

Динамика решетки и фазовый переход из кубической в тетрагональную фазу в кристалле LaMnO_3 в модели поляризуемых ионов

© В.И. Зиненко, М.С. Павловский

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

E-mail: zvi@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 21 декабря 2006 г.)

Приводятся результаты неэмпирического расчета статических и динамических свойств кристалла LaMnO_3 со структурой перовскита в кубической, ромбоэдрической и ромбической фазах. Расчет проведен в рамках микроскопической модели ионного кристалла, учитывающей деформируемость и поляризуемость ионов. В спектре колебаний решетки в кубической фазе найдены нестабильные моды колебаний, причем эти моды занимают фазовое пространство во всей зоне Бриллюэна. Собственные векторы наиболее нестабильной моды в граничной точке R зоны Бриллюэна связаны со смещениями ионов кислорода и соответствуют „повороту“ октаэдра MnO_6 . Конденсация одной, двух и трех компонент этой моды приводит к тетрагональному, ромбическому и ромбоэдрическому искажениям структуры. Для описания структурного фазового перехода в приближении локальной моды рассматривается удвоенная ячейка перовскита, в которой октаэдр MnO_6 выделяется явно. Определены параметры модельного гамильтониана. Методом Монте-Карло исследованы статистические свойства. Вычисленная температура фазового перехода из кубической фазы (9800 К) значительно превышает температуру плавления данного кристалла. В экспериментально наблюдаемых ромбических и ромбоэдрических фазах вычисленные частоты длинноволновых колебаний решетки находятся в удовлетворительном согласии с опытными данными.

Работа поддержана грантом РФФИ (№ 06-02-16091) и грантом Президента РФ „Ведущие научные школы“ (НШ-4137.2006.2).

PACS: 63.20.Dj, 64.60.-i, 64.70.Kb

1. Введение

Манганиты со структурой перовскита с общей формулой $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ (R — редкоземельный элемент, $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$) характеризуются интересными физическими свойствами и изучаются уже несколько десятилетий.

Фазовые диаграммы и физические свойства твердых растворов в некоторых соединениях кардинально меняются при изменении концентрации компонент раствора [1–6]. 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 [7]. 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 [8–12]. Было выдвинуто предположение, что важную роль в формировании необычных свойств манганитов играют колебания кристаллической решетки и информация о фоновом спектре этих соединений важна для понимания их свойств.

Кристаллическая структура родоначальника этого класса соединений — LaMnO_3 — зависит от условий синтеза, и в стехиометрическом составе вещество кристаллизуется в орторомбической структуре с пространственной группой $Pnma$ и с четырьмя молекулами ($Z = 4$) в элементарной ячейке [8,9]. Эта структура

является искаженной формой идеальной структуры перовскита, где искажения главным образом связаны со смещениями ионов кислорода, приводящими к „поворотам“ октаэдров MnO_6 . Ромбоэдрическая фаза кристалла LaMnO_3 с пространственной группой $R\bar{3}c$ ($Z = 2$) наблюдается в разных работах при температурах выше 300 К [9,13] и 800 К [10]; она также является искаженной формой идеальной структуры перовскита и искажения связаны с „поворотом“ октаэдров MnO_6 . Кубическая фаза в LaMnO_3 наблюдалась выше 1200 К в работе [10]. По данным других структурных исследований, кубическая фаза со структурой перовскита не наблюдается вплоть до температуры плавления [11]. Фоновые спектры LaMnO_3 исследованы как в орторомбической, так и в ромбоэдрической фазах.

ИК- и раман-активные фононы в орторомбической фазе LaMnO_3 были изучены в работах [14,15]. Там же приведены результаты расчета предельных частот колебаний решетки в рамках оболочечной модели с эмпирическими подгоночными параметрами. Измеренные частоты колебаний вместе с результатами такого же расчета в ромбоэдрической фазе LaMnO_3 приведены в работе [13]. Расчет фононного спектра LaMnO_3 в той же оболочечной модели и с учетом ян-теллеровского вклада в динамическую матрицу в идеальной структуре перовскита проведен в работе [16], где получено наличие мнимых частот колебаний в окрестности симметричных точек R и M зоны Бриллюэна.

Таблица 1. Динамические заряды ионов и диэлектрическая проницаемость кристалла LaMnO_3 в кубической, ромбоэдрической и ромбической фазах

Кубическая фаза		Ромбоэдрическая фаза (в прямоугольной системе координат)				Ромбическая фаза			
Атом	Z^{din}	Атом	Z_{xx}^{din}	Z_{yy}^{din}	Z_{zz}^{din}	Атом	Z_{xx}^{din}	Z_{yy}^{din}	Z_{zz}^{din}
La	3.92	La	3.63	4.05	4.05	La	3.86	3.78	4.13
Mn	3.48	Mn	3.22	3.32	3.51	Mn	3.33	3.46	3.52
O_{\parallel}	-2.73	O	-2.76	-2.41	-2.10	O1	-2.23	-2.70	-2.54
O_{\perp}	-2.33					O2	-2.48	-2.27	-2.56
ϵ_{∞}	3.21		$\epsilon_{\infty}^{xx} = 2.90$	$\epsilon_{\infty}^{yy} = 3.09$	$\epsilon_{\infty}^{zz} = 3.09$		$\epsilon_{\infty}^{xx} = 3.03$	$\epsilon_{\infty}^{yy} = 3.04$	$\epsilon_{\infty}^{zz} = 3.00$

