

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА

5427,<sup>1</sup>  
182

15/41-82

P17-82-555

Н.М.Плакида, А.Подольска-Стрыхарска, В.Сикора

К ТЕОРИИ СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕХОДОВ  
С МЯГКИМИ РОТАЦИОННЫМИ МОДАМИ  
В ПЕРОВСКИТАХ

Направлено в журнал "Кристаллография"

1982

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Известно большое число структурных фазовых переходов /ФП/ в кубических перовскитах,  $ABX_3$ , которые характеризуются появлением последовательности ротационных искажений решетки /см. <sup>1/</sup>/. Теоретическое описание их обычно основывается на феноменологическом разложении Ландау для свободной энергии по параметрам порядка, соответствующим мягким модам симметрии  $R_{25}$  и  $M_3$  /см., например, <sup>2/</sup> и <sup>1/</sup>/. Однако в этом подходе невозможно предсказать тип и последовательность ротационных искажений, поскольку коэффициенты разложения являются подгоночными параметрами теории. Их можно вычислить, если использовать определенную динамическую модель, как это было предложено, например, в работах <sup>3/</sup> для описания ФП в  $SrTiO_3$  и  $LaAlO_3$ , индуцированных модой  $R_{25}$ . Метод локальной нормальной координаты, введенный в <sup>3/</sup>, был использован в <sup>4/</sup> для описания последовательности структурных и магнитных ФП в кристалле  $KMnF_3$ . При этом оказалось, что в рамках принятой в <sup>4/</sup> модели, учитывающей лишь ангармонические ротационные колебания октаэдров  $MnF_6$ , переход, индуцированный модой  $M_3$  /  $T_M = 91,5$  K/, следующий после перехода с модой  $R_{25}$  /  $T_R = 186$  K/, не может быть описан как переход второго рода ввиду сильного взаимодействия мод  $R_{25}$  и  $M_3$ ; одновременная конденсация этих мод оказывается энергетически невыгодной. Поэтому в <sup>4/</sup> было высказано предположение о необходимости учета сопутствующего ФП при  $T_M$  смещений ионов калия, которые экспериментально наблюдались в <sup>5/</sup>.

В настоящей работе на основе симметричного анализа построено разложение свободной энергии для описания последовательности ФП, индуцированных модами  $R_{25}$  и  $M_3$ , с учетом сопутствующих им смещений ионов типа А в кубических перовскитах  $ABX_3$ . Показано, что, смещение этих ионов описывается одномерным неприводимым представлением в точке X зоны Бриллюэна /  $\Gamma_4$  / трехлучевой звезды  $\{k_{10}\}$  в обозначениях Ковалева <sup>6/</sup>/. Оно возникает только при одновременной конденсации мод  $R_{25}$  и  $M_3$  при определенных значениях эффективной константы связи ионов А с решеткой. Численные оценки на основе микроскопической теории <sup>4/</sup> и сопоставления с экспериментом /см. <sup>2,1/</sup> / проведены для кристалла  $KMnF_3$ .

## 2. СИММЕТРИЙНЫЙ АНАЛИЗ

Последовательность ротационных искажений решетки при ФП в кристаллах перовскитах  $ABX_3$  обусловлена последовательной кон-

денсацией одной или нескольких компонент мод симметрии  $R_{25}$  и  $M_3$  исходной кубической фазы  $O_h^1$ . Как показывает симметричный анализ /см./, например, /1,7/, обе моды определяются только смещением ионов X из их равновесных положений /3с/ фазы  $O_h^1$  и описываются соответственно трехмерным неприводимым представлением /НП/  $r_8$  однолучевой звезды  $\{k_{13}\}$  /точка R зоны Бриллюэна:  $k_R = (\pi/a)/111/$  и одномерным НП  $r_5$  трехлучевой звезды  $\{k_{11}\}$  /точка M зоны Бриллюэна, лучи звезды  $k_{1M} = (\pi/a)/011/$ ,  $k_{2M} = (\pi/a)/101/$ ,  $k_{3M} = (\pi/a)/110/$ . Здесь и далее используются обозначения НП по Ковалеву /8/ с более удобной для нас нумерацией лучей звезды в точках M и X. Помимо сопутствующей данным ФП однородной деформации кристалла /1/ при ФП возможно смещение ионов типа A. Рассмотрим здесь сопутствующее смещение ионов типа A из положений равновесия /1а/ в группе  $O_h^1$ , определяемое трехлучевой звездой  $\{k_{10}\}$  в точке X зоны Бриллюэна /лучи звезды:  $k_{1X} = (\pi/a)/100/$ ,  $k_{2X} = (\pi/a)/010/$ ,  $k_{3X} = (\pi/a)/001/$ . Смещение ионов A вдоль оси  $\lambda = 1, 2, 3/$ , происходящее по лучу  $k_\lambda$ , описывается одномерным НП  $r_4$ . Следовательно, полное смещение ионов X при ФП и сопутствующее смещение ионов A может быть описано 9-компонентным параметром порядка

