

Замкова Наталья Геннадьевна

МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ СТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХО-
ДОВ ТИПА СМЕЩЕНИЯ (КРИСТАЛЛЫ СО СТРУКТУРОЙ ЭЛЬПАСО-
ЛИТА) И ТИПА ПОРЯДОК – БЕСПОРЯДОК (КРИСТАЛЛЫ СЕМЕЙСТВА
СУЛЬФАТА КАЛИЯ)

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Красноярск 2004

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

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, Квятковский О.Е.
доктор физико-математических наук, Вальков В.В.
доктор физико-математических наук, Белослудов В.Р.

Ведущая организация:

Институт атомной энергии
им. И.В. Курчатова

20. Edwardson P. J., Katkanant V., Hardy J. R., Boyer L. L. Simulation of normal Rb_2ZnCl_4 near the incommensurate transition. // *Phys. Rev. B* – 1987. – V. 35, №.16 – P. 8470–8478.
21. Lu H. M., Hardy J. R. *Ab initio* studies of the phase transitions in K_2SeO_4 . // *Phys. Rev. B* – 1990. – V. 42, № 13. – P. 8339–8350.
22. Блат Д. Х., Зиненко В. И. К теории сегнетоэлектриков типа кислого сульфата аммония. // ФТТ. – 1976. – V. 18, № 12 – С. 3599–3604.
23. James H. M., Keenan T. Theory of phase transition in solid heavy methane. // *J. Chem. Phys.* – 1959. – V. 31, № 1. – P. 12–41.
24. Huller A. Competing interactions in the ammonium halides. // *Z. Phys. B* – 1972. – V. 254, № 5. – P. 456–464.
25. Вакс В. Г., Шнейдер В. Е. К теории фазовых переходов в галогенидах аммония. – Препринт № 32Ф, Красноярск: ИФ СО АН СССР, 1975. – 40 с.
26. Методы Монте-Карло в статистической физике. / под ред. К. Биндера, М.: Мир, 1982. – 400 с.
27. Saslow W. M., Gabay M., Zhang W.-M. Spiraling algorithm: collective Monte-Carlo trial and self-determined boundary conditions for incommensurate spin systems. // *Phys. Rev. Lett.* – 1992. – V. 68, № 24. – P. 3627–3630.

Защита состоится « ____ » _____ 2004 г. в _____ часов в конференц-зале
главного корпуса ИФ СО РАН на заседании диссертационного совета
Д.003.055.02 по защите диссертаций в Институте физики им. Л.В. Киренского
СО РАН по адресу: 660036, г.Красноярск, Академгородок, Институт физики
СО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФ СО РАН.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2004 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук

Аплеснин С.С.

Подписано в печать
Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 2. Тираж 100 экз. Заказ №.
Отпечатано в типографии института физики СО РАН
660036, Красноярск, Академгородок, ИФ СО РАН

7. Kato T., Machida K., Ishii T., Iio K. Successive structural phase transitions in a hexagonal linear-chain ferroelectric crystal RbMnBr_3 // *Phys. Rev. B* – 1994. – V. 50, № 17 – P. 13039–13042.
8. Борн М., Хуан К. Динамическая теория кристаллических решеток. – М.: ИЛ, 1958. – 488 с.
9. Rieder K. N., Wienstein B. A., Cordona M., Bilz H. Measurement and comparative analysis of the second-order raman spectra of the alkaline-earth oxides with a NaCl structure. // *Phys. Rev. B* – 1973. – V. 8, № 10. – P. 4780–4786.
10. Zhong W., King-Smith R. D., Vanderbilt D. Giant LO – TO splittings in perovskite ferroelectrics. // *Phys. Rev. Lett.* – 1994. – V. 72, № 22 – P. 3618–3622.
11. Ghonze P., Cockayne E., Waghmare U. V., Rabe K. M. Lattice dynamics of BaTiO_3 , PbTiO_3 , and PbZrO_3 : A comparative first-principles study // *Phys. Rev. B* – 1999. – V. 60, № 2. – P. 836–843.
12. Fu L., Yaschenko E., Resca L., Resta R. Hartree – Fock approach to macroscopic polarization: Dielectric constant and dynamical charges of KbO_3 . // *Phys. Rev. B* – 1998. – V. 57, № 12 – P. 6967–6971.
13. Yu R., Wang C.-Z., Krakauer H. Lattice dynamics of ferroelectrics using the LAPW linear response method: application to KNbO_3 // *Ferroelectrics*. – 1995. – V. 164, № 1–3. – P. 161–169.
14. Postnikov A. V., Neumann T., Borstel O. Equilibrium ground state structure and phonon properties of pure and doped KNbO_3 and KTaO_3 // *Ferroelectrics*. – 1995. – V. 164, № 1–3. – P. 101–112.
15. Lasota S., Wang C.-Z., Yu R., Krakauer H. Ab initio linear response study of SrTiO_3 // *Ferroelectrics*. – 1997. – V. 194, № 1–4. – P. 109–118.
16. Александров К. С., Воронов В. Н., Горяйнов С. В., Замкова Н. Г., Зиненко В. И., Крылов А. С. Динамика решетки и индуцированные гидростатическим давлением фазовые переходы в ScF_3 . // *ЖЭТФ* – 2002 – V. 121, № 5 – С. 1250–1255.
17. Faget H., Grannec J., Tressaud A., Rogrigues V., Roissnel T., Flerov I. N., Gorev M. V. Neutron powder refinements of the three structural forms of Rb_2KScF_6 . // *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* – 1996. – V. 33, № 9. – P. 893–905.
18. Flerov I. N., Gorev M. V., Aleksandrov K. S., Tressaud A., Grannec J., Couzi M. Phase transitions in elpasolites (ordered perovskites). // *Material Science and Engineering R*. – 1998. – V. 24, № 3 – P. 81–151.
19. Yamada Y., Hamaya N. A unified view of incommensurate-commensurate phase transition in A_2BX_4 type crystals. // *J. Phys. Soc. Japan* – 1983. – V. 52, № 10. – P. 3466–3474; Kurzynski M., Halawa M. Mean-field theory of structural phase transitions in $\text{A}'\text{A}''\text{BX}_4$ -type compounds. // *Phys. Rev. B* – 1986. – V. 34, № 7. – P. 4846–4854.

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Структурные фазовые переходы являются одной из фундаментальных задач физики твердого тела. Их изучению посвящено огромное число экспериментальных и теоретических работ и интерес к ним не угасает и в настоящее время. Установление характера поведения соединения в области фазового перехода имеет как принципиальный, так и практический интерес. Исследуя соединение в области фазового перехода, можно наиболее полно извлечь информацию о взаимодействиях составляющих его частиц. При фазовых переходах меняются макроскопические свойства соединения, и их изучение существенно для разнообразных применений соответствующих веществ. Кристаллы с фазовыми переходами широко используются в различных областях техники.

Многие свойства кристаллов, претерпевающих структурные фазовые переходы можно понять и описать в рамках классической теории Ландау [1]. При этом коэффициенты разложения Ландау должны быть получены с помощью экспериментальных данных или из микроскопических моделей. Однако, ряд свойств, возникающих при структурных фазовых переходах, особенно при фазовых переходах типа порядок – беспорядок, например, связанные с наличием в кристаллах этого типа конкурирующих взаимодействий, не могут быть объяснены феноменологической теорией. Это приводит к необходимости построения и решения с одной стороны достаточно простых микроскопических моделей фазовых переходов, а с другой стороны наиболее полно отражающих реальные вещества.

Большинство микроскопических моделей, описывающих структурные фазовые переходы, используют модельный гамильтониан $H = H_1 + H_{\text{вз}}$, где односторонний гамильтониан $H_1 = \sum_i I(S_i)$, а $H_{\text{вз}} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} v_{ij} S_i S_j$ – гамильтониан взаимодействия. Форма одностороннего потенциала $I(S_i)$ определяет тип фа-

зового перехода. При фазовом переходе типа смещения одночастичный потенциал является слабагармоническим и имеет один минимум, фазовый переход при этом связан с конденсацией мягкого фонона. В случае же структурного фазового перехода типа порядок – беспорядок одночастичный потенциал имеет два или больше минимумов, и фазовый переход обусловлен упорядочением каких либо структурных единиц кристалла.

Примером кристаллов с фазовыми переходами типа смещения являются кристаллы ABX_3 со структурой перовскита, а также родственные им кристаллы $A_2BB^3X_6$ со структурой эльпасолита. К перовскитоподобным соединениям проявляется повышенный интерес благодаря чрезвычайному многообразию физических свойств и возможности их использования в различных технологических устройствах. Если перовскиты, имеющие простую кубическую структуру, хорошо изучены экспериментально и довольно полно описаны теоретически, то для эльпасолитов с их более сложной структурной геометрические расчеты практически отсутствуют, несмотря на их интенсивное экспериментальное исследование.

В кристаллах семейства сульфата калия с общей формулой $ACBX_4$ наблюдаются структурные фазовые переходы типа порядок - беспорядок. В этих соединениях молекулярные группы BX_4 представляют собой правильные тетраэдры и имеют в высокотемпературной фазе несколько равновероятных положений равновесия. В кристаллах этого семейства реализуются последовательные фазовые переходы через частично – упорядоченные фазы, в том числе и несоразмерные. Именно этим они привлекают к себе внимание.

