

Динамика решетки и статистическая механика структурного фазового перехода $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m$ в кристалле Rb_2KInF_6

© В.И. Зиненко, Н.Г. Замкова

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

E-mail: zvi@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 7 мая 2001 г.)

Приводятся результаты неэмпирического расчета статических и динамических свойств кристалла Rb_2KInF_6 со структурой эльпасолита в кубической фазе. Расчет проведен в рамках микроскопической модели ионного кристалла, учитывающей деформируемость и поляризуемость ионов. Параметры деформируемости ионов определяются из условия минимума полной энергии кристалла. Результаты вычислений равновесных параметров решетки находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными. 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 центре зоны Бриллюэна кубической фазы связаны со смещениями ионов фтора и соответствуют "повороту" октаэдра InF_6 . Конденсация этой моды приводит к тетрагональному искажению структуры. Для описания перехода $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m$ построен эффективный гамильтониан с использованием приближения локальной моды, в качестве которой выбрана "мягкая" мода с собственным вектором, соответствующим "повороту" октаэдра. В эффективный гамильтониан также включена связь локальной моды с однородными упругими деформациями. Параметры эффективного гамильтониана определены из расчета полной энергии кристалла в искаженных фазах, связанных с конденсацией "мягкой" моды. Термодинамические свойства системы с полученным модельным гамильтонианом исследовались методом Монте-Карло. Рассчитанная температура фазового перехода 550 К в 2 раза превышает экспериментально наблюдаемую (283 К). Тетрагональная фаза остается стабильной до $T = 0$ К, и получить второй переход в моноклинную фазу в рамках данного эффективного гамильтониана не удастся. Поэтому если переход в тетрагональную фазу связан в основном с "поворотами" октаэдров, то для описания фазового перехода в моноклинную фазу в эффективном гамильтониане необходимо учесть дополнительные степени свободы и в первую очередь связанные с движением ионов рубидия.

Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований (гранты № 00-02-17792, 00-15-96790) и INTAS (грант № 97-10-177) за финансовую поддержку работы.

Галогениды со структурой эльпасолита $A_2BB^{3+}X_6$ испытывают большое разнообразие структурных фазовых переходов, связанных с нестабильностью решетки высокосимметричной кубической фазы. В этом классе соединений в низкотемпературных фазах наблюдаются как однородные неполярные искажения кристаллической решетки, так и искажения, сопровождаемые изменением объема элементарной ячейки кристалла. В большинстве кристаллов данного семейства структурные искажения связаны либо с поворотами октаэдров $B^{3+}X_6$, либо с комбинацией поворотов октаэдров и смещениями ионов А.

Неустойчивость кристаллической решетки по отношению к нормальным колебаниям, соответствующим поворотам октаэдров, является, по-видимому, характерной особенностью перовскитоподобных соединений. В большинстве галогенидных и в некоторых оксидных кристаллах со структурой перовскита такая неустойчивость приводит к структурным фазовым переходам в низкосимметричные фазы с увеличением объема элементарной ячейки по сравнению с объемом исходной кубической фазы.

Проблема неустойчивости структуры перовскита как по отношению к сегнетоэлектрической моде колебаний

решетки, так и по отношению к моде колебаний, связанной с поворотами октаэдров, обсуждается в экспериментальных и теоретических исследованиях уже несколько десятилетий. В последние годы появилось много работ, в которых в рамках метода функционала плотности в том или ином подходе вычислены зонная структура, частоты колебаний решетки и статистическая механика фазовых переходов для нескольких представителей семейства перовскита. В результате этих расчетов удалось достичь значительного понимания причины неустойчивости кристаллической решетки и природу возникновения сегнето- и антисегнетоэлектричества в окислах со структурой перовскита (см., например, [1–4]).

Для кристаллов со структурой эльпасолита расчеты спектра колебаний кристаллической решетки практически отсутствуют, в то же время эти кристаллы интенсивно исследуются различными экспериментальными методами и к настоящему времени для многих кристаллов этого семейства имеются данные о структурах низкосимметричных фаз, физических свойств и их изменении при фазовых переходах (см., например, недавний обзор [5]).

Кристалл Rb_2KInF_6 принадлежит семейству эльпасолита; его кристаллическая структура в высокосимме-

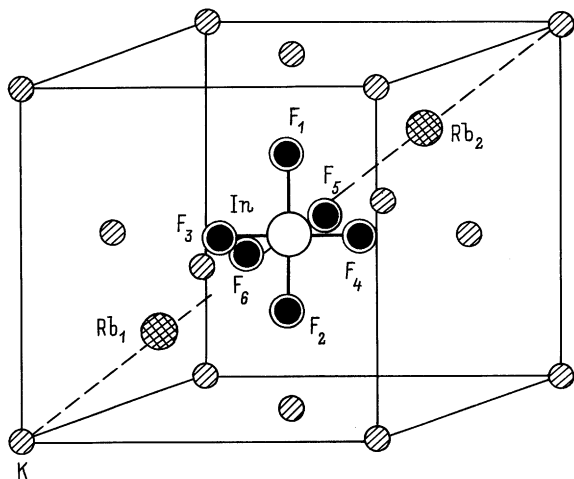


Рис. 1. Кристаллическая структура Rb_2KInF_6 в кубической фазе. Показана одна молекула и гранецентрированная решетка К. Шесть ионов Rb остальных трех молекул находятся на $1/4$ и $3/4$ трех пространственных диагоналей. Оставшиеся ионы In занимают середины ребер куба. Каждый ион In окружен шестью ионами F.

тричной фазе — кубическая с пространственной группой $Fm\bar{3}m$ и с одной молекулой в элементарной ячейке (рис. 1). При понижении температуры Rb_2KInF_6 испытывает последовательно два структурных фазовых перехода: при $T_{c1} = 283$ К в тетрагональную фазу с пространственной группой $I4/m$ без изменения объема ячейки по сравнению с объемом кубической фазы и при $T_{c2} = 264$ К в моноклинную фазу с пространственной группой $P12_1/n1$ и с двумя молекулами в элементарной ячейке. Как показывают структурные исследования низкосимметричных фаз изоморфного соединения Rb_2KScF_6 [5], искажения кубической структуры в тетрагональной фазе главным образом связаны с поворотами октаэдров ScF_6 , однородными по всему объему кристалла. Искажения в низкотемпературной моноклинной фазе связаны с неоднородными поворотами октаэдров ScF_6 и со смещениями ионов рубидия из положений равновесия тетрагональной фазы. Следует отметить, что в ряду изоморфных соединений Rb_2KMf_6 ($M = \text{Ga}, \text{Sc}, \text{In}, \text{Lu}$) температура фазового перехода из кубической фазы увеличивается с увеличением размера трехвалентного иона M.

