

# Формирование сегнетоэлектрических фазовых состояний в $\text{KNbO}_3$ и других ниобатах со структурой перовскита

© М.П. Ивлиев, С.И. Раевская, И.П. Раевский, В.А. Шуваева, И.В. Пирог

Научно-исследовательский институт физики Ростовского государственного университета,  
344090 Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: rip@ip.rsu.ru

(Поступила в Редакцию 9 марта 2006 г.

В окончательной редакции 28 августа 2006 г.)

Путем экстраполяции из кубической фазы температурной зависимости обратной диэлектрической проницаемости впервые определена температура Кюри–Вейсса  $T_{\text{CW}}$  для  $\text{NaNbO}_3$  и  $\text{AgNbO}_3$ . Установлено, что в перовскитах  $\text{ANbO}_3$  ( $A = \text{Na}, \text{Ag}, \text{K}$ ) значения  $T_{\text{CW}}$  практически одинаковы, т.е. кубические фазы всех этих соединений примерно в равной степени потенциально неустойчивы относительно появления поляризации. Из анализа EXAFS-спектров кубических фаз  $\text{NaNbO}_3$  и  $\text{KNbO}_3$  получено, что рельефы потенциальной энергии катиона Nb в обоих соединениях похожи и имеют восемь минимумов, смещенных из центра кислородного октаэдра вдоль направлений типа [111] на 0.16 и 0.19 Å соответственно. На основе этих фактов сделан вывод о том, что неустойчивость по отношению к появлению поляризации в  $\text{ANbO}_3$  обусловлена стремлением катионов Nb упорядочиться соответствующим образом по восьми минимумам, а фазовые переходы, порождаемые этой неустойчивостью, относятся к переходам типа порядок–беспорядок. Предложена и исследована статистическая модель, с помощью которой можно описать любую последовательность сегнетоэлектрических фазовых переходов, наблюдаемых в  $\text{KNbO}_3$ , а также в  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ .

Экспериментальная часть работы выполнена при частичной поддержке РФФИ (гранты № 05-03-32214а и 05-02-90568\_ННС\_а).

PACS: 77.80.Bh, 77.84.Dy

## 1. Введение

Известно, что стабильность той или иной структуры относительно изменения внешних условий определяется степенью соответствия кристаллохимических параметров компонентов соединения в самой структуре. Для ионных кристаллов, которые тяготеют к плотной упаковке, это в первую очередь соответствие размеров частиц [1–3]. Обычно такую степень соответствия в перовскитах  $\text{ABO}_3$  характеризуют величиной фактора толерантности  $t = (r_A + r_O) / (\sqrt{2}(r_B + r_O))$ , где  $r_A$ ,  $r_B$ ,  $r_O$  — радиусы ионов A, B, O соответственно [1]. Согласно сложившимся представлениям, существует связь между величиной  $t$  и характером структурной неустойчивости [2,3]. В частности, при  $t > 1$  связи B–O растянуты и в кристаллах наблюдаются сегнетоэлектрические (СЭ) фазовые переходы (ФП). При  $t < 1$  связи B–O сжаты и в основном наблюдаются антисегнетоэлектрические (АСЭ) и ротационные ФП. Эта закономерность ярко проявляется в ряду титанатов  $\text{ATiO}_3$ , где  $A = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ .  $\text{BaTiO}_3$  ( $t > 1$ ) является сегнетоэлектриком,  $\text{SrTiO}_3$  ( $t \sim 1$ ) испытывает низкотемпературный ротационный ФП при 110 К, но его диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon$  возрастает при понижении температуры, следуя закону Кюри–Вейсса [4]; температура Кюри–Вейсса  $T_{\text{CW}}$  (температура потери устойчивости системы относительно появления поляризации) составляет  $\sim 40$  К.  $\text{CaTiO}_3$  ( $t \sim 0.87 < 1$ ) испытывает несколько высокотемпературных ротационных ФП, его

$T_{\text{CW}} < 0$  К. В твердых растворах титанатов характер изменения свойств также коррелирует с величиной  $t$ . В частности, в системе  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  температура ФП из кубической в сегнетоэлектрическую фазу  $T_C$  приблизительно линейно уменьшается с ростом  $x$  от  $T_C(x=0) \sim 395$  К до  $T_C(x=0.95) \sim 50$  К [5,6].

Однако в ниобатах  $\text{ANbO}_3$  эти закономерности не выполняются. Так, в твердых растворах  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$  [7,8] высокотемпературные СЭ-упорядочения наблюдаются уже при  $x > \sim 0.03–0.05$ , хотя величина  $t$  этих составов близка к  $t$   $\text{NaNbO}_3$  (NN) и значительно меньше единицы. Более того, если отвлечься от наличия ротационных искажений, характер СЭ-упорядочений в составах с малым  $x$  соответствует чистому  $\text{KNbO}_3$  (KN): при охлаждении сначала конденсируется одна компонента поляризации ( $p_1, p_2 = p_3 = 0$ ), затем две ( $p_1 = p_2, p_3 = 0$ ) и далее три ( $p_1 = p_2 = p_3$ ). Таким образом, в ниобатах в отличие от титанатов наблюдается определенная преемственность в характере СЭ-упорядочений независимо от величины  $t$ .

Обращает на себя внимание также тот факт, что ФП при  $T \sim 350^\circ\text{C}$  в NN и  $\text{AgNbO}_3$  сопровождается значительными аномалиями  $\varepsilon(T)$  [4,7,9,10]. Такое поведение диэлектрической проницаемости совершенно нетипично, поскольку имеет место ФП между двумя центросимметричными фазами. Наличие значительной аномалии  $\varepsilon(T)$  стимулировало многочисленные попытки определения  $T_{\text{CW}}$  для NN и  $\text{AgNbO}_3$  путем экстраполяции линейных участков зависимости  $\varepsilon^{-1}(T)$ , наблюдаемых

в ближайших к максимуму  $\varepsilon(T)$  диссимметричных фазах [9–13]. Но оказалось, что полученные таким образом значения  $T_{CW}$  очень сильно различаются. Так, для NN в литературе приведены значения  $T_{CW}$  от  $-160$  [10] до  $200^\circ\text{C}$  [7]. Из детального анализа экспериментальных данных по зависимостям  $\varepsilon(T)$   $\text{AgNbO}_3$  [9,14] видно, что и для него имеет место аналогичная ситуация. Как было показано в [8,11], упомянутый разброс значений  $T_{CW}$ , полученных экстраполяцией зависимости  $\varepsilon^{-1}(T)$  из диссимметричных фаз, обусловлен спецификой взаимодействия поляризации с различными параметрами порядка (ПП), характеризующими эти фазы. Фазой, в которой отсутствует конденсат каких-либо ПП, является кубическая фаза. Кроме того, она же является единственной общей для всех  $\text{ANbO}_3$  фазой. Поэтому для корректного сопоставления температур появления неустойчивости по поляризации ( $T_{CW}$ ) различных соединений этого ряда необходимо определять  $T_{CW}$  посредством экстраполяции зависимости  $\varepsilon^{-1}(T)$ , измеренной в кубической фазе. Далее величину  $T_{CW}$ , определенную таким образом, будем обозначать как  $T_{CWC}$ . К сожалению, вследствие сложности измерения  $\varepsilon(T)$  при высоких температурах (переходы в кубическую фазу в KN,  $\text{AgNbO}_3$  и NN происходят при  $\sim 430$ ,  $\sim 580$ ,  $\sim 630^\circ\text{C}$  соответственно) достоверные данные, позволяющие провести такую экстраполяцию, для NN и  $\text{AgNbO}_3$  в литературе отсутствуют.

