

06,11

Фазовые состояния твердого раствора $(1-x)\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$. Описание на основе многомимимумных моделей

© М.П. Ивлиев, С.И. Раевская, В.В. Титов, И.П. Раевский, М.А. Малицкая

Научно-исследовательский институт физики, Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: ivlievmp@rambler.ru

Поступила в Редакцию 2 декабря 2022 г.

В окончательной редакции 2 декабря 2022 г.

Принята к публикации 20 января 2023 г.

На основе композиции двух многомимимумных моделей разработана статистическая модель, на базе которой исследовано и описано формирование тетрагональной и моноклинной сегнетоэлектрических фаз в твердом растворе $(1-x)\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$. Путем подбора параметров модели удалось воспроизвести диаграмму $T(x)$ этого твердого раствора. Особенность диаграммы в том, что при приближении к концентрации $x \approx 0.1$ температуры фазовых переходов между тетрагональной и моноклинной фазами резко уменьшаются, обращаясь в нуль. Показано, что исчезновение моноклинной фазы обусловлено спецификой статистических свойств восьмимимимумной модели, описывающей подсистему октаэдров с восемью минимумами. Также исследованы особенности термодинамических свойств твердого раствора в окрестности морфотропной границы между тетрагональной и моноклинной фазами.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, фазовые переходы, моноклинная фаза, морфотропная граница.

DOI: 10.21883/FTT.2023.04.55292.543

1. Введение

Феррониобат свинца (PFN) представляет собой тройной перовскит — мультиферроик с общей структурной формулой $AB'_{0.5}B''_{0.5}O_3$, обладающий одновременно сегнетоэлектрическими (СЭ) и магнитными свойствами [1–3]. Также в СЭ-состоянии PFN проявляет элементы релаксорного поведения, что отчасти связано с наличием беспорядка в расположении катионов Fe и Nb по узлам В перовскита [3–5].

В PFN наблюдаются два макроскопических структурных фазовых перехода (ФП). Первый — между параэлектрической кубической (фаза С, $Rm\bar{3}m$, O_h^1) и сегнетоэлектрической тетрагональной (фаза Т, $P4mm$, C_{4v}^1) при $T \approx 376$ К и второй — между сегнетоэлектрическими фазами тетрагональной и моноклинной (фаза М, Cm , C_s^3) при $T \approx 356$ К [1,2]. Фазовые переходы в антиферромагнитно упорядоченные фазы происходят при $T \lesssim 140$ К [3]. Наличие ФП между фазами Т и М (фаза М — сложноупорядоченная моноклинная, по структуре близкая к ромбоэдрической) дает основание предполагать, что в твердых растворах на его основе может быть сформирована морфотропная фазовая граница, в окрестности которой соединения будут обладать хорошими пьезо- и пироэлектрическими свойствами [6]. Это обстоятельство позволяет рассматривать PFN как перспективную основу для создания новых пьезо- и пироактивных материалов, обладающих еще и магнитоэлектрическими свойствами. Однако для большей эффективности процесса разработки материалов, использующих те или иные особые свойства базового соединения, необходимо знание механизмов формирования

этих свойств, что даст возможность целенаправленно воздействовать на них, улучшая их количественные и качественные показатели.

Что касается PFN, то до недавнего времени какие-либо внятные объяснения того, как и за счет чего в этом соединении образуется такая необычная последовательность фазовых состояний (ФС), отсутствовали. Описание одного из возможных вариантов формирования картины ФС в PFN появилось совсем недавно в работе [5]. В ней предложена статистическая модель, в основе которой — композиция двух взаимодействующих многомимимумных моделей: шестимимимумной, т.е. с шестью кристаллографически эквивалентными позициями (КЭП) для подсистемы катионов Pb, и восьмимимимумной, т.е. с восемью КЭП для подсистемы катионов Nb.

Сценарий формирования фазовых состояний в PFN на основе предложенной в [5] модели представлялся следующим. При понижении температуры сначала в подсистеме катионов Pb с шестью КЭП должен произойти ФП первого рода из кубической в тетрагональную СЭ-фазу. При этом, вследствие взаимодействия между подсистемами, в подсистеме катионов Nb с восемью КЭП также появится параметр порядка (ПП), характеризующий поляризацию вдоль оси C_4 . Поэтому при дальнейшем понижении температуры фазовый переход первого рода в ромбоэдрическую (при „выключенном“ взаимодействии подсистем) фазу в подсистеме с восемью КЭП превращается в фазовый переход „во внешнем поле“ тетрагональной симметрии; в результате ромбоэдрическая фаза становится моноклинной. Подбор