Ранее авторами данной работы были вычислены полные спектры колебаний решетки в кристалле Rb_2KScF_6 в нестабильных кубической и тетрагональной фазах и в стабильной моноклинной фазе [6] в рамках предложенной Ивановым и Максимовым [7] обобщенной модели Гордона–Кима, учитывающей деформируемость и поляризуемость ионов, и на основе эффективного гамильтониана с вычисленными без использования подгоночных параметров константами взаимодействия был описан фазовый переход $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m$ в этом соединении [8]. Было получено, что вычисленная температура фазового

перехода и поведение физических свойств в области перехода находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Целью данной работы являются вычисления из первых принципов равновесного объема, полного спектра колебаний решетки и высокочастотной диэлектрической проницаемости в кристалле Rb_2KInF_6 в кубической фазе, определение параметров эффективного гамильтониана, описывающего фазовый переход $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m$ в этом соединении, а также исследование термодинамических свойств фазового перехода методом Монте-Карло (МК).

В разделе 1 представлены модель и метод вычислений полной энергии, частот нормальных колебаний решетки, динамических зарядов и высокочастотной диэлектрической проницаемости. В разделе 2 — результаты расчета динамики решетки кристалла Rb_2KInF_6 . В разделе 3 записан эффективный гамильтониан, учитывающий минимальное число степеней свободы (а именно локальную моду, отвечающую "повороту" октаэдра InF_6) и однородные упругие деформации, и вычислены параметры модельного гамильтониана. Некоторые детали исследования численным методом МК термодинамического поведения системы с построенным модельным гамильтонианом, результаты этого расчета и их обсуждение представлены в разделе 4.

1. Модель. Метод расчета

Для вычисления спектра частот колебаний решетки кристалла Rb_2KInF_6 используется предложенная Ивановым и Максимовым [7] модель ионного кристалла, учитывающая поляризуемость ионов. В этой модели ионный кристалл представляется состоящим из индивидуальных перекрывающихся сферически симметричных ионов. Полная электронная плотность кристалла при этом записывается как

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i),$$

где суммирование ведется по всем ионам кристалла. Полная энергия кристалла в рамках метода функционала плотности с учетом только парного взаимодействия имеет вид

$$E_{cr} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} + \sum_i E_i^{\text{self}}(R_w^i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \Phi_{ij}(R_w^i, R_w^j, |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|), \quad (1)$$

где Z_i — заряд i -го иона,

$$\Phi_{ij}(R_w^i, R_w^j, |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) = E\{\rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) + \rho_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)\} - E\{\rho(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)\} - E\{\rho(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)\} \quad (2)$$

и энергия $E\{\rho\}$ вычисляется методом функционала плотности с использованием локального приближения для кинетической и обмен-корреляционной энергий. $E_i^{\text{self}}(R_w^i)$ — собственная энергия иона. Электронная плотность отдельного иона и его собственная энергия вычисляются с учетом кристаллического потенциала, аппроксимированного заряженной сферой (сфера Ватсона)

$$V(r) = \begin{cases} Z_i^{\text{ion}}/R_w & r < R_w \\ Z_i^{\text{ion}}/r & r > R_w \end{cases},$$

где R_w — радиус сферы Ватсона. Радиусы сферы R_w^i на отдельных ионах находятся из условия минимума полной энергии кристалла. Для расчета динамики решетки в выражение для энергии кристалла (2) необходимо добавить члены, описывающие изменения энергии, вызванные смещением ионов из своих положений равновесия. В используемой здесь модели выражение для динамической матрицы с учетом электронной поляризуемости ионов и деформируемости иона в кристаллическом окружении для кристаллов произвольной симметрии записано в работе [9]. При вычислении частот колебаний решетки Rb_2KInF_6 и их симметричной классификации используются результаты работы [9].

Кулоновский вклад в динамическую матрицу вычислялся методом Эвальда. Расчет иона проводился по программе Либермана [10], энергия парного взаимодействия (2) и поляризуемость иона рассчитывались по программе Иванова и Максимова [7] с использованием для кинетической энергии приближения Томаса–Ферми, а для обмен-корреляции — приближения Хедина–Лундквиста. Для вычисления производных, входящих в динамическую матрицу, использовалась техника аппроксимаций зависимостей энергии от расстояний \mathbf{R} и потенциалов сферы Ватсона V . Для аппроксимаций использовались полиномы Чебышева.

2. Спектр колебаний решетки

В этом разделе приведены результаты расчета равновесного объема, диэлектрической проницаемости, динамических зарядов и спектров колебаний решетки кристалла Rb_2KInF_6 в кубической фазе.

Равновесное значение параметра решетки и положение атомов в элементарной ячейке определялось из минимума в зависимости полной энергии кристалла от объема. Параметры решетки и координаты ионов вместе с экспериментальными значениями приведены в табл. 1. Из таблицы видно, что вычисленные значения в пределах 4% согласуются с экспериментальными данными. Значения радиусов сфер Ватсона для ионов Rb^+ , K^+ , In^{3+} и F^- , найденные из минимума полной энергии равны 2.125, 2.5625, 3.5 и 2.625 а.е. соответственно. В табл. 2 приведены вычисленные значения поляризу-

Таблица 1. Вычисленные и экспериментальные [11] значения координат атомов и параметра решетки

Атом	Положение	Заполнение	$a_0 = 8.84 \text{ \AA}$			$a_{\text{exp}} = 9.10 \text{ \AA}$		
			x/a_0	y/a_0	z/a_0	x/a_{exp}	y/a_{exp}	z/a_{exp}
Rb	8c	1	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
K	4b	1	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
In	4a	1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
F	24e	1	0.23	0.0	0.0	0.222	0.0	0.0

Таблица 2. Значения поляризуемостей ионов, высокочастотной диэлектрической проницаемости и динамических зарядов

Атом	$\epsilon_{\infty} = 1.86$			
	$\alpha, \text{ \AA}^3$	Z_{xx}	Z_{yy}	Z_{zz}
Rb	1.39	1.24	1.24	1.24
K	0.74	1.17	1.17	1.17
In	0.37	3.02	3.02	3.02
F ₁	0.82	-1.03	-1.03	-1.28
F ₂	0.82	-1.03	-1.28	-1.03
F ₃	0.82	-1.28	-1.03	-1.03

емостей ионов, высокочастотной диэлектрической проницаемости и динамических зарядов ионов рассматриваемого кристалла.

Вычисленные дисперсионные кривые частот колебаний решетки Rb_2KInF_6 в кубической фазе показаны на рис 2, а в табл. 3 приведены значения предельных частот колебаний ($q = 0$). Там же приведены экспериментальные значения некоторых Раман-активных частот колебаний, измеренных в [11]. Видно, что вычисленные значения предельных частот, активных в рамановском рассеянии, на 10–20% ниже экспериментальных.

