

УДК 537.312: 538.245

*А.Ф. Ревинский, В.В. Тригук, И.И. Макоед***О СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ
ФЕРРИТА ВИСМУТА**

В рамках теории функционала плотности выполнены *ab-initio* расчеты частот нормальных колебаний феррита висмута для кубической фазы. На основе анализа зависимости полученных частот от внешнего давления сделано предположение о механизме сегнетоэлектрической неустойчивости BiFeO_3 .

Введение

Феррит висмута BiFeO_3 благодаря наличию в нём сосуществования упорядоченных антиферромагнитной ($T_N = 640$ К) и сегнетоэлектрической ($T_C = 1100$ К) фаз [1; 2] является перспективным материалом современной электроники. В последнее время после открытия гигантского магнитоэлектрического эффекта в тонких пленках BiFeO_3 он привлекает особое внимание исследователей [3]. Процессы, связанные с возникновением, распространением и поглощением электромагнитного излучения в мультиферроиках, представляют большой научный и практический интерес в связи с возможным их использованием в качестве сред, пригодных для записи, хранения и переработки информации. Это означает, что при помощи магнитного поля можно задавать поляризацию сегнетоэлектрического домена, а при помощи электрического поля можно регулировать намагниченность домена, несущего бит информации.

Теоретическому исследованию физических свойств BiFeO_3 посвящено большое количество работ, обзор которых представлен в источниках [4; 5]. К настоящему времени нет единого подхода по вопросу физической природы сосуществования антиферромагнитной и сегнетоэлектрической фаз в BiFeO_3 . Остается открытым вопрос и о физических причинах фазового перехода «сегнетоэлектрик — параэлектрик» при $T_C = 1100$ К.

Согласно теории Гинзбурга [6], фазовый переход «сегнетоэлектрик — параэлектрик» обусловлен т.н. конденсацией «мягкой моды» колебаний кристаллической решетки. А именно, при стремлении температуры к точке Кюри частота указанной «мягкой моды» стремится к нулю. Конденсация этой моды приводит к малым искажениям решетки, а следовательно, к структурному фазовому переходу.

Результаты измерения спектров комбинационного рассеяния (КР) для BiFeO_3 [7] свидетельствуют, что в точке фазового перехода T_C BiFeO_3 ведет себя как нестандартный сегнетоэлектрик. Общепринятой для данного перехода до последнего времени считали схему:



Другими словами, конденсация «мягкой» моды является основной причиной незначительных искажений ромбоэдрической сегнетофазы ($R3c$), которые в конечном счете приводят к фазовому переходу I рода (1) в BiFeO_3 .

Результаты измерений [7] показали, что в точке Кюри полностью исчезают пики комбинационного рассеяния. Согласно правилам отбора [8; 9], раман-активные моды запрещены для кубической фазы O_4^1 (перовскит), в то время как для парафазы $R\bar{3}c$ существует 5 раман-активных мод. В связи с этим авторы работы [7] делают вывод, что

сегнетофаза BiFeO_3 в точке Кюри вместо парафазы $R\bar{3}c$ переходит в кубическую парафазу, т.е. указанный переход вовсе не связан с конденсацией «мягкой» моды. На нетипичное поведение отдельных оптических мод под гидростатическим давлением было обращено внимание в теоретических расчетах [10].

Таким образом, исследование физических причин сегнетоэлектрической неустойчивости BiFeO_3 является актуальным. При этом перспективными являются т.н. ab-initio расчеты динамики кристаллической решетки, которые дают возможность проследить механизм формирования конкретных мод колебаний решетки, которые возникают или конденсируются в результате очень тонкого баланса различных видов взаимодействий в многочастичной системе «ядро плюс электроны» [11]. Благодаря развитию возможностей ЭВМ в настоящее время расчеты динамики решетки дают результаты [12], которые хорошо согласуются с опытными данными.

Целью настоящей работы является проведение ab-initio вычислений частот нормальных колебаний BiFeO_3 в зависимости от внешнего давления и выяснение механизма сегнетоэлектрической неустойчивости феррита висмута.

