

На правах рукописи

Иванов Владимир Анатольевич

**НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ПСЕВДОСИММЕТРИЧНЫХ КРИСТАЛЛОВ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Нижний Новгород – 2008

Работа выполнена на кафедре кристаллографии и экспериментальной физики физического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского (ННГУ).

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,
профессор
Чупрунов Евгений Владимирович

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
Дроздов Юрий Николаевич
доктор физико-математических наук,
профессор
Рау Валерий Георгиевич

Ведущая организация:

Институт кристаллографии
имени А.В. Шубникова
Российской Академии Наук

Защита состоится «15» октября 2008 г. в 14 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д212.166.01 при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского (ННГУ) по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, проспект Гагарина, дом 23, корпус 3, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан «12» сентября 2008 г.

Отзывы направлять по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, проспект Гагарина, дом 23, корпус 3.

Учёный секретарь
диссертационного совета
Д212.166.01 при ННГУ, проф.



А.И. Машин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одной из актуальных задач современной физики твёрдого тела является выявление взаимосвязи физических свойств кристаллов с особенностями их атомного строения. При наличии данных о влиянии определённой структурной характеристики кристалла на исследуемое физическое свойство упрощается и ускоряется процесс поиска новых веществ, обладающих этим свойством.

Проводится множество как теоретических, так и экспериментальных исследований, целью которых является выявление особенностей структурных характеристик вещества, ответственных за проявление или изменение его определённых свойств. Современная физика позволяет записать уравнения, в принципе, описывающие ансамбли частиц, образующих конденсированное состояние вещества. Однако эти системы квантовомеханических уравнений столь сложны, что не представляется возможным найти их точные решения при современном развитии вычислительной техники, и, вероятно, в ближайшем будущем.

Следует отметить, что в настоящее время существуют квантовомеханические методы, позволяющие получать приближённые оценки решений упомянутых выше систем уравнений, которые в ряде случаев сопоставимы с результатами экспериментов. Одним из программных пакетов, с помощью которого, на наш взгляд, возможно получить приемлемые оценки ряда физических свойств кристалла, является WIEN2k [1]. WIEN2k использует один из методов, основанных на теории функционала плотности (DFT) [2]. Существенным недостатком этого пакета является тот факт, что WIEN2k требует для работы за разумное время как минимум высокопроизводительную кластерную вычислительную систему. Причём системные требования повышаются при увеличении количества атомов в элементарной ячейке исследуемого кристалла.

Представляется важным изучение влияния некоторых общих для всех кристаллов характеристик, связанных с их атомным строением, на физические свойства кристаллов. Причём эти структурные характеристики должны быть вычислимы с помощью общедоступных вычислительных систем (желательно – персональных компьютеров среднего уровня).

Одной из характеристик, наиболее часто используемых при изучении свойств кристаллов, является симметрия, то есть инвариантность атомной структуры относительно некоторой группы изометрических преобразований. В соответствии с принципами Кюри и Неймана, симметрия определяет необходимые условия наличия тех или иных физических свойств в кристаллах определённой группы симметрии [3, 4]. Одной из более тонких симметрических особенностей, не зависящей прямо от химического состава и влияющей на физические свойства, является структурная псевдосимметрия (далее – просто псевдосимметрия). Псевдосимметрией называется инвариантность значительной части электронной плотности кристалла относительно некоторой пространственной или некристаллографической надгруппы группы симметрии кристаллической структуры в целом [5].

В настоящее время интерес к псевдосимметрии структур большей частью связан с её возможностями по предсказанию структурных фазовых переходов второго рода в твёрдых телах. На данный момент в большинстве работ на эту тему исследуются лишь псевдосимметричные характеристики небольшого ряда конкретных веществ. По этой причине представляет интерес исследование всех кристаллов, атомная структура которых опубликована в общедоступных источниках на предмет возможности существования в них переходов второго рода.

Кроме поиска потенциальных кристаллов, в которых возможны структурные фазовые переходы второго рода, с помощью расчёта псевдосимметрии, можно расширить возможности симметричного анализа по предсказанию ряда физических свойств. Исследование псевдосимметрии кристалла позволяет делать выводы о принципиальной возможности наличия в нём ряда физических свойств, а также оценить насколько сильно это свойство может проявляться в исследуемом кристалле. Наличие данных о влиянии определённой структурной характеристики кристалла на исследуемое физическое свойство позволит экспериментатору существенно сузить круг поиска кристаллов, пригодных для использования в конкретном технологическом процессе.

Значительно упрощается поиск новых кристаллов с заметным проявлением исследуемого свойства. Зачастую быстрее и дешевле вырастить монокристалл размеров и качества, достаточных для расшифровки его кристаллической структуры, чем проводить качественный эксперимент по выявлению в этом кристалле интересующего свойства. Если структура кристалла не удовлетворяет условиям проявления в нём свойства, то отпадает необходимость в постановке этого эксперимента. Кроме того, среди кристаллов с известным атомным строением можно выделить круг веществ, для которых представляется перспективным изучение интересующего нас физического свойства.

Таким образом, проведя псевдосимметричный анализ кристаллической структуры, можно сделать вывод о целесообразности прилагать значительные силы и средства для поиска в данном образце интересующих нас свойств.

Целями диссертационной работы являются:

1. Исследование взаимосвязи пирозлектрических и нелинейно-оптических свойств кристаллов с псевдосимметрией их атомной структуры.
2. Исследование псевдосимметричных особенностей атомной структуры кристалла как индикаторов возможных структурных фазовых переходов второго рода в данном кристалле; определение правильных систем атомов, определяющих структурный механизм фазовых переходов.

Научная новизна работы. Диссертационная работа представляет собой проведённое впервые исследование связи пирозлектрических коэффициентов кристаллов и интенсивности генерации второй гармоники со степенью инвариантности электронной плотности и электрического потенциала неполярных групп симметрии. В процессе её выполнения была разработана математическая модель для описания пирозлектрических и нелинейно-оптических свойств.