Как видно из рис. 2 и табл. 3, имеются мнимые частоты колебаний решетки, 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 этих нестабильных мод в симметричных точках зоны Бриллюэна сравнимы по величине. Экспериментально наблюдаемые фазовые переходы в кристалле Rb_2KInF_6 связаны с нестабильностью мод в центре и в граничной точке X зоны Бриллюэна, и далее мы будем обсуждать колебательные моды, принадлежащие этим точкам. В центре зоны Бриллюэна имеются три типа нестабильности кубической структуры. Самая большая нестабильность (наибольшее по абсолютной величине отрицательное значение квадрата частоты нормальной моды) связана с трехкратно вырожденной модой T_{1g} , в которой из положений равновесия смещаются только четыре атома фтора [9,12]. Эти смещения приводят

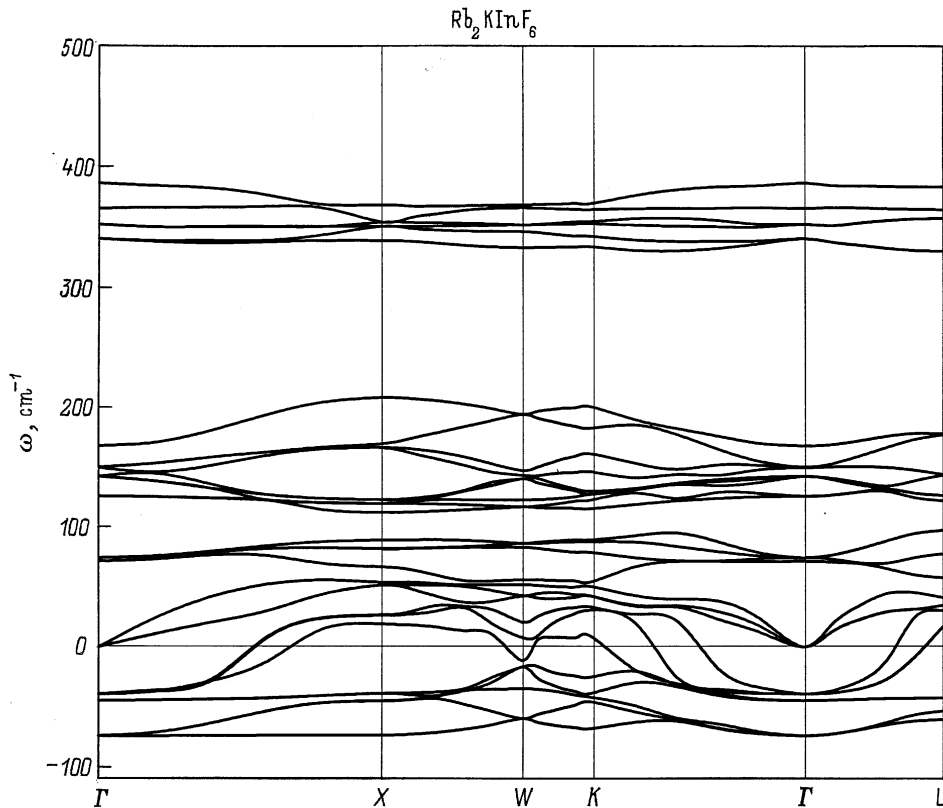


Рис. 2. Дисперсионная зависимость мод колебаний в кубической фазе кристалла Rb_2KInF_6 . Отрицательные значения соответствуют мнимым частотам.

к "повороту" октаэдра InF_6 как целого. Второй тип нестабильности — сегнетоэлектрический — связан с поперечными колебаниями полярной моды T_{1u} . В этой

Таблица 3. Предельные частоты (cm^{-1}) колебаний ($q = 0$) в кубической фазе

ω_i	Кубическая			[11]
	вырождение	тип колебания	частота	
ω_1	3	T_{1g}	$74i$	80
ω_{2T}	2	T_{1u}	$44i$	
ω_3	3	T_{2g}	$39i$	
ω_4	3	T_{1u}	0	
ω_{2L}	1	T_{1u}	71	210
ω_5	3	T_{2u}	74	
ω_{6T}	2	T_{1u}	125	
ω_7	3	T_{2g}	142	
ω_{6L}	1	T_{1u}	149	380
ω_{8T}	2	T_{1u}	149	
ω_{8L}	1	T_{1u}	167	
ω_9	2	E_g	340	
ω_{11}	1	A_{1g}	365	510
ω_{10T}	2	T_{1u}	352	
ω_{10L}	1	T_{1u}	386	

моды все атомы в элементарной ячейке смещаются из положений равновесия кубической фазы. Сегнетоэлектрические фазовые переходы в галогенных кристаллах со структурой эльпасолита, насколько нам известно, экспериментально не наблюдались. Наконец, третий тип нестабильности связан с трехкратно вырожденной модой T_{2g} . В одном из собственных векторов этой моды смещения атомов приводят к повороту октаэдра InF_6 вокруг пространственной диагонали с одновременным смещением атомов рубидия, расположенных на этой диагонали, навстречу друг другу. Следует отметить, что в колебательном спектре рассматриваемого кристалла имеется еще стабильная мода с той же симметрией T_{2g} (табл. 3). В точке X на границе зоны Бриллюэна самая сильная нестабильность решетки связана с невырожденной модой X_2^+ , в которой смещения четырех ионов фтора ($F_{3y} = -F_{4y} = F_{5z} = -F_{6z}$) также соответствуют "повороту" октаэдра InF_6 как целого, но этот "поворот" неоднороден по кристаллу и конденсация этой моды приводит к удвоению объема элементарной ячейки. Как уже указывалось во введении, при понижении температуры в рассматриваемом кристалле первым происходит переход в тетрагональную фазу, связанную с конденсацией "мягкой" моды T_{1g} в центре зоны Бриллюэна.

Таблица 4. Собственные векторы трехкратно вырожденной моды колебаний T_{1g}

Компоненты	Rb1	Rb2	F1	F2	F3	F4	F5	F6	K	In
ξ_x	000	000	$0-\frac{1}{2}0$	$\frac{1}{2}0$	000	000	$00\frac{1}{2}$	$00-\frac{1}{2}$	000	000
ξ_y	000	000	$-\frac{1}{2}00$	$\frac{1}{2}00$	$00-\frac{1}{2}$	$00\frac{1}{2}$	000	000	000	000
ξ_z	000	000	000	000	$0-\frac{1}{2}0$	$0\frac{1}{2}0$	$-\frac{1}{2}00$	$\frac{1}{2}00$	000	000

3. Построение эффективного гамильтониана и вычисление его параметров

Приближение локальной моды [13] для записи эквивалентного модельного гамильтониана использовалось несколькими авторами при описании сегнетоэлектрических и структурных фазовых переходов в двухатомном соединении GeTe [14] и в оксидах со структурой перовскита [1–4]. При записи гамильтониана мы использовали схему построения модельного гамильтониана, предложенную в работах [3,4,14]. Трехкратно вырожденной моде T_{1g} при $q = 0$ и невырожденным модам в направлениях из центра зоны Бриллюэна к граничным точкам X, Y, Z соответствуют колебания, в которых смещаются только ионы фтора, и их смещения v_k^F в этих модах связаны следующими соотношениями:

$$T_{1g} : \begin{cases} -v_{1y}^F = v_{2y}^F = v_{5z}^F = -v_{6z}^F, \\ -v_{1x}^F = v_{2x}^F = -v_{3z}^F = v_{4z}^F, \\ -v_{3y}^F = v_{4y}^F = -v_{5x}^F = v_{6x}^F, \end{cases}$$

$$X_3 : -v_{1y}^F = v_{2y}^F = v_{5z}^F = -v_{6z}^F,$$

$$Y_3 : -v_{1x}^F = v_{2x}^F = -v_{3z}^F = v_{4z}^F,$$

$$Z_3 : -v_{3y}^F = v_{4y}^F = -v_{5x}^F = v_{6x}^F. \quad (3)$$

Эти смещения ионов фтора приводят к ”повороту” октаэдра InF_6 . При записи модельного гамильтониана мы используем приближение локальных мод, в котором будут учитываться только степени свободы, связанные с модами (3), предполагая, что остальные степени свободы оказываются несущественными при структурном фазовом переходе из кубической в тетрагональную фазу. Таким образом, для Rb_2KInF_6 локальная мода имеет вид

$$S_\alpha = \frac{1}{a_0} \sum_k \xi_{\alpha k} v_k^F, \quad (4)$$

где $\alpha = x, y, z$; v_k^F — амплитуда смещения k -го атома F из (3), $\xi_{\alpha k}$ — собственные векторы моды колеба-

ний решетки, $a_0 = 16.71$ а.е. — расчетный параметр решетки в кубической фазе. Векторы ξ приведены в табл. 4.

