

Описание сегнетоэлектрических фазовых переходов в твердых растворах релаксоров в рамках теории случайных полей

© М.Д. Глинчук, Е.А. Елисеев, В.А. Стефанович,* Б. Хильчер**

Институт проблем материаловедения Академии наук Украины,
03142 Киев, Украина

* Институт математики, Университет Ополе,
45-052 Ополе, Польша

** Институт молекулярной физики Польской академии наук,
Познань, Польша

E-mail: glin@materials.kiev.ua

(Поступила в Редакцию 15 ноября 2000 г.)

Предлагается модель, основанная на расчете случайных полей твердых растворов сегнетоэлектрических релаксоров. Электрические диполи, произвольно распределенные в системе, рассматриваются как источники случайных полей. Функция распределения этих случайных полей рассчитывается с учетом вклада нелинейных и корреляционных эффектов и различия в ориентации диполей различных компонент твердого раствора. Рассматривается зависимость температуры фазового перехода T_c от концентрации компонент твердого раствора. Численный расчет проводится для описания твердых растворов скандониобата и скандотанталата свинца $(\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3)_{1-x}(\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3)_x$ с различной степенью упорядоченности, а также твердого раствора магнониобата и титаната свинца $(\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)_{1-x}(\text{PbTiO}_3)_x$. Показано, что более высокое значение температуры перехода для более неупорядоченных образцов состава $(\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3)_{1-x}(\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3)_x$ в области $0 \leq x < 0.5$ связано с большим коэффициентом нелинейности в $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ по сравнению с $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$. Теория позволяет также рассчитать область на фазовой диаграмме температура–состав $(\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)_{1-x}(\text{PbTiO}_3)_x$, где сосуществуют фазы, относящиеся к различным группам симметрии. Численный расчет, в котором использовались подгоночные параметры, полученные из известных величин температур перехода T_c компонент твердого раствора, достаточно хорошо описывает наблюдаемые фазовые диаграммы упомянутых выше твердых растворов сегнетоэлектрических релаксоров.

В последнее время широко изучались сегнетоэлектрические релаксоры типа $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN), $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ (PST), $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PSN), $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3$ при $x = 0.08-0.09$ (PLZT 8–9/65/35) [1]. Несмотря на это механизмы, отвечающие за необычные свойства этих материалов, такие как закон Фогеля–Фулчера (Φ – Φ) для динамической диэлектрической проницаемости, неэргодическое поведение, распределение максимумов различных свойств в широком интервале температур ($\Delta T \sim 100$ К для PMN относительно максимума проницаемости), до сих пор не ясны. В релаксорах безусловно присутствуют случайные поля, связанные с беспорядком в междоузлиях, вакансиями свинца и кислорода, атомами примесей. Было показано, что учет локального распределения этих полей приводит к закону Φ – Φ [2], аномалиям нелинейной диэлектрической проницаемости [3], появлению непрерывного спектра времени релаксации и сильным отклонениям поведения динамической диэлектрической проницаемости от закона Дебая [4]. Модель, предложенная [5] для количественного описания свойств релаксорных сегнетоэлектриков, основывалась на предложении, что случайные поля разрушают дальний порядок, который мог бы появиться при температуре $T = T_d$, где T_d — температура Бернса ($T_d \sim 600$ К для большинства релаксоров), и это приводит к появлению состояния смешанного сегнетоэлектрического стекла или дипольного стекла (оба эти состояния проявляют

неэргодическое поведение). В случае PLZT исходной фазой является PZT, сегнетоэлектрический дальний порядок которого разрушается случайными полями, индуцированными примесями ионов La, полностью ($x = 0.07$) или частично ($x < 0.07$). Степень беспорядка контролируется с помощью специальных технологических условий, уменьшающих количество источников случайных полей в релаксорах PST, PSN и в других представителях класса 1 : 1. В случае PMN (релаксор класса 1 : 2) невозможно увеличить степень упорядоченности с помощью технологической обработки. Однако этого можно добиться добавлением PbTiO_3 (PT) (см., например, [6] и ссылки в ней). В частности, измерения показали, что в твердом растворе $(\text{PMN})_{1-x}(\text{PT})_x$ существует морфотропный фазовый переход между ромбоэдрической и тетрагональной фазами при $x_c \approx 0.35$. При $x > x_c$ существует обычное сегнетоэлектрическое поведение. До сих пор отсутствующее теоретическое описание фазовой диаграммы этого твердого раствора кажется необходимым для выяснения физической природы и механизмов поведения сегнетоэлектрических релаксоров. С другой стороны, решение этих задач важно из-за гигантской электрострикции, связанной с высоким диэлектрическим откликом, который приводит к чрезвычайно высокому значению электромеханического коэффициента ($k \sim 0.92$ для монокристаллов $(\text{PMN})_{0.9}(\text{PT})_{0.1}$). Эти аномальные свойства сделали твердые растворы сегнетоэлектриков

крайне привлекательными материалами для использования в электромеханических преобразователях, приводах, сонарах и т.д. [7,8].

Другой твердый раствор — $(\text{PSN})_{1-x}(\text{PST})_x$ — также является перспективным для упомянутых выше применений [9]. Фазовая диаграмма твердого раствора этих релаксоров, также как и поведение PSN и PST, с различной степенью разупорядоченности содержит в себе загадки, неразгаданные до сих пор. Наиболее интересная из них — увеличение температуры перехода T_c в PSN и ее же уменьшение в PST с увеличением беспорядка. Наблюдаемая зависимость $T_c(x)$ при $0 < x < 1$ для твердых растворов PSN и PST с различной степенью упорядоченности компонент показала [10–12], что упомянутая особенность существует в широком диапазоне изменения концентрации компонент, именно $T_c^{\text{dis}}(x) > T_c^{\text{ord}}(x)$ при $x < 0.5$. Недавно были проведены экспериментальные и теоретические исследования аномалий диэлектрического отклика (существование высоко- и низкотемпературных максимумов, подчиняющихся соответственно законам Ф–Ф и Аррениуса) в монокристаллах $\text{PbSc}_{0.5}(\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$ [13].