$$p = (r_1, r_2, r_3; m_1, m_2, m_3; x_1, x_2, x_3), \quad /1/$$

где компоненты  $r_\lambda$  преобразуются по НП  $r_8$  звезды  $\{k_{13}\}$ ;  $m_\lambda$  - по НП  $r_5$  - звезды  $\{k_{11}\}$  /компоненте  $\lambda$  соответствует луч  $k_{\lambda M}$ ;  $x_\lambda$  - по НП  $r_4$  звезды  $\{k_{10}\}$  /компоненте  $\lambda$  соответствует луч  $k_{\lambda X}$  /.

Свободную энергию кристалла с учетом всех трех типов смещений можно записать в виде полинома от трех трехкомпонентных векторов  $\vec{r}$ ,  $\vec{m}$  и  $\vec{x}$ , определенных в /1/, инвариантного относительно кубической группы  $O_h^1$ . Для этого удобно воспользоваться методом построения целого рационального базиса инвариантов /см./, например, /8/. Стандартная процедура построения этого базиса дает помимо 12 обычных инвариантов второй и четвертой степени, образованных из компонент  $r_\lambda^2$ ,  $m_\lambda^2$ ,  $x_\lambda^2$  и их произведений, также кубический инвариант вида

$$I_{13} = \sum_\lambda r_\lambda m_\lambda x_\lambda. \quad /2/$$

В результате разложение Ландау для свободной энергии с дополнительным учетом взаимодействия параметров  $r_\lambda$  и  $m_\lambda$  с однородной деформацией  $e_{\alpha\beta}$  может быть записано в следующем виде

$$F = F_0 + a_1 \sum_\lambda r_\lambda^2 + \beta_1 \sum_\lambda r_\lambda^4 + \gamma_1 \sum_{\lambda < \mu} r_\lambda^2 r_\mu^2 + \\ + a_2 \sum_\lambda m_\lambda^2 + \beta_2 \sum_\lambda m_\lambda^4 + \gamma_2 \sum_{\lambda < \mu} m_\lambda^2 m_\mu^2 + a_3 \sum_\lambda x_\lambda^2 + \\ + u \sum_\lambda r_\lambda^2 \sum_\mu m_\mu^2 + v \sum_\lambda r_\lambda^2 m_\lambda^2 + \delta \sum_\lambda r_\lambda m_\lambda x_\lambda + \quad /3/$$

$$+ \frac{1}{2} c_{11} \sum_\lambda e_{\lambda\lambda}^2 + \frac{1}{2} c_{12} \sum_{\lambda \neq \mu} e_{\lambda\lambda} e_{\mu\mu} + c_{44} \sum_{\lambda \neq \mu} e_{\lambda\mu}^2 + \\ + a_1 \sum_\lambda e_{\lambda\lambda} r_\lambda^2 + b_1 \sum_{\lambda \neq \mu} e_{\mu\mu} r_\lambda^2 + c_1 \sum_{\lambda \neq \mu} e_{\lambda\mu} r_\lambda r_\mu + \\ + a_2 \sum_\lambda e_{\lambda\lambda} m_\lambda^2 + b_2 \sum_{\lambda \neq \mu} e_{\mu\mu} m_\lambda^2, \quad /3/$$

