ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 2, № 1 (1998) с. 65–69

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 2, No 1 (1998) p. 65–69

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТОДОМ МОНТЕ КАРЛО ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ У ДИПОЛЬНІЙ МОДЕЛІ СЕҐНЕТОЕЛЕКТРИКІВ $Sn_2P_2S_6$ І $Sn_2P_2Se_6$

О. В. Дробнич, Ю. М. Височанський
Інститут фізики і хемії твердого тіла, Ужгородський державний університет,
вул. Підгірна, 46, Ужгород, UA–294000, Україна
(Отримано 15 березня 1997)

Розроблено ізинґівську дипольну модель сеґнетоелектриків $Sn_2P_2S_6$ і $Sn_2P_2Se_6$ на підставі даних зі структури цих кристалів у сеґнето- і парафазі. Основа моделі: чотирьом атомам активної підґратки Sn відповідають чотири диполі, паралельні кристалографічній осі a і розміщені в положеннях Sn у парафазі. Для врахування дипольної далекодії навколо цього диполя виділено область простої форми, усередині якої взаємодію між диполями обчислено точно, а взаємодію з рештою диполів — уведенням локального поля. Для кращого узгодження з реальним експериментом у модель уведено додатковий параметр — поправка на короткодію з двома найближчими сусідніми диполями. У результаті обчислень методом Монте Карло отримано такі результати: при підборі певного коефіцієнта короткодії в $Sn_2P_2S_6$ зникає проміжна модульована фаза. Температурні межі фаз такі: $Sn_2P_2S_6$ — $T_0^* \sim 10.5$; $Sn_2P_2Se_6$ — $T_c^* \sim 8.5$, $T_i^* \sim 9.5$ (у названих температурах), що відображає не тільки якісні характеристики фазових перетворень у досліджуваних кристалах — існування модульованої фази в $Sn_2P_2Se_6$ і її відсутність в $Sn_2P_2S_6$, але й дає задовільні кількісні оцінки для її температурних меж у $Sn_2P_2Se_6$. Була розглянута модель з двома парами нееквівалентних диполів. Знайдено, що є таке співвідношення дипольних моментів цих пар, нижче від якого модульована фаза може змінювати напрямок вектора модуляції від напрямку однієї кристалографічної оси до другої. Подано характеристики цієї трансформації.

Ключові слова: модель Ізинґа, метод Монте Карло, фазовий перехід, несумірна фаза, порожнина Лорентца.

PACS number(s): 64.70.Rh, 77.80.Bh

Кристали $Sn_2P_2S_6$ і $Sn_2P_2Se_6$ — йонно–ковалентні сполуки, які складаються з аніонів $[P_2S(Se)_6]^{4-}$, з'єднаних у тривимірну ґратку за допомогою катіонів Sn^{2+}. При кімнатній температурі ці кристали мають нецентросиметричну структуру моноклінної сингонії (Pc). Параметри комірки: $a = 9.378$; $b = 7.488$; $c = 6.513$ Å; $\beta = 91.15°$ [1]. Проєкція структури $Sn_2P_2S_6$ на площину (010) показана на рис. 1.

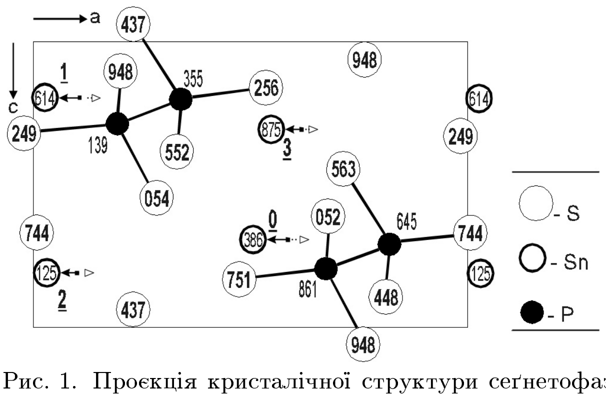

Рис. 1. Проєкція кристалічної структури сеґнетофази $Sn_2P_2S_6$ на площину (010). Висота атомів вказана в тисячних долях періоду.