В данной работе предлагается метод расчета фазовых диаграмм подобных твердых растворов в рамках теории случайных полей.

Получены теоретически зависимости температуры перехода и параметров порядка от концентрации. Показано, что различия в поведении PSN и PST связаны с вкладом в случайные поля нелинейных и корреляционных эффектов. Рассчитанные фазовые диаграммы достаточно хорошо соответствуют экспериментально полученным диаграммам $(\text{PMN})_{1-x}(\text{PT})_x$ и $(\text{PSN})_{1-x}(\text{PST})_x$.

1. Модель

Релаксоры принадлежат к классу разупорядоченных сегнетоэлектриков. В таких материалах случайно расположенные электрические диполи стремятся упорядочить систему с помощью не прямых диполь-дипольных взаимодействий с мягкой модой исходной фазы, в то время как другие источники случайных полей пытаются разупорядочить систему. При условии равновесия между этими силами в системе могут появиться диполи, ориентированные в одном направлении. Доля этих диполей L среди прочих может быть вычислена в рамках теории случайных полей на основе уравнения

$$\mathbf{L} = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \mathbf{l} \rangle f(\mathbf{E}, \mathbf{L}) d\mathbf{E}, \quad (1)$$

где $f(\mathbf{E}, \mathbf{L})$ — функция распределения случайного поля \mathbf{E} .

По сути дела L — безразмерный параметр порядка, который выражается через нормированный дипольный момент $\langle \mathbf{l} \rangle = \langle \mathbf{d}^* \rangle / d^*$ (d^* — эффективный дипольный

момент, связанный с параметром поля Лоренца (см. подробнее в [14]), усредненный по всем возможным ориентациям с функцией распределения случайных полей. В случае двух возможных ориентаций диполей ($l_z = \pm 1$, $l_x = l_y = 0$), $\langle l_z \rangle = \text{th}(d^* E_z / kT)$ (1) можно записать в виде

$$L_z = \int_{-\infty}^{+\infty} \text{th}(d^* E_z / kT) f(E_z, L_z) dE_z. \quad (2)$$

Для полностью упорядоченной системы, обычно описываемой в приближении среднего поля, $f(E, L) = \delta(E - E_0 L)$, где E_0 — значение среднего поля ($d^* E_0 = kT_{\text{cmf}}$), так что из (2) следует хорошо известное выражение для сегнетоэлектриков типа порядок–беспорядок $L_{\text{mf}} = \text{th}(d^* E_0 L_{\text{mf}} / kT)$ и $T > T_{\text{cmf}}$ при $L_{\text{mf}} = 0$.

Для описания твердого раствора $A_{1-x}B_x$, состоящего из двух сегнетоэлектрических релаксоров, следует рассматривать два типа электрических диполей (d_{1z}^* , $d_{2z'}^*$) с различными направлениями относительно решетки исходной фазы, учитывающими симметрию различных фаз и определяемыми осями z и z' соответственно. Каждому типу диполей следует сопоставить параметр порядка (L_{1z} и $L_{2z'}$). Функция распределения будет зависеть от двух параметров порядка, $F = f_1(E, L_{1z}, L_{2z'})$, так как в данном случае случайные поля индуцируются диполями обоих типов. Следовательно, уравнения для параметров L_{1z} и $L_{2z'}$ могут быть записаны в виде (2) с этой функцией распределения и d_{1z}^* , $d_{2z'}^*$ вместо d^* для L_{1z} и $L_{2z'}$ соответственно.

Большинство характеристик разупорядоченной системы включается в функцию распределения случайных полей $f(E, L)$, которая вычисляется в рамках статистической теории с учетом вклада электрических диполей, точечных зарядов и центров дилатации [14]. Вклад нелинейных и пространственных корреляционных эффектов был учтен в [15]. Рассматривая все эти эффекты для материалов кубической группы симметрии (см. [15]), а электрические диполи как главные источники случайного поля, можно получить систему уравнений для параметров порядка

$$L_1 \equiv L_{1z} = \int_{-\infty}^{+\infty} \text{th} \frac{d_{1z}^* (\varepsilon_z + \alpha_3^{(1)} \varepsilon_z^{(3)})}{kT} f_1(\varepsilon_z, L_1, L_2) d\varepsilon_z,$$

$$L_2 \equiv L_{2z'} = \int_{-\infty}^{+\infty} \text{th} \frac{d_{2z'}^* (\varepsilon_{z'} + \alpha_3^{(2)} \varepsilon_{z'}^{(3)})}{kT} f_2(\varepsilon_{z'}, L_1, L_2) d\varepsilon_{z'}.$$

Здесь $\alpha_3^{(1,2)}$ — коэффициенты нелинейности соответствующих исходных фаз, имеющих размерность ε^{-2}

(см. [15]), а функции распределения $f_{1,2}$ имеют вид

$$f_1(\varepsilon_z, L_1, L_2) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\rho_z^2 \eta_1) \cos \left[\rho_z \left(\varepsilon_z - (1-x) \times \frac{T_{cmf2}}{d_2^*} L_2 \cos(\angle \mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2) - x \frac{T_{cmf1}}{d_1^*} L_1 \right) \right] d\rho_z,$$

$$f_2(\varepsilon_{z'}, L_1, L_2) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\rho_{z'}^2 \eta_2) \cos \left[\rho_{z'} \left(\varepsilon_{z'} - (1-x) \times \frac{T_{cmf2}}{d_2^*} L_2 - x \frac{T_{cmf1}}{d_1^*} L_1 \cos(\angle \mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2) \right) \right] d\rho_{z'}, \quad (4)$$

$$\eta_1 = \cos^2(\angle \mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2) \xi_1 + \xi_2, \quad \eta_2 = \xi_1 + \cos^2(\angle \mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2) \xi_2,$$

$$\xi_1 = \frac{16\pi}{15} \frac{d_1^{*2}}{\varepsilon_1^2 r_{c1}^3} n_1, \quad \xi_2 = \frac{16\pi}{15} \frac{d_2^{*2}}{\varepsilon_2^2 r_{c2}^3} n_2. \quad (5)$$