Настоящая работа восполняет этот пробел; в ней измерены зависимости  $\varepsilon(T)$  перовскитов  $\text{ANbO}_3$  и некоторых твердых растворов на их основе в широком интервале температур и экстраполяцией зависимостей  $\varepsilon^{-1}(T)$  из кубической фазы определены значения  $T_{CWC}$ . Полученные результаты показывают, что между семействами ниобатов и титанатов действительно имеется существенное различие в зависимости  $T_{CWC}$  от величины фактора толерантности  $t$ . Это может быть обусловлено либо тем, что катион А по-разному влияет на параметры, характеризующие взаимодействия частиц при одинаковых механизмах формирования неустойчивости по поляризации, либо различием самих механизмов. При этом основной задачей становится определение таких механизмов. Важную информацию по этому вопросу можно получить, исследовав рельеф потенциальной энергии (РПЭ) — локальную структуру — катиона Nb внутри кислородного октаэдра. В данной работе методом EXAFS-спектроскопии анализируется РПЭ катиона Nb в перовскитах NN и KN. Сопоставление изменений РПЭ катиона Nb и  $T_{CWC}$  при изменении величины  $t$  позволило установить, что основную роль в формировании неустойчивости относительно появления поляризации в соединениях  $\text{ANbO}_3$  играет наличие у катиона Nb многомимимумного РПЭ. Опираясь на этот факт, мы предложили статистическую модель, позволяющую дать теоретическую интерпретацию особенностей термодинамического поведения KN, а также  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ .

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

2.1. Исследование диэлектрических свойств. Объектами исследования являлись керамические образцы NN,  $\text{AgNbO}_3$  и  $(\text{Na},\text{K})\text{NbO}_3$ , а также монокристаллы KN. Керамические образцы плотностью более 95% от теоретической получены методом твердофазного синтеза из соответствующих оксидов и карбонатов с последующим горячим прессованием [7]. Рентгенофазовый анализ показал, что все исследовавшиеся составы являются однофазными и имеют структуру типа перовскита. После шлифовки на образцы в виде дисков диаметром 8–10 mm и толщиной 0.8–1 mm методом вжигания пасты наносились серебряные электроды. Монокристаллы  $\text{KNbO}_3$  выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве с использованием в качестве растворителя  $\text{K}_2\text{O}$  [15]. В качестве электродов при измерениях кристаллов использовался аквадаг.

Диэлектрические измерения проводились с помощью  $R, L, C$ -измерителя E7-12 на частоте 1 MHz в ходе непрерывного нагревания со скоростью 2–4 K/min.

На рис. 1 показаны зависимости  $\varepsilon(T)$  и  $\varepsilon^{-1}(T)$  исследовавшихся образцов  $\text{ANbO}_3$ . Из этого рисунка

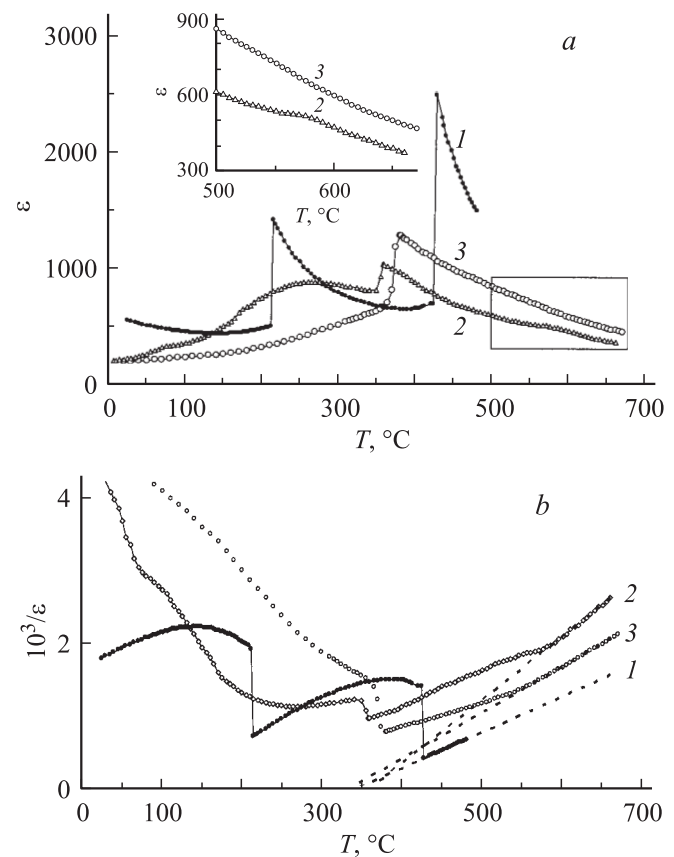
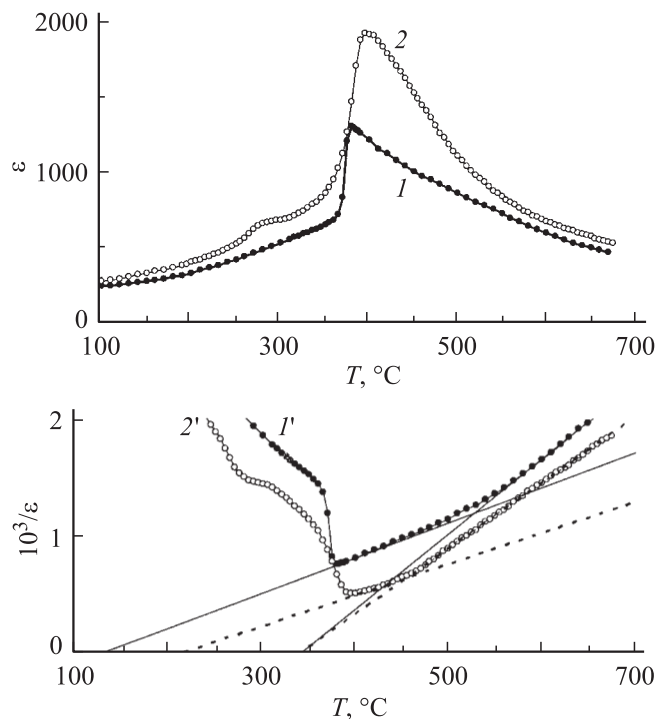


Рис. 1. Зависимости  $\varepsilon(T)$  (a) и  $\varepsilon^{-1}(T)$  (b) кристаллов  $\text{KNbO}_3$  (1) и керамических образцов  $\text{AgNbO}_3$  (2) и  $\text{NaNbO}_3$  (3).



**Рис. 2.** Температурные зависимости  $\varepsilon$  (1, 2) и  $\varepsilon^{-1}$  (1', 2') керамических образцов  $\text{NaNbO}_3$  (1, 1') и  $\text{Na}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{NbO}_3$  (2, 2').

видно, что значения  $T_{\text{CW}}$ , полученные экстраполяцией зависимостей  $\varepsilon^{-1}(T)$  из кубической фазы, практически совпадают для всех трех ниобатов. Это означает, что кристаллические решетки всех рассматриваемых соединений потенциально неустойчивы относительно появления поляризации практически в равной степени, а аномалии  $\varepsilon(T)$  в области  $350^\circ\text{C}$ , сопровождающие ФП между centrosymmetric фазами в NN и  $\text{AgNbO}_3$ , являются следствием этой неустойчивости. Это можно утверждать, проследив, как меняется их зависимость  $\varepsilon(T)$  при понижении температуры от  $\sim 650$  до  $\sim 350^\circ\text{C}$ .

Рис. 2 иллюстрирует большой разброс значений  $T_{\text{CW}}$ , возникающий в том случае, если экстраполяцию линейных участков зависимости  $\varepsilon^{-1}(T)$  проводить из ближайших к максимуму  $\varepsilon(T)$  диссимметричных фаз, как это было принято до сих пор. Разброс настолько велик, что необходимо обозначить фазы, из которых проводилась экстраполяция. (Как указывалось ранее,  $T_{\text{CW}}$ , полученная экстраполяцией из кубической фазы, обозначается как  $T_{\text{CWC}}$ ). Согласно [18], разность значений  $T_{\text{CW}}$ , полученных экстраполяцией из кубической и диссимметричной фаз, позволяет оценить влияние параметров порядка, характеризующих диссимметричную фазу, на устойчивость этой фазы относительно появления поляризации. В случае NN и  $\text{AgNbO}_3$  наличие ротационных искажений делает кристалл более „жестким“ относительно появления поляризации.

