

Теория микроструктуры неупорядоченных твердых растворов $AA'VO_3$ и $ABV'O_3$ со структурой перовскита

© К.Ю. Гуфан

Научно-исследовательский институт физики Ростовского государственного университета,
344090 Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: Gufan_gufan@mail.ru

(Поступила в Редакцию 16 марта 2004 г.
В окончательной редакции 10 июня 2004 г.)

Рассматривается модель, в которой атомы А, А' или В, В' неупорядоченного твердого раствора состава $A_xA'_{1-x}VO_3$ и $AB_xV'_{1-x}O_3$ определены по правильной системе точек $1(a)$ и $1(b)$ группы симметрии O_h^1 , характеризующей идеальную структуру перовскита. Вычислены зависимости (от концентрации x) вероятностей $P(G_i|x)$ существования элементарных ячеек, симметрия кристаллического поля в центре которых снижена до $G_i = T_d, D_{3d}, C_{3v}, C_{4v}, D_{2h}, C_{2v}, C_s$ и C_2 . Выявлены пределы для x , в которых вероятно реализация ян-теллеровского и/или дипольного механизма упорядочения. Выражение для F_{hkl} в приближении, учитывающем только эффективно-парные взаимодействия, зависит от одного параметра r_0 . Теория предсказывает немонотонную зависимость интенсивностей четных и нечетных рефлексов от $\sin \theta/\lambda$, а также дискретный характер распределения неоднородной деформации и значений параметров решетки в твердых растворах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант ГФЕН № 02-02-039016).

Задача выявления распределения вероятностей симметрии ближайшего окружения катионов на подрешетках А и В структуры перовскита возникла в процессе обсуждения возможных ян-теллеровских или псевдоян-теллеровских механизмов структурных превращений в твердых растворах манганатов редких земель [1–4]. Считается, что в $LaMnO_3$ ион Mn находится в трехвалентном состоянии (Mn^{3+}) и его четыре d -электрона в нулевом приближении формируют основное состояние свободного иона ${}^5D(3d)^4$, которое расщепляется слабым кристаллическим полем симметрии O_h на два термина ${}^5T_{2g}$ и 5E_g , разделенных энергетическим барьером $2.2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ [5]. Изучение ЯМР на MnF_3 [6] показало, что вырожденное основное орбитальное состояние Mn^{3+} (E_g) приводит к заметному искажению кубооктаэдра анионов именно за счет эффекта Яна–Теллера. В свою очередь этот факт служит основанием для предположения, что, по крайней мере, некоторые из низкосимметричных фаз $LaMnO_3$ обусловлены коллективным эффектом Яна–Теллера [7–9].

Однако в настоящее время большой интерес вызывает не чистое соединение, а твердые растворы типа $La_{1-x}Me_x^{2+}MnO_3$ с гетеровалентным замещением катионов в позиции А. Интерес к твердым растворам $La_{1-x}Me_x^{2+}MnO_3$ вызван тем, что они проявляют заметный магниторезистивный эффект [10]. Если предполагать, что модель чисто ионных связей остается справедливой и при наличии проводимости твердого раствора, то магниторезистивный эффект можно связать с наличием в $La_{1-x}Me_x^{2+}MnO_3$ неян-теллеровских ионов Mn^{4+} . Очевидно, что присутствие Mn^{4+} должно снижать температуры перехода и сами вероятности перехода в фазы, симметрия которых обусловлена коллективным эффектом Яна–Теллера.

В настоящей работе обсуждается другой механизм, который должен подавлять проявление коллективного эффекта Яна–Теллера в твердых растворах $\alpha_{1-x}\beta_xMnO_3$ как при гетеровалентном, так и при изовалентном замещении ионов α и β расположение на А-подрешетке структуры перовскита (т.е. по системе правильных точек $1(b)$ в группе O_h^1).

Предлагаемый механизм основан на том, что ближайшее окружение ян-теллеровского иона Mn^{3+} (расположенного на одном из узлов В-подрешетки, т.е. на одной из позиций, принадлежащих системе правильных точек $1(a)$ группы O_h^1) нарушает кубическую симметрию кристаллического поля, характерную для идеальной структуры перовскита, за счет хаотического распределения ионов α и β в неупорядоченном твердом растворе $\alpha_{1-x}\beta_xMnO_3$. Наша задача — определить вероятности проявления на В-подрешетке кристаллических полей разной симметрии в зависимости от концентрации x элемента β при среднем составе твердого раствора, выражаемом формулой $\alpha_{1-x}\beta_x$.

1. Модель

Подрешетка А перовскита предполагается идеальной кубической, не подверженной деформациям. Это предположение обеспечивает выявление изучаемого механизма, связанного только с симметрией распределения ионов по узлам А-подрешетки перовскита. Ионы на В- и С-подрешетках структуры перовскита,¹ сдвигаясь и изменяя зарядность, подстраиваются под симметрию

¹ В принятой выше установке С-подрешетка соответствует правильной системе точек $3(d)$ группы O_h^1 и заполнена ионами кислорода.