Впервые проведено исследование псевдосимметрии всех кристаллических структур, внесённых в неорганический и органический банки структурных данных,

с целью поиска кристаллов, претерпевающих структурные фазовые переходы второго рода и первого рода близкого ко второму.

Впервые предложена методика, которая позволяет на основе исследования псевдосимметрии, оценить влияние отдельных структурных фрагментов на физические свойства.

Практическая ценность выполненной работы: Результаты данной работы позволяют осуществлять целенаправленный поиск наиболее перспективных кристаллов-пироэлектриков и нелинейно-оптических кристаллов, а также кристаллов, для которых характерны фазовые переходы второго рода. Результаты работы также расширяют представления о взаимосвязи структурных особенностей и физических свойств кристаллов.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Зависимость величины пироэлектрических коэффициентов молекулярных кристаллов от степени псевдосимметрии их атомной структуры относительно операции инверсии.
2. Экспериментально измеренные значения квадратичной нелинейной восприимчивости кристаллов $K_{1-x}Ti_{1-x}Nb_xOPO_4$ ($x = 0.00, 0.04, 0.11$), $K_{1-x}Ti_{1-x}Sb_xOPO_4$ ($x = 0.01, 0.07, 0.17$), $KTi_{1-x}Zr_xOPO_4$ ($x = 0.03, 0.04$), $Ba_{0.25}Sr_{0.75}Nb_2O_6$, $Ba_{0.39}Sr_{0.61}Nb_2O_6$, $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Nb_2O_6$, и $Ba_{0.39}Sr_{0.61}Nb_2O_6 + 0.05 CeO_2$.
3. Модель связи значений эффективной квадратичной нелинейной восприимчивости кристалла со степенью центросимметричности его функции электрического потенциала. Зависимость интенсивности генерации второй гармоники лазерного излучения в кристаллах от степени инвариантности их атомной структуры относительно операции инверсии.
4. Методика определения отдельных структурных фрагментов, принимающих приоритетное участие в механизме фазовых переходов второго рода. Ряд кристаллов, в которых возможен структурный фазовый переход второго рода.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на научных и научно-технических конференциях всероссийского и международного уровня, в частности, на XVI, XIX, XXII, XXIV научные чтения имени академика Н.В. Белова (г. Н. Новгород, 1997 г, 2000 г, 2003 г, 2005 г.); конференция «Структура и свойства твёрдых тел» (Н. Новгород, 1999 г. и 2006 г.); IV Международная конференция «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение», (Александров, 1999); 1-я и 2-я межрегиональные научные школы для студентов и аспирантов (Саранск, 2002 г, 2003 г.); V Международная научно-техническая конференция «Электроника и информатика – 2005» (Москва, 2005 г.); IV Национальная кристаллохимическая конференция (Московская обл., г. Черноголовка, 2006 г.), 6-я Всероссийская молодёжная научная школа (Саранск, 2007 г.), International Conference on Coherent and Nonlinear Optics / Conference on Lasers, Applications, and Technologies ICONO/LAT 2007 (Minsk, Belarus, 2007); 6-я Национальная

конференция по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (РСНЭ 2007) (Москва, 2007 г).

Публикации и личный вклад автора. По материалам диссертации опубликовано 35 печатных работ, из них 14 статей, в том числе 8 – в ведущих рецензируемых журналах, 21 тезис докладов на конференциях, из них 17 на конференциях всероссийского и международного уровня.

Автором получена и разработана большая часть приведённых в работе результатов и методов, вынесенных на защиту и перечисленных выше в разделе «Научная новизна».

Часть работы выполнена при частичной финансовой поддержке гранта НШ – 4964.2006.5.

Кристаллы, использованные в работе, любезно предоставлены нам для исследований В.И. Воронковой и В.И. Симоновым.

Всем соавторам опубликованных по теме диссертации работ автор выражает глубокую признательность и благодарность. Автор искренне благодарен всем, оказавшим помощь при выполнении исследований и обсуждении результатов, в особенности научному руководителю д.ф.-м.н, проф. Е.В. Чупрунову, канд.ф.-м.н, доц. М.А. Фаддееву, канд.ф.-м.н, доц. В.А. Бурдову, канд.ф.-м.н, доц. М.О. Марычеву, асс. Н.В. Сомову, канд.ф.-м.н, н.с. Е.В. Алексееву, а также всему коллективу кафедры кристаллографии и экспериментальной физики ННГУ.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, выводов, списка литературы и приложения, изложенных на 137 страницах. Диссертация содержит 32 рисунка, 9 таблиц и список литературы из 76 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение.

Во введении приводится обоснование актуальности темы исследований, сформулированы цели диссертационной работы, описана научная новизна и практическая значимость работы, сформулированы положения, выносимые на защиту, приведены обстоятельства апробации работы.

Глава 1.

В первой главе приведено понятие структурной псевдосимметрии кристаллов (далее – просто псевдосимметрии), понятия орбиты и правильной системы точек пространственных групп симметрии. Разъяснено понятие псевдосимметричных кристаллических структур и структурных типов. Перечислен ряд примеров псевдосимметричных структур.

В этой главе представлены два наиболее используемых на настоящий момент метода количественной оценки псевдосимметрии атомной структуры кристаллов. Один из методов основан на исследовании смещений атомов от наиболее симметричных позиций [6]. Другой подход количественной оценки

псевдосимметрии основан на анализе симметричных особенностей функции электронной плотности исследуемой структуры [7]. В этом методе псевдосимметрия связывается с инвариантностью части электронной плотности относительно высокосимметричной группы G^{II} . В качестве параметра, используемого для оценки псевдосимметрии функции электронной плотности $\rho(\vec{r})$ кристалла с группой симметрии G^{I} относительно некоторой операции t группы G^{II} , можно взять функционал

$$\eta_t = \frac{\int_V \rho(\vec{r})\rho(\hat{t}\vec{r})dV}{\int_V |\rho(\vec{r})|^2 dV}, \quad (1)$$

где \hat{t} – оператор, соответствующий операции симметрии t , V – объём элементарной ячейки. Параметр η_t называется степенью инвариантности. Максимальное значение степени инвариантности $\eta_t = 1$ соответствует полной инвариантности функции $\rho(\vec{r})$ относительно $t \in G^{\text{II}}$, а полная диссимметрия $\rho(\vec{r})$ относительно элемента группы G^{II} отвечает значению $\eta_t = 0$.