В (4) ξ_1 и ξ_2 определяют вклады в полуширины гауссовых функций распределения, относящиеся к первому и второму типу диполей соответственно; $\varepsilon_{1,2}$ и $r_{c1,2}$ — диэлектрическая проницаемость и радиус корреляции исходных фаз для релаксоров А и В соответственно; $n_1 = \beta_1 x/a_1^3$ и $n_2 = \beta_2(1-x)/a_2^3$ — концентрации диполей первого и второго типов (β_i — доля элементарных ячеек, в которых присутствуют диполи, a_i — периоды решеток исходных фаз релаксоров). Заметим, что различный вид функций распределения f_1 и f_2 обусловлен различными ориентациями диполей, что и отражает множитель $\cos(\angle \mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2)$, очевидно, при $\angle \mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2 = 0$ имеем $f_1 = f_2$.

Суммарная поляризация системы \mathbf{P} может быть выражена через L_1 и L_2 как

$$\mathbf{P} = x \frac{\beta_1 \mathbf{d}_1^* L_1}{a_1^3} + x \frac{\beta_2 \mathbf{d}_2^* L_2}{a_2^3}. \quad (6)$$

2. Фазовая диаграмма системы

Фазовая диаграмма описывает зависимость температуры перехода T_c от состава системы или молярной доли x компонент твердого раствора. Зависимость $T_c(x)$ может быть получена из (3), (4) как температура, при которой возможны ненулевые решения этих уравнений. Как видно из (4), в пределе $L_1 \rightarrow 0, L_2 \rightarrow 0$ функции распределения f_1 и f_2 легко представить в следующем виде:

$$f_{1,2}(\varepsilon_i, L_1, L_2) = f_{01,2}(\varepsilon_i) - k_{1,2} \left(\frac{df_{1,2}}{d\varepsilon_i} \right)_{L_1=L_2=0}, \quad i = z, z', \quad (7)$$

$$k_1 = (1-x) \frac{T_{cmf2} L_2}{d_2^*} \cos(\angle \mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2) + x \frac{T_{cmf1} L_1}{d_1^*},$$

$$k_2 = (1-x) \frac{T_{cmf2} L_2}{d_2^*} + x \frac{T_{cmf1} L_1}{d_1^*} \cos(\angle \mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2), \quad (8)$$

$$f_{01,2}(\varepsilon_i) = \frac{1}{2\sqrt{\pi\eta_{1,2}}} \exp \left(-\frac{\varepsilon_i^2}{4\eta_{1,2}} \right). \quad (9)$$

Подставляя (7)–(9) в (3) и выполняя интегрирование, получаем систему уравнений для вычисления $T_c(x)$

$$L_1 = [(1-x)T_{cmf2}L_2\Delta \cos(\angle \mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2) + xT_{cmf1}L_1] \frac{1}{kT_c} I_1,$$

$$L_2 = [(1-x)T_{cmf2}L_2 + x \frac{T_{cmf1}}{\Delta} L_1 \cos(\angle \mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2)] \frac{1}{kT_c} I_2, \quad (10)$$

$$I_{1,2} = \int_{-\infty}^{+\infty} f_{01,2}(\varepsilon) \frac{(1 + 3\varepsilon^2 \alpha_3^{(1,2)}) d\varepsilon}{\text{ch}^2 \frac{d_{1,2}^*}{kT_c} (\varepsilon + \alpha_3^{(1,2)} \varepsilon^3)}, \quad \Delta = \frac{d_1^*}{d_2^*}. \quad (11)$$

Интегралы I_1 и I_2 зависят от значений температуры T_c и от концентраций компонент твердого раствора, а также и от других материальных параметров системы.

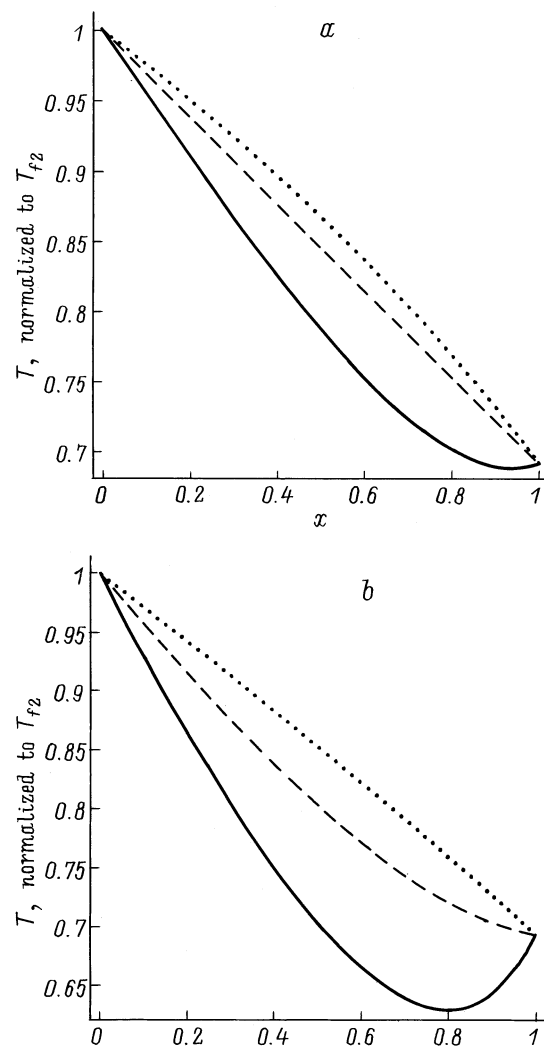


Рис. 1. Зависимость от молярной доли x безразмерной температуры перехода $\tau_c = T_c(x)/T_{f2}$ (где $T_{f2} = T_c(x=0)$) для случая, когда векторы \mathbf{d}_1^* и \mathbf{d}_2^* коллинеарны, отношение d_2^*/d_1^* равно: 0.6 (сплошная линия), 0.7 (штриховая линия), 0.8 (пунктирная линия), и различных коэффициентов нелинейности $\alpha_0^{(1)} = \alpha_0^{(2)} = 1$ (a), $\alpha_0^{(1)} = \alpha_0^{(2)} = 3$ (b).