Отметим, что в литературе имеется несколько работ, в которых измерялась  $\varepsilon(T)$  NN и  $\text{AgNbO}_3$  в кубической фазе [9, 11–13]. Однако в этих работах измерения прово-

дились либо в узком интервале температур в кубической фазе, либо с большим шагом по температуре, что делает невозможным достоверное определение  $T_{\text{CWC}}$ . Тем не менее наш анализ показал, что даже эти данные свидетельствуют о том, что в NN значения  $T_{\text{CWC}}$  близки к  $\sim 350^\circ\text{C}$  — температуре  $T_m$  максимума  $\varepsilon(T)$  — и значительно выше приведенных в литературе значений  $T_{\text{CW}}$ . В [13] тот факт, что  $T_{\text{CWC}}$  оказывается больше, чем  $T_m$ , по аналогии с сегнетоэлектриками-релаксорами (где также  $T_{\text{CW}} > T_m$ ) интерпретировался как свидетельство того, что в NN ФП, соответствующий максимуму  $\varepsilon(T)$ , является размытым. Однако данные структурных, оптических и диэлектрических исследований указывают на то, что в NN в отличие от релаксоров имеет место ряд близко расположенных неразмытых ФП. Поскольку большинству из них соответствуют изменения наклона зависимости  $\varepsilon^{-1}(T)$ , измеренная в широком интервале температур (особенно при большом расстоянии между измерительными точками) зависимость  $\varepsilon^{-1}(T)$  действительно напоминает наблюдаемую в релаксорах. Однако отсутствие в NN частотной дисперсии  $\varepsilon$  ниже  $T_m$  [13, 16] делает аналогию с релаксорами неправомерной.

Зависимость  $\varepsilon(T)$   $\text{AgNbO}_3$  в кубической фазе исследована еще менее полно, чем для NN. Так, в работе [14] не удалось провести измерения  $\varepsilon(T)$  керамики  $\text{AgNbO}_3$  выше  $\sim 550^\circ\text{C}$  вследствие увеличения проводимости, что авторы связывали с присутствием в их образцах металлического серебра. Вместе с тем еще в первой работе, посвященной исследованию  $\text{AgNbO}_3$  [9], были получены образцы хорошего качества и удалось провести измерения  $\varepsilon(T)$  от комнатной температуры до  $\sim 650^\circ\text{C}$ . На экспериментальной зависимости  $\varepsilon^{-1}(T)$ , полученной в [9], четко видно несколько перегибов, соответствующих ротационным ФП. Но для определения  $T_{\text{CW}}$  в [9] по этим экспериментальным данным была построена усредненная линейная зависимость близкая к получаемой экстраполяцией из ближайших к максимуму высокотемпературных диссимметричных фаз.

Нам за счет использования горячего прессования удалось получить высокоплотную керамику  $\text{AgNbO}_3$  при сравнительно низкой температуре обжига и избежать появления заметных количеств металлического серебра.

Полученные результаты являются неожиданными и не согласуются с общепринятыми представлениями (базирующимися на свойствах титанатов) о сильной зависимости  $T_{\text{CW}}$  от параметров решетки и вида катиона А, поскольку значения  $T_{\text{CWC}}$  для всех трех соединений  $\text{ANbO}_3$  близки, а параметры решеток значительно различаются.

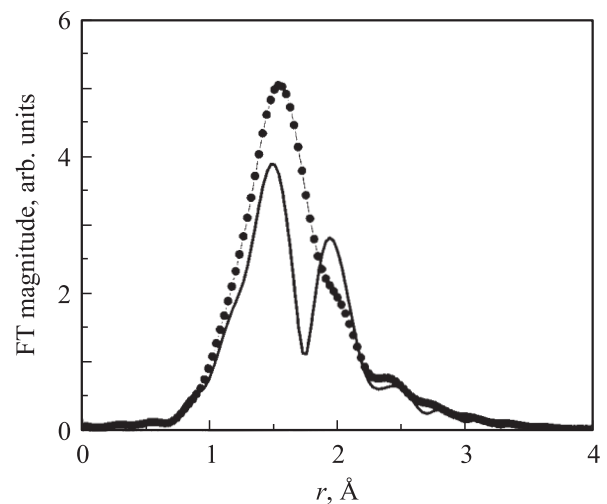
**2.2. Исследование рельефа потенциальной энергии  $\text{Nb}^{5+}$  в  $\text{KNbO}_3$  и  $\text{NaNbO}_3$ .** Некоторую информацию о механизме формирования неустойчивости можно получить, определив к какому типу („смещения“ либо „порядок–беспорядок“) относится ФП, порожденный этой неустойчивостью. Вопрос о характере ФП в KN и  $\text{BaTiO}_3$  активно обсуждается на протяжении нескольких десятилетий. Сначала считалось, что ФП в этих соединениях относятся к переходам типа смещения,

т.е. в точке ФП в СЭ-состоянии имеет место относительное смещение катионной и анионной подрешеток, приводящее к возникновению дипольного момента [4]. Однако ряд фактов [17] свидетельствовал о том, что в симметричной фазе этих соединений катионы  $B$  разупорядочены, а появление СЭ-состояния обусловлено их упорядочением по соответствующему набору минимумов, т.е. имеет место ФП типа порядок–беспорядок [18]. Результаты дальнейших многочисленных исследований поочередно подтверждали предпочтительность то одного, то другого типа ФП. При этом о локальной структуре кристалла (т.е. о РПЭ катиона  $B$  внутри кислородного октаэдра), которая фактически определяет тип ФП, можно было судить лишь на основе расчетов [19] или данных, косвенно связанных с этой структурой [20]. Возможность непосредственно исследовать локальную структуру, в частности надежно определять как величины, так и направления смещений катионов  $B$  из центров кислородных октаэдров, появилась относительно недавно в результате развития EXAFS-спектроскопии. Анализ предкраевой структуры спектров, а также EXAFS-спектров, полученных от монокристаллических образцов, позволил детально исследовать температурные зависимости смещений катионов  $B$  в KN, NN,  $\text{BaTiO}_3$  и ряде других перовскитов [21–26]. Согласно полученным результатам, в кубических фазах KN, NN,  $\text{BaTiO}_3$  катион  $B$  смещен из центра октаэдра. Этот факт служит надежным экспериментальным подтверждением наличия структурной разупорядоченности в кубической фазе этих кристаллов. Разупорядоченность такого рода обусловлена существованием нескольких положений равновесия для катиона  $B$ , смещенных из центра октаэдра и отвечающих минимумам его потенциальной энергии. Однако в настоящее время единого мнения относительно расположения минимумов даже для наиболее изученных перовскитов  $\text{BaTiO}_3$  и KN нет. Так, на основе данных рамановской и инфракрасной спектроскопии в [20] сделано заключение, что в симметричной фазе KN катион  $\text{Nb}^{5+}$  равномерно распределен по шести минимумам, смещенным из центра кислородного октаэдра в направлениях типа [001], т.е. реализуется шестиминимумная модель, первоначально предложенная Мэзоном и Матисом [18] для описания ФП в  $\text{BaTiO}_3$ . Позже на основе результатов анализа диффузного рассеяния рентгеновских лучей [17] было высказано предположение, что в KN катион  $\text{Nb}^{5+}$  разупорядочен по восьми минимумам, смещенным из центра октаэдра в направлениях типа [111]. В обоих случаях предполагалось, что появление СЭ-состояния обусловлено упорядочением катионов  $B$  по соответствующему набору из нескольких минимумов. При этом количество минимумов и их расположение, т.е. конкретная локальная структура, во многом определяют специфику формирования упорядоченных состояний.

Для определения расположения минимумов, в которых может находиться катион Nb в кубических фазах KN, NN, было проведено сопоставление эксперимен-

тальных  $K$ -XAFS-спектров и спектра поглощения, измеренного вблизи  $K$ -края Nb, с расчетами, проведенными на основе шести- и восьмиминимумных моделей. Экспериментальные EXAFS-спектры  $K$ -края Nb порошков NN и KN, полученных измельчением кристаллов, были измерены на станции BL-10В источника синхротронного излучения Фотон-фэктори (Цукуба, Япония) с использованием кристалла-монокроматора Si(111). Энергия электронного пучка и ток составляли 2.5 GeV и 300 mA соответственно. Измерения проводились в кубической фазе при температурах 460°C (KN) и 800°C (NN).

