

**ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ ЛАБОРАТОРИЯ НЕЙТРОННОЙ
ФИЗИКИ ИМ.И.М.ФРАНКА**

На правах рукописи



Еременко Максим Викторович

**Атомарный локальный порядок на нанометровом
масштабе в сегнетоэлектрических релаксорах**

Специальность 01.04.07 —
«физика конденсированного состояния»

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Дубна — 2021

Работа выполнена в Лаборатории Измерения Материалов в Национальном институте стандартов и технологий США, Гейтерсберг.

- Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Крайзман Виктор Львович
- Научный консультант: доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник
Вахрушев Сергей Борисович
- Официальные оппоненты: **Тер-оганесян Никита Валерьевич**,
доктор физико-математических наук,
Отдел кристаллофизики, Южный Федераль-
ный Университет, г.Ростов-на-Дону,
главный научный сотрудник
- Чернышов Дмитрий Юрьевич**,
доктор физико-математических наук,
Швейцарско-Норвежские Линии Европейско-
го Центра синхротронного излучения, Гренобль, Франция,
старший научный сотрудник

С электронной версией диссертацией можно ознакомиться на официальном сайте Объединенного института ядерных исследований в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет» по адресу: <http://dissertations.jinr.ru>. С печатной версией диссертации можно ознакомиться в Научно-технической библиотеке ОИЯИ (г. Дубна, Московская область, ул. Жолио-Кюри, д. 6).

Ученый секретарь
диссертационного совета
ОИЯИ.04.01.2019.П,
кандидат физико-математических
наук

Иванкина Татьяна Ивановна

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Свойства многих функциональных материалов, таких как сегнетоэлектрики, термоэлектрики, ионные проводники, диэлектрики, в значительной степени определяются атомным порядком на субнанометровом и нанометровом масштабах, который часто отличается от описываемого средней симметрией кристалла. Поэтому для эффективной разработки улучшенных материалов требуется детальное понимание такой локальной структуры. Стандартные методы структурного анализа кристаллических материалов, основанные на анализе пиков Брэгговского рассеяния рентгеновских и нейтронных лучей, позволяют определить только среднее расположение атомов. Локальные скоррелированные отклонения структуры от средней, которые задают упорядочение на нанометровом масштабе, проявляются в диффузном рассеянии вблизи и/или между пиками Брэгговского рассеяния. Однако, восстановление локального порядка из диффузной интенсивности представляет собой трудную и до сих пор не до конца решенную задачу. Существует также ряд других методов, которые чувствительны к различным аспектам локальной структуры. Примерами являются анализ тонкой структуры спектров поглощения рентгеновских лучей, просвечивающая электронная микроскопия и Рамановская спектроскопия. Тем не менее, ни один из существующих методов не позволяет восстановить полную картину атомного порядка, которая требуется для понимания связи между структурой и свойствами материала. Решение этой проблемы требует комбинации нескольких типов сигналов и способов их измерений.

В настоящее время, наиболее перспективным способом получения структурной информации из комбинации разных данных представляется метод обратного Монте-Карло (ОМК). В ОМК структура материала представлена атомистической моделью, которая может содержать, до нескольких сотен тысяч атомов [1]. Во время моделирования, положения отдельных атомов варьируются до совпадения расчетного сигнала (например, функции нейтроновского рассеяния и соответствующей парной функции атомного распределения) с экспериментальными данными. В версии алгоритма Метрополиса, реализованном в существующем программном обеспечении ОМК, на каждом шаге атом выбирается и перемещается случайным образом. Затем интересующий сигнал рассчитывается и сравнивается с экспериментальными данными. Если смещение атома улучшает соответствие, оно принимается безоговорочно. В противном случае новое положение атома принимается с вероятностью, которая экспоненциально затухает с увеличением невязки между расчетными и экспериментальными сигналами. Метод ОМК позволяет явно рассматривать локальный структурно-химический беспорядок и атомные смещения, которые встречаются,

например, в твердых растворах. При этом количество данных должно быть достаточным, чтобы ограничить модель. Вместе с тем, метод позволяет включить в анализ любой сигнал или информацию, которые могут рассчитаны из мгновенных атомных координат, таким образом, предоставляя удобную платформу для комбинации разных техник.

Принципиально, что при использовании ОМК можно построить модель, которая одновременно описывает структуру в субнанометровом, нанометровом и макроскопическом масштабах. Однако, чтобы такое описание было адекватным, атомистическая структурная модель должна быть значительно больше, чем эффективная длина соответствующих межатомных корреляций в системе. Во многих сегнетоэлектрических материалах, представляющих практический интерес, длина таких корреляций составляет несколько нанометров, что требует моделей таких размеров, которые сегодня получают только посредством теоретического моделирования методами молекулярной динамики или прямого Монте-Карло. До настоящего времени не представлялось возможным получать достаточно большие атомистические структурные модели непосредственно из экспериментальных данных, используя ОМК, что затрудняло определение деталей структуры и, соответственно, понимание природы свойств в ряде сегнетоэлектриков. Классический пример — это ситуация с сегнетоэлектрическими релаксорами, такими как магнониобат свинца, $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, и его твердые растворы с титанатом свинца, PbTiO_3 , которые обладают технологически важными электромеханическими свойствами, приписываемыми наноструктурным особенностям этих материалов. Несмотря на многолетние исследования, многие ключевые вопросы, такие, например, как наличие и форма полярных наноразмерных областей или локальный порядок в расположение атомов магния ниобия, остаются неясными.

Многие технологически важные сегнетоэлектрические материалы со структурой перовскита содержат высокотоксичные соединения свинца. С ужесточением требований к показателям токсичности материалов, идут активные исследования новых бессвинцовых сегнетоэлектриков. Многие перспективные перовскитные системы основываются на стехиометрических соединениях с тетрагональной симметрией при комнатной температуре. Однако, количество известных бессвинцовых тетрагональных сегнетоэлектриков ограничено классическим BaTiO_3 и существенно менее изученным $\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$. Несмотря на потенциальную практическую значимость $\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$, точный характер перехода между кубической и тетрагональной сегнетоэлектрической фазой в этом соединении, а также локальная структура остаются неопределенными.