Условие разрешимости (10) приводит к следующему уравнению для T_c :

$$T_c^2 - C_2(T_c)T_c + C_1(T_c) = 0, \quad (12)$$

$$C_1(T_c) = (1-x)xI_1I_2T_{cmf1}T_{cmf2}(1 - \cos^2(\angle I_1, I_2));$$

$$C_2(T_c) = xI_1T_{cmf1} + (1-x)I_2T_{cmf2}. \quad (13)$$

Зависимость коэффициентов $C_{1,2}$ от T_c определяется интегралами $I_{1,2}$ (см. (11)), так что (12) представляет собой интегральное уравнение для T_c и может быть решено только численно.

Множитель $1 - \cos^2(\angle I_1, I_2)$ отражает зависимость от ориентаций диполей \mathbf{d}_1^* и \mathbf{d}_2^* , например, он равен $2/3$, если диполи разных типов ориентированы вдоль кристаллографических направлений $[001]$ и $[111]$, т.е. $\cos(\angle I_1, I_2) = 1/\sqrt{3}$, и он равен нулю для $\cos(\angle I_1, I_2) = 1$, когда диполи ориентированы одинаково. В последнем случае (12) сводится к $T_c = C_2(T_c)$ так как уравнение $T_c = 0$ означает отсутствие фазового перехода. Очевидно, что в общем случае (12) распадается на два независимых уравнения для величины $T_c(x)$. Как оказалось, действительное решение имеет только то уравнение, которое формально соответствует "большому" корню (12).

Как видно из (9), (11)–(13), значение T_c зависит от нескольких параметров, таких как коэффициенты нелинейности, полуширины функций распределения и отношение дипольных моментов. Чтобы проиллюстрировать влияние некоторых из этих параметров на величину $T_c(x)$, мы построили на рис. 1 температуру перехода $T_c(x)$ для случая, когда векторы \mathbf{d}_1^* и \mathbf{d}_2^* коллинеарны (т.е. $T_c = C_2(T_c)$), для нескольких значений безразмерных параметров. Из рис. 1 видно, что увеличение коэффициентов нелинейности $\alpha_0^{(i)}$ и отношения $\Delta^{-1} = d_2^*/d_1^*$ увеличивает скорость уменьшения $\tau_c(x)$ с уменьшением концентрации второй компоненты, влияние величины Δ также усиливается.

3. Твердый раствор релаксоров семейства 1:1 (PSN) $_{1-x}$ (PST) $_x$

Свойства компонент (PSN и PST) этого твердого раствора сильно отличаются: увеличение степени беспорядка ведет к увеличению температуры перехода T_c для PSN и к уменьшению температуры T_c для PST. На первый взгляд, последнее явление кажется более понятным, в то время как свойства PSN выглядят довольно загадочно, так как считается, что в общем случае случайные поля уменьшают величину температуры перехода T_c . С другой стороны, увеличение интенсивности случайных полей может привести к необходимости учета нелинейных и корреляционных эффектов, которые, очевидно, должны зависеть от значения коэффициентов нелинейности рассматриваемых материалов. Учитывая, что PSN и PST содержат кислородные октаэдры со скандием, ниобием и танталом, можно прийти к выводу, что коэффициент

нелинейности для PSN должен быть больше, чем для PST, так как было показано, что этот коэффициент для октаэдров ниобия в несколько раз больше, чем для октаэдров тантала [16].

Для расчета зависимостей $T_c(x)$ для твердых растворов (PSN) $_{1-x}$ (PST) $_x$ с различной степенью беспорядка были введены следующие параметры:

$$q_i = \frac{\sqrt{\xi_{0i}}d_i^*}{kT_{cmfi}}, \quad \xi_{0i} = \frac{16\pi}{15} \frac{d_i^{*2}}{\varepsilon_i^2 r_{ci}^2} \frac{\beta_i}{a_i^3},$$

$$\alpha_0^{(i)} = \alpha_3^{(i)} \left(\frac{kT_{cmfi}}{d_i^*} \right), \quad (14)$$

где q_i , $\alpha_0^{(i)}$ — безразмерные полуширины и коэффициенты нелинейности i -й исходной фазы соответственно, ξ_{0i} — полуширины, не зависящие от молярных долей компонент твердого раствора. Значения температур перехода в приближении среднего поля T_{cmfi} для PST и PSN были взяты из работы [17].

Величины коэффициентов нелинейности $\alpha_0^{(i)}$ и полуширины q_i для PSN и PST были получены подгонкой рассчитываемых при помощи формул (12), (13) температур перехода T_c для PSN ($x = 0$) и PST ($x = 1$) к экспериментальным значениям T_c (см., например, [10,11] и ссылки в ней). Для двух серий образцов с различной степенью беспорядка применялись две группы параметров, при этом учитывалось соотношение между коэффициентами нелинейности для менее упорядоченных образцов, приведенное в работе [16]. Использованные значения параметров приведены в таблице.