В данной диссертационной работе для оценки псевдосимметрии кристаллических структур будет использоваться последний метод с вычислением степени инвариантности (1).

Также в первой главе рассмотрены известные из литературных источников причины влияния псевдосимметрических особенностей атомных структур кристаллов на их физические свойства, а также высказаны новые предположения о том, на какие ещё физические свойства кристаллов может влиять псевдосимметричность атомной структуры.

Глава 2.

Во второй главе рассмотрено влияние псевдосимметрических особенностей атомной структуры на величины пирозлектрических коэффициентов кристаллов. Объектом исследования являются кристаллы-пирозлектрики с пространственной группой G , принадлежащей одному из полярных классов C_n или C_{nv} , содержащие k симметрично связанных молекул в элементарной ячейке. В этом случае, при допущении о том, что при изменении температуры для молекулярных кристаллов изменение направления дипольного момента молекул с температурой дает вклад в пироккоэффициент много больший, чем изменение модуля их дипольного момента, показано, что единственная ненулевая компонента вектора пироккоэффициентов γ_3 равна

$$\gamma_3 = (1/V) \cdot k \cdot \mu \cdot \sin \theta \cdot (\partial\theta/\partial T)_{\nu, \mu} + P \cdot \alpha^{\mu, \theta}, \quad (2)$$

где θ – угол между полярной осью кристалла и вектором дипольного момента молекулы, μ – модуль вектора электрического дипольного момента молекулы, T – температура, $\alpha^{\mu, \theta}$ – коэффициент тепловой деформации при постоянных μ и θ , P – модуль вектора поляризации элементарной ячейки.

Из (2) видно, что если $\theta = 0$, то в пирозэффект дает вклад лишь изменение дипольного момента элементарной ячейки за счет тепловой деформации кристалла

(изменения объема элементарной ячейки). При $\theta = 90^\circ$ вклад «истинной» части пироэффекта максимален. Таким образом, максимальное значение γ_3 достигается при $\theta = 90^\circ$. Это соответствует перпендикулярности оси симметрии молекул к оси симметрии кристалла. Заметим, что перпендикулярность осей симметрии молекул, содержащихся в элементарной ячейке, к оси симметрии кристалла не означает, что вся кристаллическая структура обязательно должна быть инвариантна относительно неполярной пространственной группы симметрии.

Таким образом, максимальное значение пирокоэффициента для описываемых кристаллов наиболее вероятно в том случае, если значительная часть одномерной проекции функции электронной плотности кристалла центросимметрична. Для количественных оценок степени инвариантности $\eta_1[\rho_1(z)]$ функции $\rho_1(z)$ относительно центросимметричной группы G_1 применим функционал (1). Введенную величину $\eta_1[\rho_1(z)]$ далее в этой главе будем называть степенью центросимметричности исследуемой кристаллической структуры.

Для иллюстрации взаимосвязи пироэлектрических коэффициентов и псевдосимметрии одномерной проекции функции электронной плотности на полярную ось кристалла нами была разработана математическая модель. В качестве модели рассматривались молекулярные кристаллы-пироэлектрики с пространственными группами $P2$, $P3$, $P4$ и $P6$ с различным числом молекул в элементарной ячейке. Все вышеперечисленные группы являются полярными и относятся к классам C_n , с $n = 2, 3, 4$ и 6 . Координаты атомов в молекуле генерировались случайным образом с учетом реальных возможных межатомных расстояний. Все атомы полагались точечными заряженными ионами – положительными или отрицательными, причем суммарный заряд элементарной ячейки равен нулю. Нагрев кристалла моделировался поворотом молекул на малый угол ϕ . Описанная процедура повторялась для 3000 исходных псевдослучайных конфигураций атомов в элементарной ячейке. При этом формировалось распределение величин γ_3 при разных псевдослучайных значениях исходного дипольного момента для заданного количества атомов в элементарной ячейке.

Из результатов моделирования получено, что все кристаллы-пироэлектрики располагаются в области, где величина $\eta_1[\rho_1(z)]$ больше 0.3, а самое большое число кристаллов-пироэлектриков лежит в области с $\eta_1[\rho_1(z)] > 0.7$. Также можно отметить, что наблюдается рост величины пирокоэффициента γ_3 с увеличением количества атомов в элементарной ячейке, что естественно объясняется линейной зависимостью пирокоэффициента γ_3 от модуля исходного дипольного момента молекулы μ .

Кроме того, нами была также исследована псевдосимметрия и известных немолекулярных кристаллов-пироэлектриков. На рис. 1 приведена диаграмма, на которой по оси абсцисс приведены интервалы значений степени центросимметричности, а по оси ординат – число кристаллов из перечисленных выше, для которых значение функции η_1 лежит в указанном интервале.

Из диаграммы видно, что значительная часть из приведенных кристаллов имеет степень центросимметричности в интервале от 0.90 до 1, что говорит о том, что наибольшую вероятность иметь большое значение пирокоэффициента имеют сильно псевдосимметричные кристаллы.

Также нами был исследован угол θ у ряда молекулярных кристаллов с расшифрованной кристаллической структурой и известными пьезоэлектрическими свойствами. Результаты свидетельствуют, что большая величина пьезокоэффициента γ_3 наблюдается в молекулярных пьезоэлектриках, у которых дипольные моменты молекул образуют сравнительно большой угол θ относительно полярной оси. Напротив, меньшим значением углов θ соответствуют малые величины пьезокоэффициентов. Таким образом, характеристики реальных молекулярных кристаллов-пьезоэлектриков в целом согласуются с результатами компьютерного моделирования.

