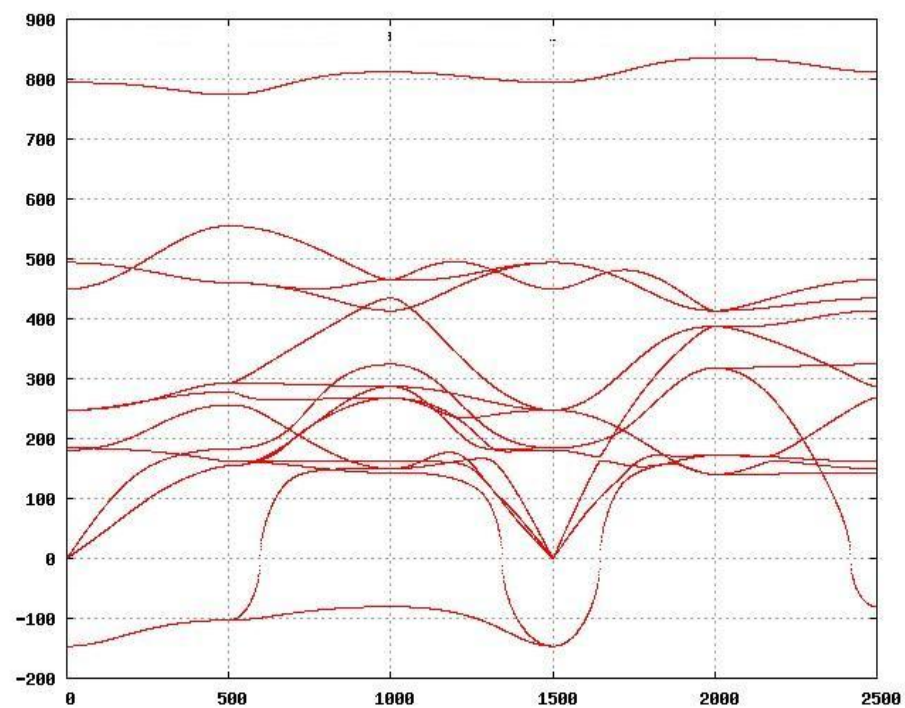


BaTiO₃



KNbO

3



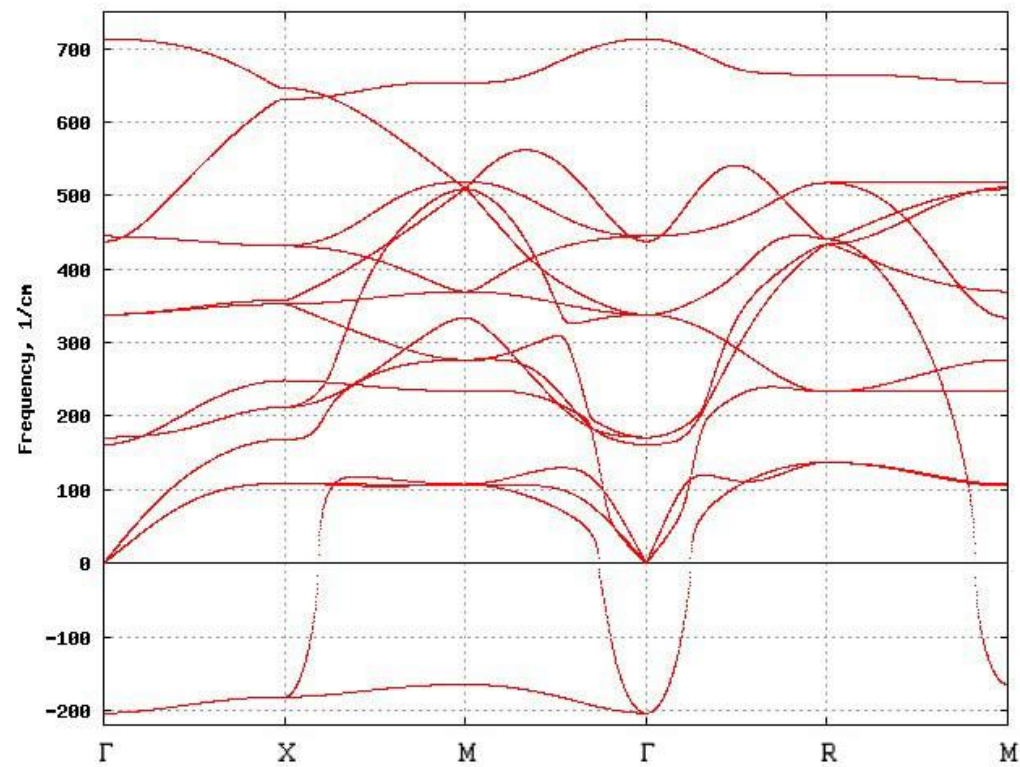
$$\begin{aligned}
\varphi_O &= \varphi_2^{O-A} + \varphi_2^{O-B} + \varphi_4^{O-B} \\
&= \frac{1}{2}k_2^{O-A} \sum_{\substack{l, \alpha, \beta \\ (\beta \neq \alpha)}} w_\beta^2(l, O_\alpha) + \frac{1}{2}k_2^{O-B} \sum_{l, \alpha} w_\alpha^2(l, O_\alpha) + \frac{1}{4!}k_4^{O-B} \sum_{l, \alpha} w_\alpha^4(l, O_\alpha)
\end{aligned}$$

$$k_{OB}(T) = k_2^{O-B} + \frac{1}{2}k_4^{O-B} \langle w_{OB}^2 \rangle_T, \quad \text{вдоль направления О-В.}$$

$$\langle w_{OB}^2 \rangle_T = \frac{\hbar}{2Nm_O} \sum_{q,j} \frac{f_\alpha^2(O_\alpha | \mathbf{q}, j)}{\omega(\mathbf{q}, j)} \coth \frac{\hbar \omega(\mathbf{q}, j)}{2k_B T}$$

Поведение фононных частот при изменении поляризуемости иона кислорода

$$\alpha = Y/k_2$$



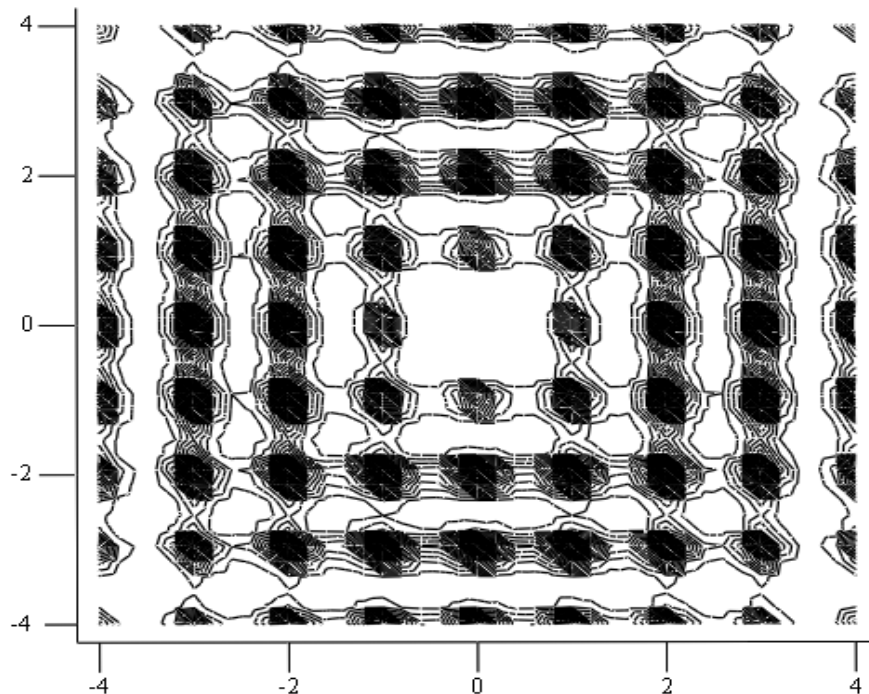
Расчет диффузного рассеяния. Статическая парная корреляционная функция.