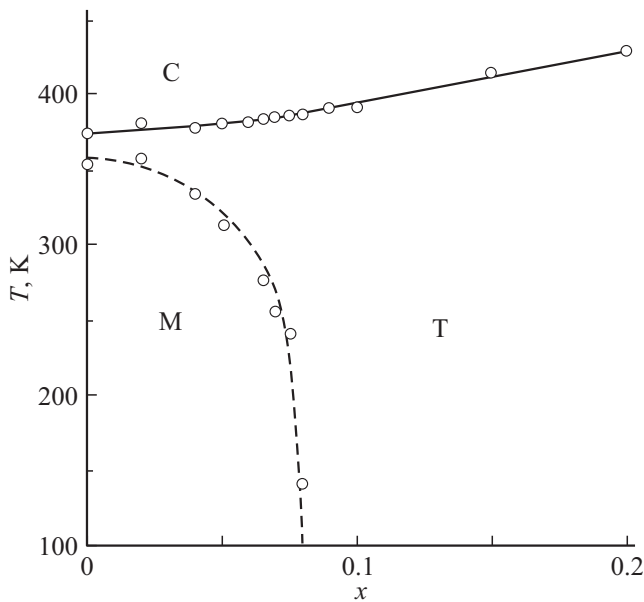


Рис. 1. Диаграмма ФС твердого раствора PFN–xT [7]. Фазы С и Т, а также Т и М (при $x < 0.08$) граничат по линии ФП первого рода, фазы Т и М (при $x > 0.08$) — по линии ФП второго рода.

параметров модели с учетом этих условий позволил воспроизвести все характерные особенности термодинамического поведения кристалла, а именно — появление сегнетоэлектрических и сегнетоэластических неустойчивостей, образование в определенной последовательности СЭ–ФС и т.п. [5].

Как уже отмечалось, PFN можно рассматривать как перспективную основу для создания материалов, обладающих высокой пьезо- и пироактивностью. Соответственно, следующий этап — это разработка модифицированной модели для исследования и описания термодинамических свойств твердых растворов на основе PFN. В качестве модельного объекта рассмотрен твердый раствор $(1-x)\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PFN–xPT). Такой выбор обусловлен тем, что термодинамические свойства этого твердого раствора исследованы в широком интервале температур и концентраций, построена диаграмма ФС (рис. 1) [7,8], что является хорошей основой для разработки модифицированной модели и проверки ее на способность адекватно описывать совокупность основных экспериментально установленных свойств соединения.

Из рис. 1 видно, что на диаграмме имеется морфотропная фазовая граница, при этом в области малых x моноклинная фаза М по структуре очень близка ромбоэдрической, а при $0.07 \lesssim x \lesssim 0.1$ фаза М очень близка тетрагональной фазе Т [7,8]. Особенность диаграммы в том, что при приближении к концентрации $x \approx 0.08$ температуры фазовых переходов между тетрагональной и моноклинной фазами резко уменьшаются, обращаясь в нуль, и в области $x > 0.08$

остается только тетрагональная фаза, а моноклинная исчезает. Аналогичные картины ФС наблюдаются в уникальных по пьезоэлектрическим свойствам керамиках $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ [9–12]. Поэтому есть все основания считать, что PFN действительно является перспективной основой для создания новых пьезоактивных материалов. Соответственно, разработка модифицированной модели, способной исследовать и описать, как и за счет чего образуются ФС, наблюдаемые в твердых растворах PFN–xPT, является важной и актуальной задачей, решению которой посвящена настоящая работа.

2. Описание модели

В [5] было показано, что в несколько упрощенном варианте катионы в узлах В кристалла PFN можно рассматривать как некие усредненные катионы $(\text{Fe}/\text{Nb})^{4+}$. В твердом растворе эти усредненные катионы замещаются катионами Ti^{4+} . Диаграмма ФС твердых растворов PFN–xPT имеет вид, приведенный на рис. 1 [7]. На диаграмме видно, что рост концентрации Ti сопровождается относительно небольшим ростом температуры ФП С–Т и резким понижением температуры ФП Т–М. Согласно представлениям работы [5], это свидетельствует об увеличении вклада в термодинамические характеристики кристалла от подсистемы сегнетоактивных катионов с шестью КЭП и уменьшении вклада от подсистемы сегнетоактивных катионов с восемью КЭП. Т.о., в первом приближении замещение катиона $(\text{Fe}/\text{Nb})^{4+}$ катионом Ti^{4+} можно трактовать как замену частицы с восемью КЭП на частицу с шестью КЭП.

