

Динамика решетки BiFeO_3 : нетипичное поведение сегнетоэлектрической неустойчивости под гидростатическим давлением

В. И. Зиненко¹⁾, М. С. Павловский

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отд. РАН, 660036 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 31 января 2008 г.

В рамках неэмпирической модели ионного кристалла с учетом дипольной и квадрупольной поляризуемостей ионов вычислены значения частот колебаний кристаллической решетки, высокочастотной диэлектрической проницаемости, динамических зарядов Борна и модулей упругости кристалла BiFeO_3 , проведены расчеты зависимости этих величин от гидростатического давления в кубической, ромбической и ромбоэдрической фазах. Расчет показал наличие сегнетоэлектрической неустойчивости, которая слабо зависит от давления во всех исследуемых фазах. Для сравнения выполнены расчеты зависимости динамики кристаллической решетки от приложенного давления кубических фаз соединений BiAlO_3 , BaTiO_3 и PbTiO_3 .

PACS: 63.20.Dj, 64.60.–i, 64.70.Kb

Перовскит BiFeO_3 относится к так называемым мультиферроикам – соединениям с существованием магнитного и сегнетоэлектрического (или) сегнетоэластического порядка. В последние годы изучению таких соединений уделяется большое внимание в связи с их возможным практическим применением как многофункциональных материалов, что очень важно для современной микроэлектроники.

BiFeO_3 испытывает сегнетоэлектрический фазовый переход при температуре T_c около 1100 К и антиферромагнитный фазовый переход при температуре T_N около 640 К. Фазовая диаграмма и свойства этого соединения достаточно хорошо изучены как экспериментально, так и теоретически. Структуры параэлектрической и сегнетоэлектрической фаз расшифрованы дифракционными методами рентгеновских лучей и нейтронов [1, 2]. Выше T_c кристалл принадлежит ромбоэдрической сингонии с пространственной группой $R\bar{3}c$ и его структура есть искаженная форма идеальной структуры перовскита, причем основные искажения связаны с “поворотом” октаэдра FeO_6 вокруг пространственной диагонали кубической ячейки перовскита. В сегнетоэлектрической фазе с симметрией $R3c$ появляются дополнительные искажения, связанные со смещениями ионов висмута, железа и кислорода. Величины спонтанной поляризации, динамических зарядов Борна и высокочастотной диэлектрической проницаемости BiFeO_3 вычислены в рамках метода функционала плоскости (DFT) как

для объемного кристалла [3], так и для тонких пленок [4]. Теоретически и экспериментально [3, 5] исследовалось влияние гидростатического давления на фазовую диаграмму и свойства BiFeO_3 . В частности, в результате расчетов методами DFT с использованием пакета VASP в работе [3] было получено, что при давлении порядка 13 ГПа неполярная ромбическая фаза с симметрией $Pnma$ становится энергетически выгоднее сегнетоэлектрической фазы $R3c$. Однако вопрос о влиянии гидростатического давления на сегнетоэлектрическую неустойчивость в BiFeO_3 , по-видимому, не исследован, хотя важность этого вопроса продемонстрирована на ряде сегнетоэлектрических окислов со структурой перовскита [6, 7]. Самара и др. [8] показали, что сегнетоэлектрическая неустойчивость в классических сегнетоэлектриках со структурой перовскита, таких как BaTiO_3 , PbTiO_3 , KNbO_3 и др., очень чувствительна к внешнему давлению, которое понижает и даже полностью подавляет сегнетоэлектрический переход в этих соединениях. Объяснение этого явления в рамках простой модели заключалось в том, что короткодействующие силы отталкивания, стабилизирующие кубическую структуру, с уменьшением расстояния нарастают быстрее, чем дальнедействующие силы, дестабилизирующие структуру. В первопринципных расчетах [9] динамики решетки BaTiO_3 , PbTiO_3 , KNbO_3 и др. окислов со структурой перовскита также показано, что знак и величина квадрата частоты “мягкой” полярной моды очень чувствительны к малому изменению параметра решетки.