$$S(\mathbf{q}) = N e^{-2M(\mathbf{q})} \sum_l e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}(l\kappa)} M_{l\kappa, l'\kappa'}^{\alpha\beta} \cdot q_\alpha q_\beta$$

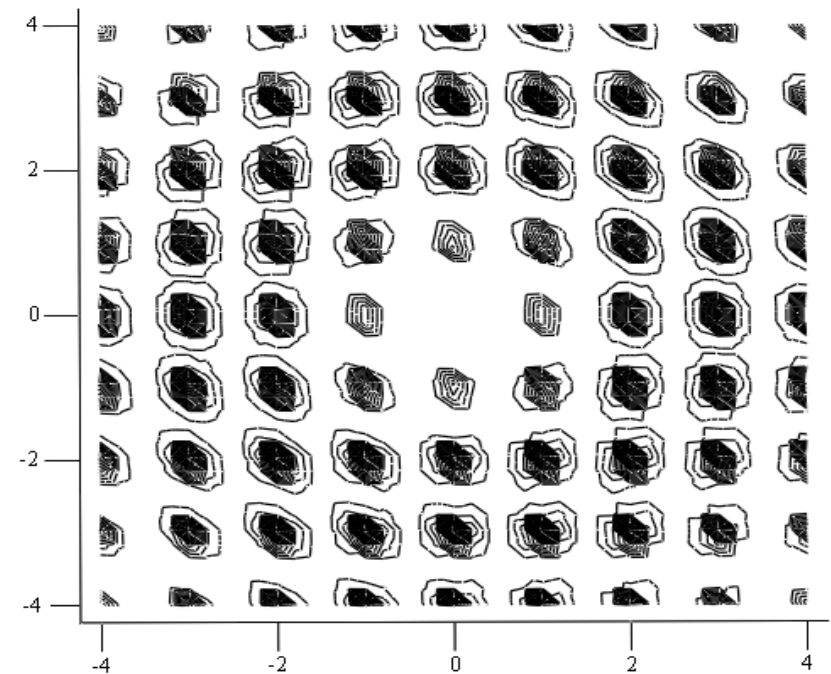
$$M_{l\kappa}^{\alpha\beta} = \langle u_\alpha(0,0) u_\beta(\mathbf{r}(l\kappa), 0) \rangle$$

$$M_{l\kappa, l'\kappa'}^{\alpha\beta}(t-t') = \frac{\hbar}{2N\sqrt{M_{l\kappa}M_{l'\kappa'}}} \times \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \frac{e_\alpha(\mathbf{q}, \lambda, \kappa) e_\beta(\mathbf{q}, \lambda, \kappa')}{\omega_\lambda(\mathbf{q})} \times$$

$$\left[(n_{\mathbf{q}\lambda} + 1) e^{i[\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}(l\kappa) - \mathbf{r}'(l'\kappa')) - \omega_\lambda(\mathbf{q})(t-t')]} + n_{\mathbf{q}\lambda} e^{-i[\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}(l\kappa) - \mathbf{r}'(l'\kappa')) - \omega_\lambda(\mathbf{q})(t-t')]} \right]$$



BaTiO₃



PbTiO

- С помощью гармонической модели динамики решетки получается описать поведение мягкой моды в сегнетоэлектрических перовскитах. Видна анизотропия моды, хорошо воспроизводится вид фононных кривых, за исключением центра зоны бриллюэна вблизи фазового перехода, где мягкая мода сильно ангармонична. Объясняется вид диффузного рассеяния в различных соединениях.
- Из экспериментов по рассеянию нейтронов и рентгеновских лучей видно, что поперечная ветвь мягкой моды в центре зоны бриллюэна вблизи фазового перехода сильно затухает. Для учета ангармонических эффектов, играющих существенную роль в колебаниях кристалла, нужна подходящая модель.
- Метод молекулярной динамики позволяет работать с ангармонической моделью оболочек и имеет относительно небольшое время счета.

Молекулярная динамика

$$\frac{\partial V}{\partial \mathbf{w}} = (\mathcal{S} + \mathcal{C}^{YZ})\mathbf{u} + (\mathcal{S} + \mathcal{K} + \mathcal{C}^{YY})\mathbf{w} + \frac{1}{3!}k_{\text{ОВ,В}}\mathbf{f}(\mathbf{w}) = 0.$$

\mathcal{C}^{YY} - матрица кулоновского взаимодействия оболочка-оболочка, $k_{\text{ОВ}}$ - коэффициент связи оболочки со своим остовом. После каждого мд шага происходит минимизация энергии положения оболочек (relaxed shell model).

Dynamical shell model.

x - масса оболочки, $1-x$ -масса остова. Оболочки имеют массу => могут описываться соответствующими уравнениями движения.

$$T_x = 2\pi[x(x-1)M/k]^{1/2} \quad \text{период колебания оболочки.}$$

Частота колебаний оболочки относительно остова иона должна быть много больше характерных частот фононов.

MgO: $x=0.085$, $w_{\text{shell-core}}=100$ ТГц, $w_{\text{LO}}=22$ ТГц

Фазовый переход в молекулярной динамике.

$$L = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 - V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

$\mathbf{r}_i = l \mathbf{s}_i = \Omega^{1/3} \mathbf{s}_i$, $0 < s_i^x, s_i^y, s_i^z < 1$, \mathbf{s}_i - координаты в кубической коробке со стороной l . $l^3 = \Omega$

$$L = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i (l \dot{\mathbf{s}}_i)^2 - V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

$$L = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i (\Omega^{1/3}(t) \dot{\mathbf{s}}_i)^2 - V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + \frac{1}{2} W \dot{\Omega}^2(t) - p \Omega(t)$$

- лагранжиан Андерсона. Ω - новая динамическая переменная. Слагаемое $(1/2)W\dot{\Omega}^2$ связано с инертностью системы по отношению к изменению Ω , слагаемое $p\Omega$ - работа. Только изменения объема.