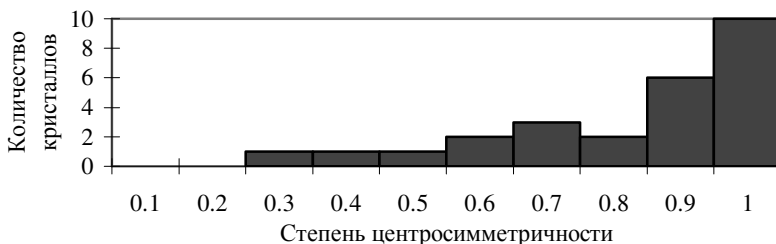


Рис. 1 Распределение числа кристаллов-пьезоэлектриков по степени центросимметричности одномерной проекции функции электронной плотности на полярную ось

На основе вышеизложенного можно предложить способ поиска новых кристаллов, проявляющих заметные пьезоэлектрические свойства. Такие кристаллы, помимо принадлежности их к одному из классов симметрии C_n , или C_{nv} , должны иметь высокую степень инвариантности электронной плотности относительно операции инверсии. С целью поиска кристаллов, в которых перспективно исследование пьезоэлектрических свойств, нами был проведён поиск в Кембриджском банке данных кристаллических структур The Cambridge Crystallographic Data Centre 2006 года [8] удовлетворяющих приведённым условиям. Результирующий список перспективных кристаллов-пьезоэлектриков приведён в приложении диссертации.

Глава 3.

Третья глава посвящена исследованию зависимости интенсивности генерации второй гармоники лазерного излучения (ГВГ) от степени инвариантности (1) атомной структуры кристалла.

Нами предложена модель генерирования второй гармоники лазерного излучения (ВГ) псевдосимметричными кристаллами, заключающаяся в следующем. Рассмотрим частицу (часть кристалла, атом, ион, группу ионов и т.п.), находящуюся в электрическом поле, создаваемом всеми атомами кристаллической структуры. Предположим, что потенциальная энергия частицы в этом поле $\varphi(\vec{r})$ описывается некоторой ацентричной функцией, которая может быть представлена в виде суммы центросимметричной $\varphi_S(\vec{r})$ и ацентричной $\varphi_A(\vec{r})$ частей, причем

$\varphi_A(\vec{r})$ является малой добавкой к $\varphi_S(\vec{r})$. Если считать, что излучение кристалла обусловлено колебаниями электронной плотности иона (или группы ионов) вблизи своего положения равновесия, то, очевидно, что для возникновения высших гармоник в излучении колебания иона должны быть ангармоническими. Решив уравнения движения частицы в силовом поле, заданном потенциальной энергией $\varphi(\vec{r})$, можно получить, что следующую зависимости значений эффективной квадратичной нелинейной восприимчивости $\chi_{2\omega}$ от степени centrosимметричности функции потенциальной энергии $\eta_{\perp}[\varphi(\vec{r})]$

$$\chi_{2\omega} \sim \sqrt{1 - \eta_{\perp}[\varphi(\vec{r})]}. \quad (3)$$

Величина $\eta_{\perp}[\varphi(\vec{r})]$ вводится аналогично (1):

$$\eta_{\perp}[\varphi(\vec{r})] = \int_V \varphi(\vec{r})\varphi(-\vec{r})dV / \int_V \varphi^2(\vec{r})dV. \quad (4)$$

Таким образом, согласно данной модели, в некотором интервале значений величины $\eta_{\perp}[\varphi(\vec{r})]$ с ростом искажения функции потенциальной энергии, приводящей к уменьшению степени инвариантности относительно инверсии, процесс ГВГ становится все более интенсивным.

Для сопоставления изложенных выше результатов моделирования с экспериментальными данными нами было проведено исследование ГВГ на порошковых образцах кристаллических материалов составов вида $K_{1-r}Ti_{1-r}Nb_rOPO_4$ (КТР:Nb), где содержание Nb принимало значения 0, 0.04, 0.11; $K_{1-x}Ti_{1-x}Sb_xOPO_4$ ($x = 0.01, 0.07, 0.17$) (КТР:Sb) и $KTi_{1-x}Zr_xOPO_4$ ($x = 0.03, 0.04$) (КТР:Zr), составов ниобата стронция-бария $Ba_rSr_{1-r}Nb_2O_6$ (где $r = 0.25, 0.39, 0.5$) и $Ba_{0.39}Sr_{0.61}Nb_2O_6 + 0.05 CeO_2$ (SBN). Исследования ГВГ проводились совместно с канд. физ.-мат. наук, доц. Марычева М.О. Относительные значения $\chi_{2\omega}$ для исследуемых кристаллов вычислялись по отношению к экспериментальному эффективному значению $\chi_{2\omega}$ для кристалла KDP. Графики зависимости относительного эффективного значения квадратичной нелинейной восприимчивости $\chi_{2\omega}$ от величины $\eta_{\perp}[\varphi(\vec{r})]$ для кристаллов семейств КТР и SBN приведены на рис. 2а и 2б соответственно.

Из рис. 2 видно, что в исследованной области $\eta_{\perp}[\varphi(\vec{r})] > 0.7$ зависимость экспериментально измеренной квадратичной нелинейной восприимчивости от степени centrosимметричности $\eta_{\perp}[\varphi(\vec{r})]$ исследованных структур удовлетворительно аппроксимируется корневой функцией вида (3), то есть квадратичная нелинейная восприимчивость уменьшается с ростом степени centrosимметричности электрического потенциала. Это вполне согласуется с выводами модели, изложенной выше. Для зависимости рис 2а был вычислен коэффициент линейной корреляции Пирсона (в координатах $(\chi_{2\omega}, \sqrt{1 - \eta_{\perp}[\varphi(\vec{r})]})$). Он равен 0.94. На уровне доверия 0.95 границы доверительного интервала равны (0.74; 0.99), что свидетельствует о надежности вывода о виде зависимости.

