

НЕЭМПИРИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ И УПОРЯДОЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ И $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДЕЛЬНОГО ГАМИЛЬТониАНА

В. И. Зиненко*, Н. Г. Замкова**

Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук
660036, Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 2 июля 2007 г.

Для описания сегнетоэлектрического фазового перехода в упорядоченных и неупорядоченных твердых растворах $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ (PST) и $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (PSN) записан модельный гамильтониан в приближении локальной моды, в котором учтены дальнедействующие диполь-дипольные и короткодействующие взаимодействия локальных мод. Параметры гамильтониана определены из набора энергий ряда искаженных структур, рассчитанных в рамках неэмпирической обобщенной модели Гордона–Кима. Статистическая механика систем с модельным гамильтонианом исследована методом Монте-Карло. Получено, что твердые растворы PSN испытывают переход в сегнетоэлектрическую ромбоэдрическую фазу через промежуточную фазу, существующую в узкой области температур. Для твердых растворов PST сегнетоэлектрический фазовый переход происходит прямо из параэлектрической кубической в сегнетоэлектрическую ромбоэдрическую фазу.

PACS: 63.20.-e, 77.80.-e

1. ВВЕДЕНИЕ

Твердые растворы окислов со структурой перовскита уже многие десятилетия привлекают внимание исследователей благодаря их необычным фазовым диаграммам и экстраординарным электромеханическим свойствам [1–3]. Среди многочисленных сегнетоэлектрических материалов особый интерес представляют твердые растворы $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ и $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$. Физические свойства и характер фазовых переходов в этих соединениях зависят от степени упорядочения ионов скандия и тантала (ниобия). Полностью разупорядоченные твердые растворы $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ и $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ проявляют релаксаторные свойства с размытым сегнетоэлектрическим фазовым переходом, тогда как упорядоченные $\text{Pb}_2\text{ScTaO}_6$ и $\text{Pb}_2\text{ScNbO}_6$ ведут себя как обычные сегнетоэлектрики.

Высокотемпературная фаза разупорядоченных

твердых растворов PST и PSN имеет симметрию $Pm\bar{3}m$ (структура перовскита), упорядоченных твердых растворов — $Fm\bar{3}m$ (структура эльпасолита). При понижении температуры как упорядоченные, так и неупорядоченные твердые растворы испытывают сегнетоэлектрический фазовый переход в ромбоэдрическую фазу. Симметрия низкотемпературной фазы PSN — $R\bar{3}m$. Симметрия низкотемпературной ромбоэдрической фазы в PST до настоящего времени окончательно не определена [4]. Экспериментально сегнетоэлектрический фазовый переход и электромеханические свойства этих соединений подробно исследованы (см., например, работу [5] и ссылки в ней). Важной особенностью этих соединений является то, что температуры катионного упорядочения в них оказываются достаточно высокими (1500 К), так что степень этого упорядочения может контролироваться подходящими термическими условиями. Как показано в работах [6–8], в неупорядочен-

*E-mail: zvi@iph.krasn.ru

**E-mail: zam@iph.krasn.ru

Таблица 1. Собственные векторы сегнетоэлектрической моды, диэлектрическая проницаемость и динамические заряды (в единицах e) для неупорядоченных и упорядоченных твердых растворов PSN и PST

Неупорядоченные твердые растворы (структура перовскита)							
	ϵ_∞		Pb	$\langle \text{ScNb(Ta)} \rangle$	O_\perp	O_\parallel	
$\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$	3.55	ξ	0.76	0.21	-0.42	-0.14	
		Z_{din}	2.69	5.16	-1.89	-4.19	
$\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$	3.32	ξ	0.77	0.11	-0.44	-0.01	
		Z_{din}	2.64	4.28	2.02	2.88	
Упорядоченные твердые растворы (структура эльпасолита)							
			Pb	Nb(Ta)	Sc	O_\perp	O_\parallel
$\text{Pb}_2\text{ScNbO}_6$	3.58	ξ	0.53	0.07	0.27	-0.29	-0.11
		Z_{din}	2.71	5.93	4.19	-1.80	-4.17
$\text{Pb}_2\text{ScTaO}_6$	3.32	ξ	0.54	0.07	0.12	-0.31	0.00
		Z_{din}	2.67	4.20	3.89	2.04	2.64