где опущены несущественные в дальнейшем инварианты четвертой степени, содержащие  $x_\lambda^2$ . Как следует из этого разложения, смещение ионов типа A,  $x_\lambda \neq 0$  при  $a_3 > 0$ , возможно лишь при одновременной конденсации мод  $R_{25}$  и  $M_3$  компонентами  $r_\lambda \neq 0$  и  $m_\lambda \neq 0$ . При конденсации одной из компонент, например,  $r_3 \neq 0$  и  $m_3 \neq 0$ , возникает смещение  $x_3 = -(\delta/2a_3)m_3 r_3$  и, как показывает симметричный анализ, группой симметрии такого параметра порядка  $p = (00 r_3; 00 m_3; 00 x_3)$  является группа  $D_{4h}^5$  с вложением примитивных ячеек. Как показано на рис.1, объем примитивной ячейки в этом случае увеличивается в 4 раза, так как происходит увеличение постоянной решетки в базисной плоскости в  $\sqrt{2}$  раз и удвоение периода по оси z. При этом положения ионов в кубической фазе смещаются в фазе  $D_{4h}^5$  в положения, показанные на рис.2. В фазе  $D_{4h}^5$  возможны 3 поворотных домена /соответствующих выбору  $\lambda = 1, 2, 3/$ , трансляционные домены отсутствуют. Отметим, что смещения только одних

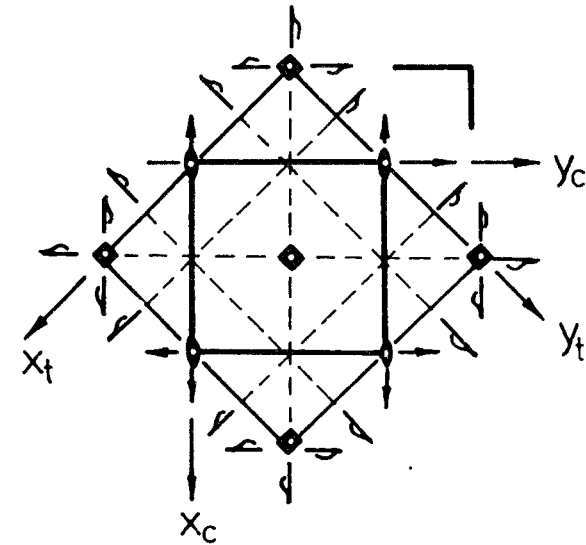


Рис.1. Элементы кубической симметрии  $O_h^1$ , сохраняющие параметр порядка  $p = (00 r_3; 00 m_3; 00 x_3)$ . Показано вложение примитивной тетрагональной ячейки  $D_{4h}^5$  в исходную кубическую ячейку  $O_h^1$ .

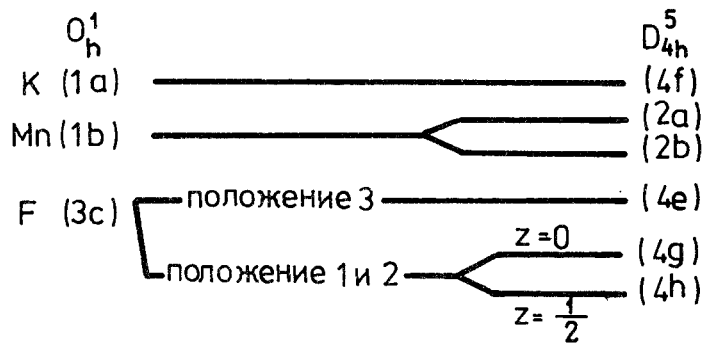


Рис.2. Расслоение эквивалентных положений атомов в  $O_h^1$  при структурном переходе  $O_h^1 \rightarrow D_{4h}^5$  с параметром порядка  $p = \sqrt{00} r_3; 00 m_3; 00 x_3$ .

ионов типа А, соответствующие НП  $r_4$  на луче  $k_\lambda$  звезды  $\{k_{10}\}$ , ведет к переходу  $O_h^1 \rightarrow D_{4h}^5$  с удвоением примитивной ячейки вдоль оси  $\lambda$ . Поэтому, учитывая, что согласно /9/ группа  $D_{4h}^5$ -подгруппа  $D_{4h}^1$ , можно сказать с точки зрения симметричного подхода /см. /10//, что смещения ионов А являются сопутствующими смещениям ионов Х.

