

05,10

***Ab initio* расчеты динамики решетки и сегнетоэлектрическая неустойчивость мультиферроика BiFeO_3**

© А.Ф. Ревинский¹, В.В. Тригук², И.И. Макоед²

¹ Белостокский технический университет,
Белосток, Польша

² Брестский государственный университет им. А.С. Пушкина,
Брест, Белоруссия

E-mail: igmak2010@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 26 августа 2013 г.
В окончательной редакции 11 марта 2014 г.)

Из первых принципов методом функционала плотности в рамках приближения LSDA+U рассчитаны барические зависимости частот колебаний кристаллической решетки феррита висмута в сегнетоэлектрической и параэлектрической ромбоэдрических фазах. Установлено наличие линейной зависимости между значениями магнитных моментов катионов железа и величинами ширины запрещенной зоны, рассчитанными с использованием одинаковых параметров корреляционного взаимодействия.

Анализ барических зависимостей частот поперечных оптических фононов указывает на их высокую стабильность как для параэлектрической, так и для сегнетоэлектрической фазы, что является нетипичным для классических сегнетоэлектриков типа смещения.

1. Введение

Феррит висмута BiFeO_3 (BFO) благодаря сосуществованию в нем упорядоченных антиферромагнитной (AFM) и сегнетоэлектрической (FE) фаз с высокими температурами Нееля ($T_N = 643$ К) и Кюри ($T_C = 1083$ К) является перспективным материалом современной электроники. Наличие магнитоэлектрических взаимодействий в данном соединении позволяет управлять величиной электрической поляризации, изменяя внешнее магнитное поле, и, наоборот, внешним электрическим полем изменять магнитные свойства. Данные физические эффекты могут быть использованы при создании принципиально новых элементов памяти [1,2].

Изучению физических свойств BFO посвящено достаточно много работ, наиболее полный обзор которых представлен в [2,3]. При этом остается открытым вопрос о природе сосуществования антиферромагнитной и сегнетоэлектрической фаз, а также о механизме фазового превращения сегнетоэлектрик–параэлектрик. Следует отметить, что фазовая P , T -диаграмма BFO включает целый ряд структурных превращений в зависимости как от внешнего давления, так и от температуры, которые тесно взаимосвязаны с электрическими и магнитными свойствами данного соединения [2–4]. В FE-фазе BFO обладает ромбоэдрической кристаллической решеткой с пространственной группой $R3c$ с AFM упорядочением G -типа и является сегнетоэлектриком типа смещения. Переход в параэлектрическую (PE) фазу BFO происходит при температуре T_C и является фазовым переходом первого рода.

В настоящее время отсутствует единое мнение относительно типа кристаллической решетки параэлектрической фазы BFO. Согласно результатам рентгено-

структурного анализа, при $T > T_C$ BFO существует в центросимметричной ромбической структуре $Pbnm$ [5]. Дальнейшее увеличение температуры вызывает структурное превращение в кубическую $Pm\bar{3}m$ -фазу, которое происходит при температуре 1193 К и приводит к фазовому переходу Мотта диэлектрик–металл. Экспериментальные данные [6] свидетельствуют о том, что PE-фазе BFO соответствует моноклинная структура $P2_1/m$, а в работах [7,8] описана ромбоэдрическая структура $R\bar{3}c$. Ряд структурных превращений в BFO наблюдали при изменении внешнего давления. В [5] описаны экспериментально наблюдаемые размытые структурные фазовые превращения в BFO в области давлений 45–55 ГПа при комнатной температуре. В этой же области давлений авторами указанной работы обнаружен коллапс магнитных моментов железа в BFO. Авторы [6] обнаружили при помощи нейтронной спектроскопии фазовый переход сегнетоэлектрик–антисегнетоэлектрик уже при давлении $P \sim 3$ ГПа. Нетипичное для сегнетоэлектриков типа смещения поведение барических зависимостей низкочастотных мод поперечных оптических (ТО) фононов было обнаружено в BFO на основе анализа результатов неэмпирических расчетов динамики кристаллической решетки [7]. Большое разнообразие фазовых превращений в BFO, обусловленных изменениями структуры как в зависимости от величины внешнего давления, так и в зависимости от температуры, представляет интерес с точки зрения изучения возможных механизмов сегнетоэлектрической неустойчивости данного материала, природа которой окончательно не выяснена [7–11].