Таким образом, исследование сегнетоэлектриков со сложной локальной структурой представляет актуальную задачу, решение которой требует усовершенствования метода ОМК для определения структуры материала на наномасштабе. Одновременно, развитие метода ОМК открывает ранее

не существовавшие возможности для исследования других сложных функциональных материалов.

Цель и задачи диссертационной работы

Целью данной диссертационной работы являлось исследование локального порядка в сегнетоэлектриках на нанометровом масштабе при помощи усовершенствованного метода обратного Монте-Карло.

В **задачи работы** входило изучение следующих вопросов:

1. Получение атомистической структурной модели классического релаксорного сегнетоэлектрика $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, количественно описывающей все имеющиеся результаты рентгеновского и нейтронного рассеяния, включая данные трехмерного диффузного рассеяния от монокристаллов.
2. Исследование ближнего структурно-химического порядка и пространственных корреляций смещений атомов в $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ на основе полученных моделей и имеющихся экспериментальных данных.
3. Исследование и анализ локальной структуры сегнетоэлектрического материала $\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ включая характер фазового перехода между параэлектрической кубической и сегнетоэлектрической тетрагональной фазами.
4. Качественное улучшение возможностей структурного анализа методом обратного Монте-Карло, для реализации возможности моделирования атомного порядка до расстояний порядка 20 нм. Разработка эффективных процедур для учета функции приборного разрешения рентгеновских и нейтронных дифрактометров при моделировании полного рассеяния в обратном и прямом пространствах, а также методов уменьшения времени сходимости при одновременном воспроизведении различных типов экспериментальных данных и внедрение разработок.
5. Разработка и реализация возможности использовать и воспроизводить данные трехмерного распределения диффузного рассеяния от монокристаллов совместно с данными порошкового рассеяния при моделировании структуры исследуемых материалов.

Научная новизна

1. Впервые получена модель структурно-химического упорядочения Mg и Nb в $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ по типу каменной соли, полностью описывающая данные трехмерного распределения диффузного рассеяния, рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов, просвечивающей микроскопии высокого разрешения и EXAFS. Продемонстрировано, что характерный размер областей упорядочения достигает 2–3 нанометров. Показано, что неупорядоченная матрица как таковая отсутствует.

2. Показано, что $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ представляет собой агломерат полярных наноразмерных областей. Эти области имеют характерную иерархическую структуру с доменными границами определенного типа; в то же время, границы между полярными областями размытые и разупорядоченная матрица отсутствует.
3. Продemonстрировано, что в $\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ переход из высокотемпературной кубической фазы в низкотемпературную тетрагональную имеет смешанный характер, с наличием как механизма смещения, так и порядок-беспорядок.
4. Впервые обнаружен изоструктурный фазовый переход в $\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ внутри самой тетрагональной фазы, который происходит с сохранением средней симметрии, но сопровождается качественным изменением функции плотности вероятности Bi .
5. Разработан метод учета приборного разрешения дифрактометров, новый алгоритм автоматической оптимизации весов приписываемых различным типам данных в методе обратного Монте-Карло, задействованным в анализе, что позволило увеличить размер структурных моделей в 6 раз до 25 нм.
6. Разработана и реализована возможность использовать данные трехмерного распределения диффузного рассеяния от монокристаллов в методе обратного Монте-Карло. Впервые, продемонстрирована возможность получать атомистические структурные модели, которые одновременно количественно воспроизводят данные порошкового и монокристалльного рентгеновского и нейтронного рассеяния, а также тонкую структуру спектров рентгеновского поглощения.

Научная и практическая значимость

Результаты исследования деталей локальной структуры таких сегнетоэлектриков как $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ и $\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ представленные в рамках диссертационного исследования вносят существенный вклад в современные представления о данных материалах. Разработка и усовершенствование методов для исследования материалов, детали локальной структуры которых было невозможно исследовать до этого, является важным практическим результатом. Появившиеся возможности использовать метод учета приборного разрешения дифрактометров и данные трехмерного распределения диффузного рассеяния, востребованы во многих научных лабораториях.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Модель структурно-химического упорядочения в $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ представляет собой замороженные флуктуации состава на масштабе нескольких нанометров. Неупорядоченная матрица отсутствует.

2. Классический релаксор $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ представляет собой агрегат нанодоменов, имеющих иерархическую структуру, поляризуемость в которых определяется смещениями атомов свинца и ниобия из своих высокосимметричных положений. Границы между поляризуемыми областями размыты и разупорядоченная матрица отсутствует.
3. В бессвинцовом релаксоре $\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ фазовый переход из высокотемпературной кубической фазы в низкотемпературную тетрагональную имеет смешанный характер, с наличием как механизма смещения, так и эффектов типа порядок-беспорядок. В тетрагональной фазе, происходит изоструктурный фазовый переход, при котором функция плотности вероятности Bi претерпевает качественное изменение с появлением новых преимущественных направлений смещений, которые отсутствовали при более высокой температуре. Этот переход приводит к появлению нанометровых областей внутри тетрагональной фазы, в которых направления атомных смещений существенно отклоняются от своих высокосимметричных положений.
4. Усовершенствованный метод обратного Монте-Карло, позволяющий восстанавливать расположение атомов в материалах, включая локальную структуру, из сочетания данных рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов, а также других техник. Метод учета приборного разрешения дифрактометров и новый алгоритм автоматической оптимизации весов, приписываемых различным типам данных, задействованным в анализе.
5. Метод восстановления структуры, от локальной до нанометровой, путём комбинации данных порошковой дифракции и трехмерного распределения диффузного рассеяния от монокристаллов того же материала при помощи моделирования ОМК.

Достоверность полученных результатов подтверждается анализом полученных экспериментальных данных и результатов моделирования, а также их сравнением с имеющимися на сегодняшний день другими экспериментальными и теоретическими результатами изучения свойств исследованных материалов на наноразмерной шкале.