Выделение из экспериментальных спектров нормализованных EXAFS-функций  $\chi_{\text{ex}}(k)$  проводилось при помощи программы AUTOBK [23]. Фурье-преобразование  $k^3\chi_{\text{ex}}(k)$  выполнялось в интервале волновых чисел фотоэлектрона  $k = 3.3\text{--}13 \text{ \AA}^{-1}$ . Моделирование (нелинейная подгонка параметров) EXAFS-функций  $k^3\chi_{\text{ex}}(k)$  выполнялось с помощью программы FEFFIT [27] в интервалах  $r = 1\text{--}2.14 \text{ \AA}$  (KN) и  $1.1\text{--}2.05 \text{ \AA}$  (NN). Функции  $|f_j(k, \pi)|$  (амплитуда рассеяния назад),  $\varphi_j(k)$  (фаза рассеяния) и  $\lambda(k)$  (длина свободного пробега фотоэлектрона), необходимые для построения модельной EXAFS-функции  $\chi_{\text{mod}}(k)$ , рассчитывались с помощью программы FEFF7 [28]. Расчет выполнялся для пространственной группы  $Pm\bar{3}m$  с параметром решетки, равным  $4.025 \text{ \AA}$  для KN и  $3.95 \text{ \AA}$  для NN. При этом учитывалось возможное смещение атомов Nb вдоль направления (111), которое приводит к формированию двух координационных сфер, образованных атомами кислорода с координационными числами, равными 3. В процессе подгонки уточнялись межатомные расстояния Nb–O ( $R_j$ ), амплитуды относительных среднеквадратичных смещений  $\sigma_j^2$  и поправка к потенциалу ионизации  $E_0$  ( $\Delta E$ ). Сумма вероятностей переходов всех электронов атома в конечное состояние при поглощении фотоэлектрона ( $S_0^2$ ) была установлена равной 0.87.



**Рис. 3.** Модули Фурье-трансформанты модельных EXAFS-функций Nb  $K$ -спектров для восьмиминимумной (сплошная линия) и шестиминимумной (точки) моделей.



Результаты подгонки межатомных расстояний Nb–O ( $R_j$ ) и амплитуд относительных среднеквадратичных смещений  $\sigma_j^2$ , полученные на основе восьмиминимумной модели потенциала

Соединение	$R_1, \text{Å}$	$\sigma_1^2, \text{Å}^2$	$R_2, \text{Å}$	$\sigma_2^2, \text{Å}^2$
$\text{KNbO}_3$	$1.92 \pm 0.005$	$0.0064 \pm 0.0005$	$2.14 \pm 0.01$	$0.0093 \pm 0.0009$
$\text{NaNbO}_3$	$1.92 \pm 0.005$	$0.0059 \pm 0.0005$	$2.09 \pm 0.01$	$0.0072 \pm 0.0009$

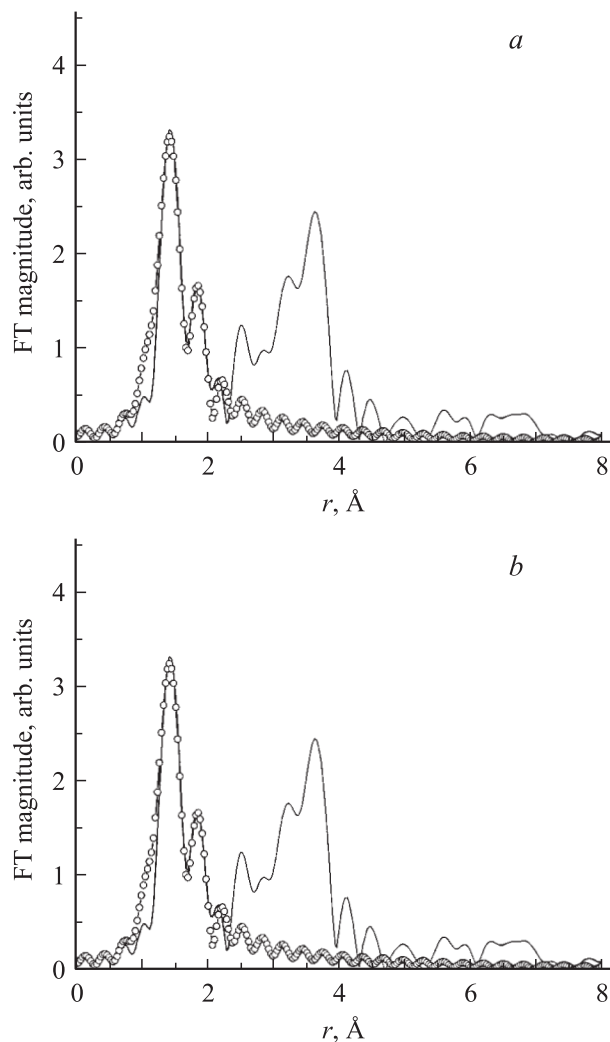
Функция невязки, характеризующая качество подгонки, в обоих случаях не превышала 2%.

Чувствительность XAFS-метода при определении направлений смещений атомов Nb может быть продемонстрирована путем сопоставления Фурье-трансформант (ФТ) Nb K-XAFS-спектров, рассчитанных на основе шести- и восьмиминимумных моделей (рис. 3). Очевидные различия кривых дают четкий критерий для выбора адекватной модели на основе

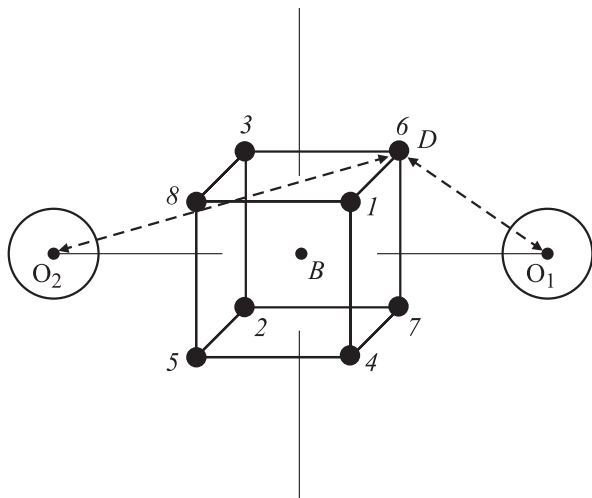
сопоставления экспериментальных и расчетных спектров. В восьмиминимумной модели на модуле ФТ EXAFS в интервале  $r = 1-2.5 \text{ Å}$  отчетливо видны два пика, соответствующие расстояниям Nb–O, в то время как шестиминимумная модель дает лишь один слегка асимметричный пик в этой области.

На рис. 4 показаны модули ФТ экспериментальных Nb K-EXAFS-спектров KN и NN в кубической фазе, а также расчетные кривые, полученные в результате процедуры нелинейной подгонки модельных параметров к экспериментальным спектрам для расстояний Nb–O. Два отчетливых пика в интервале  $r = 1-2.5 \text{ Å}$  позволяют сделать заключение, что реальное распределение атомов Nb внутри кислородного октаэдра описывается восьмиминимумной моделью. Пики, наблюдающиеся при больших  $r$ , соответствуют атомным парам Nb–K(Na) и Nb–Nb. Подгонка, проведенная на основе восьмиминимумной модели, приводит к хорошему согласию экспериментальных и расчетных спектров; результирующие параметры подгонки представлены в таблице.

Полученные значения межатомных расстояний Nb–O позволяют оценить величину смещения катионов Nb из центра кислородного октаэдра  $d$ , которая составляет 0.19 и 0.16 Å для KN и NN соответственно. Следует отметить, что расстояния Nb–O, полученные на основе XAFS-данных как в KN, так и в NN, оказываются несколько завышенными по сравнению со значениями, рассчитанными на основе дифракционных данных. Это расхождение обусловлено тем, что дифракция дает информацию об усредненном положении атомов относительно узлов кристаллической решетки, в то время как метод XAFS чувствителен к их относительному расположению; а поскольку спектр формируется в течение  $\sim 10^{-15} \text{ s}$ , он характеризует только ближайшее окружение катиона Nb, его локальную структуру, которая может заметно отличаться от усредненной. На рис. 5 приведен фрагмент октаэдра  $\text{NbO}_6$ . Точки  $O_1, O_2, B$  обозначают усредненные положения ионов кислорода  $O_1, O_2$  и катиона  $B$  (центр октаэдра) в кубической фазе перовскита  $\text{ABO}_3$ ; точка  $D$  — позиция, в которой в данный момент находится катион Nb; расстояние между точками  $B$  и  $D$  ( $BD$ ) равно  $d$ . Тогда, если предположить, что  $O_1D = R_1, O_2D = R_2$ , то для NN расстояние  $O_1O_2$  составляет  $\sim 4 \text{ Å}$ , а для KN —  $\sim 4.048 \text{ Å}$ . Эти значения несколько превышают реально наблюдаемые величины:  $\sim 3.95 \text{ Å}$  для NN при  $T \sim 800^\circ\text{C}$  [29], и  $\sim 4.022 \text{ Å}$  для KN при  $435^\circ\text{C}$  [30]. Это означает, что локальные позиции ионов кислорода не совпадают с их усред-



**Рис. 4.** Сопоставление модулей Фурье-трансформант экспериментальных (сплошные линии) и рассчитанных (точки) EXAFS-функций Nb K-спектров  $\text{KNbO}_3$  (a) и  $\text{NaNbO}_3$  (b). Модельные кривые получены в результате процедуры подгонки на основе восьмиминимумной модели.



