

Теория нестехиометрического упорядочения Pb-содержащих релаксоров со структурой перовскита

© А.Ю. Гуфан

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

E-mail: Gufan_gufan@mail.ru

(Поступила в Редакцию 11 мая 2004 г.)

В приближении, учитывающем эффективно-парные взаимодействия и конфигурационную энтропию перестановок ионов B' и B'' , установлены условия, налагаемые на межатомные взаимодействия, выполнение которых приводит к определенному упорядоченному состоянию перовскитов состава $AB'_x B''_{1-x} O_3$. Показано, что при потенциале взаимодействия $u(R) = u_0/R^6$ наибольшая температура упорядочения по типу 1:2 ($T_{\text{ord}}(1:2)$) соответствует структуре, наблюдаемой при $A \equiv \text{Ba}$. Максимальная температура упорядочения по типу 1:1 ($T_{\text{ord}}(1:1)$) соответствует структуре, характерной для $A \equiv \text{Pb}$. В принятом приближении температура упорядочения $T_{\text{ord}}(1:1) > T_{\text{ord}}(1:2)$ для всех составов и упорядоченная по типу 1:1 фаза наиболее стабильна. На моделях с $u(R) = u_0/R^n$ ($n = 1-6$), учитывающих взаимодействие в m координационных сферах ($m = 3, 6, 8, 11$), показано, что основное состояние $AB'_x B''_{1-x} O_3$ соответствует либо распаду твердого раствора, либо упорядоченному состоянию, наблюдаемому в $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/5}\text{O}_3$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 02-02-17921, 02-02-39016 ГФЕН).

Автор выражает искреннюю благодарность фонду некоммерческих программ „Династия“ за присуждение стипендии в 2003–2004 гг.

Тройные оксиды со структурой перовскита, характеризующиеся составом типа $AB'_{1/3}B''_{2/3}O_3$, благодаря своим необычным свойствам привлекают внимание исследователей как основа для создания нового поколения активных материалов для нужд пьезотехники (свинецсодержащие магнониобат и магнотанталат), микроэлектроники (цирконат-танталат бария), считывающих устройств вычислительной техники (манганат-кальций лантана) и т. п. С точки зрения фундаментальной физики удивительной характеристикой рассматриваемых тройных оксидов состава $AB'_{1/3}B''_{2/3}O_3$ является возникающее в них при понижении температуры упорядоченное распределение ионов на позициях B в структуре перовскита. Собственно, в самом факте упорядочения ионов по позициям B при низких температурах ничего удивительного нет. Согласно теореме Нернста [1], закон возрастания энтропии должен привести к упорядоченному расположению ионов B' и B'' . Однако в теории упорядочивающихся твердых растворов [2–5] принято считать, что возникающее упорядочение должно соответствовать химическому составу исходного вещества. В случае составов $AB'_{1/3}B''_{2/3}O_3$ это означает, что упорядочение кубической фазы перовскита должно происходить с мультипликацией ячейки, допускающей упорядочение по типу 1:2. Следовательно, число элементарных ячеек неупорядоченной фазы, образующих примитивную ячейку упорядоченного состояния, должно делиться на 3. Такое упорядочение наблюдается, например, в сложных оксидах на основе Ва [6–10]. Однако оказывается, что упорядочение по типу 1:2 в сложных оксидах состава $AB'_{1/3}B''_{2/3}O_3$ энергетически несильно отличается от состояния, упорядоченного нестехиометрически [6–14]

по типу 1:1. Малые добавки (2–3%) „третьего“ элемента, распределяющегося по подрешетке B перовскита (позиции $1(a)$ в группе O_h^1), приводят к изменению структуры упорядоченной фазы и смене стехиометрического упорядочения по типу 1:2 нестехиометрическим упорядочением по типу 1:1 [10,11]. Более того, тройные оксиды $\text{Pb}B'_{1/3}B''_{2/3}O_3$ всегда упорядочиваются по типу 1:1 [6–14].

1. Постановка задачи

Вариантов структур, упорядоченных по типу 1:2 и 1:1, может быть несколько [1,15]. Три простейших типа возможного стехиометрического упорядочения ионов $B'B''$ по типу 1:2 в соединениях $AB'_{1/3}B''_{2/3}O_3$ приведены на рис. 1, *a–c*. На рис. 2, *a–c* представлены три упорядоченные по типу 1:1 структуры, которые: а) удовлетворяют условию Лифшица [1,15]; б) предсказываются как возможные стабильные [16] в рамках теории, основанной на потенциале Ландау [17], вычисленном в приближении Горского–Брэгга–Вильямса (GBW) [2–5,17].

Рис. 1, *a* соответствует случаю, когда равновесное значение параметра порядка в упорядоченной фазе определяется двумя лучами восьмилучевой звезды вектора $\mathbf{k}_9^{(1,2)} \equiv \mathbf{k}_\lambda^{(1,2)} \equiv \pm(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)/3$. Здесь нижний индекс нумерует звезду вектора \mathbf{k} : цифровой индекс соответствует обозначениям Ковалева [18], греческая буква — обозначениям Боукарта–Смолуховского–Вигнера [19]. Верхний индекс — номер луча в звезде по [18]. Рис. 1, *b* и *c* визуализируют распределение катионов B' и B'' , если

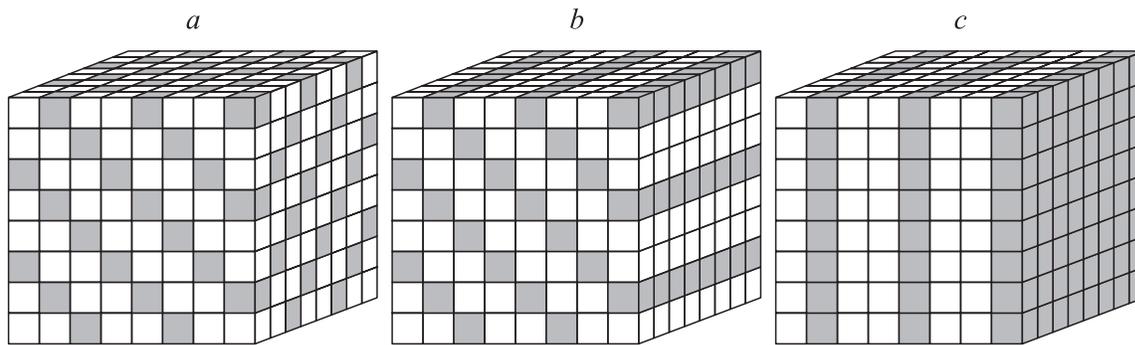


Рис. 1. Три структуры соединений $AB'_{1/3}B''_{2/3}O_3$ с упорядоченным по типу 1:2 расположением ионов B' , B'' . Ячейки, заполненные ионами B' , заштрихованы.