Личный вклад Содержание диссертации, а также положения, выносимые на защиту, отражают вклад автора в опубликованные работы. Соискатель обработал, проанализировал, интерпретировал данные, провел моделирование, анализ и описание локальной атомной структуры в рассмотренных сегнетоэлектриках. Автор разрабатывал алгоритмы и программное обеспечение для анализа атомарного локального порядка, оптимизировал существующее программное обеспечение, а также расширил его функционал. Диссертант подготовил или принимал непосредственное участие в подготовке научных публикаций и докладов.

Апробация работы Полученные в работе результаты докладывались и обсуждались на следующих семинарах и конференциях: 2019 IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics (ISAF), EPFL Lausanne Switzerland, July 14-19, 2019; 2nd US School on Total Scattering Analysis; Oak Ridge, USA, August 6-10, 2018; доклад на совместном научном семинаре кафедр “Ядерно-физических методов исследования” и “Физики твердого тела” Санкт-Петербургского государственного университета, 24 сентября 2019 года.

Публикации Основные результаты по теме диссертации изложены в 6 печатных изданиях, 6 из которых изданы в журналах, рекомендованных ВАК, 6 — в периодических научных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus.

Структура диссертации: Диссертация состоит из **Введения**, четырех глав и **Заключения** и списка используемых источников. Полный объем диссертации составляет 149 страниц, включает в себя 47 рисунков, 2 таблицы, список из 116 библиографических источников.

Содержание работы

Во **введении** определяется актуальность темы диссертационной работы, перечисляются основные результаты и приводится обоснование их научной и практической значимости. Представлена структура диссертации и приведены положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой обзор литературы, посвященный описанию и особенностям ОМК. Рассматриваются основные экспериментальные методы, применяемые совместно с моделированием для восстановления структуры кристаллических и поликристаллических материалов. Рассматриваются основные результаты, которые могут быть получены при использовании ОМК, а также пока еще не решенные проблемы, которые не позволяли применять ОМК для моделирования сравнительно больших структур.

Моделирование методом обратного Монте-Карло является разновидностью алгоритма Метрополиса-Гастингса для решения обратной задачи. Задача ОМК моделирования заключается в создании атомистической структурной модели, промоделированные сигналы от которой согласуются с имеющимися наборами экспериментальных данных в пределах их ошибок, которая подчиняется ряду ограничений. В процессе моделирования предполагается, что ошибки являются чисто статистическими и имеют нормальное распределение. Цель моделирования – получение структурной информации об исследуемом материале.

В одном из самых распространённых подходов при моделировании ОМК образец представлен одной большой атомистической структурной моделью с периодическими граничными условиями. В процессе подгонки

атомные позиции, а также в некоторых случаях и перестановка положений различных химических элементов между собой, изменяются в соответствии с методом обратного Монте-Карло до тех пор, пока вычисленные сигналы не будут совпадать с экспериментальными данными. При использовании алгоритма Метрополиса на каждом шаге атом и его смещение выбираются случайным образом. Далее рассчитывающая интересующие сигналы и сравниваются с экспериментальными данными. Если это смещение улучшает подгонку, то оно принимается безоговорочно. В противном случае, смещение может быть принято с некоторой вероятностью, которая экспоненциально затухает с увеличением рассогласования между расчётными и экспериментальными данными. Метод ОМК позволяет явно трактовать локальный структурно-химический беспорядок и атомные смещения, встречающиеся, например в твердых растворах. Однако при моделировании стоит учитывать, что моделирование ОМК имеет тенденцию создавать наиболее неупорядоченную структуру, которая согласуется с данными и ограничениями [1].

В последнем разделе главы описаны основные экспериментальные методы, которые применяются в ОМК для восстановления структуры кристаллических и поликристаллических материалов и были использованы в исследованиях, которым посвящена данная работа.

В конце главы формируется цель и задачи диссертационной работы.

Вторая глава посвящена модификациям метода ОМК, которые были произведены в рамках данного исследования, чтобы появилась возможность исследовать сегнетоэлектрические релаксоры на нанометровой шкале. Описываются основные проблемы, такие как увеличение скорости вычислений, учет аппаратной функции прибора при вычислении парной функции распределения, а также пути их решения.

Для ускорения выполнения расчетов была предложена и реализована модификация метода ОМК основанная на параллельных цепях Маркова.

Для решения задачи подгонки больших моделей были произведены улучшения программного обеспечения для более точного учета влияния инструментального разрешения для таких экспериментов как рентгеновское и полное рассеяния нейтронов. Данные поправки применяются как в прямом, так и обратном пространстве, для более точного описания парной функции распределения, которая получается из Фурье преобразования интенсивностей полного нейтроновского или рентгеновского рассеяния, во всем доступном экспериментальном диапазоне наноразмерных расстояний. Для время-пролетных дифрактометров данные обычно группируются в несколько банков детекторов, расположенных под разными углами рассеяния.

В контексте ОМК, с учетом инструментальной функции профиля, рассчитанный сигнал полного рассеяния $S_{RC}(Q)$ с поправкой на разрешение, который сравнивается с экспериментальным $S(Q)$ для одного банка детекторов, может быть выражен как

$$S_{RC}(Q) = \int R(Q, Q') S_{as}(Q') dQ' \quad (1)$$

где $S_{as}(Q')$ нескорректированный сигнал, который рассчитывается непосредственно из атомных координат, а $R(Q, Q')$ аппаратная функция.

Для анализа общего рассеяния банки затем объединяются для максимизации диапазона измерений в Q пространстве и улучшения статистики.

Эффект влияния весов, которые применяются к отдельным банкам во время слияния, на коррекцию разрешения для объединенного набора данных $S_{merged}^{Exp}(Q)$ можно описать так:

$$S_{merged}^{Exp}(Q) = \sum_i^N w_i(Q) \left[\int R_i(Q, Q') S_{ideal}^{Exp}(Q') dQ' \right] = \int \sum_i^N [w_i(Q) R_i(Q, Q')] S_{ideal}^{Exp}(Q') dQ' \quad (2)$$

где $S_{ideal}^{Exp}(Q')$ представляет сигнал полного рассеяния от образца, который был бы измерен без инструментального уширения (т. е. непосредственно сопоставим с $S_{as}(Q')$ в уравнении 1, i - номер банка детекторов, $R_i(Q, Q')$ - функция разрешения для банка i , $w_i(Q)$ - вес, назначенный банку i во время слияния ($w_i(Q) \equiv 0$ для значений Q , которые выходят за пределы диапазона, используемого при слиянии).), а N - общее количество банков. Соответственно, скорректированный сигнал полного рассеяния, $S_{merged}^{Calc}(Q)$, равен:

$$S_{merged}^{Calc}(Q) = \int \sum_i^N [w_i(Q) R_i(Q, Q')] S_{as}(Q') dQ' \quad (3)$$

где сумма представляет функцию разрешения для объединенных данных.