Для описания термодинамики фазовых переходов в кристаллах и того, и другого семейства может быть использован метод модельного гамилтониана [2]. В этом подходе в модельном гамилтониане учитываются только степени свободы ионов или молекул, играющие главную роль при фазовом переходе. Параметры модельного гамилтониана являются неизвестными величинами, которые могут быть или подгоночными параметрами, как в эмпирических или полумпирических моделях, или вычислены в микроскопических моде-

- ные гидростатическим давлением фазовые переходы в ScF_3 . // ЖЭТФ. – 2002. – Т. 121, № 5. – С. 1139–1148.
15. Zinenko V. I., Zamkova N. G. Lattice dynamics of antiperovskite structure compounds A_3OX ($A = Na, K; X = Cl, Br$). // Ferroelectrics. – 2002. – V. 265. – P. 23–29.
16. Zamkova N. G., Zinenko V. I., Ivanov O. V., Maksimov E. G., Sofronova S. N. Lattice dynamics calculation of the ionic crystals with ion dipole and quadrupole deformations: perovskite structure oxides. // Ferroelectrics. – 2002. – V. 283. – P. 49–60.
17. Зиненко В. И., Замкова Н. Г., Софронова С. Н. Структурные свойства галогенидов $RbMnX_3$ ($X = F, Cl, Br$). // ЖЭТФ. – 2003. – Т. 123, № 4. – С. 846–856.
18. Aleksandrov K. S., Voronov V. N., Vtyurin A. N., Goryainov S. A., Zamkova N. G., Zinenko V. I., Krylov A. S. Pressure-Induced Phase Transitions in ScF_3 Crystal: Raman Spectra and Lattice Dynamics. // Ferroelectrics. – 2003. – V. 284, № 1. – P. 31–45.
19. Крылова С. Н., Втюрин А. Н., Белю А., Крылов А. С., Замкова Н. Г. Динамика решетки и спектр комбинационного рассеяния в эльпасолите Rb_2KScF_6 – сравнительный анализ. // Препринт ИФ СО РАН 821Ф. Красноярск, 2003, 36 с.
20. Зиненко В. И., Замкова Н. Г., Микроскопические расчеты структурных фазовых переходов типа смещения (кристаллы со структурой эльпасолита) и типа порядок-беспорядок (семейство сульфата калия). // Кристаллография. – 2004. – Т. 1

Цитируемая литература

1. Струков Б. А., Леванюк А. П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. – М.: Наука, Физматлит, 1995. – 304 с.
2. Lines M. E. Statistical theory for displacement ferroelectrics. // Phys. Rev. – 1969. – V. 177, № 2 – P. 797–812.
3. Gordon R. G., Kim Y. S. Theory for the forces between closed-shell atoms and molecules. // J. Chem. Phys. – 1972. – V. 56, № 6. – P. 3122–3133.
4. Иванов О. В., Максимов Е. Г. Микроскопические вычисления электронной поляризуемости и динамики решетки ионных кристаллов. // ЖЭТФ – 1995. – 108, № 5(11). – С. 1841–1859; Иванов О. В., Шпорт Д. А., Максимов Е. Г. Микроскопические расчеты сегнетоэлектрической неустойчивости в перовскитных кристаллах. // ЖЭТФ – 1998. – V. 114, № 1(7). – С. 333–358.
5. Mahan G. D. Modified Sternheimer equation for polarizability. // Phys. Rev. A – 1980. – V. 22, № 5. – P. 1780–1785.
6. Longo J. M., Kafalas J. A. Effect of pressure on the crystal structure of $CsMnCl_3$ and $RbMnCl_4$. // J. Solid State Chem. – 1971. – V. 3, № 3 – P. 429–434.

Основные публикации по теме диссертации

1. Замкова Н. Г., Зиненко В. И., Вычисление эффективных констант взаимодействия между BX_4 -тетраэдрами в кристаллах типа K_2SO_4 . // ФТТ. – 1992. – Т. 34, № 9. – С. 2735–2748.
2. Zamkova N. G., Zinenko V. I., Monte Carlo investigation of the phase transition in $CsLiSO_4$ and $CsLiCrO_4$. // J. Phys.: Condens. Matter. – 1994. – V. 6. – P. 9043–9052.
3. Zamkova N. G., Zinenko V. I., Monte Carlo simulations of the phase transitions in the Rb_2ZnCl_4 crystal. // Ferroelectrics Letters. – 1994. – V. 18. – P. 1–11.
4. Zamkova N. G., Zinenko V. I., Monte Carlo simulation of the phase transition in the K_2SeO_4 -type crystals. // Ferroelectrics. – 1995. – V. 169. – P. 159–171.
5. Замкова Н. Г., Зиненко В. И., Исследование фазовых переходов и несоизмерной фазы в кристалле Rb_2ZnCl_4 методом Монте-Карло. // ЖЭТФ. – Т. 107, № 4. – С. 1282–1297.
6. Zinenko V. I., Zamkova N. G., Monte Carlo study of the successive phase transitions in K_2SeO_4 and K_2SO_4 crystals. // Phys. Rev. B – 1998. – V. 7, № 1. – P. 51–62.
7. Замкова Н. Г., Зиненко В. И. Динамика решетки ионных кристаллов в модели дышащих и поляризуемых ионов. // ФТТ. – 1998. – Т. 40, № 2. – С. 350–354.
8. Зиненко В. И., Замкова Н. Г., Софронова С. Н. Динамика решетки кристаллов K_2NaAlF_6 , K_3AlF_6 и Na_3AlF_6 со структурой эльпасолита. // ЖЭТФ. – 1998. – Т. 114, № 5(11). – С. 1742–1756.
9. Зиненко В. И., Замкова Н. Г. Динамика решетки кристалла Rb_2KScF_6 в неустойчивых кубической и тетрагональной фазах и стабильной моноклинной фазе. // ФТТ. – 1999. – Т. 41, № 7. – С. 1297–1305.
10. Зиненко В. И., Замкова Н. Г. Динамика решетки кристаллов MF_3 ($M = Al, Ga, In$). // ФТТ. – 2000. – Т. 42, № 7. – С. 1310–1315.
11. Зиненко В. И., Замкова Н. Г. Теория структурного фазового перехода $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m$ в кристалле Rb_2KScF_6 . // ЖЭТФ. – 2000. – Т. 118, № 2(8). – С. 359–369.
12. Зиненко В. И., Замкова Н. Г. Исследование фазовых переходов и несоизмерной фазы в кристаллах $ACBX_4$ методом Монте-Карло. // Кристаллография. – 2000. – Т. 45, № 3. – С. 513–517.
13. В. И. Зиненко, Н. Г. Замкова, Динамика решетки и статистическая механика структурного фазового перехода $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m$ в кристалле Rb_2KInF_6 . // ФТТ. – 2001. – Т. 43, № 12. – С. 2193–2203.
14. Александров К. С., Воронов В. Н., Вторин А. Н., Горяинов С. В., Замкова Н. Г., Зиненко В. И., Крылов А. С. Динамика решетки и индуцирован-

ных. Так, для фазовых переходов типа смещения современные методы позволяют определить эти параметры из вычислений полной энергии и динамики решетки кристалла. В настоящее время существует ряд первопринципных методов (псевдопотенциальные, LМТО, LАРW) расчета физических свойств кристаллов, основанных на теории функционала плотности. Однако, эти методы часто недостаточно эффективны для расчета кристаллов, имеющих сложную структуру, так как требуют слишком большого объема вычислений. Поэтому создание и развитие методов, обладающих хорошей степенью точности и достаточным быстродействием, является важной задачей для исследований свойств сложных веществ.

Цели и задачи работы состояли в исследовании механизмов фазовых переходов типа смещения в перовскитоподобных кристаллов и типа порядок – беспорядок в кристаллах семейства сульфата калия с общей формулой $ACBX_4$, построении теории структурных фазовых переходов в кристаллах $Rb_2KB^3F_6$ ($B^{3+} = Sc, In, Lu$) со структурой эльпасолита и последовательных фазовых переходов типа порядок – беспорядок в кристаллах семейства $ACBX_4$. Для этого было необходимо записать модельный гамилтониан, адекватно учитывающий основные взаимодействия, отвечающие за фазовые переходы в рассматриваемых кристаллах. Для вычисления параметров модельного гамилтониана и исследования механизмов фазовых переходов необходимо было развить простые и эффективные методы расчета либо из "первых принципов", либо с использованием небольшого числа подгоночных параметров физических свойств ионных кристаллов со сложной структурой.

Научная новизна и практическая значимость.

Все результаты работы получены впервые.

Впервые рассчитаны полные энергии кристаллов $RbMnX_3$ ($X = F, Cl, Br$) в трех структурных политипах: кубическом и двух гексагональных. Показано, что гексагональные структуры в кристаллах $RbMnCl_3$ и $RbMnBr_3$ стабилизи-

руются энергией поляризации, причем в кристалле RbMnCl_3 существенную роль играет энергия поляризации, связанная с квадруполь – квадрупольным взаимодействием.

В микроскопической модели Гордона – Кима получены выражения и реализован пакет программ для расчета динамики решетки ионных кристаллов с учетом дипольной и квадрупольной поляризуемости ионов. В рамках предлагаемой модели впервые рассчитаны статические свойства и полные фононные спектры ряда кристаллов со структурой ReO_3 (AlF_3 , ScF_3 , GaF_3 , InF_3), антитиперовскита (Na_3OCl , Na_3OBr , K_3OCl , K_3OBr) и эльпасолита (Rb_2KScF_6 , Rb_2KInF_6 , Rb_2KLuF_6).

Впервые получен фазовый переход, индуцированный гидростатическим давлением в кристалле ScF_3 .

Построена теория структурного фазового перехода из кубической в тетрагональную фазу в кристаллах со структурой эльпасолита (Rb_2KScF_6 , Rb_2KInF_6 , Rb_2KLuF_6). Термодинамика фазового перехода исследована методом Монте – Карло. Показано, что данный фазовый переход связан, главным образом, с "поворотами" октаэдров V^{3+}F_6 и другие степени свободы не вносят существенного вклада в механизм данного фазового перехода.

Впервые получены формулы для расчета эффективных констант взаимодействия тетраэдрических групп BX_4 в кристаллах семейства сульфата калия в рамках электростатической модели. Показано, что эффективное взаимодействие в этих кристаллах имеет конкурирующий характер.

Впервые теоретически получены последовательности фазовых переходов в кристаллах семейства сульфата калия CsLiSO_4 , CsLiCrO_4 , Rb_2ZnCl_4 , K_2SeO_4 и K_2SO_4 . Термодинамика последовательных фазовых переходов исследована методом Монте – Карло. Показано, что конкурирующий характер взаимодействия тетраэдрических групп BX_4 может приводить к появлению в кристаллах данного семейства принципиально разных последовательностей фазовых переходов.

12. Термодинамика последовательных фазовых переходов в кристаллах семейства сульфата калия (CsLiSO_4 , CsLiCrO_4 , Rb_2ZnCl_4 , K_2SeO_4 и K_2SO_4) рассчитана методом Монте – Карло. Полученные фазовые диаграммы и температурные зависимости термодинамических величин для всех кристаллов хорошо согласуются с экспериментальными данными.

