

Павловский Максим Сергеевич

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ РЕШЕТКИ  
И СТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В МАНГАНИТАХ  
СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА И В ФЕРРИТЕ ВИСМУТА

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Красноярск 2009

Работа выполнена в Институте физики им. Л.В. Киренского СО РАН  
(г. Красноярск)

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,  
профессор Зиненко В.И.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
член-корреспондент НАНБ Троянчук И.О.

доктор физико-математических наук,  
Булгаков Е.Н.

Ведущая организация:  
Физико-Технический институт им. А.Ф. Иоффе,  
г. Санкт-Петербург

Защита состоится « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2010 г. в \_\_\_\_ часов в конференц-зале  
главного корпуса ИФ СО РАН на заседании диссертационного совета  
Д003.055.02 по защите диссертаций в Институте физики им. Л.В. Киренского  
СО РАН по адресу: 660036, г.Красноярск, Академгородок, Институт физики  
СО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФ СО РАН.

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2009 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
доктор физико-математических наук



Втюрин А. Н.

## Общая характеристика работы.

### Актуальность темы

Физические свойства манганитов, оксидных материалов на основе Mn, оказываются настолько богатыми и разнообразными, что это само по себе вызывает интерес к ним как экспериментаторов, так и теоретиков. Фазовые диаграммы и физические свойства твердых растворов в некоторых соединениях кардинально меняются при изменении концентрации компонент раствора. Например,  $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  при концентрациях  $0.2 \leq x \leq 0.48$  испытывает переход металл-диэлектрик, а при других концентрациях остается диэлектриком. Кроме того, в зависимости от состава, как чистые соединения, так и их твердые растворы испытывают разнообразные структурные фазовые переходы, и физические свойства существенным образом зависят от искажений кристаллической решетки. Важную роль в формировании необычных свойств манганитов играют колебания кристаллической решетки и информация о фононном спектре этих соединений важна для понимания их свойств.

Наравне с манганитами также в последние годы особый интерес исследователей привлекают соединения другого класса – окислы со структурой перовскита, содержащие магнитные ионы, так называемые мультиферроики. В таких материалах наряду со структурными переходами (особый интерес представляют сегнетоэлектрические переходы) имеются магнитные фазовые переходы, и здесь появляется возможность приложением внешнего электрического поля воздействовать на магнитную систему и наоборот, внешним магнитным полем можно воздействовать на решеточные степени свободы.

Первопринципные расчеты свойств кристаллов являются одним из актуальных направлений в физике твердого тела, поскольку в результате этих расчетов появляется возможность объяснять и предсказывать физические свойства материалов. Что касается твердых растворов, то такие расчеты в принципе позволяют определять оптимальный химический состав соединений обладающих нужными для практических приложений свойствами.

В связи с вышеизложенным, целью диссертационной работы является теоретическое исследование динамики кристаллической решетки кубической и искаженных фаз в манганитах со структурой перовскита и феррите висмута, расчет структурных фазовых переходов в этих соединениях

В соответствии с целью исследования были поставлены следующие задачи:

1. В рамках обобщенной модели Гордона-Кима с учетом дипольной и квадрупольной поляризуемости ионов исследовать динамику кристаллической решетки соединений  $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  с концентрациями  $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$  в кубической фазе со структурой идеального перовскита.
2. Найти стабильные искаженные структуры всех исследуемых соединений.

3. Выполнить расчет динамики кристаллической решетки искаженных фаз всех исследуемых соединений.
4. Оценить температуры фазовых переходов в исследуемых манганитах методом Монте – Карло.
5. Исследовать зависимость сегнетоэлектрической неустойчивости от гидростатического давления в мультиферроике  $\text{BiFeO}_3$ .

**Научная новизна и практическая значимость** работы определяется тем, что в рамках модели без подгоночных параметров впервые был проведен расчет динамики решетки кубической и искаженных фаз твердых растворов манганитов и исследована зависимость сегнетоэлектрической нестабильности под гидростатическим давлением феррита висмута в кубической и ромбоэдрической фазах.

**Основные положения выносимые на защиту:**

1. Результаты расчета динамики кристаллической решетки кубических фаз соединений  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{CaMnO}_3$  и  $\text{SrMnO}_3$ . Расчет энергий искаженных фаз, связанных с конденсацией мод  $M_3$  и  $R_{25}$ , для кристаллов  $\text{LaMnO}_3$  и  $\text{CaMnO}_3$ . Сравнение энергий кубической и гексагональной фаз  $\text{SrMnO}_3$ .

2. Результаты расчета динамики решетки кристаллов  $\text{LaMnO}_3$  и  $\text{CaMnO}_3$  в ромбических фазах, с параметрами решетки и координатами атомов вычисленными в соответствии с минимумом полной энергии. Получение температур фазовых переходов в этих соединениях методом Монте-Карло.

3. Результаты расчета параметров искаженных структур неупорядоченных твердых растворов  $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  с концентрациями  $x = 0.25, 0.50, 0.75$  соответствующих минимуму полной энергии. Расчет динамики кристаллической решетки искаженных структур этих соединений. Результаты расчета температурной зависимости решеточной теплоемкости каждого твердого раствора. Получение температур фазовых переходов в этих соединениях методом Монте-Карло.

4. Результаты исследования зависимости сегнетоэлектрической нестабильности от гидростатического давления в кубической фазе и ромбоэдрической парафазе кристалла  $\text{BiFeO}_3$ . Расчет спонтанной поляризации.

**Апробация работы.**

Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях:

- 1) Международная конференция «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», Махачкала, 2007 г.
- 2) «XVIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков», Санкт-Петербург, 2008 г.
- 3) «9<sup>th</sup> Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity», Вильнюс (Литва), 2008 г.

4) «International Conference on Magnetism 2009», Карлсруе (Германия), 2009 г.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 5 работ, из них 3 статьи в рецензируемых журналах: Письма в ЖЭТФ (2008), ФТТ (2007, 2009).

**Структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации – 97 страница, диссертация содержит 23 рисунков, 23 таблицы, 82 библиографических ссылки.

### Основное содержание работы

**Во введении** содержится обоснование актуальности темы, обосновывается выбор объектов исследования, формулируются основные цели и дается краткая характеристика работы.

**В первой главе** в первом параграфе приводится обзор существующей в настоящее время ситуации в области исследования свойств манганитов и приводятся краткий обзор работ.

Во втором параграфе первой главы дано описание обобщенной модели Гордона-Кима с учетом дипольной и квадрупольной поляризуемости ионов [1]. В модели Гордона-Кима ионный кристалл представляется состоящим из индивидуальных перекрывающихся ионов. С учетом дипольных и квадрупольных искажений, электронная плотность иона может быть представлена в виде:

$$\rho_i(\vec{r}) = \rho^{(0)}(\vec{r}) + \delta\rho^{(1)}(\vec{r}) + \delta\rho^{(2)}(\vec{r}) \quad (1)$$

где  $\rho^{(i)}(\vec{r})$  – соответственно сферически-симметричная, дипольная и квадрупольная компоненты электронной плотности.

Полная электронная плотность кристалла записывается как сумма электронных плотностей отдельных ионов, составляющих кристалл

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \rho_i(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (2)$$

Электронные плотности отдельных ионов рассчитываются методом функционала плотности Кона-Шема.

Выражение для полной энергии кристалла имеет вид:

$$E = E_0 + E_{d-d} + E_{q-q} + E_{d-q} + E_{self} \quad (3)$$

где  $E_0$  – энергия взаимодействия сферически – симметричных ионов,  $E_{d-d}$ ,  $E_{q-q}$  и  $E_{d-q}$  – энергии, связанные с взаимодействием дипольных и квадрупольных моментов, соответственно.

$E_{self} = \sum_{i=1}^{N_a} E_i^{ion}(V_i)$  – собственная энергия иона,  $N_a$  – число атомов в элементарной ячейке.

$C_{ij}^{(n)} = \nabla^n \frac{1}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}$  – дальнедействующие части взаимодействий, рассчитываются методом Эвальда.

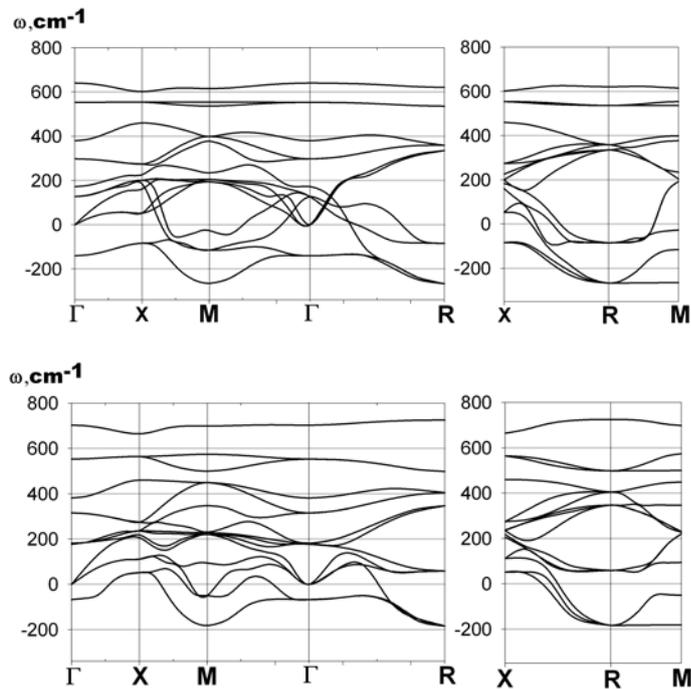
дом Эвальда.

Близкодействующие парные взаимодействия  $\Phi_{ij}^{(l'l')}$  вычисляются в рамках теории функционала плотности:

$$\Phi_{ij}^{(l'l')} = F\{\rho_i^{(l)}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) + \rho_j^{(l')}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)\} - F\{\rho_i^{(l)}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)\} - F\{\rho_j^{(l')}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)\} \quad (4)$$

Выражение для динамической матрицы получается из разложения полной энергии кристалла (3) в ряд Тейлора по малым смещениям ионов из положения равновесия.

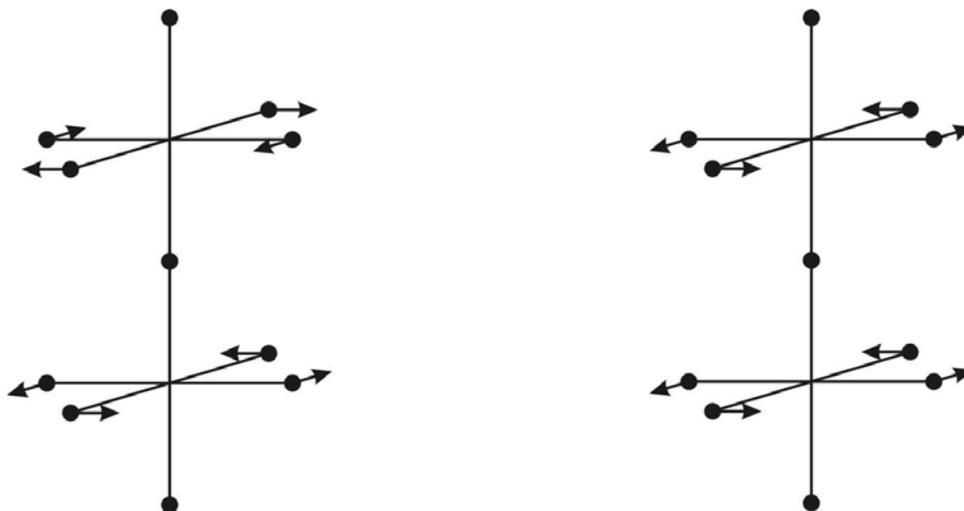
**Во второй главе** на основе расчета динамики кристаллической решетки были построены полные фононные спектры соединений  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{CaMnO}_3$  и  $\text{SrMnO}_3$  в кубических фазах, результаты приведены на рис. 1. Как видно из рис. 1 в спектре колебаний решетки соединений  $\text{LaMnO}_3$  и  $\text{CaMnO}_3$  имеются мнимые частоты, что свидетельствует о структурной нестабильности кубической фазы в этих материалах. Следует подчеркнуть, что нестабильные моды занимают все фазовое пространство в зоне Бриллюэна и абсолютные значения наиболее нестабильных мод в симметричных точках R (мода  $R_{25}$ ) и M (мода  $M_3$ ) зоны Бриллюэна сравнимы по величине. Из фононных спектров можно увидеть, что абсолютные величины нестабильных мод колебаний кристалла  $\text{LaMnO}_3$  выше, чем таковые в  $\text{CaMnO}_3$ .