Реализация коррекции разрешения в Q - и q -пространствах в программном обеспечении может быть обобщена в компактной матричной форме.

Предложенная процедура проверялась сравнением несколько характеристик смоделированных ОМК атомистических структурных моделей, полученных путем подгонки данных полного рассеяния от POLARIS и NOMAD, которые имеют отчетливо различные функции и разрешения инструментального профиля.

При моделировании методом ОМК имеется возможность использовать несколько наборов экспериментальных данных. При каждом смещении n -го атомного вычисляются невязки между рассчитанными сигналами от модельной структуры и экспериментальными данными. Полная невязка после n -го атомного смещения равна:

$$R^{\text{tot}}(n) = 1/T \sum_{i=1}^{N_{ds}} w_i R_i(n) \quad (4)$$

где N_{ds} - количество подгоняемых наборов данных, включая ограничения, $R(n)$ - невязка для набора данных i после n -го хода; w_i - вес, назначенный i -му набору данных, а T - глобальный параметр изменения веса. Для нескольких наборов данных, подгоняемых одновременно, выбор весов вручную является сложной задачей. В последнем параграфе описывается новая процедура, которая корректирует веса в соответствии со статистическими корреляциями между изменениями в каждом остаточном члене и общим остатком. Веса выбираются так, чтобы все наборы данных вносили одинаковый вклад в функцию общей невязки, которая минимизируется во время подгонки. Все компоненты общей невязки с течением времени уменьшаются до соответствующих заданных минимальных значений.

Результаты главы опубликованы в работах [A1], [A2], [A3].

В третьей главе приводятся результаты исследования методом ОМК структуры классического сегнетоэлектрика $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ с использованием методов продемонстрированных в предыдущих главах. Для выяснения сложных атомных корреляций в $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ используется подход, при котором структура материала моделируется путем при одновременной подгонке трехмерных данных диффузного рассеяния и данных полного рассеяния.

Полученные в рамках исследования результаты раскрывают детали структурно-химического упорядочения Mg и Nb. Кроме того, в исследовании продемонстрирована сложная иерархическая структура полярных нанообластей, связанных со смещениями Pb и Nb.

Было проанализировано структурно-химическое упорядочение Mg и Nb, в атомистических структурных моделях полученных на основе ОМК моделирования, проводимого на основе имеющихся экспериментальных данных. Анализ трехмерного распределения параметра порядка η_{3D} , показанного

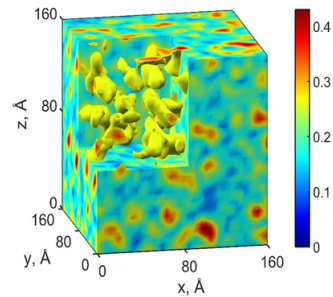


Рис. 1 — Трехмерное распределение локального структурно-химического параметра ближнего порядка η_{3D}

на рисунке 1, для структурной модели показывает наличие композиционно упорядоченных областей, которые проявляются как закаленные пространственные флуктуации параметра порядка, в то время как степень упорядочения непрерывно изменяется по всей системе.

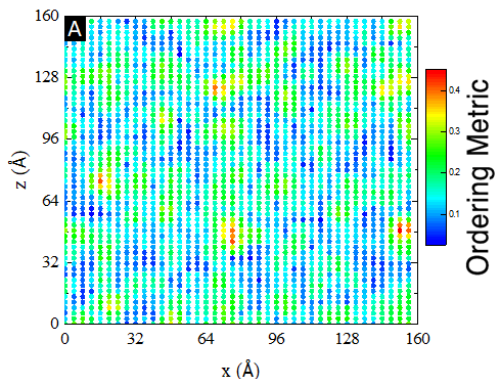


Рис. 2 — Параметр ближнего порядка η_{2D} для распределения Mg и Nb, рассчитанный как функция межатомного расстояния для структурной модели.

отражает состояние упорядочения в $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ и подходит для дальнейшей подгонки атомных смещений. Рассматриваются локальные смещения катионов и их связь с полярными нанобластями полученными моделированием. При усреднении по значительной выборке оказывается, что усредненные позиции атомов совпадают с позициями в перовскитоподобной структуре, однако локально Pb и Nb смещены преимущественно вдоль направлений $\langle 111 \rangle$, и это предпочтение становится более выраженным при охлаждении от 300K до 200K.

Плотность распределения вероятности Pb имеет восемь хорошо разделенных максимумов $\langle 111 \rangle$ с атомами Pb, смещенными на $\approx 0,3\text{\AA}$ от идеальной кубической позиции. Среднеквадратичные смещения Nb и Mg составляют $\approx 0,19\text{\AA}$ и $\approx 0,11\text{\AA}$ соответственно. Наблюдаемые смещения Pb^{2+} и Nb^{5+} согласуются с известной тенденцией этих катионов образовывать короткие сильно ковалентные связи с кислородом.

Величины локальных смещений Pb увеличиваются с увеличением отношения Mg/Nb в кластерах (рисунок 3). Ранее было высказано предположение [3], что смещение Pb из центральной позиции связано с изменением состояния связывания кислорода. Полные смещения Pb в структурной модели усиливаются в центрах COR, хотя и незначительно. Трехмерные корреляции смещения Pb имеют вид плотных нанобластей.