В работах [12,13] теоретически была установлена взаимосвязь между сегнетоэлектрической неустойчивостью и динамикой кристаллической решетки. Авторы предложили так называемую концепцию „мягкой“ мо-

Таблица 1. Равновесные значения параметров решетки для $R3c$ -фазы ВFO

Параметры решетки	Расчет				Эксперимент	
	настоящая работа		[9]		[10]	[20]
	$U_{\text{eff}} = 0 \text{ eV}$	$U_{\text{eff}} = 6 \text{ eV}$	$U_{\text{eff}} = 0 \text{ eV}$	$U_{\text{eff}} = 4 \text{ eV}$		
Bi($2a$) x	0	0	0	0	0	0
Fe($2a$) x	0.230	0.234	0.231	0.227	0.231	0.221
O($6b$) x	0.542	0.539	0.542	0.542	0.541	0.538
y	0.941	0.953	0.943	0.943	0.946	0.933
z	0.396	0.394	0.398	0.397	0.399	0.395
a_{rh} , Å	5.47	5.65	5.46	5.52	5.50	5.63
α , deg	60.25	59.98	60.36	59.84	60.13	59.35

ды. В рамках данной модели в точке Кюри фазового перехода сегнетоэлектрик–параэлектрик величины одной или нескольких ИК-активных ТО-мод центровых колебаний кристаллической решетки обращаются в нуль, что влечет за собой разрушение спонтанной электрической поляризации. Указанные ТО-моды обладают дипольным моментом, и поэтому данный физический эффект сопровождается возникновением волны электрической поляризации. При обратном переходе параэлектрик–сегнетоэлектрик в точке Кюри при „конденсации“ ТО-моды формируются спонтанно поляризованное состояние. В работе [11] было показано, что в перовскитоподобных сегнетоэлектриках типа смещения именно дальнедействующее диполь-дипольное взаимодействие приводит к „смягчению“ ИК-активных ТО-мод и, следовательно, к сегнетоэлектрической неустойчивости.

Наличие сильного корреляционного взаимодействия электронов незаполненных d -оболочек во многом определяет физические характеристики вещества. Феррит висмута относится к диэлектрикам типа Мотта–Хаббарда с сильнокоррелированной подсистемой $3d$ -электронов железа. Наиболее полно корреляционное взаимодействие и его влияние на взаимодействие зарядовой и магнитной подсистем в мультиферроике можно исследовать в рамках *ab initio* расчетов электронной структуры и динамики кристаллической решетки.

Целью настоящей работы является теоретическое исследование механизма фазового перехода параэлектрик–сегнетоэлектрик в ВFO на основе анализа результатов *ab initio* расчетов барических зависимостей частот нормальных колебаний сегнетоэлектрической и параэлектрической фаз.

2. Метод расчета

Для выполнения теоретических расчетов частот нормальных колебаний в гармоническом приближении использовался метод функционала электронной плотности. При численном решении одноэлектронного уравнения

Кона–Шема [14] для кристалла ВFO волновые функции валентных электронов висмута ($6s^26p^3$), железа ($3d^64s^2$) и кислорода ($2s^22p^4$) разлагали в ряд по плоским волнам. Данная процедура реализована в программном комплексе ABINIT [15].

Магнитная структура ВFO при $T < T_N$ представляет собой спиновую циклоиду с периодом $\sim 620 \text{ \AA}$ [16]. Магнитные моменты соседних ионов железа формируют антиферромагнитное упорядочение, и результирующая спонтанная намагниченность элементарной ячейки практически равна нулю. Расчет проводился с учетом наличия в ВFO однородного антиферромагнитного упорядочения G-типа. При этом нет необходимости использовать расширенную элементарную ячейку, что существенно упрощает вычисления динамики решетки.

Обменно-корреляционное взаимодействие учитывалось в приближении локальной плотности LSDA+ U [17]. Для достижения необходимой точности расчетов значение сил Геллмана–Фейнмана, действующих на ионы висмута, железа и кислорода в положении равновесия, выбрано равным 10^{-6} Ha/Bohr . При самосогласованном решении уравнения Кона–Шема для ВFO максимальная кинетическая энергия плоских волн выбиралась равной 25 Ha. Интегрирование по зоне Бриллюэна выполнялось согласно схеме Монкхорста–Пака [18] с использованием сетки $8 \times 8 \times 8$.

