

## Влияние ангармонизма кристаллического потенциала на фазовые переходы сегнетоэлектрик–антисегнетоэлектрик

© В.М. Ищук, Н.А. Спиридонов

НТЦ „Реактивэлектрон“ НАН Украины,  
Донецк, Украина

E-mail: valerii.ishcuk@gmail.com

Рассмотрены фазовые переходы сегнетоэлектрик–антисегнетоэлектрик с учетом ангармонизма кристаллического потенциала в твердых растворах на основе цирконата-титаната свинца. На фазовой диаграмме цирконата-титаната свинца граница, разделяющая области сегнетоэлектрического и антисегнетоэлектрического состояний, сдвигается в стороны больших концентраций титана. Приведены расчетные и экспериментальные фазовые диаграммы для таких случаев.

Как правило, фазовые переходы (ФП) сегнетоэлектрик (СЭ)–антисегнетоэлектрик (АСЭ) описывают в рамках представлений, развитых в [1–3]. С феноменологической точки зрения, эти представления „работают“ достаточно надежно. В работе в рамках теории ФП Ландау рассматриваются фазовые переходы СЭ–АСЭ в твердых растворах цирконата-титаната свинца (ЦТС). В одном из компонентов (цирконате свинца) ангармоничность кристаллических потенциалов *B*-узла кристаллической решетки пренебрежимо мала, тогда как в другом компоненте (титанате свинца) эта ангармоничность аномально велика [4,5]. Это связано с несоответствием размеров октаэдрического иона занимаемому им объему в кристаллической решетке перовскита. Проявление упомянутого ангармонизма должно усиливаться в ЦТС при увеличении содержания титаната свинца.

Фазовые переходы СЭ–АСЭ описываются феноменологическим потенциалом

$$\Phi = \Phi_P + \Phi_\eta + \Phi_{P\eta} + \Phi_{Pu} + \Phi_{\eta u} + \Phi_u, \quad (1)$$

где *P* и  $\eta$  — параметры порядка СЭ- и АСЭ-состояний соответственно. Первые три слагаемых представляют потенциал — полином четвертой степени, описывающий ФП в системах с двумя векторными параметрами порядка.

$$\begin{aligned} \Phi_{P\eta} &= \frac{1}{2} A \cdot P^2 \cdot \eta^2, & \Phi_{Pu} &= Q \cdot u_{ll} \cdot P^2, \\ \Phi_{\eta u} &= \lambda \cdot u_{ll} \cdot \eta^2, & \Phi_u &= \frac{K}{2} \cdot u_{ll}^2 + P_{\text{ext}} \cdot u_{ll}. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь  $u_{ik}$  — тензор деформации,  $P_{\text{ext}}$  — гидростатическое давление. Обычная процедура минимизации дает

$$K \cdot u_{ll} = \sigma, \quad \sigma = -(Q \cdot P^2 + \lambda \cdot \eta^2 + P_{\text{ext}}). \quad (3)$$

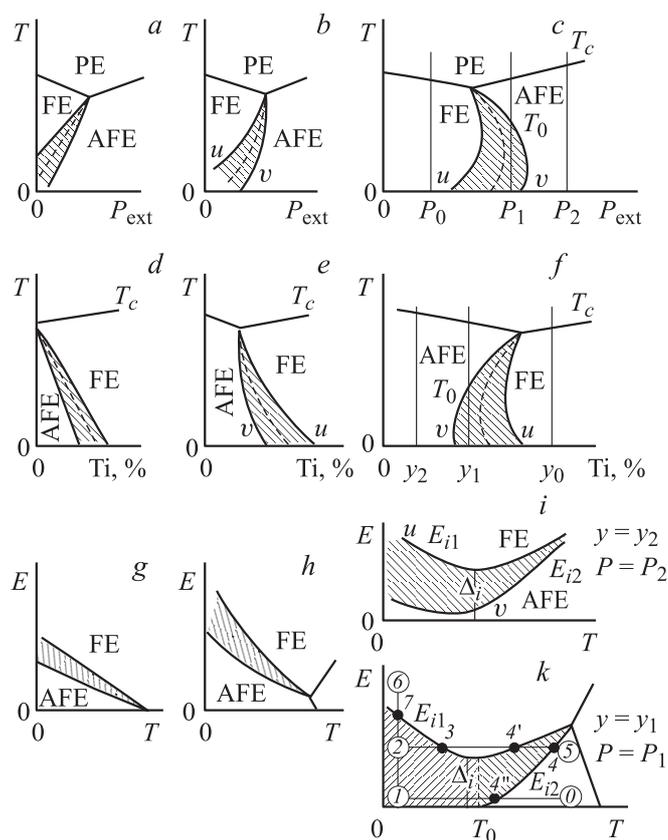
При учете ангармонизма  $\Phi_u = \frac{D}{4} \cdot u_{ll}^2 + \frac{G}{3} \cdot u_{ll}^3 + \frac{K}{2} \cdot u_{ll}^2 + P_{\text{ext}} \cdot u_{ll}$ .

