

УДК 536.7:548

## ИССЛЕДОВАНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

### PbSc<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub> и PbSc<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub>

© 2007 г. Н. Г. Замкова, С. Н. Софронова, В. И. Зиненко

Институт физики им. Л.В. Кузенского СО РАН, Красноярск

E-mail: ssn@iph.krasn.ru

Методом Монте-Карло исследованы сегнетоэлектрические фазовые переходы и термодинамические свойства неупорядоченных твердых растворов PbSc<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub> и PbSc<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub>. Параметры эффективного гамильтониана вычислены в рамках обобщенной модели Гордона–Кима. Полученные значения температур фазовых переходов, спонтанной поляризации находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными.

Твердые растворы AB<sub>x</sub>B<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> окислов со структурой перовскита уже в течение многих десятилетий привлекает внимание исследователей. Эти вещества представляют интерес как с прикладной, так и с фундаментальной точек зрения вследствие их необычных электромеханических свойств [1]. Среди многочисленных твердых растворов AB<sub>x</sub>B<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> важный класс составляют гетеровалентные сплавы, т.е. растворы с элементами B' и B'', принадлежащим разным столбцам периодической системы. Наблюдаемые физические свойства твердых растворов AB<sub>x</sub>B<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>, в частности сегнетоэлектрический фазовый переход и связанные с ним аномалии электромеханических свойств существенным образом зависят от степени B-катионного упорядочения [1, 2].

В данной работе исследуются сегнетоэлектрические фазовые переходы в полностью неупорядоченных твердых растворах PbSc<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub> и PbSc<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub>. Твердые растворы PbSc<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub> и PbSc<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub> при высоких температурах имеют структуру перовскита, а при низких температурах – ромбоэдрическую структуру [3]. Ранее нами была исследована динамика решетки этих соединений в кубической фазе [4]. В табл. 1 показаны рассчитанные параметры решетки, диэлектрические про-

ницаемости и эффективные заряды Борна для рассматриваемых соединений.

Для определения температуры сегнетоэлектрических фазовых переходов и описания термодинамических свойств в районе фазового перехода неупорядоченных твердых растворов PbSc<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub> и PbSc<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub> использован эффективный гамильтониан, предложенный в [5, 6]. Сегнетоэлектрические фазовые переходы типа смещения связаны с движением ионов по собственному вектору “мягкой” сегнетоэлектрической моды решеточных колебаний, поэтому для удовлетворительного описания фазового перехода достаточно одной “локальной моды”, определяемой этими смещениями:

$$S^\alpha = u \sum_i \xi_{i\alpha}, \quad (1)$$

где  $\alpha = x, y, z$ ;  $u$  – амплитуда “локальной моды”;  $\xi_{i\alpha}$  – собственный вектор моды колебаний решетки (см. табл. 2).

Для исследования сегнетоэлектрического фазового перехода в каждый узел простой кубической ячейки помещается трехкомпонентная “локальная мода” (1). Эффективный гамильтониан в этом случае записывается следующим образом [5]:

**Таблица 1.** Параметры решетки (а.е.), диэлектрическая проницаемость, эффективные заряды Борна кристаллов PbSc<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub> (PSN) и PbSc<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub> (PST)

Соединение	A <sub>0</sub>	ε <sub>∞</sub>	Z <sub>эф, Pb</sub>	Z <sub>эф, B</sub>	Z <sub>эф, O1</sub>	Z <sub>эф, O3</sub>
PSN	7.45	3.49	2.72	5.15	-4.10	-1.89
PST	7.62	3.31	2.65	3.94	-2.31	-2.14

**Таблица 2.** Собственные векторы сегнетоэлектрической моды колебаний и ее эффективный заряд (а.е.)

Соединение	ξ <sub>Pb</sub>	ξ <sub>(B)</sub>	ξ <sub>O1</sub>	ξ <sub>O3</sub>	Z*
PSN	0.77	0.21	-0.15	-0.41	5.35
PST	0.79	0.07	0.01	-0.44	4.20

**Таблица 3.** Выражения энергий через константы взаимодействий  $\{J\}$  и вычисленные значения энергий (а.е.) диполь-дипольных и короткодействующих взаимодействий