3. Результаты

3.1. Антиферромагнитная сегнетоэлектрическая (AFM + FE) $R3c$ -фаза ВFO. В приближении LSDA + U корреляционное взаимодействие $3d$ -электронов железа учитывалось в соответствии с данными, приведенными в работе [19]. Равновесные значения координат атомов рассчитывались из условия минимума полной энергии кристалла в основном ($T = 0 \text{ K}$) состоянии. Математически задача сводится к поиску минимума функции нескольких переменных. В табл. 1 представлены вычисленные значения параметров решетки ВFO в сравнении с известными экспериментальными и теоретическими данными. Результаты, полученные для

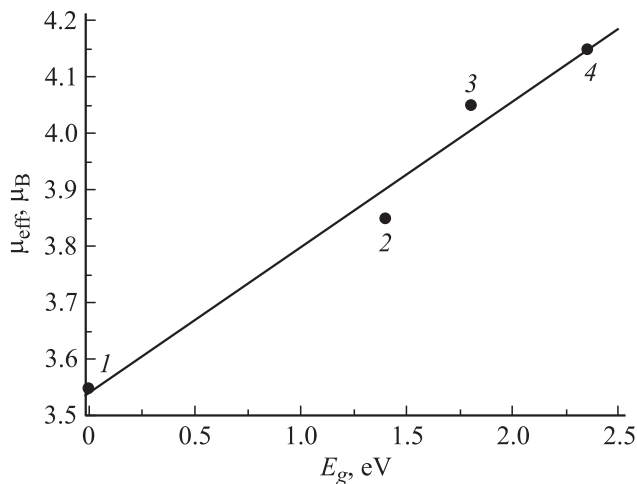


Рис. 1. Корреляция величин эффективного магнитного момента и ширины запрещенной зоны $R3c$ -фазы феррита висмута. U_{eff} , eV: 1 — 0, 2 — 2, 3 — 4, 4 — 6.

параметра корреляционного взаимодействия $U_{\text{eff}} = 0$ и $U_{\text{eff}} = 6$ eV, указывают на то, что равновесные значения параметров кристаллической решетки практически не зависят от величины корреляционного взаимодействия $3d$ -электронов железа.

Результаты расчетов зонной структуры и величины магнитного момента ионов железа в ВFO в зависимости от U_{eff} свидетельствуют о том, что с ростом величины корреляционного взаимодействия уже при $U_{\text{eff}} = 5$ eV наступает стабилизация величины магнитного момента $\mu(\text{Fe}) = 4.2 \mu_B$ и ширина запрещенной зоны равна 2.1 eV, что хорошо согласуется с экспериментом [21,22].

Как видно из рис. 1, существует выраженная корреляция значений эффективного магнитного момента и ширины запрещенной зоны ромбоэдрического феррита висмута, рассчитанных при одинаковых значениях параметра U_{eff} , что свидетельствует о тесной взаимосвязи диэлектрических и магнитных взаимодействий.

Известно [23], что абсолютное значение поляризации невозможно определить теоретически, а также измерить опытным путем. Можно только найти изменение поляризации, в частности, при сегнетоэлектрическом переходе из неполярной фазы в полярную. Рассмотрим данное изменение в виде суммы двух компонент

$$\Delta \mathbf{P} = \Delta \mathbf{P}_{\text{ion}} + \Delta \mathbf{P}_{\text{el}}, \quad (1)$$

где первое слагаемое обусловлено смещением ионов, второе — электронной поляризацией. Ионная составляющая рассчитывалась по известной формуле

$$\Delta \mathbf{P}_{\text{ion}} = \frac{1}{\Omega} \sum_{\chi} Z^{\text{ion}}(\chi) \Delta \mathbf{r}(\chi). \quad (2)$$

Здесь суммирование ведется по отдельным ионам внутри элементарной ячейки объемом χ ; $Z^{\text{ion}}(\chi)$ — заряд иона χ ; $\Delta \mathbf{r}(\chi)$ — смещение χ -го иона.