Таблица 2. Модули упругости (10^{12} din/cm²) кристалла LaMnO_3 в кубической и ромбической фазах

Кубическая фаза (настоящий расчет)		Ромбическая фаза (настоящий расчет)		Ромбическая фаза (экспериментальные данные [22])	
C_{11}	2.80	C_{11}	2.45	C_{11}	3.05
C_{12}	0.80	C_{22}	2.60	C_{12}	1.08
C_{44}	0.82	C_{33}	3.12		
		C_{12}	1.03		
		C_{13}	0.87		
		C_{23}	1.01		
		C_{44}	0.99		
		C_{55}	0.84		
		C_{66}	1.00		

Целью данной работы является неэмпирический расчет в рамках модели ионного кристалла с поляризуемыми ионами равновесного объема, полного спектра колебаний решетки и высокочастотной диэлектрической проницаемости в кристалле LaMnO_3 в нестабильных кубической и тетрагональной фазах и в стабильных орторомбической и ромбоэдрической фазах, а также вычисление температуры неустойчивости кубической фазы методом эффективного гамильтониана в приближении локальной моды.

В разделе 2 приведены результаты расчета частот нормальных колебаний решетки, динамических зарядов Борна, упругих модулей и высокочастотной диэлектрической проницаемости для LaMnO_3 в структуре идеального провскита.

В разделе 3 определены параметры эффективного гамильтониана, описывающего структурный фазовый переход, связанный с неустойчивостью кубической структуры по отношению к моде колебаний, собственный вектор которой соответствует „повороту“ октаэдра MnO_6 , и приведены результаты расчета методом Монте-Карло (МК) температуры фазового перехода и температурных зависимостей параметра порядка и теплоемкости.

В разделе 4 приведены результаты расчета частот колебаний, упругих модулей и диэлектрической проницаемости в ромбоэдрической и орторомбической фазах кристалла LaMnO_3 и проведено сравнение с экспериментальными данными и с результатами других расчетов.

2. Динамика решетки LaMnO_3 в кубической фазе

Для вычисления равновесного объема, частот колебаний, динамических зарядов Борна, модулей упругости и высокочастотной диэлектрической проницаемости мы используем модель ионного кристалла, в которой учитываются деформируемость, дипольная и квадрупольная поляризуемость ионов [17,18]. Модель и процедура расчета подробно описаны в обзоре [19], а также в работах [20,21].

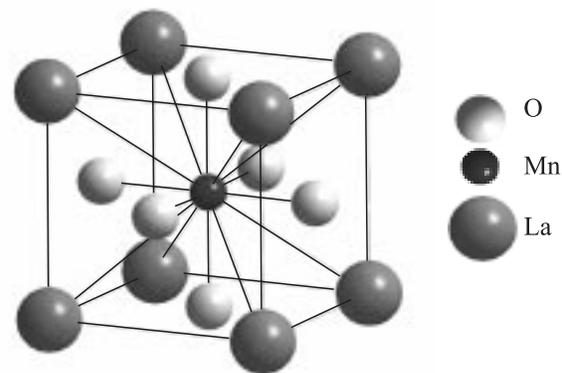


Рис. 1. Структура кристалла LaMnO_3 в кубической фазе с пространственной группой симметрии $Pm\bar{3}m$.

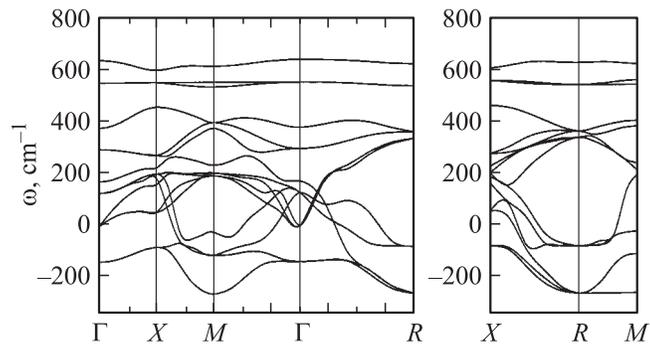


Рис. 2. Фононный спектр кристалла LaMnO_3 в кубической фазе, мнимые частоты представлены отрицательными значениями.

Структура LaMnO_3 в кубической фазе с пространственной группой $Pm\bar{3}m$ показана на рис. 1. Равновесное значение параметра решетки (a_0) определялось из минимума в зависимости полной энергии кристалла от объема и составило 3.87 \AA . Были вычислены значения высокочастотной диэлектрической проницаемости и динамических зарядов ионов (табл. 1), а также модулей упругости (табл. 2) рассматриваемого кристалла. Следует отметить отличие в величинах динамических зарядов ионов в данном соединении и в кислородосодержащих сегнетоэлектриках со структурой перовскита. В последних заряд катиона в центре октаэдра и компонента динамического заряда кислорода вдоль связи В–О существенно превышают номинальный заряд иона, в то время как в данном соединении это превышение незначительное.