Эксперимент

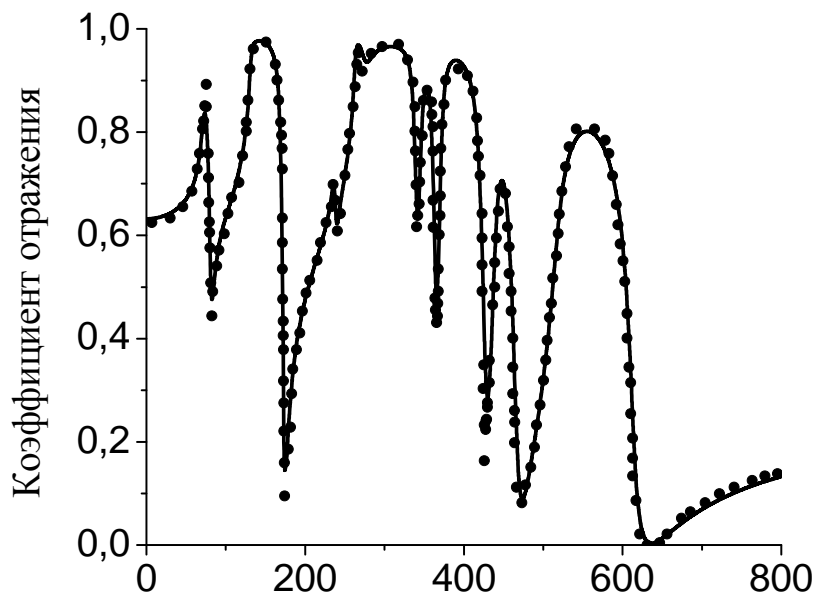
Решеточные спектры BiFeO_3 исследованы методами диэлектрической спектроскопии. В процессе получения экспериментальных данных неизбежны погрешности, обусловленные как используемыми приборами, так и ошибками экспериментатора: неточностями в определении абсолютных величин коэффициента отражения, скачками на краях шкалы многопредельных приборов, а также неоднородностями, возникающими при сшивании результатов, полученных на разных приборах. Подобные ошибки при обработке спектров по методу Крамерса – Кронига могут привести к появлению особенностей в спектрах компонент диэлектрической проницаемости, обусловленных не природой образца, а математической обработкой. Поэтому предварительно было выполнено осцилляторное моделирование спектра коэффициента отражения с целью получения функциональной зависимости $R(\omega)$, максимально близкой к экспериментальной. Для этого была использована программа Reffit [13], которая позволяет с высокой степенью точности воспроизводить решеточные спектры ионных кристаллов. Полученный модельный спектр коэффициента отражения представлен на рисунке 1.

Моделирование спектров компонент диэлектрической проницаемости было проведено суммой невзаимодействующих квазигармонических осцилляторов:

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_{эл} + \sum_i \frac{(\omega_{0i}^2 - \omega^2)\omega_{0i}^2 S_i}{(\omega_{0i}^2 - \omega^2)^2 + (2\Gamma_i \omega)^2}, \quad (2)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \sum_i \frac{2\Gamma_i \omega_{0i}^2 S_i}{(\omega_{0i}^2 - \omega^2)^2 + (2\Gamma_i \omega)^2}. \quad (3)$$

Резонансные частоты $\omega_{0i} = 2\pi\nu_i$ и коэффициенты затухания Γ_i определяли с помощью данных предварительной обработки спектров коэффициента отражения по методу Крамерса – Кронига. В первом приближении при моделировании резонансные частоты брали соответствующими пикам спектра $dR/d\nu$, полученного с помощью программы ORIGIN из экспериментального спектра коэффициента отражения.