В рамках современной квантовой теории поляризации [24,25] электронная составляющая $\Delta \mathbf{P}_{\text{el}}$ определяется фазой блоховской волновой функции, т.е. так называемой фазой Берри [26]:

$$\Delta P_{\text{el}\beta} = -\frac{1}{(\pi)^3} i \sum_n^{\text{occ}} s \int_{\text{BZ}} \left\langle U_{n\mathbf{k}} \left| \frac{\partial}{\partial k_{\beta}} \right| U_{n\mathbf{k}} \right\rangle d\mathbf{k}, \quad (3)$$

где $|U_{n\mathbf{k}}\rangle$ — периодическая часть блоховской волновой функции, $s = 1$ для спин-поляризованной системы. Интегрирование проводится по зоне Бриллюэна (BZ), индекс β означает декартовы координаты (x, y, z) , \mathbf{k} — вектор в зоне Бриллюэна.

В табл. 2 представлены рассчитанные значения компонент спонтанной поляризации сегнетоэлектрической фазы $R3c$ -ВFO в сравнении с экспериментальными данными. Вектор поляризации $\Delta \mathbf{P}$ направлен вдоль оси симметрии третьего порядка C_{3v} . Для получения зависимостей частот центральных ТО-мод от внешнего давления предварительно были вычислены равновесные координаты атомов в элементарной ячейке для каждого шага растяжения или сжатия кристалла. В результате воздействия внешнего давления в процессе релаксации кристалла происходит перестройка расположения атомов внутри элементарной ячейки. Согласно нашим предположениям, симметрия пространственной группы $R3c$ при изменении давления от -15 до 15 GPa сохранялась. Равновесные положения атомов вычислялись, как и в случае нулевого давления, из условия минимума полной энергии в основном состоянии. Величина давления рассчитывалась исходя из уравнения состояния. В табл. 3 представлены рассчитанные координаты атомов элементарной ячейки (AFM + FE) $R3c$ -фазы ВFO для отдельных значений давлений. На рис. 2 представлены барические зависимости величин полной энергии кристалла как для полярной $R3c$ -фазы, так и для неполярной $R\bar{3}c$ -фазы ВFO. Видно, что для нулевого давления сегнетоэлектрическая фаза $R3c$ является энергетически более устойчивой по сравнению с фазой $R\bar{3}c$. Равновесные значения структурных параметров для $\Delta V/V_0 = 0$ ($P = 0$) приведены в табл. 1.

В рамках теоретико-группового анализа восемнадцать поперечных оптических нормальных мод в точке Γ зоны Бриллюэна можно классифицировать следующим

Таблица 2. Величины поляризации в $R3c$ -фазе ВFO ($P = 0$)

Изменение поляризации	Поляризация, $\mu\text{C}/\text{cm}^2$		
	ΔP_x	ΔP_y	ΔP_z
ΔP_{el}	0	0	24.7
ΔP_{ion}	0	0	-20.8
ΔP_{tot}	0	0	3.9
$\Delta P_{\text{tot}}^{\text{exp}}$ [27]			6.1
$\Delta P_{\text{tot}}^{\text{exp}}$ [28]			8.9

Таблица 3. Зависимость равновесных параметров структуры R3c-фазы BFO от величины внешнего давления

Параметры решетки	$\Delta V/V_0, \%$			
	-4	-2	2	4
	$P = -11.0 \text{ GPa}$	$P = -5.29 \text{ GPa}$	$P = 6.07 \text{ GPa}$	$P = 14.4 \text{ GPa}$
Bi(2a) x	0	0	0	0
Fe(2a) x	0.2242	0.2281	0.2397	0.2464
O(6b) x	0.5341	0.5355	0.5444	0.5511
y	0.9429	0.9483	0.9581	0.9636
z	0.3820	0.3872	0.4028	0.4126
$a_{\text{th}}, \text{ \AA}$	5.86	5.77	5.53	5.39
$\alpha, \text{ deg}$	59.07	59.23	60.83	62.09

Таблица 4. Частоты (cm^{-1}) центрозонных поперечных оптических фононов в R3c-фазе BFO