**Рисунок 1. Полные фононные спектры кубических фаз кристаллов  $\text{LaMnO}_3$  (вверху),  $\text{CaMnO}_3$  (внизу)**

Собственные вектора мод  $R_{25}$  и  $M_3$  (рис. 2) соответствуют разного типа «поворотам» кислородных октаэдров  $\text{MnO}_6$  и соответственно конденсация какой либо из этих мод приводит к искажению кристаллической решетки, связанному с разного типа поворотами кислородных октаэдров. Обозначим искажение по одной компоненте собственного вектора

моды  $R_{25}$  символом  $\varphi$ , искажение по собственному вектору моды  $M_3$  символом  $\psi$ , а сами значения  $\varphi$  и  $\psi$  представляют собой величины углов поворота октаэдров  $MnO_6$ . Таким образом, любую искаженную структуру (имеются ввиду только поворотные искажения) теперь можно характеризовать набором из трех поворотов типа  $\varphi$  или  $\psi$  вокруг осей куба  $[100]$ ,  $[010]$  и  $[001]$ .



**Рисунок 2. Собственные вектора мод  $R_{25}$  (слева) и  $M_3$  (справа)**

Для нахождения наиболее энергетически выгодных искаженных структур кристаллов манганита лантана и манганита кальция были вычислены равновесные значения углов  $\varphi$  и  $\psi$  в каждой структуре, полученной различной комбинацией этих поворотов. Комбинации поворотов выбирались таким образом, чтобы вокруг одной из трех главных осей куба происходил поворот типа  $\varphi$  или типа  $\psi$ , либо искажение отсутствовало. Результаты приведены в таблице 1, где  $\Delta E$  – разница энергий искаженной и кубической не искаженной структур. Как видно из этой таблицы, наиболее энергетически выгодной, как для манганита лантана, так и для манганита кальция является ромбическая структура с пространственной группой симметрии  $Rnma$ . Во многих экспериментальных работах по исследованию кристалла  $LaMnO_3$  получают данное соединение именно в ромбической фазе с группой симметрии  $Rnma$ . В случае манганита кальция, в литературе сообщается только о существовании ромбической фазы в интервале от низких температур до температуры  $T_c = 1193$  К [2], при которой соединение сразу переходит в высокосимметричную кубическую фазу типа перовскита с пространственной группой симметрии  $Rm-3m$ .

**Таблица 1. Параметры различных искаженных фаз кристаллов  $\text{LaMnO}_3$  и  $\text{CaMnO}_3$** 

| <i>Тип<br/>искажения</i> | <i>Группа<br/>симметрии</i> | <i>Z</i> | $\text{LaMnO}_3$                              | $\text{CaMnO}_3$                              |
|--------------------------|-----------------------------|----------|---|---|
|                          |                             |          | $\Delta E = E_{\text{dist}} - E_{\text{cub}}$ | $\Delta E = E_{\text{dist}} - E_{\text{cub}}$ |
| (00φ)                    | I4/mcm                      | 4        | -0.112853                                     | -0.013167                                     |
| (φφ0)                    | Imam                        | 4        | -0.137340                                     | -0.015954                                     |
| (φφφ)                    | R-3c                        | 2        | -0.135319                                     | -0.016977                                     |
| (00ψ)                    | P4/mbm                      | 2        | -0.117489                                     | -0.013060                                     |
| (ψψ0)                    | I4/mmm                      | 8        | -0.121445                                     | -0.014598                                     |
| (ψψψ)                    | Im3                         | 8        | -0.139857                                     | -0.015175                                     |
| (0φψ)                    | Cmcm                        | 8        | -0.139480                                     | -0.016242                                     |
| (φψφ)                    | Pnma                        | 4        | <b>-0.143132</b>                              | <b>-0.017406</b>                              |
| (ψψφ)                    | Pmmm                        | 8        | -0.141657                                     | -0.016868                                     |

Расчет динамики кристаллической решетки полученных ромбических фаз соединений  $\text{LaMnO}_3$  и  $\text{CaMnO}_3$  показал отсутствие в спектрах колебаний мнимых мод по всей зоне Бриллюэна, то есть стабильность исследуемых соединений в ромбических фазах.

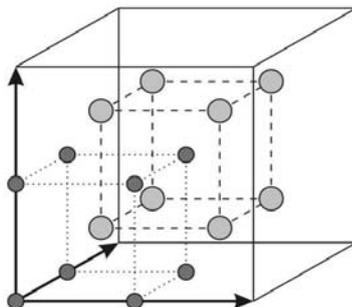
Методом Монте-Карло с использованием эффективного гамильтониана в приближении локальной моды [1] для соединений  $\text{LaMnO}_3$  и  $\text{CaMnO}_3$  были получены температурные зависимости параметра порядка и теплоемкости, из которых были определены температуры структурных фазовых переходов в этих кристаллах. Для кристалла  $\text{CaMnO}_3$  была найдена температура фазового перехода из ромбической фазы (группа Pnma) в кубическую (группа Pm-3m), которая составила 1460 К. Эта температура удовлетворительно согласуется с экспериментальным значением температуры фазового перехода равной 1193 К [2]. В кристалле  $\text{LaMnO}_3$  была получена последовательность фазовых переходов с температурами больше 4000 К, что превышает температуру плавления данного соединения. Таким образом, можно сделать вывод о том, что в рамках данного расчета ромбическая фаза (группа Pnma) в кристалле  $\text{LaMnO}_3$  сохраняется вплоть до температур плавления.