Точками изображены экспериментальные данные,
сплошной линией – модельный спектр

**Рисунок 1 – Спектр коэффициента отражения
феррита висмута**

Одной из центральных задач физики твёрдого тела является проблема спектроскопии собственных энергетических уровней кристаллов. При изучении тонкой структуры спектров используют метод диаграмм Арганда [14], который позволяет без дополнительных эмпирических параметров однозначно разделить интегральные кривые $\epsilon_1(\omega)$ и $\epsilon_2(\omega)$ на компоненты в рамках модели симметричных лоренцевских осцилляторов. Теория упругой поляризации основана на модели линейного осциллятора, где заряженная частица колеблется в параболической потенциальной яме, создаваемой квазиупругой возвращающей силой. Зависимость поляризации от частоты в этом случае описывают формулами Лоренца. При анализе электронных диэлектрических спектров успешно применяют расчетную схему, разработанную Соболевым В.В. [14]. Суть данной методики состоит в обработке экспериментально полученного спектра коэффициента отражения по методу Крамерса – Кронига с целью получения полного комплекса фундаментальных оптических функций – показателя преломления (n), показателя поглощения (k), действительной (ϵ_1) и мнимой (ϵ_2) компонент диэлектрической проницаемости, спектров объемных ($-\text{Im}\epsilon^{-1}$) и поверхностных ($-\text{Im}(1+\epsilon)^{-1}$) потерь, коэффициента поглощения (μ), электрооптических функций α и β , а также $\epsilon_2 E^2$, Θ , n_{eff} , ϵ_{eff} .

Как показывают результаты расчетов, в случае ионных кристаллов метод диаграмм Арганда может быть применен для обработки оптических спектров в области решеточных резонансов. Диаграмма Арганда для феррита висмута представлена на рисунке 2, а резонансные частоты осцилляторов, восстановленные разными методами, приведены в таблице 1. На основании анализа спектров коэффициента отражения и диэлектрических функций феррита висмута был сделан вывод о наличии в данном соединении сегнетофазы при комнатной температуре [2].

К настоящему времени появились результаты исследования оптических функций монокристаллического образца BiFeO_3 при разных температурах [7], а также достаточно большое число работ, посвященных исследованию динамических свойств кристалличе-

ской решетки феррита висмута с методами рамановской спектроскопии [15].

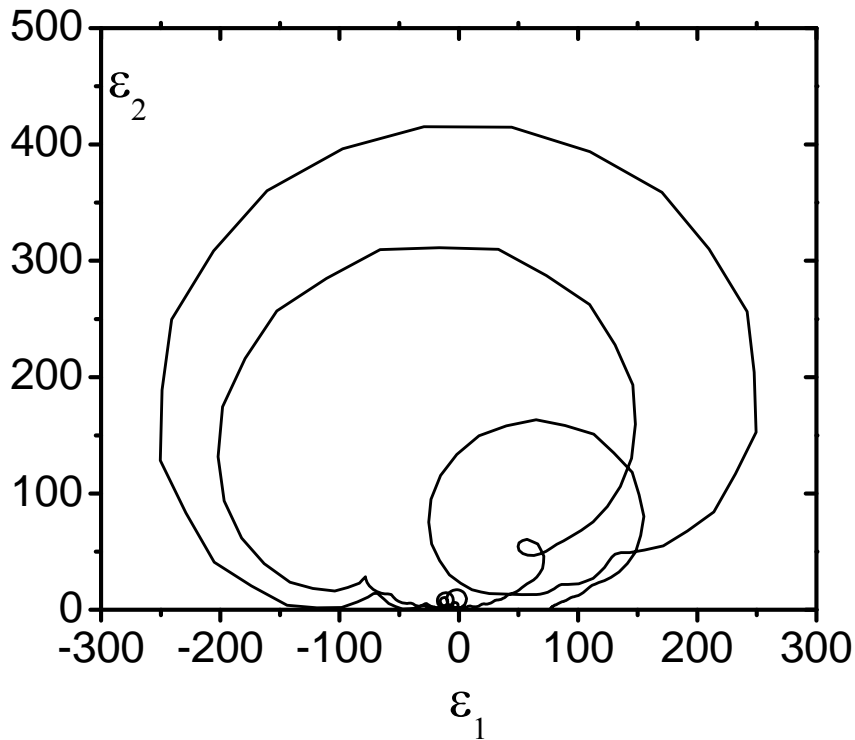
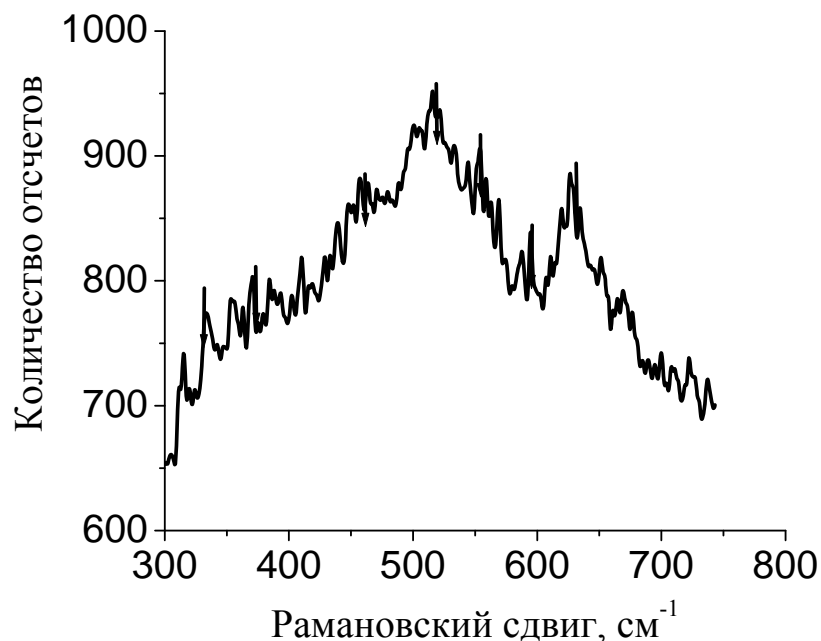