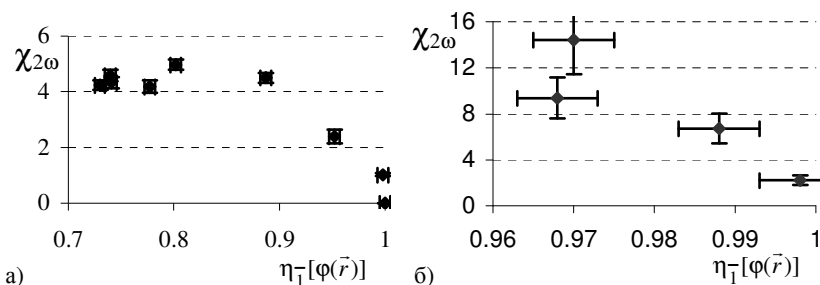


Рис. 2. Зависимость относительного значения эффективной квадратичной нелинейной восприимчивости $\chi_{2\omega}$ семейств КТП (а) и кристаллов SBN (б) от степени centrosимметричности $\eta_1[\varphi(\vec{r})]$.

Глава 4.

В четвёртой главе исследованы возможности псевдосимметричного анализа для поиска фазовых переходов 2-го рода в кристаллах. Кроме того разработана методика определения правильных систем атомов, определяющих структурный механизм фазовых переходов.

Пусть кристалл, претерпевающий фазовый переход 2-го рода, в менее симметричной (несимметричной) фазе описывается пространственной группой G^I , а в более симметричной – группой G^{II} . так как в процессе фазового перехода 2-го рода происходит плавное (не скачкообразное) изменение структуры, то распределение электронной плотности несимметричной фазы хотя и описывается операциями группы G^I , но должно быть «почти инвариантно» относительно операций группы G^{II} . Другими словами, кристалл в низкосимметричной фазе должен иметь высокую (близкую к 1) степень инвариантности η_I (1) относительно дополнительных операций симметрии, которые присутствуют в группе G^{II} , но отсутствуют в группе G^I .

Представляется актуальным и интересным исследовать банки структурных данных на предмет отыскания кристаллов, в которых вероятен фазовый переход второго рода. Для этого среди множества кристаллических структур, представленных в банке данных неорганических кристаллов и банке данных органических и металлоорганических кристаллических структур The Cambridge Crystallographic Data Centre 2006 года [8], отыскивались пары кристаллических структур, удовлетворяющие необходимым условиям. В случае, если кристалл в низкосимметричной фазе имеет значение η_I близкое к единице, то в таком кристалле следует ожидать фазовый переход 2-го рода.

Как правило, не все атомы кристалла вносят эквивалентный вклад в механизм структурного фазового перехода 2-го рода. Другими словами, диссимметричная часть электронной плотности в низкосимметричной фазе формируется в основном лишь отдельными атомами. Удобным способом выделения групп атомов, принимающих приоритетное участие в механизме фазовых переходов 2-го рода, является вычисление степени инвариантности отдельных правильных систем

атомов (подрешёток) относительно операций симметрии группы более симметричной фазы G^{II} . Наибольший вклад в механизм фазового перехода дают те группы атомов, для которых степень инвариантности относительно операций группы G^{II} минимальна. Если группа атомов полностью инвариантна относительно операций симметрии группы G^{II} , то её вклад минимален. Данный метод был применён, в частности, к перспективному для спинтроники [9] материалу MnAs. Был сделан вывод, что изменение симметрии электронной плотности структуры MnAs в процессе фазового перехода определяется в большей степени атомами Mn.

Кроме того, был исследован кристалл двухводного ураносульфата калия $\text{K}_2\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В работе [10] была расшифрована его структура при комнатной температуре, причём авторы выбрали в качестве пространственной группы симметрии центросимметричную группу $Pnma$. Нами было проведено исследование нелинейных оптических свойств этого соединения. В результате выяснилось, что на порошковом образце данного соединения происходит ГВГ. Таким образом, возникла необходимость расшифровать структуру при условии, что данное соединение описывается нецентросимметричной группой. При расшифровке структуры канд.ф.-м.н, н.с. Е.В. Алексеевым таковой группой симметрии оказалась пространственная группа $Pnc2_1$. Было проведено исследование псевдосимметрии данного соединения. Предположено, что высока возможность того, что в этом кристалле произойдёт фазовый переход второго рода в центросимметричную пространственную группу.

Заключение.

В заключении подведены общие итоги проведённых исследований. Обращено внимание, что симметрия, как геометрическая характеристика физических систем, в общем случае может определять лишь необходимые условия существования тех или иных физических свойств. Симметрические особенности, такие, как псевдосимметрия, не могут полностью определять физические свойства кристаллов, и применение такого анализа оправдано лишь совместно с привлечением физических моделей явлений. В данном случае применение описанных количественных методов оценки структурных особенностей, определяющих симметрию (псевдосимметрию) кристаллической структуры в целом, и исследование взаимосвязи псевдосимметрии структуры с соответствующими структурно- и симметрично-чувствительными свойствами кристаллов позволяют полнее анализировать структурные данные и прогнозировать их влияние на соответствующие физические свойства кристаллов.

ВЫВОДЫ

1. Исследована связь величины пирозлектрических коэффициентов молекулярных кристаллов со степенью инвариантности атомной структуры относительно неполярной группы симметрии. Показано, что у кристаллов, характеризующихся высоким значением степени инвариантности одномерной проекции функции электронной плотности на полярную ось, велика вероятность наличия заметных пирозлектрических свойств. В Кембриджском банке структурных данных кристаллических структур The Cambridge Structural Database

2006 года проведен поиск кристаллов, которые могут иметь высокие значения пьезоэлектрических коэффициентов и использоваться как перспективные пьезоэлектрики.