ных твердых растворах имеются упорядоченные нанобласти. Их наличие подтверждается экспериментальными исследованиями динамики кристаллической решетки методом спектроскопии комбинационного рассеяния [7, 8]. По симметрии в высокотемпературной фазе неупорядоченных твердых растворов нет активных рамановских мод, однако исследования показывают, что спектры упорядоченных и неупорядоченных твердых растворов практически не различаются. Наличие упорядоченных нанобластей приводит к тому, что в неупорядоченных твердых растворах при сегнетоэлектрическом фазовом переходе наблюдается более сложная картина искажений кристаллической решетки, чем в упорядоченных твердых растворах PSN и PST. В этом случае, как отмечается в работах [6, 9], важную роль при фазовом переходе играют не только сегнетоэлектрическая «мягкая» мода, но и антисегнетоэлектрическая «мягкая» мода в PSN и «мягкая» мода, связанная с поворотом октаэдра, в PST.

Теоретические расчеты сегнетоэлектрического фазового перехода и физических свойств в рамках метода локального функционала плотности проводились в основном для твердого раствора PSN с использованием модельного гамильтониана и приближения локальной моды. Краткий обзор результатов этих расчетов с соответствующими ссылками можно найти в обзорной статье Бартона [10].

В работе [11] для упорядоченных и неупорядоченных твердых растворов PSN и PST в рамках обобщенной модели Гордона–Кима ионного кристалла с учетом мультипольных поляризуемостей были вычислены высокочастотная диэлектрическая проницаемость, динамические заряды Борна и спектр частот колебаний решетки и было получено, что во всех рассматриваемых соединениях в симметричной кубической фазе имеется сегнетоэлектрическая неустойчивость кристаллической решетки. Целью настоящей работы является вычисление, в рамках той же модели ионного кристалла, температуры сегнетоэлектрического фазового перехода и спонтанной поляризации в упорядоченных и неупорядоченных твердых растворах PSN и PST.

В разд. 2 приведен модельный гамильтониан, описывающий сегнетоэлектрический фазовый переход в полностью неупорядоченных соединениях PSN и PST со структурой перовскита и в упорядоченных по катионам Sc, Nb(Ta) твердых растворах со структурой эльпасолита. Явный вид модельного гамильтониана для структуры перовскита выписан в работах [12, 13]. Здесь явный вид гамильтониана выписан для структуры эльпасолита. В разд. 3 из расчета полной энергии искаженных по собственным векторам сегнетоэлектрической моды фаз определены параметры модельных гамильтонианов соединений PSN и PST для структур перовскита и эльпасолита. В разд. 4 приведено обсуждение результатов расчета статистических свойств рассматриваемых соеди-

нений методом Монте-Карло. И, наконец, в ЗаклЮчении кратко сформулированы основные результаты работы.

2. МОДЕЛЬНЫЙ ГАМИЛЬТониАН В ПРИБЛИЖЕНИИ ЛОКАЛЬНОЙ МОДЫ

Для вычисления температур сегнетоэлектрического фазового перехода и температурной зависимости спонтанной поляризации воспользуемся подходом, использующим приближение локальной моды [12–14] для записи эффективного гамильтониана.

Как уже отмечено во Введении, в работе [11] были вычислены частоты колебаний решетки для рассматриваемых здесь соединений и в спектре колебаний были получены неустойчивые сегнетоэлектрические моды. В табл. 1 для упорядоченных и неупорядоченных кубических фаз PSN и PST приведены собственные векторы неустойчивых сегнетоэлектрических мод, а также значения высокочастотной диэлектрической проницаемости и величины динамических зарядов ионов. Следует отметить, что в случае неупорядоченных твердых растворов со структурой перовскита все вычисления как динамики кристаллической решетки в работе [11], так и приведенных ниже полных энергий неискаженной и искаженных по собственному вектору локальной моды фаз проводились в приближении виртуального кристалла, т. е. для соединения $Pb(B)O_3$, где (B) — виртуальный ион. Как видно в табл. 1, для всех рассматриваемых соединений в мягкой сегнетоэлектрической моде колебаний ионы свинца имеют наибольшие смещения. Гамильтониан имеет вид

$$E_{tot} = E_{anharm}(\{\mathbf{S}_i\}) + E_{short}(\{\mathbf{S}_i\}, \{\mathbf{S}_j\}) + E_{dip}(\{\mathbf{S}_i\}, \{\mathbf{S}_j\}), \quad (1)$$