**В третьей главе** проводился расчет полной энергии и динамики кристаллической решетки твердых растворов  $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  в кубических фазах с пространственной группой симметрии Pm-3m в рамках приближения виртуального кристалла

Расчет динамики решетки исследуемых твердых растворов показал нестабильность кубической фазы каждого соединения ввиду присутствия мнимых мод колебаний во всей зоне Бриллюэна, которые постепенно уменьшаются по абсолютной величине при увеличении концентрации x. Наиболее нестабильными модами для всех твердых растворов ока-

зались моды  $R_{25}$  и  $M_3$  в граничных точках R и M соответственно с близкими по абсолютной величине частотами.

Для нахождения искаженных структур, соответствующих минимальной полной энергии, твердых растворов  $La_{(1-x)}Ca_xMnO_3$  и  $La_{(1-x)}Sr_xMnO_3$  с концентрациями  $x = 0.25, 0.50, 0.75$  была выполнена следующая процедура. Выбиралась кубическая ячейка, увеличенная в восемь раз по сравнению с исходной перовскитной ячейкой и содержащая 40 атомов (рис. 3), с параметрами равными удвоенным параметрам ячейки перовскита. Как известно, в структуре типа перовскита с пространственной группой симметрии  $Rm-3m$  и химической формулой  $ABO_3$  атомы сорта А образуют в кристалле кубическую подрешетку, атомы сорта В так же образуют кубическую подрешетку, смещенную относительно А-подрешетки на вектор  $(1/2; 1/2; 1/2)$ . Таким образом, полученная увеличенная ячейка содержит восемь атомов сорта А, образующих внутри ячейки правильный куб с ребром равным параметру ячейки перовскита, и восемь атомов сорта В, также образующих правильный куб, смещенный относительно предыдущего на вектор  $(1/4; 1/4; 1/4)$  в параметрах новой увеличенной ячейки. В случае рассматриваемых твердых растворов каждую позицию атома сорта А с вероятностью  $(1-x)$  может занимать атом лантана, а с вероятностью  $x$ , в зависимости от выбранного соединения, атом кальция или стронция. Так же в такой ячейке каждую позицию атома В с вероятностью  $(1-x)$  занимает трехвалентный марганец, а с вероятностью  $x$  четырехвалентный. На каждой концентрации  $x$  брался набор упорядоченных структур, в которых конкретные позиции занимают  $8(1-x)$  атомов лантана и  $8x$  атомов кальция или стронция в первом кубе,  $8(1-x)$  атомов трехвалентного марганца и  $8x$  атомов четырехвалентного марганца во втором кубе. Для каждой упорядоченной структуры находился набор поворотов октаэдров (вокруг каждой из трех кубических осей поворот типа  $\phi$  или типа  $\psi$ ) и величины углов этих поворотов, соответствующие минимальному значению полной энергии. Затем каждая уже искаженная структура проходила процедуру минимизации полной энергии по параметрам решетки. В конечном итоге в рамках одного набора поворотов  $\phi$  и  $\psi$  на заданной концентрации вычислялось среднее значение параметров решетки и координат атомов по полученному набору искаженных структур. Полученная таким образом средняя структура принималась за структуру исследуемого неупорядоченного твердого раствора, где в узлах А-подрешетки и В-подрешетки уже находятся средние атомы  $La/Ca$  и  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  соответственно. Симметрия каждой такой средней структуры определялась набором поворотов  $\phi$  и  $\psi$ .



**Рисунок 3. Увеличенная в восемь раз перовскитная ячейка, показаны только атомы А (светлые круги) и В (темные круги)**

При концентрации  $x = 0.25$  все полученные искаженные структуры твердого раствора  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  имели набор поворотов  $(\varphi_1\psi\varphi_2)$ , и при усреднении было получено неупорядоченный твердый раствор с пространственной группой симметрии  $P2_1/m$  моноклинной сингонии. Вычисленные значения средних параметров решетки и величин углов поворотов составили:

$$a = 5.478 \text{ \AA}, b = 7.620 \text{ \AA}, c = 5.457 \text{ \AA};$$

$$\varphi_1 = 11.3^\circ, \psi = 13.9^\circ, \varphi_2 = 10.0^\circ.$$

Как уже говорилось выше, ромбическая фаза с пространственной группой симметрии  $Pnma$  имеет набор поворотов кислородных октаэдров  $(\varphi\psi\varphi)$  и главным ее отличием от моноклинной фазы является равенство поворотов типа  $\varphi$  вокруг осей куба  $[100]$  и  $[001]$ . Видно, что полученные значения углов поворотов  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  моноклинной фазы кристалла  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  отличаются всего на  $1.3^\circ$  и можно сказать, что данная фаза является близкой к ромбической.

При усреднении искаженных фаз кристалла  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$  была получена ромбическая фаза с пространственной группой симметрии  $Pnma$ . Вычисленные значения средних параметров решетки и величин углов поворотов составили:

$$a = 5.480 \text{ \AA}, b = 7.660 \text{ \AA}, c = 5.502 \text{ \AA};$$

$$\varphi = 8.9^\circ, \psi = 12.6^\circ.$$

При концентрации  $x = 0.5$  для каждой упорядоченной структуры кристалла  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  был получен набор поворотов  $(\varphi_1\psi\varphi_2)$ . Полученное в последствии среднее соединение имело пространственную группу симметрии  $P2_1/m$ . Значения средних параметров решетки и величин углов поворотов составили:

$$a = 5.422 \text{ \AA}, b = 7.538 \text{ \AA}, c = 5.380 \text{ \AA};$$

$$\varphi_1 = 9.3^\circ, \psi = 12.4^\circ, \varphi_2 = 8.4^\circ.$$

Здесь, как и в случае концентрации  $x = 0.25$ , полученная моноклинная фаза является близкой к ромбической с пространственной группой симметрии  $Pnma$  и разницей углов поворотов  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  составляющей  $0.9^\circ$ .