приведенной ячейки перовскита [11], определяемую распределением ионов α и β по подрешетке А.

Учтем, что, согласно принятой модели, симметрию кристаллического поля на каждом узле В-подрешетки идеального перовскита в основном определяет ближайшее окружение из ионов α и β , размещенных по вершинам идеального куба (т.е. по узлам приведенной ячейки перовскита [11]), причем в одной вершине всегда присутствует только один ион. Следовательно, размещение ионов α и β подчиняется статистике Ферми [12].

При подсчете вероятностей реализации того или иного состояния твердого раствора $\alpha_{1-x}\beta_x$ следует принять во внимание геометрическую корреляцию структуры ячеек. Так, каждой приведенной ячейке перовскита принадлежит 0.125 иона, расположенного в каждой из ее вершин. Следовательно, если один ион β расположен в вершине фиксированной приведенной ячейки, остальные вершины которой заполнены ионами α , то он снижает симметрию кристаллического поля в центре идеального по пространственному расположению вершин куба до C_{3v} . Этот же ион β снижает симметрию поля в центре сходящихся в данной вершине еще семи ячеек также до C_{3v} . Если два иона β расположены в вершинах, принадлежащих одному ребру фиксированной приведенной ячейки, симметрия поля в трех соседних ячейках снижается до C_{2v} и в восьми ячейках, имеющих общую вершину с исходной, до C_{3v} и т.д.

В этой работе мы не учитываем возможность влияния зависящих от температуры динамических корреляций симметрий соседних ячеек. Учет динамических корреляций требует включения в рассмотрение взаимодействий между деформациями ячеек [7–9] и между смещениями ионов, расположенных на В-подрешетках, что может привести к малым поправкам к полученным далее результатам, если взаимодействия малы. Если же динамические взаимодействия нельзя считать малыми, то возникают принципиально другие задачи теории, которые неоднократно обсуждались в литературе [13–15] и выходят за рамки настоящей работы.

2. Результаты статистических расчетов

В соответствии с поставленной задачей будем в рамках статистики Ферми вычислять зависимость вероятности реализации $P(G_i|x)$ перовскитных ячеек,² симметрия кристаллического поля в центре которых понижена до $G_i \subset O_h$, от концентрации компонента β в твердом растворе состава $\alpha_{1-x}\beta_x\text{MnO}_3$.

Прежде всего выделим те симметрии кристаллических полей на месте расположения узла подрешетки В, при которых уровень E_g симметрии расщепляется на

² Поскольку каждый узел ячейки может занимать либо атом α , либо атом β , вероятность реализации размещения m атомов α и $n-m$ атомов β по n узлам определяется биномиальным распределением. Остальные коэффициенты в вероятностях распределения ячеек по симметрии определяются отношением порядков точечных групп $|O_h|/|G_i|$, где G_i — локальная группа симметрии ячейки при заданном m .

два невырожденных уровня. Возможные распределения катионов α по подрешетке А обеспечивают следующие типы понижения исходной симметрии кристаллического поля O_h в центре ячейки, при которых снимается двухкратное вырождение уровня E_g : D_{2h} , C_{4v} , C_{2v} , C_s и C_2 . При этом суммарная вероятность проявления ячеек, в которых основное состояние Mn^{3+} не вырождено, равна

$$P(D_{2h}; C_{4v}; C_{2v}; C_s; C_2|x) \equiv P(D_{2h}|x) + \dots + P(C_2|x) \\ = 12x^2(x-1)^2(x^4 - 2x^3 + 5x^2 - 4x + 2). \quad (1)$$

При достаточно симметричном распределении ионов α по узлам подрешетки А, принадлежащим восьми вершинам куба, окружающего фиксированный ион Mn , симметрия кристаллического поля на ионах Mn^{3+} может оказаться O_h , T_d , D_{3d} или C_{3v} . В таких полях основное состояние иона Mn^{3+} остается вырожденным. Суммарная вероятность появления ячеек такой „повышенной“ симметрии равна вероятности их реализации в твердом растворе

$$P(O_h; T_d; D_{3d}; C_{3v}|x) = 1 - 24x^2 + 96x^3 - 180x^4 \\ + 192x^5 - 120x^6 + 48x^7 - 12x^8. \quad (2)$$

При этом следует обратить внимание на малость вероятности появления приведенных ячеек повышенной симметрии при наиболее интересных концентрациях x ионов β . Так, для $x = 1/3$ и $1/2$ получаем

$$P(O_h|1/3) < 4\%, \quad P(O_h|1/2) < 0.8\%, \\ P(T_d|1/3) < 0.5\%, \quad P(T_d|1/2) < 0.8\%, \\ P(D_{3d}|1/3) < 4.2\%, \quad P(D_{3d}|1/2) < 3.2\%, \\ P(D_{2h}|1/3) < 1.5\%, \quad P(D_{2h}|1/2) < 2.4\%, \\ P(C_{4v}|1/3) < 1.5\%, \quad P(C_{4v}|1/2) < 2.4\%. \quad (3)$$