Значения параметров подгонки

Материал	PSN		PST	
	$\alpha_0^{(i)}$	q_i	$\alpha_0^{(i)}$	q_i
Группа образцов	0	0.416	0	0.477
Упорядоченные	0	0.416	0	0.477
Разупорядоченные	0.3	0.425	0.098	0.499

Принимая во внимание, что параметры исходных фаз для PSN и PST близки друг к другу, получаем выражение $q_1/q_2 \approx (d_1^*/d_2^*)^2 = \Delta^2$. Подставляя сюда значения из таблицы, находим $1/\Delta = 0.92$ для разупорядоченных образцов, а для упорядоченных — $1/\Delta = 0.93$. Полученные таким образом параметры дают возможность рассчитать температуру $T_c(x)$ как для разупорядоченных, так и для упорядоченных твердых растворов (PSN) $_{1-x}$ (PST) $_x$ без дополнительных параметров. Для упрощения расчетов полагаем, что ориентации диполей \mathbf{d}_1 и \mathbf{d}_2 одинаковы. Сравнить рассчитанные нами и измеренные на эксперименте [10–12] значения $T_c(x)$ можно по рис. 2. Мы использовали два различных набора параметров Δ , чтобы показать, что концентрация x_c , при которой $T_c(\text{разупорядоченные}) = T_c(\text{упорядоченные})$, чувствительна к изменению величин данных параметров. Как видно, теория описывает экспериментальные данные достаточно хорошо, учитывая, что различные экспери-

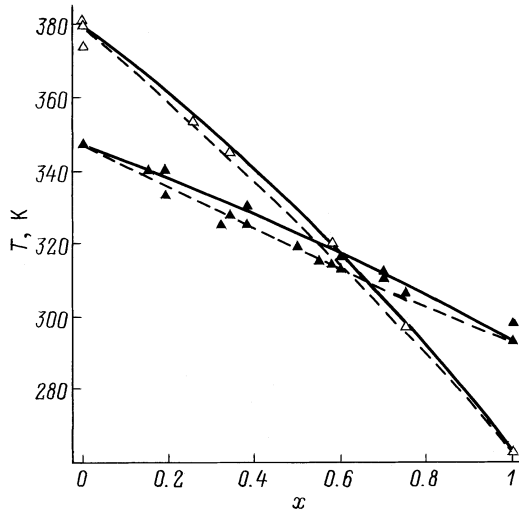


Рис. 2. Фазовая диаграмма твердого раствора $(\text{PSN})_{1-x}(\text{PST})_x$ для менее упорядоченных (светлые треугольники) и более упорядоченных (темные треугольники) керамических образцов, данные [10–12]. Сплошные и штриховые линии — рассчитанные зависимости с параметрами $\alpha_0^{(1)} = \alpha_0^{(2)} = 0$ и различными значениями d_2^*/d_1^* : 0.75 (сплошная линия), 0.68 (штриховая линия) для более упорядоченных образцов, для менее упорядоченных $\alpha_0^{(1)} \approx 0.1$, $\alpha_0^{(2)} = 0.3$, d_2^*/d_1^* : 0.8 (сплошная линия), 0.7 (штриховая линия).

ментальные распределения значений T_c относятся к различным условиям эксперимента (см. [10] и ссылки в ней).

Вычисление L_1 и L_2 на основе (3) показало, что $L_2 > L_1$ как для более разупорядоченных, так и упорядоченных релаксоров величины L для упорядоченных образцов больше, чем для разупорядоченных. Ненулевые значения L_1 и L_2 во всей области концентраций компонент дают основание утверждать, что каждая компонента находится в смешанном состоянии сегнетоэлектрического стекла. Для некоторых концентраций компонент твердого раствора результаты численных расчетов изображены на рис. 3. На рис. 3, *a* приведена зависимость от температуры доли когерентно ориентированных диполей в PSN ($x = 0$) и PST ($x = 1$), которая пропорциональна поляризации этих материалов. Для твердого раствора двух релаксоров при $x = 0.3$ и 0.8 мы рассчитали при помощи (6) (учитывая, что \mathbf{d}_1 и \mathbf{d}_2 параллельны, а $\beta_1 = \beta_2$) температурную зависимость безразмерной поляризации (нормированной на величину $P_0 = \beta_1 d_1^*/a_1^3$ (рис. 3, *b*)). Как можно видеть, увеличение x приводит к увеличению поляризации $P(x)$, значение $P(x)$ для более упорядоченных образцов больше значения поляризации для разупорядоченных.

4. Твердый раствор $(\text{PMN})_{1-x}(\text{PT})_x$

Данная система представляет собой твердый раствор релаксации PMN (компонента 2) и нормального сегнетоэлектрика PbTiO_3 (PT) (компонента 1). По сути

дела, фазовая диаграмма этой системы была рассчитана подобно тому, как описывалось в предыдущем разделе, но с некоторыми отличительными деталями.

Переход в сегнетоэлектрическую фазу в PbTiO_3 при температуре 763 К хорошо описывается в приближении среднего поля. Это позволяет считать $T_{\text{cmfl}} = 763$ К и рассматривать функцию распределения случайных полей в чистом PT как δ -функцию и положить $\xi_1 = 0$ (5) для полуширины компоненты 1. Поскольку мы считаем,