Мода	Расчет			Эксперимент		
	настоящая работа		[10]	ИК-спектры		рамановские спектры
	$U_{\text{eff}} = 0 \text{ eV}$	$U_{\text{eff}} = 6 \text{ eV}$		[29]	[30]	
$A_1(\text{TO}_1)$	162	169	167		134.6	127.1, 141.4
$A_1(\text{TO}_2)$	270	282	266		170.3	162.9
$A_1(\text{TO}_3)$	343	352	318		228.0	204.6
$A_1(\text{TO}_4)$	501	532	517		433.1	
$E(\text{TO}_1)$	109	108	102	66	71.9	56.1, 84.1
$E(\text{TO}_2)$	152	166	152	126	99.4	95.3
$E(\text{TO}_3)$	257	279	237	240	262.8	261.3
$E(\text{TO}_4)$	301	291	263	262	310.5	316.6
$E(\text{TO}_5)$	305	313	274	274	345.1	
$E(\text{TO}_6)$	360	354	335	340	369.2	383.6
$E(\text{TO}_7)$	413	416	378	375	472.5	
$E(\text{TO}_8)$	464	471	409	433	521.1	530.9
$E(\text{TO}_9)$	521	543	509	521	554.9	
$A_2(\text{TO}_1)$	107	109	109			
$A_2(\text{TO}_2)$	280	284	261			
$A_2(\text{TO}_3)$	399	390	308			
$A_2(\text{TO}_4)$	383	423	446			
$A_2(\text{TO}_5)$	490	598	579			

образом [10]:

$$\Gamma_{R3c} = 4A_1^{\text{iR,R}} \oplus 9E^{\text{iR,R}} \oplus 5A_2(-). \quad (4)$$

Только A_1 - и E -моды являются активными при рамановском (R) и инфракрасном (iR) рассеянии. Рассчитанные частоты центрозонных TO-мод в R3c-фазе BFO представлены в табл. 4. Как видно, рассчитанные значения частот TO-мод хорошо согласуются с известными экспериментальными и теоретическими данными. Учет корреляционного взаимодействия 3d-электронов железа в рамках расчетной схемы LSDA + U приводит к заметному (до 20%) смещению теоретических значений частот отдельных TO-мод высокочастотной области фононного спектра. Подобная неоднозначность влияния

корреляционного взаимодействия 3d-электронов железа на результаты *ab initio* теоретического расчета величин упругих модулей R3c-фазы феррита висмута была описана в работе [32]. Авторами данной работы было получено, что величина упругой постоянной c_{13} практически не изменяется при варьировании значений U_{eff} от 0 до 6 eV, в то время, как изменение упругого модуля c_{44} при данных вариациях значений U_{eff} достигает 60%. Таким образом, корреляционное взаимодействие 3d-электронов железа избирательно влияет на сдвиг рассчитанных значений фононных частот. Это можно объяснить тем, что формирование фононных мод происходит в результате наложения и частичной взаимной компенсации вкладов отдельных видов взаимодействий, учитываемых

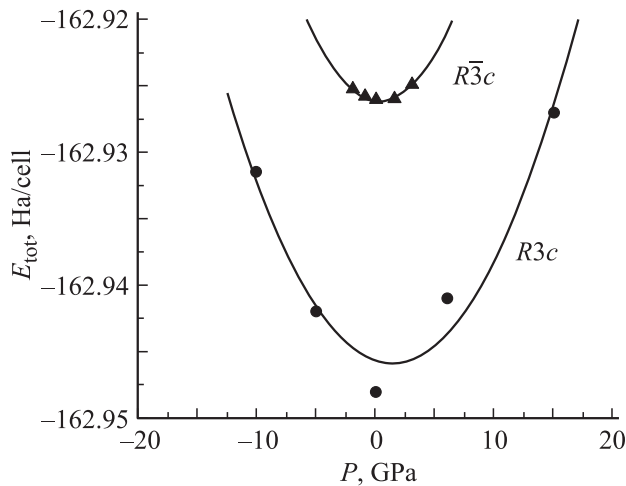


Рис. 2. Барические зависимости полной энергии R3c- и R $\bar{3}c$ -фаз BiFeO₃.

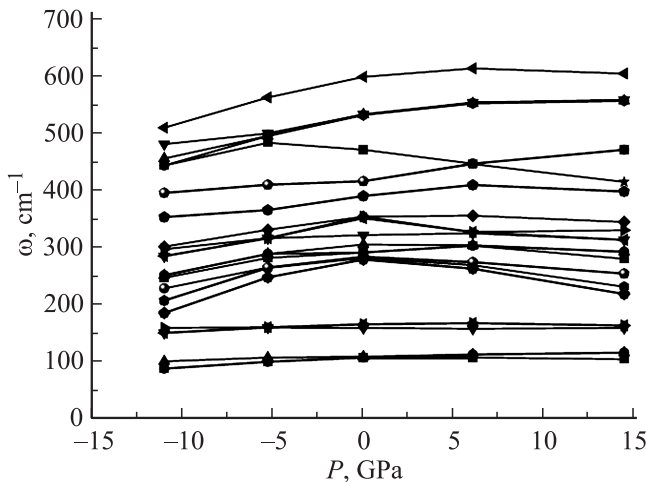


Рис. 3. Барические зависимости частот ТО-фононных мод R3c-фазы ВFO.