Был также проведен анализ двумерного параметра ближнего порядка η_{2D} (рисунок 2), по методу описанному в работе [2], для визуализации пространственного распределения упорядоченных областей. Приводится сравнение результатов, полученных моделированием ОМК на основании данных трехмерного распределения интенсивностей рентгеновского диффузного рассеяния с данными, полученными из просвечивающей микроскопии высокого разрешения. Сделан вывод, что полученное упорядочение в настоящей модели адекватно

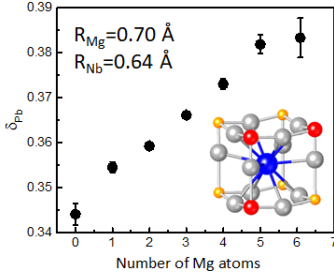


Рис. 3 — Величина смещений Pb как функция локального отношения Mg/Nb вокруг Pb.

исследований при помощи метода молекулярной динамики [4], которые предположили большое количество PNR без неупорядоченной матрицы.

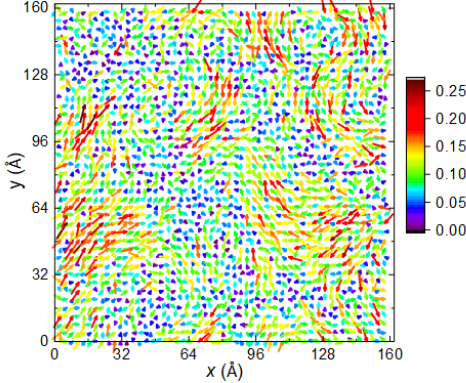


Рис. 4 — Двухмерная карта смещений для столбцов Pb, спроецированная на плоскость $\{110\}$; Шкала отражает величину смещения в Å, а стрелки используются для иллюстрации направлений смещения. Оси x и y соответствуют ортогональным направлениям $[110]$ и $[001]$.

$\langle 111 \rangle$ -PNR (см. рисунок 5). Наличие иерархической структуры влияет на появление в диффузном рассеянии специфичной для $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ картины. Особое внимание в данном разделе уделяется исследованию появления диффузного рассеяния в М-точках [6], [7].

Проанализированы локальные искажения октаэдров путем разложения кислородных смещений отдельных октаэдров по модам деформации.

Вводится параметр локального выравнивания α , определяемый как среднее углов между векторами смещения данного атома и каждого из его соседей в сферической оболочке определенного радиуса. В этом представлении $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ представляет собой совокупность областей размером около 4-6 нм с локально выровненными смещениями; в исследовании эти области называются α полярные нанометровые области (α -PNR). Эти результаты согласуются с результатами недавних

Полученные результаты для проекций смещений атомов на плоскости 110 (рисунок 4) также хорошо согласуются с полученными независимо данными STEM [5]. Также исследована особенность с учетом выравнивания вдоль направления $\langle 111 \rangle$. Атомы Pb смещенные вдоль направления $\langle 111 \rangle$, так же образуют протяженные кластеры, которые в исследовании обозначаются как $\langle 111 \rangle$ -PNR. α -PNR и $\langle 111 \rangle$ -PNR имеют корреляционные длины в $\langle 111 \rangle$ -PNR значительно короче, чем в α -PNR. Типичные α -PNR состоят из 2-3 $\langle 111 \rangle$ -PNR, которые расположены так, что смежные области являются преимущественно вариантами 71°

Смещения Pb как для кластеров $[\text{Pb}_8(\text{NbO}_6)]$, так и $[\text{Pb}_8(\text{MgO}_6)]$ отрицательно коррелируют со смещениями в трансляционных модах кислородных октаэдров. Аналогичные отрицательные корреляции со смещениями в трансляционных модах кислородных октаэдров наблюдаются для смещений Nb для кластеров $[\text{Pb}_8(\text{NbO}_6)]$, а для смещений Mg в кластерах $[\text{Pb}_8(\text{MgO}_6)]$ корреляции со смещениями в трансляционных модах кислородных октаэдров сильно положительные. Полученные в результате карты смещений соответствуют низкочастотным поперечным оптическим модам, обычно встречающимся в PMN [8] и в других сегнетоэлектриках со структурой перовскита. Средние амплитуды дыхательных мод для октаэдров $[\text{NbO}_6]$ и $[\text{MgO}_6]$ отрицательные и положительные, соответственно, что отражает смещение кислорода от Mg к Nb в соответствии с разностью ионных зарядов Mg^{2+} и Nb^{5+} и более высокой ковалентностью связей Nb-O; значения двух амплитуд правильно соотносятся в соответствии со стехиометрией Nb/Mg.

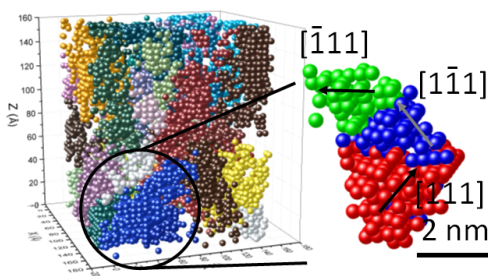


Рис. 5 — Корреляции между смещениями Pb. Кластеры атомов Pb, имеющие значения параметра локального смещения-выравнивания α для первой координационной сферы Pb-Pb меньше 45° , и трехмерная визуализация репрезентативного α -PNR с составляющими атомами Pb, которые смещены в неэквивалентных направлениях $\langle 111 \rangle$, обозначенных разными цветами (справа)

Наблюдаемые коррелированные смещения кислорода объясняют явное появление диффузного рассеяния нейтронов в монокристаллах вблизи пиков Брэгга $h00$ с $h = 2n$ и $h = 2n + 1$. Данные диффузного рассеяния нейтронов не были включены при подгонке и согласии данных полученных при моделировании с экспериментальными данными, которые приведены в работе [6], является весомым подтверждением полученных результатов.

Показано, что результаты моделирования структурно-химического наноразмерного упорядочения и корреляции ионных смещений в PMN хорошо согласуются с изображениями STEM, что свидетельствует о достоверности существующих структурных моделей и информации, которую можно извлечь из количественных измерений STEM [5] [2]. Смещения $\langle 111 \rangle$ пространственно скоррелированы. Также существуют дополнительные корреляции более высокого уровня, которые проявляются в наличии соседних к $\langle 111 \rangle$ кластеров к другим вариантам

$\langle 111 \rangle$, которые находятся под углом 71° , что приводит к иерархической структуре PNR. На рисунке 5 представлен пример такой иерархии. К кластеру $[111]$ соседним является кластер $[1-11]$, а угол между ними составляет 71° .

