

11,06

## Структурная неустойчивость в кристаллах $\text{BaZrO}_3$ : расчеты и эксперимент

© А.И. Лебедев, И.А. Случинская

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

E-mail: swan@scon155.phys.msu.ru

(Поступила в Редакцию 4 марта 2013 г.)

Из первых принципов методом функционала плотности рассчитан фононный спектр кубического цирконата бария. Неустойчивый фонон симметрии  $R_{25}$ , наблюдаемый в фононном спектре, свидетельствует о неустойчивости структуры  $\text{BaZrO}_3$  относительно поворотов кислородных октаэдров. Показано, что основное состояние кристаллов имеет симметрию  $I4/mcm$ . С целью поиска предсказываемой расчетами неустойчивости исследована локальная структура  $\text{BaZrO}_3$  методом EXAFS-спектроскопии при 300 К на  $L_{III}$ -крае поглощения Ba. Аномально высокие значения фактора Дебая-Уоллера для пар атомов Ba–O ( $\sigma_1^2 \sim 0.015 \text{ \AA}^2$ ) связываются с проявлением обсуждаемой структурной неустойчивости. Оцененная по измеренным значениям  $\sigma_1^2$  средняя амплитуда поворотов октаэдров, вызванных тепловыми колебаниями, составляет  $\sim 4^\circ$  при 300 К. Близость расчетных энергий различных искаженных фаз, появляющихся при конденсации моды  $R_{25}$ , позволяет предположить возможность образования состояния структурного стекла в  $\text{BaZrO}_3$  при понижении температуры и таким образом объяснить причину расхождения результатов расчетов и эксперимента по дифракции.

Работа частично поддержана грантом РФФИ № 13-02-00724.

### 1. Введение

Кристаллы семейства перовскита находят широкое применение в современной технике. Это обусловлено лабильностью их кристаллической структуры, которая допускает возможность проявления в них разнообразных (сегнетоэлектрических, сегнетоэластических, магнитных, сверхпроводящих) фазовых переходов.

Цирконат бария  $\text{BaZrO}_3$ , имеющий структуру перовскита, широко используется в СВЧ-технике, а его твердые растворы с  $\text{BaTiO}_3$  представляют собой релаксоры с рекордно сильной перестройкой диэлектрической проницаемости в электрическом поле, перспективные для использования в перестраиваемых фильтрах, генераторах, фазовращателях и фазированных антенных решетках [1,2]. При легировании иттрием  $\text{BaZrO}_3$  становится ионным проводником с высокой протонной проводимостью, перспективным для использования в топливных элементах [3].

По данным рентгеновских и нейтронодифракционных исследований цирконат бария сохраняет кубическую структуру вплоть до самых низких температур (2 К) [4] и не испытывает никаких фазовых переходов. Эти структурные данные, однако, расходятся с результатами расчетов фононного спектра  $\text{BaZrO}_3$  из первых принципов (см. [4–7], а также [8]), которые обнаруживают неустойчивость моды  $R_{25}$  в фононном спектре и предсказывают неустойчивость кубической структуры  $\text{BaZrO}_3$  относительно поворотов октаэдров. Косвенным указанием на возможность фазовых превращений в кристаллах  $\text{BaZrO}_3$  может быть его очень низкий коэффициент теплового расширения при температурах ниже 300 К [4]. Было высказано предположение, что расхождение результатов расчетов с экспериментом связано с тем, что

по определенным причинам дальний порядок в поворотах октаэдров в этих кристаллах не устанавливается даже при низких температурах. В частности, в работе [6] предполагалось, что такой причиной могут быть нулевые колебания решетки.

Перед нами стояла задача рассчитать из первых принципов фононный спектр и структуру основного состояния кристаллов  $\text{BaZrO}_3$  и найти экспериментальные свидетельства структурной неустойчивости в этих кристаллах. Мы исходили из того, что даже если дальний порядок в этом материале по каким-либо причинам отсутствует, то структурная неустойчивость, если она существует, должна проявляться в изменении *локальной* структуры. Для поиска таких изменений нами был использован метод изучения тонкой структуры в спектрах рентгеновского поглощения (EXAFS-спектроскопия). Это один из мощных современных методов исследования, позволяющий получить детальную информацию прежде всего о локальной структуре кристаллов [9]. Мы рассчитывали получить свидетельства структурной неустойчивости  $\text{BaZrO}_3$  по аномальному поведению факторов Дебая–Уоллера, которые характеризуют величины локальных смещений и амплитуду тепловых колебаний.