13. Для кристаллов Rb_2ZnCl_4 и K_2SeO_4 получена несоизмерная фаза. Температурная область существования несоизмерной фазы совпадает с экспериментальной. Область существования несоизмерной фазы уменьшается под действием одноосного давления вдоль псевдогексагональной оси. В структуре несоизмерной фазы наряду с длинноволновой модуляцией обнаружена коротковолновая модуляция с периодом, равным периоду низкотемпературной сегнетоэлектрической фазы. Коротковолновая модуляция связана не только с различными ориентациями тетраэдрических групп BX_4 , но и с существенно различной степенью упорядочения тетраэдров в слоях. Рассчитанная температурная зависимость вектора модуляции несоизмерной фазы качественно согласуется с экспериментальной.

14. Для кристалла K_2SO_4 получен низкотемпературный фазовый переход и определена структура низкотемпературной фазы. Структура низкотемпературной фазы имеет моноклинную симметрию с пространными группой C_{2h}^6 и шестнадцатью молекулами в элементарной ячейке.

15. Модель с вычисленными в электростатическом приближении эффективными константами взаимодействия тетраэдрических групп BX_4 корректно описывает принципиально разные последовательности фазовых переходов в кристаллах семейства сульфата калия, включая несоизмерную фазу. Различный баланс конкурирующих взаимодействий может являться основной причиной появления в кристаллах данного семейства столь различных фазовых диаграмм.

фективного гамильтониана рассчитаны из энергий искаженных структур и полных фононных спектров, вычисленных в рамках беспараметрической модели Гордона – Кима с учетом монополярной и дипольной поляризуемости ионов.

9. Термодинамика фазового перехода из кубической в тетрагональную фазу в кристаллах Rb_2KBF_6 с полученным эффективным гамильтонианом расчитана методом Монте – Карло. Вычисленные температурные зависимости термодинамических величин и значения температур фазового перехода да из кубической в тетрагональную фазу находятся в хорошем согласии с экспериментом. Данный фазовый переход связан с однородными по решетке "поворотами" октаэдров BF_6 и другие степени свободы не вносят существенного вклада в механизм фазового перехода. Полученное достаточно успешное описание данного фазового перехода указывает на перспективность использованного подхода для микроскопических расчетов структурных фазовых переходов в ионных кристаллах.

10. Для исследования фазовых диаграмм и термодинамики последовательных фазовых переходов в кристаллах семейства сульфата калия $ACBX_4$ записан эффективный гамильтониан, в котором учтены ориентационные степени свободы тетраэдрических групп VX_4 . Для расчета эффективных констант взаимодействия тетраэдрических групп VX_4 получены формулы в рамках электростатической модели для любого числа положений групп в высокотемпературной фазе D_{6h}^4 . При этом дипольные поляризуемости ионов металла являются подгрупповыми параметрами.

11. Вычислены эффективные константы взаимодействия для нескольких представителей семейства $ACBX_4$ в модели, где VX_4 группы в высокотемпературной фазе D_{6h}^4 имеют четыре равновероятных положения равновесия. Эффективные константы осциллируют с расстоянием как по величине, так и по знаку, что указывает на конкурирующий характер взаимодействия в кристаллах данного семейства и может приводить к большому разнообразию последовательных фазовых переходов.

В кристаллах Rb_2ZnCl_4 и K_2SeO_4 впервые теоретически получена структура несоизмерной фазы с вектором модуляции $q=(1-\delta)c^*/3$ (c^* - первый вектор обратной решетки в гексагональном направлении) и фазовый переход из несоизмерной в соизмерную фазу. В структуре несоизмерной фазы кроме длинноволновой модуляции получена коротковолновая модуляция с периодом, равным параметру ячейки низкотемпературной сегнетоэлектрической фазы. Показано, что коротковолновая модуляция связана с существенно различной степенью упорядочения тетраэдрических групп в слоях внутри утробной ячейки.

Для кристалла K_2SO_4 впервые теоретически получен низкотемпературный фазовый переход и определена структура низкотемпературной фазы.

Все полученные в работе результаты могут быть проверены экспериментально. Часть результатов сравнивается с имеющимися экспериментальными данными. Полученные в работе выражения могут быть использованы для кристаллов с произвольной структурой. Для расчета динамики решетки ионных кристаллов реализован пакет программ, который может быть использован для расчета физических свойств ионных кристаллов, таких как полный фононный спектр, высокочастотная диэлектрическая проницаемость, упругие и пьезоэлектрические модули.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Роль энергии поляризации в стабилизации кристаллической структуры среди трех близких по энергии политипов в кристаллах $RbMnX_3$ ($X = F, Cl, Br$).
2. Результаты расчета динамики решетки кристаллов со структурой ReO_3 ($AlF_3, ScF_3, GaF_3, InF_3$) и антиперовскита ($Na_3OCl, Na_3OBr, K_3OCl, K_3OBr$).
3. Результаты расчета динамики решетки кристаллов со структурой эльпасолита ($Rb_2KScF_3, Rb_2KInF_3, Rb_2KLuF_3$) в кубической, тетрагональной и моноклинной фазах.

- моды являются неполярными модами и возможные фазовые переходы могут быть связаны с "поворотами" октаэдров ONa_6 .
5. Рассчитаны полные фононные спектры кристаллов MF_3 ($M = Al, Sc, Ga, In$). Вычисленные спектры не содержат нестабильных мод, но имеют слабодисперсионную ветвь колебаний между точками R и M зоны Бриллюэна с аномально низкими значениями частот. Экспериментально наблюдаемые в этих кристаллах (за исключением ScF_3) фазовые переходы из кубической в ромбоэдрическую фазу могут быть связаны со структурными дефектами, когда малая часть ионов металла занимает центры кубооктаэдров, а не октаэдров MF_6 . Уже при достаточно малой концентрации дефектов (~3% - 4%) частота моды R_5 становится мнимой.
 6. Исследовано поведение кристалла ScF_3 под действием гидростатического давления. Получено, что при давлениях больших 2,5 ГПа происходит фазовый переход из кубической в ромбоэдрическую фазу. Данный результат подтвержден экспериментально. Вычисленные и измеренные значения частот в ромбоэдрической фазе находятся в хорошем согласии. Вычисленное значение давления фазового перехода превышает экспериментальное значение, что может быть связано с наличием структурных дефектов в экспериментальных образцах.
 7. Рассчитаны полные фононные спектры для кристаллов Rb_2KBF_6 ($B = Sc, In, Lu$) со структурой эльзасолита в кубической, тетрагональной и моноклинной фазах. Вычисленные спектры кубической и тетрагональной фаз содержат нестабильные моды. Наиболее нестабильная мода кубической фазы связана только с "поворотами" октаэдра BF_6 , а наиболее нестабильная мода тетрагональной фазы связана с "поворотами" октаэдра BF_6 и смещениями ионов рубидия. Вычисленные фононные спектры кристаллов Rb_2KBF_6 в моноклинной фазе свидетельствуют об ее устойчивости.
 8. Для расчета термодинамики структурных фазовых переходов в кристаллах Rb_2KBF_6 записан эффективный гамильтониан, в котором учтены степени свободы, связанные с "поворотами" октаэдров BF_6 . Параметры эф-

4. Результаты расчета термодинамики структурного фазового перехода из кубической в тетрагональную фазу в кристаллах со структурой эльзасолита ($Rb_2KScF_3, Rb_2KInF_3, Rb_2KLuF_3$).
5. Результаты расчета эффективных констант взаимодействия и термодинамики последовательных фазовых переходов, включая переходы в несоизмерную фазу, в кристаллах семейства сульфата калия $ASbX_4$.

Апробация работы

- Материалы диссертации неоднократно обсуждались на семинарах отдела физики кристаллов Института физики им.Л.В.Киренского СО РАН и докладывались на всероссийских и международных конференциях:
- 13 Всесоюзная конференция по сегнетоэлектричеству, г.Тверь, 1992г.
 - V Российско-японский симпозиум по сегнетоэлектричеству, г.Москва, 1994г.
 - XIV Всероссийская конференция по сегнетоэлектричеству, г.Иваново, 1995г.
 - XV Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектричества, г.Ростов на Дону, г.Азов, 1999г.
 - 3rd International Seminar on Ferroelastics Physics, Voronezh, 2000г.
 - XVI Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектричества, г.Тверь, 2002г.
 - 7th Russia/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity, St.-Peterburg, 2002г.
 - VI Ukrainian-Polishans II East European Meeting on Ferroelectric Physics, Uzhgorod-Syniak, 2002г.
 - 4th International Seminar on Ferroelastics Physics, Voronezh, 2003г.
 - Актуальные проблемы физики твердого тела. Международная конференция, Минск, 2003г.

2. В рамках беспараметрической модели ионного кристалла с учетом дипольной и квадрупольной поляризуемостей рассчитаны энергии трех структурных полипов: кубического, двухслойного и шестислойного гексагонального для кристаллов $RbMnX_3$ ($X = F, Cl, Br$), и исследовано поведение этих кристаллов под действием гидростатического давления. Получено, что $RbMnF_3$ имеет кубическую структуру и при нормальных условиях и при воздействии давления. Кристалл $RbMnCl_3$ при нормальных условиях имеет шестислойную гексагональную структуру, причем в стабилизации структуры существенную роль играют квадрупольные искажения электронной плотности. При давлении больших 11 кбар кристалл переходит в кубическую модификацию. Полученные структуры для обоих кристаллов и рассчитанное давление фазового перехода для кристалла $RbMnCl_3$ хорошо согласуются с экспериментальными данными. $RbMnBr_3$ при нормальных условиях имеет шестислойную гексагональную структуру, а при воздействии гидростатического давления переходит в двухслойную гексагональную структуру. Экспериментально наблюдаемая структура $RbMnBr_3$ в высокотемпературной фазе является искаженной формой двухслойной гексагональной структуры.

3. Получены выражения и реализован пакет программ для вычисления динамической матрицы, спектров колебаний кристаллической решетки, высокочастотной диэлектрической проницаемости и эффективных зарядов Борна в ионных кристаллах. Эти выражения могут быть использованы для расчета динамики решетки ионных кристаллов со сложной структурой.