**Рис. 5.** Фрагмент октаэдра  $\text{NbO}_6$ . Точки  $O_1$ ,  $O_2$  обозначают усредненные положения ионов кислорода, точка  $B$  — центр октаэдра. Показаны расположение и нумерация восьми КЭП, смещенных из центра кислородного октаэдра вдоль направлений типа  $[111]$  в кубической фазе. Тонкими сплошными линиями показаны две оси четвертого порядка.

ненным положением. Особенно это заметно в NN. Локальную и усредненную структуры можно согласовать, предположив, что в кубической фазе этих кристаллов октаэдры искажены таким образом, что угол  $\text{O}-\text{Nb}-\text{O}$  меньше угла  $\text{O}_1-D-\text{O}_2$ . Значительное несоответствие локальной и усредненной структур в кубической фазе NN может быть обусловлено тем, что помимо искажений октаэдров вследствие нецентрального положения катиона Nb также сохраняются искажения, связанные с разворотом октаэдров. Аналогичный эффект, т.е. локальные вращения октаэдров, был обнаружен с помощью XAFS-спектроскопии в кубической фазе  $\text{NaTaO}_3$  [31] при температурах на сотни градусов выше температуры ротационного перехода. Таким образом, в кубических фазах как KN, так и NN катионы Nb смещены из центров кислородных октаэдров вдоль направлений типа  $[111]$ , что свидетельствует о реализации восьмиминимумного потенциала. Вследствие этого кислородные октаэдры искажены, причем в NN в большей степени, чем в KN. Кроме того, по аналогии с  $\text{NaTaO}_3$  можно предположить, что и в кубической фазе NN также имеются локальные развороты октаэдров.

Согласно данным EXAFS-спектроскопии в системе  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  [22] в кубической фазе, при комнатной температуре с ростом концентрации  $\text{Sr}^{2+}$  от  $x > 0.3$  смещения катиона  $\text{Ti}^{4+}$  из центра октаэдра постепенно уменьшаются, обращаясь в нуль при  $x \sim 0.7$ . Это означает, что в титанатах при уменьшении размера А-катиона РПЭ В-катиона трансформируется и положения равновесия, расположенные вне центра октаэдра, постепенно „стягиваются“ к центру. Соответственно многоминимумный рельеф в большей или меньшей степени приближается к одноминимумному. Параллельно,

как уже отмечалось во Введении, происходит заметное уменьшение  $T_C$  [5,6]. В ниобатах, как следует из полученных в данной работе результатов, при замещении иона  $\text{K}^+$  ионом  $\text{Na}^+$ , размеры которого значительно меньше, восьмиминимумный РПЭ для  $\text{Nb}^{5+}$  меняется очень незначительно и  $T_{\text{CWC}}$  остается почти постоянной. Существование связи между параметрами РПЭ и значением  $T_C$  дает основание полагать, что наличие многоминимумного РПЭ для катиона В играет важную роль в формировании СЭ-свойств рассматриваемых соединений. Поэтому степень подобия основных СЭ-свойств, таких как набор и последовательность фазовых состояний (в  $\text{BaTiO}_3$  и KN они идентичны), существование (как в семействе ниобатов  $\text{ANbO}_3$ ) и отсутствие (как в титанатах) преемственности этих свойств, во многом определяется степенью подобия РПЭ катионов В. По данным EXAFS-спектроскопии [19] и диффузного рассеяния рентгеновских лучей [17], РПЭ иона Ti в кубической фазе  $\text{BaTiO}_3$  с большой степенью вероятности также имеет восемь минимумов, что вполне согласуется с наблюдаемой идентичностью основных СЭ-свойств  $\text{BaTiO}_3$  и KN. Таким образом, есть все основания считать, что характерной особенностью РПЭ рассматриваемых соединений является наличие восьми минимумов, а СЭ-состояния возникают вследствие упорядочения по ним катионов В.

### 3. Теоретическая модель

Как было установлено ранее, EXAFS-спектры NN и KN очень похожи, а температуры Кюри–Вейсса этих соединений  $T_{\text{CWC}}$  близки, несмотря на заметное различие параметров решеток кубических фаз соединений  $\text{ANbO}_3$ , обусловленное разницей кристаллохимических характеристик катионов А. Из совокупности этих фактов следует сходство РПЭ катионов Nb, а также идентичность механизмов формирования неустойчивости относительно появления поляризации, причем основную роль в процессе формирования играет подсистема октаэдров  $\text{NbO}_6$ . Учитывая, что РПЭ катиона Nb имеет восемь минимумов, причем амплитуды относительных среднеквадратичных смещений  $\text{Nb}-\text{O}$  ( $\sigma_j^2$ ) малы (см. таблицу), можно утверждать, что особенности термодинамических свойств соединений, связанные с возникновением СЭ-состояний, в основном определяются статистическими свойствами восьмиминимумной модели, а СЭ ФП — переход типа порядок–беспорядок.

Покажем, что описание СЭ ФП, наблюдаемых в рассматриваемых свойствах кристаллов и, в частности, в KN, можно осуществить с помощью модифицированного посредством учета стрикционного взаимодействия варианта восьмиминимумной модели. Статистические свойства этой модели в приближении среднего поля исследовались в большом количестве работ, в основном посвященных описанию СЭ ФП в  $\text{BaTiO}_3$  и KN (см. работы [32,33] и ссылки в них). Не вдаваясь в детали,

отметим лишь, что в связи со сложностью задачи авторы либо прибегали к разного рода дополнительным упрощениям (см., например, [34]), либо проводили исследования численными методами в очень узком интервале значений силовых констант модели [32]. В обоих случаях в результате получалось, что существует лишь одна упорядоченная СЭ-фаза, а для того чтобы появились другие СЭ-фазы, приходилось вводить дополнительные, физически плохо обоснованные взаимодействия. Причем если в первом случае это прямое следствие упрощений, то во втором — это следствие неудачного выбора соотношения между силовыми константами. Действительно, из-за сложности природы взаимодействий их крайне трудно выбрать правильно.

В настоящей работе статистические свойства модели исследуются в широких интервалах значений ее силовых констант и температур. При этом особое внимание уделено рассмотрению областей, в которых взаимодействия разной природы выступают как конкурирующие. В подавляющем большинстве работ эти области вообще не рассматриваются, а в остальных (их число совсем невелико) они анализируются лишь в непосредственной близости от границы с симметричной фазой.

Анализ статистических свойств восьмиминимумной модели опирается на приближение среднего поля в наиболее удобной для этого форме — в рамках теории Горского–Брэгга–Вильямса [35–37]. При этом вводятся функции  $n_i$ , характеризующие вероятности заполнения минимумов ( $i$  — номер минимума), и ФП связывается с изменением этих вероятностей при изменении термодинамических параметров [38–40]. Далее минимумы потенциальной энергии, образующие множество, инвариантное относительно операций симметрии высокосимметричной (кубической) фазы, будут именоваться кристаллографически эквивалентными позициями (КЭП). Расположение и нумерация КЭП для восьмиминимумной модели показаны на рис. 5.

