

Динамика решетки LaMnO_3 : связь решеточных и орбитальных степеней свободы

© А.Е. Никифоров, С.Э. Попов

Уральский государственный университет,
620083 Екатеринбург, Россия

E-mail: popovse@online.ural.ru

(Поступила в Редакцию 26 сентября 2000 г.)

Проведен расчет динамики решетки регулярного LaMnO_3 в рамках оболочечной модели с использованием парных межйонных потенциалов и явным включением ян-теллеровского (ЯТ) вклада в энергию и динамическую матрицу кристалла. Проведено сопоставление линий комбинационного рассеяния (КР) колебаниям решетки. Установлена сильная зависимость положения некоторых линий КР от величины константы линейного ЯТ-взаимодействия V_e . Исследована зависимость фононной плотности состояний LaMnO_3 от величины ЯТ-взаимодействия.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта CRDF REC-005.

Значительный интерес к исследованию свойств манганитов $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) обусловлен обнаружением в этих соединениях эффекта колоссального магнитосопротивления (КМС) [1]. Проведенные исследования показали сложный характер основного состояния манганитов, связанный с взаимодействием спиновых, электронных и решеточных степеней свободы [2]. Ярким проявлением такой связи явилось обнаружение гигантского изотопического сдвига температуры Кюри [3].

Важной особенностью этих соединений является орбитальное вырождение основного состояния иона Mn^{3+} . Линейное электрон-колебательное взаимодействие приводит к искажениям структуры кристалла в низкотемпературной O' -фазе регулярного, т.е. нелегированного бездефектного кристалла LaMnO_3 (статический эффект Яна–Теллера) и играет важную роль в механизме КМС [4]. Несомненно, его нужно принимать во внимание и в моделях динамики решетки.

При микроскопическом описании физических свойств ионных кристаллов, в частности расчете частот фононов, оказалась эффективной оболочечная модель [5], учитывающая как дальнедействующее кулоновское взаимодействие ионов, так и близкодействующее отталкивание, связанное с принципом Паули. Однако применимость традиционного варианта оболочечной модели в случае ЯТ-кристаллов остается под вопросом. Например, использование оболочечной модели в случае La_2CuO_4 [6,7] приводило к появлению большого числа дополнительных подгоночных параметров, физическая интерпретация которых затруднительна. А в случае LaMnO_3 [8] приходилось вводить разные заряды ионов кислорода, находящихся в разных позициях, несмотря на малость искажений перовскитной структуры.

С другой стороны, наш опыт работы с ЯТ-кристаллами KCuF_3 , K_2CuF_4 и LaMnO_3 [9–11] показал, что явное включение ЯТ-вклада с единственным параметром — линейной константой связи V_e — позволяет описать особенности структуры и динамических свойств этих

кристаллов без необоснованного введения большого числа подгоночных параметров, описывающих анизотропию взаимодействия $\text{Cu}-\text{F}$, $\text{Cu}-\text{O}$ и $\text{Mn}-\text{O}$. Применение этой модели к LaMnO_3 [11] позволило найти структуру O^* - и O' -фаз и упругие модули регулярного LaMnO_3 .

В данной работе модель парных межйонных потенциалов с явным включением ЯТ-вклада в энергию и динамическую матрицу кристалла использована для расчета динамики решетки LaMnO_3 . Результаты сравниваются с экспериментальными данными по КР [12,13]. Исследована зависимость частот КР от константы линейного ЯТ-взаимодействия.

1. Модель для расчета энергии и динамической матрицы кристалла

Энергия в расчете на примитивную ячейку представляется в виде решеточного и ян-теллеровского вкладов

$$E = E_{\text{lat}} + E_{\text{JT}}. \quad (1)$$

В приближении парных потенциалов и в рамках оболочечной модели энергия решетки может быть записана в следующем виде:

$$E_{\text{lat}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{k(\neq i)} V_{ik} + \frac{1}{2} \sum_i k_i \sigma_i^2, \quad (2)$$

где индекс i нумерует все ионы примитивной ячейки, а k — все ионы кристалла. Вклад $k_i \sigma_i^2$ описывает энергию взаимодействия остова и оболочки i -го иона, если оболочка иона смещена относительно остова на величину δ_i . Энергия взаимодействия пары ионов V_{ik} записывается следующим образом:

$$V_{ik} = \frac{X_i X_k}{r_{ik}} + \frac{X_i Y_k}{|r_{ik} - \delta_i|} + \frac{Y_i X_k}{|r_{ik} + \delta_k|} + \frac{Y_i Y_k}{|r_{ik} - \delta_i + \delta_k|} + f_{ik}(r_{ik}) + g_{ik}(|r_{ik} - \delta_i + \delta_k|), \quad (3)$$

где слагаемое

$$f_{ik}(r) = -A_{ik} \exp(-B_{ik}r)/r \quad (4)$$

описывает эффект экранирования электронных плотностей взаимодействующих ионов, а слагаемое

$$g_{ik}(r) = C_{ik} \exp(-D_{ik}r) - \lambda_{ik}/r^6 \quad (5)$$

близкодействующее отталкивание между оболочками ионов, записанное в форме потенциала Борна–Майера, и взаимодействие Ван-дер-Ваальса, X_k и Y_k — заряды остова и оболочки k -го иона ($Q_k = X_k + Y_k$, $Y_k = -6$), $r_{ik} = |\mathbf{r}_{ik}|$ — расстояние между остовами ионов. Метод нахождения парных потенциалов подробно описан в [14]. Для исследований свойств структуры чистого LaMnO_3 мы пользовались потенциалами, полученными подгонкой по экспериментальным значениям параметров структуры, упругим модулям, диэлектрическим проницаемостям, а также по частотам фононам в симметричных точках зон Бриллюэна (ЗБ) кристаллов NiO , CaO , SrO , La_2NiO_4 и MnO [11,14].