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{a}s_i^x + \mathbf{b}s_i^y + \mathbf{c}s_i^z, \quad \mathbf{r}_i = h\mathbf{s}_i$$

$$(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2 = (\mathbf{s}_i - \mathbf{s}_j)^T h^T h (\mathbf{s}_i - \mathbf{s}_j) = (\mathbf{s}_i - \mathbf{s}_j)^T G (\mathbf{s}_i - \mathbf{s}_j), \quad \Omega = \det h$$

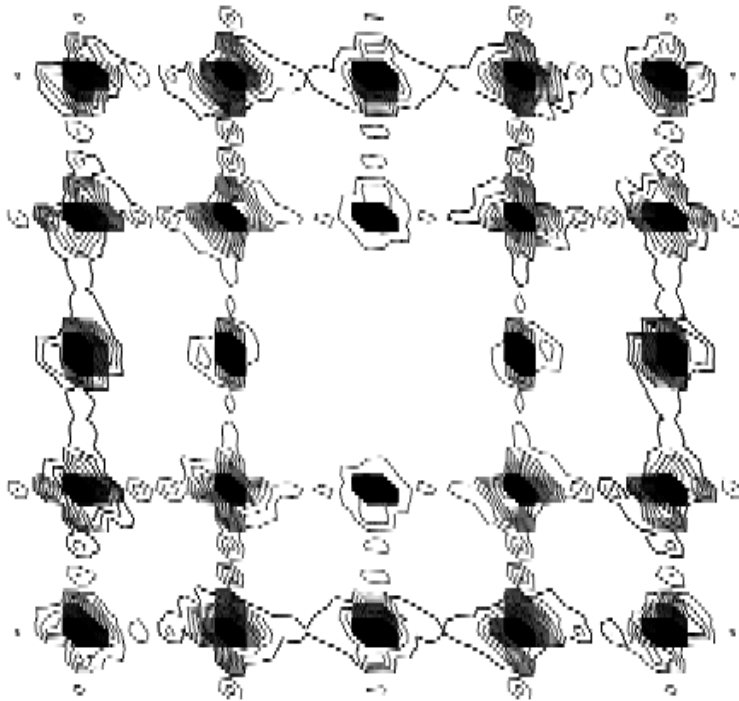
$$L = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i (\dot{\mathbf{s}}_i^T G \dot{\mathbf{s}}_i) - V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + \frac{1}{2} W \cdot \text{Tr}(\dot{h}^T \dot{h}) - p \Omega$$

Расчет диффузного рассеяния в мд. Статическая парная корреляционная функция.

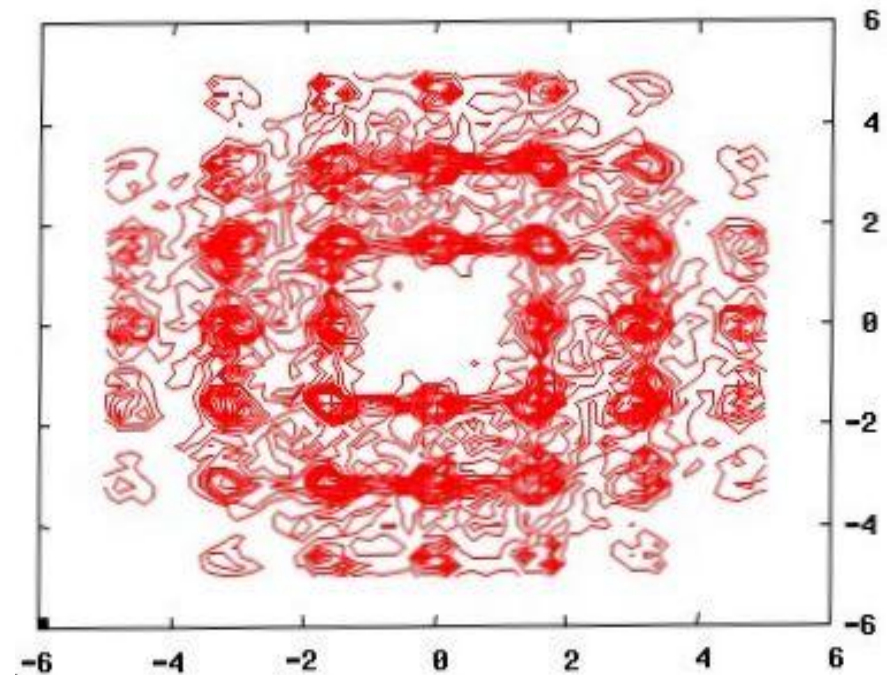
$$S(\mathbf{q}) = N e^{-2M(\mathbf{q})} \sum_l e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}(l\kappa)} M_{l\kappa, l'\kappa'}^{\alpha\beta} \cdot q_\alpha q_\beta$$

$$M_{l\kappa}^{\alpha\beta} = \langle u_\alpha(0,0) u_\beta(\mathbf{r}(l\kappa), 0) \rangle$$

BaTiO₃. 400K, без k_4 .



BaTiO₃. 400K, с ангармонизмом.



Полосы диффузного рассеяния (в том числе и в гармонической модели) связаны с квазидономерным колебанием атомов Ti и O в составе мягкой моды вдоль кубических осей. Введение ангармонизма и, как следствие, сильного затухания именно этих колебаний не меняет существенным образом картину, т.к. затухание и центральный пик неупругого рассеяния тоже имеют сильную анизотропию.

Динамический структурный фактор.

$$G(\mathbf{k}, t) = \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \langle e^{i \cdot \mathbf{k} \mathbf{R}'} e^{-i \cdot \mathbf{k} \mathbf{R}} \rangle$$

- парная корреляционная функция (\mathbf{R} и \mathbf{R}' отстоят на t по времени)

$$S(\mathbf{k}, \omega) = \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} e^{-i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')} \int \frac{dt}{2\pi} e^{i \omega t} \langle e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}')} e^{-i \mathbf{k} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}, t)} \rangle$$

- динамический структурный фактор

$$\langle [\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}')]^2 \rangle = \langle [\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}, t)]^2 \rangle = \langle [\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}(0)]^2 \rangle = 2W$$

- фактор Дебая-Валера

$$\langle [\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}')] [\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}, t)] \rangle = \langle [\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}(0)] [\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R} - \mathbf{R}', t)] \rangle$$

$$S(\mathbf{k}, \omega) = e^{-2W} \int \frac{dt}{2\pi} e^{i \omega t} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} e^{-i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')} e^{\langle [\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}(0)] [\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R} - \mathbf{R}', t)] \rangle}$$

- точное выражение для гармонического кристалла

$$S(\mathbf{k}, \omega) = e^{-2W} \int \frac{dt}{2\pi} e^{i \omega t} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} e^{-i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')} \langle [\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}(0)] [\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R} - \mathbf{R}', t)] \rangle$$