4. Рассчитаны полные фоновые спектры кристаллов со структурой антиперовскита Na_3OCl , Na_3OBr , K_3OCl и K_3OBr . В вычисленных спектрах имеются нестабильные моды. В кристаллах, K_3OCl и K_3OBr нестабильности имеют сегнетоэлектрический характер и могут приводить к сегнетоэлектрическому фазовому переходу. В кристаллах Na_3OCl и Na_3OBr природа нестабильностей кристаллической решетки качественно другая: "мягкие"

Дубликации.

По теме диссертации опубликовано 20 статей в зарубежных и рецензируемых отечественных журналах.

Структура и объем.

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы. Общий объем составляет 274 страницы, включая 79 рисунков и 46 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 159 наименований.

Краткое содержание работы

ВО ВВЕДЕНИИ представлена общая характеристика работы: обоснована актуальность темы, формулируются цели и задачи работы, отмечена новизна, научное и практическое значение, освещена апробация работы.

В ГЛАВЕ 1 дано описание модели Гордона –Кима [3], приближений, лежащих в ее основе и основных недостатков, связанных с использованием сферически – симметричного распределения электронной плотности ионов. Рассмотрен метод учета мультипольных искажений электронной плотности [4], приведены формулы для расчета мультипольных искажений электронной плотности и мультипольных поляризуемостей ионов по методу Штенхеймера [5]. Получено выражение для полной энергии кристалла с учетом монополярных, дипольных и квадрупольных искажений электронной плотности. Дальнейшая часть мультиполь – мультипольных взаимодействий рассчитывается методом Эвальда, короткодействующая часть – в рамках метода функционала плотности. Для расчета дипольной поляризуемости ионов и дипольных взаимодействий использованы программы, предоставленные О.В.Ивановым, для расчета квадрупольных поляризуемостей и взаимодействий написан дополнительный пакет программ.

В ГЛАВЕ 2 приводятся результаты неэмпирического расчета энергий трех структурных полипов (кубический, двухслойный и шестислойный гексагональные) для кристаллов $RbMnX_3$ ($X = F, Cl, Br$). Расчет проведен в модели ионного кристалла (обобщенная модель Гордона – Кима) с учетом деформируемости, дипольной и квадрупольной поляризуемостей ионов. Для кристалла $RbMnF_3$ получена энергетическая выгода кубической структуры, тогда как для кристаллов $RbMnCl_3$ и $RbMnBr_3$ – шестислойной гексагональной структуры. Стабилизация гексагональных структур возможна только энергией поляризации, возникающей за счет появления в этих структурах наведенных дипольных и квадрупольных моментов на ионах. Следует отметить, что шестислойная гексагональная структура в $RbMnCl_3$ стабилизируется энергией взаимодействия квадрупольных моментов. Исследовано поведение этих кристаллов под действием гидростатического давления.

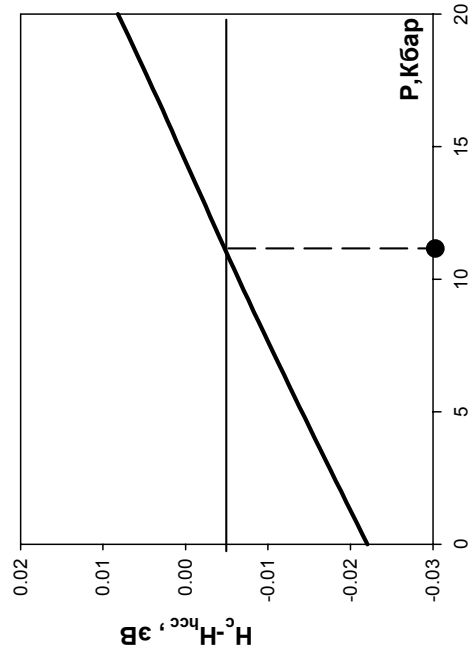


Рис.1. Зависимость от давления разности энthalпии шестислойной гексагональной и кубической структур для кристалла $RbMnCl_3$.

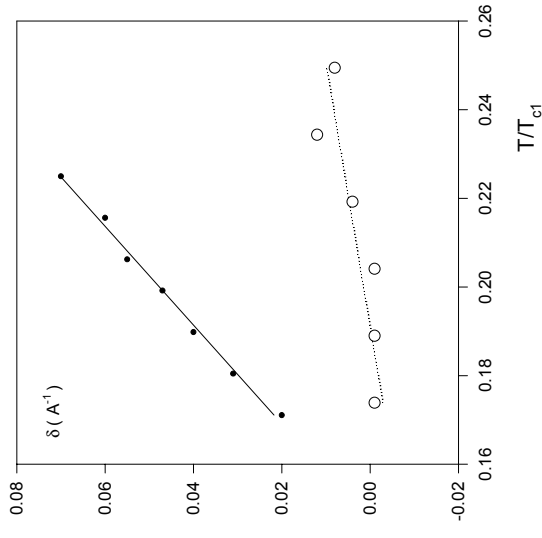


Рис. 9. Температурная зависимость вектора модуляции $q=(1-\delta)^{1/3}$ в кристалле K_2SeO_4 . Белые точки – данные Монте – Карло (граничные условия с “призраками”), черные точки – эксперимент.

Таким образом, простая электростатическая модель дает корректное описание принципиально отличающихся последовательностей фазовых переходов в рассмотренных кристаллах семейства ABX_4 . Структурные фазовые переходы в кристаллах этого семейства связаны с частичным или полным упорядочением тетраэдрических групп BX_4 и основными взаимодействиями, ответственными за переходы, здесь являются эффективные электростатические взаимодействия этих групп.

Основные результаты и выводы работы

1. Обобщенная модель Гордона – Кима с учетом мультипольных искажений электронной плотности ионов является эффективным методом расчета статических и динамических свойств ионных кристаллов со сложной структурой.

Показано, что RbMnF_3 под действием давления фазовых превращений не испытывает. RbMnCl_3 при давлениях больших 1 кбар переходит в фазу с кубической структурой (рис.1), что хорошо согласуется с экспериментальным значением 7 кбар [6], а RbMnBr_3 при давлениях больших 90 Кбар – в фазу с двухслойной гексагональной структурой. Полученные результаты для кристаллов RbMnF_3 и RbMnCl_3 находятся в удовлетворительном согласии с известными экспериментальными данными. В кристалле RbMnBr_3 шестислойная и двухслойная гексагональные структуры экспериментально не наблюдались вплоть до температур плавления. Предполагаемая структура высокотемпературной фазы RbMnBr_3 является искаженной формой двухслойной гексагональной структуры [7].

В ГЛАВЕ 3 приводятся аналитические выражения для динамической матрицы, высокочастотной диэлектрической проницаемости и динамических зарядов Борна. Эти выражения аналогичны выражениям, полученным в феноменологических моделях [8], но величины, входящие в них, вычисляются на микроскопическом уровне без использования экспериментальных данных и подгоночных параметров. В феноменологических моделях динамики решетки ионного кристалла было показано, что важную роль играют дипольные искажения электронной плотности ионов. Расчеты в обобщенной модели Гордона – Кима без использования подгоночных параметров также указывают на важность учета этих эффектов (рис.2). Как видно из этого рисунка, расчет в модели [9] без учета дипольных поляризуемостей ионов переоценивает значения частот продольной оптической ветви колебаний, тогда как расчет в той же модели, но уже с учетом дипольных искажений электронной плотности приводит к лучшему согласию с экспериментальными значениями. Особенно важен такой учет в случае кристаллов с сегнетоэлектрическим типом нестабильности кристаллической решетки, как, например, в оксилах со структурой перовскита.

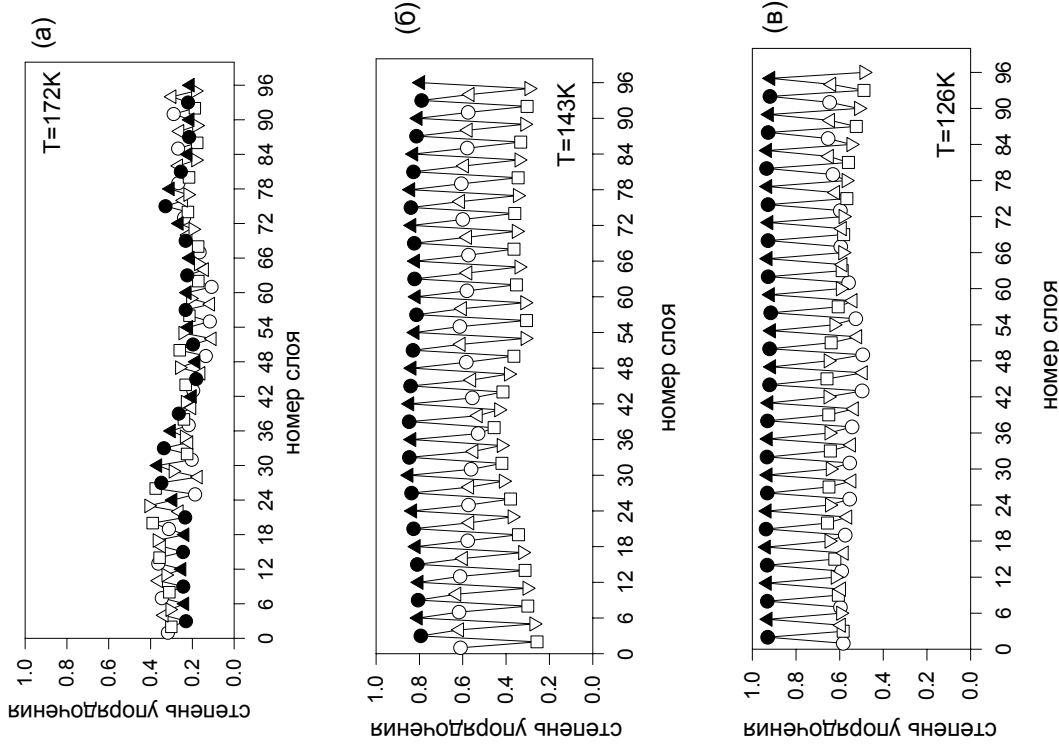


Рис.8. Пространственная зависимость степени упорядочения слоев в несоизмерной фазе для K_2SeO_4 . Разные символы соответствуют разным типам упорядочения BX_4 групп в слоях.