Многочастичный ЯТ-вклад в энергию кристалла может быть аппроксимирован суммой выражений для нижних листов адиабатических потенциалов кластеров $[\text{MnO}_6]$

$$E_{\text{ЯТ}} = - \sum_n |V_e| \sqrt{Q_\theta^2(n) + Q_\varepsilon^2(n)}, \quad (6)$$

где индекс n нумерует все ионы Mn^{3+} в примитивной ячейке, а симметризованные координаты Q_θ , Q_ε характеризуют e_g -искажения кислородных октаэдров вокруг ионов марганца, V_e — константа линейного ЯТ-взаимодействия.

Энергия кристалла LaMnO_3 рассчитывается с использованием формул (1)–(6), а равновесная структура находится из условия минимума энергии по описывающим ее параметрам. Важной особенностью является использование одной и той же модели для определения равновесной структуры кристалла и его динамической матрицы.

Для расчета частот фононов необходимо диагонализировать динамическую матрицу кристалла (для волнового вектора \mathbf{k})

$$D(\mathbf{k}) = M(F^{cc}(\mathbf{k}) - F^{cs}(\mathbf{k})[F^{ss}(\mathbf{k})]^{-1}F^{sc}(\mathbf{k}) + F^{\text{ЯТ}}(\mathbf{k}))_0, \quad (7)$$

где $M_{k\alpha,n\beta} = \delta_{\alpha\beta}[m_k m_n]^{-1/2}$, $F^{cc}(\mathbf{k})$, $F^{ss}(\mathbf{k})$ — Фурье-образы матриц вторых производных энергии кристалла (без ЯТ-вклада) по смещениям остовов и оболочек ионов соответственно, $F^{cs}(\mathbf{k})$, $F^{sc}(\mathbf{k})$ — Фурье-образы матриц смешанных производных энергии кристалла (без ЯТ-вклада) по смещениям остовов и оболочек ионов, а $F^{\text{ЯТ}}(\mathbf{k})$ — Фурье-образ матрицы вторых производных ЯТ-вклада (6) по смещениям остовов ионов. Для расчета ЯТ-части динамической матрицы кристалла необходимо вычислить проекции смещений ионов на локальные искажения e_g — симметрии кислородного окружения ионов

марганцев

$$Q_\varepsilon(n) = (\mathbf{e}_\varepsilon(n)\mathbf{R}),$$

$$Q_\theta(n) = (\mathbf{e}_\theta(n)\mathbf{R}), \quad (8)$$

где $\mathbf{e}_\varepsilon(n)$, $\mathbf{e}_\theta(n)$ — собственные векторы локальных ε и θ искажений кислородного октаэдра (их явный вид записан, например, в [15]), окружающего n -й ион марганца, \mathbf{R} — вектор декартовых координат смещений остовов всех ионов решетки. Подставляя (8) в (6) и соответствующим образом дифференцируя по смещениям ионов, получаем ЯТ-вклад в динамической матрице (7).

2. Результаты и обсуждение

2.1. Равновесные кристаллическая и орбитальная структуры кристалла LaMnO_3 . Последовательный подход к расчету фононного спектра кристалла включает в себя анализ адиабатического потенциала (АП) системы. АП ЯТ-кристалла в пространстве смещений ионов имеет сложную многоминимумную структуру, которая определяет особенности динамики кристалла.

LaMnO_3 имеет слабо искаженную структуру идеального перовскита, поэтому нами проводился поиск устойчивых структур при малых отклонениях от идеальной перовскитной структуры с симметрией O_h^1 . С этой целью сначала были определены неустойчивые моды для решеточной части АП (выражение (1) с $V_e = 0$).

Были рассчитаны частоты фононов LaMnO_3 со структурой идеального перовскита O_h^1 . Единственным параметром для этой группы симметрии является постоянная решетки. Она была взята из условия минимальности энергии кристалла при условии сохранения симметрии O_h^1 . Расчет показал наличие нескольких мнимых частот (наличие отрицательных собственных значений динамической матрицы), что говорит о неустойчивости такой кристаллической структуры. Наиболее "неустойчивые" колебания расположены вблизи точек R и M ЗБ кристалла (вблизи этих точек отрицательные собственные значения динамической матрицы имеют наименьшие значения).

