

# Динамика решетки $\text{BiFeO}_3$ под гидростатическим давлением

© В.И. Зиненко, М.С. Павловский

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,  
Красноярск, Россия

E-mail: zvi@iph.krasn.ru

В рамках неэмпирической модели ионного кристалла с учетом дипольной и квадрупольной поляризуемостей ионов вычислены значения частот колебаний кристаллической решетки  $\text{BiFeO}_3$  в кубической фазе ( $R\bar{3}m$ ) и ромбоэдрической парафазе ( $R3c$ ). В сегнетоэлектрической фазе с симметрией  $R3c$  вычисленное значение спонтанной поляризации  $136 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$  хорошо согласуется с экспериментальными данными. Рассчитаны зависимости от давления объема элементарной ячейки, модулей упругости и частот колебаний. Получено, что частота неустойчивой сегнетоэлектрической моды как в кубической ( $R\bar{3}m$ ), так и в ромбоэдрической ( $R3c$ ) фазе практически не зависит от приложенного давления в отличие от классических сегнетоэлектриков со структурой перовскита, где сегнетоэлектрическая неустойчивость очень чувствительна к изменению давления.

Работа поддержана грантом РФФИ № 06-02-016091 и грантом Президента РФ „Ведущие научные школы“ НШ-1011.2008.2.

PACS: 63.20.-e, 62.50.-p

В последнее время большое внимание уделяется изучению мультиферроиков — соединений с существованием магнитного, сегнетоэлектрического и (или) сегнетоэластического порядка. К таким соединениям относится феррит висмута  $\text{BiFeO}_3$ , имеющий перовскитоподобную структуру.

Как известно из экспериментальных данных, для  $\text{BiFeO}_3$  температура сегнетоэлектрического фазового перехода  $T_c$  составляет около 1100 К, а антиферромагнитного фазового перехода  $T_N$  — около 640 К [1]. Выше  $T_c$  кристалл принадлежит к ромбоэдрической сингонии с пространственной группой симметрии  $R3c$ , где его структура является искаженной формой идеальной структуры перовскита, и искажения связаны с „поворотом“ октаэдра  $\text{FeO}_6$  вокруг пространственной диагонали кубической перовскитной ячейки. В сегнетоэлектрической фазе с симметрией  $R3c$  возникают дополнительные

искажения, связанные со смещениями ионов висмута, железа и кислорода.

В настоящей работе приводятся результаты неэмпирических расчетов частот колебаний кристаллической решетки, динамических зарядов Борна, упругих постоянных и их зависимостей от внешнего гидростатического давления для кристалла феррита висмута. Расчет проведен в рамках модели ионного кристалла с учетом дипольной и квадрупольной поляризуемостей ионов. Подробное описание метода расчета приведено в обзоре [2].

Для кубической фазы кристалла  $\text{BiFeO}_3$  вычислены равновесный параметр решетки, динамические заряды атомов, диэлектрическая проницаемость и модули упругости (табл. 1), а также полный фоновый спектр (рис. 1). Наличие мнимых мод по всей зоне Бриллюэна и их большие абсолютные величины свидетельствуют о сильной нестабильности кубической фазы исследуемого