В соединении  $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$  для большинства упорядоченных структур был получен набор поворотов  $(\varphi\psi\varphi)$ , который дал при усреднении ромбическую пространственную группу симметрии  $Pnma$ , и для двух структур были получены наборы поворотов  $(\psi_1\psi_20)$  и  $(\psi_1\psi_2\varphi)$ , использовать которые при усреднении структуры не представляется возможным. Следует отметить, что полные энергии всех искаженных упорядоченных структур близки по величине. Значения средних параметров решетки и величин углов поворотов  $Pnma$  фазы составили:

$$a = 5.441 \text{ \AA}, b = 7.565 \text{ \AA}, c = 5.428 \text{ \AA};$$

$$\varphi = 7.3^\circ, \psi = 10.9^\circ.$$

При **концентрации**  $x = 0.75$  для всех упорядоченных структур соединения  $La_{0.25}Ca_{0.75}MnO_3$  был получен набор поворотов  $(\varphi_1\psi\varphi_2)$ , который привел при усреднении к структуре с пространственной группой симметрии  $P2_1/m$  моноклинной сингонии, а усредненные по всем структурам значения параметров решетки и углов поворотов кислородных октаэдров составили:

$$a = 5.348 \text{ \AA}, b = 7.480 \text{ \AA}, c = 5.311 \text{ \AA};$$

$$\varphi_1 = 7.6^\circ, \psi = 9.9^\circ, \varphi_2 = 8.3^\circ.$$

Разница углов поворотов  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  полученной фазы составила всего  $0.7^\circ$ , что еще более приблизило данную фазу к ромбической (пространственная группа  $Pnma$ ) по сравнению с моноклинными фазами полученными при концентрациях  $x = 0.5$  и  $x = 0.75$ .

В большинстве упорядоченных структур соединения  $La_{0.25}Sr_{0.75}MnO_3$  были получены искажения типа  $(\psi\psi0)$ , соответствующие при усреднении по всем таким наборам структуре с пространственной группой симметрии  $I4/mmm$  тетрагональной сингонии, а так же в четырех структурах был получен набор поворотов  $(\psi_1\psi_2\psi_3)$ , соответствующий при усреднении пространственной группе симметрии  $Immm$  ромбической сингонии. Значения средних параметров решетки и величин углов поворотов  $I4/mmm$  фазы составили:

$$a = 7.621 \text{ \AA}, c = 7.631 \text{ \AA};$$

$$\psi = 7.5^\circ.$$

Значения средних параметров решетки и величин углов поворотов  $Immm$  фазы составили:

$$a = 7.644 \text{ \AA}, b = 7.623 \text{ \AA}, c = 7.602 \text{ \AA};$$

$$\psi_1 = 8.0^\circ, \psi_2 = 7.5^\circ, \psi_3 = 0.5^\circ.$$

Видно, что полученная ромбическая  $Immm$  фаза является очень близкой к тетрагональной  $I4/mmm$  фазе ввиду малых отличий углов поворотов  $\psi_1$  и  $\psi_2$ , а также небольшой величины угла  $\psi_3$ .

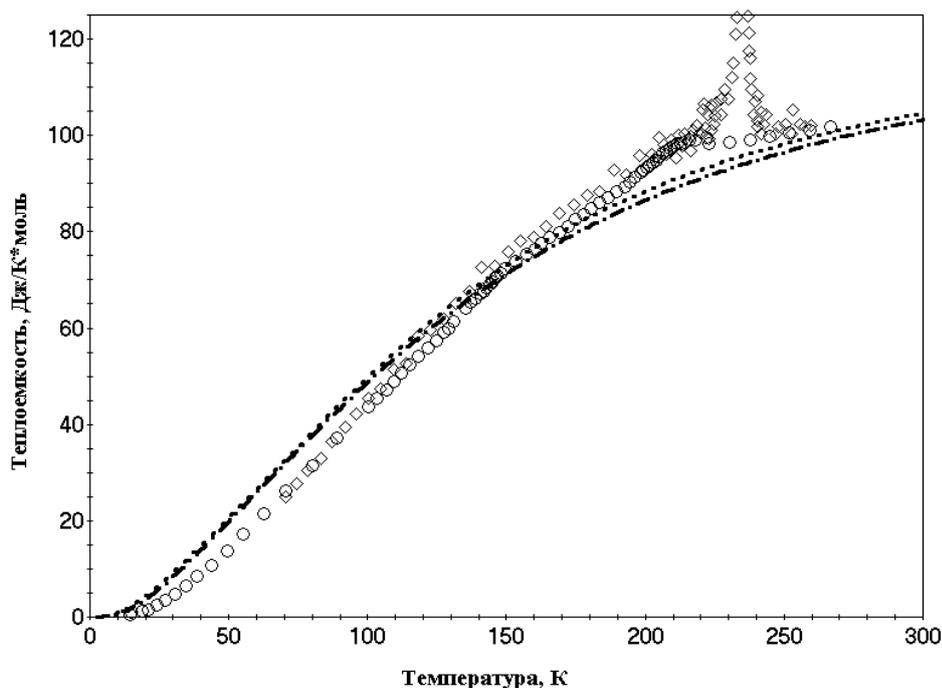
При экспериментальных исследованиях структур твердых растворов  $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  моноклинная фаза наблюдалась для соединений с концентрациями  $0.125 \leq x \leq 0.175$  [3] и  $0.8 \leq x \leq 8.5$  [4], а также в соединении  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  при гидростатическом давлении  $\sim 15$  ГПа [5]. При остальных концентрациях была обнаружена ромбическая фаза [6]. Углы поворотов кислородных октаэдров  $\phi$  и  $\psi$  в разных работах меняются от  $6^\circ$  до  $9^\circ$ . Таким образом, можно сказать, что полученные в настоящей работе данные для соединений  $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  находятся в хорошем согласии с экспериментом.