В то же время вероятности существования ромбоэдрических сегнетоэлектрических ячеек с симметрией C_{3v} , характеризующихся собственным дипольным моментом,

$$P(C_{3v}|x) = 8x(1-x)(3x^2 - 3x + 1) \\ \times (x^4 - 2x^3 + 4x^2 - 3x + 1) \quad (4)$$

при этих же x относительно велики: $P(C_{3v}|1/3) \approx 0.227$, $P(C_{3v}|1/2) \approx 0.156$. Вероятности появления дипольно-поляризованных ячеек с симметрией C_{2v} и C_s составляют $P(C_{2v}|1/3) \approx 0.249$, $P(C_{2v}|1/2) \approx 0.1875$, $P(C_s|1/3) \approx 0.351$, $P(C_s|1/2) \approx 0.469$.

Отметим также, что при тех x , при которых $P(C_{3v}|x)$ и $P(C_s|x)$ достигают максимума, их значения превышают порог протекания по узлам примитивной кубической решетки [16] (в данном случае В-подрешетки перовскита). Такое пространственное распределение дипольных

полей и вызванных ими спонтанных поляризаций ячеек само по себе может определять механизм дипольного упорядочения твердого раствора [13,14,16].

Для наглядности на рис. 1 приведены зависимости $P(G_i|x)$ для девяти возможных симметрий кристаллических полей в центре приведенных перовскитных ячеек, которые реализуются в бинарном твердом растворе катионов α и β , распределенных по А-подрешетке, т.е. для $G = O_h, T_d, D_{3d}, C_{3v}, D_{2h}, C_{4v}, C_{2v}, C_s$ и C_2 .

Заметим, что ян-теллеровские переходы, происходящие в пьезоэлектрических кристаллах, характеризуются совсем другими свойствами [17]. Поэтому на рис. 2

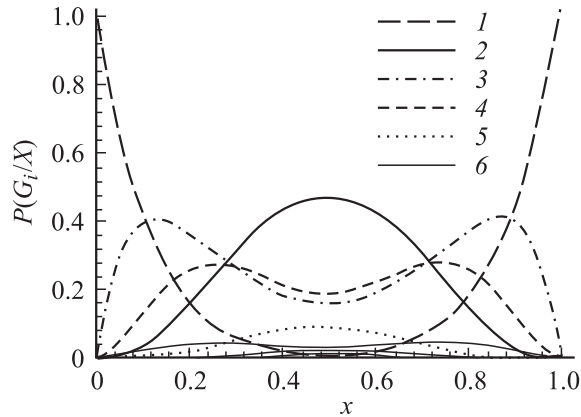


Рис. 1. Зависимость вероятности $P(G_i|x)$ обнаружения в бинарном твердом растворе состава $\alpha_{1-x}\beta_x$ ячейки, симметрия кристаллического поля в центре которой понижена до G_i ($G_i \subset O_h$), от концентрации x элемента β . Элементы α и β считаются хаотически распределенными на узлах примитивной кубической решетки. 1 — $G_1 = O_h$, 2 — $G_2 = C_s$, 3 — $G_3 = C_{3v}$, 4 — $G_4 = C_{2v}$, 5 — $G_5 = C_2$, 6 — $P(G_i|x) \leq 0.03$, $G_{6i} = T_d, D_{3d}, C_{4v}, D_{2h}$.

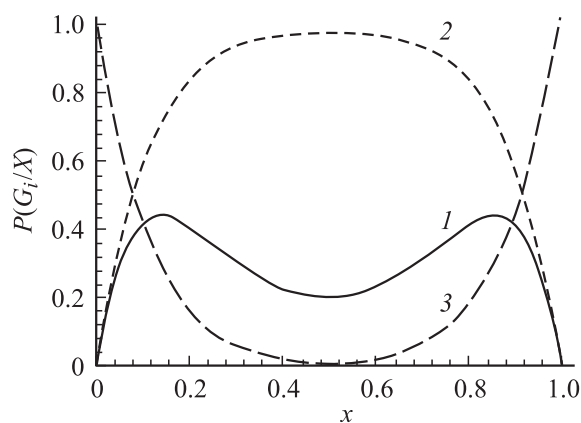


Рис. 2. Зависимость от x суммарных вероятностей реализации в неупорядоченном квазибинарном твердом растворе $\alpha_{1-x}\beta_x\text{MnO}_3$ ячеек, в центре которых кристаллическое поле имеет симметрию, допускающую пьезоэффект. 1 — $P(T_d; D_{3d}; C_{3v}|x)$, 2 — $P(T_d; D_{3d}; C_{3v}; C_{4v}; C_{2v}; C_s; C_2|x)$. Обозначения даны в (1). Для сравнения приведена кривая 3 — $P(O_h|x)$.