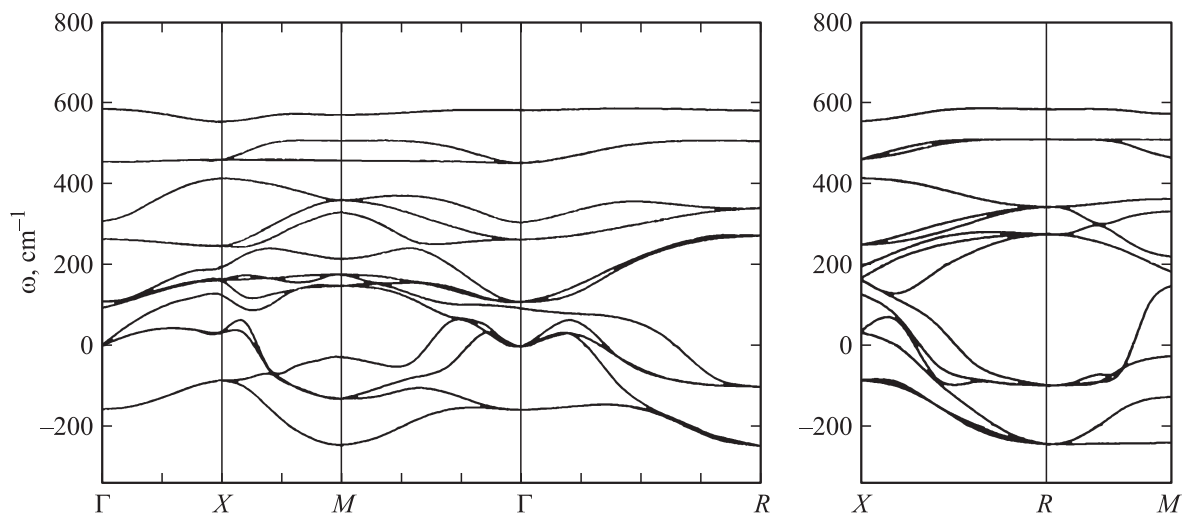


Рис. 1. Фононный спектр кристалла  $\text{BiFeO}_3$  в кубической фазе, мнимые частоты представлены отрицательными значениями.

**Таблица 1.** Динамические заряды атомов и модули упругости кристалла  $\text{BiFeO}_3$  в кубической фазе (параметр решетки  $a_0 = 3.96 \text{ \AA}$ , диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_\infty = 6.892$ )

Атом	$Z_{\text{din}}$
Bi	4.644
Fe	5.735
$\text{O}_{\parallel}$	-5.088
$\text{O}_{\perp}$	-2.646
Модули упругости, GPa	
$C_{11}$	249.9
$C_{12}$	71.0
$C_{44}$	71.9

**Таблица 2.** Компонента  $x$  собственного вектора нестабильной трехкратной сегнетоэлектрической моды  $\Gamma_{1u}$  ( $y = z = 0$ )

Атом	$x$
Bi	0.7565
Fe	0.1537
$\text{O}_{\parallel}$	-0.0114
$\text{O}_{\perp}$	-0.4494

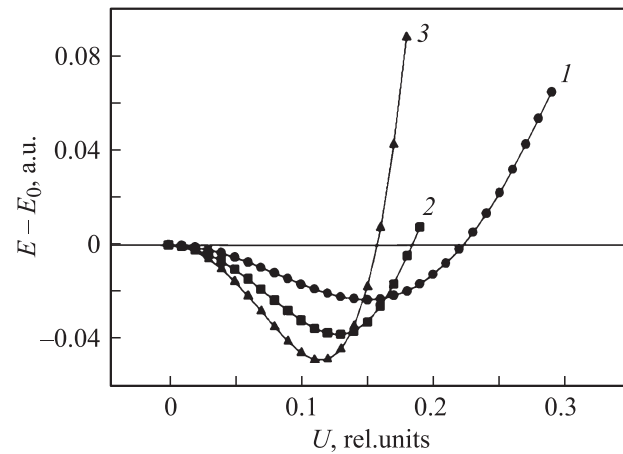
**Таблица 3.** Параметры решетки и относительные координаты атомов кристалла  $\text{BiFeO}_3$  в ромбоэдрической фазе с пространственной группой симметрии  $R3c$

	Расчет	
	Наст. раб.	[3]
$a_0, \text{ \AA}$	5.60	5.513
$\alpha, ^\circ$	60	61.432
	Bi: $2b[x, x, x]$	
$x$	1/4	1/4
	Fe: $2a[x, x, x]$	
$x$	0	0
	O: $6b[x, y, z]$	
$x$	-0.330	0.3358
$y$	-0.170	0.1641
$z$	1/4	1/4