Полученная в настоящей работе ромбическая фаза для соединения  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$  хорошо согласуется с обнаруженной экспериментально ромбической фазой близкого по концентрации стронция соединения  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  [7]. При экспериментальных исследованиях для соединений  $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  с концентрациями  $0.2 \leq x \leq 0.45$  наблюдалась ромбоэдрическая фаза (группа R-3c) [8], при концентрациях  $0.5 \leq x \leq 0.7$  тетрагональная фаза (группа I4/mcm) с четырьмя молекулами в элементарной ячейке [8,9], при концентрациях  $0.8 \leq x \leq 1$  наблюдалась кубическая фаза со структурой идеального перовскита (группа Pm-3m) [8,9], в отличие от полученных в настоящей работе результатов, где для соединений  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$  были получены ромбическая фаза (группа Pnma) и тетрагональная (группа I4/mmm) с восемью молекулами в элементарной ячейке соответственно.

Для расчетов динамики кристаллической решетки исследуемых неупорядоченных твердых растворов использовалась динамическая матрица, полученная путем усреднения на каждой концентрации динамических матриц искаженных упорядоченных структур. На основе расчета динамики кристаллической решетки для соединений  $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  с концентрациями  $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$  были получены плотности фононных состояний  $g(\omega)$  во всей зоне Бриллюэна, из которых были рассчитаны зависимости решеточной теплоемкости каждого соединения от температуры. Теплоемкость на каждой температуре вычислялась по формуле:

$$C_v = nk_B \int_0^\infty \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2} g(\omega) d\omega,$$

где  $g(\omega)$  – плотность фононных состояний. На рис. 4 приводятся рассчитанные в данной работе температурные зависимости решеточной теплоемкости соединений  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ , где для сравнения приведены экспериментальные графики зависимости теплоемкости от температуры соединений  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  полученные в работах [10,11]. Можно видеть качественное и хорошее количественное согласие полученных данных с экспериментальными. Аномалии теплоемкости на экспериментальных кривых соответствуют магнитным фазовым переходам.



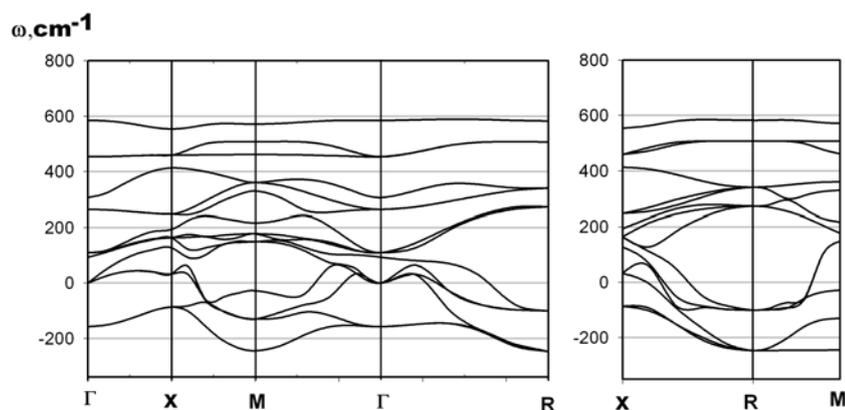
**Рисунок 4.** Экспериментальные температурные зависимости теплоемкости соединений  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  ( $\diamond$ ) и  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  ( $\circ$ ), рассчитанные температурные зависимости решеточной теплоемкости соединений  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  ( $\bullet \bullet \bullet$ ) и  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  ( $-\bullet-$ )

Методом Монте-Карло с использованием эффективного гамильтониана в приближении локальной моды [1] для соединений  $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  с концентрациями  $x = 0.25, 0.50, 0.75$  были получены температурные зависимости параметра порядка и теплоемкости, из которых были определены температуры структурных фазовых переходов в этих кристаллах. Во всех этих соединениях полученные температуры фазовых переходов составили величины больше 3000 К, что превышает температуру плавления этих кристаллов. Таким образом, можно сделать вывод о том, что в рамках данного расчета ромбическая фаза (группа  $Pnma$ ) в  $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  с концентрациями  $x = 0.25, 0.50, 0.75$  сохраняется вплоть до температур плавления.

**В четвертой главе** приводятся результаты неэмпирических расчетов частот колебаний кристаллической решетки, динамических зарядов Борна, упругих постоянных и их зависимостей от внешнего гидростатического давления для кристалла феррита висмута.

Для кубической фазы кристалла  $\text{BiFeO}_3$  вычислены равновесный параметр решетки, динамические заряды атомов, диэлектрическая проницаемость и модули упругости, вычислен полный фононный спектр (рис. 5). Наличие мнимых мод по всей зоне Бриллюэна, а так же их большие абсолютные величины, свидетельствует о сильной нестабильности кубической фазы исследуемого соединения. Нестабильная трехкратно вырожденная мода  $\Gamma_{1u}$  в центре зоны Бриллюэна с частотой  $157i \text{ см}^{-1}$  является полярной сегнетоэлектриче-

ской модой. Энергетически наиболее выгодным является искажение исходной кубической ячейки связанное со смещением атомов по собственному вектору этой моды вдоль направления [111]. Вычисленное значение спонтанной поляризации для такой искаженной структуры составило  $109,54 \text{ мкКл/см}^2$ .