Неравновесный термодинамический потенциал (ПП) в восьмиминимумной модели в приближении Горского–Брэгга–Вильямса в расчете на одну частицу имеет вид

$$F_8 = A \sum_{i=1}^3 \varphi_i^2 + D \sum_{j=1}^3 e_j^2 + G\xi^2 + T \sum_{k=1}^8 n_k \ln n_k, \quad (1)$$

$$n_{1,2} = \frac{1}{8} [1 + e_1 + e_2 + e_3 \pm (\xi + \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3)],$$

$$n_{3,4} = \frac{1}{8} [1 + e_1 - e_2 - e_3 \pm (\xi + \varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3)],$$

$$n_{5,6} = \frac{1}{8} [1 - e_1 - e_2 + e_3 \pm (\xi - \varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3)],$$

$$n_{7,8} = \frac{1}{8} [1 - e_1 + e_2 - e_3 \pm (\xi - \varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3)], \quad (2)$$

где  $A, D, G$  — функции констант, характеризующих парные взаимодействия между частицами (в общем случае как прямые, так и косвенные) через подсистему анионов

(они, фактически, являются феноменологическими параметрами теории); функции  $\varphi, \xi, e$  выполняют роль ПП,  $\varphi$  преобразуется по неприводимому представлению  $T_{1U}$  так же, как вектор поляризации,  $e \in T_{2g}$  и преобразуется как тензор сдвиговых деформаций,  $\xi \in A_{2U}$  и преобразуется как тензор третьего ранга вида  $xyz$ . Равновесные значения ПП  $\varphi, \xi, e$  можно найти, решив систему уравнений состояния

$$\frac{\partial F}{\partial \xi} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial e_j} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial \varphi_k} = 0 \quad (3)$$

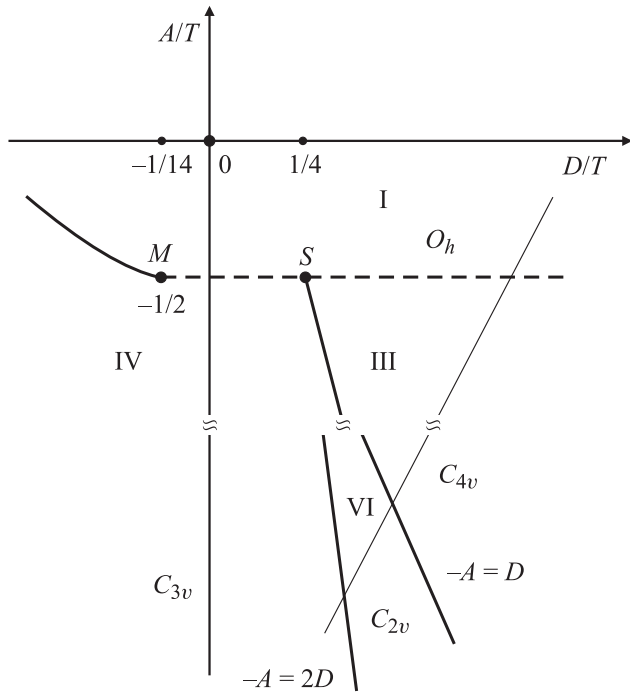
и выбрав то решение, которому соответствует абсолютный минимум  $F$  при заданных значениях  $A, D, G, T$ . Из (2) видно, что ПП  $\varphi, \xi$  характеризует разницу, а ПП  $e$  — однородную составляющую в упорядочении для соответствующей пары КЭП.

ТП  $F_8$  описывает состояние недеформируемой, „зажатой“ решетки, а ПП характеризует соответствующие мультипольные моменты распределения плотности Nb по восьми минимумам. В данной работе ограничимся исследованием ФП, при которых появляется СЭ-состояние, т.е. критическим является ПП  $\varphi$ . Необходимым условием этого является  $A < 0$ , что означает наличие притяжения между частицами, находящимися в КЭП с одинаковыми номерами. Величина  $|A|$  характеризует степень предрасположенности системы к потере устойчивости по ПП  $\varphi$ , а значит, и по поляризации, поскольку они связаны между собой линейной зависимостью. Условие  $D > 0$  означает, что одинаково ориентированные „квадрупольные“ моменты узлов (ПП  $e$ ) в отличие от „дипольных“ моментов (ПП  $\varphi$ ) отталкиваются.

Диаграмма фазовых состояний, описываемая ТП (1) в случае  $G = 0$ , показана на рис. 6. Условие  $G = 0$  означает, что энергия взаимодействия, характеризующая ПП  $\xi$ , мала, но из этого не следует, что  $\xi \equiv 0$ . В расчетах этот ПП учитывается; более того, наличие  $\xi$  играет важную роль в определении границы устойчивости ромбоэдрической фазы.

При построении диаграммы в основном исследовались асимптотические области, где либо  $|\varphi| \rightarrow 0$ , либо  $T \rightarrow 0$ , поскольку в них формируется общий вид диаграммы фазовых состояний и реализуются наиболее яркие аномалии физических свойств. Отметим, что выражение „области, где  $T \rightarrow 0$ “ означает, что рассматриваются области, в которых ПП близки к насыщению и слабо зависят от  $T$ . В частности, для KN это области  $T < \sim 600$  К.

Вблизи границы с симметричной фазой, где ФП по ПП  $\varphi$  является переходом второго рода, ТП  $F_8$  можно разложить в ряд по степеням параметров порядка и исследовать с помощью методов феноменологической теории, разработанных в [41]. Анализируя систему (3), получаем, что на линии  $A/T = -1/2$  в области  $-1/14 \leq D/T < \infty$  действительно имеет место ФП второго рода из кубической фазы в диссимметричные СЭ-фазы: при  $-1/14 \leq D/T < 1/4$  — в ром-



**Рис. 6.** Диаграмма фазовых состояний восьмиминимумной модели, описываемая термодинамическим потенциалом  $F_8$  при условии  $G = 0$ . Жирные сплошные линии — линии фазовых переходов первого рода, штриховые — второго рода. Тонкая сплошная линия — термодинамический путь, воспроизводящий последовательность фаз, наблюдаемых в  $\text{KNbO}_3$ .

боэдрическую; при  $1/4 \leq D/T < \infty$  — в тетрагональную. В этом случае  $T_{\text{CW}} = T_{\text{CWC}} = -2A$ . Точка  $S$  — мультикритическая трехфазная точка. Точка  $M$  — трикритическая точка, в ней линия переходов второго рода становится линией переходов первого рода и в области  $D/T < -1/14$ ,  $A/T \gtrsim -1/2$  происходит ФП первого рода из кубической фазы в ромбоэдрическую. Необходимо отметить, что для ТП  $F_8$  фазовый переход из кубической в тетрагональную СЭ-фазу может быть только переходом второго рода. Ромбическая фаза вблизи границы с кубической неустойчива, она „накрыта“ тетрагональной и ромбоэдрической фазами.

СЭ-фазы характеризуются следующими наборами ПП. Ромбоэдрическая (пространственная группа  $C_{3v}^5$ ):  $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 \neq 0$ ,  $e_1 = e_2 = e_3 \neq 0$ ,  $\xi \neq 0$ ; тетрагональная (пространственная группа  $C_{4v}^1$ ):  $\varphi_1 \neq 0$ ,  $\varphi_2 = \varphi_3 = e_1 = e_2 = e_3 = \xi = 0$ ; ромбическая (пространственная группа  $C_{2v}^{11}$ ):  $\varphi_2 = \varphi_3 \neq 0$ ,  $e_1 \neq 0$ ,  $\varphi_1 = e_2 = e_3 = \xi = 0$ . Фазы обозначены соответственно как IV, III, VI, кубическая — как I. В кубической фазе (пространственная группа  $O_h^1$ )  $|\varphi| - |e| = \xi = 0$ .

В области  $T \rightarrow 0$  из анализа системы (3) следует, что для ромбоэдрической фазы  $\varphi \rightarrow 1$ ,  $e \rightarrow 1$ ,  $\xi \rightarrow 1$ ; для тетрагональной  $\varphi_1 \rightarrow 1$ ; для ромбической  $\varphi_2 = \varphi_3 \rightarrow 1$ ,  $e_1 \rightarrow 1$ . Сравнивая ТП фаз, находим их расположение на

плоскости  $A/T$ ,  $D/T$ . В этой области ромбическая фаза становится устойчивой, она расположена между тетрагональной (уравнение межфазной границы  $A = -D$ ) и ромбоэдрической (граница  $A = -2D$ ) фазами, частично перекрываясь с ними.