$$\begin{aligned} K \cdot u_{ll} + G \cdot u_{ll}^2 + D \cdot u_{ll}^3 &= \sigma, \\ \sigma &= (Q \cdot P^2 + \lambda \cdot \eta^2 + P_{\text{ext}}). \end{aligned} \quad (4)$$

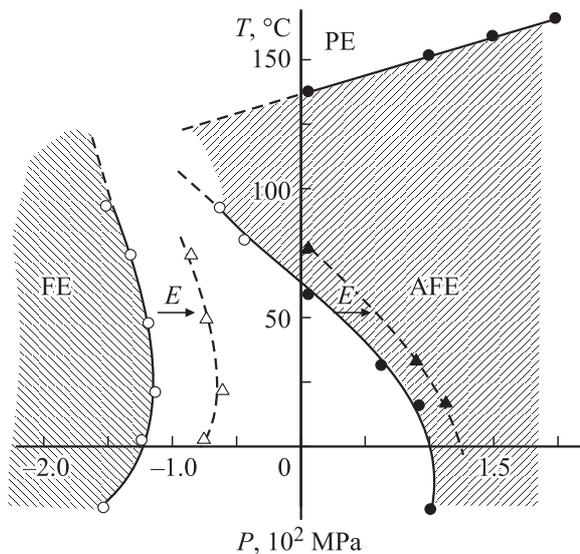
В гармоническом по  $\sigma$  приближении

$$u_{ll} = s_1 \cdot \sigma + s_2 \cdot \sigma^2. \quad (5)$$

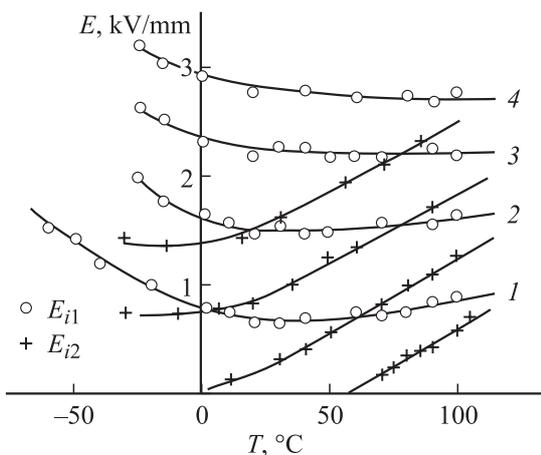
После подстановки (4) и (5) в (1) в термодинамическом потенциале содержатся слагаемые с более высокими степенями параметров порядка. Происходит изменение вида фазовых диаграмм. В случае увеличения содержания титана в твердых растворах на основе ЦТС



**Рис. 1.** Изменения фазовых диаграмм при увеличении степени ангармонизма кристаллического потенциала (слева направо). *a–c* — диаграммы давление–температура, *d–f* — диаграммы состав (Ti)–температура, *g–k* — диаграммы температура–электрическое поле. На диаграммах *i* и *k*  $E_1$  и  $E_2$  — поля, при которых происходит переход АСЭ → СЭ при увеличении напряженности поля и обратный переход СЭ → АСЭ при уменьшении напряженности соответственно. *v* и *u* — границы лабильности СЭ и АСЭ состояний соответственно.



**Рис. 2.**  $P-T$ -диаграмма твердого раствора  $(\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.06}\square_{0.03})(\text{Zr}_{80}\text{Ti}_{20})\text{O}_3$ . FE, FE, PE — области стабильности сегнетоэлектрического, антисегнетоэлектрического и параэлектрического состояний соответственно. Стрелки показывают смещение границ лабильности СЭ- и АСЭ-фаз в поле  $5 \text{ kV/cm}$ .