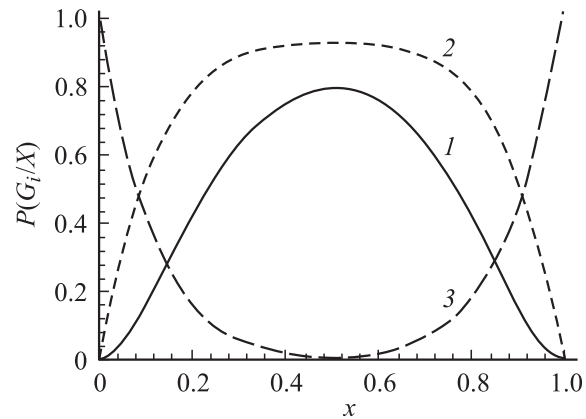


Рис. 3. Зависимость от x суммарных вероятностей реализации ячеек, симметрия кристаллического поля которых не допускает вырожденных электронных состояний иона Mn^{3+} . 1 — $P(D_{2h}; C_{4v}; C_s; C_2|x)$ (приводит к смещению иона Mn^{3+} из центра ячейки), 2 — $P(C_{4v}; C_{3v}; C_{2v}; C_s; C_2|x)$. Для сравнения приведена кривая 3 — $P(O_h|x)$.

приведены зависимости $P(T_d; D_{3d}; C_{3v}|x) = 2x(1-x) \times (7x^6 - 21x^5 + 53x^4 - 71x^3 + 54x^2 - 22x + 4)$ и суммарная вероятность реализации ячеек с симметрией, допускающей пьезоэффект. На рис. 3 приведены зависимости от концентрации элемента β суммарных вероятностей реализации ячеек, в которых уровень E_g расщеплен, и ячеек, в которых возникает спонтанная поляризация, а ионы Mn сдвинуты из centrosymmetric позиций. На рис. 1–3 для наглядности сравнения штриховой линией показана зависимость вероятности реализации ячеек повышенной симметрии O_h от концентрации элемента β .

3. Обсуждение результатов

Механизм структурных фазовых переходов, основанный на взаимодействии симметричных элементарных ячеек, искаженных за счет эффекта Яна–Теллера или за счет псевдоян-теллеровских взаимодействий, был прежде всего апробирован при описании фазовых переходов в двойных оксидах со структурой перовскита состава ABO_3 [7–9]. Соответствующие расчеты предполагали, что микроструктура кристалла однородна и все элементарные ячейки имеют симметрию O_h . Переносить эти предположения в теорию твердых растворов без существенной переработки, как следует из изложенного выше, нельзя.

Этот факт обусловлен тем, что вероятность встретить в кристалле неискаженную элементарную ячейку идеального перовскита (например, при $x = 1/3$) настолько мала ($P(O_h|1/3) < 4\%$), что коллективное взаимодействие между ними трудно предполагать. В то же время уже при концентрации второго элемента $x \approx 13.2\%$ вероятность встретить ячейку симметрии C_{3v} $P(C_{3v}|0.1322) \approx 0.403$ существенно превышает порог протекания [16]. Значение $P(C_{3v}|0.322)$ показывает, что

почти каждая ячейка, в центре которой кристаллическое поле имеет ромбоэдрическую симметрию, причем с дипольной составляющей ($G_i = C_{3v}$), наиболее вероятно имеет среди ближайших соседей три спонтанно поляризованные ячейки, симметрия поля в которых тоже C_{3v} . Микроструктура твердого раствора с хаотическим распределением диполей, ориентированных вдоль осей третьего порядка на подрешетке, занятой ионами Mn^{3+} , способствует формированию сегнето- или антисегнетоэлектрического упорядочения диполей, причем механизм возможного упорядочения обусловлен непосредственными взаимодействиями между диполями, а не псевдоэффектом Яна–Теллера [4,8,9].

Согласно [13,14], механизм взаимодействующих диполей может приводить к фазовому переходу в сегнетоэлектрическое состояние при взаимодействии только ближайших соседей [13,18,19] или к антисегнетоэлектрическому упорядочению [19], если взаимодействие распространяется на несколько координационных сфер.³ Более того, если рассмотреть вероятность соседства двух ячеек, характеризующихся дипольным моментом, т. е. $P(C_{3v}; C_{4v}; C_{2v}; C_s; C_2|x) = 2x(1-x) \times (9x^6 - 27x^5 + 43x^4 - 41x^3 + 28x^2 - 12x + 4)$, то пороговая концентрация, при которой наиболее вероятно, что уже существуют бесконечные кластеры сегнетоактивных (дипольно-поляризованных) ячеек, достигается уже при $x \geq 4.8\%$ (рис. 3).

Заметим, что суммарная вероятность появления ячеек, в которых сохраняется вырождение основного E_g -терма, характерное для ячеек с симметрией O_h , т. е. $P(O_h; T_d; D_{3d}; C_{3v}|x)$,⁴ также велика при малых x . Вероятность реализации „симметричных“ ячеек $P(O_h; T_d; D_{3d}; C_{3v}|x)$ превышает порог протекания по „высокосимметричным“ ячейкам вплоть до концентрации $x \leq 0.327$ элемента β в квазибинарном твердом растворе $\alpha_{1-x}\beta_x MnO_3$ (рис. 2). Поэтому при значениях $0.048 < x < 0.327$ существует конкуренция между двумя принципиально разными механизмами структурных переходов. Один механизм обусловлен диполь-дипольными взаимодействиями [13], а другой (янтеллеровский) — деформационными [7–9]. Эти механизмы приводят к разным симметриям упорядоченных фаз; следовательно, возможна экспериментальная верификация реализовавшегося механизма фазового перехода. Заметим, что $P(O_h; T_d; D_{3d}; C_{3v}|0.153) = P(C_{3v}; C_{4v}; C_{2v}; C_s; C_2|0.153) \approx 0.698$.