На рис. 1 показан спектр колебаний LaMnO_3 в структуре неискаженного перовскита в направлении $\Gamma-R$, $\Gamma-M$ и $\Gamma-X$. Видно, что кристалл обладает тремя неустойчивыми модами τ_9 -типа в $\Gamma-R$ -направлении и τ_3 -типа в $\Gamma-M$ направлении ЗБ кристалла (эти колебания поворачивают кислородные октаэдры), в то время как в $\Gamma-X$ -направлении кристалл устойчив. Наименьшими собственными значениями динамической матрицы кристалл обладает вблизи точек R и M ЗБ. Как было показано ранее [11,16], низкосимметричную структуру кристалла LaMnO_3 можно получить из структуры идеального перовскита, совмещая, в частности, τ_9 и τ_3 искажения в точках R и M ЗБ идеального перовскита соответственно. Однако вместе с D_{2h}^{16} -структурой можно получить целый набор структур, соответствующих

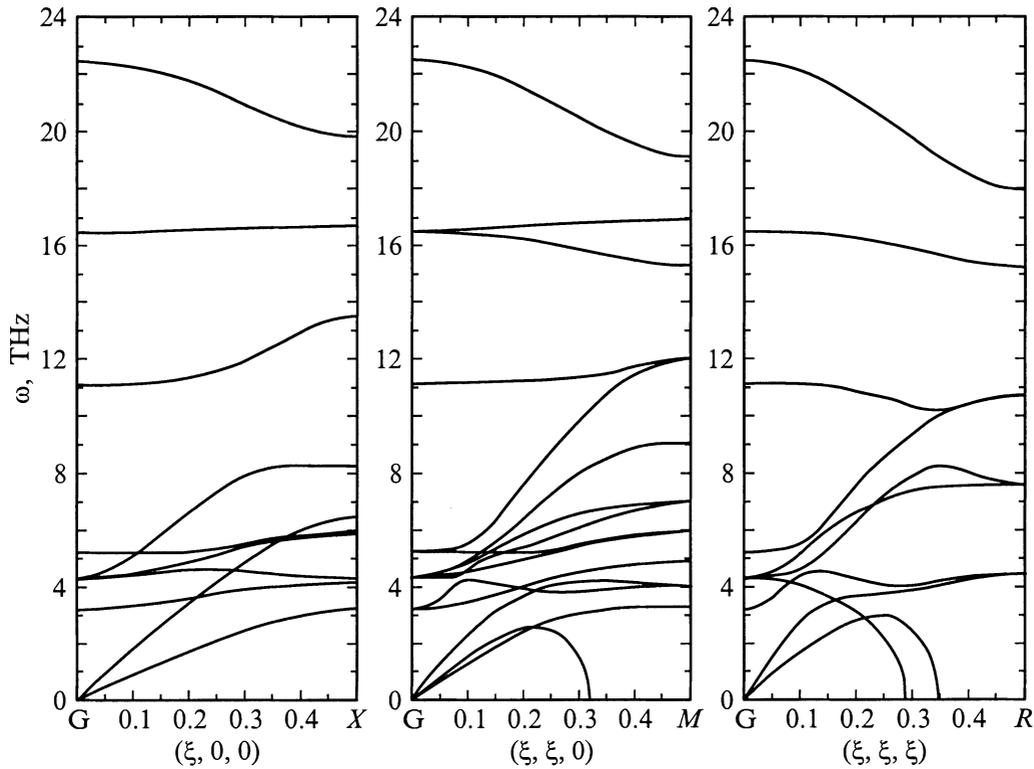


Рис. 1. Зависимость частот колебаний решетки неискаженного LaMnO_3 (группа симметрии O_h^1) от волнового вектора в единицах $(2\pi/a, 2\pi/a, 2\pi/a)$.

Таблица 1. Параметры решетки LaMnO_3^*

Параметры решетки	Эксперимент [17] $T = 14 \text{ K}$	Эксперимент [18] $T = 798 \text{ K}$	Расчет с учетом ЯТ-вклада [11]	Расчет без учета ЯТ-вклада [11]	
a	5.739	5.583	5.929	5.769	
b	7.672	7.889	8.117	8.185	
c	5.532	5.581	5.845	5.792	
La	x	0.5482	0.538	0.522	
	y	0.75	0.75	0.75	
	z	-0.0079	-0.0046	-0.004	-0.002
Mn	x	0	0	0	
	y	0	0	0	
	z	0	0	0	0
OI	x	-0.0144	-0.011	-0.012	-0.004
	y	0.25	0.25	0.25	0.25
	z	-0.0753	-0.0687	-0.060	-0.046
OII	x	0.3068	0.288	0.304	0.281
	y	-0.0392	-0.033	-0.031	-0.026
	z	0.2252	0.223	0.226	0.219
$Q_\varepsilon(Q_2)$	0.27	0.05	0.26	-0.001	
$Q_\theta(Q_3)$	-0.09	-0.001	-0.06	-0.003	
φ	12.3	11.0	9.8	7.5	
ψ	9.9	6.9	9.5	7.1	
Φ	108	**	103	—	

* Постоянные решетки и величины Q_ε , Q_θ указаны в \AA , координаты ионов — в долях постоянных решетки, углы — в градусах.

** При малых величинах ЯТ-искажений нет смысла вводить угол орбитальной структуры.

различной комбинации этих искажений. Это будет либо та же структура, но с другим выбором осей координат, либо структура с другим соотношением знаков поворотов, но той же группой симметрии, либо структура только с поворотами кислородных октаэдров в точке R ЗБ идеального перовскита (такой выбор искажений соответствует группе D_{3d}^6 [16]). Все структуры, за исключением последней, устойчивы и отличаются только значением равновесной энергии кристалла. Наименьшей энергией обладает структура с соотношением искажений кислородных октаэдров, аналогичным экспериментально наблюдавшимся, $Pnma$.