Из рис. 6 видно, что, двигаясь вдоль термодинамического пути, обозначенного тонкой сплошной линией, можно воспроизвести последовательность ФП, наблюдаемых в  $\text{KN}$ :  $I \rightarrow \text{III} \rightarrow \text{VI} \rightarrow \text{IV}$ . Отличие от реальной ситуации лишь в том, что на диаграмме ФП I–III — переход второго рода, а в  $\text{KN}$  и  $\text{BaTiO}_3$  это переход первого рода. Для того чтобы описание стало более реалистичным, т.е. ФП I–III превратился в переход первого рода, достаточно немного модифицировать модель посредством учета стрикционного взаимодействия. В этом случае модифицированный ТП будет иметь вид

$$F_M = F_8 - \gamma(\eta_1 h_1 + \eta_2 h_2) + c_0(\eta_1^2 + \eta_2^2), \quad (4)$$

$$\eta_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2u_{zz} - u_{yy} - u_{xx}), \quad \eta_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(u_{yy} - u_{xx}), \quad (5)$$

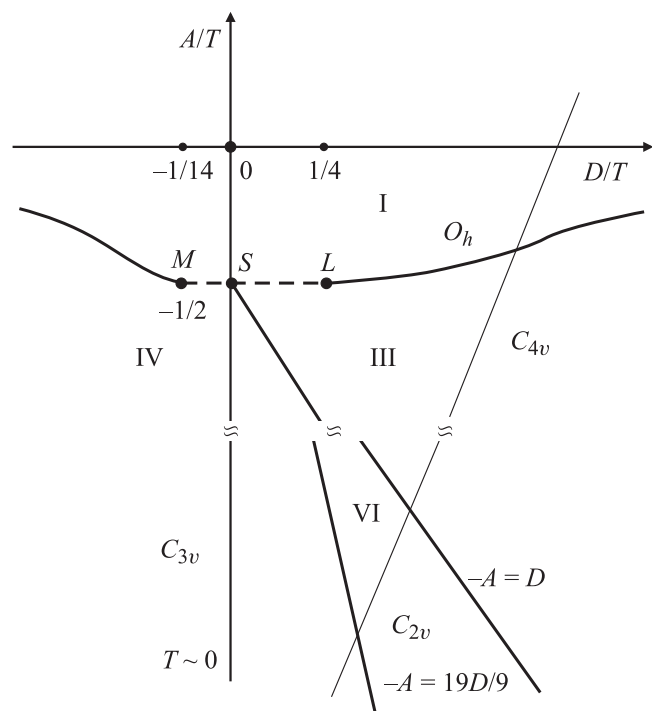
$$h_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\varphi_1^2 - \varphi_2^2 - \varphi_3^2), \quad h_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_2^2 - \varphi_3^2), \quad (6)$$

$u_{ii}$  — диагональные компоненты тензора однородных деформаций;  $\eta$  — двухкомпонентный тензор одноосных однородных деформаций;  $\gamma$  характеризует стрикционные взаимодействия „поляризации“  $\varphi$  с одноосными деформациями  $\eta$ ;  $c_0 = 1/2(c_{11} - c_{12})$  — модуль упругости.

Два последних члена в  $F_M$  описывают стрикционное взаимодействие и вклад в среднюю энергию от упругих деформаций. Исследуя систему (3) совместно с уравнениями  $\partial F / \partial \eta_i = 0$ , находим, что в случае  $G = 0$ ,  $\gamma^2 / (c_0 T) = 2/3(D/T + 1/2)$  диаграмма фазовых состояний, описываемая ТП (4), имеет вид, показанный на рис. 6. В отличие от диаграммы, приведенной на рис. 6, в области  $D/T > 1/4$ ,  $A/T \gtrsim -1/2$  кубическая и тетрагональная СЭ-фазы граничат по линии переходов первого рода, которая начинается критической точкой типа Кюри — точкой  $L$ . На участке  $A/T = -1/2$ ,  $0 \leq D/T \leq 1/4$  фазы I и III разделены линией переходов второго рода. В области  $T \rightarrow 0$  наличие такой стрикции очень незначительно меняет вид диаграммы фазовых состояний. Кроме того, необходимо отметить, что вследствие стрикционного взаимодействия каждое упорядочение сопровождается соответствующей деформацией: для тетрагональной фазы —  $\eta_1 > 0$ ,  $\eta_2 = 0$ ; для ромбической —  $\eta_1 < 0$ ,  $\eta_2 = 0$ ; для ромбоэдрической —  $\eta_1 = \eta_2 = 0$ .

При движении вдоль термодинамического пути, обозначенного тонкой сплошной линией (рис. 7), удастся воспроизвести всю последовательность ФП, которая наблюдается в  $\text{KNbO}_3$ , причем все ФП — переходы первого рода. Отметим также, что каждый из ФП при понижении температуры сопровождается уменьшением энтропии, которая становится минимальной в ромбоэдрической фазе, т.е. степень беспорядка понемногу убывает, и система упорядочивается. Также нетрудно





**Рис. 7.** Диаграмма фазовых состояний модифицированной восьмиминимумной модели, описываемой термодинамическим потенциалом  $F_M$  при условии  $G = 0$ ,  $\gamma^2/c_0 T = 2/3(D/T + 1/2)$ . Обозначение линий — то же, что и на рис. 6.

убедиться (рис. 6, 7), что с помощью восьмиминимумной модели можно описать весь набор СЭ-упорядочений, наблюдаемых как в титанатах  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  ( $x < 0.9$ ), так и в ниобатах  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$  ( $x > 0.05$ ), если пренебречь ротационными искажениями.

Из проведенного анализа следует, что формирование неустойчивости относительно появления поляризации в NN и KN обусловлено наличием восьми минимумов в РПЭ катионов Nb, а также их стремлением к упорядочению по одинаковым КЭП. Поэтому близость значений  $T_{\text{CWC}}$  соединений  $\text{ANbO}_3$  ( $A = \text{Na}, \text{K}, \text{Ag}$ ) дает основание полагать, что и в  $\text{AgNbO}_3$  действует тот же механизм. Таким образом, вырисовывается следующая картина: в кубической фазе все рассматриваемые соединения  $\text{ANbO}_3$  практически в равной степени предрасположены к возникновению СЭ-состояния, и в KN оно действительно реализуется. Однако в NN и  $\text{AgNbO}_3$  появление ротационных искажений препятствует возникновению поляризации ( $T_{\text{CWC}}$ , экстраполированная из ротационно искаженных фаз, значительно ниже  $T_{\text{CWC}}$ ; рис. 2). Поэтому появление сложноупорядоченных АСЭ-фаз в NN и  $\text{AgNbO}_3$ , по-видимому, есть следствие непростого компромисса между ротационными и полярными неустойчивостями. Наличие нескольких СЭ-фаз в KN — следствие конкуренции взаимодействий (в основном через анионы) мультипольных моментов узлов.

Как отмечалось ранее, есть веские основания считать, что механизм формирования СЭ-фазовых состояний в  $\text{BaTiO}_3$  аналогичен реализуемому в ниобатах, т. е. упорядочения также описываются восьмиминимумной моделью. В этом отношении такие разные по своим кристаллохимическим параметрам соединения оказываются похожими. Однако в титанатах в отличие от ниобатов хорошо заметна зависимость характеристик ФП и от параметров решетки, и от параметров катиона А. Более того, в [20] установлено, что характеристики РПЭ катиона Ti также сильно зависят от упомянутых факторов; в частности, минимумы РПЭ иона Ti в  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  „стягиваются“ к центру октаэдра по мере замены Ba на Sr. Таким образом, при идентичности механизмов формирования СЭ-фазовых состояний в ниобатах и титанатах  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  ( $x < 0.6$ ) условия их реализации внутри каждого из семейств заметно различаются. Это проявляется в том, что зависимость параметров модели от параметров решетки и характеристик катионов А для этих двух семейств кристаллов совершенно различна. Так, в ниобатах константа А в  $F_8$  (1), определяющая  $T_{\text{CWC}}$ , практически не меняется, поскольку было установлено (рис. 1, 2), что  $T_{\text{CWC}} \approx \text{const}$ , а в титанатах  $|A|$  быстро убывает с ростом концентрации Sr. Таким образом, в рассматриваемых соединениях в качестве базовой, описывающей СЭ-фазовые состояния следует брать восьмиминимумную модель, а набор параметров модели, определяющий термодинамический путь на диаграмме фазовых состояний и основные СЭ-свойства, выбирается для каждого соединения с учетом его специфических особенностей.