Локальная мода (S_x, S_y, S_z) под действием операций симметрии высокосимметричной кубической фазы преобразуется как псевдовектор. Таким образом, для описания структурного фазового перехода $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m$ мы записываем эффективный гамильтониан по следующей схеме. Трехкомпонентная локальная мода (псевдовектор) помещается в узлы кубической гранецентрированной решетки. Для простоты в эффективный гамильтониан включены ангармонические члены только для одноузельного потенциала. При этом учитываются все члены второго и четвертого порядков и часть анизотропных членов шестого порядка. Парные взаимодействия между локальными модами на разных узлах решетки учитываются только в пределах первой и второй координационных сфер. И, наконец, учитывается взаимодействие локальной моды с однородными по решетке упругими деформациями. Тогда микроскопический модельный гамильтониан с учетом трансформационных свойств локальной моды и ГЦК решетки при действии операций кубической симметрии имеет вид [8]

$$H = \sum_i (H_i^{\text{anh}} + H_i^{\text{SS}}) + H^{\text{Se}} + H^{\text{ee}}, \quad (5)$$

$$H_i^{\text{anh}} = B (S_{ix}^4 + S_{iy}^4 + S_{iz}^4) + C (S_{ix}^2 S_{iy}^2 + S_{iy}^2 S_{iz}^2 + S_{iz}^2 S_{ix}^2) + D (S_{ix}^6 + S_{iy}^6 + S_{iz}^6),$$

Таблица 5. Выражения для энергий искажения $\Delta E_i = E_i - E_0 - E_{\text{anh}}$ некоторых фаз, eV

ΔE_Γ	$4a_1 + 8a_2 + 2b_1 + 4b_2 + A$	-26.906
ΔE_X	$4a_1 - 8a_2 + 2b_1 + 4b_2 + A$	-26.169
ΔE_L	$-24a_3 - 6b_1 - 12b_2 + 3A$	18.412
ΔE_{zx}	$-4a_1 + 2b_1 + 4b_2 + A$	16.557

$$\begin{aligned}
H_i^{SS} = & S_{ix} \left[AS_{ix} + a_1 \sum_{\mathbf{d}=(0,\pm 1,\pm 1)} S_x \left(\mathbf{R}_i + \frac{a_0 \mathbf{d}}{2} \right) \right. \\
& + a_2 \sum_{\mathbf{d}=\begin{pmatrix} \pm 1, \pm 1, 0 \\ \pm 1, 0, \pm 1 \end{pmatrix}} S_x \left(\mathbf{R}_i + \frac{a_0 \mathbf{d}}{2} \right) \\
& + a_3 \sum_{\mathbf{d}=(\pm 1, 0, \pm 1)} (\mathbf{d} \cdot \mathbf{z})(\mathbf{d} \cdot \mathbf{x}) S_z \left(\mathbf{R}_i + \frac{a_0 \mathbf{d}}{2} \right) \\
& + a_3 \sum_{\mathbf{d}=(\pm 1, \pm 1, 0)} (\mathbf{d} \cdot \mathbf{y})(\mathbf{d} \cdot \mathbf{x}) S_y \left(\mathbf{R}_i + \frac{a_0 \mathbf{d}}{2} \right) \left. \right] \\
& + S_{iy} \left[AS_{iy} + a_1 \sum_{\mathbf{d}=(\pm 1, 0, \pm 1)} S_y \left(\mathbf{R}_i + \frac{a_0 \mathbf{d}}{2} \right) \right. \\
& + a_2 \sum_{\mathbf{d}=\begin{pmatrix} \pm 1, \pm 1, 0 \\ 0, \pm 1, \pm 1 \end{pmatrix}} S_y \left(\mathbf{R}_i + \frac{a_0 \mathbf{d}}{2} \right) \\
& + a_3 \sum_{\mathbf{d}=(0, \pm 1, \pm 1)} (\mathbf{d} \cdot \mathbf{z})(\mathbf{d} \cdot \mathbf{y}) S_z \left(\mathbf{R}_i + \frac{a_0 \mathbf{d}}{2} \right) \\
& + a_3 \sum_{\mathbf{d}=(\pm 1, \pm 1, 0)} (\mathbf{d} \cdot \mathbf{x})(\mathbf{d} \cdot \mathbf{y}) S_x \left(\mathbf{R}_i + \frac{a_0 \mathbf{d}}{2} \right) \left. \right] \\
& + S_{iz} \left[AS_{iz} + a_1 \sum_{\mathbf{d}=(\pm 1, \pm 1, 0)} S_z \left(\mathbf{R}_i + \frac{a_0 \mathbf{d}}{2} \right) \right. \\
& + a_2 \sum_{\mathbf{d}=\begin{pmatrix} \pm 1, 0, \pm 1 \\ 0, \pm 1, \pm 1 \end{pmatrix}} S_z \left(\mathbf{R}_i + \frac{a_0 \mathbf{d}}{2} \right) \\
& + a_3 \sum_{\mathbf{d}=(0, \pm 1, \pm 1)} (\mathbf{d} \cdot \mathbf{y})(\mathbf{d} \cdot \mathbf{z}) S_x \left(\mathbf{R}_i + \frac{a_0 \mathbf{d}}{2} \right) \\
& + a_3 \sum_{\mathbf{d}=(\pm 1, 0, \pm 1)} (\mathbf{d} \cdot \mathbf{x})(\mathbf{d} \cdot \mathbf{z}) S_y \left(\mathbf{R}_i + \frac{a_0 \mathbf{d}}{2} \right) \left. \right] \\
& + S_{ix} \left[b_1 \sum_{\mathbf{d}=(\pm 1, 0, 0)} S_x(\mathbf{R}_i + a_0 \mathbf{d}) + b_2 \sum_{\mathbf{d}=\begin{pmatrix} 0, \pm 1, 0 \\ 0, 0, \pm 1 \end{pmatrix}} S_x(\mathbf{R}_i + a_0 \mathbf{d}) \right] \\
& + S_{iy} \left[b_1 \sum_{\mathbf{d}=(0, \pm 1, 0)} S_y(\mathbf{R}_i + a_0 \mathbf{d}) + b_2 \sum_{\mathbf{d}=\begin{pmatrix} \pm 1, 0, 0 \\ 0, 0, \pm 1 \end{pmatrix}} S_y(\mathbf{R}_i + a_0 \mathbf{d}) \right] \\
& + S_{iz} \left[b_1 \sum_{\mathbf{d}=(0, 0, \pm 1)} S_z(\mathbf{R}_i + a_0 \mathbf{d}) + b_2 \sum_{\mathbf{d}=\begin{pmatrix} \pm 1, 0, 0 \\ 0, \pm 1, 0 \end{pmatrix}} S_z(\mathbf{R}_i + a_0 \mathbf{d}) \right],
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
H^{Se} = & g_1(e_1 + e_2 + e_3) \sum_i (S_{ix}^2 + S_{iy}^2 + S_{iz}^2) \\
& + g_2 \left[(e_1 + e_2 - 2e_3) \sum_i (S_{ix}^2 + S_{iy}^2 - 2S_{iz}^2) \right. \\
& + 3(e_1 - e_2) \sum_i (S_{ix}^2 - S_{iy}^2) \left. \right] \\
& + g_3 \left(e_4 \sum_i S_{iy} S_{iz} + e_5 \sum_i S_{ix} S_{iz} + e_6 \sum_i S_{ix} S_{iy} \right), \\
H^{ee} = & C_{11}(e_1^2 + e_2^2 + e_3^2) + C_{12}(e_1 e_2 + e_2 e_3 + e_3 e_1) \\
& + C_{44}(e_4^2 + e_5^2 + e_6^2).
\end{aligned}$$