Анализ неустойчивых колебаний LaMnO_3 в структуре неискаженного перовскита показал, что кристалл неустойчив только относительно смещений ионов кислорода, а относительно смещений ионов лантана устойчив. Таким образом, можно сделать вывод, что смещения ионов лантана при переходе в низкосимметричную структуру являются сопутствующими.

Результат оптимизации структуры без учета ЯТ-вклада в энергию ($V_e = 0$) приведен в табл. 1. Параметры полученной структуры близки к значениям параметров высокотемпературной O^* -фазы кристалла, поэтому для описания свойств O^* -фазы представляется возможным использовать модель с исключением ЯТ-вклада из энергии кристалла.

Учет ЯТ-вклада в энергию приводит только к изменению параметров ячейки без изменения группы симметрии кристалла D_{2h}^{16} . Величины параметров V_e и заряда остова марганца уточнялись из условия наилучшего согласия параметров ячейки в низкотемпературной O' -фазе кристалла. В результате использовалось значение $V_e = 1.29 \text{ eV/\AA}$, что говорит о большой величине расщепления $\Delta E_{JT} = 2|V_e|(Q_\varepsilon^2 + Q_\theta^2)^{1/2} \approx 0.68 \text{ eV}$. Таким образом, орторомбические искажения идеальной перовскитной решетки могут быть представлены в следующем виде [11].

1) Искажение R -типа представляет собой поворот кислородных октаэдров вокруг оси $[101]$ идеального перовскита с удвоением ячейки по всем трем осям ($\{k_{13}\} \tau_9(C_1 0 C_1)$ в обозначениях Ковалева [19] или $(\varphi 0 \varphi)$ в обозначениях [20]).

2) Искажение M -типа представляет собой поворот кислородных октаэдров вокруг оси b с удвоением ячейки по двум осям ($\{k_{11}\} \tau_3(0 C_2 0)$ в обозначениях [19] или $(0 \psi 0)$ в обозначениях [20]).

3) Искажение ε -типа (Q_2) описывает деформацию кислородного октаэдра e -типа с удвоением по двум осям ($\{k_{11}\} \tau_5$ в обозначениях [19] и с выбором луча $[1/20 1/2]$).

Соответствующие базовые искажения сопровождаются подстройкой решетки. В O^* -фазе отсутствует ε -искажение, а поворотные искажения остаются.

В равновесной структуре локальные искажения кислородного октаэдра e_g -симметрии $Q_\theta, Q_\varepsilon (Q_3, Q_2)$ выражаются через постоянные решетки (a, b, c) и параметры

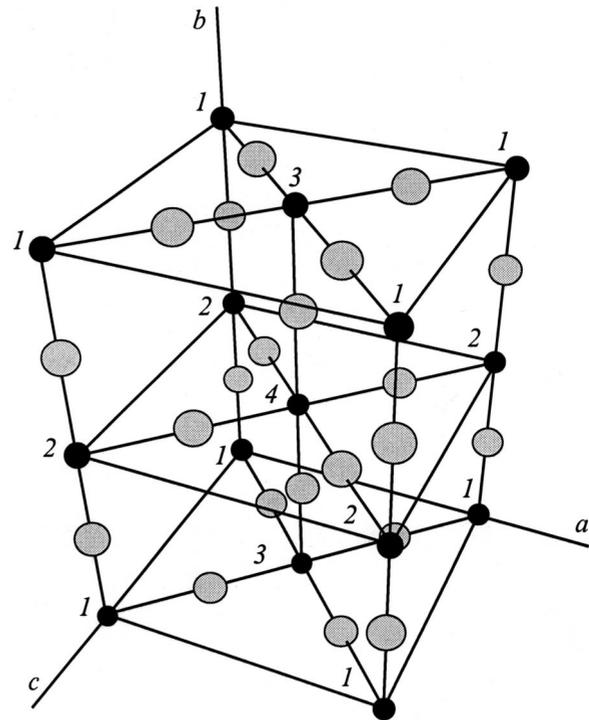


Рис. 2. Расположение подрешеток ионов Mn^{3+} в примитивной ячейке LaMnO_3 . Изображены только ионы O^{2-} (светлые кружки) и Mn^{3+} (темные кружки); ионы марганца обозначены номерами от 1 до 4.