В этом случае неравновесный термодинамический потенциал (ТП) системы $(1-x)\text{PFN}-x\text{PbTiO}_3$ в приближении Горского–Брэгга–Вильямса [13,14] в расчете на одну формульную единицу можно представить в виде [5]:

$$F_0(x) = F_6(x) + F_8(x) + H_{\text{int}}(x), \quad (1)$$

где $F_6(x)$ — ТП 6-минимумной модели, описывающий упорядочения в подсистеме катионов Pb и Ti:

$$F_6(x) = \frac{(1+x)^2}{6} \left[A_6 \left(\sum_{i=1}^3 \varepsilon_i^2 \right) + B_6 (6\gamma_1^2 + 2\gamma_2^2) \right] + T \sum_{k=1}^6 n_k \ln n_k, \quad (2)$$

$$n_{1,2} = \frac{1+x}{6} (1 + 2\gamma_1 \pm \varepsilon_1),$$

$$n_{3,4} = \frac{1+x}{6} (1 - \gamma_1 + \gamma_2 \pm \varepsilon_2),$$

$$n_{5,6} = \frac{1+x}{6} (1 - \gamma_1 - \gamma_2 \pm \varepsilon_3),$$

$F_8(x)$ — ТП 8-минимумной модели, описывающий упорядочения в подсистеме катионов (Fe/Nb):

$$F_8(x) = \frac{(1-x)^2}{8} \left[A_8 \left(\sum_{i=1}^3 \varphi_i^2 \right) + D_8 \left(\sum_{i=1}^3 e_i^2 \right) + G_8 \xi^2 \right] + T \sum_{i=1}^8 p_i \ln p_i, \quad (3)$$

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

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

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

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

$$H_{\text{int}}(x) = h(1-x)(1+x) \left(\sum_{j=1}^3 \varepsilon_j \varphi_j \right)$$

где x — концентрация катионов титана; A_6, A_8, B_6, B_8, G_8 — функции от констант, характеризующих парные взаимодействия, как прямые, так и косвенные через подсистему анионов, между однотипными, а h — между разнотипными частицами (все они, фактически, являются феноменологическими параметрами теории); n, p — функции, характеризующие вероятности заполнения КЭП; знак „+“ относится к нечетным номерам, а знак „-“ — к четным; нумерация и расположение КЭП показаны в [5]; переменные $\varepsilon, \gamma, \varphi, e, \xi$ выполняют роль параметров порядка (ПП), ε и φ характеризуют поляризацию в полиэдрах с шестью КЭП и октаэдрах с восемью КЭП соответственно, $\gamma \in E_g$ и преобразуется как тензор одноосных деформаций, $e \in T_{2g}$ и преобразуется как тензор сдвиговых деформаций, $\xi \in A_{2u}$ и преобразуется как тензор третьего ранга вида x_{yz} . Параметры порядка ε и φ фактически определяют поляризацию, а ПП γ и e — одноосные и сдвиговые деформации кристалла. Фазы Т и М характеризуются следующими наборами ПП: $\varepsilon_1, \varphi_1, \gamma_1$ и $\varepsilon_1, \varepsilon_2 = \varepsilon_3, \varphi_1, \varphi_2 = \varphi_3, \gamma_1, \varepsilon_2 = \varepsilon_3, e_1, \xi$ соответственно. Значения этих ПП определяются системой уравнений состояния

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_0(x)}{\partial \varepsilon_i} = 0, \quad \frac{\partial F_0(x)}{\partial \gamma_i} = 0, \quad \frac{\partial F_0(x)}{\partial \xi} = 0, \\ \frac{\partial F_0(x)}{\partial e_i} = 0, \quad \frac{\partial F_0(x)}{\partial \varphi_i} = 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Равновесными будут те решения, которым соответствует абсолютный минимум $F_0(x)$, при заданных значениях $x, A_6, A_8, B_6, D_8, G_8, h, T$.

Используя соотношения между параметрами модели $A_8 = 3.6A_6, D_8 = 0.335A_8 = 1.206A_6, G_8 = 0, B_6 = 0.15A_6, h = 0.07A_6$, полученными в [5], можно построить диаграмму ФС $T(x)$, описываемую ТП (1).