Вычисленные дисперсионные кривые частот колебаний решетки LaMnO_3 в кубической фазе показаны на рис. 2. Как видно из рис. 2, в спектре колебаний решетки имеются мнимые частоты, что свидетельствует о структурной нестабильности кубической фазы в этом материале. 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. Полученный здесь спектр колебаний решетки в кубической фазе отличается от спектра колебаний, приведенного в работе [16], где, как уже отмечалось, нестабильные моды имеются только в окрестности симметричных точек R и M . Трехкратно вырожденная мода R_{25} имеет собственные векторы, в которых смещаются только ионы кислорода

$$O1y = -O2z,$$

$$O1x = -O3z,$$

$$O2x = -O3y.$$

В невырожденной моде M_3 также смещаются только ионы кислорода

$$O2x = -O3y.$$

3. Структурный фазовый переход

Как уже отмечалось, наиболее нестабильными модами в LaMnO_3 являются моды R_{25} и M_3 , принадлежащие граничным точкам зоны Бриллюэна, и фазовый переход, связанный с конденсацией этих мод, сопровождается увеличением объема элементарной ячейки. В структуре перовскита октаэдры VO_6 имеют общие вершины, и для явного выделения октаэдра MnO_6 будем рассматривать соединение с удвоенной химической формулой $\text{La}_2\text{Mn}_2\text{O}_6$ с пространственной группой $Fm\bar{3}m$ и с одной молекулой в элементарной ячейке, как это показано на рис. 3 (структура эльпасолита). При этом формально различим два иона марганца, изменив расстояния между ионами марганца и кислорода на сколь угодно малую величину Δ : $\text{Mn1} - \text{O} = a_0/2(1 - \Delta)$, $\text{Mn2} - \text{O} = a_0/2(1 + \Delta)$, где a_0 — параметр решетки структуры перовскита. Точечная симметрия при этом сохраняется, теряется только трансляционная симметрия структуры перовскита. При данном выборе удвоенной элементарной ячейки центр и граничная точка R зоны Бриллюэна простой кубической решетки структуры перовскита переходят в центр зоны гранецентрированной решетки, а граничные точки M и X простой решетки переходят в граничную точку X гранецентрированной решетки. Трехкратно вырожденная мода R_{25} в граничной точке R структуры перовскита становится трехкратно вырожденной модой T_{1g} в центре зоны с собственными векторами

$$-O1y = O2y = O5z = -O6z,$$

$$-O1x = O2x = -O3z = -O4z,$$

$$-O3y = O4y = -O5x = O6x,$$

и эти смещения ионов кислорода соответствуют „повороту“ октаэдра Mn1O_6 . Фазовый переход в тетрагональную фазу связан с конденсацией одной компоненты трехкратно вырожденной моды T_{1g} центра зоны Бриллюэна.

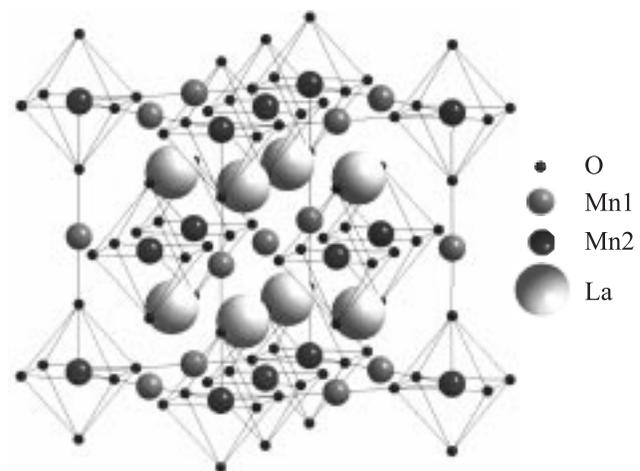


Рис. 3. Структура кристалла с удвоенной химической формулой $\text{La}_2\text{Mn}_2\text{O}_6$ и пространственной группой симметрии $Fm\bar{3}m$ (структура эльпасолита).

Таблица 3. Собственные векторы трехкратно вырожденной моды колебаний T_{1g}

ξ_i	La1	La2	O1	O2	O3	O4	O5	O6	Mn1	Mn2
ξ_x	000	000	$0 \frac{1}{2} 0$	$0 - \frac{1}{2} 0$	$00 \frac{1}{2}$	$00 - \frac{1}{2}$	000	000	000	000
ξ_y	000	000	$\frac{1}{2} 00$	$-\frac{1}{2} 00$	000	000	$00 - \frac{1}{2}$	$00 \frac{1}{2}$	000	000
ξ_z	000	000	000	000	$-\frac{1}{2} 00$	$\frac{1}{2} 00$	$0 \frac{1}{2} 0$	$0 - \frac{1}{2} 0$	000	000

Конденсация мягкой моды в граничной точке X также приводит к тетрагональному искажению структуры, но с удвоением объема элементарной ячейки ГЦК-решетки. При $\Delta = 0$ можно выбрать объемцентрированную тетрагональную ячейку с двумя молекулами.