Відомо, що при температурі $T_0 \sim 337$ K у кристалі $Sn_2P_2S_6$ відбувається фазовий перехід із сеґнетоелектричної фази в параелектричну, при якому всі чотири атоми Sn приблизно однаково зміщуються в напрямку [100] і займають центросиметричні положення. Більш точно встановлено, що одна з двох нееквівалентних пар атомів Sn зміщується на 0.32 Å (0.30 Å вздовж a, 0.04 Å вздовж b, і 0.09 Å вздовж c), а інша — на 0.22 Å (0.22 Å вздовж a, 0.04 Å вздовж b і 0.03 Å вздовж c) [1]. Параметри комірки в парафазі: $a = 9.318$; $b = 7.463$; $c = 6.518$ Å; $\beta = 91.15°$.

Структура кристала $Sn_2P_2Se_6$ подібна до структури кристала $Sn_2P_2S_6$, але його фазова діяграма має суттєву відмінність: замість сеґнетоелектричного фазового переходу другого роду для кристала $Sn_2P_2Se_6$ характерні фазові переходи другого і першого роду, між якими є несумірна (модульована) фаза [1, 2]. Температура фазового переходу (ФП) з сеґнетофази в модульовану — $T_c \sim 193$ K, з модульованої в парафазу — $T_i \sim 221$ K. Параметри комірки в парафазі: $a = 9.989$; $b = 7.679$; $c = 6.810$ Å; $\beta = 91.15°$.

Метою нашої роботи є моделювання мікроскопічних механізмів послідовних фазових перетворень у досліджуваних кристалах. Для цього була розроблена ізинґівська дипольна модель сеґнетоелектриків $Sn_2P_2S(Se)_6$ на підставі даних зі структури кристалів у сеґнето- і парафазі. Основа моделі: чотирьом атомам активної підґратки Sn відповідають чотири диполі, паралельні осі a і розміщені в положеннях Sn у парафазі. Основний стан — усі диполі орієнтовані в протилежному напрямку оси a, що відповідає сеґнетофазі. На рис. 1 виділеними стрілками позначена орієнтація диполів у сеґнетофазі, штрихованими — друга можлива орієнтація; диполі пронумеровані підкресленими цифрами. Перші розрахунки проводили для моделі, де всі диполі мають однакову величину ефективного дипольного моменту. Параметри елементарної комірки відповідають парафазі. Кут моноклінности β для спрощення моделі припускаємо рівним 90°. Для врахування дипольної далекодії використано метод (див. роботу [3], де ним вивчали сеґнетоелектрик $NaNO_2$), суть якого полягає в наступному: навколо даного диполя 0 виділено область простої форми (в нашому випадку це паралелепіпед $5a\times5b\times5c$), усередині якої взаємодія з сусідніми диполями враховується точно і має енерґію

$$E_{lor} = \sum_j J_{0j}\mu_0\mu_j, \quad J_{0j} = (3\cos^2\theta_{0j} - 1)/r_{0j}^3, \quad (1)$$

де r_{0j} — відстань між диполями 0 та j; θ_{0j} — кут між дипольною віссю a і радіус–вектором $\mathbf{r}_{0j}$; μ_0, μ_j — дипольні моменти; підсумовування проводимо за всіма диполями, крім 0-вого, у межах указаної області. Взаємодію з рештою диполів враховуємо наближено — як у порожнині Лорентца в діелектрику — введенням локального поля з енерґією

$$E_{loc} = (D - L)P, \quad (2)$$

де D — деполяризуючий фактор форми зразка, L — фактор форми порожнини Лорентца (Лорентц–фактор), P — поляризація зразка.