### 3. ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ РАЗЛОЖЕНИЯ

Как показано в работах /4/, динамическая модель структурных ФП, предложенная в /3/, приводит к равным значениям для констант ангармонического взаимодействия с деформацией для мод  $R_{25}$  и  $M_3$ :

$$\beta_1 = \beta_2 = \Gamma_1 / 2, \quad \gamma_1 = \gamma_2 = \Gamma_2, \quad /4/$$

$$u = \Gamma_2, \quad v = 3\Gamma_1 - \Gamma_2, \quad /5/$$

$$a_1 = a_2 = a + 4\beta, \quad b_1 = b_2 = a - 4\beta,$$

где введены обозначения, взятые из работ /4/. Физическая причина соотношений /4/, /5/ лежит в характере приближений, сделанных при формулировке модели в /3,4/: в ней учитывается лишь локальное ангармоническое взаимодействие ионов типа Х в одной примитивной ячейке, что приводит к одинаковым константам для мод  $R_{25}$  и  $M_3$ , отличающихся лишь фазой угла поворота октаэдров  $VX_6$  в соседних ячейках вдоль оси вращения. Следует отметить, что эта модель должна хорошо описывать фториды, где достаточно точные результаты дает модель точечных ионов /см. /11//, но учет сильной поляризуемости ионов для хлоридов и в меньшей степени для оксидов приведет к нарушению соотношений /4/, /5/. Для модели же точечных ионов можно вполне пренебречь слабым кулоновским взаимодействием ионов типа Х в соседних примитивных ячейках по сравне-

нию с сильным короткодействующим отталкиванием ближайших соседей в одной ячейке и получить соотношения /4/, /5/.

Рассмотрим далее более подробно ФП в фазу  $D_{4h}^5$  при  $r_3 \neq 0, m_3 \neq 0$ , и  $x_3 \neq 0$  для параметра порядка /1/. Минимизация свободной энергии /3/ с учетом условий /4/, /5/ дает следующие уравнения для компонент:

$$r_3^2 = \frac{-a_1 \tilde{\Gamma}_1 + a_2 \tilde{\Gamma}}{\tilde{\Gamma}_1^2 - \tilde{\Gamma}^2}, \quad /6/$$

$$m_3^2 = \frac{-a_2 \tilde{\Gamma}_1 + a_1 \tilde{\Gamma}}{\tilde{\Gamma}_1^2 - \tilde{\Gamma}^2}, \quad /7/$$

$$x_3 = -\frac{\delta}{2a_3} r_3 m_3, \quad /8/$$

где предполагается, что  $a_3 > 0$  при всех температурах. Здесь введены также перенормированные за счет взаимодействия с деформацией константы:

$$\tilde{\Gamma}_1 = \Gamma_1 - \frac{3a^2}{c_{11} + 2c_{12}} - \frac{24\beta^2}{c_{11} - c_{12}} \equiv \Gamma_1 - D, \quad /9/$$

$$\tilde{\Gamma} = 3\Gamma_1 - D - \frac{\delta^2}{4a_3} = 2\Gamma_1 + \tilde{\Gamma}_1 - \frac{\delta^2}{4a_3}. \quad /10/$$

Анализ условий устойчивости этой фазы приводит к следующим ограничениям на константы взаимодействия:

$$\tilde{\Gamma}_1 > 0, \quad \tilde{\Gamma}_2 = \Gamma_2 - D + \frac{36\beta^2}{c_{11} - c_{12}} > \tilde{\Gamma}, \quad /11/$$

$$\tilde{\Gamma}_1^2 > \tilde{\Gamma}^2 \quad 2\Gamma_1 < \frac{\delta^2}{4a_3} < 2(\tilde{\Gamma}_1 + \Gamma_1). \quad /12/$$

При нарушении условий /12/ невозможно появление фазы  $M / m_3 \neq 0$  при  $r_3 \neq 0$ : при  $\delta^2 / 4a_3 < 2\Gamma_1$  конденсация моды  $M_3$  энергетически невыгодно, а при  $\delta^2 / 4a_3 > 2(\tilde{\Gamma}_1 + \Gamma_1)$  при появлении фазы  $M / m_3 \neq 0$  фаза  $R$  исчезает / $r_3 = 0$ /, то есть происходит ФП первого рода из фазы  $R$  в "чистую" фазу  $M / m_3 \neq 0, r_3 = x_3 = 0$ . Температуру ФП  $T_M$  из фазы  $R (D_{4h}^{18})$  в фазу  $R + M (D_{4h}^5)$  при выполнении условий устойчивости /11/, /12/ можно определить по равенству свободных энергий этих фаз. Полагая в /3/  $a_1 = a_R(T - T_R^0)$ ,  $a_2 = a_M(T - T_M^0)$  и учитывая /4/, /5/, получаем

$$T_M = T_M^0 - \frac{a_R \tilde{\Gamma}}{a_M \tilde{\Gamma}_1 - a_R \tilde{\Gamma}} (T_R^0 - T_M^0). \quad /13/$$