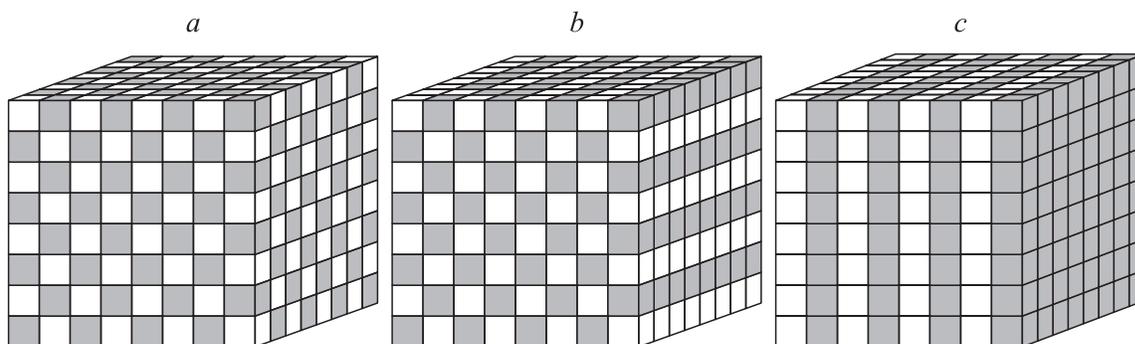


Рис. 2. Три структуры соединений $AB'_{1/3}B''_{2/3}O_3$ с упорядоченным по типу 1:1 расположением ионов B' , B'' . Ячейки, заполненные ионами B' , заштрихованы.

нарушение трансляционной симметрии описывается лучами звезд \mathbf{k}_Σ и \mathbf{k}_Δ : $\mathbf{k}_\Sigma^{(1,2)} \equiv \pm(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)/3$ и $\mathbf{k}_\Delta^{(1,2)} \equiv \mathbf{b}_1/3$. Существует еще много типов структур, соответствующих упорядочению квазибинарного твердого раствора по типу 1:2 [15]. Однако они либо мало вероятны с точки зрения общей теории Ландау [1,15], либо не могут оставаться стабильными при низких температурах [20]. Далее мы ограничиваемся рассмотрением конкуренции только тех структур, которые изображены на рис. 1 и 2.

Возникает ряд вопросов. Почему во всех тройных оксидах состава $AB'_{1/3}B''_{2/3}O_3$ на основе бария ($A \equiv Ba$) реализуется структура, показанная на рис. 1, *a*? Этот очевидный вопрос следует дополнить сопутствующими. Почему в свинецсодержащих тройных оксидах состава $PbB'_{1/3}B''_{2/3}O_3$ наблюдается нестехиометрическое упорядочение 1:1, схематически представленное на рис. 2, *a*? (На рис. 2, *b* и *c* изображены еще два типа простейших структур перовскитов, упорядоченных на типу 1:1, которые также допускаются теорией фазовых переходов Ландау). Почему упорядочение 1:2 так неустойчиво по отношению к малым добавкам в тройной оксид еще одного (четвертого) катиона и переходит в упорядоченное состояние, обозначенное выше как 1:1 и показанное на рис. 2, *a*?

Ответы на все перечисленные вопросы должна дать микроскопическая теория, которая свяжет эффективные

потенциалы взаимодействия катионов в сложных оксидах с теми типами упорядочений, которые наблюдаются в этих соединениях. Мы видим свою задачу в том, чтобы в рамках упрощенной модели упорядочения установить критерий выбора аналитического вида потенциалов межатомных взаимодействий, позволяющего стабилизировать ту или иную упорядоченную структуру. В этой работе поставленная задача решается для структуры перовскита в рамках модели, учитывающей только эффективно-парные взаимодействия и только конфигурационную энтропию.

2. Обзор теорий основного состояния сложных перовскитов

Опубликовано несколько теоретических работ, в которых была поставлена цель оправдать стабильность нестехиометрического упорядочения в соединениях $PbB'_{1/3}B''_{2/3}O_3$ [7–14]. В отличие от нашей постановки задачи они в основном посвящены вычислению энергий, стабилизирующих упорядоченное состояние для конкретных составов, в рамках различных моделей межатомных взаимодействий [7–9,12,14]. При этом для надежности результата рассматривалось достаточно много

конкурирующих упорядоченных структур, да и сами структуры выбирались достаточно произвольно [9,14].

В [9] энергия основного состояния структур вычислялась методом ортогонализированных плоских волн в рамках псевдопотенциального приближения. В [8] для этих же целей использовались Vienna *ab initio* simulated program и одноэлектронное приближение для характеристики состояния атомов. Размеры и форма ячеек упорядоченных фаз в [8] выбирались произвольно. Согласно [8,9], наименьшей энергией должна обладать упорядоченная структура, тетрагональная ячейка которой имеет параметры $a_T = a_C\sqrt{2}$, $b_T = a_C\sqrt{2}$, $c = 3a_C$. Энергия, ответственная за стабилизацию этой структуры, на 1% отличается от энергии ромбоэдрически упорядоченной структуры с ячейкой, определяемой параметрами $a_R = a_C\sqrt{2}$, $b_R = a_C\sqrt{2}$, $c_R = a_C\sqrt{3}$. Таким образом, структуры, которые, согласно [8,9], могли бы реализоваться при низких температурах, не соответствуют тем упорядочениям, которые установлены на основе интерпретации рентгенодифрактограмм [6–14].