³ Если существенны только эффективно-парные взаимодействия ячеек, имеющих симметрию C_{3v} , то в рамках приближения самосогласованного поля можно (аналогично [14,18,20]) показать, что стабильными фазами будут только фазы с ромбоэдрической симметрией.

⁴ Если симметрия поля на атоме с одним, четырьмя, шестью или девятью $3d$ -электронами описывается группой T_d (орбитальное состояние свободного иона D и справедливо приближение слабого кристаллического поля), то основное состояние иона в кристалле T_1 [5]. Однако в рассматриваемом случае существует относительно сильное поле симметрии O_h , которое слабо искажено до T_d изовалентным или гетеровалентным замещением ионов по системе правильных точек $1(a) O_h$.

4. Распространение результатов теории на другие объекты

Если принять, как это сделано выше, что ионы кислорода играют пассивную роль при определении симметрии кристаллического поля в центре элементарных ячеек, то все рассуждения и выводы о симметрии поля для В-подрешетки в неупорядоченном квазибинарном твердом растворе $AA'BO_3$ без изменения переносятся на симметрию поля на А-подрешетке, обусловленную неупорядоченным распределением катионов на В-подрешетке в неупорядоченных твердых растворах $ABV'O_3$. Такие твердые растворы широко изучаются в связи с обнаружением нового класса электрострикционных материалов-релаксоров.

При интерпретации наиболее сильных (брэгговских) рефлексов в $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ [21–24], $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ [25], $PbZn_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ [26], $PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ [27] и ряде других твердых растворов было однозначно установлено, что их макроскопическая усредненная симметрия O_h^1 и структура соответствуют кубической структуре идеального перовскита.

Уточнение средней структуры путем учета интенсивности рефлексов выявило следующее. Во-первых, для получения приемлемых значений R -фактора необходимо предположить аномально большой фактор Дебая–Валлера для ионов Pb [21–27], что нельзя понять в рамках предположения о чисто тепловых хаотических смещениях катионов [24–27]. Более того, немонотонная температурная зависимость фактора Дебая–Валлера в PMN указывает на то, что его величина определяется, как минимум, двумя механизмами [21]: предположительно статическими смещениями при температурах ниже температуры Бернса T_B (в основном) и тепловыми колебаниями при $T > T_B$ [21]. Во-вторых, зависимость интегральных интенсивностей брэгговских рефлексов разной четности от угла наблюдения проявляет немонотонный характер [23] и ряд других особенностей, которые можно понять только в рамках модели, предполагающей хаотическое (как в [23–27]) или закономерное (как это следует из нашей модели) смещение ионов свинца из идеальной позиции В-подрешетки кубического перовскита [23].

Для уточнения позиций атомов в твердых растворах со структурой перовскита в различных работах использованы разные модели. В [21] предполагается, что катионы Pb и $Mg_{1/3}Nb_{2/3}$ смещаются с одинаковой вероятностью вдоль пространственных диагоналей и по двенадцати направлениям типа (110) кубов, окружающих катионы в структуре перовскита, причем направление осей симметрии этих кубов совпадает с направлением осей симметрии кристалла. Величина смещений определяется ребрами кубов, причем в [21] считается, что $a_c(Pb) > a_c(Mg_{1/3}Nb_{2/3})$. Кроме того, в [21] предполагается, что кислород в кристалле хаотически распределен в объеме кругового цилиндра, ось которого направлена вдоль одной из осей четвертого порядка кристалла. В [23] показано, что модель, рассмотренная

в [21], хорошо работает только при описании положений и интенсивностей дифракционных пиков, соответствующих малым углам рассеяния. Учет полного набора данных дифракционных отражений заставил авторов [23] отказаться от модели симметрических смещений, предложенной в [21], и предположить хаотические смещения ионов Pb по поверхности сферы радиуса r_0 [23].

При этом результаты расчетов, приведенные в [23], показывают, что смещения кислорода и катионов на А-подрешетке лишь незначительно влияют на R-фактор. Это же утверждение следует из результатов исследования разных моделей, приведенных в [24,26]. Отмеченные факты оправдывают принятую выше модель, в которой ионы, создающие хаотически распределенные по объему кристалла поля пониженной симметрии на ионах другой подрешетки, сами считаются занимающими идеальную усредненную позицию высокой симметрии.