Нетрудно проверить, что  $m_3(T_M) = 0$  в /7/, то есть в этом случае ФП является непрерывным. Следовательно, чтобы получить в рамках микроскопической модели /3,4/ непрерывный переход в фазу  $D_{4h}^5$

$/m_3 \neq 0$  при  $r_3 \neq 0$ , необходимо учесть сопутствующее этому ФП смещение ионов типа А/К в случае  $KMnF_3$  /.

Проведем теперь оценку параметров для кристалла  $KMnF_3$ , пользуясь экспериментальными данными, приведенными в <sup>1/</sup>. Учитывая определения /9/, /10/ и /4/, /5/, находим согласно <sup>1/</sup>  $\Gamma_1 = 2,3 \cdot 10^{42}$  эрг.см<sup>-7</sup>,  $D = 0,78 \cdot 10^{42}$  эрг.см<sup>-7</sup> и условие /12/ принимает вид

$$4,63 \cdot 10^{42} < \frac{\delta^2}{4a_3} < 7,7 \cdot 10^{42} \quad /14/$$

в единицах /эрг.см<sup>-7</sup>/. Дополнительную информацию о величине параметров в кристалле  $KMnF_3$  можно получить, используя определение /13/ и экспериментальные данные о температурной зависимости мягких мод  $R_{25}$  и  $M_8$ . Для этого, однако, необходимо рассмотреть и динамику решетки при ФП, что выходит за рамки данной работы.

В заключение авторы хотели бы поблагодарить Х.Конвента за обсуждения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Александров К.С. и др. Фазовые переходы в кристаллах галлоидных соединений  $ABX_3$ . "Наука", Новосибирск, 1981.
2. Зиненко В.И. ФТТ, 1975, 17, с. 1064.
3. Pytte E., Feder J. Phys.Rev., 1969, 187, p. 1077; Phys.Rev. B, 1970, 1, p. 4803.
4. Конвент Х., Плакида Н.М. ОИЯИ, P17-82-219, P17-82-220, P17-82-438, P17-82-439, Дубна, 1982.
5. Hidaka M. J.Phys.Soc.Jap., 1975, 39, p. 180.
6. Ковалев О.В. Неприводимые представления пространственных групп. Изд-во АН УССР, Киев, 1961.
7. Изюмов Ю.А. и др. ФММ, 1981, 51, с. 500.
8. Сыромятников В.Н., Кинев В. Симметричный анализ в нейтронографии магнитных структур. Изд-во УНЦ АН СССР, Свердловск, 1980.
9. Найш В.Е., Петров С.Б., Сыромятников В.Н. Подгруппы пространственных групп. П. Подгруппы с изменением ячейки. ВИНТИ №486-77 Деп., М., 1977.
10. Изюмов Ю.А., Найш В.Е., Сыромятников В.Н. Кристаллография, 1979, 24, с. 1115.
11. Rousseau M., Nouet J., Almairac R. Journ. de Phys., 1977, 38, p. 1429.

Рукопись поступила в издательский отдел  
15 июля 1982 года.

#### НЕТ ЛИ ПРОБЕЛОВ В ВАШЕЙ БИБЛИОТЕКЕ?

Вы можете получить по почте перечисленные ниже книги, если они не были заказаны ранее.