Для описания фазового перехода, связанного с конденсацией моды T_{1g} (или X_3), используем приближение локальной моды, в котором учитываем только степени свободы, связанные с этой модой. Локальная мода имеет вид

$$S_\alpha = \frac{1}{a_0} \sum_k \xi_{\alpha k} v_k^O,$$

где v_k^O — амплитуда смещений ионов кислорода, ξ_k — собственный вектор моды T_{1g} (табл. 3).

Микроскопический модельный гамильтониан, описывающий систему трехкомпонентных локальных мод (псевдовекторов), размещенных в узлах ГЦК-решетки, включает ангармонические слагаемые одноузельного потенциала и парные взаимодействия между локальными модами в разных узлах решетки

$$H = \sum_i (H_i^{anh} + H_i^{ss}), \quad (1)$$

$$H_i^{anh} = A \{S_{i\alpha}^2\} + B \{S_{i\alpha}^4\} + C \{S_{i\alpha}^2 S_{i\beta}^2\},$$

$$H_i^{ss} = a_k \{S(\mathbf{r})S(\mathbf{r}')\} + b_k \{S(\mathbf{r})S(\mathbf{r}')\},$$

где константы a_1, a_2, a_3 описывают взаимодействия в первой координационной сфере, а константы b_1, b_2 — взаимодействия между вторыми соседями. Явный вид H_i^{ss} с учетом трансформационных свойств локальной моды и симметрии решетки описан в работе [21]. Параметры гамильтониана (1) определялись из расчета полной энергии низкосимметричных фаз с однородными и неоднородными искажениями по собственным векторам локальной моды. Параметры одноузельного ангармонического потенциала находились из зависимостей полной энергии кристалла от амплитуды одной, двух и трех компонент однородных смещений в локальной моде. Эти зависимости показаны на рис. 4. Параметры парных взаимодействий находились из разностей полных энергий неискаженной и искаженных фаз при амплиту-

де $S/2a_0 = 0.09$

$$\begin{cases} 4a_1 + 8a_2 & +2b_1 + 4b_2 + A = E_1 - E_0 = -3.07 \text{ (eV)}, \\ 4a_1 - 8a_2 & +2b_1 + 4b_2 + A = E_2 - E_0 = -3.22 \text{ (eV)}, \\ 4a_1 & -2b_1 + 4b_2 + A = E_3 - E_0 = -1.86 \text{ (eV)}, \\ & -24a_3 - 6b_1 - 12b_2 + 3A = E_4 - E_0 = -0.35 \text{ (eV)}, \\ -4a_1 & +2b_1 + 4b_2 + A = E_5 - E_0 = 4.27 \text{ (eV)}, \\ & +2b_1 + 4b_2 + A = E_6 - E_0 = 0.57 \text{ (eV)}, \end{cases} \quad (2)$$

где E_0 — энергия неискаженной кубической фазы, E_1 — энергия фазы с искажением, связанным с конденсацией одной компоненты локальной моды в центре зоны Бриллюэна ГЦК-решетки; E_2 и E_3 — энергии искаженных фаз, связанных с конденсацией одной компоненты локальной моды в граничной точке $X = 2\pi/2a_0(1, 0, 0)$ и в точке $\Lambda = \pi/2a_0(1, 0, 0)$ зоны соответственно; E_4 — энергия искаженной фазы, связанной с конденсацией трех компонент локальной моды в граничной точке $L = \pi/2a_0(1, 1, 1)$ зоны; E_5 — энергия искаженной фазы, связанной с „поворотом“ октаэдра вокруг оси [100], но с удвоением элементарной ячейки вдоль направления [001]; наконец, E_6 есть энергия фазы с учетверенным объемом ячейки, в которой один октаэдр „повернут“ вокруг оси [100], а три других октаэдра „повернуты“ вокруг этой же оси в противоположном направлении.