Рисунок 2 – Диаграмма Арганда BiFeO_3

Таблица 1 – Параметры решеточных спектров коэффициента отражения и диэлектрических функций феррита висмута

Положение максимумов коэффициента отражения	Положение максимума модуля диэлектрической функции	Резонансные частоты, восстановленные по методу диаграмм Арганда
74	71	72
134	130	131
240	235	244
265	261	264
276	—	—
346	346	345
373	371	373
441	438	446
522	516	519

Спектры комбинационного рассеяния света были измерены при комнатной температуре в INPAC (Institute Nanoscale Physics and Chemistry) Левенского католического университета (Бельгия) (рисунок 3).



Рисунек 3 — Спектр КР ферыта вісмута

Известно, что согласно правилам отбора для ромбоэдрической пространственной группы $R3c (C_{3v}^6)$ разрешены следующие раман-активные моды [8; 9]:

$$\Gamma_{R3c} = 4A_1 + 9E. \quad (4)$$

На основании анализа экспериментального рамановского спектра объемного образца феррита висмута можно выделить 4 моды: 333.2, 366.6, 516.2, и 596.3 см⁻¹. Данные величины находятся в хорошем соответствии с данными, полученными в работе [16] (339.6, 366.6, 530.9 и 599.6 см⁻¹ соответственно). Общее число оптических мод равно 27, т.к. ромбоэдрическая примитивная ячейка BiFeO_3 содержит 2 формульные единицы. При этом только 13 мод из 27 являются раман-активными (4).

Теоретические расчеты

Расчеты частот нормальных колебаний кубического $\text{BiFeO}_3 (O_h^1)$ были выполнены в рамках теории функционала плотности с помощью метода сохраняющих норму псевдопотенциалов, реализованного в программном комплексе ab-init [12]. Обменно-корреляционный потенциал учитывали в приближении LDA, интегрирование по зоне Бриллюэна выполняли по схеме $8 \times 8 \times 8$. Предельное число плоских волн было ограничено параметром максимальной энергии в 90 Ry.

Предварительно было рассчитано равновесное значение постоянной решетки a_0 в точке минимума зависимости полной энергии от величины постоянной решетки (рис. 4).