В [7] методом Монте-Карло в кластерном приближении рассчитывалось основное состояние бинарного твердого раствора с концентрацией компонентов 1:2, атомы которого расположены на узлах простой кубической решетки размером $30 \times 30 \times 30$. При вычислениях использовано приближение, в котором учитывались парные взаимодействия между ионами, расположенными в вершинах элементарных кубиков, и трехчастичные взаимодействия ближайших соседей, расположенных вдоль одной прямой. Учет последних, согласно [7], оказался „необходимым“ и „достаточным“, чтобы стабилизировать состояние порядка 1:2. При этом остается неясным, как изменятся выводы авторов [7], если более полно учесть парные взаимодействия или рассмотреть какие-либо другие виды трехчастичных взаимодействий. Неясно также, как на выводы теории повлияет изменение аналитического вида парных и трехчастичных взаимодействий, использованного при расчетах в [7].

В [12] учитывалось парное кулоновское взаимодействие между катионами, экранированное за счет эффективной диэлектрической проницаемости, которую следует приписать примитивной ячейке. На этой основе методом Монте-Карло в [12] рассчитана энергия кластеров размером $6 \times 6 \times 6$. Вычислив энергию во многих вариантах структур, авторы [12] пришли к выводу, что при чисто кулоновских взаимодействиях в случае гетеровалентных ионов минимуму полной энергии кластера соответствуют только стехиометрически упорядоченные структуры.

В [14] энергия межатомных взаимодействий была учтена наиболее полно и включала кулоновское, дипольное и квадрупольное взаимодействия ионов, состояние которых определялось в одноэлектронном приближении. Была оценена энергия стабилизации девяти типов упорядоченных структур (семи с $x = 1/2$ и двух с $x = 1/3$). Наименьшее значение энергии упорядоченного состояния, согласно [14], соответствовало структуре

с учетверением одного из периодов вдоль оси четвертого порядка кубической ячейки перовскита. Отличие энергий, стабилизирующих такое упорядоченное состояние, от энергий следующего претендента на основное состояние (ромбоэдрической структуры с $a = b = a_C\sqrt{2}$ и $c = a_C\sqrt{3}$), согласно [14], составляет 0.4%.

Таким образом, ни одна из известных нам работ не дала ответа на поставленные в разделе 1 вопросы. Мы считаем, что этот факт указывает на то, что энергия эффективно-парных взаимодействий ионов $V(R)$, принятая в моделях [7–9,12,14], возможно, отличается от энергии, реализующейся в кристалле. Желание установить необходимые ограничения вида $V(R)$ является одним из аргументов в пользу постановки задачи, решаемой в этой работе.

3. Феноменологическая модель тройных Ва-содержащих оксидов со структурой перовскита

Структуру идеального перовскита будем характеризовать кубической приведенной ячейкой, содержащей одну формульную единицу состава ABO_3 . Симметрия такого виртуального кристалла (или прафазы) описывается пространственной группой O_h^1 . Начало координат выберем так, чтобы ионы A в прафазе занимали правильную систему точек (ПСТ) $1(b)$ с координатами $(1/2, 1/2, 1/2)$ [21], а ионы B располагались по ПСТ $1(a)$ с координатами $(0, 0, 0)$. Наблюдаемое в тройных Ва-содержащих оксидах со структурой перовскита стехиометрическое упорядочение по типу 1:2 требует рассмотрения расширенной примитивной ячейки [1], содержащей 27 узлов. Пронумеруем эти узлы, выбрав начало координат в одном из них,

1. $(0, 0, 0)$; 2. $(1, 0, 0)$; 3. $(0, 1, 0)$; 4. $(0, 0, 1)$;
5. $(1, 1, 0)$; 6. $(1, 0, 1)$; 7. $(0, 1, 1)$; 8. $(-1, 0, 0)$;
9. $(0, -1, 0)$; 10. $(0, 0, -1)$; 11. $(-1, -1, 0)$;
12. $(-1, 0, 0)$; 13. $(1, -1, 0)$; 14. $(-1, -1, 1)$;
15. $(-1, -1, -1)$; 16. $(1, -1, -1)$; 17. $(1, 0, -1)$;
18. $(0, -1, 1)$; 19. $(0, 1, -1)$; 20. $(-1, -1, 0)$;
21. $(-1, 0, -1)$; 22. $(0, -1, -1)$; 23. $(1, 1, 1)$;
24. $(-1, 1, 1)$; 25. $(1, -1, 1)$; 26. $(1, 1, -1)$;
27. $(-1, -1, -1)$.

В скобках указаны координаты узла в единицах длин ребер элементарной ячейки кубической прафазы. Оси координат направлены вдоль осей четвертого порядка группы симметрии кристалла O_h^1 .

Для адекватного описания упорядочения феноменологическая модель обязательно должна учитывать не менее чем эффективно четырехчастичные взаимодействия

между упорядочивающимися катионами [22]. Ограничимся учетом только эффективно-парных взаимодействий, так как оказалось, что, если принять некоторые эмпирически установленные закономерности, характеризующие решения уравнений состояния в приближении самосогласованного поля [15,16,23], часть поставленных нами вопросов находит решение уже в этом приближении феноменологической теории.

Теория упорядочения катионов B' и B'' по позициям (1) оперирует с 27 варьируемыми параметрами $P_j(B')$ — вероятностями для ионов B' занимать подрешетку номер j из (1). Рассмотрим энергии эффективно-парных взаимодействий ионов B' и B'' : $V_{B'B'}(R)$; $V_{B''B''}(R)$; $V_{B'B''}(R)$, зависящие от расстояний между ионами R и от сорта ионов [2–6]. Неравновесная внутренняя энергия как функция парных взаимодействий в общем случае имеет вид [22]

$$\begin{aligned} \frac{27}{N} E = & \sum_j \mu_{B'} P_j(B') + \sum_j \mu_{B''}^{(0)} P_j(B'') \\ & + \sum_i \sum_j \left\{ V_{B'B'}(|R_i - R_j|) P_i(B') P_j(B') \right. \\ & + V_{B''B''}(|R_i - R_j|) P_i(B'') P_j(B'') \\ & \left. + V_{B'B''}(|R_i - R_j|) (P_i(B') P_j(B'') + P_j(B') P_i(B'')) \right\}. \quad (2) \end{aligned}$$

Здесь N — полное число узлов, законных для атомов сортов B' и B'' в структуре перовскита.