№	Константы взаимодействия	PbSc <sub>1/2</sub> Nb <sub>1/2</sub> O <sub>3</sub>		PbSc <sub>1/2</sub> Ta <sub>1/2</sub> O <sub>3</sub>	
		$E^{short}$	$E^{dip}$	$E^{short}$	$E^{dip}$
1	$2j_1 + j_2 + 4j_3 + 2j_4 + 4j_6$	-0.0031406	-0.027210	-0.000303	-0.004195
2	$2j_1 - j_2 - 4j_3 + 2j_4 - 4j_6$	0.0188037	0.062928	0.003996	0.009702
3	$j_2 - 2j_4 - 4j_6$	0.0001699	-0.031464	0.000713	-0.004851
4	$-j_2 - 2j_4 + 4j_6$	0.0095878	0.017388	0.002930	0.002680
5	$-2j_1 + j_2 - 4j_3 + 2j_4 + 4j_6$	0.0003145	-0.034776	0.000465	-0.005361
6	$-2j_1 - j_2 + 4j_3 + 2j_4 - 4j_6$	0.0074552	0.0	0.002248	0.0
7	$j_1 - 2j_5 - 4j_7$	0.0075199	0.019047	0.001654	0.000380
8	$-j_1 - 2j_5 + 4j_7$	0.0009676	-0.003021	0.000614	-0.000465

**Таблица 4.** Параметры эффективного гамильтониана для твердых растворов PbSc<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub> и PbSc<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub>

PbSc <sub>1/2</sub> Nb <sub>1/2</sub> O <sub>3</sub>		PbSc <sub>1/2</sub> Ta <sub>1/2</sub> O <sub>3</sub>	
без выделения ДД-взаимодействий	с выделением ДД-взаимодействий	без выделения ДД-взаимодействий	с выделением ДД-взаимодействий
Одноузельные константы взаимодействий (а.е.)			
$A = 0.01491$	$A = 0.02436$	$A = 0.01902$	$A = 0.02484$
$B = 0.01376$	$B = 0.01376$	$B = 0.01811$	$B = 0.01811$
$C = 0.01819$	$C = 0.01819$	$C = 0.01210$	$C = 0.01210$
Межузельные константы взаимодействия (а.е.)			
$J_1 = 0.00274$	$J_1 = -0.02171$	$J_1 = 0.00136$	$J_1 = -0.01373$
$J_2 = -0.01664$	$J_2 = 0.06069$	$J_2 = -0.01460$	$J_2 = 0.03306$
$J_3 = -0.00257$	$J_3 = 0.00704$	$J_3 = -0.00175$	$J_3 = 0.00418$
$J_4 = 0.00068$	$J_4 = -0.00437$	$J_4 = -0.00061$	$J_4 = -0.00373$
$J_5 = -0.00217$	$J_5 = 0.00976$	$J_5 = -0.00154$	$J_5 = 0.00677$
$J_6 = -0.00089$	$J_6 = 0.00147$	$J_6 = -0.00057$	$J_6 = 0.00088$
$J_7 = -0.00159$	$J_7 = 0.00073$	$J_7 = -0.00110$	$J_7 = -0.00001$

$$E^{tot} = E^{anhar}(\{S_i\}) + E^{short}(\{S_i\}, \{S_j\}) + E^{dip}(\{S_i\}, \{S_j\}). \quad (2)$$

Первое слагаемое в эффективном гамильтониане (2) представляет энергию изолированных “локальных” мод:

$$E^{anhar}(\{S\}) = \sum_i (AS_i^2 + BS_i^4 + C(S_i^{x2}S_i^{y2} + S_i^{x2}S_i^{z2} + S_i^{y2}S_i^{z2})), \quad (3)$$

$A, B$  и  $C$  – одноузельные константы взаимодействий.

Второе слагаемое – энергия взаимодействия между “локальными” модами:

$$E^{short}(\{S_i\}, \{S_j\}) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_{\alpha\beta} J_{ij, \alpha\beta} S_i^\alpha S_j^\beta, \quad (4)$$

$J_{ij, \alpha\beta}$  – константы межузельных взаимодействий. Поскольку в данном случае симметрия кристаллов кубическая и учтены взаимодействия с первыми, вторыми и третьими соседями, имеется только семь независимых констант [5, 6]:  $j_1$  и  $j_2$  описывают взаимодействия с первыми соседями,  $j_3, j_4, j_5$  – со вторыми,  $j_6, j_7$  – с третьими.