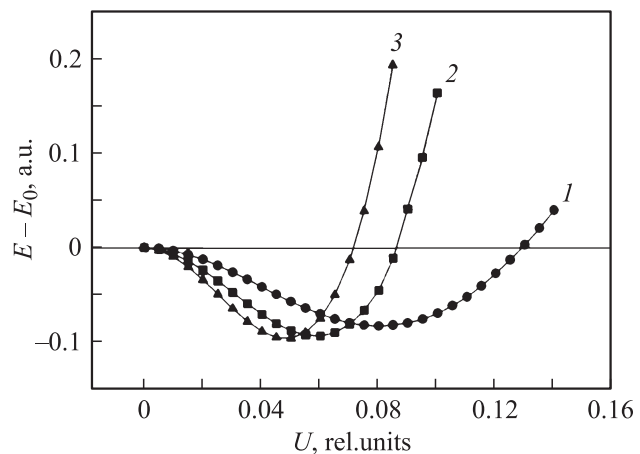
соединения. Нестабильная трехкратно вырожденная мода  $\Gamma_{1u}$  в центре зоны Бриллюэна с частотой  $157i \text{ cm}^{-1}$  является полярной сегнетоэлектрической модой. Собственный вектор одной компоненты этой моды приведен в табл. 2. На рис. 2 представлен график вычисленной зависимости изменения полной энергии кристалла от амплитуды смещения атомов по собственным векторам нестабильной полярной моды вдоль направлений кристалла [100], [110], [111]. Как видно из этого графика, энергетически наиболее выгодным является

искажение исходной кубической ячейки, связанное со смещением атомов по собственному вектору вдоль направления [111]. Вычисленное значение спонтанной поляризации для такой искаженной структуры составило  $109.54 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Однако наиболее нестабильной модой в кубической фазе  $\text{BiFeO}_3$  является трехкратно вырожденная мода  $R_{25}$  граничной точки  $R$  зоны Бриллюэна, равная  $247i \text{ cm}^{-1}$ . Собственный вектор этой моды соответствует „повороту“ октаэдра  $\text{FeO}_6$ . На рис. 3 приведена зависимость изменения полной энергии кристалла от одной, двух и трех компонент однородных смещений в локальной моде  $R_{25}$ , соответствующих „поворотам“ кислородного октаэдра вокруг осей куба [100], [110], [111]. Как видно из этого графика, наиболее выгодным является „поворот“ вокруг оси куба [111]. Искривление решетки с помощью „поворота“ кислородного октаэдра вокруг



**Рис. 2.** Зависимость изменения полной энергии кристалла от амплитуды смещения атомов по собственным векторам нестабильной полярной моды вдоль различных направлений кристалла 1 — [100], 2 — [110], 3 — [111].



**Рис. 3.** Зависимость изменения полной энергии кристалла от одной (1), двух (2) и трех (3) компонент однородных смещений в локальной моде  $R_{25}$ .

**Таблица 4.** Частота колебаний кристаллической решетки кристалла  $\text{BiFeO}_3$  в ромбоэдрической фазе с пространственной группой симметрии  $R3c$

Мода	Частота, $\text{cm}^{-1}$
$A_{1g}$	198
$A_{2g}$	65j
	270
	552
$E_g$	117i
	88
	276
	437
$A_{1u}$	254
	314
$A_{2u}$	90i
	273
	385
$E_u$	60i
	161
	262
	312
	395

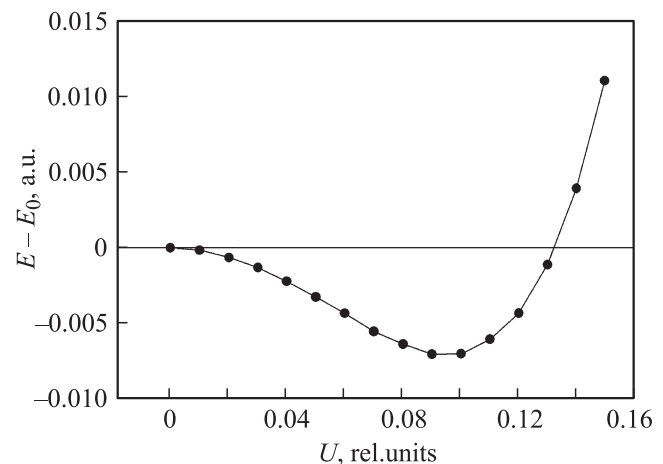
**Таблица 5.** Параметры решетки и относительные координаты атомов кристалла  $\text{BiFeO}_3$  в полярной ромбоэдрической фазе с пространственной группой симметрии  $R3c$