- однофононное приближение

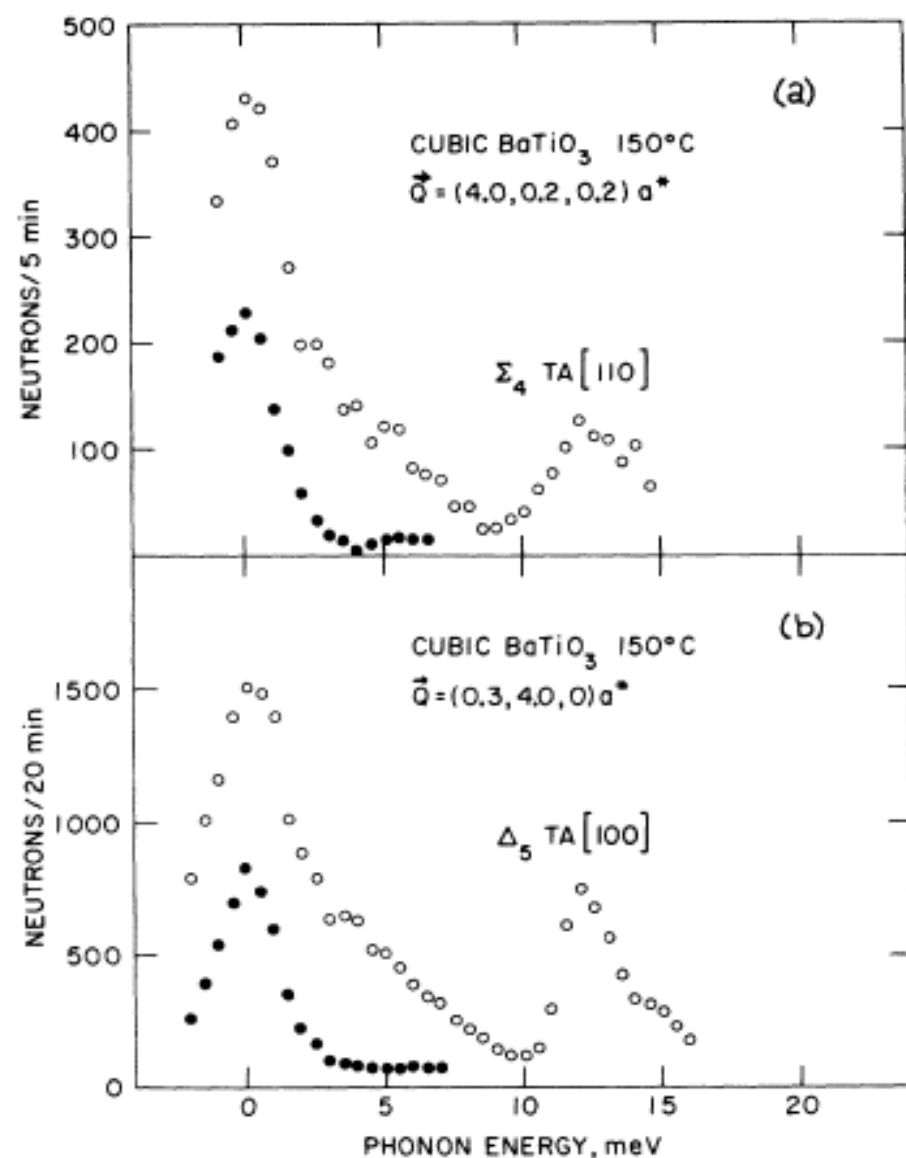


FIG. 2. Energy profile of diffuse scattering. Only the portions of the curves corresponding to phonon creation are shown. The solid points show the truly elastic nuclear incoherent background which must be subtracted to obtain the dynamical scattering profile. The peaks at 12 meV are due to TA phonons. Note the extreme similarity of profiles with q along [100] and [110]. In both cases, the phonon displacements are along a [100] direction.

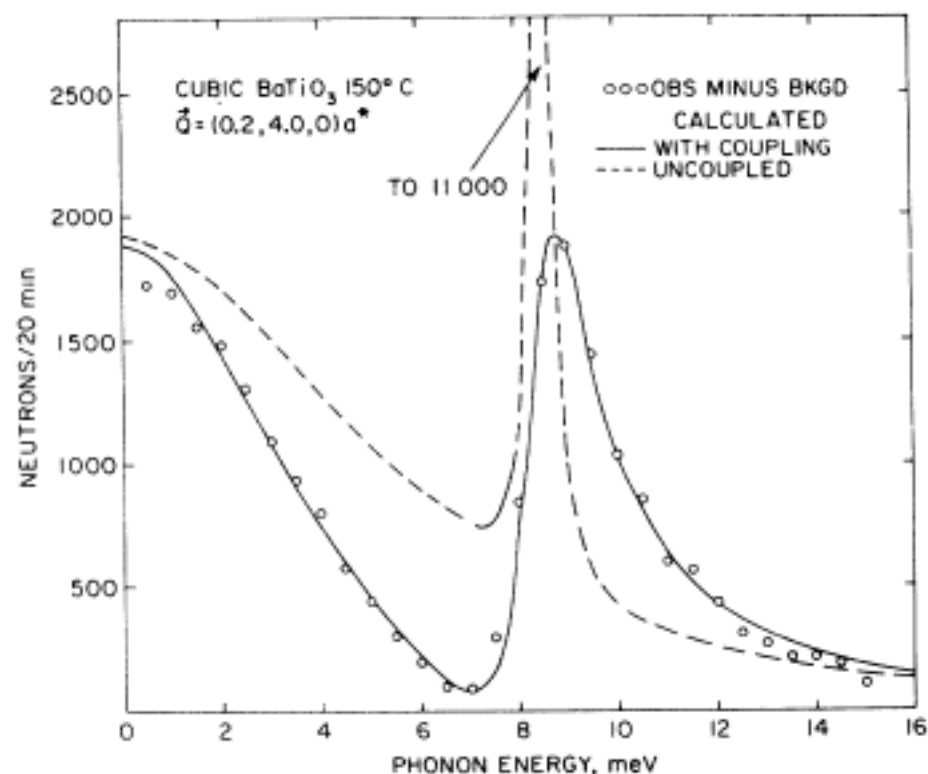


FIG. 3. Typical scattering profile such as is given in Fig. 2 with incoherent elastic background removed. The broad component centered about $\hbar\omega = 0$ is due to the over-damped soft TO mode. Both the deep minimum near $\hbar\omega = 7$ meV and the pronounced asymmetry of the TA peak are the result of anharmonic-mode interaction. The solid line is the result of the mode interference calculation described in the text.