Последнее слагаемое в эффективном гамильтониане (2) представляет дальнедействующее диполь-дипольное (ДД) взаимодействие между “локальными” модами

$$E^{dip}(\{S_i\}, \{S_j\}) = \frac{3(Z^*)^2}{\epsilon_\infty + 2} \sum_{ij, \alpha\beta} Q_{ij}^{\alpha\beta} S_i^\alpha S_j^\beta, \quad (5)$$

где  $Z^* = \sum_{\alpha k} Z_{\alpha\phi}^{\alpha k} \xi_{k\alpha}$  – модовый заряд (табл. 2),  $Z_{\alpha\phi}^k$  – тензор эффективного заряда Борна  $k$ -того иона,  $\epsilon_\infty$  –

**Таблица 5.** Температуры сегнетоэлектрических фазовых переходов твердых растворов  $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$  и  $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ 

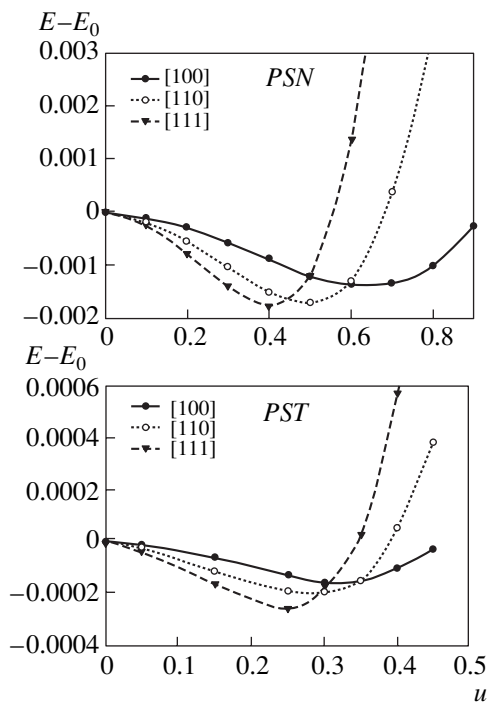
Кристалл	Температура фазового перехода, К			Спонтанная поляризация, Кл · м <sup>-2</sup>	
	с выделением ДД-взаимодействий	без выделения ДД-взаимодействий	эксперимент	расчет	эксперимент
$\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$	670	620	~350–370 [3]	0.27	0.25 [10]
$\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$	250	220	~250–280 [3]	0.13	

диэлектрическая проницаемость (см. табл. 1),  $Q_{ij}^{\alpha\beta}$  – структурные константы, зависящие от геометрии решетки и рассчитанные методом Эвальда. Здесь следует заметить, что мы используем иное, чем в [5, 6], выражение для энергии ДД-взаимодействий. Как было показано в работе Квятковского [7], выражение для дипольной энергии, используемое в [5, 6], приводит к существенному занижению (в  $\epsilon_{\infty} + 2)/3\epsilon_{\infty}$  раз) ДД-вклада.

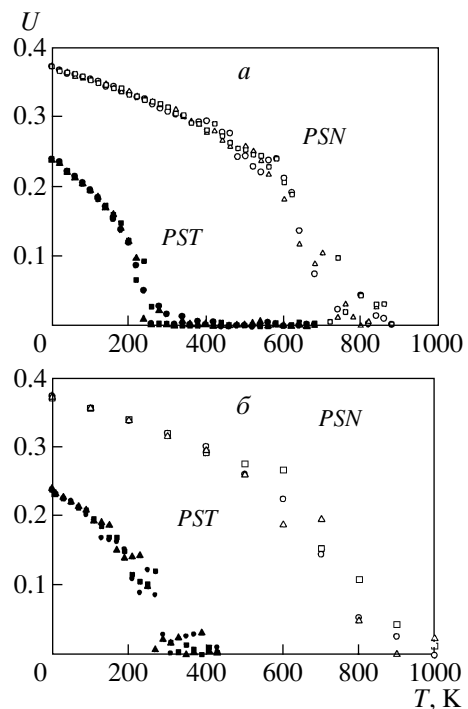
Параметры эффективного гамильтониана определены из расчета энергий различных искаженных структур в рамках обобщенной модели Гордона–Кима для ионного кристалла с учетом деформируемости, дипольных и квадрупольных искажений электронной плотности ионов [8]. При расчете

энергий использовали приближение виртуального кристалла [4]. Расчеты проводили на экспериментальном параметре решетки, который примерно одинаков для обоих твердых растворов и равен 7.70 а.е. [3]. Одноузельные константы  $A, B, C$  вычисляли методом наименьших квадратов из зависимостей полной энергии кристалла от амплитуды  $u$  и трехкомпонентного вектора  $S$  (рис. 1).