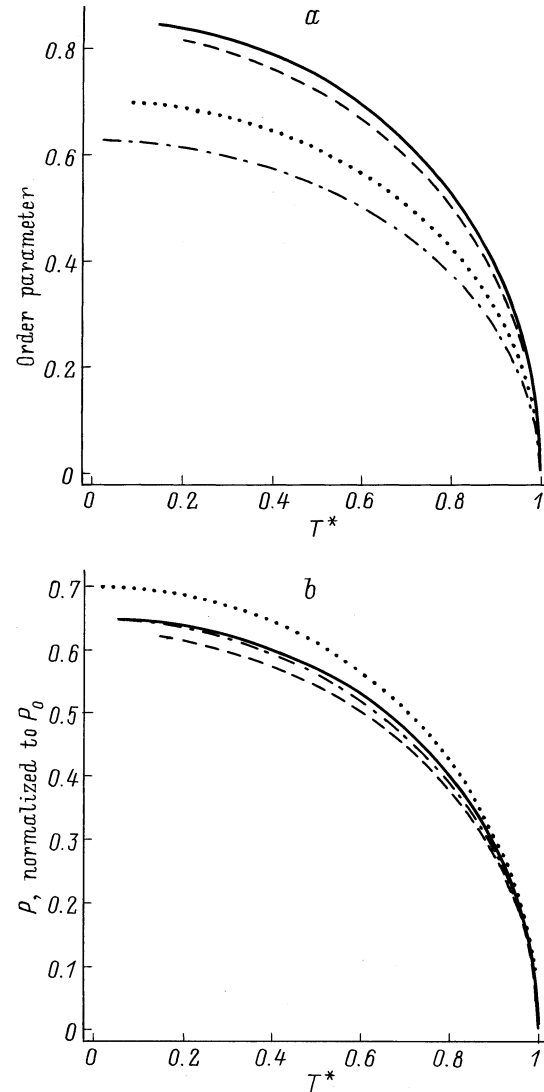


Рис. 3. Зависимость от безразмерной температуры $T^* = T/T_c$ (где T_c — температура перехода, зависящая от концентрации) для твердого раствора $(\text{PSN})_{1-x}(\text{PST})_x$ доли L когерентно ориентированных диполей в PSN ($x = 0$) для более упорядоченных (сплошная линия) и менее упорядоченных (штриховая линия) образцов и в PST ($x = 1$) для более упорядоченных (пунктирная линия) и менее упорядоченных (штрих-пунктирная линия) образцов (*a*), поляризации P/P_0 (где $P_0 = \beta_1 d_1^*/a_1^3$) при $x = 0.3$ для более упорядоченных (сплошная линия) и менее упорядоченных (штриховая линия) образцов и при $x = 0.8$ для более упорядоченных (пунктирная линия) и менее упорядоченных (штрих-пунктирная линия) образцов (*b*).

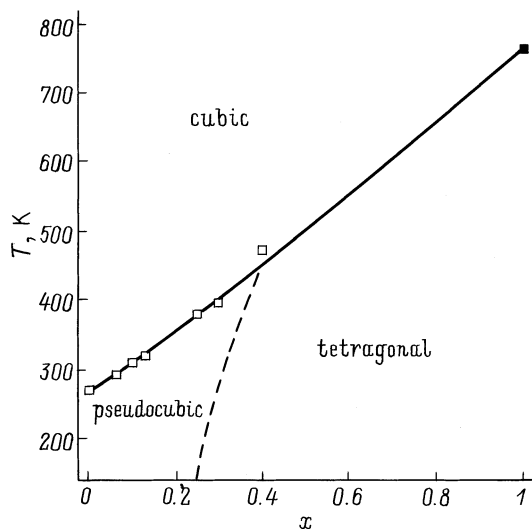


Рис. 4. Фазовая диаграмма твердого раствора $(\text{PMN})_{1-x}(\text{PT})_x$. Экспериментальные данные (светлые и темные квадраты) взяты из работы [6], теоретические расчеты — температура перехода $T_c(x)$ (сплошная линия) и кривая сосуществования двух фаз (штриховая линия).

что в каждой элементарной ячейке титаната свинца присутствует электрический диполь, выражение для их концентрации можно записать как $n_1 = x/a_1^3$, где a_1 — параметр решетки титаната свинца.

Релаксорное состояние магнониобата свинца PMN рассматривалось как смешанная фаза сегнетоэлектрического стекла, в которой сосуществуют ближний и дальний порядок. В пользу этого свидетельствуют особенности нелинейной диэлектрической проницаемости PMN (см. [18]). Поскольку в PMN и PT диполи направлены вдоль кристаллографических направлений $[111]$ и $[100]$ соответственно, температура перехода $T_c(x)$ была рассчитана на основе (12), (13) с использованием значения $\cos(\angle I_1, I_2) = 1/\sqrt{3}$. При расчете оказалось возможным пренебречь нелинейными и корреляционными эффектами, так как их учет не уменьшил расхождений между рассчитываемой и наблюдаемой зависимостями $T_c(x)$. Результаты вычислений приведены на рис. 4. Параметры $q_2 = 0.51$ ($q_1 = 0$ было выбрано по причинам, указанным выше) и $\Delta = 1/3$ были выбраны из условия наилучшего совпадения наблюдаемой зависимости $T_c(x)$ с расчетной. Легко видеть, что результаты расчета достаточно хорошо описывают наблюдаемую фазовую диаграмму.

С целью выяснить симметрию соединений различного состава и ее изменение с температурой, были вычислены параметры порядка L_1 и L_2 при различных концентрациях компонент твердого раствора. Мы начали с вычислений для PMN ($x = 0$) и PT ($x = 1$), используя указанные выше параметры (рис. 5). Сравнение сплошной и штриховой линий на рис. 5 ясно показывает разницу между поведением параметра порядка для смешанного сегнетоэлектрического стекла (PMN) и нормального

сегнетоэлектрика (PT). Видно, что при $T = 0$ было получено значение $L_2 \approx 0.58$, т.е. при низких температурах доля дальнего порядка в PMN довольно велика. Суммарная поляризация твердого раствора была рассчитана на основе (6), где первый и второй члены представляют собой вклады соответствующих компонент твердого раствора, т.е. $\mathbf{P}(x) = \mathbf{P}_1(x) + \mathbf{P}_2(x)$. Концентрация, при которой выполняется соотношение $|\mathbf{P}_1(x)| = |\mathbf{P}_2(x)|$, была отнесена к области, где сосуществуют составы с