В этом случае линия ФП первого рода, разделяющая фазы С и Т по форме, будет близка той, что показана на рис. 1. Однако граница между фазами Т и М будет заметно отличаться от наблюдаемой экспериментально (рис. 1). Анализ условий устойчивости фазы Т, характеризуемой ПП $\varepsilon_1, \varphi_1, \gamma_1$, относительно появления ПП $\varphi_2 = \varphi_3, \varepsilon_2 = \varepsilon_3$ показывает, что с ростом x будет иметь место постепенное понижение температуры ФП между фазами Т и М, при этом и фаза М, и ФП сохранятся в области $x \lesssim 1$. Однако на рис. 1 видно, что температура ФП между фазами Т и М с ростом x резко понижается и при $x \approx 0.1$ обращается в нуль, а в области $x > 0.1$ фаза М вообще отсутствует. Соответственно возникает вопрос о причинах столь резкого снижения температуры этого ФП и исчезновения фазы М. Простой заменой узлов с восемью КЭП на узлы с шестью КЭП, как было показано, объяснить это нельзя. Можно предположить, что с ростом x ($x < 0.1$) вклад подсистемы с восемью КЭП в формирование ФС уменьшается, а при $x > 0.1$ упомянутая подсистема вообще перестает участвовать в этом процессе. В таком случае температуры ФП между фазами С и Т обязательно должны были бы либо снизиться, либо, по крайней мере, заметно уменьшить величину прироста в области $0 < x < 0.1$, т.к. подсистема с восемью КЭП посредством ПП φ способствует увеличению температуры этого ФП. Поскольку на рис. 1 температура ФП между фазами С и Т с ростом x монотонно, почти линейно возрастает, то можно утверждать, что подсистема с восемью КЭП и при $x > 0.1$ продолжает вносить вклад в формирование СЭ-фазового состояния, отвечающего фазе Т, но при этом ФП в фазу псевдоромбоэдрической симметрии исчезает. Это дает основания предположить, что при $x > 0.1$ в подсистеме с восемью КЭП вместо ромбоэдрической появляется тетрагональная СЭ-фаза. Действительно, на диаграмме ФС восьмиминимумной модели, описываемой ТП $F_8(x=0)$, общий вид которой приведен в [15], в области $A_8 < D_8 \leq 0$ имеется единственная упорядоченная СЭ-фаза ромбоэдрической симметрии $R3m$, а в области $A_8 < 0, D_8 > 0$ наряду с ромбоэдрической появляется и тетрагональная СЭ-фаза симметрии $P4mm$. Появление тетрагональной СЭ-фазы связано с тем, что в области $A_8 < 0, D_8 > 0$ СЭ-неустойчивость сохраняется, ПП φ остается критическим, но вклад от ПП e должен уменьшиться, поэтому тип упорядочения меняется: так, в ромбоэдрической фазе $R3m$ $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3, e_1 = e_2 = e_3, \xi$ при $D_8 \leq 0$, а в тетрагональной $P4mm$ — $\varphi_1, \varphi_2 = \varphi_3 = e_1 = e_2 = e_3 = \xi = 0$ при $D_8 > 0$.

Итак, исчезновение моноклинной фазы при $x > 0.1$ может быть обусловлено тем, что параметр D_8 оказывается зависим от x и с ростом x меняет знак и становится положительным. В результате в подсистеме с восемью КЭП вместо СЭ-ромбоэдрической фазы образуется СЭ-тетрагональная. Путем подбора была установлена зависимость D_8 от x , позволяющая воспроизвести форму

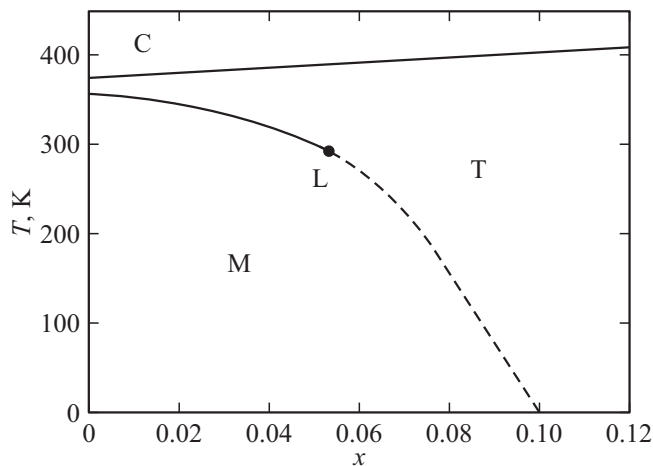


Рис. 2. Диаграмма ФС, описываемая ТП (1). Граница между фазами С и Т — линия ФП первого рода. Точка L — трикритическая точка ($x \approx 0.05$), в которой линия ФП первого рода между фазами Т и М (сплошная) соединяется с линией ФП второго рода (штриховая).