где \mathbf{S}_i — трехкомпонентная (как для структуры перовскита, так и для структуры эльпасолита) локальная мягкая мода в ячейке, которая центрируется на ионах Pb и определяется как $S^\alpha = u^\alpha \sum_i \xi_{i\alpha}$, где \mathbf{u} — амплитуда смещений ионов, $\xi_{k\alpha}$ — собственный вектор моды из табл. 1;

$$E_{anharm}(\{\mathbf{S}\}) = \sum_i \left(AS_i^2 + BS_i^4 + C \left(S_i^{x2} S_i^{y2} + S_i^{x2} S_i^{z2} + S_i^{y2} S_i^{z2} \right) \right) \quad (2)$$

представляет ангармонические вклады в энергию локальной моды в одной ячейке;

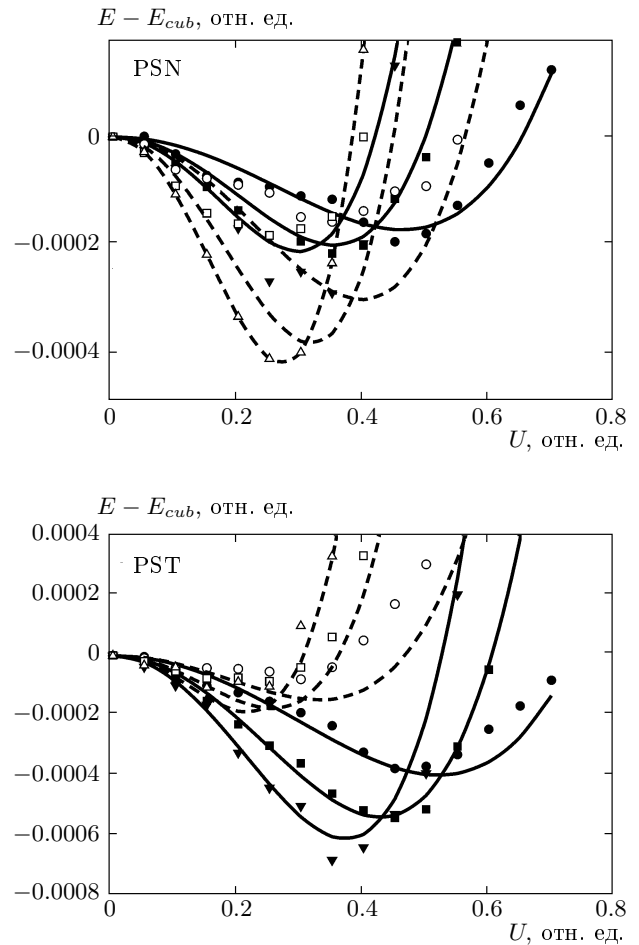


Рис. 1. Зависимости полной энергии твердых растворов PSN и PST от амплитуды локальной моды. Светлые символы и штриховые линии соответствуют неупорядоченным соединениям, темные символы и сплошные линии — упорядоченным. Кружки — смещения одной компоненты локальной моды, квадраты — двух, треугольники — трех компонент. Линии представляют энергии, рассчитанные по формуле (2) с коэффициентами из табл. 3

$$E_{dip}(\{\mathbf{S}_i\}, \{\mathbf{S}_j\}) = \frac{3(Z^*)^2}{\epsilon_\infty + 2} \sum_{ij, \alpha\beta} Q_{ij}^{\alpha\beta} u_i^\alpha u_j^\beta \quad (3)$$

описывает дальнедействующие диполь-дипольные взаимодействия между локальными модами, где $Z^* = \sum_{\alpha k} Z_{din}^{\alpha k} \xi_{k\alpha}$ — динамический заряд локальной моды с $\xi_{k\alpha}$ и $Z_{din}^{\alpha k}$ из табл. 1; $Q_{ij}^{\alpha\beta}$ — структурные константы, зависящие от геометрии решетки и рассчитанные методом Эвальда. Здесь следует подчеркнуть, что для энергии дальнедействующих диполь-дипольных взаимодействий в работах [12, 13] используется другое выражение, а именно,