### 2. Техника и результаты расчетов

Расчеты проводились из первых принципов методом функционала плотности с использованием программы ABINIT. Псевдопотенциалы для атомов Ba, Zr и O были заимствованы из работ [10,11]. Максимальная энергия плоских волн в расчетах составляла 30 Ha (816 eV). Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось на

сетке Монхорста–Пака  $8 \times 8 \times 8$ . Параметры решетки и равновесные положения атомов находились из условия уменьшения сил Геллмана–Фейнмана ниже  $5 \cdot 10^{-6}$  Ha/Bohr ( $0.25$  meV/Å) при точности вычисления полной энергии лучше  $10^{-10}$  Ha. Фононные спектры рассчитывались по формулам, полученным в теории возмущений, с использованием техники интерполяции, описанной в [10]. Найденный нами параметр решетки в кубическом BaZrO<sub>3</sub> (4.1659 Å) неплохо согласуется с экспериментальным значением, полученным при 10 K (4.191 Å [4]). Небольшое расхождение этих величин связано с систематическим занижением параметра решетки, характерным для использованного в настоящей работе приближения локальной плотности (LDA).

Фононный спектр кубического BaZrO<sub>3</sub> со структурой перовскита (пространственная группа  $Pm\bar{3}m$ ) показан на рис. 1. Неустойчивый фонов симметрии  $R_{25}$ , присутствующий в этом спектре (мнимые значения энергии фононов представлены на рисунке отрицательными числами), указывает на то, что кубическая структура неустойчива относительно поворотов октаэдров. Результаты этих расчетов согласуются с результатами предыдущих работ [4–8], однако следует отметить, что дополнительной неустойчивости в точке  $M$ , которая наблюдалась в работе [6], в наших расчетах обнаружено не было.

Для определения структуры основного состояния были рассчитаны энергии различных искаженных фаз, которые могут возникать из кубической структуры перовскита при конденсации неустойчивой трехкратно вырожденной моды  $R_{25}$  с учетом ее вырождения. Если записать разложение полной энергии кристалла по амплитудам искажений в духе разложения Ландау

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{tot}}(0) + a(\phi_x^2 + \phi_y^2 + \phi_z^2) + b(\phi_x^2 + \phi_y^2 + \phi_z^2)^2 + c(\phi_x^4 + \phi_y^4 + \phi_z^4) + d(\phi_x^2 + \phi_y^2 + \phi_z^2)^3 + e\phi_x^2\phi_y^2\phi_z^2 + \dots, \quad (1)$$

где  $E_{\text{tot}}(0)$  — полная энергия кубической фазы,  $\phi_x$ ,  $\phi_y$  и  $\phi_z$  — углы поворота вокруг трех осей четвертого

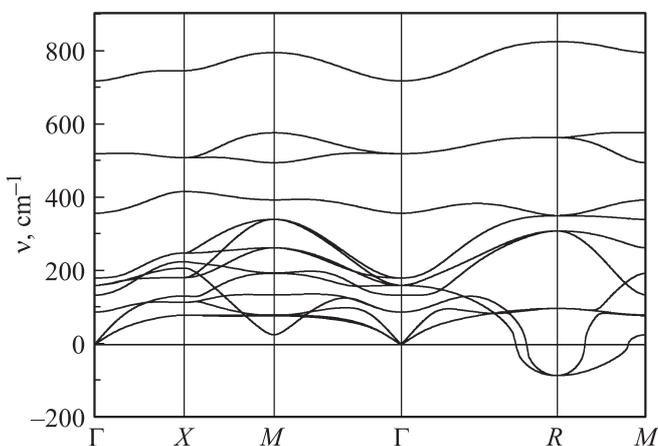


Рис. 1. Фононный спектр BaZrO<sub>3</sub> в кубической фазе  $Pm\bar{3}m$ .