границы между фазами Т и М, близкую к той, что наблюдается экспериментально. Полагая

$$A_8 = 3.6A_6, \quad D_8(x) = (1 + 6x - 458.5x^2) \cdot 0.335 \cdot 3.6A_6,$$

$$G_8 = 0, \quad B_6 = 0.15A_6, \quad h = 0.07A_6,$$

получаем, что диаграмма ФС $T(x)$, описываемая ТП (1), имеет вид, приведенный на рис. 2.

На диаграмме видно, что с ростом x температура ФП первого рода между фазами С и Т растет, а температура ФП между фазами Т и М понижается. В области $x < 0.05$ фазы Т и М граничат по линии ФП первого рода, а в области $0.05 < x < 0.1$ — по линии ФП второго рода. В трикритической точке L ($x \approx 0.05$) ФП первого рода трансформируется в ФП второго рода. Это означает, что в области $x > 0.05$ при фазовом Т–М-переходе в плоскости, ортогональной полярной оси C_4 , будут наблюдаться сильные аномалии диэлектрической проницаемости.

С ростом x температурный интервал между фазами С и М, в котором существует фаза Т, увеличивается. Так, при $x = 0.02$ температура фазового С–Т-перехода ($T_{СТ}$) равна 381 К, а фазового Т–М-перехода — $T_{ТМ} = 348$ К. При фазовом Т–М-переходе ПП меняются следующим образом: в фазе Т — $\varepsilon_1 = 2.42$, $\varphi_1 = 0.6$, $\gamma_1 = 0.73$ ($\varepsilon_{1\max} = 3$, $\varphi_{1\max} = 1$, $\gamma_{1\max} = 1$); в фазе М — $\varepsilon_1 = 2.43$, $\varepsilon_2 = 0.02$, $\varphi_1 = 0.63$, $\varphi_2 = 0.27$, $\gamma_1 = 0.73$, $e_1 = 0.1$, $e_2 = 0.2$, $\xi = 0.08$. При $x = 0.04$ — $T_{СТ} = 386$ К, $T_{ТМ} = 322$ К. При фазовом переходе Т–М: в фазе Т — $\varepsilon_1 = 2.67$, $\varphi_1 = 0.68$, $\gamma_1 = 0.84$; в фазе М — $\varepsilon_1 = 2.67$, $\varepsilon_2 = 0.006$, $\varphi_1 = 0.69$, $\varphi_2 = 0.14$, $\gamma_1 = 0.82$, $e_1 = 0.02$, $e_2 = 0.1$, $\xi = 0.02$. Фазовый переход из фазы Т в фазу М обусловлен конденсацией критического ПП φ_2 . При $x = 0.02$ и $x = 0.04$ этот ПП появляется „скачком“ — $\Delta\varphi_2 = 0.27$ и $\Delta\varphi_2 = 0.14$ соответственно. Кроме

того, с ростом x разность $\varphi_1 - \varphi_2$ растет, поэтому при переходе степень близости фазы М к ромбоэдрической фазе уменьшается. Также с ростом x уменьшается и „радикальность“ фазового Т–М-перехода, а при $x \geq 0.05$ фазовый переход становится непрерывным.

Необходимо отметить, что подобная картина наблюдается и в эксперименте. Так, в [7,8] было отмечено, что в области $x < 0.08$ переход между фазами М и Т сопровождается температурным гистерезисом, величина которого с ростом x уменьшается. Кроме того, на графике зависимости $V^{1/3}(x)$, полученном при $T \approx 300$ К, в области $x \approx 0.06$ можно заметить наличие аномалии, отвечающей фазовому Т–М-переходу первого рода [7]. При $0.08 < x \leq 0.1$ гистерезис исчезает, и при $x \lesssim 0.08$ ФП между фазами Т и М становится непрерывным, а на межфазной Т–М-границе при $x \approx 0.08$ имеется трикритическая точка, в которой линия ФП первого рода превращается в линию ФП второго рода.