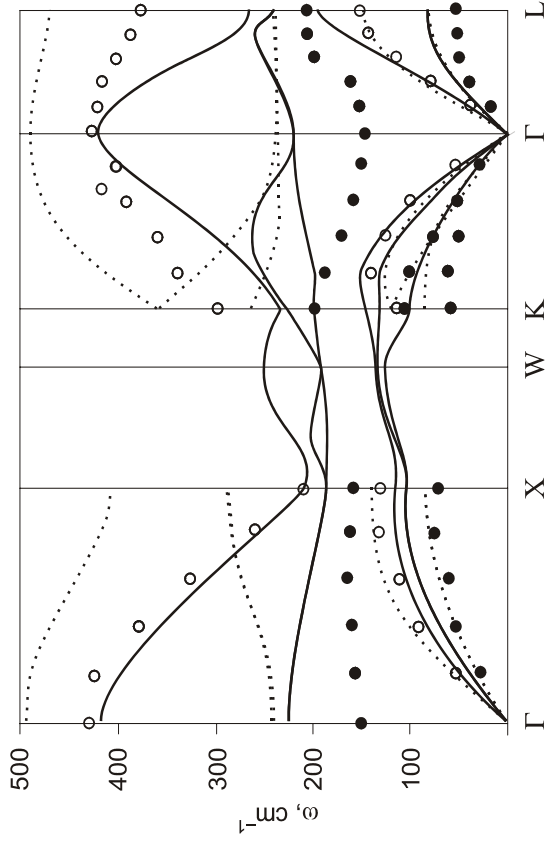
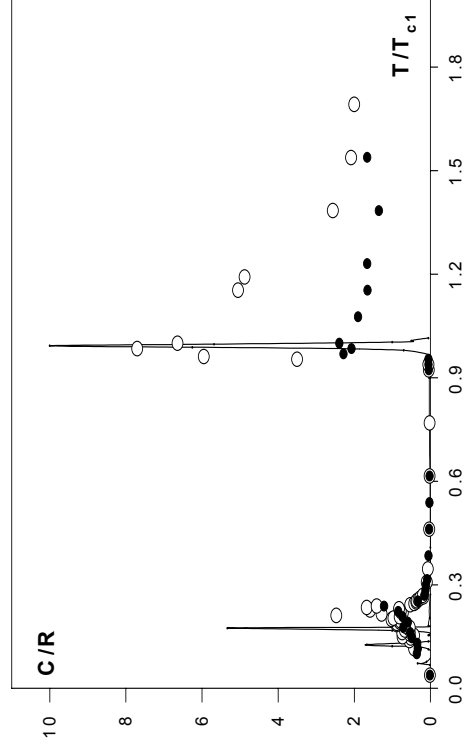
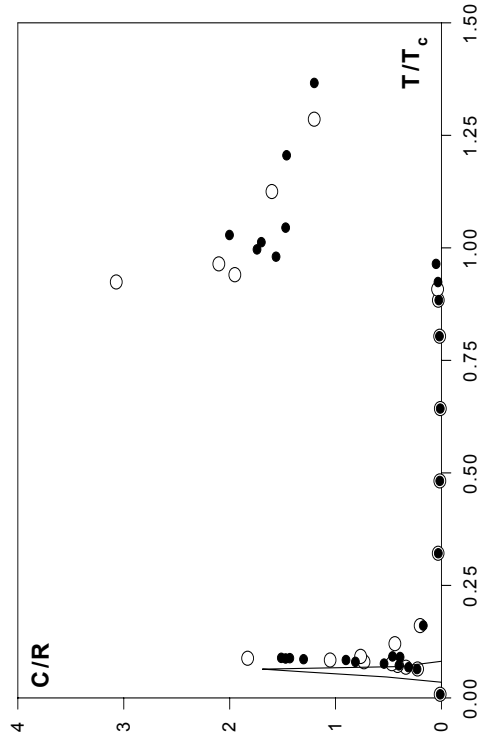


Рис. 2. Дисперсионные кривые $\omega(q)$ для кристалла BaO. Сплошные линии – настоящий расчет из, пунктирные линии – расчет из [9], кружки – эксперимент (черные и белые кружки поперечные и продольные ветви, соответственно).

Сегнетоэлектрическая неустойчивость в этих кристаллах определяется, главным образом, большими диполь – дипольными взаимодействиями, что было показано в различных эмпирических и полуэмпирических моделях. Наши расчеты также говорят о необходимости учета диполь – дипольных взаимодействий при расчете сегнетоэлектрических неустойчивостей. В таблице 1 приведены рассчитанные в модели Гордона –Кима с учетом дипольной и квадрупольной поляризуемостей ионов значения частот оптических фононов, а также результаты других первопринципных расчетов. Как видно, результаты данного расчета удовлетворительно согласуются с данными других расчетов. Преимуществом данного подхода заключается в том, что время расчета полного фононного спектра значительно меньше по сравнению с другими известными методами вычислений из первых принципов частот колебаний кристаллической решетки, что дает возможность расчета динамики кристаллической решетки соединений со сложной кристаллической структурой.



б)

Рис.7. Температурные зависимости теплоемкости: а) K_2SO_4 , б) K_2SeO_4 . Сплошная линия – эксперимент, точки – расчет Монте – Карло.

(рис. 7а), но структура низкотемпературной фазы экспериментально не определена.

Для кристаллов Rb_2ZnCl_4 и K_2SeO_4 получена последовательность трех фазовых переходов: в частично упорядоченную фазу D_{2h}^{16} , затем в несоразмерную фазу и в соразмерную сегнетоэлектрическую фазу C_{2v}^9 . Температуры фазовых переходов определялись из рассчитанных методом Монте – Карло температурных зависимостей теплоемкости (рис. 7) и внутренней энергии. Полученные температуры фазовых переходов и поведение термодинамических величин находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными.

Получена структура несоразмерной фазы в кристаллах Rb_2ZnCl_4 и K_2SeO_4 с вектором модуляции $q=(1-\delta)c^*/3$, где c^* – первый вектор обратной решетки в гексагональном направлении. Структура несоразмерной фазы пространственно модулирована вдоль псевдогексагональной оси и связана с различной степенью упорядочения тетраэдрических групп в слоях, перпендикулярных псевдогексагональной оси. Кроме длинноволновой модуляции обнаружена коротковолновая модуляция упорядоченности слоев внутри несоразмерной фазы. Период этой модуляции равен утроенному параметру c_0 ячейки высокотемпературной гексагональной фазы, и наряду с различными ориентациями тетраэдров в слоях здесь имеется сильное различие в средней величине этих ориентаций от слоя к слою внутри утроенной ячейки (рис.8). Вектор длинноволновой модуляции зависит от температуры. Рассчитанная температурная зависимость вектора модуляции качественно согласуется с экспериментальной (рис.9).

В низкотемпературной сегнетоэлектрической фазе в кристаллах Rb_2ZnCl_4 и K_2SeO_4 получена температурная зависимость спонтанной поляризации. Расчетная и экспериментальная температурная зависимость спонтанной поляризации хорошо согласуются друг с другом.

Таблица 1. Вычисленные частоты оптических фононов (cm^{-1}) для ABO_3 перовскитов в сравнении с другими расчетами.

Кристалл	LO1		LO2		LO3			
	наст. расч.	др. расч.	наст. расч.	др. расч.	наст. расч.	др. расч.		
$BaTiO_3$	155	173 ^a 170 ^b	322	453 ^a 450 ^b	637	738 ^a 620 ^b		
$SrTiO_3$	171	158 ^a 146 ^c	358	454 ^a 439 ^c	713	829 ^a 751 ^c		
$PbTiO_3$	136	104 ^a 70 ^b	323	410 ^a 415 ^b	615	673 ^a 610 ^b		
$CaTiO_3$	189	133 ^a	367	427 ^a	779	866 ^a		
$PbZrO_3$	101	90 ^a	283	310 ^a	611	720 ^b		
$BaZrO_3$	117		294		620			
$NaNbO_3$	170	101 ^a	319	379 ^a	883	928 ^a		
$KNbO_3$	197	183 ^a 166 ^d	312	407 ^a 404 ^d	861	899 ^a 743 ^d		
Кристалл	TO1		TO2		TO3		T _{2u}	
	наст. расч.	др. расч.	наст. расч.	др. расч.	наст. расч.	др. расч.	наст. расч.	др. расч.
$BaTiO_3$	47i	178i ^a 210i ^b	233	177 ^a 170 ^b	418	468 ^a 450 ^b	192	290 ^b
$SrTiO_3$	53	41i ^a 100i ^f	265	165 ^a 151 ^f	505	546 ^a 522 ^f	208	219 ^f
$PbTiO_3$	81i	144i ^a 180i ^b	238	121 ^a 80 ^b	422	497 ^a 450 ^b	186	230 ^b
$CaTiO_3$	86i	153i ^a	287	188 ^a	574	610 ^a	182	
$PbZrO_3$	91i	131i ^a 140i ^b	217	63 ^a 170 ^b	485	586 ^a 600 ^b	151	30 ^b
$BaZrO_3$	64i	95 ^a	227	193 ^a	484	514 ^a	163	
$NaNbO_3$	73	152i ^a	249	115 ^a	634	556 ^a	166	
$KNbO_3$	61	143i ^a 137i ^d	259	188 ^a 171 ^d	623	506 ^a 482 ^d	147	

a- методы псевдопотенциала и замороженных фононов [10]

b- методы псевдопотенциала и линейного отклика [11]

c- приближение Хартри - Фока [12]

d- LAPW [13]

e- LMTO и метод замороженных фононов [14]

f- LAPW [15]

Рассчитаны полный фоновый спектр, высокочастотные диэлектрические проницаемости, эффективные заряды Борна и упругие постоянные для кристаллов со структурой антиперовскита Na_3OCl , Na_3OBg , K_3OCl , K_3OBg . В спектре кристаллов Na_3OCl , K_3OCl , K_3OBg получены нестабильные моды колебаний, причем в случае K_3OCl и K_3OBg нестабильности носят сегнетоэлектрический характер, тогда как в Na_3OCl нестабильность связана с «поворотом» октаэдра ONa_6 .