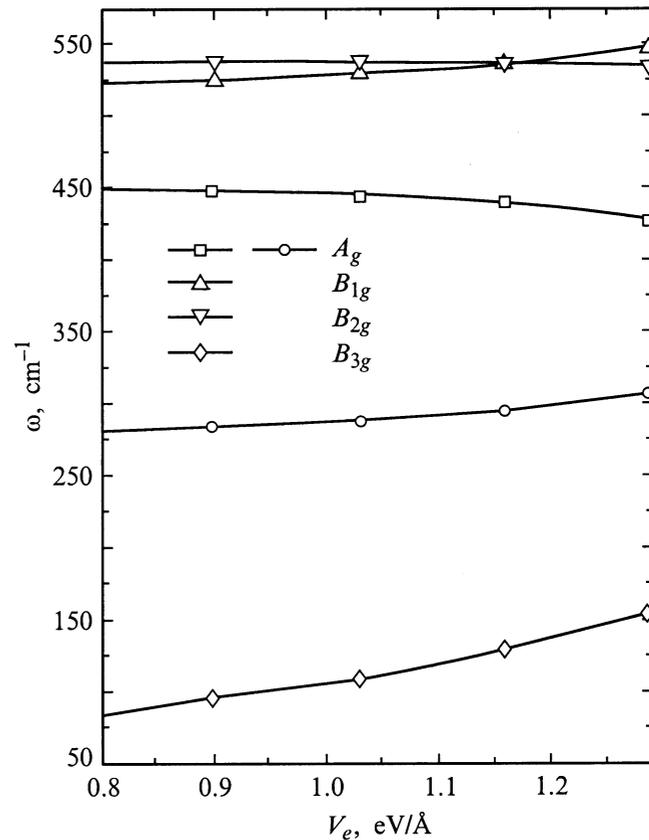


Рис. 3. Зависимость частот колебаний, активных в КР, от величины константы линейного ЯТ-взаимодействия V_e .

Таблица 2. Частоты колебаний, активных в рамановском рассеянии

Симметрия колебания	Частота колебания, cm^{-1}			Название колебания	Активность в ЯТ
	эксперимент [12]	эксперимент [13]	расчет		
A_g	—	96	89	$\text{La}(x)$	
A_g	140	142	154	$A_g(6)$	
A_g	198	210	193	$A_g(5)$	
A_g	257	260	225	$A_g(4)$	
A_g	284	291	309	$A_g(3)$	ЯТ
A_g	—	333	349	$A_g(2)$	
A_g	493	493	430	$A_g(1)$	ЯТ
B_{1g}	184	—	167	$B_{1g}(5)$	ЯТ
B_{1g}	—	—	207	$B_{1g}(4)$	
B_{1g}	—	—	312	$B_{1g}(3)$	ЯТ
B_{1g}	—	—	405	$B_{1g}(2)$	ЯТ
B_{1g}	—	—	551	$B_{1g}(1)$	ЯТ
B_{2g}	109	—	101	$\text{La}(z)$	
B_{2g}	170	149	165	$\text{La}(x)$	
B_{2g}	—	—	195	$B_{2g}(5)$	
B_{2g}	308	309	283	$B_{2g}(4)$	
B_{2g}	—	450	342	$B_{2g}(3)$	
B_{2g}	481	484	394	$B_{2g}(2)$	
B_{2g}	611	609	539	$B_{2g}(1)$	ЯТ
B_{3g}	—	—	156	$\text{La}(y)$	ЯТ
B_{3g}	—	—	182	$B_{3g}(4)$	ЯТ
B_{3g}	—	—	266	$B_{3g}(3)$	
B_{3g}	320	—	360	$B_{3g}(2)$	
B_{3g}	—	—	570	$B_{3g}(1)$	

Примечание. В [13] выбор осей отличается от осей $Pnma$, поэтому обозначения частот в этой работе отличаются от используемых здесь и в [12]. Значения частот колебаний из [13] приведены в обозначениях работы [12] для выбора осей кристалла, соответствующих группе $Pnma$.

смещений подрешетки кислорода (V_x, V_z) [11]

$$Q_\theta = \frac{1}{\sqrt{12}} \left[b - \frac{1}{\sqrt{2}}(a + c) \right],$$

$$Q_\varepsilon = \sqrt{2}(V_x a + V_z c). \quad (9)$$

Расчет показывает, что полученная структура устойчива, так как отсутствуют отрицательные собственные значения динамической матрицы кристалла, рассчитанной в структуре $Pnma$ с величинами постоянных решетки и смещений ионов, соответствующих минимуму энергии кристалла в рамках данной структуры. Кроме того, должна быть положительно определена матрица упругих модулей.

Найденный минимум отделен от соседних минимумов, соответствующих различному соотношению знаков низкосимметричных искажений. Для структур, отличающихся только знаками Q_ε (Q_2)-искажения, величина барьера, их разделяющего, составляет в расчете на формульную единицу $\Delta \approx 320 \text{ cm}^{-1}$. Поэтому для расчета частот фононного спектра при низких температурах можно использовать формулы (7) и (8).

Величина локальных искажений e_g -симметрии во многом определяет орбитальную структуру. Основное со-

стояние n -го иона Mn^{3+} в приближении сильного ЯТ-взаимодействия может быть записано в следующем виде (такое основное состояние получается при $V_e < 0$):

$$\psi_n = \sin(\Phi_n/2)\varphi_{n\theta} + \cos(\Phi_n/2)\varphi_{n\varepsilon}, \quad (10)$$

где Φ_n — угол орбитальной структуры, а $\varphi_{n\theta}, \varphi_{n\varepsilon}$ — орбитальные волновые функции 5E -состояния. Под углом орбитальной структуры мы понимаем половину угла в пространстве орбитальных волновых функций, преобразующийся по E -представлению, т.е. этот угол задает основное состояние в базисе локальных орбитальных E -функций.