**Рис. 3.**  $T-E$ -диаграммы твердого раствора  $(\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.06}\square_{0.03})(\text{Zr}_{80}\text{Ti}_{20})\text{O}_3$  при различных давлениях.  $P$ , МПа: 1 — 0.1, 2 — 100, 3 — 200, 4 — 300.  $E_{i1}$  и  $E_{i2}$  — поля, при которых происходит переход АСЭ → СЭ при увеличении напряженности поля и обратный переход СЭ → АСЭ при уменьшении напряженности соответственно.

такое изменение показано на рис. 1 при переходе от диаграмм  $a, d, g$  (левая колонка) к диаграммам  $c, f, i$  и  $k$  (правая колонка).

Сдвиг границы СЭ–АСЭ на диаграмме фазовых состояний ЦТС в сторону бóльших концентраций титана осуществляется замещением свинца стронцием, лантаном, ионным комплексом  $(\text{Li}_{1/2}\text{La}_{1/2})$ , а титана — оловом. Во всех случаях изменение вида  $(x-T)$ -диаграмм при увеличении содержания замещающих элементов соот-

ветствовало показанному на рис. 1 при переходе по диаграммам  $d \rightarrow e \rightarrow f$ .

При увеличении содержания замещающих элементов происходит и изменение диаграмм давление–температура ( $P-T$ -диаграмма), как это показано на рис. 1 при переходе от диаграммы  $a$  к диаграмме  $c$ . Диаграмма экспериментально получена в работе [6] для цирконата свинца. Диаграмма  $c$  экспериментально получена нами для твердого раствора  $(\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.06}\square_{0.03})(\text{Zr}_{0.80}\text{Ti}_{0.20})\text{O}_3$  (рис. 2), содержание титана в котором составляет 20 at.%.

Следствием увеличения решеточного ангармонизма является и изменение диаграмм температура–электрическое поле, как это показано на рис. 1 при переходе от диаграммы  $g$  к диаграммам  $i$  или  $k$ . Экспериментальные  $T-E$ -диаграммы типа  $i$  и  $k$  при различных гидростатических давлениях приведены на рис. 3. Как видно, смещение диаграмм вдоль  $E$ -оси при увеличении давления соответствует показанному на расчетных диаграммах  $i$  и  $k$ . Это смещение является прямым следствием смещения границ областей СЭ- и АСЭ-состояний на фазовой  $P-T$ -диаграмме, показанного стрелками на рис. 2. Диаграммы рис. 1,  $k$  описывают изменение последовательностей ФП до и после приложения электрического поля напряженностью выше критической  $\Delta_i$  на рис. 1,  $k$ . В частности, переход состояния образца по линии  $6-I-4^{\parallel}-0$  и далее по температуре вызовет при нагреве последовательность ФП  $\text{СЭ} \xrightarrow{4^{\parallel}} \text{АСЭ} \xrightarrow{T_c} \text{ПЭ}$  (ПЭ — параэлектрик), тогда как при охлаждении происходит только один ФП  $\text{АСЭ} \xleftarrow{T_c} \text{ПЭ}$ . В этом случае точка  $b$  на диаграмме рис. 1,  $k$  соответствует индуцированному полем СЭ-состоянию.

Таким образом, проведенный теоретический и экспериментальный анализ показывает, что учет ангармонизма кристаллических потенциалов в твердых растворах на основе ЦТС предсказывает и обнаруживает явления, которые не описываются в рамках работ [1–3].

### Список литературы

- [1] L.E. Cross. J. Phys. Soc. Jpn. **23**, 77 (1967).
- [2] K. Okada. J. Phys. Soc. Jpn. **37**, 1226 (1974).
- [3] L. Benguigui. Canad. J. Phys. **46**, 1627 (1969).
- [4] М.И. Плотников, К.П. Митрофанов, Ю.Н. Веневцев. Письма в ЖЭТФ **17**, 140 (1973).
- [5] R.V. Vedrinskii, E.S. Nazarenko, M.P. Lemeshko V. Nassif, O. Proux, A.A. Novakovich, Y. Joly. Phys. Rev. B **73**, 134 109 (2006).
- [6] G.A. Samara. Phys. Rev. B **1**, 3177 (1970).