2. Проведено измерение квадратичной нелинейной восприимчивости кристаллов $K_{1-x}Ti_{1-x}Nb_xOPO_4$ ($x = 0.00, 0.04, 0.11$), $K_{1-x}Ti_{1-x}Sb_xOPO_4$ ($x = 0.01, 0.07, 0.17$), $KTi_{1-x}Zr_xOPO_4$ ($x = 0.03, 0.04$), $Ba_{0.25}Sr_{0.75}Nb_2O_6$, $Ba_{0.39}Sr_{0.61}Nb_2O_6$, $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Nb_2O_6$, и $Ba_{0.39}Sr_{0.61}Nb_2O_6 + 0.05 CeO_2$.

3. Предложена модель взаимосвязи значений эффективной квадратичной нелинейной восприимчивости кристалла со степенью centrosymmetry (псевдосимметрии) функции электростатического потенциала всей элементарной ячейки $\eta_{\vec{r}}[\varphi(\vec{r})]$. Показано, что при значениях $\eta_{\vec{r}}[\varphi(\vec{r})]$ близких к единице, квадратичная нелинейная восприимчивость кристаллов $K_{1-x}Ti_{1-x}Nb_xOPO_4$ ($x = 0.00, 0.04, 0.11$), $K_{1-x}Ti_{1-x}Sb_xOPO_4$ ($x = 0.01, 0.07, 0.17$), $KTi_{1-x}Zr_xOPO_4$ ($x = 0.03, 0.04$), $Ba_{0.25}Sr_{0.75}Nb_2O_6$, $Ba_{0.39}Sr_{0.61}Nb_2O_6$, $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Nb_2O_6$, и $Ba_{0.39}Sr_{0.61}Nb_2O_6 + 0.05 CeO_2$ монотонно уменьшается с ростом степени centrosymmetry электрического потенциала.

4. На основе количественных оценок величин параметра порядка как степени инвариантности структуры относительно операций симметрии, принадлежащих надгруппе пространственной группы симметрии кристалла, произведен поиск и определен ряд кристаллов, в которых возможен структурный фазовый переход второго рода. Предложена методика выявления атомов, определяющих структурный механизм фазовых переходов второго рода. С помощью предложенного метода уточнена пространственная группа кристалла двухводного ураносульфата калия, которая ранее была определена ошибочно.

Цитируемая литература

1. WIEN2k ©2001 by P. Blaha and K. Schwarz. Адрес в сети Internet <http://www.wien2k.at/>
2. Sjöstedt E. An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. / Sjöstedt E, Nordström L, Singh D. J. // Solid State Commun. 2000. V.114. P. 15-20.
3. Шубников А.В. Симметрия в науке и искусстве / Шубников А.В., Копчик В.А. - М.: Наука, 1972. 339с.
4. Сиротин Ю.И. Основы кристаллофизики Учебное пособие. / Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. - М.: Наука, 1979. 640с.
5. Чупрунов Е.В. Основы кристаллографии. / Чупрунов Е.В., Хохлов А.Ф., Фаддеев М.А. - М.: Издательство Физико-математической литературы, 2004. 500с.
6. Systematic search of displacive ferroelectrics / Kroumova E., Aroyo M.I., Perez-Mato J.M., Igartua J.M., Ivantchev S. // Ferroelectrics. 2000. V 241. P 295-302.
7. Чупрунов Е.В. О количественных оценках симметричности кристаллических структур / Чупрунов Е.В., Солдатов Е.А., Тархова Т.Н. // Кристаллография. 1988. Т.33. №3. С.759-761.
8. Cambridge Structure Data Center, release. 2006.
9. Оптическая и магнитооптическая спектроскопия тонких композитных слоёв GaAs-MnAs / Ганьшина Е.А., Голик Л.Л., Ковалёв В.И., Кунькова З.Э., Вашук

М.В., Вихрова О.В., Звонков Б.Н., Сафьянов Ю.Н., Сучков А.И. // Известия РАН. Серия физическая. 2008. Т.72, №2. С.176-179.

10. Niinistö L. Uranyl(VI) Compounds. II. The Crystal Structure of Potassium Uranyl Sulfate Dihydrate, $K_2UO_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ / Niinistö L., Toivonen J., Valkonen J. // Acta Chem. Scand. 1979. V. 33A. P. 621-624.

Основные результаты диссертации изложены в работах:

1. Публикации в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

A1. Иванов В.А. Псевдосимметрия и некоторые особенности пирозлектрических свойств кристаллов / В.А. Иванов, М.А. Фаддеев, Е.В. Чупрунов // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. Серия Физика твёрдого тела. Вып. 1. Нижний Новгород: изд-во ННГУ, 1998. С.54-58.

A2. Иванов В.А. Псевдосимметрия и некоторые особенности пирозлектрических свойств кристаллов / В.А. Иванов, М.А. Фаддеев, Е.В. Чупрунов // Кристаллография. 2000. Т.45. №5. С.911-914.

A3. О некоторых особенностях физических свойств псевдосимметричных кристаллов / Е.В. Чупрунов, В.А. Иванов, М.Р. Каткова, С.С. Носов, М.А. Фаддеев, Е.Л. Белоконева // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. Серия Физика твёрдого тела. Вып. 1(3). Нижний Новгород: изд-во ННГУ, 2000. С.53-61.

A4. Иванов В.А. Псевдосимметрия неорганических кристаллов, претерпевающих фазовый переход / В.А. Иванов, М.А. Фаддеев // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. Серия Физика твёрдого тела. Вып. 1(7). Н. Новгород: изд-во ННГУ, 2004. С.111-116.