	Расчет (наст. раб.)	Эксперимент [1]	Расчет [2]
$a_0, \text{Å}$	5.60	5.63	5.697
$\alpha, ^\circ$	60	59.35	59.235
$\text{Bi}: 2b[x, x, x]$			
$x$	0	0	0
$\text{Fe}: 2a[x, x, x]$			
$x$	0.227	0.221	0.2232
$\text{O}: 6b[x, y, z]$			
$x$	0.546	0.538	0.5342
$y$	0.951	0.933	0.9357
$z$	0.386	0.395	0.3865

оси  $[111]$  куба со смещениями атомов, соответствующими минимуму энергии, позволило получить ромбоэдрическую фазу с пространственной группой симметрии  $R3c$ . Относительные координаты атомов приведены в табл. 3, там же приведены координаты атомов, вычисленные в работе других авторов [3]. Дальнейший расчет динамики решетки кристалла  $\text{BiFeO}_3$  в этой фазе показал наличие нестабильных полярных сегнетоэлектрических мод  $A_{2u}$  и двукратной  $E_u$  (табл. 4), на которые расщепилась нестабильная трехкратная мода  $\Gamma_{1u}$  исходной кубической фазы. Собственный вектор моды  $A_{2u}$

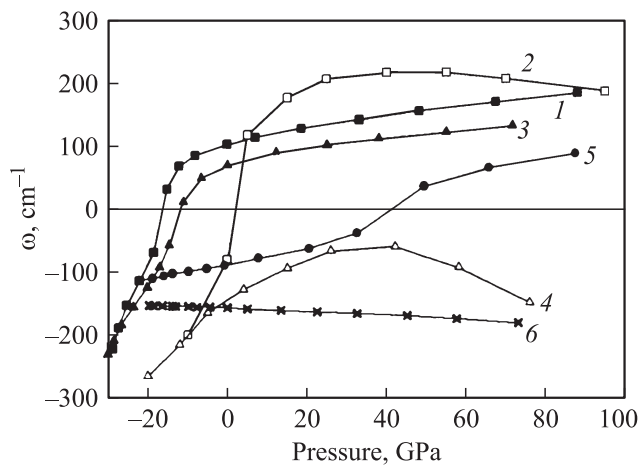
соответствует смещениям атомов параллельно оси третьего порядка ромбоэдрической ячейки, атомы висмута и железа двигаются в одном направлении, а атомы кислорода — в противоположном. В полярной моде  $E_u$  атомы движутся аналогичным образом в плоскости, перпендикулярной оси третьего порядка. Вычисленная зависимость полной энергии кристалла от амплитуды смещения атомов по собственному вектору нестабильной сегнетоэлектрической моды  $A_{2u}$  приведена на рис. 4. Таким образом, чтобы получить низкотемпературную сегнетоэлектрическую ромбоэдрическую фазу с пространственной группой симметрии  $R3c$ , решетка была искажена путем смещения атомов по собственному вектору моды  $A_{2u}$  на величину, соответствующую минимуму полной энергии. Полученные относительные координаты атомов для этой фазы приведены в табл. 5, там же для сравнения представлены экспериментальные данные [4], а также результаты расчета других авторов [3]. Как видно, характер искажения и его величина находятся в удовлетворительном согласии с экспериментом. Последующий расчет динамики решетки кристалла  $\text{BiFeO}_3$  в этой фазе показал отсутствие мнимых мод во всей зоне Бриллюэна, что свидетельствует о стабильности данной фазы. Для исследуемого соединения в  $R3c$  фазе была вычислена величина спонтанной поляризации, которая составила  $136.42 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ , в то время как расчет других авторов [5] показал спонтанную поляризацию, равную  $101.2 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ , а по экспериментальным данным для поликристаллической пленки толщиной 300 nm [6], величина спонтанной поляризации составила  $158 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Как уже было показано нами в работе [7], сегнетоэлектрическая нестабильность в кубической фазе феррита висмута практически не зависит от приложенного гидростатического давления (рис. 5). В той же работе было показано, что ромбоэдрическая высокотемпературная фаза с пространственной группой симметрии  $R3c$  содержит сегнетоэлектрическую нестабильную моду  $A_{2u}$ ,