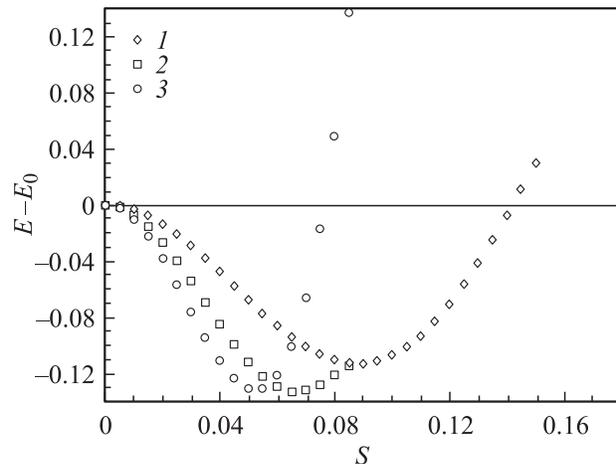


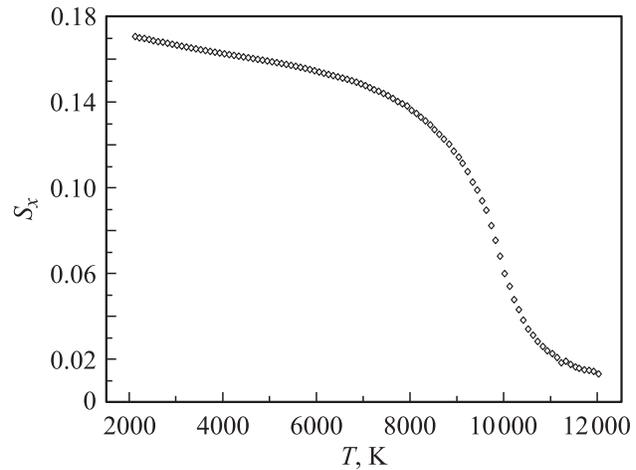
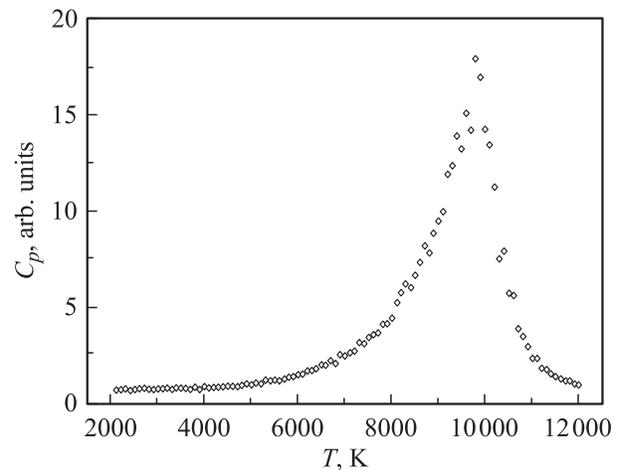
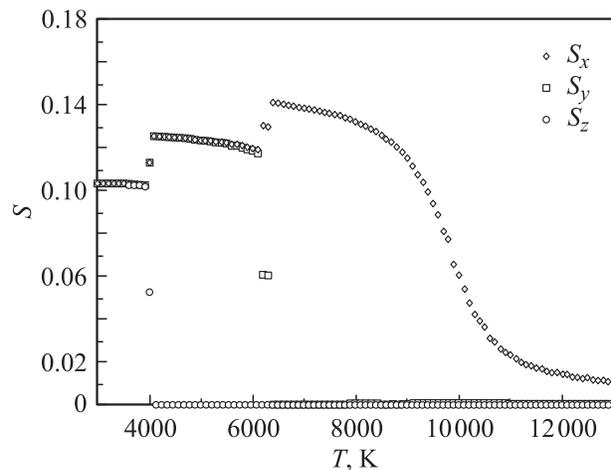
Рис. 4. Зависимость полной энергии кристалла от одной (1), двух (2) и трех (3) компонент однородных смещений в локальной моде.

Таблица 4. Коэффициенты модельного гамильтониана (eV)

Одноузельные	
A	21.29
B	$2.30 \cdot 10^3$
C	$5.36 \cdot 10^3$
Межузельные	
a_1	-28.82
a_2	0.29
a_3	15.42
b_1	-9.88
b_2	-14.41

Вычисленные значения параметров гамильтониана представлены в табл. 4. Мы не смогли найти уравнение, в котором бы разделились параметры b_2 и A в системе (2), и положили $b_2 = 0.5a_1$. При меньших значениях константы b_2 константа A оказывается меньше нуля, т.е. одноузельный ангармонический потенциал становится многомнимным. Следует обратить внимание на малое по абсолютной величине значение константы a_2 , которая определяется из разности энергий искаженных фаз, связанных с однородным и неоднородным „поворотами“ октаэдра $Mn1O_6$ вокруг одной из кристаллографических осей кубической фазы. Эти искажения соответствуют конденсации либо одной компоненты моды R_{25} (однородный „поворот“ октаэдра в структуре эльпасолита), либо конденсации моды M_3 . Энергии этих искаженных фаз (при $\Delta = 0$ с симметрией $I4/mcm$ или $P4/mbm$ соответственно) практически совпадают.

Статистическая механика рассматриваемой системы с модельным гамильтонианом (1) исследована методом МК. Использовалась стандартная процедура метода МК [23], и расчет проведен для ГЦК-решетки с размерами $10 \times 10 \times 10$ и $20 \times 20 \times 20$ с периодическими граничными условиями. Старт процедуры МК проводился как с высоких, так и с низких температур при различных начальных конфигурациях (как полностью разупорядоченной с $S = 0$ на всех узлах решетки, так и полностью упорядоченных с $S_x = 0.09 \cdot 2a_0$, $S_y = S_z = 0$ и $S_x = S_y = S_z = 0.052 \cdot 2a_0$). Температура фазового перехода оценивалась из пика в температурной зависимости теплоемкости. При старте с высоких температур вне зависимости от начальной конфигурации при температуре 9800 К фазовым переходом второго рода возникает одна компонента параметра порядка в фазу с тетрагональной симметрией, и эта фаза остается при всех температурах ниже температуры перехода. При старте с низких температур поведение системы зависит от начальной конфигурации, задаваемой на первом шаге процедуры, а именно: при начальной конфигурации с $S_x = 0.09 \cdot 2a_0$, $S_y = S_z = 0$ система испытывает один фазовый переход второго рода из полностью упорядоченной тетрагональной фазы в полностью разупорядоченную фазу при температуре 9800 К, как видно из графиков температурной зависимости параметра порядка (рис. 5) и теплоемкости (рис. 6), а при начальной

**Рис. 5.** Температурная зависимость параметра порядка по МК-данным (при старте МК-процедуры с низких температур и начальной конфигурации $S_x = 0.09 \cdot 2a_0$, $S_y = S_z = 0$).**Рис. 6.** Температурная зависимость теплоемкости по МК-данным.**Рис. 7.** Температурная зависимость параметра порядка по МК-данным (при старте МК-процедуры с низких температур и начальной конфигурации $S_x = S_y = S_z = 0.052 \cdot 2a_0$).