Упругие деформации e_i даны в обозначениях Фогта

$$e_1 = u_{11}, \quad e_2 = u_{22}, \quad e_3 = u_{33},$$

$$e_4 = 2u_{23}, \quad e_5 = 2u_{13}, \quad e_6 = 2u_{12},$$

$$u_{ij} = (\partial u_i / \partial x_j + \partial u_j / \partial x_i) / 2.$$

Для определения численных значений коэффициентов в эффективном гамильтониане (5) используем результаты расчета спектра колебаний решетки и полной энергии кристалла для некоторых низкосимметричных фаз, искажения в которых связаны со смещениями ионов фтора.

Величины упругих постоянных C_{11}, C_{12}, C_{44} определялись из расчетных зависимостей частот продольных и поперечных акустических колебаний при малых q для трех симметричных направлений [001], [110], [111]. Были получены следующие значения упругих констант $C_{ij} = c_{ij} \Omega$ (где Ω — объем элементарной ячейки) кристалла Rb_2KInF_6 : $C_{11} = 53.6$, $C_{12} = 11.7$ и $C_{44} = 9.5$ еВ. К сожалению, нам неизвестны экспериментальные значения упругих постоянных для этого кристалла, и мы можем провести только оценочное сравнение вычисленных C_{ij} с измеренными для изоморфного и близкого по химическому составу соединения $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$, для которого $C_{11} = 59.5$, $C_{12} = 18.9$ и $C_{44} = 19.2$ еВ [15] и, как видно, эти константы по порядку величины совпадают с вычисленными для кристалла Rb_2KInF_6 .

Коэффициенты при членах второго порядка в (5) определялись из полных энергий E_i искаженных фаз. В табл. 5 приведены соотношения между линейными комбинациями коэффициентов в (5) и энергиями искажения $\Delta E_i = E_i - E_0 - E_{\text{anh}}$ (где $E_0 = -356596$ еВ) и рассчитанные из первых принципов значения ΔE_i в еВ. При этом E_T — энергия искаженной тетрагональной фазы с однородными по кристаллу ”поворотами” октаэдра InF_6 (конденсация одной компоненты $T_{1g}(q=0)$), E_X — энергия искаженной тетрагональной фазы с удвоенным объемом элементарной ячейки (конденсация мягкой моды X_2^+ на границе зоны Бриллюэна). ΔE_L — разность энергий кубической и искаженной фаз. Такое искажение соответствует ”повороту” октаэдра вокруг

пространственной диагонали куба, т.е. следующему распределению $S_\alpha(\mathbf{R})$:

$$S_x(\mathbf{R}) = S_y(\mathbf{R}) = S_z(\mathbf{R}) = |S| \exp(-iq_L \mathbf{R}),$$

где $|S|$ — амплитуда локальной моды, $\mathbf{q}_L = \frac{\pi}{a_0}(111)$, \mathbf{R} — вектор трансляций кубической фазы. Величина амплитуды этой локальной моды определялась из минимума полной энергии E_L искаженной фазы. Отметим, что, хотя данная искаженная фаза не может быть получена конденсацией какой-то одной фононной моды, в обсуждаемом кристалле имеется нестабильная мода в граничной точке L зоны Бриллюэна, смещения в которой приводят к "повороту" октаэдра с небольшим его искажением [9]. Была также вычислена полная энергия E_{zx} искаженной фазы, полученной в результате "поворота" октаэдра InF_6 вокруг оси $[001]$ с удвоением элементарной ячейки вдоль оси $[100]$ с распределением $S_\alpha(\mathbf{R})$ вида

$$S_z(\mathbf{R}) = |S| \exp(-iq_x \mathbf{R}), \quad S_x = S_y = 0,$$

где $\mathbf{q}_x = \frac{2\pi}{a_0}(100)$. Такая искаженная структура не соответствует конденсации фононной моды. Другие однородные и с удвоенной элементарной ячейкой искаженные структуры, связанные с поворотом октаэдра, не приводят к новым соотношениям между линейными комбинациями коэффициентов, в связи с чем не удалось разделить отдельные слагаемые в комбинации $4a_1 + 2b_1 + 4b_2 + A$. Поэтому мы предположили, что константы взаимодействия со вторыми соседями b_1, b_2 в (5) равны между собой и равны 1/4 константы взаимодействия между ближайшими соседями a_1 : $b_1 = b_2 = b = a_1/4$. Основанием для возможности использования такого предположения послужило то, что, как показали расчеты термодинамических свойств системы с гамильтонианом (5) (см. далее), эти свойства при определенном уже значении a_1 оказались мало чувствительными к значениям b_1 и b_2 (по крайней мере для трех значений $b/a_1 = 1/4, 1/2, 3/4$ результаты численного моделирования не очень отличаются).

