

# Динамика решетки $\text{BiFeO}_3$ : нетипичное поведение сегнетоэлектрической неустойчивости под гидростатическим давлением

В. И. Зиненко<sup>1)</sup>, 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  $\text{BiFeO}_3$ , 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  $\text{BiAlO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{PbTiO}_3$ .

PACS: 63.20.Dj, 64.60.–i, 64.70.Kb

Перовскит  $\text{BiFeO}_3$  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.

$\text{BiFeO}_3$  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  $\text{FeO}_6$  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  $\text{BiFeO}_3$  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  $\text{BiFeO}_3$ . 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  $\text{BiFeO}_3$ , 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  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$  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  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$  и др. окислов со структурой перовскита также показано, что знак и величина квадрата частоты “мягкой” полярной моды очень чувствительны к малому изменению параметра решетки.

<sup>1)</sup>e-mail: zvi@iph.krasn.ru

Таблица 1

Параметр ячейки ( $\text{\AA}$ ), диэлектрическая проницаемость, динамические заряды ( $e$ ) и упругие постоянные (ГПа) кристалла  $\text{BiFeO}_3$  в кубической фазе

$a_0$	$\epsilon_\infty$	$Z_{Bi}^{eff}$	$Z_{Fe}^{eff}$	$Z_{O  }^{eff}$	$Z_{O\perp}^{eff}$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$
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  $\text{BiFeO}_3$ . 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 ( $\text{см}^{-1}$ ) в центре и в граничной точке  $R = \pi/a(1, 1, 1)$  зоны Бриллюэна в кубической фазе кристалла  $\text{BiFeO}_3$ . В третьем столбце приведены значения частот, вычисленных без учета дальнедействующих диполь-дипольных взаимодействий

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

таблицы видно, что кубическая фаза  $\text{BiFeO}_3$  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  $\text{FeO}_6$ . На рис.1 приведена зависимость частот поперечной полярной моды от приложенного гидростатического давления для  $\text{BiFeO}_3$ . Там же приведена зависимость частоты полярной моды от давления для соединений  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  и  $\text{BiAlO}_3$ . На

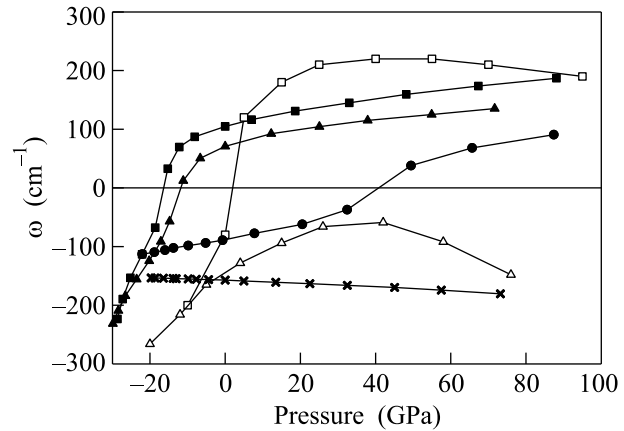


Рис.1. Зависимость частоты сегнетоэлектрической моды (мнимые частоты показаны отрицательными значениями) от гидростатического давления кубической фазы исследуемых кристаллов: квадраты –  $\text{BaTiO}_3$  (светлые символы – расчет [7]), треугольники –  $\text{PbTiO}_3$  (светлые символы – расчет [6]), черные кружки –  $\text{BiAlO}_3$ , кресты –  $\text{BiFeO}_3$

этом же рисунке для сравнения приведена эта зависимость для соединений  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{PbTiO}_3$ , вычисленная методом DFT в работах [6, 7]. Видно, что в поведении частоты мягкой полярной моды под давлением в  $\text{BiFeO}_3$  и в  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  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  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{PbTiO}_3$  мы не получили смягчения частоты полярной моды при высоких положительных значениях приложенного давления, как это было получено в работах [6, 7]. В кристалле  $\text{BiFeO}_3$  частота неустойчивой полярной моды практически не зависит от приложенного давления вплоть до достаточно высоких значений. В  $\text{BiAlO}_3$  сегнетоэлектрическая неустойчивость исчезает при значении давления  $\approx 40$  ГПа, но зависимость частоты

ты мягкой полярной моды от давления менее резкая, чем в  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{PbTiO}_3$ .