Для нашого випадку D-фактор дорівнював 0 (зразок форми голки), L-фактори кристалів обчислені подібно до розрахунку Лорентц–фактора кубічної порожнини в [4]: для $Sn_2P_2S_6$ $L = 2.94$, для $Sn_2P_2Se_6$ $L = 2.80$.

Для дослідження температурних фазових діяграм в ізинґівських моделях $Sn_2P_2S(Se)_6$ була застосована стандартна процедура Монте Карло (МК) [3]. Макроскопічний зразок розглядали як обмежену ізинґівську ґратку з накладеними періодичними граничними умовами (комірка Монте Карло). Один МК-крок зводили до таких операцій:

1. Ґенерували випадкове число ξ_1, яке фіксує випадковим чином диполь у МК-комірці;

2. Перевіряли можливість переходу системи зі стану 1 у новий стан 2 — обчислювали ймовірність W_{12} перевороту обраного диполя:

$$W_{12} = \begin{cases} 1, & \text{якщо } \Delta U_{12} = E_2 - E_1 \geq 0 \\ \exp(2\Delta U_{12}/K_bT), & \text{якщо } \Delta U_{12} < 0, \end{cases} \quad (3)$$

де E_1 — енерґія системи в старому стані, E_2 — в новому стані.

3. Ґенерували випадкове число ξ_2 в проміжку [0, 1]; якщо $\xi_2 \leq W_{12}$, то система переходить у новий стан, інакше — залишається в старому.

Для реалізації цього алгоритму розробили комп'ютерну програму на мові пакету Borland C++ 3.1 для ОС Windows 3.11. Розрахунки стартували з початкового впорядкованого стану (іноді з попереднього за температурою рівноважного стану) і завершувалися при досягненні системою рівноваги. Основні розрахунки проводили на МК-комірці 16×16×16 періодів ґратки з порожниною Лорентца 5×5×5 періодів. При цьому ґенерували Марківські ланцюжки довжиною 1500000–3000000 Монте Карло кроків, на що витрачалось 2–4 години роботи програми на персональному комп'ютері з процесором I486DX/4/100. Спочатку провели розрахунки для чисто дипольної моделі, де окремий диполь має енерґію

$$E_{dip} = E_{lor} + E_{lok}. \quad (4)$$

Енерґетичну різницю для виразу (3) обчислювали за формулою

$$\Delta U_{12} = 2m_0[(\boldsymbol{abc})\sum_j J_{0j}m_j + 2LP_0]/T^*, \quad (5)$$

де P_0 — середня поляризація диполя (є усередненим значенням по МК-комірці), M_0 — величина ефективного дипольного моменту; m_0, $m_j = \pm1$ — ізинґівські змінні, зв'язані з дипольним моментом виразом $\mu = M_o m$. Сума за j пробігає по всіх диполях, крім 0-вого, у межах области Лорентца. Тут і далі температура виражена в термінах вказаної температури $T^* = (\boldsymbol{abc})K_bT/M_0^2$, що дає змогу мінімізувати ефективний дипольний момент M_0, який неможливо наперед розрахувати і в іншому випадку потрібно було б вводити як підгоночний параметр.

У результаті для обох кристалів отримано послідовність фаз: сеґнетофаза — модульована — парафаза. Температури фазових переходів для $Sn_2P_2S_6$: $T_c^* \sim 7.5, T_i^* \sim 8.5$; для $Sn_2P_2Se_6$ — $T_c^* \sim 6.5, T_i^* \sim 8.5$, що в порівнянні з даними реального експерименту дає лише якісне зауваження такого типу: в сеґнетоелектрику $Sn_2P_2Se_6$ модульована фаза ширша в температурному діяпазоні. Період її модуляції в обох кристалах становить від $3c$ до $4c$. На рис. 2–5 показані характерні дипольні конфіґурації всіх трьох фаз, що спостерігалися.