Проведен расчет фоновых спектров для кристаллов $\square\text{MF}_3$, где $\text{M} - \text{Al}$, Sc , Ga , In и \square – вакансия, с кубической структурой типа ReO_3 . В вычисленных спектрах колебаний решетки нет мнимых частот колебаний. Это свидетельствует о стабильности кубической фазы этих соединений, тогда как экспериментально наблюдается структурный фазовый переход из кубической в ромбоэдрическую фазу во всех кристаллах, за исключением ScF_3 . Предположено, что такой переход в этих кристаллах связан со структурными дефектами. Вычисленный спектр колебаний решетки "полностью дефектного" кристалла $\text{M}\square\text{F}_3$ ($\text{M}=\text{Al}$, Sc , Ga , In) показывает сильную нестабильность кубической фазы. Кубическая фаза кристаллов $\text{M}_x\text{M}_{1-x}\text{F}_3$ оказывается нестабильной для малых $x \leq 0.05$ в приближении "среднего кристалла".

В кристалле ScF_3 при нормальном давлении фазовых переходов не наблюдается, однако, в вычисленном фоновом спектре (рис.3) имеется слабо-дисперсионная ветвь колебаний между точками зоны Бриллюэна $\text{M}\left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, 0\right)$

и $\text{R}\left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right)$ с аномально низкими значениями частот. Под действием гидростатического давления частоты колебаний этой ветви уменьшаются и при давлении ~ 2.5 ГПа становятся мнимыми. Данный расчет был подтвержден экспериментально. При исследовании кристалла ScF_3 методом комбинационного рассеяния света [16] был обнаружен структурный фазовый переход в ромбоэдрическую фазу при давлениях больше 0.7 ГПа.

K_2SO_4 фазы с наиболее близкими значениями энергий имеют одинаковую мультипликацию ячейки (фазы h и i), а в кристаллах Rb_2ZnCl_4 и K_2SeO_4 - разную (фазы d и i или c и g). Возможно, такие особенности взаимодействия приводят к существованию в этих двух кристаллах несоизмерной фазы.

В кристаллах CsLiSO_4 , CsLiCrO_4 и K_2SO_4 получена последовательность двух фазовых переходов: в частично упорядоченную фазу D_{2h}^{16} и затем в полностью упорядоченную фазу (таблица 6). Вычисленные температуры перехода из орторомбической в гексагональную фазу для этих кристаллов, а также для кристалла Rb_2ZnCl_4 , превышают температуры разложения кристаллов и поэтому такой фазовый переход в них не наблюдается.

Таблица 6. Последовательности фазовых переходов в кристаллах семейства ACBX_4 . (В скобках указаны экспериментальные значения температуры.)

Кристалл	Последовательность фазовых переходов
CsLiSO_4	$D_{6h}^4 (z=2) \xrightarrow{770\text{K}(-)} D_{2h}^{16} (z=4) \xrightarrow{202\text{K}(202\text{K})} C_{2h}^5 (z=4)$
CsLiCrO_4	$D_{6h}^4 (z=2) \xrightarrow{1400\text{K}(-)} D_{2h}^{16} (z=4) \xrightarrow{370\text{K}(427\text{K})} C_{2h}^5 (z=4)$
K_2SO_4	$D_{6h}^4 (z=2) \xrightarrow{860\text{K}(860\text{K})} D_{2h}^{16} (z=4) \xrightarrow{75\text{K}(?) } C_{2h}^5 (z=16)$
Rb_2ZnCl_4	$D_{6h}^4 (z=2) \xrightarrow{700\text{K}(-)} D_{2h}^{16} (z=4) \xrightarrow{302\text{K}(302\text{K})} I \xrightarrow{200\text{K}(192\text{K})} C_{2v}^9 (z=12)$
K_2SeO_4	$D_{6h}^4 (z=2) \xrightarrow{745\text{K}(745\text{K})} D_{2h}^{16} (z=4) \xrightarrow{170\text{K}(130\text{K})} I \xrightarrow{115\text{K}(95\text{K})} C_{2v}^9 (z=12)$

В кристалле K_2SO_4 частично – упорядоченная фаза D_{2h}^{16} существует в широком интервале температур и лишь при 75К происходит фазовый переход в полностью упорядоченную фазу. Возможность такого низкотемпературного перехода подтверждается измерениями теплоемкости в этом кристалле

Структуры упорядоченных фаз	Энергия, К		Структуры упорядоченных фаз					
	КСО	КСО	6	5	4	3	2	1
а	-904	-1225	-702	↔↔↔↔↔↔	↔↔↔↔↔↔	↔↔↔↔↔↔	↔↔↔↔↔↔	↔↔↔↔↔↔
б	-867	-1083	-410	↔↔↔↔↔↔	↔↔↔↔↔↔	↔↔↔↔↔↔	↔↔↔↔↔↔	↔↔↔↔↔↔
в	-863	-1206	-658	↔↔↔↔↔↔	↔↔↔↔↔↔	↔↔↔↔↔↔	↔↔↔↔↔↔	↔↔↔↔↔↔
г	173	-870	-644	↔↔↔↔↔↔	↔↔↔↔↔↔	↔↔↔↔↔↔	↔↔↔↔↔↔	↔↔↔↔↔↔
д	109	-829	-601	↔↔↔↔↔↔	↔↔↔↔↔↔	↔↔↔↔↔↔	↔↔↔↔↔↔	↔↔↔↔↔↔
е	-1052	-913	-556	↔↔↔↔↔↔	↔↔↔↔↔↔	↔↔↔↔↔↔	↔↔↔↔↔↔	↔↔↔↔↔↔
ж	-244	-899	-620	↔↔↔↔↔↔	↔↔↔↔↔↔	↔↔↔↔↔↔	↔↔↔↔↔↔	↔↔↔↔↔↔
з	-948	-1150	-637	↔↔↔↔↔↔	↔↔↔↔↔↔	↔↔↔↔↔↔	↔↔↔↔↔↔	↔↔↔↔↔↔
и	949	-1185	-642	↔↔↔↔↔↔	↔↔↔↔↔↔	↔↔↔↔↔↔	↔↔↔↔↔↔	↔↔↔↔↔↔

Таблица 5. Энергии и структуры упорядоченных низкотемпературных фаз (Направления стрелок соответствуют положениям тетраэдра Вх₄. Цифры во второй строке указывают номер слоя, перпендикулярного гексагональной оси.)

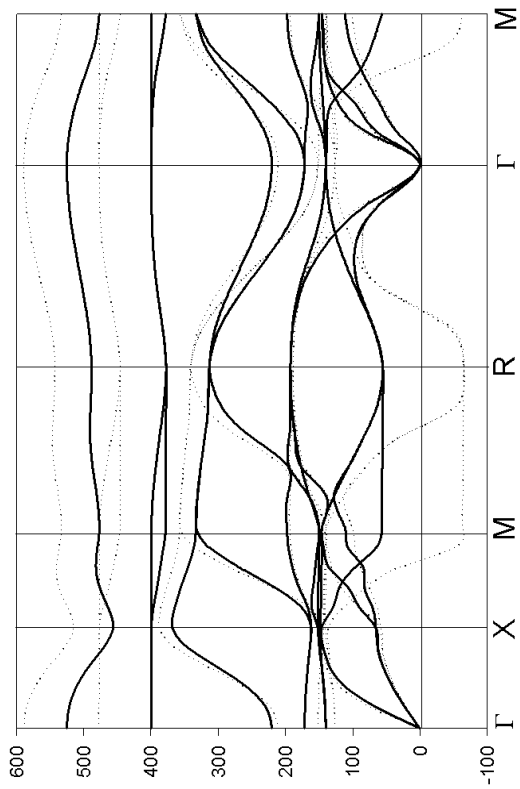


Рис. 3. Результаты расчета спектра фононов кубической фазы ScF₃. Сплошные линии – нормальное давление, пунктир – давление 6 ГПа.

В ГЛАВЕ 4 приводятся результаты неэмпирического расчета статических свойств, динамики решетки и структурного фазового перехода в кристаллах Rb₂KB³⁺F₆ (B = Sc, In, Lu) со структурой эльзасолита (рис.4). В высокотемпературной фазе кристаллы имеют кубическую структуру с десятью атомами в элементарной ячейке, и при понижении температуры испытывают два фазовых перехода: сначала в тетрагональную фазу без изменения объема, и затем в моноклинную фазу с удвоением объема элементарной ячейки. По результатам структурных исследований [17,18] известно, что эти переходы связаны, в основном, с "поворотами" октаэдров B³⁺F₆.

Таблица 4. Эффективные, октауполь – октаупольные и октауполь – дипольные константы взаимодействия VX_4 групп в кристалле Rb_2ZnCl_4 , (в единицах I_3^2 / ka_0^7)

R (расстояние между VX_4 группами)	Эффективные константы			
	V_{11}	V_{12}	V_{13}	V_{14}
$\sqrt{a_0^2/3 + c_0^2}/4$	-1.912	-6.635	23.066	18.343
a_0	-8.149	-10.070	-2.047	-3.969
$\sqrt{4a_0^2/3 + c_0^2}/4$	-4.620	-2.446	-7.113	-4.938
c_0	10.133	9.944	-11.067	-11.255
$\sqrt{a_0^2 + c_0^2}$	0.313	1.251	-2.785	-1.847
$a_0\sqrt{3}$	-0.728	-0.606	-0.177	-0.056

R (расстояние между VX_4 группами)	октауполь – октауполь				октауполь – диполь			
	V_{11}	V_{12}	V_{13}	V_{14}	V_{11}	V_{12}	V_{13}	V_{14}
$\sqrt{a_0^2/3 + c_0^2}/4$	-30.989	-31.635	33.571	32.926	29.077	25.000	-10.506	-14.589
a_0	-10.667	-10.889	11.556	11.333	2.518	0.819	-13.603	-15.302
$\sqrt{4a_0^2/3 + c_0^2}/4$	-1.543	-1.581	1.672	1.634	-3.077	-0.865	-8.785	-6.572
c_0	-2.113	-2.154	2.030	1.988	12.121	11.974	-13.221	-13.368
$\sqrt{a_0^2 + c_0^2}$	-0.368	-0.376	0.399	0.391	0.477	1.595	-3.337	-2.222
$a_0\sqrt{3}$	-0.228	-0.233	0.247	0.242	-0.499	-0.373	-0.424	-0.298

В частности, было учтено, что VX_4 группы имеют четыре положения равно-весия. В качестве граничных условий использовались периодические и гра-ничные условия с «призраками» [27]. Использование последних вызвано тем, что, в отличие от периодических граничных условий, граничные условия с «призраками» не навязывают системе свой период. Это в значительной сте-пени облегчает моделирование несоразмерной фазы.