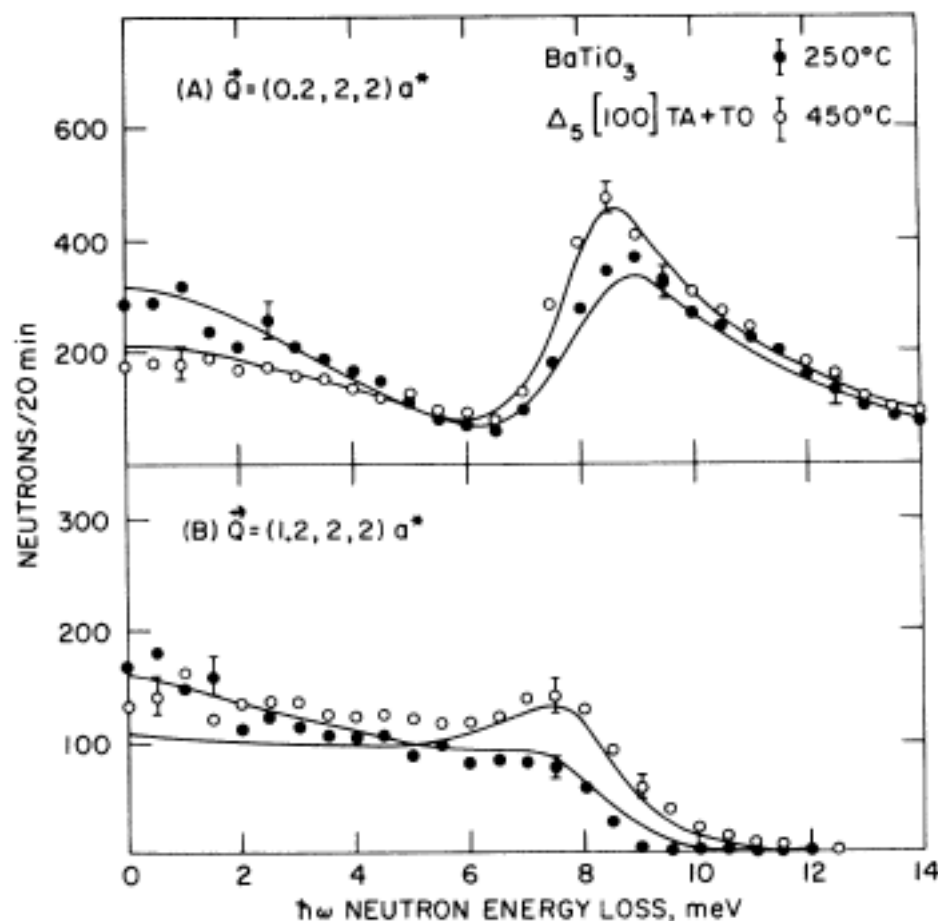


FIG. 4. Interference effects between TA and TO modes cause a shift in the apparent position and shape of the TA phonon when observed at different positions in the extended BZ. The change from a resonant to an antiresonant situation results from a change in the phase of the neutron-phonon coupling constant (dynamical structure factor).

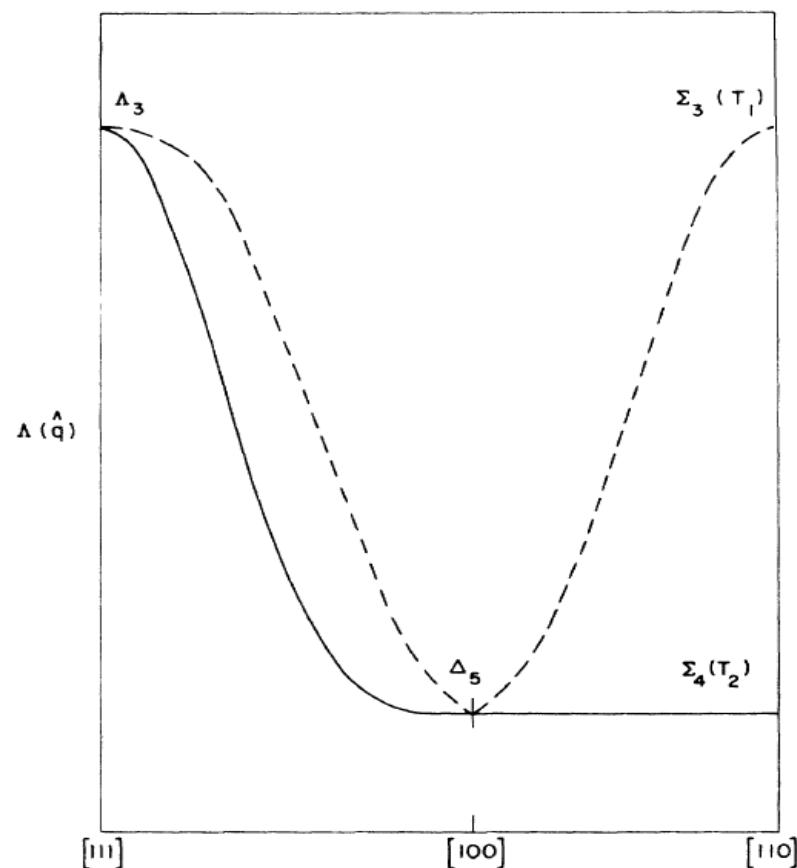
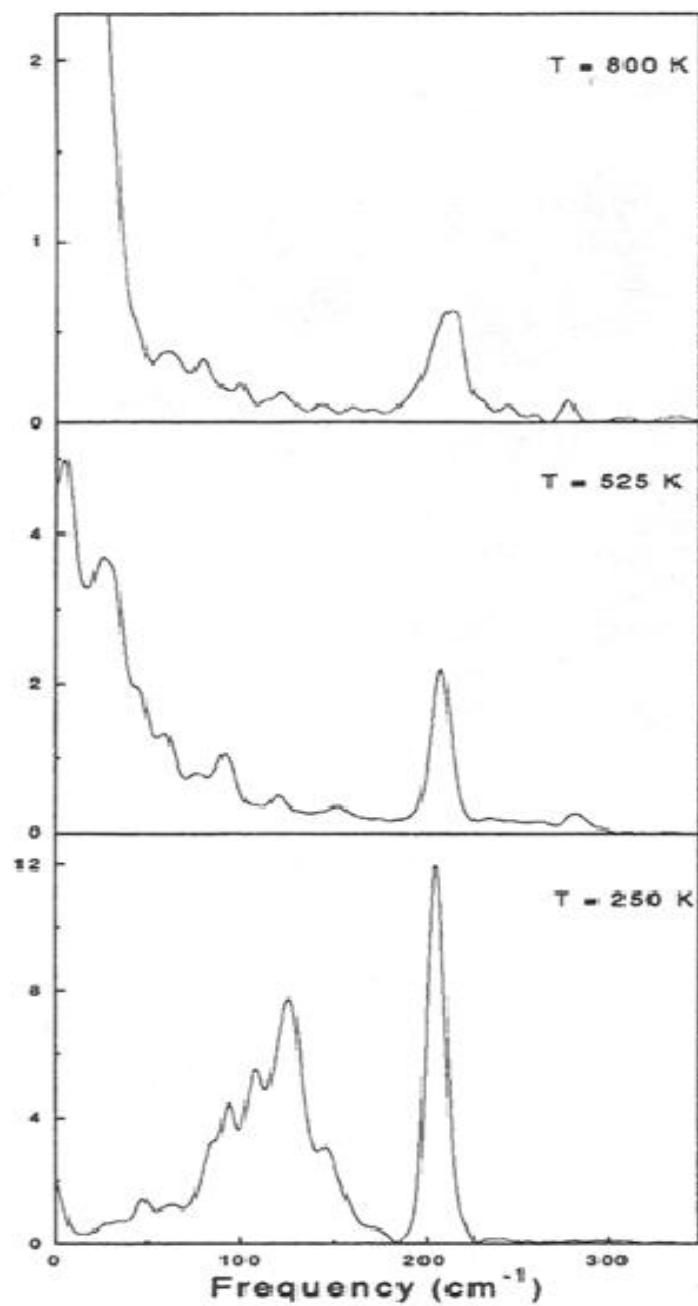
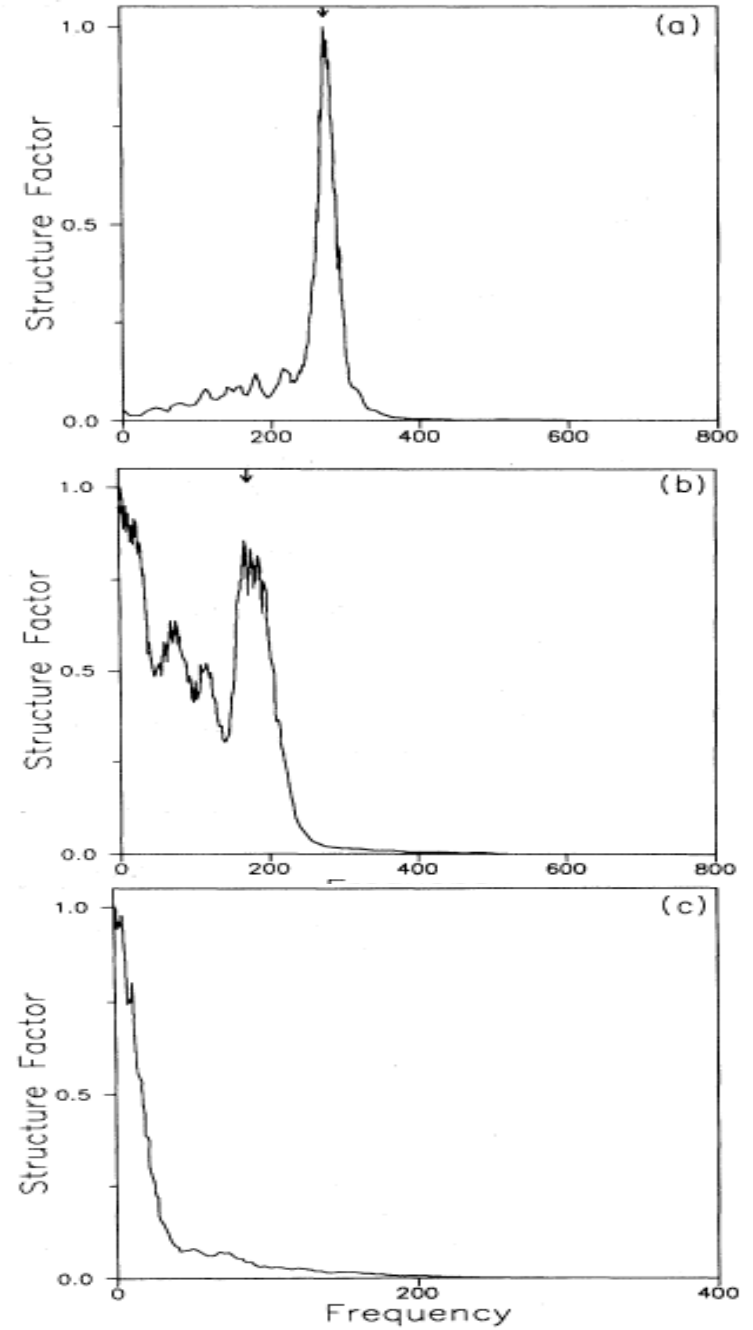