Таблица 1. Энергия различных искаженных структур BaZrO<sub>3</sub> (за начало отсчета энергии принята энергия кубической фазы  $Pm\bar{3}m$ )

Неустойчивая мода	Повороты по Глазеру	Пр. гр.	Энергия, meV
$R_{25}$	$a^- a^- a^-$	$R\bar{3}c$	-9.17
$R_{25}$	$a^0 b^- b^-$	$Im\bar{m}a$	-9.47
$R_{25}$	$a^0 a^0 c^-$	$I4/mcm$	-10.01

Таблица 2. Расчетные параметры решетки и координаты атомов в основном состоянии BaZrO<sub>3</sub>

Фаза	Параметры решетки, Å	Атом	Позиция	x	y	z
$I4/mcm$	$a = 5.8722$ $c = 8.3577$	Ba	4b	0.00000	0.50000	0.25000
		Zr	4c	0.00000	0.00000	0.00000
		O	4a	0.00000	0.00000	0.25000
		O	8h	0.22315	0.72315	0.00000

порядка, то становится ясным, что для поиска основного состояния достаточно рассчитать энергии фаз, описываемых параметрами порядка  $(\phi, 0, 0)$ ,  $(\phi, \phi, 0)$  и  $(\phi, \phi, \phi)$ , при которых достигается минимум  $E_{\text{tot}}$  при различных сочетаниях знаков коэффициентов разложения  $c$  и  $e$ . Указанные параметры порядка отвечают глазеровским системам поворотов  $(a^0 a^0 c^-)$ ,  $(a^0 b^- b^-)$  и  $(a^- a^- a^-)$  и приводят к пространственным группам  $I4/mcm$ ,  $Im\bar{m}a$  и  $R\bar{3}c$  соответственно. Как следует из табл. 1, среди этих фаз наименьшую энергию имеет фаза  $I4/mcm$ . Эта фаза получается из кубической структуры  $Pm\bar{3}m$  путем противофазных поворотов октаэдров вокруг одной из осей четвертого порядка. Энергия этой фазы приблизительно на 10 meV ниже энергии кубической фазы, что соответствует ориентировочной температуре фазового перехода  $\sim 120$  K.

Следует отметить, что среди обсуждаемых решений нет фазы  $P\bar{1}$ , которая считалась основным состоянием в работе [5]. Этой фазе отвечает глазеровская система поворотов  $(a^- b^- c^-)$ , в которой углы поворота вокруг трех осей четвертого порядка кубической структуры различны. Проверка этого решения показала, что структура  $P\bar{1}$  медленно релаксирует к найденному выше решению  $I4/mcm$ , однако для сходимости требуется более 400 итераций. Это показывает, что использование информации о симметрии кристалла при расчете полной энергии позволяет существенно (более чем в 10 раз) сократить объем вычислений при поиске основного состояния и гарантирует получение правильного результата.

Параметры решетки и координаты атомов в основном состоянии цирконата бария приведены в табл. 2.

### 3. Образцы и методика эксперимента

Образцы цирконата бария изготавливались методом твердофазного синтеза. Исходными компонентами слу-

**Таблица 3.** Структурные параметры для первых трех координационных сфер в кубическом  $\text{BaZrO}_3$  при 300 К, полученные из обработки данных EXAFS

Метод измерения	$R_1, \text{Å}$	$\sigma_1^2, \text{Å}^2$	$R_2, \text{Å}$	$\sigma_2^2, \text{Å}^2$	$R_3, \text{Å}$	$\sigma_3^2, \text{Å}^2$
Флуоресценция	2.916	0.0155	3.640	0.0079	4.244	0.0101
Пропускание	2.914	0.0145	3.635	0.0068	4.244	0.0087

жили  $\text{BaCO}_3$  и микрокристаллический  $\text{ZrO}_2$ , полученный разложением  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  при  $300^\circ\text{C}$ . Компоненты просушивались при  $600^\circ\text{C}$ , взвешивались в необходимых пропорциях, перетирались под слоем ацетона и отжигались на воздухе при  $1100^\circ\text{C}$  в течение 6 h. Полученные порошки снова перетирались и повторно отжигались при температуре  $1500^\circ\text{C}$  в течение 3 h. Однофазность образцов была подтверждена рентгеновским методом.