Рассчитаны энергии нескольких упорядоченных при $T=0$ фаз (таблица 5). Для кристалла $CsLiSO_4$ энергия экспериментально наблюдаемой фазы (фаза f в таблице 5) ниже энергий других фаз, тогда как для K_2SO_4 , Rb_2ZnCl_4 и K_2SeO_4 несколько фаз имеют близкие значения энергий, причем в случае

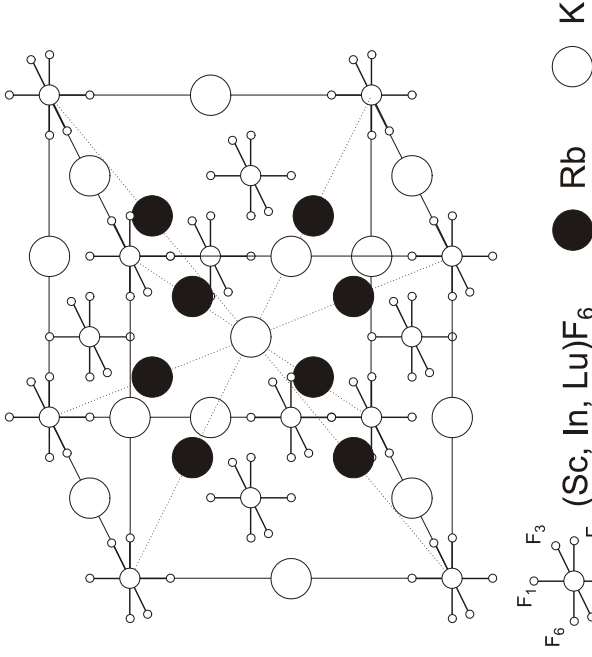


Рис. 4. Структура эльзасолита

Вычислены значения равновесных параметров решеток, дипольных поля-ризуемостей ионов, высокочастотной диэлектрической проницаемости и ди-намических зарядов Борна в трех фазах. Рассчитаны полные фононные спек-тры колебаний кристаллической решетки. В спектре колебаний решетки в кубической (рис.5) и тетрагональной фазах найдены нестабильные моды ко-лебаний, причем эти моды занимают фазовое пространство во всей зоне Бриллюэна. Собственные векторы наиболее нестабильной моды в центре зо-ны Бриллюэна кубической фазы связаны со смещениями ионов фтора

$$\begin{aligned}
 -V_{1y}^F &= V_{2y}^F = V_{5z}^F = -V_{6z}^F \\
 T_{1g} : \quad -V_{1x}^F &= V_{2x}^F = -V_{3z}^F = V_{4z}^F \\
 -V_{3y}^F &= V_{4y}^F = -V_{5x}^F = V_{6x}^F
 \end{aligned} \quad (1)$$

и соответствуют "повороту" октаэдра $B^{3+}F_6$. Конденсация этой моды приво-дит к тетрагональному искажению структуры. В тетрагональной фазе число нестабильных мод меньше и наиболее нестабильная мода принадлежит гра-

ничной точке зоны Бриллюэна. В собственном векторе этой моды смещаются ионы фтора и рубидия

$$\begin{aligned} F_{1x} &= -F_{2x} \approx F_{1y} = -F_{2y} \\ F_{5z} &\approx -\frac{3}{4}F_{6z} \\ Rb_{1z} &= Rb_{2z}. \end{aligned} \quad (2)$$

Конденсация этой моды приводит к моноклинному искажению с удвоением объема элементарной ячейки. В моноклинной фазе в спектре колебаний решетки нестабильные моды отсутствуют.

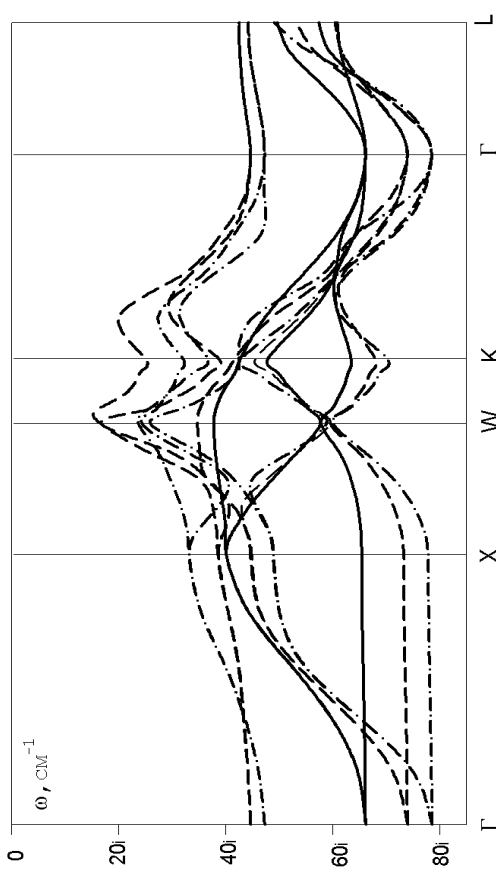


Рис.5. Вычисленная низкоэнергетическая часть спектра $\omega(\mathbf{q})$ для кристаллов $Rb_2KB^3F_6$. Сплошная линия – $B=Sc$, пунктирная линия – $B=In$, штрих-пунктирная линия – $B=Lu$.

Таким образом, проведенный расчет качественно правильно описывает экспериментальную ситуацию и показывает, что фазовые переходы в кристаллах $Rb_2KB^3F_6$ ($B = Sc, In, Lu$), в основном, связаны с "поворотами" октаэдра B^3F_6 . Для описания перехода из кубической в тетрагональную фазу ($Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m$) в этих кристаллах построены модельный гамилтониан с использованием приближения локальной моды, в качестве которой выбрана

$$W(\mathbf{q}) = \sum_{\alpha\beta} \left[J_{\alpha\beta}^A(\mathbf{q}) J_{\alpha\beta}^C(\mathbf{q}) - \left[D_{\alpha\beta}^{AC}(\mathbf{q}) \right]^2 \alpha_A \alpha_C \right]^{-1} \times \sum_{\alpha\beta} \left\{ F_{\alpha\beta}^A(\omega_1, \mathbf{q}) F_{\beta\alpha}^C(\omega_2, \mathbf{q}) + F_{\alpha\beta}^C(\omega_1, \mathbf{q}) F_{\beta\alpha}^A(\omega_2, \mathbf{q}) \right\} D_{\alpha\beta}^{AC}(\mathbf{q}) \quad (8)$$

$-F_{\alpha\beta}^A(\omega_1, \mathbf{q}) F_{\beta\alpha}^A(\omega_2, \mathbf{q}) J_{\alpha\beta}^C(\mathbf{q}) / \alpha_C - F_{\alpha\beta}^C(\omega_1, \mathbf{q}) F_{\beta\alpha}^C(\omega_2, \mathbf{q}) J_{\alpha\beta}^A(\mathbf{q}) / \alpha_A \}$ где $J_{\alpha\beta}^{AC}(\mathbf{q}) = \delta_{\alpha\beta} + \alpha_A \alpha_C D_{\alpha\beta}^{AC}(\mathbf{q})$, $D_{\alpha\beta}^A(\mathbf{q})$, $D_{\alpha\beta}^C(\mathbf{q})$; $D_{\alpha\beta}^{AC}(\mathbf{q})$ - матрицы дипольного взаимодействия ионов металла типа **A** и типа **C**, $F^{A,C}(\omega, \mathbf{q})$ - матрицы октаполь – дипольных взаимодействий. Подобный расчет проведен в [24,25] для кубических кристаллов, в которых тетраэдрические группы имели два положения равновесия. Полученные формулы (7) и (8) могут быть использованы для любого числа положений равновесия групп.

Конкретный расчет эффективных констант взаимодействия для ряда кристаллов расмагнетируемого семейства проведен в модели, где BX_4 группы имеют 4 равновероятных положения равновесия. В таблице 4 показаны рассчитанные эффективные константы, а также отдельно октаполь - октапольные и октаполь – дипольные константы для кристалла Rb_2ZnCl_4 . Константы октаполь – октапольного взаимодействия быстро спадают с расстоянием, тогда как константы октаполь – дипольного взаимодействия имеют осциллирующий характер. Эффективные константы также осциллируют с расстоянием, как по величине, так и по знаку, что указывает на конкурирующий характер взаимодействия в кристаллах данного семейства. Такое поведение констант взаимодействия было получено для всех рассмотренных кристаллов и, по-видимому, характерно для большинства кристаллов семейства сульфата калия.

В ГЛАВЕ 6 исследована термодинамика фазовых переходов в кристаллах Rb_2ZnCl_4 , K_2SeO_4 , K_2SO_4 , $CsLiSO_4$, $CsLiCrO_4$ методом Монте – Карло. Использовалась стандартная процедура Метрополиса [26], которая была модифицирована под данную задачу.

"мягкая" мода $T_{lg}(1)$ с собственным вектором, соответствующим "повороту" октаэдра

$$S_\alpha = \frac{1}{a_0} \sum_k \xi_{\alpha k}^F v_k^F, \quad (3)$$

где $\alpha = x, y, z$; v_k^F - амплитуда смещения k -того атома F из (1); $\xi_{\alpha k}$ - собственные векторы моды колебаний решетки, a_0 - расчетный параметр решетки в кубической фазе. В этом приближении микроскопический модельный гамильтониан имеет вид:

$$\mathcal{H} = \sum_i (H_i^{anh} + H_i^{SS}) + H^{Se} + H^{ee}$$

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

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

$$H_{эфф} = \sum_{ij} V_{ij}^{kl} (r - r') C_i^k(r) C_j^l(r') \quad (5)$$

$$C_i^k(r) = \begin{cases} 1, & \text{если группа } VX_4 \text{ занимает положение } i, \\ 0, & \text{в противном случае} \end{cases}$$

где $k, l=1, 2$ - индексы подрешеток и

$$V^{kl} = V_{oo}^{kl} + \alpha_A \alpha_C W(r) \quad (6)$$

эффективные константы взаимодействия тетраэдрических групп VX_4 .