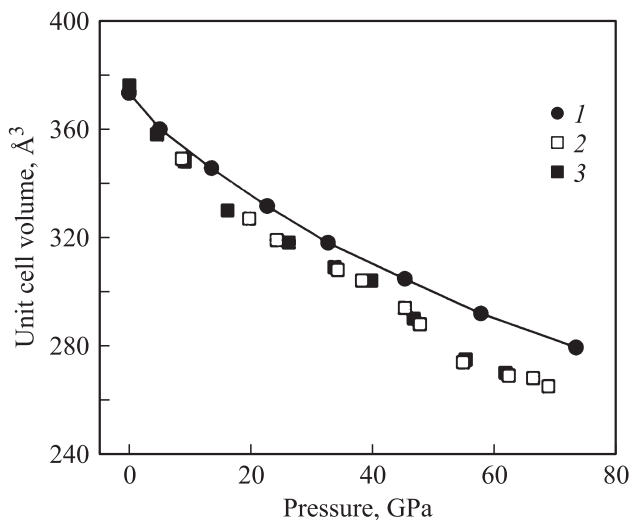


**Рис. 4.** Зависимость полной энергии кристалла от амплитуды смещения атомов по собственному вектору нестабильной сегнетоэлектрической моды  $A_{2u}$ .

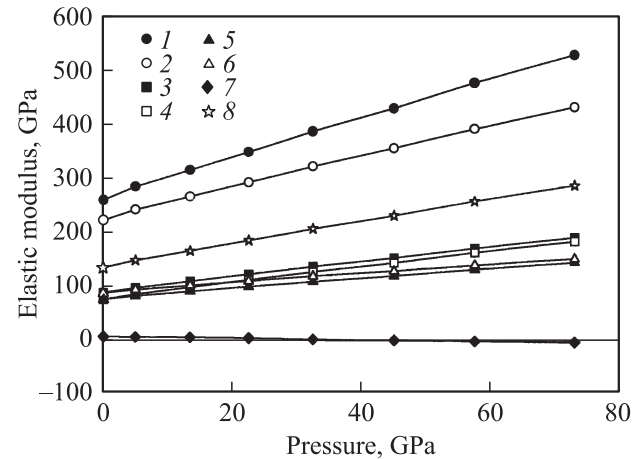
также практически не зависящую от величины приложенного давления, а в ромбической фазе с группой симметрии  $Pnma$ , теоретически предсказанной в работе [3], существуют слабо зависящие от приложенного давления мнимые полярные моды  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$  и  $B_{3u}$ , сохраняющие большие абсолютные величины вплоть до давлений порядка 80 ГПа (рис. 5). Для кристалла  $\text{BiFeO}_3$  в низкотемпературной полярной фазе с пространственной группой симметрии  $R3c$  была вычислена зависимость объема элементарной ячейки от величины приложенного давления (рис. 6, здесь же приведены экспериментальные данные работы [10]). Также была рассчитана зависимость модулей упругости и модуля всестороннего



**Рис. 5.** Зависимость частоты сегнетоэлектрической моды (мнимые частоты представлены отрицательными значениями) от гидростатического давления кубической фазы кристаллов. 1 —  $\text{BaTiO}_3$  (2 — расчет [8]), 3 —  $\text{PbTiO}_3$  (4 — расчет [9]), 5 —  $\text{BiAlO}_3$ , 6 —  $\text{BiFeO}_3$ .