Спектры рентгеновского поглощения в области протяженной тонкой структуры (EXAFS) записывались путем одновременной регистрации пропускания и рентгеновской флуоресценции на станции КМС-2 источника синхротронного излучения BESSY (энергия пучка 1.7 GeV; ток в пучке до 300 mA) на  $L_{III}$ -крае Ва (5.247 keV) при 300 К. Интенсивность падающего на образец излучения регистрировалась с помощью ионизационной камеры, интенсивность прошедшего через образец излучения измерялась с помощью кремниевого фотодиода, а интенсивность возбужденной в образце флуоресценции — с помощью кремниевого энергодисперсионного детектора RÖNTEC. Всего было записано четыре спектра.

Выбор  $L_{III}$ -края Ва был обусловлен тем, что предсказываемая расчетами структурная неустойчивость, которая сопровождается поворотами кислородных октаэдров, при исследовании методом EXAFS должна наиболее сильно проявляться в межатомных расстояниях Ва–О, а не в межатомных расстояниях Zr–О, так как при повороте октаэдров расстояние Zr–О практически не изменяется. В принципе повороты октаэдров можно было бы также регистрировать и по изменению вкладов многократного рассеяния в спектры EXAFS на  $K$ -крае Zr по методике, описанной в [12].

Обработка спектров EXAFS проводилась традиционным способом [13]. Спектры независимо обрабатывались, а полученные результаты затем усреднялись. Поскольку по нашим теоретическим оценкам температура предполагаемого фазового перехода ниже 300 К, при обработке данных мы считали структуру  $\text{BaZrO}_3$  кубической и полагали, что структурная неустойчивость в ней будет проявляться в виде завышенных факторов Дебая–Уоллера.

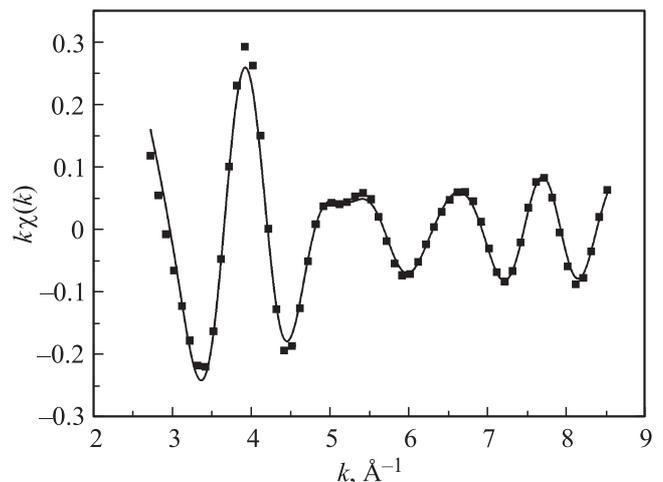
#### 4. Результаты эксперимента и обсуждение

Типичный спектр EXAFS образца  $\text{BaZrO}_3$ , записанный на  $L_{III}$ -крае Ва при 300 К, показан на рис. 2. Обработка данных показывает, что спектры хорошо согласуются с моделью, в которой структура исследуемых

образцов является кубической. Структурные параметры (межатомные расстояния  $R_i$  и факторы Дебая–Уоллера  $\sigma_i^2$ ) для первых трех координационных сфер приведены в табл. 3. Из таблицы следует, что структурные параметры, полученные с помощью двух различных способов регистрации (пропускания и флуоресценции), практически совпадают.

В табл. 3 обращают на себя внимание явно завышенные значения фактора Дебая–Уоллера для первой координационной сферы, которые существенно больше значений для второй и третьей координационных сфер (обычно величина этого фактора монотонно увеличивается с ростом межатомного расстояния).

Значения факторов Дебая–Уоллера обычно определяются двумя составляющими: статическим искажением структуры и тепловыми колебаниями. Поскольку наши измерения проводятся при температуре выше температуры предполагаемого фазового перехода, статические искажения структуры должны отсутствовать. Далее, оптические моды, отвечающие за деформацию октаэдра  $\text{ZrO}_6$ , являются наиболее высокочастотными в фоновом спектре  $\text{BaZrO}_3$  и практически не возбуждены при 300 К. Поэтому мы можем считать этот октаэдр жестким. Тепловое движение центра этого октаэдра относительно атома Ва характеризуется фактором Дебая–Уоллера  $\sigma_2^2$ . Поскольку (в силу жесткости октаэдра) атомы кислорода прочно связаны с атомами Zr, единственной

**Рис. 2.** Типичный спектр EXAFS образца  $\text{BaZrO}_3$ , записанный на  $L_{III}$ -крае Ва при 300 К (точки), и результаты его подгонки (сплошная линия). Ограничение диапазона волновых чисел  $k$  обусловлено близостью энергий  $L_{III}$ - и  $L_{II}$ -краев поглощения Ва.