Коэффициенты B, C, D перед ангармоническими членами одноузельного потенциала определялись из зависимости полной энергии "зажатого" кристалла (т.е. с параметром решетки кубической фазы $a_0 = 16.71$ а.е.) от угла "поворота" октаэдра InF_6 вокруг осей $[001]$ ($S_x = S_y = 0, S_z = |S|$), $[110]$ ($S_x = S_y = |S|, S_z = 0$), $[111]$ ($S_x = S_y = S_z = |S|$). Эти зависимости показаны на рис. 3, а подогнанные методом наименьших квадратов значения коэффициентов B, C, D приведены в табл. 6. Обратимся теперь к определению коэффициентов связи однородных упругих деформаций с локальной модой. Поскольку при фазовом переходе $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m$ в тетрагональной фазе не возникают сдвиговые деформации, коэффициент g_3 в (5) не определялся. Коэффициенты g_1 и g_2 определены следующим образом. Вычислялась зависимость полной энергии "свободного" кристалла от угла "поворота" октаэдра вокруг оси $[001]$ и для каждого значения угла энергия минимизировалась

Таблица 6. Параметры эффективного гамильтониана (eV) и вычисленные температуры фазового перехода

T_c	I 550 К	II 750 К	III 450 К	IV 350 К
Одноузельные				
A	3.087	-15.482	23.490	5.339
B	$1.400 \cdot 10^3$	$1.577 \cdot 10^3$	$1.188 \cdot 10^3$	$1.286 \cdot 10^3$
C	$2.246 \cdot 10^3$	$2.145 \cdot 10^3$	$2.415 \cdot 10^3$	$2.767 \cdot 10^3$
D	$-0.732 \cdot 10^3$	$-5.568 \cdot 10^3$	$5.567 \cdot 10^3$	$16.198 \cdot 10^3$
Междузельные				
a_1	-5.386	-3.928	-7.785	-4.969
a_2	-0.046	-0.027	-0.073	0.060
a_3	0.628	0.514	0.849	0.014
b	-1.346	-0.982	-1.948	-1.243
Коэффициенты связи с однородными деформациями				
g_1	39.878	66.420	43.430	29.854
g_2	-15.915	-15.939	-20.672	-18.701

по параметрам элементарной ячейки и по радиусам сфер Ватсона ионов. На рис. 3 показана эта зависимость, из которой далее вычиталась зависимость полной энергии "зажатого" кристалла и к этой разнице энергий методом наименьших квадратов с уже определенными значениями упругих постоянных подгонялись коэффициенты g_1 и g_2 (рис. 3), значения которых приведены в табл. 4.

4. Исследование термодинамических свойств и обсуждение результатов

Построенный эффективный гамильтониан, несмотря на свою простоту, содержит много параметров, что делает затруднительным вычисление свободной энергии и других термодинамических величин аналитически методами типа самосогласованного поля. Поэтому для исследования термодинамических свойств системы с эффективным гамильтонианом (5) мы применили численный метод МК. Использовался классический метод МК с алгоритмом Метрополиса [16] для ГЦК решетки размера $L \times L \times L$ с периодическими граничными условиями. В каждом узле решетки находится трехкомпонентный псевдовектор S_x, S_y, S_z . Вся решетка находится в поле однородных деформаций e_1, e_2, e_3 . Методом МК исследовались два случая: "зажатый" кристалл, т.е. без учета упругих деформаций ($e_1 = e_2 = e_3 = 0$) и "свободный" кристалл, когда e_1, e_2, e_3 вычислялись в МК-процессе. В первом случае один МК-шаг заключался в следующем. Последовательно на каждом узле решетки случайным образом выбиралось приращение компонент псевдовектора (S_{ix}, S_{iy}, S_{iz}) и проверялась возможность принятия этого приращения. Здесь следует отметить, что, как показывают наши расчеты полной энергии искаженных фаз и численное моделирование эффективного гамильтониана,

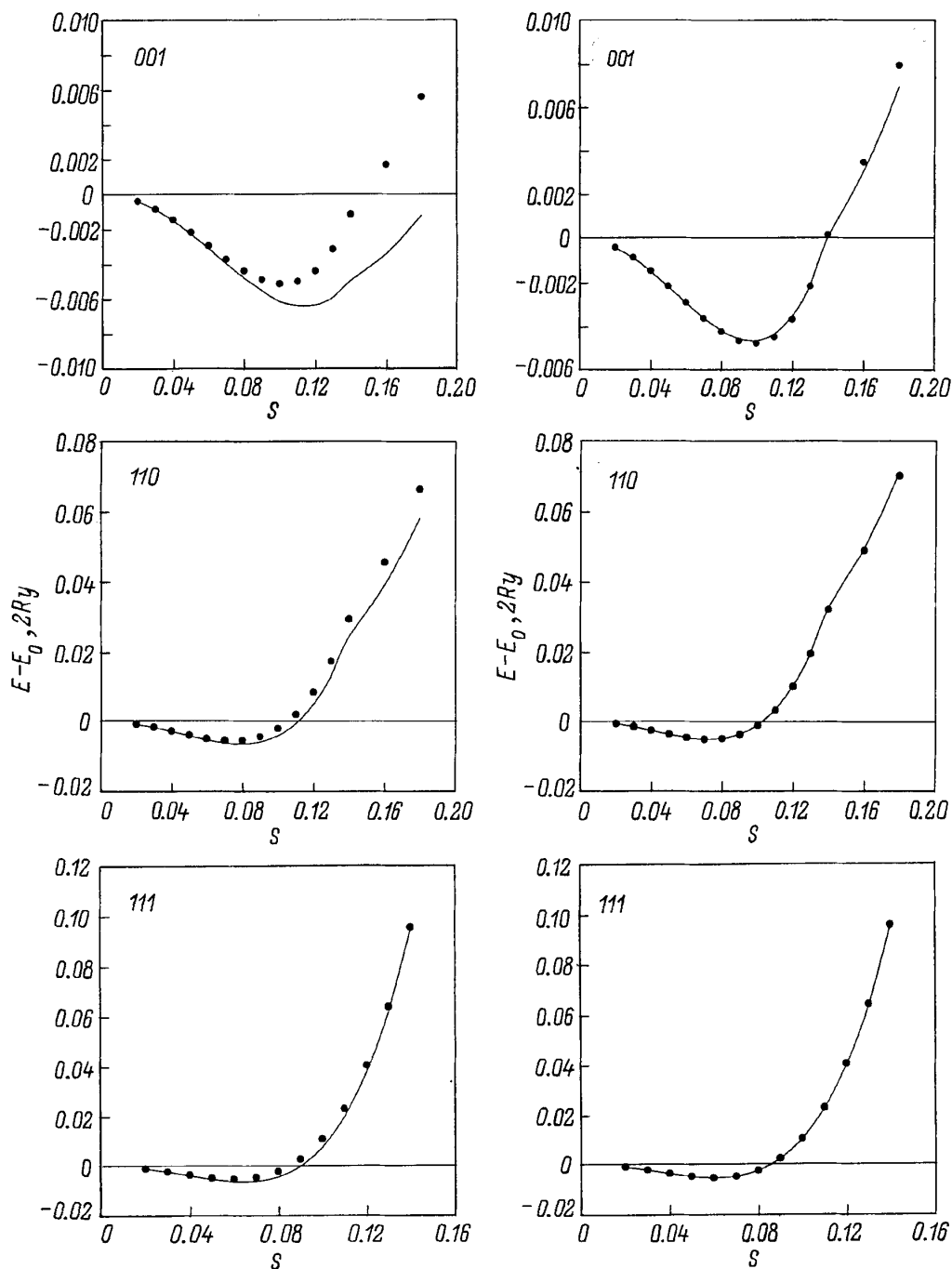


Рис. 3. Зависимость полной энергии кристалла ($E_0 = -13110.141187$ а.е.) от угла "поворота" октаэдра. Сплошная линия — расчет, точками показаны значения энергии, полученные из эффективного гамильтониана с подогнанными методом наименьших квадратов коэффициентами. *a* — энергия "свободного" кристалла, *b* — энергия "зажатого" кристалла с параметрами ячейки кубической фазы.