**Рис. 6.** Зависимость от давления объема элементарной ячейки полярной ромбоэдрической фазы  $\text{BiFeO}_3$ . 1 — наш расчет, 2 — эксперимент [10] (повышение давления), 3 — эксперимента [10] (снижение давления).



**Рис. 7.** Зависимость модулей упругости и модуля всестороннего сжатия от давления для кристалла  $\text{BiFeO}_3$  в полярной ромбоэдрической фазе ( $R3c$ ). 1 —  $C_{11}$ , 2 —  $C_{33}$ , 3 —  $C_{12}$ , 4 —  $C_{13}$ , 5 —  $C_{44}$ , 6 —  $C_{66}$ , 7 —  $C_{14}$ , 8 — модуль всестороннего сжатия.

сжатия от гидростатического давления для полярной фазы исследуемого соединения (рис. 7). По имеющимся экспериментальным данным [10] величина модуля всестороннего сжатия составила  $75.5 \pm 15.5$  ГПа в области давлений 0–40 ГПа и  $292 \pm 9$  ГПа в области давлений 54–70 ГПа, а в настоящем расчете были получены значения 133 ГПа при нулевом давлении и 286 ГПа при давлении 73 ГПа. Как видно, полученные результаты для сегнетоэлектрической фазы кристалла феррита висмута находятся в удовлетворительном согласии с имеющимися экспериментальными данными.

В настоящей работе в рамках неэмпирического расчета вычислены частоты колебаний кристалла феррита висмута в кубической и ромбоэдрической фазах. Получено, что кубическая фаза данного соединения неустойчива по отношению к модам колебаний решетки, занимающим все фазовое пространство в зоне Бриллюэна. В результате расчета частот колебаний для ромбоэдрической парафазы с пространственной группой симметрии  $R3c$  установлено, что в данной фазе присутствуют устойчивые сегнетоэлектрические моды. Получены координаты атомов стабильной сегнетоэлектрической фазы с пространственной группой симметрии  $R3c$ . Вычисленные параметры элементарной ячейки, координаты ионов, величина спонтанной поляризации, зависимости модуля всестороннего сжатия и объема элементарной ячейки от приложенного давления в сегнетоэлектрической ромбоэдрической фазе  $\text{BiFeO}_3$  находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными. Таким образом, можно сказать, что используемая в настоящей работе неэмпирическая модель ионного кристалла, учитывающая дипольную и квадрупольную поляризуемость ионов, достаточно корректно описывают структурные свойства и динамику решетки кристалла  $\text{BiFeO}_3$ .

## Список литературы

- [1] Г.А. Смоленский, В. Юдин, Е. Шер. ЖЭТФ **43**, 877 (1962).
- [2] Е.Г. Максимов, В.И. Зиненко, Н.Г. Замкова. УФН **174**, 11, 1145 (2004).
- [3] P. Ravindran, R. Vidya, A. Kjekshus, H. Fjellvag, O. Eriksson. Phys. Rev. B **74**, 224 412 (2006).
- [4] F. Kubel, H. Schmid. Acta Cryst. B: Struct. Sci. **46**, 698 (1990).
- [5] J.B. Neaton, C. Ederer, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, K.M. Rabe. Phys. Rev. B **71**, 014 113 (2005).
- [6] K.Y. Yun, D. Ricinschi, M. Okuyama. Jpn. J. Appl. Phys. (Pt 2) **43**, L 647 (2004).
- [7] В.И. Зиненко, М.С. Павловский. Письма в ЖЭТФ **87**, 338 (2008).
- [8] E. Bousquet, P. Ghosez. Phys. Rev. B **74**, 180 101(R) (2006).
- [9] I.A. Kornev, L. Bellaiche. Phase. Trans. **80**, 385 (2007).
- [10] А.Г. Гаврилюк, В.В. Стружкин, И.С. Любутин, И.А. Троян. Письма в ЖЭТФ **86**, 226 (2007).