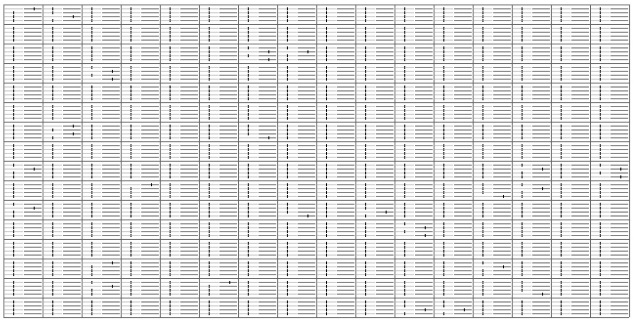

Рис. 2. Характерні дипольні конфіґурації у моделі сеґнетоелектрика $Sn_2P_2S_6$ у площині (010) для сеґнетоелектричної фази при $T^* = 6.0$.

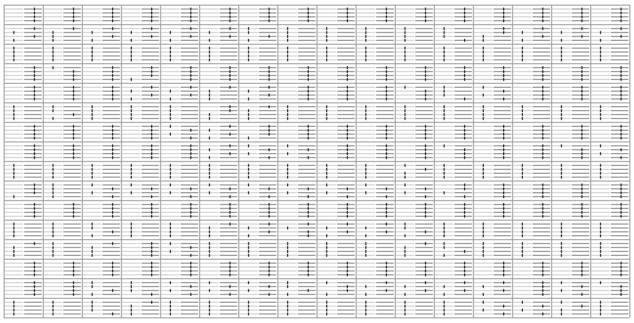

Рис. 3. Характерні дипольні конфіґурації у моделі сеґнетоелектрика $Sn_2P_2S_6$ у площині (010) для модульованої вздовж оси c фази при $T^* = 7.5$.

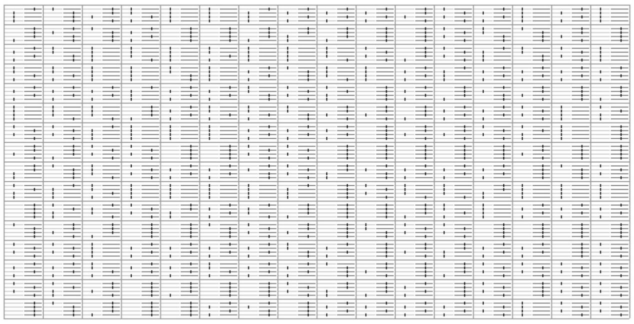

Рис. 4. Характерні дипольні конфіґурації у моделі сеґнетоелектрика $Sn_2P_2S_6$ в площині (010) для параелектричної фази при $T^* = 9.0$.

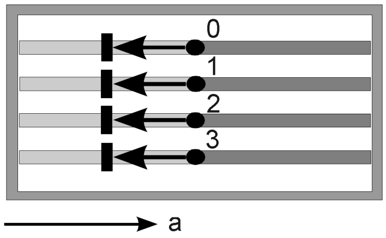

Рис. 5. Пояснює, як на попередніх рисунках відображаємо напрямки чотирьох диполів в елементарній комірці (нумерація диполів відповідає рис. 1).

Для кращого узгодження з реальним експериментом у нашу базову модель був введений додатковий параметр — поправка на короткодію, яка інкапсулює інші (крім дипольних) короткосяжні сили: квадрупольні, октупольні та ін. [5]. Для цього в вираз (4) додано

$$E_{short} = \sum_n I\, m_0\, m_n, \tag{6}$$

де I — коефіцієнт поправки на короткодію, а сума пробігає по найближчих сусідах даного атома. У кожного атома таких сусідів два. В $Sn_2P_2Se_6$, наприклад, відстань до найближчого сусіда — 4.80 Å, тоді як до наступного — 5.49 Å. В табл. 1 подані найближчі сусіди для кожного атома.