искаженные фазы с неравными компонентами псевдовектора $S_x \neq S_y \neq S_z$ имеют энергии существенно выше, чем фазы с равными компонентами псевдовектора. Поэтому для экономии машинного времени в МК-процедуре использовались псевдовекторы со следующими тремя соотношениями между компонентами: $S_z, S_x = S_y = 0, S_z = \pm S_x, S_y = 0, S_z = \pm S_x = \pm S_y$.

Как видно из рис. 3, начиная с величины $|S| \sim 0.07$, энергия резко возрастает, поэтому значения компонент S_α и их приращений ограничивались интервалом $[-0.1; 0.1]$. Для каждой температуры делалось 50 000 шагов МК, а усреднение для нахождения термодинамических величин проводилось по последним 10 000 шагам стандартным образом [16].

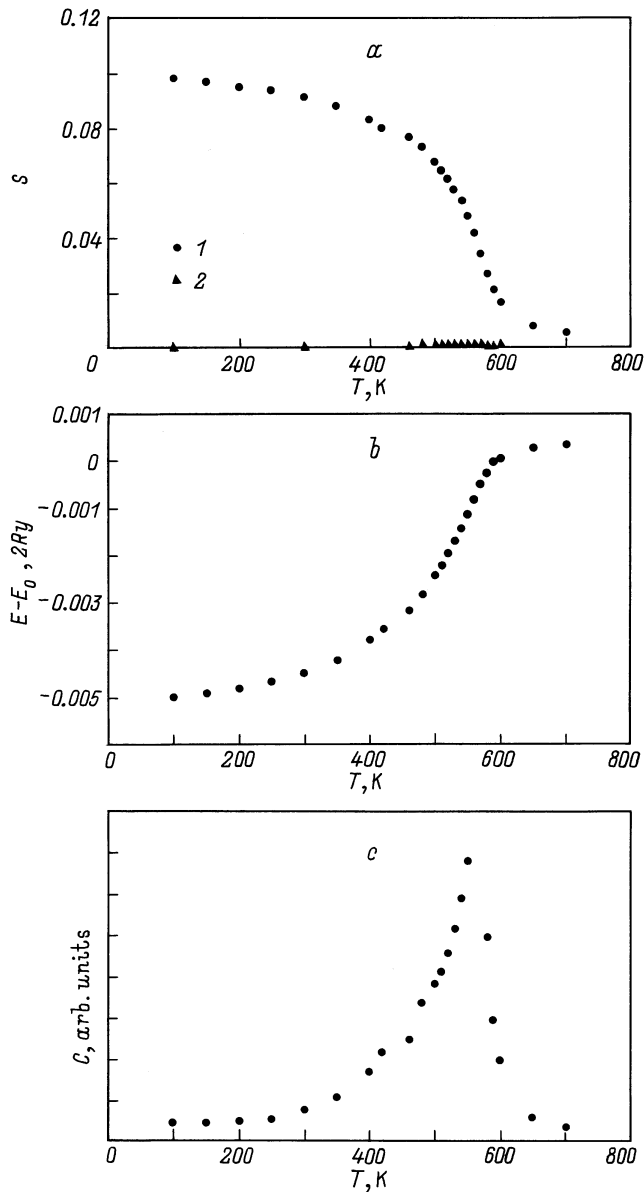


Рис. 4. *a* — температурная зависимость параметра порядка по МК-данным: 1 — S_z , 2 — S_x, S_y , *b* — температурная зависимость внутренней энергии по МК-данным, *c* — температурная зависимость теплоемкости по МК-данным (произвольные единицы).

В случае ”свободного” кристалла после каждого шага МК, описанного выше, делалась попытка дать приращение каждой компоненте тензора напряжений. Приращение выбиралось случайным образом из интервала $[-0.05; 0.05]$. Для каждой компоненты делалось 1000 попыток и по ним проводилось усреднение. Полученные средние значения компонент деформации и конфигурация псевдовекторов на данном шаге МК являлись начальными для следующего шага.

В качестве стартовых температур брались как высокие (~ 1000 К), так и низкие (~ 50 К) температуры. МК-процедура с высоких температур проводи-

лась параллельно с двух начальных конфигураций, соответствующих высокосимметричной кубической фазе ($S_x^i = S_y^i = S_z^i = 0$) и искаженной тетрагональной фазе ($S_z^i = 0.08, S_x^i = S_y^i = 0$). При старте с низких температур выбиралась начальная конфигурация, соответствующая тетрагональной фазе. Расчет проводился для размера $L = 10$ (4000 псевдовекторов). Для проверки были просчитаны несколько температур для решетки большего размера ($L = 20, 32\,000$ псевдовекторов). Результаты вычислений для решетки $20 \times 20 \times 20$ практически не отличаются от результатов вычислений, выполненных на решетке $10 \times 10 \times 10$, поэтому в дальнейшем обсуждаются только данные, полученные при $L = 10$.

Результаты расчета температурных зависимостей компонент псевдовектора S_x^i, S_y^i, S_z^i внутренней энергии $E - E_0$ (E_0 — полная энергия кристалла в кубической фазе) приведены на рис. 4. Температуру фазового перехода мы извлекли из точки перегиба в температурной зависимости внутренней энергии (рис. 4, *b*) и из пика на температурной зависимости теплоемкости C_V , определяемой стандартным образом [16] (рис. 4, *c*).

При $T_c = 550$ К для ”свободного” кристалла происходит фазовый переход второго рода в искаженную фазу с псевдовектором $S_z^i = S, S_x^i = S_y^i = 0$. Это фаза тетрагональной симметрии без изменения объема элементарной ячейки по сравнению с объемом в кубической фазе с пространственной группой $I4/m$, которая наблюдается экспериментально в кристалле Rb_2KInF_6 ниже 283 К [5]. Точность вычисления температуры фазового перехода определяется точностью вычисления частот колебаний и полной энергии искаженных фаз. В используемом нами подходе эти величины вычисляются с точностью $\sim 5\%$. Для случая ”зажатого” кристалла, т.е. при нулевых

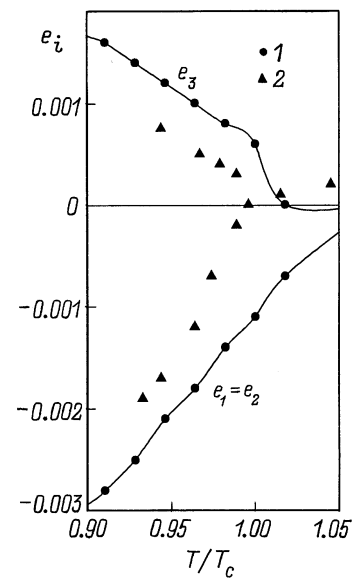


Рис. 5. Температурная зависимость компонент тензора деформации e_i в тетрагональной фазе: 1 — МК-данные, 2 — эксперимент [17].

значениях компонент тензора деформаций, температура фазового перехода, извлеченная из МК-расчета, на десять градусов выше температуры перехода для свободного кристалла, $T_c = 560$ К. На рис. 5 приведены экспериментальные и полученные из МК-расчета значения компонент тензора упругих деформаций $e_1 = e_2, e_3$ в тетрагональной фазе. Количественное согласие между расчетными и экспериментальными величинами вполне удовлетворительное, поскольку сами величины e_i очень малы, а метод вычисления полной энергии кристалла, частот колебаний и соответственно параметров модельного гамильтониана не обладает высокой точностью.