D13-11182	Труды IX Международного симпозиума по ядерной электронике. Варна, 1977.	5 р. 00 к.
D17-11490	Труды Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1977.	6 р. 00 к.
D6-11574	Сборник аннотаций XV совещания по ядерной спектроскопии и теории ядра. Дубна, 1978.	2 р. 50 к.
D3-11787	Труды III Международной школы по нейтронной физике. Алушта, 1978.	3 р. 00 к.
D13-11807	Труды III Международного совещания по пропорциональным и дрейфовым камерам. Дубна, 1978.	6 р. 00 к.
	Труды VI Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Дубна, 1978 /2 тома/	7 р. 40 к.
D1,2-12036	Труды V Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1978	5 р. 00 к.
D1,2-12450	Труды XII Международной школы молодых ученых по физике высоких энергий. Приморско, НРБ, 1978.	3 р. 00 к.
	Труды VII Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц, Дубна, 1980 /2 тома/	8 р. 00 к.
D11-80-13	Труды рабочего совещания по системам и методам аналитических вычислений на ЭВМ и их применению в теоретической физике, Дубна, 1979	3 р. 50 к.
D4-80-271	Труды Международной конференции по проблемам нескольких тел в ядерной физике. Дубна, 1979.	3 р. 00 к.
D4-80-385	Труды Международной школы по структуре ядра. Алушта, 1980.	5 р. 00 к.
D2-81-543	Труды VI Международного совещания по проблемам квантовой теории поля. Алушта, 1981	2 р. 50 к.
D10,11-81-622	Труды Международного совещания по проблемам математического моделирования в ядерно-физических исследованиях. Дубна, 1980	2 р. 50 к.
D1,2-81-728	Труды VI Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1981.	3 р. 60 к.
D17-81-758	Труды II Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1981.	5 р. 40 к.
D1,2-82-27	Труды Международного симпозиума по поляризационным явлениям в физике высоких энергий. Дубна, 1981.	3 р. 20 к.
P18-82-117	Труды IV совещания по использованию новых ядерно-физических методов для решения научно-технических и народнохозяйственных задач. Дубна, 1981.	3 р. 80 к.

Заказы на упомянутые книги могут быть направлены по адресу:  
101000 Москва, Главпочтамт, п/я 79  
Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований

**ТЕМАТИЧЕСКИЕ КАТЕГОРИИ ПУБЛИКАЦИЙ  
ОБЪЕДИНЕННОГО ИНСТИТУТА ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ**

Индекс	Тематика
1.	Экспериментальная физика высоких энергий
2.	Теоретическая физика высоких энергий
3.	Экспериментальная нейтронная физика
4.	Теоретическая физика низких энергий
5.	Математика
6.	Ядерная спектроскопия и радиохимия
7.	Физика тяжелых ионов
8.	Криогеника
9.	Ускорители
10.	Автоматизация обработки экспериментальных данных
11.	Вычислительная математика и техника
12.	Химия
13.	Техника физического эксперимента
14.	Исследования твердых тел и жидкостей ядерными методами
15.	Экспериментальная физика ядерных реакций при низких энергиях
16.	Дозиметрия и физика защиты
17.	Теория конденсированного состояния
18.	Использование результатов и методов фундаментальных физических исследований в смежных областях науки и техники
19.	Биофизика

Плакида Н.М., Подольска-Стрыхарска А., Сикора В. P17-82-555  
К теории структурных переходов с мягкими ротационными модами в перовскитах

Рассматривается последовательность структурных переходов  $O_h^1 \rightarrow D_{4h}^{18} \rightarrow D_{4h}^5$  в перовскитах,  $ABX_3$ , индуцированных мягкими модами  $R_{25}$  и  $M_3$ . На основе симметричного анализа получено разложение свободной энергии с учетом сопутствующего последнему переходу смещений ионов типа А. Показано, что одновременная конденсация мод  $R_{25}$  и  $M_3$  возможна лишь при определенной величине константы связи ионов А с решеткой, численная оценка которой проведена для кристалла  $KMnF_3$ .

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1982

Plakida N.M., Podolska-Strycharska A., Sikora V. P17-82-555  
On the Theory of Structural Transformations Induced by the Soft Rotational Modes in Perovskites

A sequence of structural transformations  $O_h^1 \rightarrow D_{4h}^{18} \rightarrow D_{4h}^5$  in perovskites  $ABX_3$  induced by the soft modes  $R_{25}$  and  $M_3$  is considered. By applying symmetry considerations a free energy expansion is obtained where displacements of A ions in the latter transformation is taken into account. It is shown that the soft modes  $R_{25}$  and  $M_3$  may condense simultaneously only for a definite value of A-ion coupling with the lattice. The latter is evaluated for  $KMnF_3$  crystal.

The investigation has been performed at the Laboratory of Theoretical Physics, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1982

Перевод О.С.Виноградовой.