возможностью объяснить, почему  $\sigma_1^2 \gg \sigma_2^2$ , является учет поворотов октаэдров. Полагая, что без учета поворотов октаэдров факторы Дебая–Уоллера для связей Ва–О и Ва–Zr близки ( $0.008 \text{ \AA}^2$ ), мы можем связать избыточную часть фактора Дебая–Уоллера в первой координационной сфере  $\Delta\sigma_1^2$  с тепловыми вращательными колебаниями. Тогда по формуле

$$\Delta\sigma_1^2 = \frac{a_0^2\theta^2}{12},$$

описывающей зависимость  $\Delta\sigma_1^2$  от угла поворота октаэдров  $\theta$  вокруг оси четвертого порядка в кубической структуре, можно оценить амплитуду вращательных колебаний. При параметре решетки  $a_0 \approx 4.2 \text{ \AA}$  она составляет  $\sqrt{\theta^2} \approx 4^\circ$ . Для сравнения в SrTiO<sub>3</sub>, в котором структурный фазовый переход происходит при 105 К, экспериментальное значение угла поворота кислородных октаэдров при 50 К составляет  $2.01^\circ$  [14], что сравнимо с полученным нами значением амплитуды вращательных колебаний в ВаZrO<sub>3</sub>.

Обсудим теперь причины отсутствия дальнего порядка в поворотах октаэдров в ВаZrO<sub>3</sub> при низкой температуре. Как указывалось во Введении, одной из причин такого поведения считалось подавление дальнего порядка нулевыми колебаниями решетки. В работе [15] был предложен критерий, который позволяет на основе набора параметров, рассчитанных полностью из первых принципов, оценить устойчивость структуры по отношению к нулевым колебаниям. Согласно этому критерию, нулевые колебания делают локализацию системы в одном из локальных минимумов потенциальной энергии невозможной при  $h\nu/E_0 > 2.419$ , где  $\nu$  — модуль частоты неустойчивого фонона, а  $E_0$  — глубина локального минимума потенциальной энергии. Для неустойчивой моды  $R_{25}$  в ВаZrO<sub>3</sub>  $h\nu = 81.2 \text{ cm}^{-1} \approx 10 \text{ meV}$ ,  $E_0 \approx 10 \text{ meV}$  (табл. 1); следовательно, нулевые колебания не должны подавлять структурные искажения в цирконате бария. То, что влияние нулевых колебаний на фазовый переход в ВаZrO<sub>3</sub> слабее, чем в SrTiO<sub>3</sub>, неудивительно, поскольку массы обоих атомов металла в цирконате бария больше. Таким образом, предложенное в [6] объяснение подавления дальнего порядка в кристаллах ВаZrO<sub>3</sub> нулевыми колебаниями представляется маловероятным.

Проведенные в настоящей работе теоретические расчеты позволяют предложить другое объяснение отсутствию дальнего порядка в кристаллах ВаZrO<sub>3</sub>, испытывающих структурную неустойчивость. Близость энергий фаз  $R\bar{3}c$ ,  $Im\bar{3}m$  и  $I4/m\bar{3}m$  (табл. 1), которые могут возникнуть при конденсации моды  $R_{25}$ , с одной стороны, и то, что переходы между этими фазами являются переходами первого рода, с другой стороны, позволяют предположить, что при охлаждении кристаллов в них возникает состояние структурного стекла. Внутренние напряжения и присутствие в образцах дефектов приводят к тому, что в разных точках образца конденсируются фазы с различным характером поворотов октаэдров, что приводит