В обоих твердых растворах наиболее выгодной оказывается структура со смещениями ионов в направлении [111]. Такие смещения приводят к ромбоэдрическому искажению решетки, что соответствует экспериментальной ситуации [3].



**Рис. 1.** Зависимости энергий (а.е.) от амплитуды “локальной” моды в различных направлениях;  $E_0$  – энергия кубической структуры.



**Рис. 2.** Температурные зависимости параметра порядка для твердых растворов  $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  (белые символы) и  $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$  (черные символы):  $a$  – без выделения ДД-взаимодействий;  $b$  – с выделением ДД-взаимодействий. Разные символы соответствуют трем компонентам вектора “локальной” моды  $S$ .

Для определения межузельных констант взаимодействий  $\{J_i\}$  использованы энергии семи различных упорядоченных структур, приведенных в [5]. Для разделения констант  $j_5$  и  $j_7$  нами была добавлена еще одна структура, которая получена путем удвоения элементарной ячейки структуры 7 в [5]. В табл. 3 приведены выражения для короткодействующей части энергии упорядоченных структур (колонка 2) и их численные значения, а также величины дипольных энергий.

Для того чтобы определить, как влияют дальнедействующие ДД-взаимодействия на температуру сегнетоэлектрического фазового перехода, мы вычислили два набора констант взаимодействия: без явного выделения дальнедействующих ДД-взаимодействий и с выделением. Оба набора констант приведены в табл. 4.

Температурное поведение системы и температуры сегнетоэлектрических фазовых переходов определяли методом Монте-Карло. Мы использовали обычный алгоритм Метрополиса [9] для простой кубической решетки  $10 \times 10 \times 10$  с периодическими граничными условиями. Первые 80000 шагов для каждой температуры отбрасывались и не участвовали в усреднении. Средние значения энергии, параметров порядка и теплоемкости вычисляли в два этапа. После каждых 50 шагов вычисляли групповые средние, а затем проводили усреднение по 200 группам. Температуру фазового перехода определяли из температурных зависимостей энергии и параметра порядка. В качестве начальных температур брали как высокие (1000 К), так и низкие (50 К) температуры. При понижении температуры происходит разупорядочение всех трех компонент “локальной” моды. На рис. 2 приведены

температурные зависимости параметра порядка, а в табл. 5 – вычисленные температуры сегнетоэлектрических фазовых переходов в неупорядоченных твердых растворах  $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$  и  $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ . Как видно из табл. 5 и рис. 2, вычисленные температуры сегнетоэлектрических фазовых переходов с выделением и без выделения дальнедействующих ДД-взаимодействий практически не различаются и качественно согласуются с экспериментальными данными [3].

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия отечественной науке, РФФИ, грант № 06-02-16091, и гранта Президента РФ МК-4140.2006.2.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cross L.E. // *Ferroelectrics*. 1987. V. 76. P. 241.
2. Srenger C.G.F., Burggraaf A.J. // *Phys. Status Solidi (a)*. 1980. V. 61. P. 275.
3. Malibert C. et al. // *J. Phys. Condens. Matter*. 1997. V. 9. P. 7485.
4. Zinenko V.I., Sofronova S.N. // *Phys. Status. Solidi (c)*. 2004. V. 1(11). P. 3047.
5. Zhong W., Vanderbilt D., Rabe K.M. // *Phys. Rev. B*. 1995. V. 52(9). P. 6301.
6. Waghmare U.V., Rabe K.M. // *Phys. Rev. B*. 1997. V. 55(10). P. 6161.
7. Квятковский О.Е. // *Кристаллография*. 2004. Т. 49(1). С. 8.
8. Zamkova N.G., Zinenko V.I., Ivanov O.V. et al. // *Ferroelectrics*. 2003. V. 283. P. 49.
9. Metropolis N. et al. // *Chem. Phys.* 1953. V. 21(60). P. 1087.
10. Chu F., Reaney I.M., Setter N. // *J. Appl. Phys.* 1995. V. 77. P. 1671.