Углы орбитальной структуры задаются следующими соотношениями:

$$\sin \Phi \frac{Q_\varepsilon + B_\varepsilon/V_e}{\sqrt{(V_e Q_\varepsilon + B_\varepsilon)^2 + (V_e Q_\theta + B_\theta)^2}} \approx \frac{Q_\varepsilon}{\sqrt{Q_\varepsilon^2 + Q_\theta^2}},$$

$$\cos \Phi \frac{Q_\theta + B_\theta/V_e}{\sqrt{(V_e Q_\varepsilon + B_\varepsilon)^2 + (V_e Q_\theta + B_\theta)^2}} \approx \frac{Q_\theta}{\sqrt{Q_\varepsilon^2 + Q_\theta^2}}, \quad (11)$$

где B_ε, B_θ описывают вклад кристаллического поля (КП) всего кристалла.

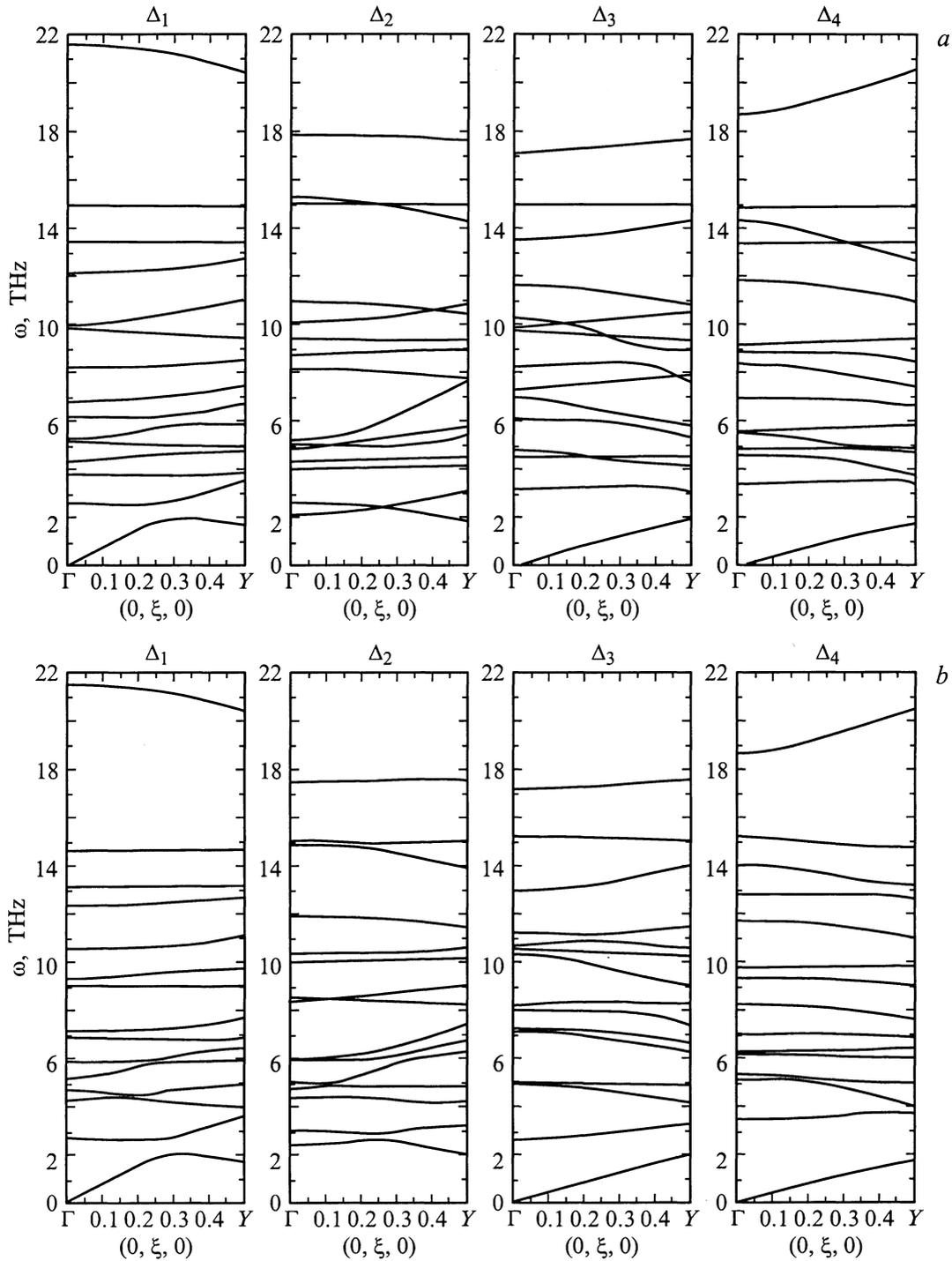


Рис. 4. Зависимость частот колебаний решетки в направлении Δ ЗБ LaMnO_3 от волнового вектора в долях ($2\pi/a$, $2\pi/b$, $2\pi/c$). *a* — расчет без ЯТ-вклада, *b* — с ЯТ-вкладом.