¹⁾e-mail: zvi@iph.krasn.ru

Таблица 1

Параметр ячейки (\AA), диэлектрическая проницаемость, динамические заряды (e) и упругие постоянные (ГПа) кристалла BiFeO_3 в кубической фазе

a_0	ϵ_∞	Z_{Bi}^{eff}	Z_{Fe}^{eff}	$Z_{O }^{eff}$	$Z_{O\perp}^{eff}$	C_{11}	C_{12}	C_{44}
3.96	6.892	4.644 (6.32)	5.735 (4.55)	-5.088	-2.646	238	69	69

В этой работе сообщаются результаты неэмпирического расчета частот колебаний решетки, динамических зарядов Борна, упругих постоянных и их зависимостей от внешнего гидростатического давления в кристалле BiFeO_3 . Расчет проведен в рамках неэмпирической модели ионного кристалла с учетом дипольной и квадрупольной поляризуемостей ионов. Детали расчета приведены в обзоре [10] и в ссылках там.

Обсудим сначала результаты расчета для кубической фазы. В табл.1 приведены значения равновесного параметра ячейки, диэлектрической проницаемости, динамических зарядов Борна и упругих постоянных. Там же для сравнения в скобках приведены значения динамических зарядов, вычисленные в работе [11]. Значения частот колебаний решетки для двух точек зоны Бриллюэна приведены в табл.2. Из

Таблица 2

Вычисленные частоты колебаний (см^{-1}) в центре и в граничной точке $R = \pi/a(1, 1, 1)$ зоны Бриллюэна в кубической фазе кристалла BiFeO_3 . В третьем столбце приведены значения частот, вычисленных без учета дальнедействующих диполь-дипольных взаимодействий

	$q = 0$		$q = R$	
Γ_{1u}	157i(2)	99(2)	R_{25}	247i(3)
Γ_{1u}	93	136	R_{15}	101i(3)
Γ_{2u}	109(3)	109(3)	R_{15}	273(3)
Γ_{1u}	264(2)	314(2)	R_{25}'	341(3)
Γ_{1u}	307	338	R_{12}'	507(2)
Γ_{1u}	454(2)	555(2)	R_2'	583
Γ_{1u}	585	625		

таблицы видно, что кубическая фаза BiFeO_3 неустойчива по отношению как к полярным колебаниям, так и к колебаниям типа R_{25} и R_{15} в граничной точке R . Смещения в моде R_{25} соответствуют "повороту" октаэдра FeO_6 . На рис.1 приведена зависимость частот поперечной полярной моды от приложенного гидростатического давления для BiFeO_3 . Там же приведена зависимость частоты полярной моды от давления для соединений BaTiO_3 , PbTiO_3 и BiAlO_3 . На

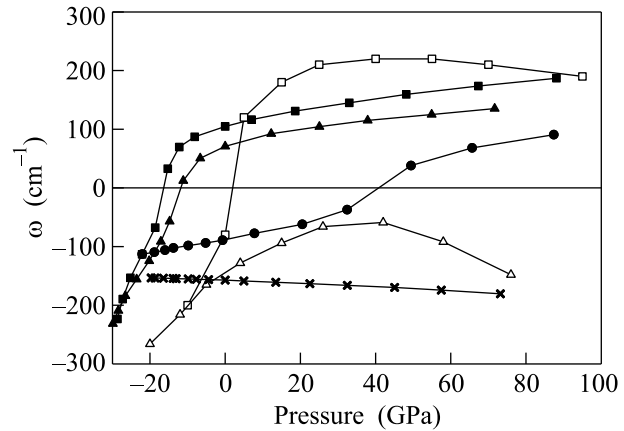


Рис.1. Зависимость частоты сегнетоэлектрической моды (мнимые частоты показаны отрицательными значениями) от гидростатического давления кубической фазы исследуемых кристаллов: квадраты — BaTiO_3 (светлые символы — расчет [7]), треугольники — PbTiO_3 (светлые символы — расчет [6]), черные кружки — BiAlO_3 , кресты — BiFeO_3

этом же рисунке для сравнения приведена эта зависимость для соединений BaTiO_3 и PbTiO_3 , вычисленная методом DFT в работах [6, 7]. Видно, что в поведении частоты мягкой полярной моды под давлением в BiFeO_3 и в BaTiO_3 , PbTiO_3 есть принципиальное различие. В последних двух соединениях при малых значениях приложенного давления сегнетоэлектрическая неустойчивость очень чувствительна к давлению (соответственно, к величине параметра решетки). Этот результат качественно согласуется с результатами расчетов методом DFT, как это видно из рис.1. Однако следует отметить, что в данном расчете для BaTiO_3 и PbTiO_3 мы не получили смягчения частоты полярной моды при высоких положительных значениях приложенного давления, как это было получено в работах [6, 7]. В кристалле BiFeO_3 частота неустойчивой полярной моды практически не зависит от приложенного давления вплоть до достаточно высоких значений. В BiAlO_3 сегнетоэлектрическая неустойчивость исчезает при значении давления ≈ 40 ГПа, но зависимость частоты

ты мягкой полярной моды от давления менее резкая, чем в BaTiO_3 и PbTiO_3 .