в гамильтониане полной энергии кристалла в теории функционала плотности. В результате рассчитанные значения частот нормальных колебаний определяются не столько абсолютной величиной отдельных вкладов в полную энергию, сколько зависимостью данного вклада от смещений атомов из равновесных положений для конкретной поляризации оптической моды.

На рис. 3 представлены зависимости рассчитанных частот центрозонных ТО-мод R3c-фазы ВFO от величины внешнего давления. Видно, что практически все ТО-моды проявляют высокую стабильность при изменении давления, в том числе и самые низкочастотные ИК-активные моды E(ТО₁), E(ТО₂) и A₁(ТО₁). Относительная стабильность ТО-мод (AFM+FE) R3c-фазы ВFO при изменении давления была обнаружена и экспериментально при измерении спектров отражения ИК-излучения [33].

3.2. Параэлектрическая R $\bar{3}c$ -фаза ВFO. Для теоретического исследования барических зависимостей ТО частот неполярной РЕ-фазы при T > T_C при расчетах была использована структура, которая, как и R3c, принадлежит ромбоэдрической сингонии. Пространственная группа R $\bar{3}c$ содержит операцию инверсии. Начало координат совмещалось с ионом железа, относительно которого симметрично расположены ионы висмута и кислорода. Поскольку фазовый переход происходит при T_C > T_N, R $\bar{3}c$ -фаза ВFO является парамагнитной, поэтому магнитное упорядочение не учитывалось.

В табл. 5 представлены рассчитанные равновесные значения параметров решетки для R $\bar{3}c$ -фазы ВFO в сравнении с известными теоретическими данными.

Таблица 5. Равновесные значения параметров решетки для R $\bar{3}c$ -фазы ВFO

Параметры решетки	Расчет		
	настоящая работа	[9]	[8]
Fe(2) x	0	0	0
Bi(2b) x	0.5	0.5	0.5
O(6b) x	0.6749	0.417	0.3358
y	0.8251	0.083	0.1641
z	0.25	0.25	0.25
a _{rh} , Å	5.22	5.35	5.51
α, deg	61.71	61.93	61.43

Таблица 6. Частоты (cm⁻¹) центрозонных поперечных оптических фононов в R $\bar{3}c$ -фазе ВFO

Мода	Расчет	
	настоящая работа (U _{эф} = 6 eV)	[34]
A _{1g} (ТО ₁)	177	198
A _{2g} (ТО ₁)	21i	65i
A _{2g} (ТО ₂)	241	270
A _{2g} (ТО ₃)	543	552
E _g (ТО ₁)	228i	117i
E _g (ТО ₂)	74	88
E _g (ТО ₃)	261	276
E _g (ТО ₄)	468	437
A _{1u} (ТО ₁)	212	254
A _{1u} (ТО ₂)	369	314
A _{2u} (ТО ₁)	140i	90i
A _{2u} (ТО ₂)	241	273
A _{2u} (ТО ₃)	414	385
E _u (ТО ₁)	17i	60i
E _u (ТО ₂)	95	161
E _u (ТО ₃)	218	262
E _u (ТО ₄)	317	312
E _u (ТО ₅)	424	395

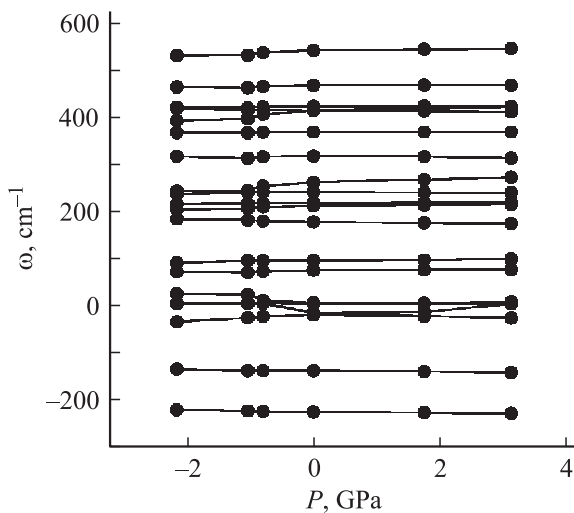


Рис. 4. Барические зависимости частот ТО-фононных мод в $R\bar{3}c$ -фазы BFO.