3. Обсуждение результатов

К основным факторам, определяющим формирование картины ФС в твердом растворе PFN– x РТ можно отнести следующие. С ростом x происходит замена катиона $(\text{Fe}/\text{Nb})^{4+}$ с восемью КЭП на катион Ti^{4+} с шестью КЭП. При этом константа D_8 , характеризующая взаимодействия параметров порядка e , оказывается зависимой от x и по мере увеличения x меняет знак и становится положительной. В результате в подсистеме катионов с восемью КЭП вместо СЭ-моноклинной (ромбоэдрической при выключенном взаимодействии подсистем) возникает СЭ-тетрагональная фаза. Путем подбора было получено, что коэффициент характеризующий зависимость D_8 от x можно представить в виде: $1 + 6x - 458.5x^2$. При малых x этот коэффициент очень незначительно увеличивается ($D_8(x) < 0$), затем с ростом x убывает, при $x \approx 0.054$ обращается в нуль ($D_8(x) = 0$), а при $x \approx 0.1$ принимает значение -2.985 ($D_8(x) > 0$).

Параметры порядка φ характеризуют дипольную составляющую в распределении катиона по восьми КЭП, т.е. дипольный момент распределения плотности катиона. Аналогично ПП e характеризуют квадрупольный момент распределения, по симметрии подобный сдвиговым деформациям. Из анализа свойств восьми-минимумной модели следует, что при $D_8(x) < 0$ наличие параметров порядка e понижает энергию системы, поэтому при $x = 0$ критический ПП φ конденсируется так, что его возникновение сопровождается появлением вторичных (сопутствующих) ПП e . В этом случае и дипольные, и квадрупольные моменты, описываемые параметрами порядка φ и e , оказываются упорядоченными. Так образуется СЭ-ромбоэдрическая фаза $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3$, $e_1 = e_2 = e_3$, ξ . При $D_8(x) > 0$ наличие ПП e повышает энергию системы, поэтому критический ПП φ конденсируется так, чтобы вторичные

ПП e отсутствовали, т.е. в тетрагональную фазу φ_1 , $\varphi_2 = \varphi_3 = e_1 = e_2 = e_3 = \xi = 0$.

Т.о., с ростом x от 0 до 0.1 на фоне СЭ-упорядочения ($|\varphi| \neq 0$) происходит радикальная смена характера взаимодействия между квадрупольными моментами от тенденции к упорядочению ($e \neq 0$) до стремления к беспорядку ($e = 0$). Вопрос о причинах такого изменения требует отдельного рассмотрения. Поэтому, не углубляясь в детали, отметим ряд факторов, которые могут быть ответственны за этот процесс.

Замещение катионов $(\text{Fe/Nb})^{4+}$ катионами Ti^{4+} приводит к увеличению среднего расстояния между катионами с восемью КЭП, что сопровождается ослаблением взаимодействия между ПП e . Также необходимо отметить, что октаэдры с шестью КЭП слабо восприимчивы к воздействиям, индуцируемым ПП e , т.к. позиции типа [111] отвечают максимуму потенциальной энергии катиона Ti^{4+} внутри кислородного октаэдра. Поэтому октаэдры TiO_6 существенно ослабляют взаимодействия между ПП e . Однако этого явно недостаточно для того, чтобы так резко изменился их характер взаимодействия.

Другим важным фактором является специфика взаимодействия между замещающим катионом Ti^{4+} и соседними катионами $(\text{Fe/Nb})^{4+}$. В кристаллах со структурой перовскита два соседних октаэдра имеют одну общую вершину. Поэтому взаимодействие октаэдра TiO_6 с шестью соседними октаэдрами $(\text{Fe/Nb})\text{O}_6$ является взаимодействием антиферродисторсионного типа. При таком взаимодействии между соседними катионами может возникнуть отталкивание между однотипными КЭП (т.е. одинаковыми по расположению [5]) и притяжение между разнотипными. С ростом x блоки, образованные катионом Ti^{4+} и их ближайшими соседями — октаэдрами $(\text{Fe/Nb})\text{O}_6$, сближаются. По мере их сближения степень разупорядочения в подсистеме октаэдров с восемью КЭП увеличивается. Разупорядочение в основном идет по КЭП 1, 3, 6, 8 (3) [5] так, что ПП e уменьшается, а ПП φ_1 почти не меняется, поскольку его величина поддерживается взаимодействием с ПП ε_1 , характеризующим СЭ-упорядочение в подсистемах катионов Pb^{2+} и Ti^{4+} . При $x \approx 0.1$ среднее расстояние между катионами Ti^{4+} становится порядка $2a$ ($a \approx 4 \text{ \AA}$ постоянная решетки), поэтому упомянутые блоки начинают перекрываться, усиливая отталкивание и подавляя притяжение между однотипными КЭП. Соответственно, в области $x \lesssim 0.1$ вероятности заполнения КЭП 1, 3, 6, 8 становятся равными — $p_1 = p_3 = p_6 = p_8 = [(1-x)/8](1+\varphi_1)$, а ПП e обращается в нуль.