FIG. 7. Anisotropy of the soft TO branches near $q=0$ according to Eq. (5). The abscissa is the angular orientation of \hat{q} along arcs connecting the major symmetry axes. The quasi-harmonic phonon frequencies are given as a function of the direction \hat{q} of the wave vector, $(\hbar\omega)^2 = (\hbar\omega_0)^2 + \Delta(\hat{q})q^2$. Note that within this approximation the TO branch is soft for all wave vectors lying in (100) planes. This gives rise to strong one-dimensional dynamical correlations and accounts for the sheets of diffuse scattering observed with x rays.

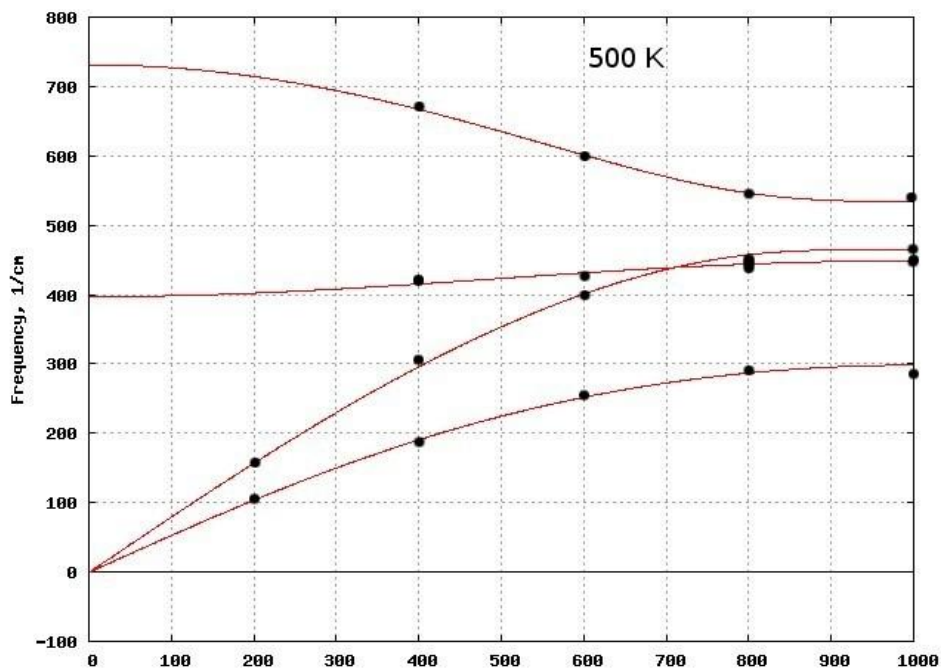


M.Sepliarsky , M.G.Stachiotti , R.L.Migoni
and C.O.Rodriguez. Ferroelectrics.