A5. Кристаллическая структура и некоторые нелинейно-оптические свойства соединения $K_2UO_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ при температуре 293 К / Е.В. Алексеев, Е.В. Сулейманов, Е.В. Чупрунов, М.О. Марычев, В.А. Иванов, Г.К. Фукин // Кристаллография, 2006. Т.51, №1, с 36-40.

A6. Псевдосимметрия структурных фрагментов и её использование для анализа физических свойств кристаллов / В.А. Иванов, Н.Ю. Иванов, М.О. Марычев, Н.В. Сомов, Е.В. Чупрунов // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. Серия Физика твёрдого тела. Вып. 1(9). г. Н. Новгород: изд-во ННГУ, 2006. С.89-94.

A7. Структурная обусловленность квадратичной нелинейной восприимчивости кристаллов $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$. / Т.С. Черная, М.О. Марычев, В.А. Иванов, Н.Ю. Иванов, Е.В. Чупрунов, Л.И. Ивлева, В.И. Симонов // Кристаллография, 2007. Т.52, №6, с. 1092-1095.

A8. О влиянии структурных и симметричных особенностей кристаллов титанил-фосфата калия с различной степенью легирования ниобием, сурьмой и цирконием на интенсивность возбуждаемой в них второй гармоники / В.А. Иванов, В.А. Бурдов, М.О. Марычев, Д.Н. Титаев, М.А. Фаддеев, Е.В. Чупрунов // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 4, С. 714-719.

2. Публикации в изданиях, не включённых в список ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

A9. Иванов В.А. Компьютерное моделирование пирозлектрических свойств кристаллов. / В.А. Иванов, М.А. Фаддеев, Е.В. Чупрунов // “Структура и свойства твёрдых тел” Сб. научных трудов. – Нижний Новгород: ННГУ им. Н. И. Лобачевского, 2000. С. 67-70.

A10. Иванов В.А. Связь псевдосимметрии и пирозлектрических свойств кристаллов. / В.А. Иванов // “Структура и свойства твёрдых тел” Сб. научных трудов. – Нижний Новгород: ННГУ им. Н. И. Лобачевского, 2001. С. 79-81.

A11. Иванов В.А. Распределение величины степени centrosимметричности вдоль полярной оси кристалла. / В.А. Иванов // “Структура и свойства твёрдых тел” Сб. научных трудов. – Нижний Новгород: ННГУ им. Н. И. Лобачевского, 2002. С. 93-96.

A12. Иванов В.А. Связь ориентации дипольного момента и пирозлектрического коэффициента в молекулярных кристаллах. / В.А. Иванов, М.А. Фаддеев, Е.В. Чупрунов // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. Серия Инновации в образовании. Вып. 1(3). Н. Новгород: изд-во ННГУ, 2002. С.28-32.

A13. Влияние структурных и симметричных особенностей кристаллов ниобата стронция-бария с различным соотношением долей Sr и Ba в структуре на интенсивность возбуждаемой в них второй гармоники / В.А. Иванов, В.А. Бурдов, Н.Ю. Иванов, М.О. Марычев, Д.Н. Титаев, М.А. Фаддеев, Е.В. Чупрунов // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. №2. Н.Новгород. Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2007. С.49-53.

A14. Поиск молекулярных кристаллов с высокой степенью centrosимметричности / В.А. Иванов, Н.В. Сомов, М.А. Фаддеев, Е.В. Чупрунов // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. №1. Н.Новгород. Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2008. С.21-24.

3. Тезисы докладов на научных и научно-технических конференциях всероссийского и международного уровня

A15. Иванов В.А. Псевдосимметричность и некоторые особенности пирозлектрических свойств кристаллов / В.А. Иванов, М.А. Фаддеев, Е.В. Чупрунов // XVI научные чтения имени академика Н.В. Белова. Тезисы докладов конференции 15-16 дек. 1997 г. Нижний Новгород: изд-во ННГУ, 1997. С. 90-93.

A16. Федоровская псевдосимметрия кристаллов и проблема “структура - свойства”. / Е.В. Чупрунов, В.А. Иванов, М.Р. Каткова, С.С. Носов, М.А. Фаддеев. // Конференция “Структура и свойства твёрдых тел” 27-28 сент. 1999 года. Тезисы докладов. Нижний Новгород: изд-во ННГУ, 1999. С. 22-24.

A17. Федоровская псевдосимметрия кристаллов и проблема “структура-свойства” / В.А. Иванов, М.Р. Каткова, С.С. Носов, М.А. Фаддеев, Е.В. Чупрунов, Е.Л. Белоконова // Труды IV Международной конференции “Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение” 18-22 окт., 1999. Т. 2. Александров: ВНИИСИМС. 1999. С. 23-34.

A18. Иванов В.А. Связь псевдосимметрии и пирозлектрических свойств кристаллов / В.А. Иванов, М.А. Фаддеев, Е.В. Чупрунов // XIX научные чтения имени академика Н.В. Белова. Тезисы докладов конференции 14-15 дек. 2000 г. Нижний Новгород: изд-во ННГУ, 2000. С. 89-91.

A19. Иванов В.А. Псевдосимметрические особенности атомной структуры кристаллов / В.А. Иванов, М.А. Фаддеев, Е.В. Чупрунов // Материалы нано-, микро- и оптоэлектроники: физические свойства и применение: Сб. тр. межрегион. науч. шк. для студ. и аспирантов. 11-13 нояб. 2002 г., Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2002. С.161.

A20. Иванов В.А. Псевдосимметрия в фазовых переходах второго рода / В.А. Иванов, М.А. Фаддеев // Материалы нано-, микро- и оптоэлектроники: физические свойства и применение: Сб. тр. межрегион. науч. шк. для студ. и аспирантов. 11-13 нояб. 2002 г., Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2002. С.163.

A21. Иванов В.А. Исследование псевдосимметрии кристаллических структур, претерпевающих фазовый переход / В.А. Иванов, М.А. Фаддеев // Материалы нано-, микро- и оптоэлектроники: физические свойства и применение: Сб. тр. 2-й межрегион. науч. шк. для студ. и аспирантов. 13-15 окт. 2003 г. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2003. С.86.