Т.о., если первые два из упомянутых факторов способствуют ослаблению взаимодействия между ПП e , то последний определяет существенное изменение характера взаимодействия параметров порядка e , в результате которого они обращаются в нуль. Этот фактор зависит от расположения и взаимодействия соседних блоков, что и определяет наличие квадратичного члена в коэффициенте при константе D_8 .

Также необходимо отметить некоторые особенности термодинамических свойств твердого раствора PFN-xPT в окрестности морфотропной межфазной Т–М-границы. Специфика Т–М-перехода такова, что конденсация ПП $\varphi_2 = \varphi_3$ порождает целый набор ПП — $e_2 = e_3 \approx \varphi_2 = \varphi_3$, $e_2 = e_3 \approx \varphi_1\varphi_3 = \varphi_1\varphi_2$, $e_1 \approx \varphi_2\varphi_3$, $\xi \approx \varphi_1\varphi_2\varphi_3$. В свою очередь, появление параметров порядка e сопровождается возникновением однородных сдвиговых деформаций $u_{12} = u_{13} \approx e_2$, $u_{23} \approx e_1$ [5]. Это означает, что при Т–М-переходе, т.к. $\varphi_1 \neq 0$, то ПП $e_2 = e_3$ и сдвиговые деформации $u_{12} = u_{13}$ являются псевдосообственными параметрами ФП, т.е. параметрами, которые связаны билинейно с критическим ПП. Поэтому при Т–М-переходе в области $x > 0.05$ помимо упомянутой ранее аномалии диэлектрической проницаемости также будет наблюдаться аномалия в температурной зависимости модуля упругости c_{44} , но она будет выражена гораздо слабее. Кроме того, вблизи морфотропной межфазной Т–М-границы со стороны фазы Т, описываемой ПП ε_1 , φ_1 , γ_1 , приложением внешнего электрического поля в направлении $x = y$ (т.е. вдоль $\varphi_2 = \varphi_3$) в плоскости, ортогональной полярной оси C_4 (оси z), можно инициировать ФП в фазу М. Величина критического поля E_c , при котором происходит ФП, будет зависеть от x и от степени близости к границе. При $0 \leq x \lesssim 0.05$ значение E_c на границе не равно нулю, с ростом x оно убывает, обращаясь в нуль при $x \approx 0.05$. В области $0.05 < x \leq 0.1$ величина E_c на границе равна нулю. Также аналогичным образом можно инициировать ФП из фазы Т в фазу М с помощью сдвиговых напряжений, сопряженных деформациям $u_{12} = u_{13}$ ($u_{zx} = u_{zy}$), поскольку $u_{12} = u_{13}$ — псевдосообственные параметры ФП.

4. Заключение

На основе разработанной статистико-термодинамической модели, учитывающей специфику образования твердых растворов PFN-xPT , удалось исследовать и описать основные характерные особенности их термодинамического поведения. Установлено, что формирование картины фазовых состояний в твердом растворе выглядит следующим образом. Замещение катионов $(\text{Fe/Nb})^{4+}$ катионами Ti^{4+} приводит к увеличению вклада в термодинамические характеристики кристалла от подсистемы с шестью КЭП и уменьшению вклада от подсистемы с восемью КЭП. В результате температура ФП между фазами кубической и тетрагональной растет, а температура ФП между фазами тетрагональной и моноклинной убывает. С ростом x константа, характеризующая взаимодействие ПП e , меняет знак и становится положительной. Поэтому в подсистеме катионов с восемью КЭП (при „выключенном“ взаимодействии с подсистемой с шестью КЭП) устойчивой СЭ-фазой становится частично разупорядоченная тетрагональная, вместо ромбоэдрической. „Включение“ взаимодействия

между подсистемами стабилизирует тетрагональную фазу, которая остается устойчивой при всех $x \leq 1$, а моноклинная при $x \lesssim 0.1$ исчезает (рис. 2). Одним из важных факторов, определяющих существенное изменение характера взаимодействия между ПП e , является взаимное влияние блоков, образованных замещающим сегнетоактивным катионом Ti^{4+} и соседними катионами $(\text{Fe}/\text{Nb})^{4+}$. Взаимное влияние блоков с ростом x приводит к разупорядочению в подсистеме октаэдров с восемью КЭП, такому, что ПП e уменьшается, обращаясь в нуль при $x \approx 0.1$, а ПП φ_1 сохраняется.