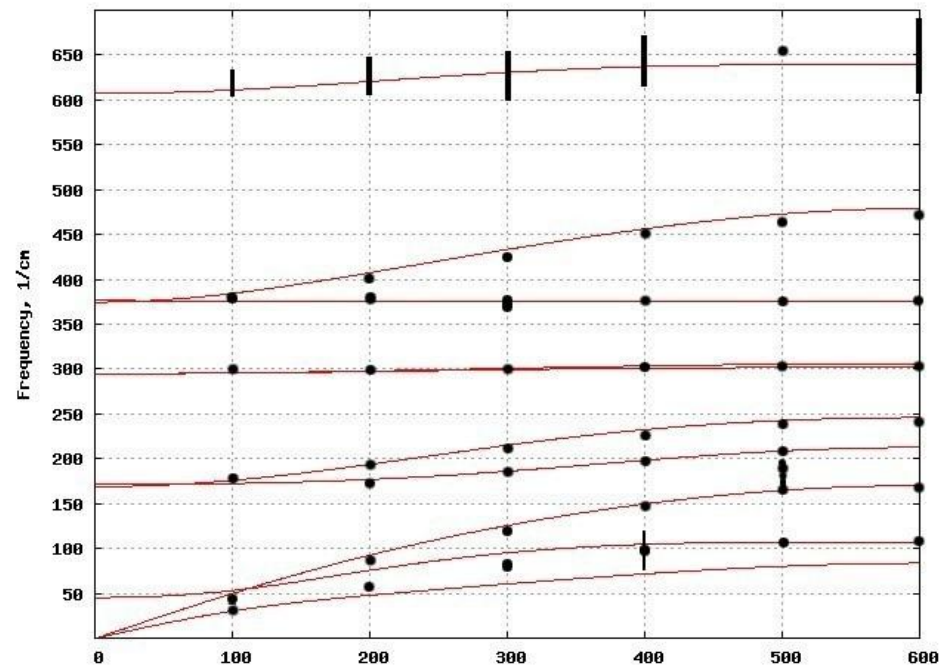


M. Stachiotti, A. Dobry and R. Migoni. Phys.
Rev. B 1993. Двумерная модель.

Сравнение фононных спектров, полученных в динамике решетки, и фононных частот из динамического структурного фактора в мд расчетах.



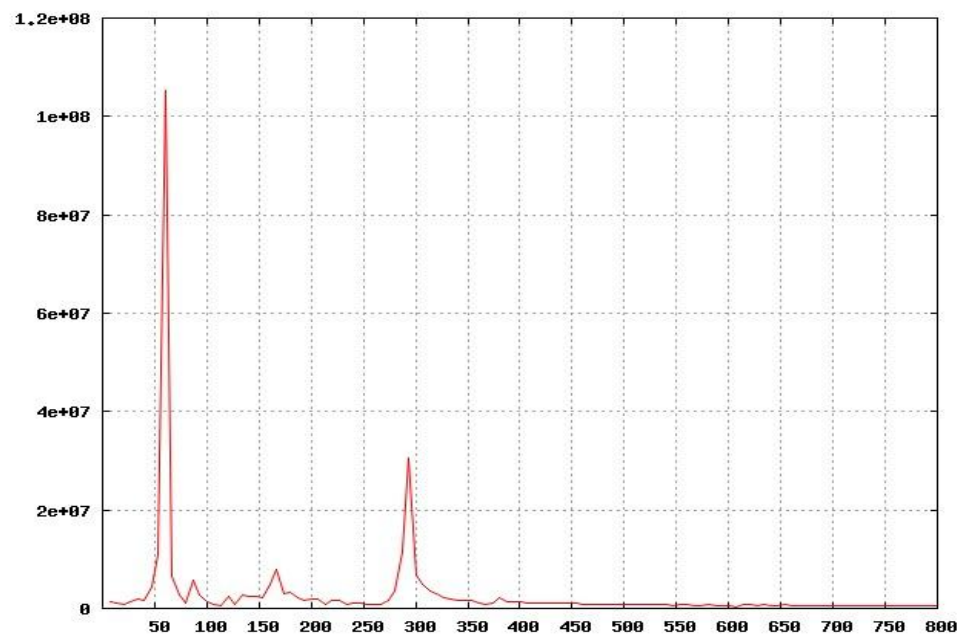
MgO



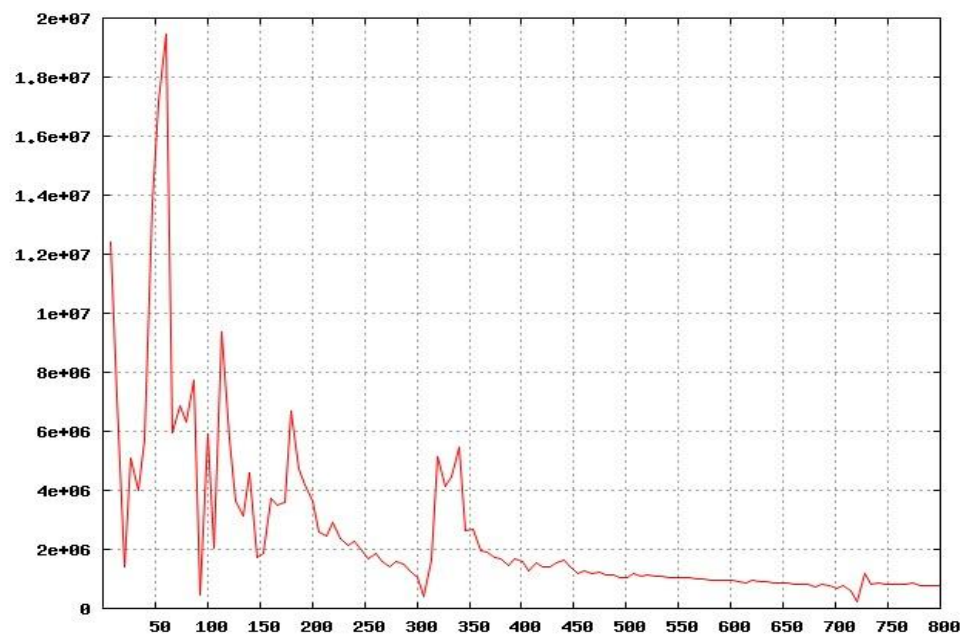
BaTiO₃

Добавление ангармонического члена четвертой степени для связи остов-оболочка атома кислорода в MgO практически не влияет ни на положение пиков динамического структурного фактора, ни на их ширину, т.е. на частоты фононов и их затухание. В BaTiO₃ поляризуемость кислорода играет очень существенную роль, добавление члена четвертой степени заметно влияет на поведение фононов в кристалле.

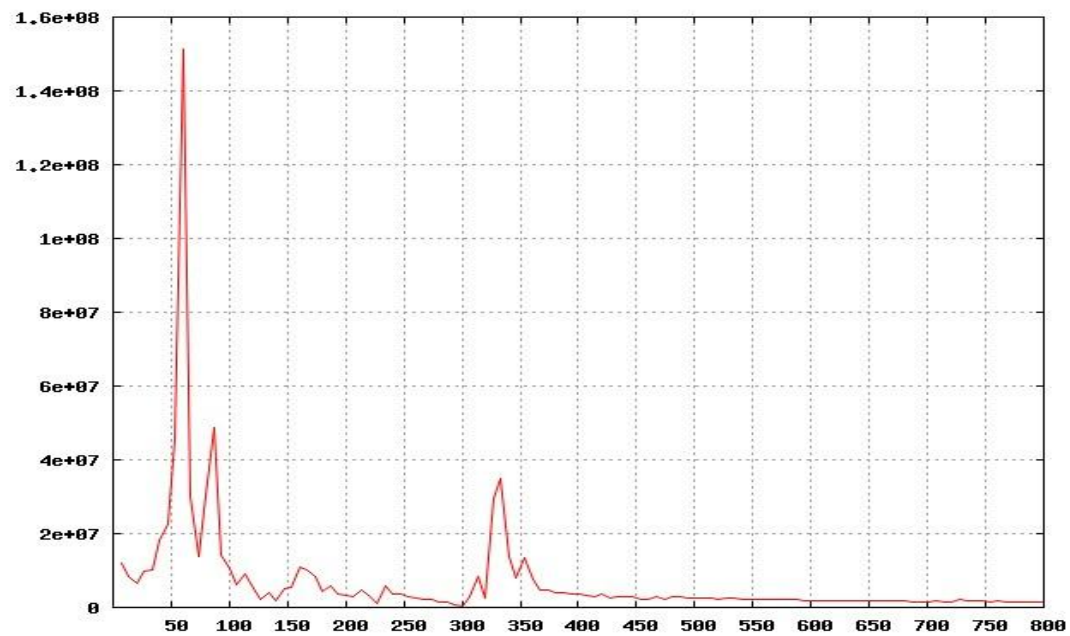
BaTiO₃. 400K, без k₄. [100]