конфигурации с $S_x = S_y = S_z = 0.052 \cdot 2a_0$ (фаза с ромбоэдрической симметрией $R\bar{3}c$ с двумя молекулами в ячейке) в системе наблюдается последовательность двух фазовых переходов первого рода: ромбоэдрическая фаза ($\langle S_x \rangle = \langle S_y \rangle = \langle S_z \rangle \neq 0$) \rightarrow (4000 К) ромбическая фаза ($\langle S_x \rangle = \langle S_y \rangle \neq 0$, $\langle S_z \rangle = 0$, симметрия $Im\bar{m}$ с двумя молекулами в ячейке) \rightarrow (6100 К), тетрагональная фаза ($\langle S_x \rangle \neq 0$, $\langle S_y \rangle = \langle S_z \rangle = 0$ симметрия $I4/m\bar{c}m$) и фазовый переход второго рода при 9800 К из тетрагональной в кубическую фазу ($\langle S_x \rangle = \langle S_y \rangle = \langle S_z \rangle = 0$), как это видно из рис. 7. Следует подчеркнуть, что все полученные в данном расчете температуры фазовых переходов значительно превышают температуру плавления данного соединения и, следовательно, ромбическая ($Im\bar{m}$), тетрагональная и кубическая фазы являются прафазами для наблюдаемой экспериментально орторомбической фазы с пространственной группой $Pnma$ и с четырьмя молекулами в элементарной ячейке.

4. Динамика решетки искаженных фаз LaMnO_3

4.1 Тетрагональная фаза. Рассмотрим тетрагональную фазу, связанную с искажением структуры идеального перовскита при конденсации одной компоненты моды $R_{25}(T_{1g})$. Элементарная ячейка в пространственной группе $I4/m$ ($I4/m\bar{c}m$ при $\Delta = 0$) содержит две молеку-

Таблица 5. Значения частот колебаний ω_i при $q = 0$ кристаллической решетки кристалла LaMnO_3 в тетрагональной фазе

Симметрия	ω_i, cm^{-1}	
	При амплитуде смещения ионов кислорода 0.05	При амплитуде смещения ионов кислорода 0.09
A_{1g}	117	345
A_{2g}	498 588	216 558
B_{1g}	481	364
B_{2g}	34 347	119 367
E_g	26i 222i 355	120 122 334
A_{1u}	360	360
A_{2u}	192 392 635	216 414 629
B_{1u}	225	346
E_u	101i 182 292 334 486	60 224 255 286 381

Таблица 6. Параметры элементарной ячейки и относительные координаты атомов в ромбоэдрической фазе кристалла LaMnO_3 (группы $R\bar{3}c$, гексагональная установка), в скобках указаны экспериментальные данные [9]

Параметры ячейки, Å		a	b	c
		5.4687 (5.5285)	5.4687 (5.5285)	13.3956 (13.3348)
Атом	Позиция Уайкова	x	y	z
La	$6a$	0.0000 (0.0000)	0.0000 (0.0000)	0.2500 (0.2500)
Mn	$6d$	0.0000 (0.0000)	0.0000 (0.0000)	0.0000 (0.0000)
O	$18e$	0.4200 (0.4466)	0.0000 (0.0000)	0.2500 (0.0000)

Таблица 7. Значения частот колебаний ω (cm^{-1}) при $q = 0$ кристалла LaMnO_3 в ромбоэдрической фазе

Симметрия	Расчеты динамики решетки [13]	Рамановские спектры [13]	ИК-спектры [13]	Настоящий расчет
A_{1g}	249	236		222
A_{2g}	139 441 716			47i 332 582
E_g	42 163 468 646	179 520 640		117i 115 337 457
A_{1u}	320 361			305 327
A_{2u} (TO/LO)	162/216 310/465 641/645		152/192 315/441 586/655	86i/168 299/372 468/576
E_u (TO/LO)	180/213 240/241 317/326 357/488 642/645			50/165 184/210 297/326 330/398 474/589

лы LaMnO_3 . Вычисленные частоты колебаний решетки в тетрагональной фазе с амплитудами смещений ионов кислорода $S/2a_0 = 0.09$ и $S/2a_0 = 0.05$ при $q = 0$ и $q = 2\pi/2a_0(001)$ приведены в табл. 5, из которой видно, что эта фаза для LaMnO_3 также является неустойчивой. В собственных векторах „мягких“ мод кроме ионов кислорода смещаются также ионы лантана. Следует отметить, что при максимальных смещениях ионов кислорода тетрагональная фаза становится устойчивой по отношению к модам колебаний в граничных точках зоны Бриллюэна. Однако когда параметр порядка S не дости-

Таблица 8. Параметры элементарной ячейки и относительные координаты атомов кристалла LaMnO_3 в ромбической фазе (с группой $R\bar{3}m$), в скобках указаны экспериментальные данные [8]

Параметры ячейки, Å		a	b	c
		5.422 (5.742)	7.670 (7.668)	5.422 (5.532)
Атом	Позиция Уайкова	x	y	z
La	$4c$	0.550 (0.549)	1/4 (1/4)	0.020 (0.010)
Mn	$4a$	0	0	0
O1	$4c$	0.000 (-0.014)	1/4 (1/4)	-0.100 (-0.070)
O2	$8d$	0.320 (0.309)	0.050 (0.039)	0.220 (0.224)

гает насыщения, неустойчивость решетки сохраняется и по отношению к моде колебаний в точке Z зоны Бриллюэна тетрагональной структуры. Тетрагональная фаза в LaMnO_3 экспериментально не наблюдается.