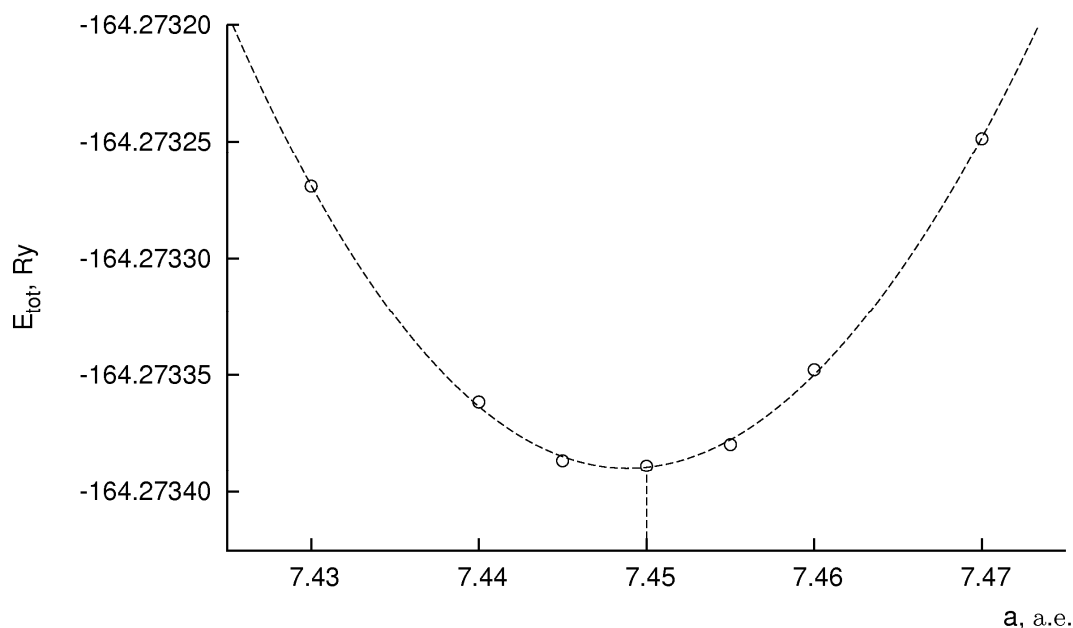


Рисунок 4 – Зависимость полной энергии кристалла E_{tot} от величины постоянной решетки a

Следует отметить, что точное нахождение величины a_0 для расчетов динамики решетки имеет очень важное значение, т.к. силовые постоянные в гармоническом приближении вычисляются как вторые производные полной энергии в точке a_0 .

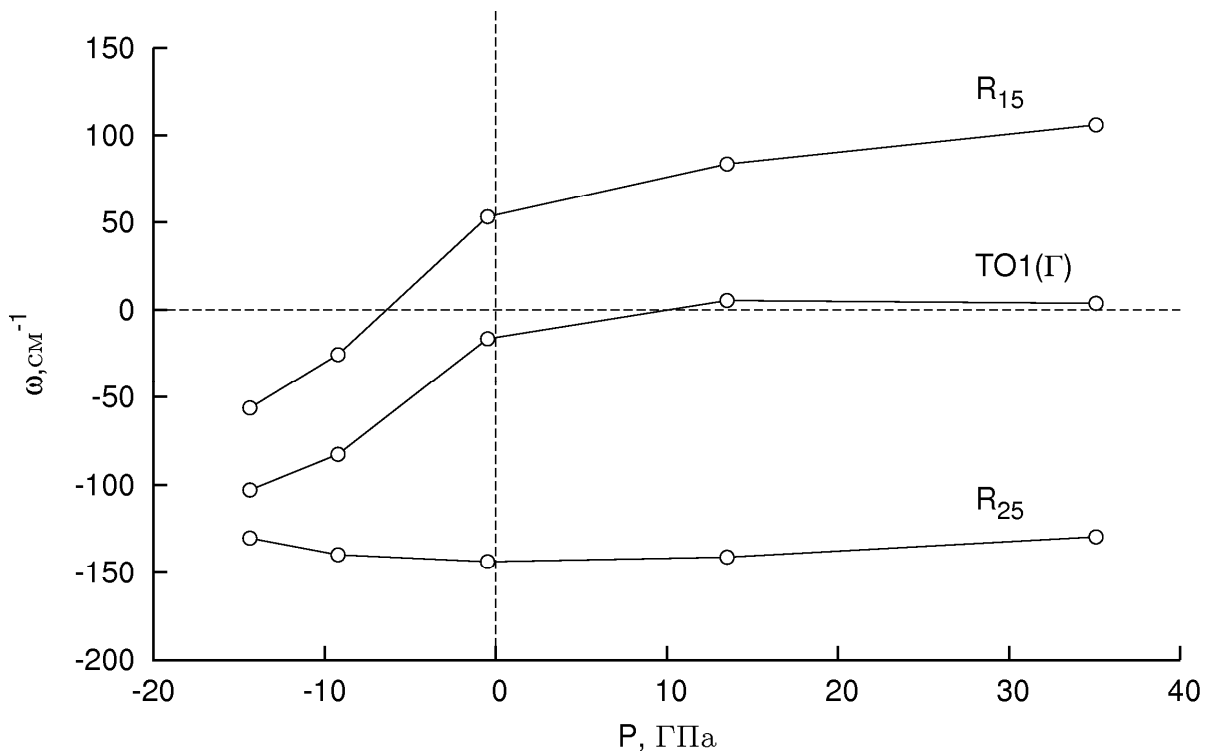
В таблице 2 представлены рассчитанные частоты нормальных колебаний BiFeO_3 в двух точках зоны Бриллюэна: $\Gamma(0,0,0)$ и $R\left[\frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)\right]$ – в сравнении с существующими в литературе теоретическими данными [10].