Результаты главы опубликованы в работе [A4].

Четвертая глава посвящена исследованию локальной структуры сегнетоэлектрика $K_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$. Построены атомистические наноразмерные модели методом ОМК. В этом исследовании при моделировании одновременно использовались данные полного рассеяния нейтронов, рентгеновских лучей и EXAFS. В высокотемпературной кубической фазе ионы Bi и Ti смещены относительно своего кислородного окружения, а координационное окружение K остается относительно неискаженным. В кубической фазе ионы Bi предпочтительно смещаются в направлении $\langle 100 \rangle$. Плотность вероятности распределения Bi включает шесть хорошо разделенных позиций. Ti смещается в направлении $\langle 100 \rangle$, однако при этом позиции Ti в плотности вероятности распределения не могут быть разделены на отдельные составляющие.

Смещения катионов скоррелированы при этом образуя полярные нанобласти, тогда как в среднем структура выглядит кубической. При охлаждении до комнатной температуры в тетрагональной фазе происходит качественное изменение формы плотности вероятности Bi, поскольку смещения Bi распределяются в направлениях $\langle 111 \rangle$. Это изменение, сохраняющее среднюю симметрию, сопровождается развитием полярных неоднородностей нанометрового размера, которые демонстрируют значительные отклонения их векторов поляризации от среднего.

Во введении главы представлен обзор литературных данных посвящённых исследованию этой структуры. Несмотря на многочисленные исследования [9], [10], [11], [12], [13] детали структуры $K_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$ и точный характер перехода между параэлектрической кубической и сегнетоэлектрической тетрагональной фазой остается неопределённым.

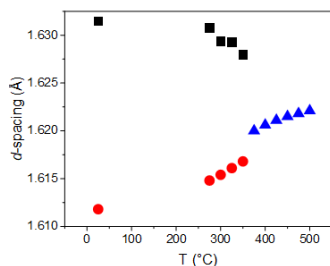


Рис. 6 — Температурная зависимость межплоскостных расстояний для рефлексов 112 и 121.

При нормальных условиях дифракционные данные $K_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$ указывают на наличие тетрагональной структуры с отношением $c/a \approx 1,019$. На рисунке 6 показана температурная зависимость расстояний d для тетрагональных рефлексов 112 и 121. При нагревании резкий переход к кубической структуре наблюдается около 360°C , при этом два отражения объединяются в один

пик. Ширина пика 112 в кубических индексах Миллера продолжает уменьшаться при нагревании до $\approx 420^\circ\text{C}$, что свидетельствует о существовании псевдокубического состояния между 360°C и 420°C . Выше 420°C структура предположительно кубическая.

Для атомов Bi, наблюдается наличие коротких связей $\approx 2,2\text{\AA}$ Bi-O, которые типичны для Bi-O в перовскитах и указывают на сильное смещение Bi. Данные EXAFS калия указывают на малые значения смещений K со средним расстоянием K-O $\approx 2,8\text{\AA}$. Согласно результатам моделирования распределение длин связей Bi-O мало изменяется между тетрагональной и кубической структурами.

На рисунке 7 представлены данные о плотности вероятности распределения смещений Bi для нескольких температур. При комнатной температуре это распределение приобретает пирамидальную форму с основным максимумом, смещенным на $\approx 0,5\text{\AA}$ из идеальной. Рассмотрение полойно плотности вероятности распределения смещений изображенной на рисунке 7, перпендикулярно оси c, позволяет увидеть наличие девяти дополнительных максимумов, причем четыре из них, имеющие более высокую плотность, смещены приблизительно вдоль направлений $\langle 111 \rangle$, а оставшиеся пять смещены вдоль $\langle 100 \rangle$ направления, отличные от $\langle 001 \rangle$. Помимо доминирующих смещений вдоль тетрагональной оси c (то есть кубического направления $\langle 001 \rangle$), имеются предпочтительные направления $\langle 111 \rangle$. При комнатной температуре атомы Bi в тетрагональной фазе неравномерно распределены по 10 хорошо разделенным участкам.

При комнатной температуре в тетрагональной фазе имеются значительные пространственно уширенные флуктуации поляризации, поскольку смещения Bi от среднего положения скоррелированы и разветвляются в направлениях, которые образуют большие углы с тетрагональной осью. Сосуществование смещений $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ Bi напоминает случай

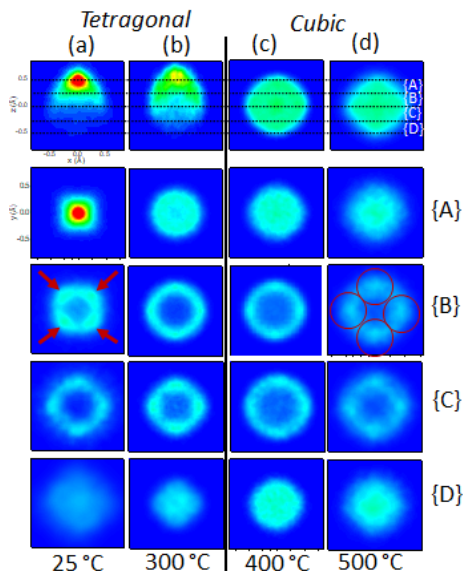


Рис. 7 — Плотность вероятности распределения Bi при нескольких температурах (указаны внизу) в полях тетрагональной (a, b) и кубической (c, d) фаз. (верхний ряд) $\{xz\}$ проекции плотности вероятности распределения.

$\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$, хотя и с обратным относительным доминированием двух типов направлений.