#### 4. Заключение

В настоящей работе измерены зависимости  $\epsilon(T)$  перовскитов  $\text{ANbO}_3$  и твердых растворов  $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$  в широком интервале температур и экстраполяцией зависимостей  $\epsilon(T)$  из кубической фазы определены значения  $T_{\text{CWC}}$ . В отличие от  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  в перовскитах  $\text{ANbO}_3$  значения  $T_{\text{CWC}}$  практически одинаковы. Это означает, что их кубические фазы потенциально неустойчивы относительно появления поляризации практически в равной степени, а аномалии  $\epsilon(T)$  в области  $350^\circ\text{C}$ , сопровождающие ФП в АСЭ-фазы в NN и  $\text{AgNbO}_3$ , — проявление этой неустойчивости. Исследования с помощью EXAFS-спектроскопии локальной структуры кубических фаз показали, что как в ниобатах, так и в титанатах катион В смещен из центра кислородного октаэдра, причем в ниобатах его РПЭ имеет восемь минимумов, и, по-видимому, в титанатах тоже. Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы. В формировании неустойчивости симметричной фазы относительно появления поляризации и в ниобатах  $\text{ANbO}_3$  ( $A = \text{Na}, \text{K}, \text{Ag}$ ), и в титанатах  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  ( $x < 0.6$ ) основную роль играет то, что катионы В расположены вне центра октаэдров, имеют восемь минимумов и стремятся упорядочить-

ся по одинаковым КЭП. Поэтому ФП из симметричной в СЭ-фазы — переходы типа порядок—беспорядок. Однако в титанатах  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  оптические колебания решетки также вносят определенный (но не основной) вклад в процесс формирования неустойчивости, что приводит к появлению хорошо заметной „мягкой“ моды. С учетом полученных результатов рассмотрена теоретическая модель, связывающая появление СЭ-фазовых состояний с упорядочением катионов В. Анализ ее статистических свойств показал, что, выбирая то или иное соотношение между параметрами модели, можно описать любую последовательность СЭ ФП, наблюдаемую в KN, а также в  $(Ba,Sr)TiO_3$ . Установлено, что смена СЭ-фаз обусловлена конкуренцией взаимодействий различных мультипольных моментов узлов.

Необходимо отметить, что речь идет об описании ФП на качественном уровне. Что касается воспроизведения количественных характеристик ФП, то в рамках такого упрощенного рассмотрения на это рассчитывать не приходится. Тем не менее необходимо подчеркнуть, что проблема количественного соответствия результатов модельных расчетов экспериментальным данным существует и актуальна, поэтому в дальнейшем она будет детально рассмотрена.

Авторы признательны В.П. Сахненко за стимулирующие данную работу обсуждения и поддержку в процессе ее выполнения.

## Список литературы

- [1] В.Г. Бокий. Кристаллохимия. Наука, М. (1971). 400 с.
- [2] К.С. Александров, А.Т. Анистратов, Б.В. Безносиков, Н.В. Федосеева. Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений  $ABX_3$ . Наука, Новосибирск (1981). 264 с.
- [3] Е.Г. Фесенко. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. Атомиздат, М. (1972). 248 с.
- [4] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, А.И. Соколов, Н.К. Юшин. Физика сегнетоэлектрических явлений. Наука, Л. (1985). 396 с.
- [5] V.V. Lemanov, E.P. Smirnova, P.P. Syrnikov, E.A. Tarakanov. Phys. Rev. B **54**, 3151 (1996).
- [6] V.B. Shirokov, V.I. Torgashev, A.A. Bakirov, V.V. Lemanov. Phys. Rev. B **73**, 104 116 (2006).
- [7] И.П. Раевский, Л.А. Резниченко, М.П. Ивлиев, В.Г. Смотряков, В.В. Еремкин, М.А. Малицкая, Л.А. Шилкина, С.И. Шевцова, А.В. Бородин. Кристаллография **48**, 531 (2003).
- [8] М.П. Ивлиев, И.П. Раевский, Л.А. Резниченко, С.И. Раевская, В.П. Сахненко. ФТТ **45**, 1886 (2003).
- [9] M.H. Francombe, V. Lewis. Acta Cryst. **11**, 175 (1958).
- [10] A. Molak. Solid State Commun. **62**, 413 (1987).
- [11] L.E. Cross, B.J. Nicholson. Phil. Mag. **46**, 453 (1955).
- [12] A. Molak, M. Jelonek. J. Phys. Chem. Sol. **46**, 21 (1985).
- [13] S. Lanfredi, A.C.M. Rodrigues, L. Dessemond. J. Am. Ceram. Soc. **86**, 2103 (2003).
- [14] A. Kania. J. Phys. D: Appl. Phys. **34**, 1447 (2001).

- [15] В.Г. Смотряков, И.П. Раевский, М.А. Малицкая, О.И. Прокопало, Е.С. Цихоцкий, Е.Г. Фесенко. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **14**, 1317 (1978).
- [16] K. Konieczny, Cz. Kajtoch. Ferroelectrics **215**, 65 (1998).
- [17] R. Comes, M. Lambert, A. Guinier. Solid State Commun. **6**, 715 (1968).
- [18] W.P. Mason, B.T. Mattias. Phys. Rev. **43**, 1622 (1948).
- [19] О.Е. Квятковский. ФТТ **44**, 1087 (2002).
- [20] M.D. Fontana, A. Ridah, G.E. Kugel, C. Carabatos-Nedelec. J. Phys. C: Solid State Phys. **21**, 5853 (1988).
- [21] B. Ravel, E.A. Stern, R.V. Vedrinskii, V. Kraizman. Ferroelectrics **206-207**, 407 (1998).
- [22] V.A. Shuvaeva, Y. Azuma, K. Yagi, H. Terauchi, R. Vedrinski, V. Komarov, H. Kasatani. Phys. Rev. B **62**, 2969 (2000).
- [23] V.A. Shuvaeva, K. Yanagi, K. Yagi, K. Sakaue, H. Terauchi. Solid State Commun. **106**, 335 (1998).
- [24] V.A. Shuvaeva, K. Yanagi, K. Yagi, K. Sakaue, H. Terauchi. J. Synchr. Rad. **6**, 367 (1999).
- [25] V.A. Shuvaeva, Y. Azuma, K. Yagi, K. Sakaue, H. Terauchi. J. Synchr. Rad. **8**, 833 (2001).
- [26] B. Ravel, E.A. Stern. Physica B **208-209**, 316 (1995).
- [27] E.A. Stern, M. Newville, B. Ravel, D. Haskel, Y. Yacoby. Physica B **208-209**, 117 (1995).
- [28] S.I. Zabinski, J.J. Rehr, A. Ancudinov, R.C. Albers, M.J. Eller. Phys. Rev. B **52**, 2995 (1995).
- [29] C.N.W. Darlington, K.S. Knight. Acta Cryst. B **55**, 24 (1999).
- [30] A.W. Hewat. J. Phys. C: Solid State Phys. **6**, 2559 (1973).
- [31] B. Rechav, Y. Yacoby, E.A. Stern, J.J. Rehr, M. Newville. Phys. Rev. Lett. **72**, 1352 (1994).
- [32] N.P. Silva, A.S. Chaves, F.C.S. Barreto, L.G. Ferreira. Phys. Rev. B **20**, 1261 (1979).
- [33] R. Pirc, R. Blinc. Phys. Rev. B **70**, 134 107 (2004).
- [34] A.S. Chaves, F.C.S. Barreto, R.A. Nogueira, B. Zeks. Phys. Rev. B **13**, 207 (1976).
- [35] V. Gorsky. Z. Phys. **50**, 64 (1928).
- [36] W.L. Bragg, E.J. Williams. Proc. Roy. Soc. A **145**, 699 (1934).
- [37] Я.И. Френкель. Кинетическая теория жидкости. Наука, Л. (1975). 592 с.
- [38] Г.А. Смоленский, Р.Е. Пасынков. ЖЭТФ **25**, 57 (1953).
- [39] М.П. Ивлиев, В.П. Сахненко. ФТТ **28**, 632 (1986).
- [40] М.П. Ивлиев, В.П. Сахненко. Деп. в ВИНТИ 19.05.89, рег. № 3418-89. Ростов н/Д (1989). 35 с.
- [41] Ю.М. Гуфан, В.П. Сахненко. ЖЭТФ **69**, 1428 (1975).