Таблица 2 — Вычисленные частоты (cm^{-1}) нормальных колебаний BiFeO_3 (O_i^1) в центре $\Gamma(0,0,0)$ и в граничной точке $R\left[\frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)\right]$ зоны Бриллюэна

$q = \Gamma(0,0,0)$			$q = R\left[\frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)\right]$		
Тип колебания	Данная работа	[10]	Тип колебания	Данная работа	[10]
TO1(Γ)	16i	157i	R ₂₅	143i	247i
TO2(Γ)	209	264	R ₁₅	53	101i
TO3(Γ)	525	454	R ₁₅	251	273
Γ_{2u}	171	109	R' ₂₅	290	341
LO1(Γ)	125	93	R' ₁₂	418	507
LO2(Γ)	267	307	R' ₂	541	587
LO3(Γ)	533	585			

Видно, что вычисленные из первых принципов частоты незначительно отличаются от результатов, полученных полуэмпирическим путем [10]. Наличие мнимых частот для мод $\Gamma(\text{TO1})$ и R_{25} свидетельствует о неустойчивости кубической решетки BiFeO_3 относительно данных низкочастотных колебаний. В связи с этим представляет интерес исследовать зависимость данных частот от внешнего давления, которую теоретически можно задавать, изменяя величину постоянной решетки.

На рисунке 5 представлена зависимость низкочастотных мод $\text{TO1}(\Gamma)$, R_{25} и R_{15} от внешнего давления.



Мнимые частоты представлены в виде отрицательных чисел

Рисунок 5 — Зависимость «мягких» мод (см⁻¹) BiFeO_3 от давления (ГПа)

Как видно, кубическая решетка BiFeO_3 является нестабильной относительно колебаний типа R_{25} вплоть до 35 ГПа. Мода R_{25} обусловлена вращением октаэдров O_6 относительно оси OO' (рис. 6) в противоположных направлениях. Полярная мода $\text{TO1}(\Gamma)$ полностью конденсируется при увеличении давления. Такого рода поведение частот колебаний ионов в BiFeO_3 является нетипичным для семейства перовскитов. Например, в случае титаната бария BaTiO_3 увеличение давления способствует стабилизации кристаллической решетки [10]. Полярная мода $\text{TO1}(\Gamma)$ представляет собой т.н. «дышательную» моду и обусловлена сжатием и расширением кислородных октаэдров O_6 относительно ионов железа вдоль оси OO' .