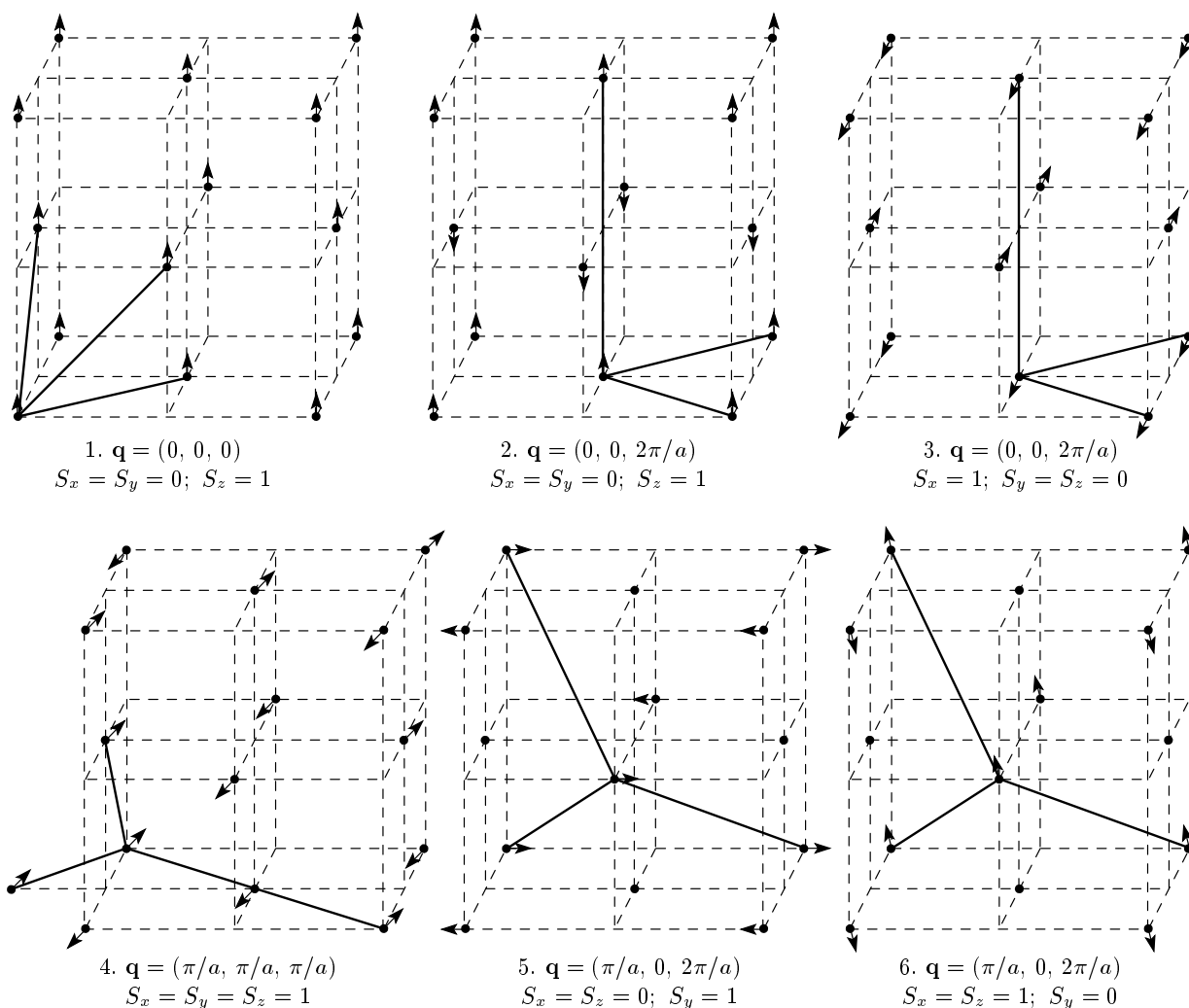


Рис. 2. Искаженные структуры, используемые для вычисления коэффициентов эффективного гамильтониана для упорядоченных твердых растворов со структурой эльпасолита. Стрелки показывают направление смещения локальной моды в узле, сплошные линии — вектора элементарной ячейки искаженной структуры

$$E_{dip}(\{\mathbf{S}_i\}, \{\mathbf{S}_j\}) = \frac{(Z^*)^2}{\epsilon_\infty} \sum_{ij, \alpha\beta} Q_{ij}^{\alpha\beta} u_i^\alpha u_j^\beta.$$

Однако, как показано в работах Квятковского [15], дальнедействующие диполь-дипольные взаимодействия между ячейками кристалла определяются формулой (3); наконец

$$E_{short}(\{\mathbf{S}_i\}, \{\mathbf{S}_j\}) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_{\alpha\beta} J_{ij, \alpha\beta} S_i^\alpha S_j^\beta \quad (4)$$

представляет короткодействующие взаимодействия между локальными модами в пределах нескольких координационных сфер. Для структуры перовскита явный вид $J_{ij, \alpha\beta}$ выписан в работе [13], где ко-