Расчет показывает, что для LaMnO_3 вклад КП в величину Φ мал (для экспериментально наблюдаемой структуры [17]. $|B_\varepsilon| = 4.5 \cdot 10^{-3}$, $|B_\theta| = 2.5 \cdot 10^{-3}$ eV), поэтому будем считать, что угол орбитальной структуры Φ определяется локальными искажениями кислородного окружения иона марганца. Таким образом, орбитальную структуру регулярного LaMnO_3 можно задать соотно-

шением углов орбитальной структуры на подрешетках ионов марганца (рис. 2).

$$\Phi_1 = \Phi_2 = -\Phi_3 = -\Phi_4 = \Phi. \quad (12)$$

Орбитальная и кристаллическая структуры кристалла LaMnO_3 находятся самосогласованным образом: анизотропное распределение заряда на ионе Mn^{3+} приво-

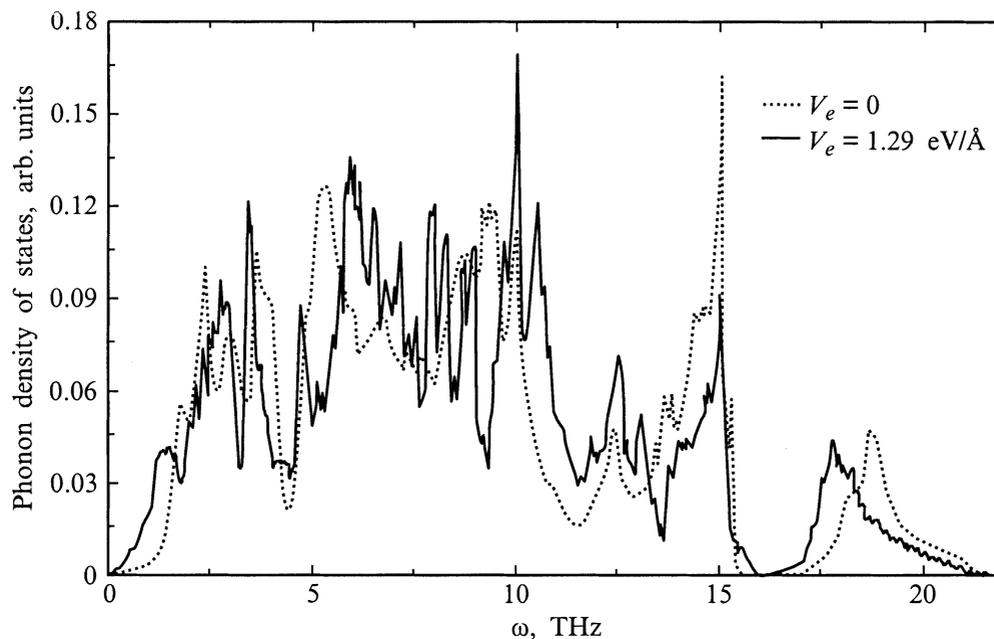


Рис. 5. Плотность фоновых состояний, рассчитанная с учетом и без учета ЯТ-вклада в энергию и динамическую матрицу кристалла.

дит к сдвигу окружающих ионов, изменяющему кристаллическое поле на ионе марганца и, следовательно, орбитальную структуру. Согласно экспериментальным данным [17], равновесной структуре в LaMnO_3 соответствует $\Phi = 107^\circ$ (табл. 1).

2.2. Влияние ЯТ-вклада на частоты фононов в регулярном LaMnO_3 . Добавление ЯТ-вклада в энергию кристалла приводит как к увеличению орторомбичности кристалла, так и к возникновению $Q_\varepsilon(Q_2)$ -искажения (табл. 1). Существенным оказался ЯТ-вклад и при расчете динамической матрицы кристалла.

Был проведен расчет частот колебаний решетки, активных в КР (табл. 2). Из сравнения интенсивностей линий КР с экспериментальными данными работ [12,13] становится видно, что колебания решетки, изменяющие величину $Q_\varepsilon(Q_2)$ искажения кристалла, соответствуют наиболее интенсивным линиям. Добавление ЯТ-вклада в энергию и динамическую матрицу кристалла приводит к существенному изменению частот колебаний, активных в эффекте Яна–Теллера. Так, для частот $B_{3g}(1)$ и $B_{3g}(4)$ (табл. 2) в нашем расчете получается 570 и 182 cm^{-1} соответственно. Расчет без учета ЯТ-вклада с соответствующей подстройкой решетки дает 574 и 451 cm^{-1} .

Легирование LaMnO_3 двухвалентными ионами существенно влияет на структуру и динамику решетки соединения [13]. В основном влияние допирования сводится к эффективному изменению ионного радиуса и заряда редкоземельного иона, к изменению эффективного заряда и эффективной константы линейного ЯТ-взаимодействия V_e иона марганца, к появлению носителей в системе. Вследствие этих и многих других эффектов изменяется

структура и динамика решетки манганитов. Построенная модель решетки кристалла позволяет исследовать влияние изменения константы линейного ЯТ-взаимодействия на спектр КР LaMnO_3 . Были рассчитаны зависимости частот колебаний, активных в КР, от величины константы линейного ЯТ-взаимодействия V_e . Расчет показал существенное изменение частоты $B_{3g}(5)$ колебания и слабое изменение частот колебаний A_g^- , B_{1g}^- и B_{2g}^- -симметрии (рис. 3).

При слабом легировании LaMnO_3 ионами стронция, по данным работы [13], высокочастотные колебания сдвигаются на величины, близкие к изменению полученных в расчете за счет уменьшения ЯТ-постоянной. Таким образом, положение высокочастотного $A_g(1)$ колебания можно использовать для определения наличия ЯТ-искажения в кристалле.