Элементарная ячейка $R\bar{3}c$ -фазы BFO содержит десять атомов. Восемнадцать центровонных поперечных оптических мод, согласно неприводимым представлениям группы $R\bar{3}c$, классифицируют следующим образом:

$$\Gamma_{R\bar{3}c} = A_{1g}^R \oplus 3A_{2g}(-) \oplus 4E_g^R + 2A_{1u}(-) \oplus 3A_{2u}^{iR} \oplus 5E_u^{iR}. \quad (5)$$

Из них только $4E_g$ -моды и A_{1g} -мода являются раман-активными, моды $3A_{2u}$ и $5E_u$ являются ИК-активными. В табл. 6 приведены значения центровонных ТО-мод для PE $R\bar{3}c$ -фазы BFO. Видно, что частоты мод $A_{2g}(TO_1)$, $E_g(TO_1)$, $A_{2u}(TO_1)$ и $E_u(TO_1)$ являются мнимыми. На рис. 4 представлена зависимость частот рассчитанных ТО-мод параэлектрической $R\bar{3}c$ -фазы BFO от величины внешнего давления. Значения частот, как и для сегнетофазы $R3c$ BFO, слабо зависят от внешнего давления. Мнимые частоты представлены на рис. 4 как отрицательные.

Барические зависимости центровонных частот ТО-мод для антиферромагнитной сегнетофазы $R3c$ BFO указывают на то, что практически все ТО-моды слабо зависят от величины внешнего давления. В фононном спектре сегнетофазы отсутствуют мнимые частоты, что хорошо согласуется с известными экспериментальными данными. В фононном спектре парафазы $R\bar{3}c$ BFO присутствуют четыре мнимые частоты, две из которых — $A_{2u}(TO_1)$ и $E_u(TO_1)$ — являются ИК-активными, однако их стабильность при различных давлениях является нетипичной для классических сегнетоэлектриков, что хорошо согласуется с данными, полученными в рамках полуэмпирической модели [34].

4. Заключение

В рамках *ab initio* расчетов вычислены электронные структуры, магнитные моменты ионов железа, фононные

спектры, а также барические зависимости частот колебаний кристаллической решетки феррита висмута в антиферромагнитной сегнетоэлектрической и параэлектрической ромбоэдрических фаз. Полученные результаты указывают на то, что учет хаббардовского отталкивания $3d$ -электронов железа в рамках приближения LSDA + U оказывает существенное влияние на значения ширины запрещенной зоны и магнитного момента катионов железа, рассчитанные при варьировании величины U_{eff} , от 0 до 6 eV. Установлено наличие линейной зависимости между значениями магнитных моментов катионов железа и величинами ширины запрещенной зоны, рассчитанными с использованием одинаковых параметров корреляционного взаимодействия.

Рассчитанные значения частот ТО-мод феррита висмута как для низкотемпературной ($T < T_C$) сегнетоэлектрической ($R3c$), так и для высокотемпературной ($T > T_C$) параэлектрической ($R\bar{3}c$) фазы проявляют относительную барическую стабильность и находятся в хорошем согласии с известными экспериментальными данными. Наличие мнимых частот ИК-активных ТО-мод свидетельствует о неустойчивости параэлектрического состояния в $R\bar{3}c$ -фазе при низких температурах ($T < T_C$). В данной температурной области в результате конденсации одной из двух мод — $A_{2u}(TO_1)$ или $E_u(TO_1)$ — в феррите висмута происходит фазовый переход из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу.