К настоящему времени, по-видимому, наиболее признанным механизмом сегнетоэлектрической неустойчивости в окислах со структурой перовскита является диполь-дипольный механизм, в котором дальнедействующие диполь-дипольные взаимодействия дестабилизируют кубическую структуру [12]. Действительно, если выключить вклады кулоновских диполь-дипольных взаимодействий между подрешетками Браве в динамической матрице, то все полярные моды становятся жесткими [13]. В случае BiFeO_3 это показано в третьем столбце табл.2, где приведены значения частот колебаний при $q = 0$ без учета дальнедействующих диполь-дипольных взаимодействий. Как это обсуждалось в работе [13], сегнетоэлектрическая неустойчивость в окислах со структурой перовскита определяется тонким балансом всех взаимодействий, зависящих от химического состава и расстояний между ионами. В частности, в работе [13] было показано, что вклад короткодействующего взаимодействия дипольной электронной плотности иона кислорода со сферически распределенной электронной плотностью иона в центре октаэдра в динамическую матрицу стабилизирует кубическую структуру. Величина этого взаимодействия зависит как от заряда катиона в центре октаэдра, так и от параметра кубической ячейки. Если оценивать стабильность кубической структуры по величине короткодействующего диполь-зарядового взаимодействия, то соединения BaTiO_3 и PbTiO_3 более стабильны, чем BiFeO_3 и BiAlO_3 . На самом деле стабильность кубической структуры по отношению к полярным колебаниям определяется тонким балансом между всеми вкладками в динамическую матрицу, как это обсуждается в [13]. В первом порядке теории возмущений квадрат частоты низкоэнергетической полярной моды может быть записан как $\omega_{TO}^2 \approx -C_0/C_1$, где C_0 и C_1 – достаточно громоздкие комбинации элементов динамической матрицы [13]. На рис.2 показана зависимость величины C_0 для соединений BiFeO_3 , BiAlO_3 , BaTiO_3 и PbTiO_3 от давления, из которого видно, что сегнетоэлектрическая неустойчивость определяется знаком C_0 . Известно, что для кристаллов со структурой перовскита конкуренция дальнедействующих и короткодействующих взаимодействий также играет важную роль в величинах динамических зарядов Борна. Вычисленная зависимость величин Z_i^{eff} для BiFeO_3 от давления показана на рис.3. Видно, что с увеличением давления величина динамического заряда кислорода $Z_{O\parallel}^{\text{eff}}$ увеличивается, а величина $Z_{O\perp}^{\text{eff}}$ уменьшается. В соединениях

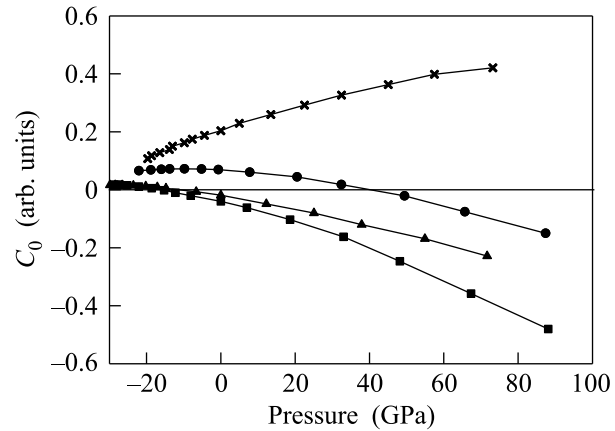


Рис.2. Зависимость величины C_0 от гидростатического давления кубической фазы исследуемых соединений: квадраты – BaTiO_3 , треугольники – PbTiO_3 , черные кружки – BiAlO_3 , кресты – BiFeO_3