После перехода в (2) к системе 27 независимых переменных $P_j = P_j(B')$, $P_i(B'') = 1 - P_i$, где $i, j = 1-27$, получим выражение

$$\frac{27}{N} E = \varepsilon_0 - \mu_1 3\sqrt{3}x + \frac{1}{N} \sum_{i,j=1}^N u(|R_i - R_j|) P_i P_j, \quad (3)$$

где $u(|R_i - R_j|) P_i P_j \equiv V_{AA}(|R_i - R_j|) + V_{BB}(|R_i - R_j|) - 2V_{AB}(|R_i - R_j|)$ — энергии упорядочения, зависящие в принятом приближении только от расстояния между узлами i и j . Рассмотрение в (3) неравновесной коллективной обобщенной координаты x (параметра порядка Френкеля [24])

$$x = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N P_i \quad (4)$$

соответствует тому, что теория должна учитывать возможность реализации в качестве равновесных состояний как упорядоченных однофазных состояний, так и двухфазных состояний квазибинарного твердого раствора катионов B' и B'' . В однофазном однородном равновесном состоянии $x = 3\sqrt{3}c$.

Третье слагаемое в (3) содержит 378 типов произведений $P_i P_j$. Учет симметрии кристаллической структуры перовскита и введение новых обозначений для бесконечных сумм энергий упорядочения, определенных в

соответствии со структурой решетки, позволяют формально переписать неравновесную внутреннюю энергию (3), используя всего четыре феноменологических параметра W_i ,

$$\begin{aligned} \frac{27}{N} E = & \varepsilon_0 - \mu_1 3\sqrt{3}x \\ & + \left\{ W_1 (P_1 P_2 + P_1 P_3 + \dots + P_7 P_{16} + \dots + P_{19} P_{27}) \right. \\ & + W_2 (P_1 P_5 + P_1 P_6 + \dots + P_{16} P_{19} + \dots + P_{25} P_{27}) \\ & + W_3 (P_1 P_{14} + P_1 P_{15} + \dots + P_{12} P_{16} + \dots + P_{23} P_{27}) \\ & \left. + W_8 \sum_{i=1}^{27} P_i^2 \right\}, \quad (5) \end{aligned}$$

где W_i — суммы бесконечных рядов энергий упорядочения на разных координационных сферах,

$$\begin{aligned} W_1 = & u(a) + u(2a) + 4u(\sqrt{10}a) + \dots, \\ W_2 = & u(\sqrt{2}a) + 2u(\sqrt{5}a) + u(\sqrt{8}a) + \dots, \\ W_3 = & u(\sqrt{3}a) + 3u(\sqrt{6}a) + 3u(3a) + \dots, \\ W_8 = & 6u(3a) + \dots \quad (6) \end{aligned}$$

В дальнейшем расстояние между ионами i и j измеряется в единицах длин ребер приведенной кубической ячейки прафазы a .

Отметим, что сумма произведений $P_i P_j$, вводимая в энергию (5) феноменологическим параметром W_1 , содержит 81 слагаемое. Суммы, вводимые в (5) параметрами W_2 и W_3 , содержат 162 и 108 слагаемых соответственно.

Для того чтобы определить типы упорядоченных состояний, которые можно предсказать на основе (5), удобно перейти от квазилокальных обобщенных координат кристалла — вероятностей заполнения ионами B' подрешеток 1–27 (1) — к симметричным коллективным обобщенным координатам — компонентам параметров порядка Ландау [1,15] и Френкеля [24].

Всего компонент параметров порядка Ландау 26. Симметрия восьми из них относительно операций трансляции на периоды решетки прафазы определяется звездой вектора $\mathbf{k}_9^{(1)} \equiv \mathbf{k}_9^{(1)}$ [18]. Аналогично трансляционные характеристики двенадцати других компонент параметров порядка определяются звездой вектора $\mathbf{k}_\Sigma^{(1)} \equiv \mathbf{k}_4^{(1)}$, оставшихся шести — звездой $\mathbf{k}_\Delta^{(1)} \equiv \mathbf{k}_8^{(1)}$ при $\mu = 1/3$ [18]. Таким образом, плотность вероятности распределения ионов B' по подрешеткам (1) ρ может быть представлена в виде разложения по четырем неприводимым представлениям группы O_h^1 , одно из которых строится с помощью базисной функции (4) и принадлежит звезде вектора $\mathbf{k}_\Gamma^{(1)} \equiv \mathbf{k}_{12} = 0$, а три других — звездам векторов \mathbf{k}_λ , \mathbf{k}_Σ и \mathbf{k}_Δ . Линейные комбинации P_i , образующие 27 базисных функций неприводимых представлений O_h^1 , будем обозначать γ, λ_i ($i = 1-8$), σ_j ($j = 1-12$),

Δ_s ($s = 1-6$). Для краткости приведем только по одной функции, являющейся базисной для первой строки каждого из четырех неприводимых представлений,

$$\gamma = \left(\sum_{i=1}^{27} P_i \right) / \sqrt{27}, \quad (7)$$

$$\lambda_1^{(1)} = \left[P_1 + P_{11} + P_{12} + P_{13} + P_{17} + P_{18} + P_{19} + P_{23} + P_{27} - \frac{1}{2} \left(\sum_{k=2}^{10} P_k + P_{14} + P_{15} + P_{16} + P_{20} + P_{21} + P_{22} + P_{24} + P_{25} + P_{26} \right) \right] / [\sqrt{6}/9], \quad (8)$$

$$\sigma_1^{(1)} = \left[P_1 + P_2 + P_8 + P_{14} + P_{15} + P_{18} + P_{19} + P_{25} + P_{26} - \frac{1}{2} \left(\sum_{i=1}^8 P_i + \sum_{g=9}^{13} P_g + \sum_{l=20}^{24} P_l + P_{16} + P_{17} + P_{27} \right) \right] / [\sqrt{6}/9], \quad (9)$$

$$\Delta_1^{(1)} = \left[P_1 + P_3 + P_4 + P_7 + P_9 + P_{10} + P_{18} + P_{19} + P_{22} - \frac{1}{2} \left(P_2 + P_5 + P_6 + P_8 + \sum_{j=1}^{17} P_j + P_{20} + P_{21} + \sum_{l=23}^{27} P_l \right) \right] / [\sqrt{6}/9]. \quad (10)$$