в итоге к отсутствию дальнего порядка в системе их поворотов. Кроме того, вакансии кислорода, достаточно легко образующиеся в ВаZrO<sub>3</sub>, нарушают трехмерную связанность структуры перовскита и поэтому также способствуют формированию структурного стекла. Уникальность цирконата бария среди других кристаллов со структурой перовскита состоит в том, что разность энергий фаз с различным характером поворотов в нем составляет всего 0.84 meV (табл. 1), что намного меньше, чем в других исследованных нами кристаллах (3.4 meV в SrTiO<sub>3</sub>, 136 meV в CaTiO<sub>3</sub>, 371 meV в CdTiO<sub>3</sub> [10,15], 69 meV в SrZrO<sub>3</sub>). Это объясняет склонность именно ВаZrO<sub>3</sub> к образованию структурного стекла.

## 5. Заключение

Проведенные в настоящей работе расчеты фононного спектра ВаZrO<sub>3</sub> из первых принципов и экспериментальное обнаружение аномально высоких значений фактора Дебая–Уоллера для связей Ва–О в измерениях EXAFS позволяют предположить, что в цирконате бария действительно наблюдается неустойчивость структуры относительно поворотов кислородных октаэдров. Показано, что нулевые колебания решетки не являются тем фактором, который препятствует возникновению дальнего порядка в системе поворотов октаэдров. Чрезвычайная близость энергий фаз с различным характером поворотов октаэдров, которые могут образовываться при конденсации фонона  $R_{25}$  в ВаZrO<sub>3</sub>, позволяет предположить переход в состояние структурного стекла при охлаждении образцов. Это объясняет кажущееся противоречие между предсказаниями расчетов и отсутствием дальнего порядка в поворотах октаэдров, наблюдаемым в эксперименте. Дальнейшие экспериментальные исследования ВаZrO<sub>3</sub>, такие как исследования температурных зависимостей ширины дифракционных линий, диффузного рассеяния, упругих свойств и других физических явлений, чувствительных к поворотам октаэдров, могли бы дать дополнительную информацию о причинах расхождения теории и эксперимента и подтвердить или опровергнуть предложенную нами гипотезу.

Представленные в настоящей работе расчеты были выполнены на лабораторном вычислительном кластере (16 ядер). Авторы выражают благодарность сотрудникам BESSY за помощь в подготовке эксперимента и российско-германской лаборатории за финансовую поддержку во время пребывания в BESSY.

## Список литературы

- [1] T. Maiti, R. Guo, A.S. Bhalla. Appl. Phys. Lett. **90**, 182 901 (2007).
- [2] Q. Zhang, J. Zhai, L.B. Kong. J. Adv. Dielectrics **2**, 1 230 002 (2012).
- [3] K. Kreuer. Ann. Rev. Mater. Res. **33**, 333 (2003).
- [4] A.R. Akbarzadeh, I. Kornev, C. Malibert, L. Bellaiche, J.M. Kiat. Phys. Rev. B **72**, 205 104 (2005).

- [5] J.W. Bennett, I. Grinberg, A.M. Rappe. Phys. Rev. B **73**, 180 102(R) (2006).
- [6] A. Bilić, J.D. Gale. Phys. Rev. B **79**, 174 107 (2009).
- [7] C. Zhu, K. Xia, G.R. Qian, C.L. Lu, W.Z. Luo, K.F. Wang, J.-M. Liu. J. Appl. Phys. **105**, 044 110 (2009).
- [8] W. Zhong, D. Vanderbilt. Phys. Rev. Lett. **74**, 2587 (1995).
- [9] P.A. Lee, P.H. Citrin, P. Eisenberger, B.M. Kincaid. Rev. Mod. Phys. **53**, 769 (1981).
- [10] А.И. Лебедев. ФТТ **51**, 341 (2009).
- [11] А.И. Лебедев. ФТТ **52**, 1351 (2010).
- [12] B. Rechav, Y. Yacoby, E.A. Stern, J.J. Rehr, M. Newville. Phys. Rev. Lett. **72**, 1352 (1994).
- [13] A.I. Lebedev, I.A. Sluchinskaya, V.N. Demin, I.H. Munro. Phys. Rev. B **55**, 14 770 (1997).
- [14] W. Jauch, A. Palmer. Phys. Rev. B **60**, 2961 (1999).
- [15] А.И. Лебедев. ФТТ **51**, 757 (2009).