Согласно современным представлениям, основной причиной сегнетоэлектрической неустойчивости в сегнетоэлектриках типа смещения является дальнедействующее диполь-дипольное взаимодействие подрешеток Брауэ [см. 16; 17]. Однако в рамках теории функционала плотности в случае первопринципных расчетов уже не существует понятий «ион» и «диполь». А именно, в результате указанных вычислений мы имеем только карты распределения электронной плотности внутри кристалла. Величину поляризации вычисляют при помощи т.н. фаз Берри [17]. Понятия «ион» и «диполь» — ат-

рибуты сугубо феноменологических теорий, используемые для получения хорошей наглядности отдельных физических явлений и процессов.

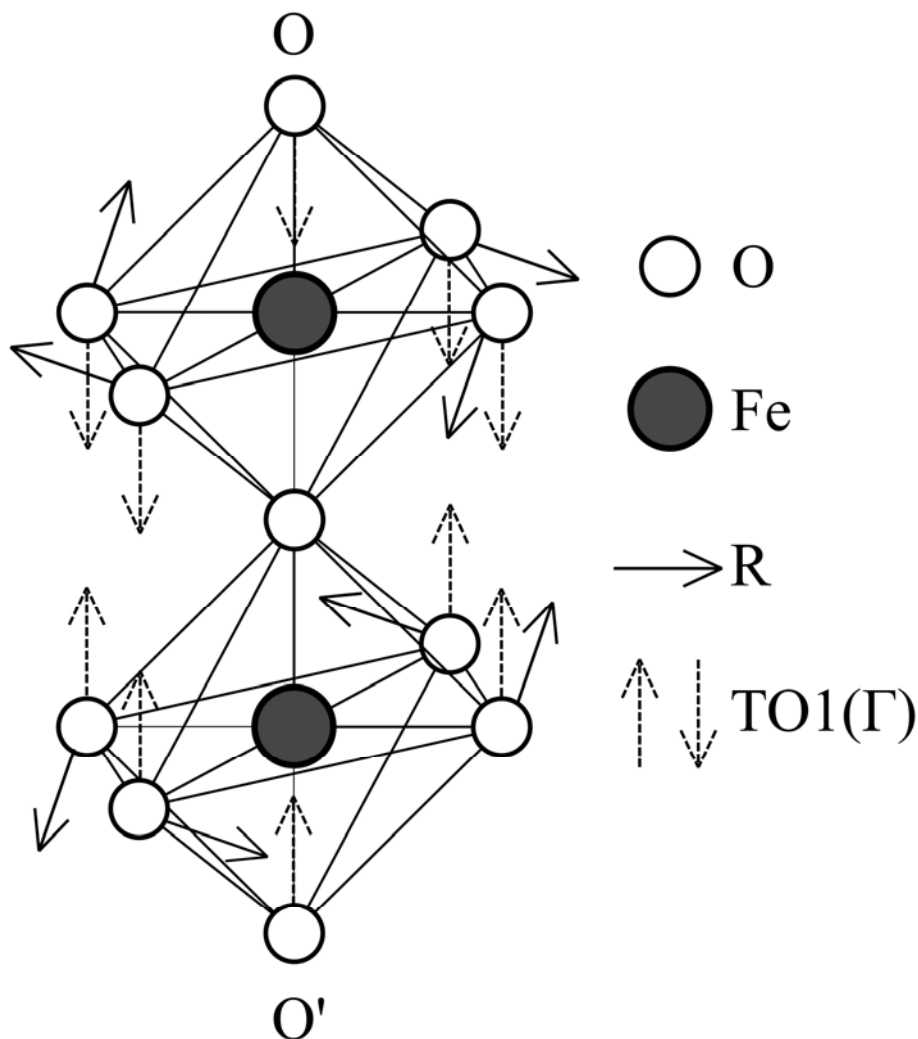


Рисунок 6 — Мягкие моды R_{25} и $TO1(\Gamma)$

По-видимому, основной причиной, затрудняющей выяснение механизма фазового перехода «сегнетоэлектрик — параэлектрик» в точке Кюри T_c является то обстоятельство, что при температуре выше 900 °С начинается процесс плавления феррита висмута. При этом конденсация мягких мод типа $TO1(\Gamma)$ и R_{25} является одной из основных причин дестабилизации сегнетофазы с увеличением температуры. Другими словами, при стремлении к точке Кюри в феррите висмута накладываются друг на друга два эффекта: конденсация «мягких» мод и плавление кристалла, способствующие структурной дестабилизации кристалла.