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  $\text{BiFeO}_3$  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  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{PbTiO}_3$  более стабильны, чем  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{BiAlO}_3$ . 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  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{BiAlO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{PbTiO}_3$  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  $Z_i^{\text{eff}}$  для  $\text{BiFeO}_3$  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

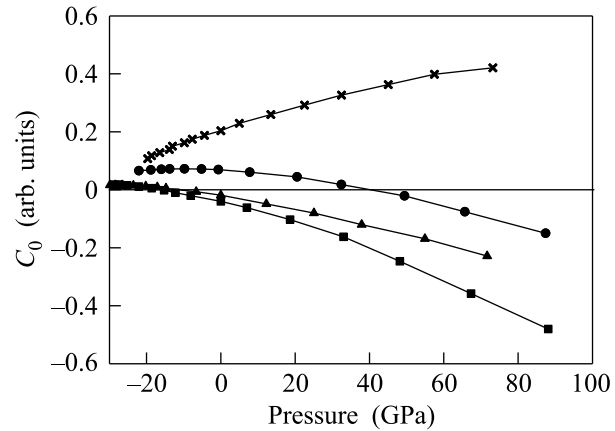


Рис.2. Зависимость величины  $C_0$  от гидростатического давления кубической фазы исследуемых соединений: квадраты –  $\text{BaTiO}_3$ , треугольники –  $\text{PbTiO}_3$ , черные кружки –  $\text{BiAlO}_3$ , кресты –  $\text{BiFeO}_3$

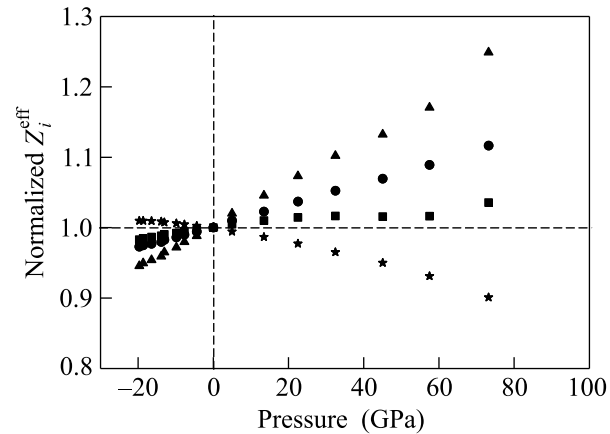


Рис.3. Зависимость нормированных динамических зарядов Борна  $[Z_i^{\text{eff}}(P)/Z_i^{\text{eff}}(0)]$  атомов кристалла  $\text{BiFeO}_3$  в кубической фазе: круги –  $Z_{\text{Bi}}^{\text{eff}}$ , квадраты –  $Z_{\text{Fe}}^{\text{eff}}$ , треугольники –  $Z_{\text{O}\parallel}^{\text{eff}}$ , звезды –  $Z_{\text{O}\perp}^{\text{eff}}$

$\text{BaTiO}_3$  и  $\text{PbTiO}_3$  ситуация обратная, как следует из наших расчетов и из расчетов работ [6, 7]. Таким образом, нечувствительность сегнетоэлектрической неустойчивости к воздействию давления в  $\text{BiFeO}_3$  согласуется с “аномальным” по сравнению с классическими сегнетоэлектриками поведением динамических зарядов Борна под давлением.

Как уже отмечалось, кубическая фаза  $\text{BiFeO}_3$ , 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  $\text{FeO}_6$  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 ( $\text{см}^{-1}$ ) в центре зоны Бриллюэна в ромбоэдрической фазе ( $R\bar{3}c$ ) кристалла  $\text{BiFeO}_3$

$A_{1g}$	$A_{2g}$	$E_g$	$A_{1u}$
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  $\Gamma_{1u}$  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  $\approx 20$  ГПа. Также на рис.4 приведены вычисленные здесь зависимости частот мягких сегнетоэлектрических мод  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$  и  $B_{3u}$  от давления для  $\text{BiFeO}_3$  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-

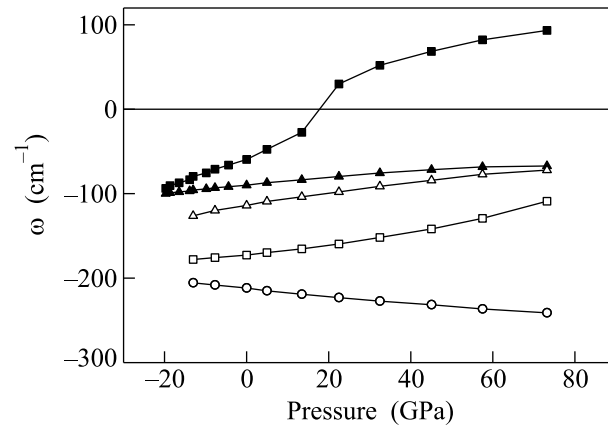


Рис.4. Зависимость частот сегнетоэлектрических мод (мнимые частоты показаны отрицательными значениями) от гидростатического давления кристалла  $\text{BiFeO}_3$  в ромбоэдрической фазе (черные символы): квадраты – мода  $E_u$ , треугольники – мода  $A_{2u}$ ; и в ромбической фазе (светлые символы): квадраты – 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  $\text{BiFeO}_3$  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).