Список литературы

- [1] Г.А. Смоленский, И.Е. Чупис. УФН **137**, 415 (1982).
- [2] G. Catalan, J.F. Scott. Adv. Mater. **21**, 2463 (2009).
- [3] А.П. Пятаков, А.К. Звездин. УФН **182**, 6, 594 (2012).
- [4] R. Palai, R.S. Katijar, H. Schmid. Phys. Rev. B **77**, 01411 (2008).
- [5] D.C. Arnold, K.S. Knight, F.D. Morrison, P. Lightfoot. Phys. Rev. Lett. **102**, 027602 (2009).
- [6] R. Haumont, I.A. Kornev, S. Lisenkov, L. Bellaiche, J. Kreisel, B. Dkhil. Phys. Rev. B **78**, 134108 (2008).
- [7] P. Ravindran, R. Vidya, A. Kjekshus, H. Fjellvag, O. Eriksson. Phys. Rev. B **74** 224412 (2006).
- [8] S.M. Selbach, Th. Tybell, M.-A. Einarsrud, T. Grande. Adv. Mater. **20**, 3692 (2008).
- [9] J.B. Neaton, C. Ederer, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, K.M. Rabe. Phys. Rev. B **71**, 014113 (2005).
- [10] P. Hermet, M. Goffinet, J. Kreisel, Ph. Ghosez. Phys. Rev. B **75**, 220102(R) (2007).
- [11] О.Е. Квятковский. ФТТ **39**, 4, 687 (1997).
- [12] В.Л. Гинзбург. УФН **38**, 490 (1949).
- [13] W. Cochran. Adv. Phys. **9**, 387 (1960).
- [14] W. Kohn, L.J. Sham. Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [15] X. Gonze, G.-M. Rignanese, M. Verstraete, J.-M. Beuken, Y. Pouillon, R. Caracas, F. Jollet, M. Torrent, G. Zerah, M. Mikami, Ph. Ghosez, M. Veithen, J.-Y. Raty, V. Olevano, F. Bruneval, L. Reining, R. Godby, G. Onida, D.R. Hamann, D.C. Allan. Z. Krist. **220**, 558 (2005).
- [16] I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, E. Steichele. J. Phys. C **15**, 4835 (1982).

- [17] J.P. Perdew, A. Zunger. *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [18] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [19] S.L. Dudarev, L.M. Peng, S.Y. Savrasov, J.M. Zuo. *Phys. Rev. B* **61**, 2506 (2000).
- [20] F. Kubel, H. Schmid. *Acta Cryst. Sect. B* **46**, 698 (1990).
- [21] А.Ф. Ревинский, И.И. Макоед, И.В. Котов, К. Кокошкевич. Сб. науч. тр. V Междунар. науч.-практ. конф. „Вузовская наука, промышленность, международное сотрудничество“. БГУ, Минск. (2004). С. 201.
- [22] W. Ji, K. Yao, Y.C. Liang. *Adv. Mater.* **22**, 1763 (2010).
- [23] A.K. Tagantsev. *Phase Trans.* **35**, 119 (1991).
- [24] R.D. King-Smith, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B* **47**, 1651 (1993).
- [25] R. Resta. *Rev. Mod. Phys.* **66**, 899 (1994).
- [26] M.V. Berry. *Proc. Roy. Soc. A* **392**, 45 (1984).
- [27] J.R. Teague, R. Gerson, W.J. James. *Solid State Commun.* **8**, 1073 (1970).
- [28] Y.P. Wang, L. Zhou, M.F. Zhang, X.Y. Chen, J.M. Liu, Z.G. Liu. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1731 (2004).
- [29] R.P. Lobo, R.L. Moreira, D. Lebeugle, D. Colson. *Phys. Rev. B* **76**, 172 105 (2007).
- [30] S. Kamba, D. Nuzhnyy, M. Savinov, J. Šebek, J. Retzelt, J. Prokleška, R. Haumont, J. Kreisel. *Phys. Rev. B* **75**, 024 403 (2007).
- [31] R. Haumont, J. Kreisel, P. Bouvier, F. Hippert. *Phys. Rev. B* **73** 132 101 (2006).
- [32] S.L. Shang, G. Sheng, Y. Wang, L.Q. Chen, Z.K. Liu. *Phys. Rev. B* **80**, 052 102 (2009).
- [33] R. Haumont, P. Bouvier, A. Pashkin, K. Rabia, S. Frank, B. Dkhil, W.A. Crichton, C.A. Kuntscher, J. Kreisel. *Phys. Rev. B* **79**, 184 110 (2009).
- [34] В.И. Зиненко, М.С. Павловский. *Письма в ЖЭТФ* **87**, 6 338 (2008).