Верхние индексы у $\lambda_1^{(1)}$, $\sigma_1^{(1)}$ и $\Delta_1^{(1)}$ соответствуют тому, что неприводимые представления O_h^1 , входящие в разложение ρ , конструируются из инвариантных представлений группы симметрии векторов $\mathbf{k}_9^{(1)}$, $\mathbf{k}_4^{(1)}$ и \mathbf{k}_8 . Нижний индекс у $\lambda_1^{(1)}$, $\sigma_1^{(1)}$, $\Delta_1^{(1)}$ — номер функции базиса. Остальные функции, входящие в разложение ρ , — $\lambda_2^{(1)} - \lambda_8^{(1)}$, $\sigma_2^{(1)} - \sigma_{12}^{(1)}$, $\Delta_2^{(1)} - \Delta_6^{(1)}$ — можно получить из (7)–(10), используя операции симметрии O_h^1 [18] и обозначения (1). Определенные в (7)–(10) линейные симметрические комбинации P_i позволяют представить квадратичную часть неравновесной энергии (5) в виде

$$E_2 = \frac{N}{27} \left\{ \mu_2 (\Gamma^{(1)})^2 + b_{1\lambda} \sum_{i=1}^8 (\lambda_i^{(1)})^2 + b_{1\Sigma} \sum_{i=1}^{12} (\sigma_i^{(1)})^2 + b_{1\Delta} \sum_{i=1}^6 (\Delta_i^{(1)})^2 \right\}, \quad (11)$$

где

$$\mu_2 = (3W_1 + 6W_2 + 4W_3 + W_8) = 3u(1) + 6u(\sqrt{2}) + 4u(\sqrt{3}) + 3u(2) + 12u(\sqrt{5}) + 12u(\sqrt{6}) + \dots, \quad (12)$$

$$b_{1\lambda} = (-3W_1 + 3W_2 - W_3 + 2W_8)/2 = [-3u(1) + 3u(\sqrt{2}) - u(\sqrt{3}) - 3u(2) + 6u(\sqrt{5}) + \dots]/2, \quad (13)$$

$$b_{1\Sigma} = (-3W_2 + 2W_3 + 2W_8)/2 = [-3u(\sqrt{2}) + 2u(\sqrt{3}) - 6u(\sqrt{5}) + 6u(\sqrt{6}) + \dots]/2, \quad (14)$$

$$b_{1\Delta} = (3W_1 - 4W_3 + 2W_8)/2 = [3u(1) - 4u(\sqrt{3}) + 3u(2) + 12u(\sqrt{6}) + \dots]/2. \quad (15)$$

В выражениях (12)–(15) учтены взаимодействия в первых шести координационных сферах. Действительно, модель, учитывающая только парные взаимодействия (при условии, что знак энергии упорядочения не зависит от расстояния), может служить основой для описания вещества, имеющего аддитивную свободную энергию, только если взаимодействия 1) распространяются на конечное расстояние; 2) „достаточно быстро“ убывают с расстоянием [15]. Термин „достаточно быстро“ подразумевает зависимость $u(R) \geq -\alpha/R^6$, если $\alpha > 0$, и $u(R) \geq -\omega(R)/R^3$, если $|\omega(R)| \leq \omega_0$, и осциллирует на конечных расстояниях.

Ограничимся моделью (11)–(15) и построим неравновесный потенциал Ландау, учитывающий только конфигурационную энтропию, связанную с перестановками ионов B' и B'' , что эквивалентно приближению GBW [2–5]. Пусть потенциалы парных взаимодействий $V_i(R)$, а с ними и энергии упорядочения $u(R)$ убывают с расстоянием согласно предельному закону $1/R^6$ (потенциал Леннарда–Джонса). В такой модели при $u(1) \leq 0$ ниже определенной температуры

$$T = T_B^{(1)} \approx 4.06u(1)c(1-c) \quad (16)$$

основное состояние квазибинарного твердого раствора ионов B' и B'' соответствует двухфазному состоянию, возникшему в результате собственного распада [25]. Обозначение T_B выбрано потому, что эту температуру можно интерпретировать как температуру распада Бернса [26], который наблюдается в $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ или $\text{PbMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ [26].

Если же $u(1) > 0$, то ниже температуры

$$T = T_{\text{ord}} \left(\frac{1}{3} \lambda \right) \approx 1.33u(1)c(1-c) \quad (17)$$

в структуре квазибинарного твердого раствора ионов B' и B'' реализуется стабильное упорядоченное состояние, описываемое равенствами

$$\Gamma^{(1)} = \sqrt{27}; \quad \sigma_i = 0, \quad i = 1, 2, \dots, 12; \\ \Delta_j = 0, \quad j = 1, 2, \dots, 6; \\ \lambda_l = 0, \quad l = 2, \dots, 8; \quad \lambda_1 \equiv \eta. \quad (18)$$

Здесь η — значение параметра порядка, зависящее от T и c . Упорядоченное состояние (18) показано на рис. 1, а.

Другие возможные типы упорядоченных состояний, предсказываемых моделью, учитывающей только парные взаимодействия, в том числе и изображенные на рис. 1, *b* и *c*, не реализуются, так как они могут возникнуть из неупорядоченного состояния только при более низких температурах (по сравнению с состоянием (18)). В рамках принятой модели состояния, стабильность которых возможна только при температурах, более низких, чем $T_{\text{ord}}(1/3\lambda)$ (17), метастабильны при всех температурах вплоть до $T = 0$ [23]. Таким образом, модель, учитывающая только эффективно-парные взаимодействия, позволяет объяснить, почему во всех тройных оксидах, со структурой перовскита и химической формулой $\text{BaB}'_{1/3}\text{B}''_{2/3}\text{O}_3$ реализуется одинаковый тип упорядочения, показанный на рис. 1, *a*. Однако необходимо проверить возможность стабилизации и других состояний, которые нельзя предсказать на основе (5) или (11).