A22. Иванов В.А. Псевдосимметрия неорганических кристаллов, претерпевающих фазовый переход / В.А. Иванов, М.А. Фаддеев // XXII научные чтения имени академика Н.В. Белова. Тезисы докладов конференции 18-19 дек. 2003 г. Нижний Новгород: изд-во ННГУ, 2003. С. 56-58.

A23. О нелинейно-оптических свойствах кристаллов и псевдосимметрии / В.А. Иванов, В.А. Бурдов, Н.Ю. Иванов, М.О. Марычев, Е.В. Чупрунов // Электроника и информатика – 2005. V Международная научно-техническая конференция 23-25 ноября 2005 г. Зеленоград. Материалы конференции. Часть 1. – М.: МИЭТ, 2005. С.251.

A24. О зависимости интенсивности второй гармоники от структурных особенностей кристалла. / В.А. Иванов, В.А. Бурдов, М.А. Фаддеев, Е.В. Чупрунов // XXIV научные чтения имени академика Н.В. Белова 19-20 дек. 2005 г. Тезисы докладов конференции. - Нижний Новгород, изд-во ННГУ 2005. С.65-67.

A25. О зависимости интенсивности второй гармоники, возбуждаемой в нелинейно-оптическом кристалле, от его структурных и симметричных особенностей. / В.А. Иванов, В.А. Бурдов, Н.Ю. Иванов, М.О. Марычев, М.А. Фаддеев, Е.В. Чупрунов // IV Национальная кристаллохимическая конференция 26-30 июня 2006 года. Сб. тезисов.М. Изд-во ООО «МАКС – Пресс». С.288-289.

A26. Иванов В.А. Интенсивность второй гармоники в кристаллах ниобата стронция-бария и титанилфосфата калия и их симметричные особенности / В.А. Иванов, М.О. Марычев, Е.В. Чупрунов // Структура и свойства твёрдых тел. Тезисы докладов конференции 30-31 октября 2006 г. - Нижний Новгород, ННГУ. С.25-27.

A27. О зависимости интенсивности второй гармоники от симметричных особенностей электрического поля в кристаллической структуре / В.А. Иванов, В.А. Бурдов, М.А. Фаддеев, Е.В. Чупрунов // Структура и свойства твёрдых тел. Тезисы докладов конференции 30-31 октября 2006 г. Нижний Новгород. Типография ННГУ. С.28-31.

A28. Relationship between nonlinear optical properties and pseudosymmetry for $K_{1-x}Ti_{1-x}Nb_xOPO_4$, $K_{1-x}Ti_{1-x}Sb_xOPO_4$, $KTi_{1-x}Zr_xOPO_4$ / V.A. Ivanov, N.Yu. Ivanov, V.A. Burdov, M.O. Marychev, D.N. Titaev, E.V. Chuprunov, M.A. Faddeev // Conference Program ICONO/LAT 2007 International Conference on Coherent and Nonlinear Optics, Conference on Lasers, Applications, and Technologies Minsk, Belarus May 28 - June 1, 2007. 108-35. P. 43.

A29. Марычев М.О. Псевдосимметрия и генерация второй оптической гармоники в кристаллах / М.О. Марычев, В.А. Иванов, Е.В. Чупрунов // Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применения: сб. тр. 6-й Всерос. молодеж. науч. шк., 2–5 окт. 2007 г. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2007. С.56-60.

A30. Иванов В.А. Псевдосимметрия структурных фрагментов кристаллов, претерпевающих фазовый переход / В.А. Иванов, М.А. Фаддеев, Е.В. Чупрунов // Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применения: сб. тр. 6-й Всерос. молодеж. науч. шк., 2–5 окт. 2007 г. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2007. С.78.

A31. Структурная обусловленность квадратичной нелинейной восприимчивости кристаллов $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$. / В.А. Иванов, Т.С. Черная, М.О. Марычев, Н.Ю. Иванов, М.А. Фаддеев, Е.В. Чупрунов, Л.И. Ивлева, В.И. Симонов // Тезисы докладов Шестой Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (РСНЭ 2007). 12-17 ноября 2007 г. М.: ИК РАН, 2007. С.45.

4. Тезисы докладов на конференциях студентов и молодых учёных

A32. Иванов В.А. Псевдосимметрия кристаллов-пироэлектриков / В.А. Иванов // Научная студенческая конференция физического факультета ННГУ. Тезисы докладов. – Нижний Новгород: ННГУ им. Н. И. Лобачевского, 1998. С. 4.

A33. Иванов В.А. Компьютерное моделирование пироэлектрических свойств кристаллов. / В.А. Иванов // Научная студенческая конференция физического факультета ННГУ. Тезисы докладов. – Нижний Новгород: ННГУ им. Н. И. Лобачевского, 2000. С. 13-14.

A34. Иванов В.А. Связь псевдосимметрии и пироэлектрических свойств кристаллов. / В.А. Иванов // Научная студенческая конференция физического факультета ННГУ. Тезисы докладов. – Нижний Новгород: ННГУ им. Н. И. Лобачевского, 2001. С. 25-26.

A35. Иванов В.А. Использование псевдосимметрии при исследовании фазовых переходов второго рода / В.А. Иванов, М.А. Фаддеев // VIII нижегородская сессия молодых учёных. (Естественнонаучные дисциплины) 20-25 апр. 2003 г.: Тезисы докладов. – Н.Новгород: Изд. Гладкова О.В., 2003. С. 66.

Формат 60×84 1/16
Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура Таймс
Усл. печ. л. 1. Зак. 636. Тир. 100 экз.

Отпечатано в типографии Нижегородского госуниверситета
им. Н.И. Лобачевского
603600, Н. Новгород, ул. Б. Покровская, 37
Лицензия ПД № 18-0099 от 14.05.01