В [23] также утверждается, что эксперимент на частично упорядоченном перовските состава $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ показывает, что степень упорядоченности не влияет на точность интерпретации дифрактограмм в рамках модели, предполагающей хаотическое распределение смещений Pb. Это утверждение [23] оправдывает применение развитой выше модели для релаксоров, в структуре которых присутствуют частично упорядоченные наноразмерные области.

Поскольку имеется широкий круг объектов, на которых можно апробировать разработанную выше модель, включая схему вычислений, приведем структурный фактор для усредненного кристалла с учетом вероятностей возможных смещений ионов на подрешетке А в твердом растворе состава $AB_xV'_{1-x}O_3$ при хаотическом распределении двух сортов ионов В и В' по подрешетке В перовскита. Поскольку ионы В и В' считаются хаотически распределенными по подрешетке В идеального кубического перовскита, т.е. имеют координаты

$$\begin{aligned} &(a/2, a/2, a/2); (\bar{a}/2, a/2, a/2); (\bar{a}/2, a/2, a/2); \\ &(\bar{a}/2, \bar{a}/2, a/2); (a/2, a/2, \bar{a}/2); (\bar{a}/2, a/2, \bar{a}/2); \\ &(a/2, \bar{a}/2, \bar{a}/2); (\bar{a}/2, \bar{a}/2, \bar{a}/2), \end{aligned} \quad (5)$$

их вклад в амплитуду рассеяния тривиален

$$\begin{aligned} F_{hkl}(B, B') &= 8[xf_B + (1-x)f_{B'}] \\ &\times \cos\left(h\frac{a}{2}\right) \cos\left(k\frac{a}{2}\right) \cos\left(l\frac{a}{2}\right), \end{aligned} \quad (6)$$

так же как и вклад в F_{hkl} от несмещенных ионов Pb.

Согласно принятой модели, при любой концентрации ионов В существует четырнадцать типов распределения ионов В и В' по позициям правильной системы точек $I(a)$, составляющим ближайшее окружение фиксированного иона А. Кристаллические поля, сохраняющие центр симметрии в месте расположения иона А, реализуются, если ближайшее окружение имеет симметрию O_h , T_d , D_{3d} или D_{2h} . Ионы А, находящиеся в таком

„симметричном“ окружении, вносят вклад в суммарную амплитуду рассеяния, пропорциональный вероятности реализации таких ячеек,

$$\begin{aligned} F_{hkl}(O_h; T_d; D_{3d}; D_{2h}|x) &= f_A \{ [x^8 + (1-x)^8] \\ &+ 4x^2(1-x)^2 [x^2 + (1-x)^2]^2 \}. \end{aligned} \quad (7)$$

При десяти других вариантах распределения ионов В и В' по позициям ближайшего окружения иона А последний смещается. Направление и величина смещения зависят от симметрии окружения и концентрации ионов В. При симметрии кристаллического поля C_{3v} , C_{4v} и C_{2v} ион А в равновесном состоянии окажется смещенным вдоль одного из восьми направлений типа (111), одного из шести направлений типа (001) или одного из двенадцати направлений типа (110) соответственно. При симметрии C_s направление смещения иона А лежит в плоскости [110]. Однако имеются три разные структуры, при которых реализуется симметрия кристаллического поля C_s . Две структуры реализуются, если три из восьми позиций ближайшего окружения заполнены ионами одного сорта (например, В), а пять — ионами другого сорта (В'); одна структура соответствует равному числу ионов В и В'. Первые две проще всего охарактеризовать расстояниями между ионами В. В структуре $C_s^{(1)}$ эти три расстояния равны a , a и $a\sqrt{2}$. В структуре $C_s^{(2)}$ они составляют a , $a\sqrt{2}$ и $a\sqrt{3}$. Очевидны также три варианта реализации симметрии C_{3v} в распределении катионов ближайшего окружения ионов А.

Затем следует учесть, что смещения ионов А в общем случае будут разными по величине, если ближайшее окружение имеет симметрию G_0 , но в одном варианте его химический состав $B_m B'_{8-m}$, а во втором — $B_{8-m} B'_m$ ($m = 1, 2$ или 3).

Таким образом, можно подсчитать, что если ограничиться толькоображениями симметрии, то в рамках принятой модели структурная амплитуда будет зависеть от 21 независимого параметра — смещений ионов А. Такой результат общего вида имеет смысл обсуждать только в связи с конкретным экспериментом.

5. Гипотеза о доминантной роли эффективно-парных взаимодействий

В данной работе мы ограничимся тем, что вычислим часть структурной амплитуды рассеяния, связанную со смещением ионов Pb, введя в рассмотрение еще одну гипотезу. Будем предполагать, что существенны только эффективно-парные взаимодействия между ионами. Такое дополнение модели приводит к зависимости полной структурной амплитуды F_{hkl} только от одного параметра r_0 — величины смещения иона А (Pb) вдоль (111), если ближайшее окружение этого иона содержит один ион В' (или В) в позиции $(\bar{a}/2, \bar{a}/2, \bar{a}/2)$ и семь