4.2. Ромбоэдрическая фаза. Ромбоэдрическая фаза связана с искажением структуры перовскита при конденсации трех компонент моды R_{25} (T_{1g}). Элементарная ячейка в пространственной группе $R\bar{3}c$ содержит две молекулы LaMnO_3 . Эта фаза наблюдается экспериментально в рассматриваемом кристалле при высоких температурах (температура перехода из орторомбической в ромбоэдрическую фазу по разным экспериментальным данным находится в широком интервале 300–800 К [9,10,13]). Вычисленные параметры элементарной ячейки и координаты атомов в ромбоэдрической фазе вместе с экспериментальными данными приведены в табл. 6. Видно, что рассчитанные значения параметров решетки в пределах 1% согласуются с эксперимен-

Таблица 9. Значения частот колебаний ω_i , (cm^{-1}) при $q = 0$ кристаллической решетки кристалла LaMnO_3 в ромбической фазе

Симметрия	Расчеты динамики решетки [14]	Эксперимент, рамановские спектры [14]	Настоящий расчет	Симметрия	Расчеты динамики решетки [15]	Эксперимент, ИК-спектры [15]	Настоящий расчет
A_g	81		32	A_u			67
A_g	162		65	A_u			113
A_g	246	140	160	A_u			218
A_g	263	198	202	A_u			229
A_g	326	257	268	A_u			290
A_g	480	284	347	A_u			332
A_g	582	493	456	A_u			432
				A_u			485
B_{1g}	182		117	B_{1u}	76		41
B_{1g}	254	184	168	B_{1u}	194	194	183
B_{1g}	347		295	B_{1u}	273		209
B_{1g}	575		449	B_{1u}	318		253
B_{1g}	693		541	B_{1u}	334		308
				B_{1u}	419		347
				B_{1u}	431	438	375
				B_{1u}	495	469	423
				B_{1u}	577	574	603
B_{2g}	123		93	B_{2u}	191		42
B_{2g}	150		97	B_{2u}	233		166
B_{2g}	218	109	133	B_{2u}	283		287
B_{2g}	369	170	284	B_{2u}	388	247	276
B_{2g}	464	308	338	B_{2u}	412	368	321
B_{2g}	509	481	429	B_{2u}	580	416	442
B_{2g}	669	611	551	B_{2u}	625	621	483
B_{3g}	158		73	B_{3u}	117		61
B_{3g}	343		263	B_{3u}	233		97
B_{3g}	462	320	367	B_{3u}	276		193
B_{3g}	603		441	B_{3u}	294	287	234
B_{3g}	692		555	B_{3u}	332	344	241
				B_{3u}	401	384	288
				B_{3u}	443	455	380
				B_{3u}	521	510	437
				B_{3u}	580	594	507

тальными данными, а вычисленные значения координат ионов кислорода на 5% отличаются от экспериментальных значений [9]. Вычисленные значения динамических зарядов Борна, высокочастотной диэлектрической проницаемости LaMnO_3 в ромбоэдрической фазе приведены в табл. 1, а значения частот колебаний при $q = 0$ вместе с экспериментальными данными приведены в табл. 7. Там же показаны результаты расчета частот колебаний в рамках оболочечной модели ионного кристалла с эмпирическими подгоночными параметрами. Как видно из таблицы, результаты настоящего расчета удовлетворительно согласуются как с экспериментальными данными, так и с результатами эмпирического расчета [13]. Максимальное различие в значениях частот колебаний около 30%. Однако в настоящем расчете ромбоэдрическая фаза также оказывается неустойчивой по отношению к неполярным колебаниям кристаллической решетки.