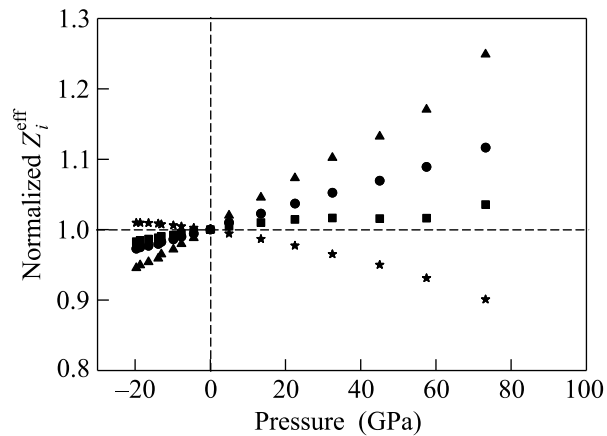


Рис.3. Зависимость нормированных динамических зарядов Борна $[Z_i^{\text{eff}}(P)/Z_i^{\text{eff}}(0)]$ атомов кристалла BiFeO_3 в кубической фазе: круги – $Z_{\text{Bi}}^{\text{eff}}$, квадраты – $Z_{\text{Fe}}^{\text{eff}}$, треугольники – $Z_{\text{O}\parallel}^{\text{eff}}$, звезды – $Z_{\text{O}\perp}^{\text{eff}}$

BaTiO_3 и PbTiO_3 ситуация обратная, как следует из наших расчетов и из расчетов работ [6, 7]. Таким образом, нечувствительность сегнетоэлектрической неустойчивости к воздействию давления в BiFeO_3 согласуется с “аномальным” по сравнению с классическими сегнетоэлектриками поведением динамических зарядов Борна под давлением.

Как уже отмечалось, кубическая фаза BiFeO_3 , по-видимому, не реализуется и кристалл выше 1100 К принадлежит к ромбоэдрической симметрии с пространственной группой $R\bar{3}c$ ($z = 2$, z – число молекул в элементарной ячейке). Эта структура является искаженной формой структуры перовскита, и искажения связаны с конденсацией моды R_{25} граничной точки зоны Бриллюэна $R = \pi/a(1, 1, 1)$ (a – пара-

метр ячейки кубической фазы). В этой моде смещаются только ионы кислорода, и эти смещения соответствуют “повороту” октаэдра FeO_6 вокруг пространственной диагонали куба. Здесь были вычислены величины смещений кислорода в ромбоэдрической фазе из минимума полной энергии кристалла и получены следующие значения: $U = \sqrt{2}(-v_{1x}^{\text{O}} = -v_{1y}^{\text{O}} = -v_{2x}^{\text{O}} = v_{2z}^{\text{O}} = v_{3y}^{\text{O}} = v_{3z}^{\text{O}}) = 0.4483 \text{ \AA}$. К сожалению, в литературе нами не были найдены экспериментальные значения смещений ионов кислорода в фазе $R\bar{3}c$, и здесь мы приводим величину этого смещения $U = 0.4835 \text{ \AA}$, вычисленную в работе [3]. Вычисленные значения частот колебаний решетки при $q = 0$ в фазе $R\bar{3}c$ представлены в табл.3.

Таблица 3

Вычисленные частоты колебаний (см^{-1}) в центре зоны Бриллюэна в ромбоэдрической фазе ($R\bar{3}c$) кристалла BiFeO_3

A_{1g}	A_{2g}	E_g	A_{1u}
198	65i 270 552	117i 88 276 437	254 314
	A_{2u}	E_u	
	90i 273 385	60i 161 262 312 395	

Сегнетоэлектрическая неустойчивость в фазе $R\bar{3}c$ сохраняется, и с конденсацией моды A_{2u} связан наблюдаемый экспериментально сегнетоэлектрический переход $R\bar{3}c \rightarrow R3c$. Трехкратно вырожденная мода Γ_{1u} кубической фазы в фазе $R\bar{3}c$ расщепляется на двукратно вырожденную моду E_u и невырожденную моду A_{2u} , как видно из табл.3. Зависимость частоты от давления для мод E_u и A_{2u} показана на рис.4, из которого видно, что частота неустойчивой полярной моды A_{2u} , в собственном векторе которой ионы висмута, железа и кислорода смещаются вдоль оси третьего порядка фазы $R\bar{3}c$, слабо зависит от внешнего давления, а сегнетоэлектрическая неустойчивость, связанная с модой E_u , в собственных векторах которой ионы смещаются в плоскости, перпендикулярной оси третьего порядка, исчезает при величине давления ≈ 20 ГПа. Также на рис.4 приведены вычисленные здесь зависимости частот мягких сегнетоэлектрических мод B_{1u} , B_{2u} и B_{3u} от давления для BiFeO_3 в ромбической фазе с симметрией $Pnma$ ($z = 4$). Эта фаза обнаружена экспериментально [5] и предсказана теоретически в работе [3]. Для вычисления частот колебаний в этой фазе были взяты параметры ячейки и координаты атомов из работы [3]. Видно, что в этой фазе сегнетоэлектрическая неустойчивость сохраняется, и частоты неустойчивых невырожденных полярных мод также слабо изменя-