ионов В (В') в остальных позициях 1(b) из (5), входящих в ближайшее окружение иона Pb. Мы приводим вклад в суммарную амплитуду рассеяния, соответствующий смещенным ионам А, обозначив величину смещения ионов Pb вдоль осей четвертого порядка $u_0 \equiv r_0/\sqrt{3}$,

$$F_{hkl}(C_{3v}; C_{4v}; C_{2v}; C_s; C_2|x) \equiv f_A \left\{ 8x(1-x) \times [x^2 - (1-x)^2]^{-1} [x^8 - (1-x)^8] \cos(hu_0) \cos(ku_0) \cos(lu_0) + 4x^2(1-x)^2 [x^2 + (1-x)^2] [\cos(2hu_0) + \cos(2ku_0) + \cos(2lu_0) + \cos(2hu_0) \cos(2ku_0) + \cos(2ku_0) \cos(2lu_0) + \cos(2hu_0) \cos(2lu_0)] + 2x^4(1-x)^4 [4 \cos(2hu_0) \times \cos(2ku_0) \cos(2lu_0) + \cos(4hu_0) + \cos(4ku_0) + \cos(4lu_0)] + 16x^3(1-x)^3 [x^2 + (1-x)^2] \cos(hu_0) \cos(ku_0) \cos(lu_0) \times [2 \cos^2(hu_0) + 2 \cos^2(ku_0) + 2 \cos^2(lu_0) - 3] \right\}. \quad (8)$$

Запись $F_{hkl}(C_{3v}; C_{4v}; C_{2v}; C_s; C_2)$ означает, что приведена только нетривиальная часть структурной амплитуды, определяемая ионами свинца, смещенными из позиций 1(a). Группы точечной симметрии, входящие в виде аргумента F_{hkl} в (8), описывают симметрию кристаллического поля в центре ячеек, в которых ион свинца смещен из позиции 1(a). Напомним, что в рамках данной модели учитывается только понижение симметрии за счет неоднородного распределения ионов В и В' по позициям 1(b) в структуре перовскита на масштабах, сравнимых с размерами элементарных ячеек. Для предварительного анализа (8) на качественном уровне предположим, что $x = 1/3$ и $u_0 \equiv r_0\sqrt{3} = 0.035a$, как это следует из данных, полученных при усреднении значений смещений Pb по разным направлениям, найденных в „наилучшей“ из моделей, рассмотренных в [25]. Тогда выражение (8) позволяет сравнить интенсивности четных и нечетных брэгговских рефлексов, обусловленных смещениями ионов А, при произвольной длине волны рентгеновского излучения. Для четных рефлексов

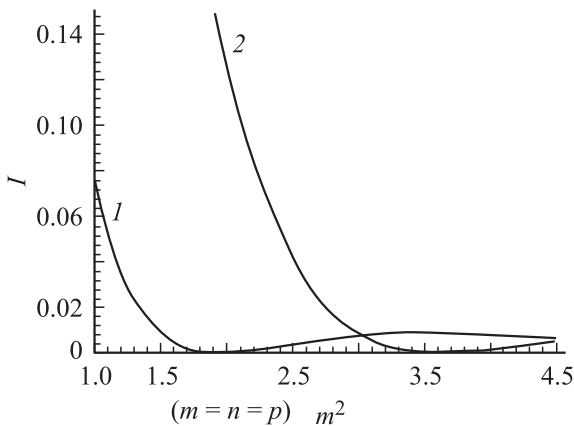


Рис. 4. Зависимость интенсивности брэгговских рефлексов, обусловленных суперпозицией смещений свинца при $x = 1/3$, $u_0 = 0.035a$, от m^2 (подробные пояснения приведены в тексте).

предположим $h = 2m$, $k = 2n$, $l = 2p$, а для нечетных $h = 2m + 1$, $k = 2n + 1$, $l = 2p + 1$, (m, n, p — целые числа). Для качественного сравнения с экспериментом [23] положим $m = n = p$ и вычислим интенсивности рефлексов в единицах f_A^2 в зависимости от „непрерывного“ параметра $m^2 \sim (\sin \theta/\lambda)^2$. Результат вычислений приведен на рис. 4. Из него видна немонотонность в поведении интенсивностей, предсказываемая моделью, которая качественно совпадает с экспериментально изученной в [22]. Для количественного сопоставления необходимо дополнить модель (учесть для атомных амплитуд рассеяния их зависимости от θ , от фактора Дебая–Валлера и т.п.).

6. Еще одна гипотеза

На основании рассмотренной модели, учитывая гигантскую электрострикцию многих релаксоров, можно предположить, что ионы А, смещаясь в соответствии с симметрией кристаллического поля, приводят к спонтанной поляризации и, как следствие, к изменению параметров элементарных ячеек. В принятой модели элементарные ячейки должны оставаться кубическими. Таким образом, не выходя за рамки принятых гипотез, можно учесть только объемную стрикцию приведенных ячеек. В этом случае при заданной концентрации ионов В в твердом растворе $AB_xB'_{1-x}O_3$ с учетом того, что кристалл в соответствии с экспериментом сохраняет целостность, можно сделать два вывода.