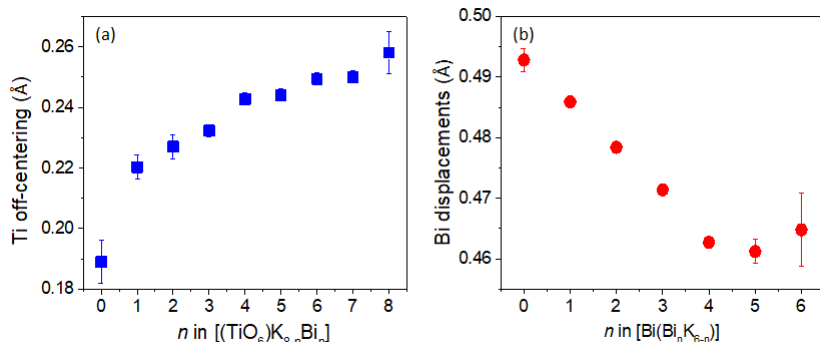


Рис. 8 — (a) Смещение Ti ($T = 25^\circ\text{C}$) и (b) смещения Bi из идеальных кубических положений ($T = 500^\circ\text{C}$) в зависимости от содержания Bi в локальной (Bi, K) координационной сфере.

В кубической фазе как ионы Bi, так и Ti остаются смещенными из центральных положений, что наблюдается в рентгеновской парной функции распределения и Bi EXAFS. При 400 и 500 °C ионы Bi преимущественно смещены в направлениях типа $\langle 100 \rangle$, что приводит к разделению плотности вероятности по 6 участкам с минимальной плотностью в центральном положении. Величина смещений Bi растет с увеличением числа атомов K вокруг Bi, что согласуется с большим эффективным размером $[\text{BiO}_{12}]$ для областей, богатых K (см. рисунок 8).

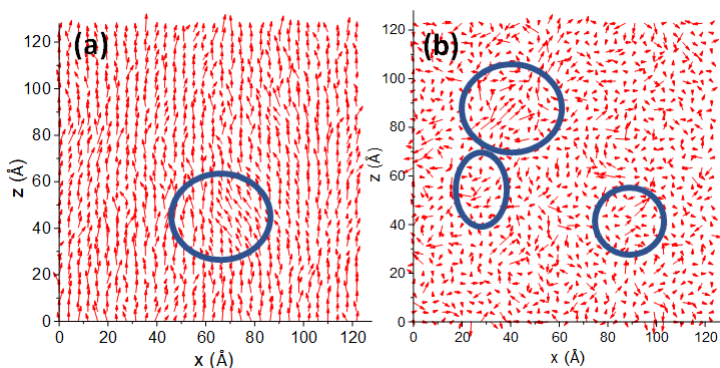


Рис. 9 — Карта смещений, относительно их идеального среднего положения в кубической структуре, для проекций столбцов $[010]$ Bi на плоскости (010) для тетрагональной (a) и кубической структур (b) при 25 и 500°C соответственно.

При понижении температуры для ионов Vi происходит перераспределение плотности вероятностей по расщепленным участкам $\langle 100 \rangle$, что указывает на фазовый переход вида порядок-беспорядок между кубической и тетрагональной фазами.

Проекции атомов для столбцов $[010]$ Vi на плоскости (010) в атомистических структурных моделях (см. рисунок 9) имеют выраженную пространственную кластеризацию параллельных смещений Vi и Ti , которая сохраняется даже при 500°C . Структура $\text{K}_{1/2}\text{Vi}_{1/2}\text{TiO}_3$ является псевдокубической даже при температуре выше 420°C , причем полярные нанообласти (PNR) можно рассматривать как представляющие шесть кристаллографических вариантов тетрагональной фазы. При охлаждении и переходе от кубической структуры к тетрагональной происходит частичное упорядочение смещений Vi и Ti , что проявляется в увеличенном заполнении одного из шести расщепленных участков, что приводит к макроскопической спонтанной поляризации вдоль соответствующего направления $\langle 100 \rangle$.

Результаты главы опубликованы в [A5].

В **заключении** приведены основные результаты работы, которые заключаются в следующем:

1. Реализованы новые возможности в методе обратного Монте-Карло, который позволяет восстанавливать расположение атомов в материалах, включая локальную структуру из сочетания данных рентгеновского и нейтронного рассеяния и других техник. Разработанные способы учета приборного разрешения дифрактометров позволяют увеличить диапазон, в котором возможно производить моделирование данных полного рассеяния как в прямом с 4 до 25 нм, так и в обратном пространстве. Осуществлена реализация универсального метода, который подходит для экспериментальных данных, снятых на установках Polaris и NOMAD.
2. Реализован новый метод моделирования структур, основанный на генерации нескольких перемещений атомов одновременно: алгоритм с параллельными цепями ОМК. Произведена проверка данного алгоритма на примере моделирования искажений кислородных октаэдров в CaTiO_3 . Проанализирована сходимость невязок для алгоритма с параллельными цепями ОМК и сравнение с классической схемой. Показано, что существенной разницы в скорости сходимости и конечном результате не наблюдается, однако, происходит сокращение времени вычислений в 2-3 раза, по сравнению с оптимизированной версией классического ОМК.
3. Предложен и реализован в RMCProfile новый алгоритм автоматической оптимизации весов приписываемых различным типам данных, задействованным в анализе.