**Рисунок 5. Фононный спектр кристалла  $\text{BiFeO}_3$  в кубической фазе, мнимые частоты показаны отрицательными значениями**

Однако наиболее нестабильной модой в кубической фазе  $\text{BiFeO}_3$  является трехкратно вырожденная мода  $R_{25}$  граничной точки R зоны Бриллюэна равная  $247i \text{ см}^{-1}$ . Собственный вектор этой моды соответствует «повороту» октаэдра  $\text{FeO}_6$ . Наиболее энергетически выгодным является «поворот» вокруг оси куба [111]. Исказив решетку, путем «поворота» кислородного октаэдра вокруг оси [111] куба со смещениями атомов соответствующим минимуму энергии, была получена ромбоэдрическая фаза с пространственной группой симметрии  $R\bar{3}c$ . Дальнейший расчет динамики решетки кристалла  $\text{BiFeO}_3$  в этой фазе показал наличие нестабильных полярных сегнетоэлектрических мод  $A_{2u}$  и двукратной  $E_u$ , 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. Таким образом, чтобы получить низкотемпературную сегнетоэлектрическую ромбоэдрическую фазу с пространственной группой симметрии  $R\bar{3}c$ , 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. 2, там же для сравнения приведены экспериментальные данные [12], а также результаты расчета других авторов [13]. 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  $136,42 \text{ мкКл/см}^2$ , в то время как расчет других авторов [14] показал спонтанную поляризацию равную  $101,2 \text{ мкКл/см}^2$ , а по экспериментальным данным для поликристаллической пленки толщиной  $300 \text{ нм}$  [15] величина спонтанной поляризации составила  $158 \text{ мкКл/см}^2$ .

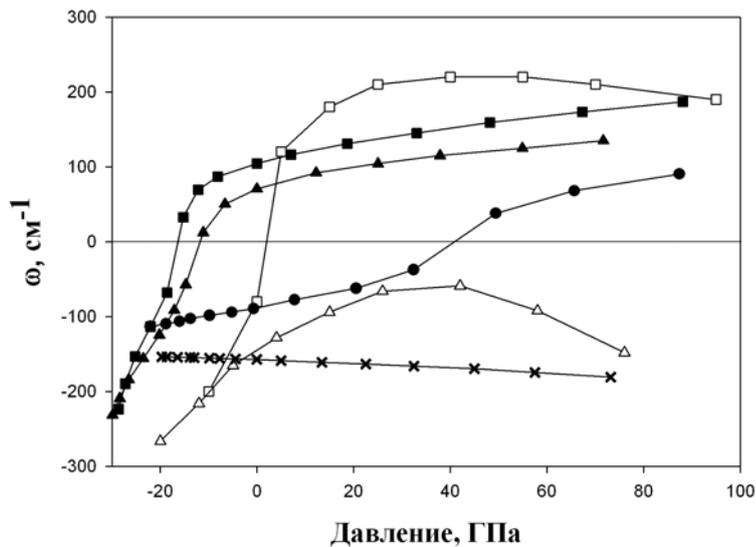
**Таблица 2. Параметры решетки и относительные координаты атомов кристалла  $\text{BiFeO}_3$  в полярной ромбоэдрической фазе с пространственной группой симметрии  $R3c$**

| R3c            |                    |                    |                     |
|----------------|--------------------|--------------------|---------------------|
|                | Настоящий расчет   | Эксперимент        | Расчет              |
| $a_0$          | $5.60 \text{ \AA}$ | $5.63 \text{ \AA}$ | $5.697 \text{ \AA}$ |
| $\alpha$       | $60^\circ$         | $59.35^\circ$      | $59.235^\circ$      |
| Bi: 2b [x,x,x] |                    |                    |                     |
| x              | 0                  | 0                  | 0                   |
| Fe: 2a [x,x,x] |                    |                    |                     |
| x              | 0.227              | 0.221              | 0.2232              |
| 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              |

При расчете динамики кристаллической решетки под гидростатическим давлением было установлено, что сегнетоэлектрическая нестабильность в кубической фазе феррита висмута практически не зависит от приложенного гидростатического давления (рис.6) в отличие от классических сегнетоэлектриков со структурой перовскита, где сегнетоэлектрическая неустойчивость очень чувствительна к изменению давления. Так же было получено, что ромбоэдрическая высокотемпературная фаза с пространственной группой симметрии  $R-3c$  содержит сегнетоэлектрическую нестабильную моду  $A_{2u}$ , также практически независимую от величины приложенного давления.

Для кристалла  $\text{BiFeO}_3$  в низкотемпературной полярной фазе с пространственной группой симметрии  $R3c$  была вычислена зависимость объема элементарной ячейки от величины приложенного давления. Так же была рассчитана зависимость модулей упругости и модуля всестороннего сжатия от гидростатического давления для полярной фазы исследуемого соединения. По имеющимся экспериментальным данным [16] 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 в настоящей работе результаты для сегнетоэлектрической фазы кристалла феррита висмута находятся в удовлетворительном согласии с имеющимися экспериментальными данными.



**Рисунок 9.** Зависимость частоты сегнетоэлектрической моды (мнимые частота показаны отрицательными значениями) от гидростатического давления кубической фазы кристаллов: квадраты –  $\text{BaTiO}_3$  (светлые символы – расчет [17]), треугольники –  $\text{PbTiO}_3$  (светлые символы – расчет [18]), черные кружки  $\text{BiAlO}_3$ , кресты –  $\text{BiFeO}_3$

**В заключении** приводятся основные результаты и выводы.

#### Основные результаты и выводы

1. Были выполнены расчеты динамики решетки, динамических зарядов Борна, высокочастотной диэлектрической проницаемости соединений  $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) в кубической фазе. Обнаружено, что все исследуемые соединения, кроме манганита стронция, имеют нестабильные моды колебания по всей зоне Бриллюэна и наиболее нестабильными являются моды  $R_{25}$  и  $M_3$  в граничных точках зоны R и M соответственно. В манганите стронция мнимые моды присутствуют только в малой окрестности граничных точек R и M.
2. Найдены параметры решетки и координаты атомов искаженных фаз всех исследуемых соединений, соответствующие минимуму полной энергии. Последующий расчет динамики решетки этих соединений показал стабильность полученных искаженных структур. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с имеющимися экспери-

ментальными данными. На основе расчета динамики кристаллической решетки, были построены плотности фононных состояний стабильных фаз рассматриваемых манганитов и вычислены температурные зависимости решеточной теплоемкости.