Учитывая результаты работы [5] и настоящей, можно сделать вывод о том, что подход, опирающийся на многомиминимные модели, несмотря на существенные упрощения, позволяет дать более или менее наглядную картину того, как формируются ФС и в PFN, и в PFN- x PT, а также выявить факторы, ответственные за такие процессы. В частности, используя модельный подход, ранее [5] было показано, как и за счет чего формируется сложноупорядоченная СЭ-моноклинная фаза. В настоящей работе на примере твердого раствора PFN- x PT продемонстрировано, как базовая модель [5] может быть модифицирована для исследования и описания термодинамических свойств твердых растворов. При этом было показано, что резкое понижение до нуля температуры ФП между тетрагональной и моноклинной СЭ-фазами и исчезновение моноклинной фазы в области $x > 0.1$ обусловлено спецификой статистических свойств восьмиминимной модели [15], описывающей подсистему октаэдров с восемью КЭП.

Кроме того, необходимо отметить, что все результаты модельного анализа особенностей термодинамических свойств твердого раствора в окрестности морфотропной границы Т-М, с соответствующей коррекцией значения x (т.е. вместо $x_L \approx 0.05$ необходимо использовать $x_L \approx 0.08$), полностью соответствуют свойствам реального твердого раствора (рис. 1).

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ [Государственное задание в сфере научной деятельности].

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] V. Bonny, M. Bonin, P. Sciau, K.J. Schenk, G. Chapuis. *Solid State Commun.* **102**, 5, 347 (1997).
- [2] N. Lampis, P. Sciau, A. Geddo-Lehmann. *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 17, 3489 (1999).
- [3] A Falqui, N. Lampis, A. Geddo-Lehmann, G. Pinna. *J. Phys. Chem. B* **109**, 48, 22967 (2005).
- [4] S.A. Ivanov, R. Tellgren, H. Rundlof, N.W. Thomas, S. Ananta. *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 11, 2393 (2000).
- [5] М.П. Ивлиев, С.И. Раевская, В.В. Титов, И.П. Раевский. *ФТТ* **64**, 12, 2068 (2022). [М.Р. Ivliev, S.I. Raevskaya, V.V. Titov, I.P. Raevski. *Phys. Solid State* **64**, 12 2034 (2022).]
- [6] M. Ahart, M. Somayazulu, R.E. Cohen, P. Ganesh, P. Dera, H.-K. Mao, R.J. Hemley, Y. Ren, P. Liermann, Z. Wu. *Nature* **451**, 7178, 545 (2008).
- [7] I.P. Raevski, S.P. Kubrin, S.I. Raevskaya, S.A. Prosandeev, M.A. Malitskaya, V.V. Titov, D.A. Sarychev, A.V. Blazhevich, I. Zakharchenko. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelect. Freq. Control* **59**, 9, 1872 (2012).
- [8] S.P. Singh, S.M. Yusuf, S. Yoon, S. Baik, N. Shin, D. Pandey. *Acta Mater.* **58**, 16, 5381 (2010).
- [9] B. Noheda, J.A. Gonzalo, L.E. Cross, S.-E. Park, D.E. Cox, G. Shirane. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 14, 2059 (1999).
- [10] B. Noheda, J.A. Gonzalo, L.E. Cross, R. Guo, S.-E. Park, D.E. Cox, G. Shirane. *Phys. Rev. B* **61**, 13, 8687 (2000).
- [11] B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, R. Guo, B. Jones, L.E. Cross. *Phys. Rev. B* **63**, 1, 014103 (2001).
- [12] Z.-G. Ye, B. Noheda, M. Dong, D. Cox, G. Shirane. *Phys. Rev. B* **64**, 18, 184114 (2001).
- [13] W. Gorsky. *Z. Physik* **50**, 64 (1928).
- [14] W.L. Bragg, E.J. Williams. *Proc. R. Soc. A* **145**, 855, 699 (1934).
- [15] М.П. Ивлиев, С.И. Раевская, И.П. Раевский, В.А. Шуваева, И.В. Пирог. *ФТТ* **49**, [4, 731 (2007)]. / М.Р. Ivliev, S.I. Raevskaya, I.P. Raevski, V.A. Shuvaeva, I.V. Pirog. *Phys. Solid State* **49**, 4, 769 (2007).

Редактор Е.В. Толстякова