BaTiO₃. 400K, с k₄. [100]

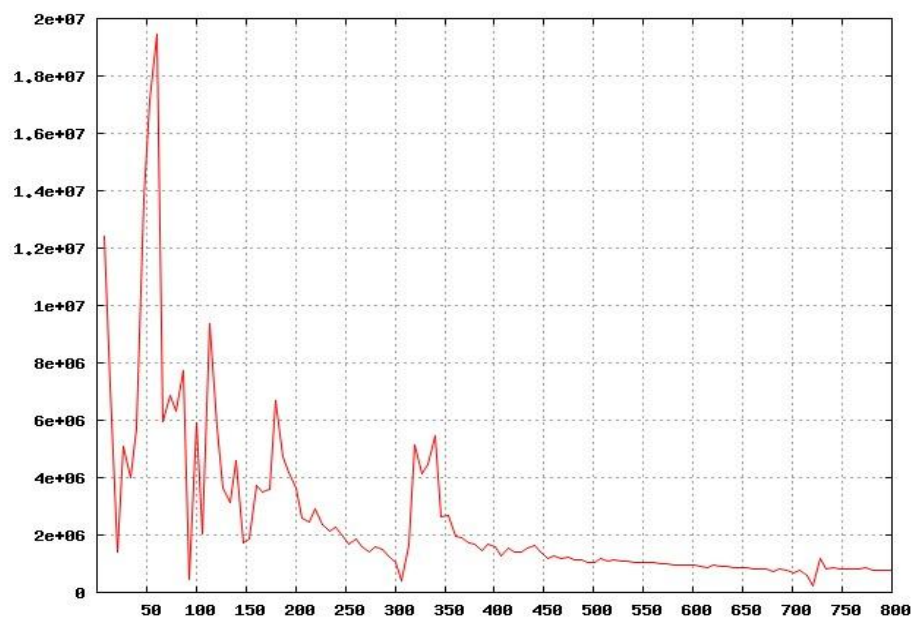


800K, с k₄. [100]

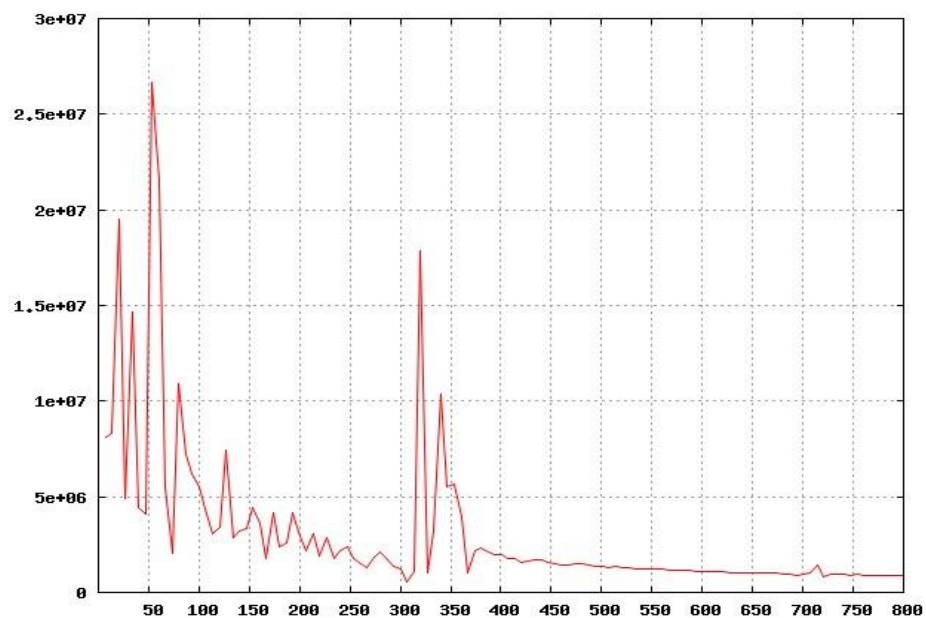


Анизотропия центрального пика неупругого рассеяния.

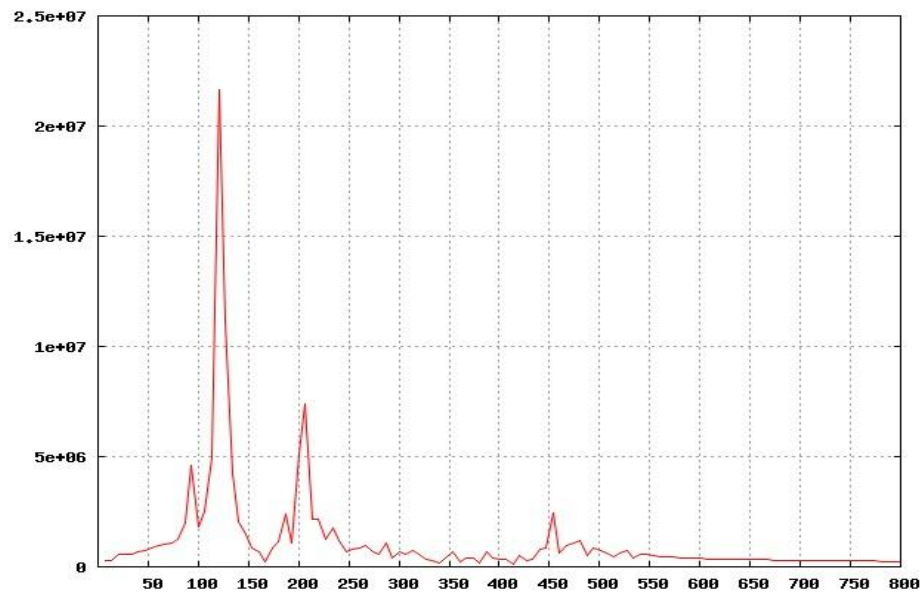
BaTiO₃. 400K, с k₄. [100]



BaTiO₃. 400K, с k₄. [110]



BaTiO₃. 400K, с k₄. [111]



Выводы.

- Мягкая мода в соединениях BaTiO_3 , KNbO_3 и др. является сильно затухающей.
- Однако учет затухания не изменит полученных нами результатов, поскольку и само затухание анизотропно.
- МД модель оболочек позволяет адекватно описать мягкую моду в указанных соединениях, ее ангармонизм и затухание.
- Полученные результаты согласуются с результатами экспериментов по рассеянию нейтронов и рентгеновских лучей.