4. Феноменологическая модель Рb-содержащих тройных оксидов со структурой перовскита

Таким образом, в нашу задачу входит выяснение относительной устойчивости состояний, упорядоченных по типу 1:2 и 1:1, при произвольном виде потенциала парных взаимодействий. Для этого расчет, проведенный выше (1)–(17) для упорядочения по типу 1:2, необходимо повторить для упорядочения по типу 1:1. Для упорядочения по типу 1:1 расширенная элементарная ячейка имеет размер $2a \times 2a \times 2a$. Пронумеруем восемь узлов ПСТ 1(*a*), попавших в расширенную ячейку 1,

1. (0, 0, 0); 2. (*a*, 0, 0,); 3. (0, *a*, 0); 4. (*a*, *a*, 0);
5. (0, 0, *a*); 6. (*a*, 0, *a*); 7. (0, *a*, *a*); 8. (*a*, *a*, *a*). (19)

Аналогично (7)–(10) на базе (19) построим симметрические обобщенные координаты, образующие базисы для неприводимых представлений группы O_h^1 , принадлежащие звездам векторов $\mathbf{k}_{12} = \mathbf{k}_\Gamma = 0$, $\mathbf{k}_{13} = \mathbf{k}_R = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)/2$, $\mathbf{k}_{11}^{(1)} = \mathbf{k}_M^{(1)} = (\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)/2$ и $\mathbf{k}_{10}^{(1)} = \mathbf{k}_X^{(1)} = \mathbf{b}_1/2$. Используя обозначения, аналогичные (7)–(10), запишем

$$\begin{aligned} \Gamma_1 &= (P_1 + P_2 + P_3 + P_4 + P_5 + P_6 + P_7 + P_8)/\sqrt{8}, \\ R_4 &= (P_1 - P_2 - P_3 + P_4 - P_5 + P_6 + P_7 - P_8)/\sqrt{8}, \\ M_1 &= (P_1 - P_2 - P_3 + P_4 + P_5 - P_6 - P_7 + P_8)/\sqrt{8}, \\ X_1 &= (P_1 + P_2 + P_3 + P_4 - P_5 - P_6 - P_7 - P_8)/\sqrt{8}. \end{aligned} \quad (20)$$

Потенциал Ландау, с точностью до квадратичных слагаемых по компонентам параметров порядка описывающий упорядочение по ПСТ 1(*a*) структуры перовскита

в случае восьми подрешеток, имеет вид

$$\begin{aligned} F \approx \left\{ E_0 - \mu_1 \Gamma + \mu_2 \Gamma^2 + a_{1R} R^2 + a_{1M} (M_1^2 + M_2^2 + M_3^2) \right. \\ \left. + a_{1X} (X_1^2 + X_2^2 + X_3^2) + T \frac{1}{2c(1-c)} (\Gamma^2 + R^2 \right. \\ \left. + M_1^2 + M_2^2 + M_3^2 + M_4^2) \right\} N/8. \end{aligned} \quad (21)$$

Феноменологические параметры потенциала Ландау (21) μ_2 , a_{1R} , a_{1M} и a_{1X} связаны с энергиями упорядочения $u(R)$ следующим образом:

$$\begin{aligned} \mu_2 &= 3u(1) + 6u(\sqrt{2}) + 4u(\sqrt{3}) \\ &+ 3u(2) + 12u(\sqrt{5}) + 12u(\sqrt{6}) + \dots, \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} a_{1R} &= -3u(1) + 6u(\sqrt{2}) - 4u(\sqrt{3}) \\ &+ 3u(2) - 12u(\sqrt{5}) + 12u(\sqrt{6}) + \dots, \end{aligned} \quad (23)$$

$$\begin{aligned} a_{1M} &= -u(1) - 2u(\sqrt{2}) + 4u(\sqrt{3}) \\ &+ 3u(2) - 4u(\sqrt{5}) - 4u(\sqrt{6}) + \dots, \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} a_{1X} &= u(1) - 2u(\sqrt{2}) - 4u(\sqrt{3}) \\ &+ 3u(2) + 4u(\sqrt{5}) - 4u(\sqrt{6}) + \dots \end{aligned} \quad (25)$$

Из сравнения (22) и (12) очевидно, что, как это и должно быть, при любом разбиении на подрешетки и любой зависимости $u(R) > 0$ теория предсказывает одну и ту же зависимость температуры возможного собственного распада от $u(R)$. Если же принять модель Леннарда–Джонса, то для T_B сохранится выражение (16). С помощью (21) и (23) легко установить, что в случае $u(1) > 0$ неупорядоченное состояние твердого раствора теряет устойчивость по отношению к упорядоченному состоянию, показанному на рис. 2, *a*, при

$$T_{\text{ord}}(R) \approx 1.48u(1)c(1-c). \quad (26)$$

Потеря устойчивости неупорядоченного состояния по отношению к упорядоченному состоянию, представленному на рис. 2, *b*, должна происходить при более низких температурах, когда уже существует стабильное состояние, определяемое равенствами

$$\Gamma = \sqrt{8}c, \quad R = \eta \neq 0,$$

$$M_1 = M_2 = M_3 = 0, \quad x_1 = x_2 = x_3 = 0, \quad (27)$$

изображенное на рис. 2, *a*. Потеря устойчивости упорядоченного состояния по отношению к упорядоченной структуре, приведенной на рис. 2, *c*, может происходить только при температурах ниже T_B (16), когда однородное состояние абсолютно неустойчиво относительно двухфазного.

Таким образом, если в кристалле осуществляется упорядочение по типу 1:1, оно может приводить только к состоянию, изображенному на рис. 2, *a*, или к неоднородному состоянию с образованием твердых растворов двух разных составов. Сравнение $T_{\text{ord}}(1/3\lambda)$ (17)

и $T_{\text{ord}}(R)$ (26) показывает, что неупорядоченное состояние теряет устойчивость по отношению к разрешаемому условием Лифшица [1] упорядоченному состоянию при температурах, более высоких, чем те, при которых возникает неустойчивость по отношению к упорядочению (18), характеризующему утроением периода примитивной ячейки. Этот факт, согласно принятой модели потенциала взаимодействия, не зависит от состава твердого раствора.

5. Обсуждение результатов

Выше было принято приближение эффективно-парных взаимодействий и учитывалась только конфигурационная энтропия, обусловленная возможными перестановками упорядочивающихся ионов. Для численных оценок влияния далеких соседей был использован потенциал типа Леннарда–Джонса. Построенная в этих приближениях теория предсказывает следующее.

1) Если происходит упорядочение в однородное состояние, допускаемое условием Лифшица, то возникающий порядок в распределении ионов B' и B'' (или в силу особенностей структуры перовскита A' и A'') точно совпадает с теми упорядочениями, которые идентифицируются во всех свинецсодержащих релаксорах состава $\text{PbMe}_{1/3}^{2+}\text{Me}_{2/3}^{5+}\text{O}_3$ (рис. 2, *a*) [3–14].