Номер атома і координати комірки	Номери найближчих сусідів і координати їхніх комірок
0(0,0,0)	3(0,0,0) і 3(0,-1,0)
1(0,0,0)	2(0,0,-1) і 2(0,1,-1)
2(0,0,0)	1(0,0,1) і 1(0,-1,1)
3(0,0,0)	0(0,0,0) і 0(0,1,0)

Табл. 1

Енерґетичну різницю для цього випадку обчислювали за формулою

$$\Delta U_{12} = 2m_0[(\boldsymbol{abc}) \sum_j J_{0j} m_j + \sum_{l=1}^{2} I m_l + 2LP_0]/T^*, \tag{7}$$

де сума за j пробігає по всіх диполях, крім 0-вого, в межах области Лорентца, а сума за l — по двох найближчих сусідніх диполях.

Були проведені розрахунки з різними значеннями I. Докладніше зупинимось на мінімальному значенні $I = 1.0$, при якому в моделі сеґнетоелектрика $Sn_2P_2S_6$ зникає проміжна модульована фаза. Температурні межі фаз такі: для $Sn_2P_2S_6$ $T^*_\circ \sim 10.5$;

для $Sn_2P_2Se_6$ $T_c^* \sim 8.5$, $T_i^* \sim 9.5$, що в порівнянні з даними реального експерименту відображає не тільки якісні характеристики фазових перетворень у наших кристалах — існування модульованої фази в $Sn_2P_2Se_6$ і її відсутність в $Sn_2P_2S_6$, але й дає задовільні кількісні оцінки для її діяпазону в $Sn_2P_2Se_6$: $(T_i - T_c)/T_i \sim 0.13$; $(T_i^* - T_c^*)/T_i^* \sim 0.12$. Тут слід підкреслити, що не можна безпосередньо зіставити отримані температури переходів для кристалів $Sn_2P_2S_6$ і $Sn_2P_2Se_6$, оскільки вони виражені в термінах ефективної температури, яка дає змогу виключити з формул власний дипольний момент M_0, індивідуальний для кожного кристала. Період модуляції несумірної фази в моделі $Sn_2P_2Se_6$ становить 3–4 комірки вздовж оси c.

До недоліків моделі слід віднести розбіжність періоду модульованої структури, яка спостерігається в числовому екперименті, з періодом реальної несумірної фази в $Sn_2P_2Se_6$ (12–14 комірок [1]). Це вказує на приблизний характер потенціялу, що використовувався в розрахунках, а також на можливу неповну адекватність моделі реальному сеґнетоелектрику [3].

Ми розглянули просту модель сеґнетоелектриків $Sn_2P_2S(Se)_6$, яка тим не менше показує задовільну узгодженість з результатами реального експерименту. Ця модель може ускладнюватися в різних напрямках, що наближують її до реальної кристалічної системи: можна врахувати відмінність кута β від 90°, увести неоднакові дипольні моменти чотирьох атомів Sn.

Зокрема, була розглянута модель з двома парами нееквівалентних диполів, яка відображає той факт, що дві пари нееквівалентних атомів Sn у сеґнетоелектричній фазі зміщуються неоднаково. Знайдено, що є таке співвідношення дипольних моментів цих пар, нижче від якого модульована фаза змінює вектор модуляції — від модуляції вздовж оси c до модуляції вздовж оси b. Причому в вузькому проміжку співвідношення $M_{2,3}/M_{0,1}$ можна спостерігати додатковий фазовий перехід між модульованими фазами з різними напрямками модуляції. Наприклад, при $M_{2,3}/M_{0,1} = 0.88$ у чисто дипольній моделі $Sn_2P_2Se_6$ відбуваються такі фазові перетворення: при $T_c^* \sim 4.7$ перехід від сеґнетофази до c-модульованої фази; при $T_{m^*} \sim 5.8$ перехід від c-модульованої до b-модульованої фази; і при $T_i^* \sim 7.1$ — від b-модульованої до парафази. Проміжок, у якому реалізуються обидві фази з різною модуляцією, дуже вузький; у наведеному прикладі він обмежений значеннями $M_{2,3}/M_{0,1}$ від 0.875 до 0.89. При значеннях $M_{2,3}/M_{0,1} < 0.875$ модульована фаза знову стає суцільною, але з модуляцією вздовж оси b. Період модуляції несумірної фази в обох випадках становить $4c$ і $4b$ відповідно. Подібну картину спостерігаємо й у чисто дипольній моделі $Sn_2P_2S_6$ в околі $M_{2,3}/M_{0,1} \sim 0.795$.