4.3. Орторомбическая фаза. Орторомбическая фаза с пространственной группой D_{2h}^{16} и четырьмя молекулами в элементарной ячейке связана с однородным искажением ячейки эльпасолита в результате конденсации двух компонент моды T_{1g} (R_{25} в структуре перовскита) и с неоднородным искажением этой ячейки, связанным с конденсацией моды X_3 в граничной точке зоны Бриллюэна структуры эльпасолита (или, что то же самое, моды M_3 в структуре идеального перовскита). Однако, как показывают наши расчеты, при учете только смещений ионов кислорода в орторомбической фазе в спектре колебаний решетки остаются мнимые частоты колебаний. Поскольку орторомбическая фаза есть результат последовательных, по крайней мере двух фазовых переходов из кубической в тетрагональную, а затем в ромбическую фазу, здесь ромбическая фаза была получена в результате смещений ионов по собственному вектору неустойчивой моды колебаний тетрагональной фазы, в котором наряду с ионами кислорода смещаются и ионы лантана. Выбирались такие величины смещений, при которых в спектре частот колебаний решетки в ромбической фазе отсутствовали неустойчивые моды. Вычисленные параметры элементарной ячейки и координаты атомов в ромбической фазе вместе с экспериментальными данными [8] приведены в табл. 8. Значения компонент тензоров диэлектрической проницаемости и динамических зарядов приведены в табл. 1, значения модулей упругости для ромбической фазы рассматриваемого кристалла — в табл. 2, вычисленные значения частот колебаний решетки при $q = 0$ вместе с экспериментальными величинами — в табл. 9. Там же показаны для сравнения результаты эмпирического расчета [14,15]. Как видно из табл. 2, 8, 9, вычисленные значения параметров ячейки, координат атомов и предельных частот колебаний находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными.

5. Заключение

В данной работе в рамках неэмпирического расчета вычислены атомные свойства, диэлектрическая проницаемость и частоты колебаний кристалла LaMnO_3 в ку-

бической, тетрагональной, ромбоэдрической и орторомбической фазах. Получено, что экспериментально ненаблюдаемая в этом кристалле кубическая фаза неустойчива по отношению к модам колебаний решетки, занимающим все фазовое пространство в зоне Бриллюэна. В приближении локальной моды определены параметры модельного гамильтониана, описывающего структурный фазовый переход из кубической фазы, и методом МК вычислена температура этого перехода, которая значительно превышает температуру плавления кристалла. Вычисленные параметры элементарной ячейки, координаты ионов, упругие модули и частоты колебаний решетки в экспериментально наблюдаемых ромбоэдрической и орторомбической фазах LaMnO_3 находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными. Таким образом, можно сказать, что используемая в данной работе неэмпирическая модель ионного кристалла, учитывающая дипольную и квадрупольную поляризуемость ионов, достаточно корректно описывает структурные свойства и динамику решетки кристалла LaMnO_3 .

Список литературы

- [1] Ю.А. Изюмов, Ю.Н. Скрябин. УФН **171**, 121 (2001).
- [2] М.Ю. Каган, К.И. Кугель. УФН **171**, 579 (2001).
- [3] В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов. ФНТ **26**, 231 (2000).
- [4] Э.Л. Нагаев. УФН **166**, 833 (1996).
- [5] M.B. Salamon, M. Jaime. Rev. Mod. Phys. **73**, 583 (2001).
- [6] E.O. Wollan, W.C. Koehler. Phys. Rev. **100**, 545 (1955).
- [7] A.J. Millis. Nature (London) **392**, 147 (1998).
- [8] J.B.A.A. Elemans, B. Van Laar, K.R. Van Der Veen, B.O. Loopstra. J. Solid State Chem. **3**, 238 (1971).
- [9] Q. Huang, A. Santoro, J.W. Lynn, R.W. Erwin, J.A. Borchers, J.L. Peng, R.L. Greene. Phys. Rev. B **55**, 14987 (1997).
- [10] А.Г. Рудская, Н.Б. Кофанова, Л.Е. Пустовая, Б.С. Кульбужев, М.Ф. Куприянов. ФТТ **46**, 1856 (2004).
- [11] J. Rodriguez-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa, A.H. Moudden. Phys. Rev. B **57**, R3189 (1998).
- [12] В.С. Гавилов, А.В. Королев, В.Е. Архипов, Н.Г. Бебенин, Я.М. Муковский. ФТТ **47**, 1255 (2005).
- [13] M.V. Abrashev, A.P. Litvinchuk, M.N. Iliev, R.L. Meng, V.N. Popov, V.G. Ivanov. Phys. Rev. B **59**, 4146 (1999).
- [14] M.N. Iliev, M.V. Abrashev, H.-G. Lee, V.N. Popov, Y.Y. Sun, C. Thomsen, R.L. Meng, C.W. Chu. Phys. Rev. B **57**, 2872 (1998).
- [15] I. Fedorov, J. Lorenzana, P. Dore, G. De Marzi, P. Maselli, P. Calvani, S.-W. Cheong, S. Koval, R. Migoni. Phys. Rev. B **60**, 11875 (1999).
- [16] А.Е. Никифоров, С.Э. Попов. ФТТ **43**, 1093 (2001).
- [17] О.В. Иванов, Е.Г. Максимов. ЖЭТФ **108**, 1841 (1995).
- [18] О.В. Иванов, Е.Г. Максимов. ЖЭТФ **114**, 333 (1998).
- [19] Е.Г. Максимов, В.И. Зиненко, Н.Г. Замкова. УФН **174**, 1145 (2004).
- [20] В.И. Зиненко, Н.Г. Замкова, С.Н. Софронова. ЖЭТФ **114**, 1742 (1998).
- [21] В.И. Зиненко, Н.Г. Замкова. ЖЭТФ **118**, 359 (2000).
- [22] K.H. Ahn, A.J. Millis. Phys. Rev. B **64**, 115103 (2001).
- [23] Методы Монте-Карло в статистической физике / Под ред. К. Биндера. Мир, М. (1982). 400 с.