4. Реализована возможность использовать при моделировании в RMCProfile данные трехмерного распределения диффузного рассеяния от монокристаллов, благодаря чему появилась возможность восстановления структуры от локальной до нано путём комбинации данных порошковой дифракции и трехмерного диффузного рассеяния от монокристаллов того же материала.
5. Произведено сравнение параметра ближнего порядка η , рассчитанного для структур классического релаксора $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, полученных моделированием методом обратного Монте-Карло с использованием трехмерного диффузного рассеяния аналогично тому, как описано в работе [2], и результатов, полученных напрямую из просвечивающей микроскопии высокого разрешения. Результаты моделирования и эксперимента совпадают с хорошей точностью. Анализ трехмерного распределения параметра порядка η_{3D} для структурной модели показывает наличие химически упорядоченных областей, которые проявляются как закаленные пространственные флуктуации значений параметра порядка, в то время как степень упорядочения непрерывно изменяется по всей системе.
6. В сегнетоэлектрике $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ локально атомы Pb и Nb смещены преимущественно вдоль направлений $\langle 111 \rangle$, и это предпочтение становится более выраженным при охлаждении от 300K до 200K. Атомы Pb смещенные вдоль направления $\langle 111 \rangle$ образуют протяженные кластеры, которые в исследовании обозначаются как $\langle 111 \rangle$ -полярные наноразмерные области ($\langle 111 \rangle$ -PNR). PNR имеют сравнимые размеры, однако, корреляционная длина величин смещения в пределах $\langle 111 \rangle$ -PNR значительно короче, чем у α -PNR (областей размером около 4-6 нм с локально выровненными смещениями). Материал PMN представляет собой агломерат полярных нанообластей. Эти области имеют иерархическую структуру. Типичные α -PNR состоят из частей 2-3 $\langle 111 \rangle$ -PNR, которые расположены так, что смежные области являются преимущественно вариантами 71° $\langle 111 \rangle$ -PNR. Границы между полярными областями размытые и разупорядоченная матрица отсутствует.
7. Показано, что в сегнетоэлектрике $\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ с понижением температуры и переходе от кубической к тетрагональной фазе функция плотности вероятности Bi претерпевает качественное изменение с появлением новых преимущественных направлений смещений, которые отсутствовали при более высокой температуре. В кубической фазе Bi предпочтительно смещается в направлении $\langle 100 \rangle$, а распределение плотности вероятности Bi включает шесть хорошо разделенных позиций. Ti смещается в направлении $\langle 100 \rangle$ однако участки расщепления для Ti не могут быть

разрешены. Смещения катионов скоррелированы и образуют полярные нанобласти, тогда как в среднем структура выглядит кубической. При охлаждении до комнатной температуры внутри тетрагональной фазы происходит качественное изменение формы распределения плотности вероятности V_i , поскольку в смещениях V_i появляются предпочтительные направления смещений $\langle 111 \rangle$ и наблюдается изоструктурный фазовый переход. Сохраняется средняя симметрия, которая сопровождается появлением полярных неоднородностей нанометрового размера, которые демонстрируют значительные отклонения их векторов поляризации от оси средней.

Публикации автора по теме диссертации

- A1. Advancing reverse Monte Carlo structure refinements to the nanoscale / M. Eremenko [и др.] // Journal of Applied Crystallography. — 2017. — т. 50, № 6. — с. 1561–1570. — (Scopus, WoS).
- A2. Coupling of emergent octahedral rotations to polarization in (K, Na)NbO₃ ferroelectrics / I. Levin [и др.] // Scientific reports. — 2017. — т. 7, № 1. — с. 1–8. — (Scopus, WoS).
- A3. New capabilities for enhancement of RMCProfile: instrumental profiles with arbitrary peak shapes for structural refinements using the reverse Monte Carlo method / Y. Zhang [и др.] // Journal of Applied Crystallography. — 2020. — т. 53, № 6. — (Scopus, WoS).
- A4. Local atomic order and hierarchical polar nanoregions in a classical relaxor ferroelectric / M. Eremenko [и др.] // Nature communications. — 2019. — т. 10, № 1. — с. 1–9. — (Scopus, WoS).
- A5. Nanoscale polar heterogeneities and branching Bi-displacement directions in K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ / I. Levin [и др.] // Chemistry of Materials. — 2019. — т. 31, № 7. — с. 2450–2458. — (Scopus, WoS).
- A6. The mediation of bond strain by vacancies and displacive disorder in A-site-deficient perovskites / I. Levin [и др.] // Acta Materialia. — 2021. — т. 207. — с. 116678. — (Scopus, WoS).

Список литературы

1. McGreevy, R. L. Reverse monte carlo modelling / R. L. McGreevy // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2001. — т. 13, № 46. — R877.
2. Gradient chemical order in the relaxor Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ / M. Cabral [и др.] // Applied Physics Letters. — 2018. — т. 112, № 8.

3. Burton, B. Why $\text{Pb}(\text{B}, \text{B}')\text{O}_3$ perovskites disorder at lower temperatures than $\text{Ba}(\text{B}, \text{B}')\text{O}_3$ perovskites / B. Burton, E. Cockayne // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. — 1999. — т. 60, № 18. — R12542—R12545.
4. Slush-like polar structures in single-crystal relaxors / H. Takenaka [и др.] // *Nature*. — 2017. — т. 546, № 7658. — с. 391—395.
5. Direct observation of local chemistry and local cation displacements in the relaxor ferroelectric PMN-PT / M. Cabral [и др.] // *Microsc. Microanal.* — 2016. — т. 22. — с. 1402—1403.
6. The relation of local order to material properties in relaxor ferroelectrics / M. Krogstad [и др.] // *Nature Materials*. — 2018. — т. 17, № 8. — с. 718—724.
7. Tkachuk, A. Fundamental physics of ferroelectrics / A. Tkachuk, H. Chen // *AIP Conf. Proc.* — 2003. — т. 677. — с. 55—64.
8. Relaxor Ferroelectrics: Back to the Single-Soft-Mode Picture / B. Hehlen [и др.] // *Physical Review Letters*. — 2016. — т. 117, № 15.
9. Relaxor-ferroelectric crossover in $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$: Origin of the spontaneous phase transition and the effect of an applied external field / M. Hagiwara [и др.] // *Physical Review B*. — 2017. — т. 96, № 1.
10. Jiang, B. Local Structure of Disordered $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ Investigated by Pair Distribution Function Analysis and First-Principles Calculations / B. Jiang, T. Grande, S. Selbach // *Chemistry of Materials*. — 2017. — т. 29, № 10. — с. 4244—4252.
11. Structural Disorder and Coherence across the Phase Transitions of Lead-Free Piezoelectric $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ / B. Jiang [и др.] // *Chemistry of Materials*. — 2018. — т. 30, № 8. — с. 2631—2640.
12. Dielectric and Piezoelectric Properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaNb}_2\text{O}_6$ Lead-Free Piezoelectric Ceramics / Y. Pu [и др.] // *Journal of Electronic Materials*. — 2015. — т. 44, № 1. — с. 332—340.
13. Mixed ionic-electronic conduction in $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ / L. Li [и др.] // *Journal of Materials Chemistry C*. — 2017. — т. 5, № 25. — с. 6300—6310.