1) Упругая энергия возникает только при контакте кубических ячеек разного объема (т.е. при контакте ячеек, в центре которых, согласно принятой модели, кристаллическое поле характеризуется разной симметрией). Следовательно, в монокристалле твердого неупорядоченного раствора должны наблюдаться „большие“ (по сравнению с объемом ячеек) области с разными параметрами решетки (разной симметрией кристаллического поля в центре ячеек).

2) Поскольку при концентрации x реализуется только несколько наиболее вероятных симметрий кристаллического поля в центре ячеек, определяемые в эксперименте разные значения параметров решетки в монокристалле твердого раствора также должны проявлять дискретность. Конечно, эта дискретность будет несколько затуманена неоднородными деформациями, возникающими на поверхностях контакта объемов, каждый из которых заполнен ячейками с одной и той же симметрией кристаллического поля.

Приведенные вычисления позволяют предсказать изменение интенсивностей брэгговских отражений, соответствующее разным параметрам решетки с концентрацией x ионов β . Тем самым модель позволит установить, какие именно смещения ионов свинца инициируют уменьшение или, наоборот, увеличение первоначального объема приведенных [11] ячеек перовскитной структуры в твердом растворе.

Автор выражает искреннюю благодарность М.Ф. Куприянову за предоставленную литературу и консультацию по интерпретации результатов рентгеноструктурного анализа, С.Б. Вахрушеву за предоставленную информацию по свойствам PMN.

Список литературы

- [1] Д.Б. Гуденаф. Магнетизм и химическая связь. Metallurgia, М. (1968). 325 с.
- [2] И.О. Троянчук. ЖЭТФ **102**, 1, 251 (1992).
- [3] J.N. Song, J.H. Park, K.-B. Lee, Y.H. Jeong. Cond-mat/0110587.
- [4] И.Б. Берсукер, В.Г. Вехтер, И.Я. Огурцов. УФН **116**, 4, 605 (1975).
- [5] К. Бальхаузен. Введение в теорию поля лигандов. Мир, М. (1964). 360 с.
- [6] R.G. Shulman, Y. Jakarino. Phys. Rev. **109**, 4, 1084 (1958).
- [7] I.B. Bersuker. Phys. Lett. **20**, 6, 589 (1966).
- [8] N. Kristoffel, P. Konsin. Phys. Stat. Sol. **21**, 1, K39 (1967).
- [9] B. Halperin, R. Englman. Phys. Rev. B **3**, 5, 1698 (1971).
- [10] M.B. Salamon. Rev. Mod. Phys. **73**, 583 (2001).
- [11] Е.Г. Фесенко, В.С. Филиппев, М.Ф. Куприянов. ФТТ **11**, 2, 466 (1969).
- [12] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. (1964). 567 с.
- [13] В.Г. Вакс. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектричества. Наука, М. (1973). 203 с.
- [14] Г.А. Смоленский, А.В. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Наука, Л. (1971). 476 с.
- [15] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург (2001). 579 с.
- [16] Б.И. Шкловский, А.А. Эфрос. УФН **117**, 401 (1975); А.Л. Эфрос. Физика и геометрия беспорядка. Наука, М. (1982). 175 с.
- [17] Б.Г. Вехтер. ФТТ **15**, 2, 509 (1973).
- [18] Ю.М. Гуфан. Структурные фазовые переходы. Наука, М. (1982). 304 с.
- [19] А.Ю. Гуфан, Е.Н. Климова, Ю.В. Прус, М.Б. Стрюков. Изв. РАН. Сер. физ. **65**, 6, 788 (2001).
- [20] Дж. Смарт. Эффективное поле в теории магнетизма. Мир, М. (1968). 271 с.
- [21] P. Bonneau, P. Garnier, E. Husson, A. Morell. Mat. Res. Bull. **24**, 2, 201 (1989); P. Bounneau, P. Garnier, G. Calvarin, E. Husson, J.R. Cavarri, A.W. Hewat, A. Morrell. J. Sol. Stat. Chem. **91**, 2, 350 (1991).
- [22] A. Verbaere, Y. Piffard, Z.G. Ye, E. Husson. Mat. Res. Bull. **27**, 10, 1227 (1992).
- [23] S. Vakhrushev, S. Zhukov, G. Fetisov, V. Chernyshov. J. Phys.: Cond. Matter **6**, 22, 4021 (1994).
- [24] A.R. Lebedinskaya, M.F. Kupriyanov, R. Skulski. Mater. Sci. Eng. B **83**, 119 (2001); Phase Trans. **75**, 3, 289 (2002).
- [25] R.V. Kolesova, V.V. Kolesov, M.F. Kupriyanov, R. Skulski. Phase Trans. **68**, 621 (1999).
- [26] Р.В. Колесова, В.В. Колесов, М.Ф. Куприянов, О.А. Лаврова. Изв. РАН. Сер. физ. **64**, 6, 1097 (2000).
- [27] M.F. Kupriyanov, V. Kogan. Ferroelectrics **124**, 213 (1991).