Кристалл с идеальной перовскитной структурой не имеет линий в спектре КР первого порядка. Искажение структуры за счет поворотов кислородных октаэдров не понижает сильно симметрию кристалла и, следовательно, не приводит к сильному увеличению интенсивности линий КР. При достижении V_e нулевого значения структуры LaMnO_3 становится квазикубической, но низкосимметричные искажения не исчезают, однако эксперимент [13] показывает существенное их уменьшение. Таким образом, можно сделать вывод, что в основном спектр КР LaMnO_3 определяется наличием ЯТ-искажений.

Был проведен расчет дисперсионных зависимостей частот фононов в чистом LaMnO_3 в направлениях Δ с учетом и без учета ЯТ-вклада в динамическую матрицу кристалла. Для обеих зависимостей бралась струк-

тура, соответствующая минимуму энергии. Сравнение дисперсионных зависимостей показывает, что ЯТ-вклад приводит к большему "расталкиванию" дисперсионных кривых друг от друга (рис. 4). Особенно хорошо влияние ЯТ-вклада видно при сравнении фононных плотностей состояний, рассчитанных для обеих фаз (с учетом и без учета ЯТ-вклада) (рис. 5): ЯТ-вклад приводит к сдвигу пиков, связанных главным образом с ЯТ активными колебаниями и акустическими модами, в область меньших частот.

Таким образом, при описании ЯТ-диэлектриков существенным оказывается учет ЯТ-вклада в энергию и динамическую матрицу кристалла. Для расчета свойств структуры и динамики решетки ЯТ-кристаллов оказалось эффективным приближение парных межзонных потенциалов с явным учетом ЯТ-вклада. Благодаря такому учету удается воспроизвести структуру и спектр КР-кристалла. Сравнение экспериментальных данных с расчетом позволяет связать самые интенсивные линии КР с ЯТ активными колебаниями.

На основе построенной модели был проведен расчет частот колебаний решетки LaMnO_3 в структуре неискаженного перовскита. По данным расчета, неустойчивыми оказались колебания, связанные с поворотом кислородного октаэдра, а колебания редкоземельных ионов оказались устойчивыми.

По имеющимся параметрам парных потенциалов и зарядов ионов решетки были рассчитаны спектры фононов во всей ЗБ кристалла как для фазы с учетом ЯТ-вклада, так и для фазы без его учета. В отличие от распространенного подхода в обоих случаях для расчета бралась структура, соответствующая минимуму энергии кристалла.

Авторы выражают благодарность С.Ю. Шашкину за обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] A. Urushibara, Y. Morimoto, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura. *Phys. Rev.* **B51**, 20, 14 103 (1995).
- [2] M. Yamada, A. Fujimori, Y. Tokura. *Rev. Mod. Phys.* **70**, 4, 1040 (1998).
- [3] G.M. Zhao, K. Conder, H. Keller, K.A. Müller. *Nature* **381**, 676 (1996).
- [4] A.J. Millis. *Phys. Rev.* **B51**, 13, 8434 (1996).
- [5] C.R.A. Catlow, W.C. Mackrodt. *Computer Simulation of Solids*. Berlin (1982).
- [6] L. Pintschovius, J.M. Bassat, P. Odier, F. Gervais, G. Chevier, W. Reichard, F. Compf. *Phys. Rev.* **B40**, 4, 2229 (1989).
- [7] P. Koval, R. Migoni, H. Bonadeo. *J. Phys. Condens. Matter* **4**, 4, 4759 (1992).
- [8] I.S. Smirnova. *Physica* **B262**, 3, 247 (1999).
- [9] А.Е. Никифоров, С.Ю. Шашкин. *ФТТ* **37**, 5, 1325 (1995).
- [10] А.Е. Никифоров, С.Ю. Шашкин. *ФТТ* **38**, 11, 3446 (1996).
- [11] А.Е. Никифоров, С.Э. Попов, С.Ю. Шашкин. *ФММ* **87**, 2, 14 (1999).
- [12] 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.* **B57**, 5, 2872 (1998).
- [13] V.B. Podobedov, A. Weber, D.B. Romero, J.R. Rice, H.D. Drew. *Phys. Rev.* **B58**, 1, 43 (1998).
- [14] А.Е. Никифоров, С.Ю. Шашкин. *ФТТ* **39**, 6, 1094 (1997).
- [15] И.Б. Берсукер, В.З. Полингер. *Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах*. Наука, М. (1983).
- [16] В.Е. Найш. *ФММ* **85**, 6, 5 (1998).
- [17] Q. Huang, A. Santoro, J.W. Lynn, R.W. Erwin, J.A. Borchers, J.L. Peng, R.L. Greene. *Phys. Rev.* **B55**, 22, 14987 (1997).
- [18] J. Rodriguez-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa, A.H. Moudeden, L. Pinsard, A. Revcolevschi. *Phys. Rev.* **B57**, 6, R3189 (1998).
- [19] О.В. Ковалев. *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп*. Наука, М. (1986).
- [20] К.С. Александров, А.Т. Анистратов, Б.В. Безносиков, Н.В. Федосеева. *Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений*. Наука, Новосибирск (1981).