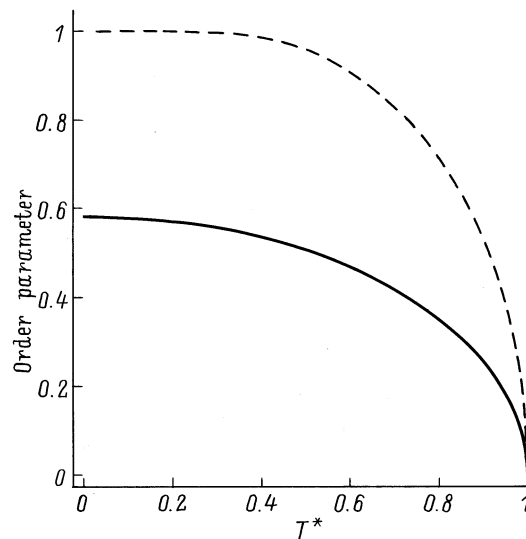


Рис. 5. Зависимость от безразмерной температуры $T^* = T/T_c$ (где T_c — температура перехода, зависящая от концентрации) доли L когерентно ориентированных диполей в PMN (сплошная линия) и PT (штриховая линия).

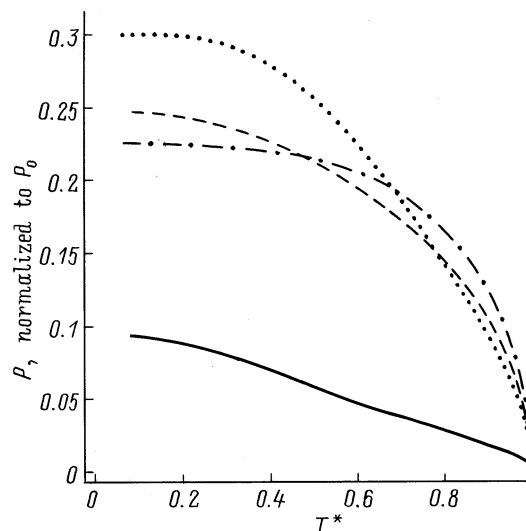


Рис. 6. Зависимость от безразмерной температуры $T^* = T/T_c$ (где T_c — температура перехода, зависящая от концентрации) компонент поляризации P/P_0 ($P_0 = \beta_1 d_1^*/a_1^3$) для твердого раствора $(\text{PMN})_{1-x}(\text{PT})_x$, принадлежащих к различным группам симметрии: ромбоэдрической при $x = 0.1$ (сплошная линия) и 0.3 (пунктирная линия) образцов, тетрагональной при $x = 0.1$ (штриховая линия) и 0.3 (штрих-пунктирная линия).

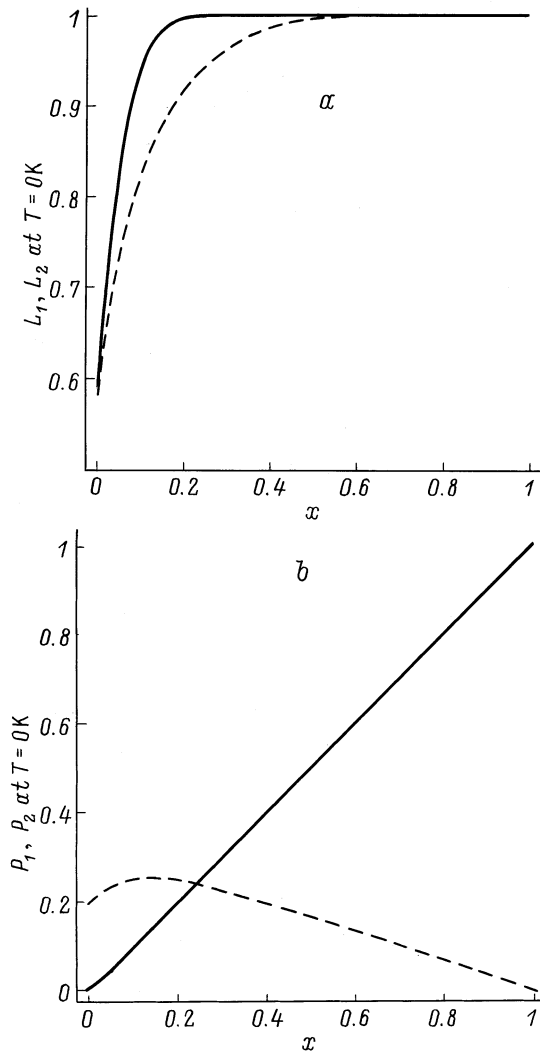


Рис. 7. Зависимость от молярной доли x величин L — долей когерентно ориентированных диполей (*a*) и компонент поляризации P/P_0 (где $P_0 = \beta_1 d_1^*/a_1^3$) (*b*) при температуре $T = 0$ для твердого раствора $(\text{PMN})_{1-x}(\text{PT})_x$, принадлежащих к различным группам симметрии: ромбоэдрической (штриховая линия) и тетрагональной (сплошная линия).

различными симметриями, т.е. морфотропной области на фазовой диаграмме. Температурные зависимости поляризаций $|\mathbf{P}_1(x)|$ и $|\mathbf{P}_2(x)|$ для некоторых значений x представлены на рис. 6.