2) Если происходит упорядочение в однородное состояние, при котором возникает утроение периодов решетки перовскита, то стабильным окажется упорядоченное состояние, представленное на рис. 1, *a*. Именно это упорядоченное состояние характерно для всех составов $\text{BaMe}_{1/3}^{2+}\text{Me}_{2/3}^{5+}\text{O}_3$ [6–14].

3) Потеря устойчивости неупорядоченного состояния по отношению к образованию упорядоченного по типу 1:2 (рис. 1, *a*) состояния происходит при температурах $T_{\text{ord}}(\lambda)$, при которых неупорядоченное состояние абсолютно неустойчиво. Устойчивым вблизи температуры $T = T_{\text{ord}}(\lambda)$ является состояние, упорядоченное по типу 1:1 (рис. 2, *a*), оно же остается стабильным по сравнению с состоянием, упорядоченным по типу 1:2, при всех температурах вплоть до $T = 0$.

Заметим, что все результаты, изложенные в разделах 1–3, были получены в предположении, что энергия упорядочения зависит от расстояния по закону $u(R) \sim 1/R^6$, и при учете взаимодействия в шести координационных сферах. Далее обсудим возможность реализации других упорядоченных состояний при изменении аналитической зависимости $u(R)$, а также рассмотрим влияние числа координационных сфер, учитываемых в расчетах, на выводы теории. Для иллюстрации влияния выбранной модели на выводы теории ограничимся рассмотрением 24 моделей, в которых: 1) знак энергии упорядочения не зависит от расстояния; 2) выполняется закон зависимости $u(R) \sim u^0/R^n$, где $n = 1-6$; 3) взаимодействие распространяется только на три; шесть; восемь; одиннадцать координационных сфер.

Прежде всего заметим, что однородные состояния реализуются только при $u_0 > 0$. При $u_0 < 0$ лишь три феноменологических параметра потенциалов Ландау (11) и (21) (μ_2 , $b_{1\Delta}$ и a_{1X}) могут принимать отрицательные значения, причем $\text{sign } \mu_2 = \text{sign } u_0$ при любых u_0 . В то же время $\text{sign } b_{1X}$ проявляет немонотонную зависимость как от n , так и от m — числа учитываемых в теории координационных сфер. Так, при $u_0 < 0$ и учете трех координационных сфер ($m = 3$) b_{1X} ($n = 1, 2, 3$) > 0 . В остальных моделях (т.е. при $n = 1-6$, $m = 3, 6, 8, 11$) $b_{1X} < 0$. Аналогично от n и m зависит $b_{1\Delta}$. Таким образом, вообще говоря, можно было бы предположить, что (с учетом характерного для модели GBW вида зависимости энтропии от параметра порядка) существуют модели, в которых $u_0 < 0$ и $u(R) = u_0/R^n$. В рамках этих моделей можно было бы оправдать стабильность упорядоченных состояний, изображенных на рис. 1, *c* и 2, *c*. Однако такой вывод не обоснован без изучения зависимости от n и m следующих двух разностей:

$$\mu_2 - a_{1X} = 2u(1) + 8u(\sqrt{2}) + 8u(\sqrt{3}) + 8u(\sqrt{5}) + 16u(\sqrt{6}) + 10u(3) + 16u(\sqrt{10}) + 24u(\sqrt{11}), \quad (28)$$

$$\mu_2 - b_{1\Delta} = 3u(1)/2 + 6u(\sqrt{2}) + 6u(\sqrt{3}) + 3u(2)/2 + 12u(\sqrt{5}) + 18u(\sqrt{6}) + 6u(2\sqrt{2}) + 18u(3) + 6u(\sqrt{10}) + 12u(\sqrt{11}) + 16u(2\sqrt{3}). \quad (29)$$

Очевидно, что знак разностей (28) и (29) всегда совпадает со знаком u_0 . Следовательно, при $u_0 < 0$ рассматриваемые модели, в которых $u(R) = u_0/R^n$, не позволяют описать упорядоченные состояния, показанные на рис. 1, *c* и 2, *c*, как стабильные. Напротив, они предсказывают, что в случае $u_0 < 0$ стабильным при низких температурах будет состояние, в котором исходный квазибинарный твердый раствор распался на два твердых раствора с разной концентрацией компонентов. При $u_0 > 0$ отрицательные значения принимают феноменологические параметры $b_{1\lambda}$, $b_{1\Sigma}$, a_{1R} и a_{1M} . Стабильность соответствующих упорядоченных состояний определяется тремя разностями

$$b_{1\lambda} - a_{1R} = [3u(1) - 9u(\sqrt{2}) + 7u(\sqrt{3}) - 9u(2) + 15u(\sqrt{5}) - 27u(\sqrt{6}) - 9u(2\sqrt{2}) + 33u(3) - 36u(\sqrt{10}) + 30u(\sqrt{11}) - 9u(2\sqrt{3})] / 2, \quad (30)$$

$$a_{1R} - a_{1M} = -2u(1) + 8u(\sqrt{2}) - 8u(\sqrt{3}) - 8u(\sqrt{5}) + 16u(\sqrt{6}) - 10u(3) + 16u(\sqrt{10}) - 24u(\sqrt{2}), \quad (31)$$

$$b_{1\lambda} - b_{1\Sigma} = [-3u(1) + 6u(\sqrt{2}) - 3u(\sqrt{3}) - 3u(2) + 12u(\sqrt{5}) - 9u(\sqrt{6}) + 6u(2\sqrt{2}) - 9u(3) - 12u(\sqrt{10}) + 12u(\sqrt{11}) - 3u(2\sqrt{3})] / 2. \quad (32)$$

Из (30) следует, что в пяти из 24 рассматриваемых моделей, а именно при $n \leq 3$, $m = 3$ и при $n \leq 2$, $m = 8$,

принятый вид зависимости энергии упорядочения от расстояния приводит к стабилизации упорядоченного состояния, изображенного на рис. 1, *a*, а не состояния, показанного на рис. 2, *a*. При других значениях *m* и *n* стабильным оказывается упорядочение, представленное на рис. 2, *a*.