Здесь учтено, что элементарная ячейка высокосимметричной фазы содержит две неэквивалентные группы VX_4 , которые считаются правильными жесткими тетраэдрами. Эффективные константы взаимодействия включают как прямое октаэдр - октаэдрное взаимодействие VX_4 групп V_{oo} , так и их косвенное взаимодействие $W(r)$ через решетку ионов металла A и C, а также диполь - дипольное взаимодействие последних. При этом ионы металла рассматриваются как точечные диполи и их дипольные поляризуемости α_A и α_C являются в данной модели подгруппными параметрами. Для вычисления эффективных констант в электростатической модели были получены выражения:

$$V_{oo}(R, \omega_1, \omega_2) = \frac{I_3}{R^7} \sum C_v(\omega_R) u_r(\omega_1) u_r(\omega_2), \quad (7)$$

где I_3 - октаэдрный момент группы, R - расстояние между группами, u_r - тетраэдрические роторные функции, задающие положение группы через углы Эйлера ω . $C_v(\omega_R)$ - матрица коэффициентов разложения, определяющая угловое положение тетраэдров относительно друг друга.

$$W(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \int W(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d^3 q$$

свободы, и в первую очередь, связанные с движением ионов рубидия (2). Рассмотренный фазовый переход $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m$ в кристаллах $Rb_2KB^{3+}F_6$ показывает, что обобщенная модель Гордона – Кима может достаточно плодотворно применяться к описанию таких сложных явлений как фазовые переходы в ионных кристаллах.

В ГЛАВЕ 5 рассматриваются кристаллы семейства сульфата калия с общей формулой $ASBX_4$. В этих соединениях молекулярные группы BX_4 представляют собой правильные тетраэдры и имеют в высокотемпературной гексагональной фазе D_{6h}^4 несколько равновероятных положений равновесия. В кристаллах этого семейства реализуются последовательные фазовые переходы через частично упорядоченные фазы, в том числе и несообразмерные. Экспериментально установлено, что фазовые переходы здесь связаны с упорядочением тетраэдрических групп BX_4 и являются переходами типа порядок - беспорядок. В работах [19] развита феноменологическая теория фазовых переходов в кристаллах данного семейства, включая и кристаллы с несообразмерной фазой. Существует также и цикл работ [20,21], где рассчитана динамика решетки и структуры высоко и низкосимметричных фаз в рамках модели Гордона – Кима, но при этом, как отмечают и сами авторы, возникают сложности при расчете полной электронной плотности молекулярной группы BX_4 . В работе Зиненко и Блата [22] был предложен другой подход к описанию фазовых переходов в кристаллах семейства сульфата калия. В этих работах сразу предполагается, что в высокотемпературной фазе D_{6h}^4 тетраэдрические группы BX_4 разупорядочены по l положениям равновесия и в модельном гамильтониане учитываются только ориентационные степени свободы тетраэдрических групп. Константы взаимодействия BX_4 групп в [22] являлись подгонными параметрами и их число было достаточно велико. Целью настоящей главы было вычисление эффективных констант взаимодействия в рамках электростатической модели [23]. Гамильтониан модели можно привести к виду:

$$\begin{aligned}
 & +S_x \left[b_1 \sum_{\mathbf{d}=(0,0,0)} S_x(\mathbf{R}_l + a_0\mathbf{d}) + b_2 \sum_{\mathbf{d}=\begin{pmatrix} 0,\pm 1,0 \\ 0,0,\pm 1 \end{pmatrix}} S_x(\mathbf{R}_l + a_0\mathbf{d}) \right] + \\
 & +S_y \left[b_1 \sum_{\mathbf{d}=(0,\pm 1,0)} S_y(\mathbf{R}_l + a_0\mathbf{d}) + b_2 \sum_{\mathbf{d}=\begin{pmatrix} \pm 1,0,0 \\ 0,0,\pm 1 \end{pmatrix}} S_y(\mathbf{R}_l + a_0\mathbf{d}) \right] + \\
 & +S_z \left[b_1 \sum_{\mathbf{d}=(0,0,\pm 1)} S_z(\mathbf{R}_l + a_0\mathbf{d}) + b_2 \sum_{\mathbf{d}=\begin{pmatrix} 0,\pm 1,0 \\ 0,0,\pm 1 \end{pmatrix}} S_z(\mathbf{R}_l + a_0\mathbf{d}) \right] +
 \end{aligned} \tag{4}$$

$$\begin{aligned}
 H^{3e} = & g_1 (e_1 + e_2 + e_3) \sum_l (S_x^2 + S_y^2 + S_z^2) + \\
 & + g_2 \left[(e_1 + e_2 - 2e_3) \sum_l (S_x^2 + S_y^2 - 2S_z^2) + 3(e_1 - e_2) \sum_l (S_x^2 - S_y^2) \right] + \\
 & + g_3 \left(e_4 \sum_l S_y S_z + e_5 \sum_l S_x S_z + e_6 \sum_l S_x S_y \right)
 \end{aligned}$$

$$H^{ee} = C_{11} (e_1 + e_2 + e_3) + C_{12} (e_1 e_2 + e_2 e_3 + e_3 e_1) + C_{44} (e_4^2 + e_5^2 + e_6^2)$$

Парные взаимодействия между локальными модами учитываются в пределах двух координационных сфер. В модельный гамильтониан также включена связь локальной моды с однородными упругими деформациями. Параметры модельного гамильтониана (таблица 2) определены из расчета динамики решетки и энергий некоторых искаженных фаз, связанных с конденсацией "мягкой" моды. Термодинамические свойства системы с полученным модельным гамильтонианом исследовались методом Монте - Карло. Температуры фазовых переходов определялись из полученных температурных зависимостей внутренней энергии и теплоемкости. Рассчитанные температуры фазового перехода в Rb_2KInF_6 и Rb_2KLuF_6 в два раза превышают экспериментально наблюдаемые, а для Rb_2KScF_6 рассчитанное значение температуры перехода практически совпадает с экспериментальным (таблица 3). Расхождение может быть связано в первую очередь с используемым методом

вычисления полной энергии кристалла и спектра колебаний решетки, поскольку этот метод, по сравнению с зонными расчетами "из первых принципов", является менее точным. Фазовый переход в рассматриваемых кристаллах связан с "поворотом" октаэдра $V^{3+}F_6$ вокруг оси (001): $S_z=1$, $S_x=S_y=0$. Полученная фаза имеет тетрагональную симметрию и соответствует экспериментально наблюдаемой.

Таблица 2. Параметры модельного гамма-голландана (эВ)

	Rb_2KScF_6	Rb_2KInF_6	Rb_2KLuF_6
Одноузельные			
A	4,10	3,09	13,82
B	$2,44 \times 10^3$	$1,40 \times 10^3$	$1,35 \times 10^3$
C	$2,63 \times 10^3$	$2,25 \times 10^3$	$2,21 \times 10^3$
D	$-40,70 \times 10^3$	$-0,73 \times 10^3$	$-1,16 \times 10^3$
Межузельные			
a_1	-4,33	-5,39	-7,59
a_2	-0,03	-0,05	0,10
a_3	1,87	0,63	2,71
b_1	-0,00	-1,35	-1,90
b_2	-2,17	-1,35	-1,90
Коэффициенты связи с однородными деформациями			
g_1	118,5	39,88	53,00
g_2	-23,6	-15,92	-21,20
Упругие постоянные			
C11	50,0	53,6	68,6
C12	12,8	11,7	18,7
C44	18,2	9,5	3,4

Таблица 3. Вычисленные и экспериментальные температуры фазового перехода $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m$.

	Rb_2KScF_6	Rb_2KInF_6	Rb_2KLuF_6
T_{cl}	250 К	550 К	660 К
$T_{cl}^{экс}$	252 К [17]	283 К [18]	360 К [18]

Как следует из экспериментальных результатов исследования структуры кристалла Rb_2KScF_6 [17], в тетрагональной фазе основные искажения кубической структуры связаны с равными по величине смещениями четырех из шести ионов фтора из положений равновесия кубической фазы ("поворот" октаэдра). Экспериментальное значение величины этих смещений при $T=240K$ показано на рис.6. Видно, что оно находится в очень хорошем согласии со значением S_z при $T=240K$, полученном из расчета Монте – Карло.

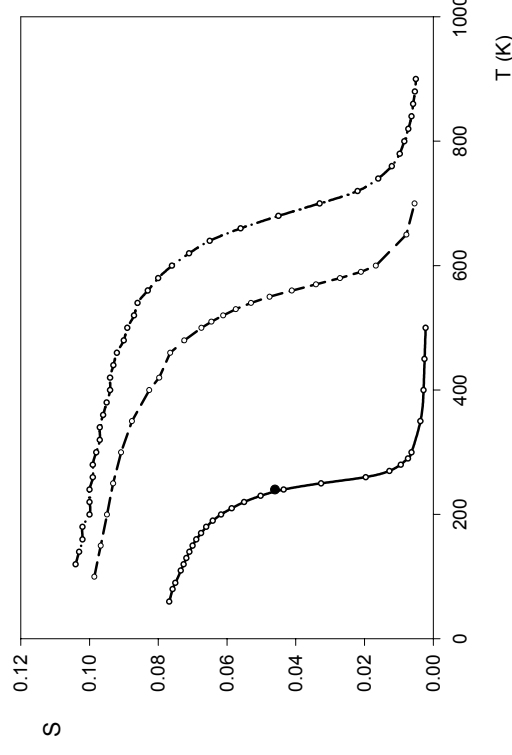


Рис.6. Температурная зависимость параметра порядка в тетрагональной фазе кристаллов $Rb_2KB^{3+}G_6$: сплошная линия – $B=Sc$, пунктирная линия – $B=In$, штрихпунктирная линия – $B=Lu$, светлые кружки данные Монте-Карло. Темным кружком показано экспериментальное значение S_z из [17] при $T=240K$

Тетрагональная фаза остается стабильной до $T=0K$, в то время как экспериментально в этих кристаллах наблюдается второй фазовый переход в моноклинную фазу с удвоением элементарной ячейки. В стабилизации этой фазы существенную роль могут играть смещения ионов Rb [17]. Возможно, что, если переход в тетрагональную фазу связан в основном с "поворотами" октаэдров, то для описания фазового перехода в моноклинную фазу в модельном гамма-голландане, по-видимому, необходимо учесть дополнительные степени