Слід зазначити, що на теоретичну можливість існування модульованої вздовж оси b несумірної фази вказано в роботі [2], де в рамках моделі жорстких йонів пояснюємо фазові діяграми сеґнетоелектриків $Sn_2P_2S(Se)_6$. Експериментально b-модульовану фазу ще не спостерігали.

На закінчення зазначимо основний результат нашої роботи: показано, що особливості фазових діяграм сеґнетоелектриків $Sn_2P_2S(Se)_6$ можуть бути пояснені з позицій ізинґівської моделі з дипольною далекодією і врахуванням короткосяжної взаємодії між найближчими атомами Sn. У подальшому плануємо дослідити температурні залежності поляризації, енерґії і теплоємности, вплив зовнішніх факторів на фазові діяграми цих кристалів.

[1] Ю. М. Высочанский, В. Ю. Сливка, *Сегнетоелектрики семейства* $Sn_2P_2S_6$. *Свойства в окрестности точки Лифшица* (Львів, 1994).

[2] В. М. Ризак, Ю. М. Высочанский, А. А. Грабар, В. Ю. Сливка, Физ. тверд. тела, **31**, 154 (1989).

[3] И. А. Фаворский, *Исследование фазовых переходов в магнитных и сегнетоэлектрических решеточных системах методами вычислительной физики* (Ленинград, 1989).

[4] Э. Парселл, *Электричество и магнетизм* (Наука, Москва, 1971).

[5] R. Kretschmer, K. Binder, Z. Physik B **34**, 377 (1979).

INVESTIGATIONS OF THE PHASE TRANSITIONS IN A DIPOLE MODEL OF THE $Sn_2P_2S_6$ AND $Sn_2P_2Se_6$ FERROELECTRICS BY MONTE CARLO METHOD

A. Drobnich, Yu. Vysochanskii

Institute of Solid State Physics and Chemistry, Uzhgorod State University

Pidhirna str., 46, 294000, Uzhgorod, Ukraine

A dipole Ising model of the $Sn_2P_2S(Se)_6$ ferroelectrics has been developed on the basis of the structural data of these crystals in both ferroelectric and paraelectric phases. The basis of this model is as follows: a dipole which is parallel to the crystalographic axis $\boldsymbol{a}$ and located in the Sn position in the paraelectric phase, corresponds to each of the four atoms of the active Sn-sublattice. To consider the dipole long-range interaction around the dipole an area of simple form is singled out. Within this area the interaction between the dipoles is calculated precisely. The interaction with the other dipoles is considered by introducing a local field. For better accordance with the real experiment an amendment on the short-range interaction with two nearest neighbours has been introduced. As a result of the calculations made by Monte Carlo method it has been found that when a certain short-range interaction coefficient in $Sn_2P_2S_6$ is selected the intermediate modulated phase disappears. In this case the temperatures of the phase transitions are as follows: for $Sn_2P_2S_6$ model $T_0^* \sim 10.5$; for $Sn_2P_2Se_6$ model $T_c^* \sim 8.5$, $\mathrm{T}_i^* \sim 9.5$ (in the effective temperatures). These data are in satisfactory agreement with the results of the real experiment. Taking into consideration the fact that the two pairs of dipoles are not identical, the change in their moments ratio has been found to cause a reorientation of the modulation vector of the incommensurate phase from its position in a symmetry plane along the axis $\boldsymbol{c}$ to the orthogonal position along the axis $\boldsymbol{b}$.