3. Методом Монте-Карло с использованием модельного гамильтониана в приближении локальной моды оценены температуры фазовых переходов в исследуемых соединениях. Для соединения манганита кальция получена температура фазового перехода в кубическую фазу, которая составила 1460 К, что удовлетворительно согласуется с экспериментальной температурой перехода 1193 К, в остальных соединениях вычисленные температуры переходов в кубическую фазу в зависимости от состава лежат выше 3000К.
4. Исследована динамика кристаллической решетки феррита висмута в кубической и искаженных фазах. Получено нетипичное поведение «мягкой» сегнетоэлектрической моды под гидростатическим давлением, а именно в отличие от классических сегнетоэлектриков, где эта мода резко подавляется давлением, здесь величина полярной нестабильной моды не изменяется вплоть до высоких давлений.

#### **Цитированная литература**

1. Е.Г. Максимов, В.И. Зиненко, Н.Г. Замкова, Расчеты физических свойств ионных кристаллов из первых принципов // УФН. – 2004. – Т. 174. – № 11. – С. 1145-1170.
2. H. Taguchi, M. Nagao, T. Sato, M. Shimada, High-Temperature Phase Transition of  $\text{CaMnO}_3$  // J. Solid State Chem. – 1989. – V. 78. – pp. 312.
3. M. Pissas, I. Margiolaki, G. Papavassiliou, D. Stamopoulos, D. Argyriou, Crystal and magnetic structure of the  $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  compound ( $0.11 \leq x \leq 0.175$ ) // Phys.Rev. B. – 2005. – V. 72. – pp. 064425.
4. M. Pissas, G. Kallias, M. Hofmann, D.M. Tobbens, Crystal and magnetic structure of the  $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  compound ( $x=0.8, 0.85$ ) // Phys.Rev. B. – 2002. – V. 65. – pp. 064413.
5. D.P. Kozlenko, L.S. Dubrovinsky, I.N. Goncharenko, B.N. Savenko, V.I. Voronin, E.A. Kiselev, N.V. Proskurnina, Pressure-induced monoclinic distortion and charge and orbital ordering in  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  // Phys.Rev. B. – 2007. – V. 75. – pp. 104408.
6. M. Pissas, G. Kallias, Phase diagram of the  $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  compound ( $0.5 \leq x \leq 0.9$ ) // Phys.Rev. B. – 2003. – V. 68. – pp. 134414.
7. В.С. Гавико, А.В. Королев, В.Е. Архипов, Н.Г. Бебенин, Я.М. Муковский, Рентгеновские исследования структуры перовскитных манганитов системы  $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$  // ФТТ. – 2005. – Т. 47. – вып. 7. – С. 1255-1260.
8. L. Rormark, K. Wiik, S. Stolen, T. Grande, Oxygen stoichiometry and structural properties of  $\text{La}_{(1-x)}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{A} = \text{Ca}$  or  $\text{Sr}$  and  $0 \leq x \leq 1$ ) // J.Mater. Chem. – 2002. – V. 12. – pp. 1058.

9. O. Chmaissem, B. Dabrowski, S. Kolesnik, J. Mais, J.D. Jorgensen, S. Short, Structural and magnetic phase diagrams of  $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  and  $\text{Pr}_{(1-y)}\text{Sr}_y\text{MnO}_3$  // *Phys.Rev. B.* – 2003. – V. 67. – pp. 094431.
10. Soo Hyun Park, Yoon-Hee Jeong, Ki-Bong Lee, S.J. Kwon, Specific heat and resistivity of a double-exchange ferromagnet  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  // *Phys.Rev. B.* – 1997. – V. 56. – pp. 67.
11. S. Cox, J.C. Lashley, E. Rosten, J. Singleton, A.J. Williams, P.B. Littlewood, Evidence for the charge-density-wave nature of the stripe phase in manganites // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2007. – V. 19. – pp. 192201.
12. F. Kubel, H. Schmid // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* – 1990. – V. 46. – pp. 698.
13. P. Ravindran, R. Vidya, A. Kjekshus, H. Fjellvag, O. Eriksson, Theoretical investigation of magnetoelectric behavior in  $\text{BiFeO}_3$  // *Phys.Rev. B.* – 2006. – V. 74. – pp. 224412.
14. J.B. Neaton, C. Ederer, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, K.M. Rabe, First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic  $\text{BiFeO}_3$  // *Phys.Rev. B.* – 2005. – V. 71. – pp. 014113.
15. K.Y. Yun, D. Ricinski, M. Okuyama, et. al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2004. – Part 2. – V. 43. – pp. L647.
16. А.Г. Гаврилюк, В.В. Стружкин, И.С. Любутин, И.А. Троян // *Письма в ЖЭТФ.* – 2007. – Т. 86. – С. 226.
17. E. Bousquet, P. Ghosez // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 74. – pp. 180101(R).
18. I.A. Kornev, L. Bellaiche // *Phase. Trans.* – 2007. – V. 80. – pp. 385.

**Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:**

1. В.И. Зиненко, М.С. Павловский, Динамика решетки и фазовый переход из кубической в тетрагональную фазу в кристалле  $\text{LaMnO}_3$  в модели поляризуемых ионов // *ФТТ.* – 2007. – Т. 49. – вып. 9. – С. 1668-1675.
2. В.И. Зиненко, М.С. Павловский, Динамика решетки  $\text{ViFeO}_3$ : нетипичное поведение сегнетоэлектрической неустойчивости под гидростатическим давлением // *Письма в ЖЭТФ.* – 2008. – Т. 87. – вып. 6. – С. 338-342.
3. В.И. Зиненко, М.С. Павловский, Динамика решетки  $\text{ViFeO}_3$  под гидростатическим давлением // *ФТТ.* – 2009. – Т. 51. – вып. 7. – С. 1328-1332.

Подписано в печать 29.12.2009. Заказ № 66

Формат 60×90/16. Уч.-изд. л. 1.0 Тираж 70 экз.

Типография Института физики им. Л. В. Киренского СО РАН