Температура фазового перехода T_c , полученная из МК-расчетов, почти в 2 раза превышает экспериментальное значение T_c . Расхождение может быть связано в первую очередь с используемым в работе методом вычисления полной энергии кристалла и спектра колебаний решетки, поскольку этот метод по сравнению с зонными расчетами "из первых принципов" не обладает высокой точностью.

С другой стороны, как показывают наши расчеты, значение температуры фазового перехода очень чувствительно к деталям кристаллической структуры как в высокосимметричной кубической фазе, так и в искаженных фазах. Параметры эффективного гамильтониана (5) (второй столбец табл. 6) вычислены из энергий искаженных фаз при условии минимума полной энергии кристалла как в кубической, так и в искаженных фазах. Мы провели по описанной выше схеме вычисления параметров эффективного гамильтониана и с этими параметрами МК-процедуру с несколько измененной кристаллической структурой. Результаты этих вычислений представлены в последних трех столбцах табл. 6: в третьем столбце приведены значения констант и вычисленной температуры перехода для случая, когда расстояние между ионами фтора и индия F-In в кубической фазе равно $0.222a_0$ ($a_0 = 17.08$ а.е. — параметр решетки кубической фазы), в четвертом столбце показаны значения параметров гамильтониана и T_c , вычисленные при величине расстояния F-In $0.24a_0$ ($a_0 = 16.41$ а.е.), в последнем столбце табл. 6 приведены значения параметров и T_c , когда величина расстояния F-In в кубической фазе ($0.23a_0$, $a_0 = 16.71$ а.е.) соответствует минимуму полной энергии, но в искаженной тетрагональной фазе наряду со смещениями ионов фтора ионы рублидия смещаются вдоль пространственной диагонали куба, сохраняя при этом тетрагональную симметрию. Величина смещения ионов рублидия принималась равной одной трети от величины смещений ионов фтора. Как видно из табл. 4, небольшие изменения ($\approx 4\%$) положения ионов в кристаллической структуре приводят к существенному изменению величины T_c . Однако подчеркнем еще раз, что приведенные в последних трех столбцах табл. 4 значения температур фазового перехода из кубической в тетрагональную фазу не соответствуют минимуму полной энергии кристалла.

В МК-вычислениях тетрагональная фаза остается стабильной до нулевой температуры и другие компоненты

псевдовектора (S_x и S_y) не появляются, что противоречит эксперименту, в котором в кристалле Rb_2KInF_6 при $T_{c2} = 264$ К наблюдается второй структурный фазовый переход в моноклинную фазу с удвоением элементарной ячейки. Из результатов структурных исследований моноклинной фазы изоморфного соединения Rb_2KScF_6 [5] следует, что этот переход связан с появлением ниже T_{c2} второй, неоднородной по кристаллу, компоненты псевдовектора и со смещениями ионов рублидия из положений равновесия. Это свидетельствует, по-видимому, о том, что смещения ионов рублидия играют существенную роль в стабилизации моноклинной фазы в этом кристалле, и для описания второго структурного фазового перехода при конструировании модельного гамильтониана кроме чистого "поворота" необходимо дополнительно включать моды колебаний, соответствующие этим степеням свободы.

Таким образом, в данной работе вычислен полный спектр колебаний кристаллической решетки и построен неэмпирический эффективный гамильтониан для описания структурного фазового перехода $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m$ в кристалле Rb_2KInF_6 . Параметры гамильтониана определены из вычислений полной энергии в модели ионного кристалла, учитывающей деформируемость и поляризуемость ионов. Модельный гамильтониан исследован численным методом МК. Извлеченная из МК-расчета температура фазового перехода из кубической в тетрагональную фазу ($T_c = 550$ К) превышает экспериментальное значение в 2 раза, что может быть связано в первую очередь с недостаточной точностью используемого в работе метода вычислений. Однако, поскольку температура фазового перехода, как показывают наши расчеты, очень чувствительна к деталям кристаллической структуры, причина такого расхождения между вычисленной и экспериментальной T_c может быть связана с несовершенством кристаллов в экспериментальных исследованиях.

Тем не менее из полученных в данной работе результатов, по-видимому, следует, что в кристалле Rb_2KInF_6 фазовый переход $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m$ в основном связан только с однородными по решетке "поворотами" октаэдра InF_6 , а другие степени свободы не вносят существенного вклада ни в механизм, ни в термодинамику этого фазового перехода.

Мы благодарны О.В. Иванову и Е.Г. Максимова за возможность использования их программ расчета полной энергии и поляризуемости ионов.

Список литературы

- [1] R.D. King-Smith, D. Vanderbilt. Phys. Rev. **B49**, 5828 (1994).
- [2] K.M. Rabe, U.V. Waghmare. Ferroelectrics **164**, 15 (1995).
- [3] U.V. Waghmare, K.M. Rabe. Phys. Rev. **B55**, (1997).
- [4] D. Vanderbilt, W. Zhong. Ferroelectrics **206**, 1–4, 181 (1998); W. Zhong, D. Vanderbilt, K.M. Rabe. Phys. Rev. **B52**, 6301 (1995).

- [5] I.N. Flerov, M.V. Gorev, K.S. Aleksandrov, A. Tressaud, J. Grannec, M. Couzi. *Mater. Sci. Eng.* **R24**, 81 (1998).
- [6] В.И. Зиненко, Н.Г. Замкова. *ФТТ* **41**, 1297 (1999).
- [7] О.В. Иванов, Е.Г. Максимов. *ЖЭТФ* **108**, 1841 (1995).
- [8] В.И. Зиненко, Н.Г. Замкова. *ЖЭТФ* **118**, 2(8), 359 (2000).
- [9] В.И. Зиненко, Н.Г. Замкова, С.Н. Софронова. *ЖЭТФ* **114**, 5(11), 1742 (1998).
- [10] D.A. Liberman, D.T. Cromer, J.J. Waber. *Comput. Phys. Commun.* **2**, 107 (1971).
- [11] H. Guengard. Ph. D. Thesis. University of Bordeaux, France (1994).
- [12] M. Couzi, S. Khairoun, A. Tressaud. *Phys. Stat. Sol. (a)* **98**, 423 (1986).
- [13] H. Thomas, K.A. Muller. *Phys. Rev. Lett.* **21**, 1256 (1968).
- [14] K.M. Rabe, J.D. Joannopoloulos. *Phys. Rev.* **B36**, 6631 (1987).
- [15] P. Selgert, C. Lingner, B. Luthi. *Z. Phys.* **B55**, 219 (1984).
- [16] Методы Монте-Карло в статистической физике / Под ред. К. Биндера. Мир, М. (1982).
- [17] И.Н. Флеров, М.В. Горев, С.В. Мельникова, С.В. Мисюль, В.Н. Воронов, К.С. Александров, А. Трессо, Ж. Граннек, Ж.-П. Шаминад, Л. Рабардель, Х. Гангар. *ФТТ* **34**, 3493 (1992).