Однако вопрос о стабильном состоянии можно решить только на основе сравнения выражений (30)–(32). Оказывается, что I. при $m = 3$ и $n \leq 4$ наиболее стабильна структура, изображенная на рис. 2, *b*; II. при $m = 8$ и $n = 1$ наиболее стабильна упорядоченная фаза, показанная на рис. 1, *b*; III. только в модели с $m = 8$, $n = 2$ стабильна упорядоченная фаза, реализуемая в тройных оксидах на основе Ва (рис. 1, *a*). Для интерпретации экспериментальных данных следует принимать только те выводы теории, которые сохраняются при учете межатомных взаимодействий в сколь угодно большом числе координационных сфер. Как видно, уточнение теории учетом взаимодействия в следующих координационных сферах показывает нефизичность результатов I–III.

Основной вывод численного расчета сумм (28)–(32) с точностью до 1% при разности температур упорядочения 10% можно сформулировать так. Если упорядочение обусловлено только парными взаимодействиями, порожденными силами Ван-дер-Ваальса: $u(R) \sim 1/R^6$, то в оксидах $AB'_x B''_{1-x} O_3$ со структурой перовскита основное состояние соответствует либо упорядоченному состоянию, либо состоянию, описываемому звездой вектора \mathbf{k}_R , либо двухфазному состоянию.

Конечно, простая обратная степенная зависимость энергии упорядочения от расстояния между ионами не является реалистичным предположением. Аналитический вид зависимости $u(R)$ устанавливается в рамках микроскопических теорий более глубокого уровня, чем изложенная выше. Мы же видели свою задачу именно в получении аналитических соотношений, определяющих устойчивость фаз через вид зависимости потенциалов парных взаимодействий от расстояния $u(R)$, и иллюстрации влияния некоторых модельных предположений (типа учета числа координационных сфер в суммах (28)–(32)) на предсказания теории. Полезность полученного результата проиллюстрируем примером. Поставив целью найти потенциал парных взаимодействий, при котором стабильной окажется фаза (1) (рис. 1, *a*), мы рассмотрели несколько двух- и трехпараметрических видов зависимостей энергий упорядочения от расстояния между ионами. В том числе рассмотрели и наиболее реалистичный вид

$$u(R) = -1/R^6 + (\mathcal{A} \cos \mathbf{qr})/(\mathbf{qr})^3 + \mathcal{B}/R^9 \quad (33)$$

при $q \sim 1$ [27,28]. Нам удалось выявить области изменения \mathcal{A} , q и \mathcal{B} , в которых стабильны фазы, приведенные на рис. 2, *b* и *c*. Однако ни при каком значении параметров энергии упорядочения (33) на фазовой диаграмме в пространстве феноменологических параметров не возникло области стабильности фазы (18) (рис. 1, *a*). Этот результат согласуется с утверждениями [7]. Его можно принять за основу при объяснении узкой области

внешних условий (T и c), при которых стабильна фаза (18). Однако для окончательных выводов [7] о роли трехчастичных взаимодействий в стабилизации фазы (18) (рис. 1, *a*) требуется более полный анализ, чем проведенный в [7].

Список литературы

- [1] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. ГИФТЛ, М. (1964). 541 с.
- [2] М.А. Кривоглаз, А.А. Смирнов. Теория упорядочивающихся сплавов. ГИФМЛ, М. (1958). 388 с.
- [3] А.Г. Хачатурян. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. Наука, М. (1974). 384 с.
- [4] Н.М. Матвеева, Э.В. Козлов. Упорядоченные фазы в металлических системах. Наука, М. (1989). 247 с.
- [5] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле. УРШ РАН, Екатеринбург (2001). 579 с.
- [6] P.K. Davies, J. Tong, T. Negas. J. Am. Cer. Soc. **80**, 7, 1727 (1977).
- [7] B.P. Burton. Phys. Rev. B **59**, 9, 6087 (1999).
- [8] B.P. Burton, E. Cockayne. Phys. Rev. B **60**, 18, R12 542 (1999).
- [9] B.P. Burton. J. Phys. Chem. Sol. **61**, 327 (2000).
- [10] Y. Yan, S.J. Pennycook, Z. Xu, D. Viehland. Appl. Phys. Lett. **72**, 24, 3145 (1998).
- [11] P.K. Davies, M.A. Akbas. J. Phys. Chem. Sol. **61**, 2, 159 (2000).
- [12] L. Bellaiche, D. Vanderbilt. Phys. Rev. Lett. **81**, 6, 1318 (1998).
- [13] I. Molodetsky, P.K. Davies. J. Europ. Cer. Soc. **21**, 2587 (2001).
- [14] В.И. Зиненко, С.Н. Сафронова. ФТТ **46**, 7, 1252 (2004).
- [15] Ю.М. Гуфан. Структурные фазовые переходы. Наука, М. (1982). 302 с.
- [16] Г.А. Смоленский, Р.Е. Пасынков. ЖЭТФ **25**, 1, 57 (1953).
- [17] Л.Д. Ландау. Собрание трудов. Наука, М. (1969). Т. 1. Ст. 16. С. 123.
- [18] О.В. Ковалев. Неприводимые представления пространственных групп. Наук. думка, Киев (1961). 155 с.
- [19] Л.П. Боукарт, Р. Смолуховский, Е. Вигнер. Phys. Rev. **50**, 58 (1936); В кн.: Р. Нокс, А. Голд. Симметрия в твердом теле. Наука, М. (1970). 187 с.
- [20] А.И. Гранкина, А.М. Грудский, Ю.М. Гуфан. ФТТ **29**, 11, 3456 (1987).
- [21] International Tables of X-ray Crystallography. Kynoch press, Birmingham (1965). P. 330–331.
- [22] Ж. Жиао, А.Н. Садков, Ю.В. Прус, А.Ю. Гуфан. Изв. РАН. Сер. физ. **68**, 5, 642 (2004).
- [23] Дж. Смарг. Эффективное поле в теории магнетизма. Мир, М. (1968).
- [24] Я.И. Френкель. Введение в теорию металлов. ГИФМЛ, М. (1956).
- [25] А.Ю. Гуфан. Изв. РАН. Сер. физ. **5**, 651 (2004).
- [26] J. Chen, I-Wei, Li Ping, Wang Ying. J. Phys. Chem. Sol. **57**, 10, 1525 (1996).
- [27] В. Хейне, М. Коэн, Д. Уэйр. Теория псевдопотенциала. Мир, М. (1973).
- [28] К.И. Портной, В.И. Богданов, Д.Л. Фукс. Расчет взаимодействия и стабильности фаз. Металлургия, М. (1981).