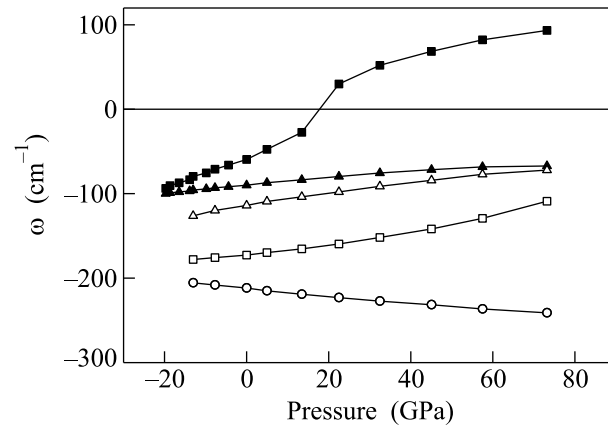


Рис.4. Зависимость частот сегнетоэлектрических мод (мнимые частоты показаны отрицательными значениями) от гидростатического давления кристалла BiFeO_3 в ромбоэдрической фазе (черные символы): квадраты – мода E_u , треугольники – мода A_{2u} ; и в ромбической фазе (светлые символы): квадраты – мода B_{1u} , треугольники – мода B_{2u} , круги – мода B_{3u}

ются с давлением. Этот результат противоречит выводам работы [5], где было предположено, что сегнетоэлектрическая неустойчивость при давлении выше 10 ГПа подавляется. Более тщательная экспериментальная проверка существования сегнетоэлектрического фазового перехода в ромбической фазе была бы желательна.

Таким образом, в результате неэмпирического расчета зависимости частот колебаний решетки от гидростатического давления в кристалле BiFeO_3 получено, что сегнетоэлектрическая неустойчивость в этом кристалле в кубической, ромбоэдрической и ромбической фазах слабо зависит от приложенного давления, в отличие от “классических” сегнетоэлектриков со структурой перовскита.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований (# 06-02-16091) и грантом Президента РФ “Ведущие научные школы” (# НШ-1011.2008.2).

1. Y. V. Venetsev and V. V. Gagulin, Inorg. Mater. **31**, 797 (1995).
2. F. Kubel and H. Schmid, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. **46**, 698 (1990).
3. P. Ravindran, R. Vidya, A. Kjekshus et al., Phys. Rev. B **74**, 224412 (2006).
4. J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng et al., Science **299**, 1719 (2003).
5. A. Pashkin, K. Rabia, S. Frank et al., cond-mat/0712.0736v1.

6. I. A. Kornev and L. Bellaiche, *Phase Trans.* **80**, 385 (2007).
7. E. Bousquet and P. Ghosez, *Phys. Rev. B* **74**, 180101(R) (2006).
8. G. A. Samara, T. Sakudo, and K. Yoshimitsu, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1767 (1975).
9. R. Cohen, *Nature (London)* **358**, 136 (1992).
10. Е. Г. Максимов, В. И. Зиненко, Н. Г. Замкова, УФН **174**, 1145 (2004).
11. J. B. Neaton, C. Ederer, U. V. Waghmare et al., *Phys. Rev. B* **71**, 014113 (2005).
12. О. Е. Квятковский, ФТТ **27**, 2673 (1985); О. Е. Квятковский, *Ferroelectrics* **153**, 201 (1994); О. Е. Квятковский, *Изв. АН, сер. физ.* **64**, 1060 (2000).
13. В. И. Зиненко, Н. Г. Замкова, Е. Г. Максимов и др., *ЖЭТФ* **132**, 702 (2007).