Самая интересная особенность рис. 6 — существование кривых, пересекающихся при некоторой температуре $T = T_{\text{cr}}(x)$ при $x = 0.3$, и непересекающиеся кривые при $x = 0.1$. Это значит, что $|\mathbf{P}_1| = |\mathbf{P}_2|$ при $T = T_{\text{cr}}(x)$ (морфотропная область), $|\mathbf{P}_1| > |\mathbf{P}_2|$ при $T > T_{\text{cr}}(x)$ и $|\mathbf{P}_1| < |\mathbf{P}_2|$ при $T < T_{\text{cr}}(x)$, т.е. при таких условиях твердый раствор имеет группу симметрии первой или второй компонент соответственно. Для твердого раствора $(\text{PMN})_{1-x}(\text{PT})_x$ были получены значения $T_{\text{cr}}(x = 0.3) = 275$ и $T_{\text{cr}}(x = 0.4) = 460$ К, следовательно, температура T_{cr} возрастает с увеличением concentra-

ции (штриховая линия на рис. 4). Используя указанные выше результаты, мы приписали различным областям на фазовой диаграмме твердого раствора $(\text{PMN})_{1-x}(\text{PT})_x$, изображенной на рис. 4, соответствующую группу симметрии (псевдокубическую для PMN и тетрагональную для PT) в полном соответствии с наблюдаемыми [6].

Поскольку составы с малой концентрацией титана свинца ($\sim 10\%$) имеют большое значение для разнообразных применений (см. [7,8]), мы построили на рис. 7 доли когерентно ориентированных диполей (рис. 7, *a*) для каждой из компонент твердого раствора и соответствующие им компоненты поляризации (рис. 7, *b*) с тетрагональной (сплошная линия) и псевдокубической (ромбоэдрической) группой симметрии (штриховая линия) при температуре $T = 0$. Легко видеть из рис. 7, *b*, что тетрагональная компонента линейно возрастает с увеличением доли x титаната свинца, в то время как ромбоэдрическая компонента имеет максимум при $x \approx 0.135$, появление которого может быть отнесено к конкуренции между возрастанием доли когерентно ориентированных диполей L_2 магнониобата свинца (штриховая линия на рис. 7, *a*) и убыванием его молярной доли $1 - x$ при увеличении x (см. (6)). Существование максимума псевдокубической компоненты поляризации при $x \approx 0.135$ может объяснить наблюдавшиеся [7,8] максимум диэлектрического отклика, пьезоэлектрического и электромеханического коэффициентов при $x \approx 0.1$, что лишь немногим меньше 0.135.

Итак, предложена модель для вычислений сегнетоэлектрических параметров порядка и фазовой диаграммы температура–концентрация твердых растворов релаксоров. Основой модели послужила теория случайных полей и их влияния на свойства рассматриваемой системы. Случайно распределенные в системе диполи рассматривались как основной источник случайных полей. Были приняты во внимание нелинейный и корреляционный вклады в функцию распределения случайных полей. Численные расчеты были выполнены для твердых растворов PSN–PST и PMT–PT. Было показано, что особенность фазовой диаграммы PSN–PST, состоящая в том, что в интервале $0 < x < 0.5$ температура перехода для менее упорядоченных образцов выше, чем для более упорядоченных, определяется вкладом нелинейных эффектов, который для PSN больше, чем для PST. Полученные зависимости температуры перехода и поляризации твердого раствора $(\text{PMN})_{1-x}(\text{PT})_x$ обнаруживают существование морфотропной области на фазовой диаграмме, т.е. области сосуществования псевдокубической и тетрагональной фаз. Существование максимума компоненты поляризации, соответствующей псевдокубической компоненте твердого раствора, при $x \approx 0.135$ может объяснить максимум коэффициента электромеханической связи при $x \approx 0.1$. Изложенная выше теория достаточно хорошо описывает экспериментально наблюдаемые фазовые диаграммы T, x твердых растворов релаксоров PSN–PST и PMN–PT.

Список литературы

- [1] L.E. Cross. *Ferroelectrics* **150**, 305 (1994).
- [2] M.D. Glinchuk, V.A. Stephanovich. *J. Appl. Phys.* **85**, 10, 1722 (1999).
- [3] M.D. Glinchuk, V.A. Stephanovich. *J. Phys.: Cond. Matter* **10**, 11 081 (1998).
- [4] M.D. Glinchuk, V.A. Stephanovich, B. Hilczer. *J. Appl. Phys.* to be published.
- [5] M.D. Glinchuk, R. Farhi. *J. Phys.: Cond. Matter* **8**, 6985 (1996).
- [6] E.V. Colla, N.K. Yushin, D. Viehland. *J. Appl. Phys.* **83**, 15, 3298 (1998).
- [7] S.E. Park, T.R. ShROUT. *J. Appl. Phys.* **82**, 4, 1804 (1997).
- [8] C.A. Randal, A.S. Bhalla, T.R. ShROUT, L.E. Cross. *J. Mater. Res.* **5**, 829 (1990).
- [9] Н.К. Юшин, Е.И. Смирнова, Е.А. Тараканов, Р. Сомер. *ФТТ* **36**, 2, 1321 (1994).
- [10] V. Eremkin, V. Smotrakov, E. Gagarina, I. Raevski. *J. Korean Phys. Soc.* **32**, 6, S1597 (1998).
- [11] N. Setter, L.E. Cross. *J. Appl. Phys.* **51**, 6, 4356 (1980).
- [12] N. Setter, L.E. Cross. *Ferroelectrics* **37**, 551 (1981).
- [13] M.D. Glinchuk, V.A. Stephanovich, B. Hilczer, J. Wolak, C. Caranoni. *J. Phys.: Cond. Matter* **11**, 6263 (1999).
- [14] M.D. Glinchuk, V.A. Stephanovich. *J. Phys.: Cond. Matter* **6**, 6317 (1994).
- [15] M.D. Glinchuk, V.A. Stephanovich, R. Farhi. *J. Phys.: Cond. Matter* **9**, 10 237 (1997).
- [16] M. Sepliarsky, M.G. Stachiotti, R.L. Migoni. *Phys. Rev.* **B52**, 4, 4044 (1995).
- [17] O.I. Korshunov, P.A. Markovin, R.V. Pisarev. *Ferroelectrics Lett.* **13**, 137 (1992).
- [18] M.D. Glinchuk, V.A. Stephanovich. *J. Phys.: Cond. Matter* **10**, 11 081 (1998).