Работа выполнена в рамках Государственной программы фундаментальных исследований РБ «Кристаллические и молекулярные структуры». Авторы работы выражают благодарность директору института физики Левенского католического университета (Бельгия) профессору В. Мощалкову, а также профессору В. Тихомирову за предоставленную возможность и помощь при проведении измерений спектров рамановского рассеяния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Веневцев, Ю.Н. Сегнетоэлектрики / Ю.Н. Веневцев [и др.]. – М.: Наука, 1982. – 224 с.
2. Макоед, И.И. Получение и физические свойства мультиферроиков / И.И. Макоед. – Брест: Из-во БрГУ, 2009. – 180 с.
3. Wang, J. Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures / J. Wang, J.B. Neaton // Science. – 2003. – Vol. 299. – P. 1719–1722.
4. Ravindran, P. Origin of magnetoelectric behavior in BiFeO₃ / P. Ravindran [et al.] // cond-mat wtr1-su. 2007. – 0705.0460v1.
5. Neaton, J.B. First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO₃ / J.B. Neaton [et al.] // cond-mat. – 2004. – 0407679v1.
6. Гинзбург, В.Л. Фазовые переходы в сегнетоэлектриках / В.Л. Гинзбург // УФН. – 2001. – Т. 71, № 10. – С. 1091–1097.
7. Haumout, R. Phonon anomalies and the ferroelectric phase transition in multiferroic BiFeO₃ / R. Haumout [et al.] // Phys. Rev. – 2006. – Vol. B73. – P. 132101–132104.
8. Лайнс, М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / М. Лайнс, А. Гласс. – М.: Мир, 1981. – 736 с.
9. Александров, К.С. Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений АВХ₃ / К.С. Александров [и др.]. – Новосибирск: Наука, 1981. – 364 с.
10. Зиненко, В.И. Динамика решетки BiFeO₃: нетипичное поведение сегнетоэлектрической неустойчивости под гидростатическим давлением / В.И. Зиненко, М.С. Поплавский // Письма в ЖЭТФ. – 2008. – Т. 87, вып. 6. – С. 338–342.
11. Ревинский, А.Ф. Квантовая теория динамики кристаллической решетки / А.Ф. Ревинский. – Брест: Из-во БрГУ, 1998. – 216 с.
12. Gonze, X. A brief introduction to the abinit software package / X. Gonze [et al.] // Zeit. Kristallogr. – 2005. – Vol. 220. – P. 558–562.
13. Kuzmenko, A.B. Kramers-Kronig-constrained variational analysis of optical data / A.B. Kuzmenko // Rev. Sci. Instrum. – 2005. – V. 76, – P. 083108–083112.
14. Соболев, В.В. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура полупроводников / В.В. Соболев, В.В. Немощкаленко. – Киев : Наукова думка, 1988. – 423 с.
15. Yuan, G.L., Or, S. W., Chan, H.L. Structural transformation and ferroelectric-paraelectric phase transition in Bi_{1-x}La_xFeO₃ (x=0-0.25) // J. Phys. D: Appl. Phys. 40 (2007) 1196–1200.
16. Квятковский, О.Е. Поляризационный механизм сегнетоэлектрической неустойчивости решетки в кристаллах / О.Е. Квятковский // ФТТ. – 1997. – Т. 39, №4. – С. 687–693.
17. Максимов, Е.Г. Расчеты динамических свойств ионных кристаллов из первых принципов / Е.Г. Максимов [и др.] // УФН. – 2004. – Т. 174, № 11. – С. 1145–1170.

A.F. Ravinski, V.V. Triguk, I.I. Makoeed. About Ferroelectric Instability in Bismuth Ferrite

Ab-initio calculations of normal oscillation frequencies of cubic phase bismuth ferrite were calculated within the framework of density functional theory. Based on the analysis of dependence of calculated frequencies on external pressure, a hypothesis of ferroelectric instability of BiFeO₃ is proposed.