роткодействующие взаимодействия между локальными модами учитываются в пределах трех координационных сфер. Для упорядоченных твердых растворов PSN и PST в структуре эльпасолита с ГЦК-решеткой из-за большого числа ближайших соседей для простоты ограничимся здесь учетом короткодействующих взаимодействий в пределах двух координационных сфер. В этом случае $J_{ij, \alpha\beta}$ записывается для первой координационной сферы как

$$J_{ij, \alpha\beta} = \left(a_1 + \sqrt{2}(a_2 - a_1)|r_{ij, \alpha}| \right) \delta_{\alpha\beta} + 2a_3(1 - \delta_{\alpha\beta})|r_{ij, \alpha}||r_{ij, \beta}| \quad (5a)$$

Таблица 2. Энергии искаженных структур. Выражения для короткодействующих энергий неупорядоченных составов взяты из работы [13]

Неупорядоченные твердые растворы				
	PSN		PST	
	E_{short} , эВ	E_{dip} , эВ	E_{short} , эВ	E_{dip} , эВ
(a) $2j_1 + j_2 + 4j_3 + 2j_4 + 4j_6 + A$	106.8	-111.3	74.3	-77.5
(b) $2j_1 - j_2 + 4j_3 + 2j_4 - 4j_6 + A$	-201.1	257.5	-110.1	179.2
(c) $j_2 - 2j_4 - 4j_6 + A$	135.5	-128.7	94.9	-89.6
(d) $-2j_1 + j_2 - 4j_3 + 2j_4 + 4j_6 + A$	151.1	-142.3	108.2	-99.0
(e) $-j_2 - 2j_4 + 4j_6 + A$	-23.2	71.1	53.7	49.5
(f) $-2j_1 - j_2 + 4j_3 + 2j_4 - 4j_6 + A$	38.8	0.0	39.7	0.0
(g) $j_1 - 2j_5 - 4j_7 + A/2$	-74.2	77.9	-46.6	54.2
Упорядоченные твердые растворы				
	PSN		PST	
	E_{short} , эВ	E_{dip} , эВ	E_{short} , эВ	E_{dip} , эВ
$E_{\Gamma,z(x,y)} = 2a_1 + 4a_2 + b_1 + 2b_2 + A$	424.7	-436.0	289.3	-308.4
$E_{Z,z} = 2a_1 - 4a_2 + b_1 + 2b_2 + A$	-270.1	451.1	-195.8	319.1
$E_{Z,x} = -2a_1 + b_1 + 2b_2 + A$	260.7	-225.6	189.9	-159.5
$E_L = -12a_3 - 3b_1 - 6b_2 + 3A$	-1511.0	2257.9	-733.1	1597.0
$E_{W,y} = -a_2 + b_1/2 + A/2$	1.9	41.0	3.1	29.0
$E_{W,xz} = -a_1 - a_2 + b_2 + A$	118.9	-41.0	93.8	-29.0

и для второй координационной сферы как

$$J_{ij,\alpha\beta} = (b_2 + (b_1 - b_2)|r_{ij,\alpha}|) \delta_{\alpha\beta}, \tag{56}$$

где $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{R}_{ij}/|\mathbf{R}_{ij}|$ — направляющие косинусы.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭФФЕКТИВНЫХ ГАМИЛЬТониАНОВ

Параметры одноячеечного ангармонического потенциала B и C находились из зависимостей полной энергии кристалла от амплитуды одной, двух и трех компонент однородных смещений в локальной моде. Эти зависимости показаны на рис. 1.

Параметры короткодействующих взаимодействий между локальными модами в разных ячейках определялись из разности полных энергий кубической и искаженных фаз. При этом энергии искаженных структур вычислялись при амплитуде смещений ионов, соответствующей минимуму энергии в зависимостях, показанных на рис. 1. В случае

неупорядоченных растворов использовались искаженные структуры, приведенные в работе [13], и, соответственно, те же обозначения для параметров короткодействующих взаимодействий. Для случая упорядоченных PSN и PST набор искаженных по вектору локальной моды структур приведен на рис. 2. Параметры короткодействующих взаимодействий определялись из системы уравнений, правая часть которых представляет собой разницу полных энергий кристалла в искаженной и кубической фазах без ангармонического и диполь-дипольного вкладов. Эти системы уравнений приведены в табл. 2. Там же приведены величины дипольных вкладов в энергию искаженных структур. Численные значения параметров эффективных гамильтонианов, описывающих сегнетоэлектрические фазовые переходы в неупорядоченных и упорядоченных твердых растворах PSN и PST, приведены в табл. 3.

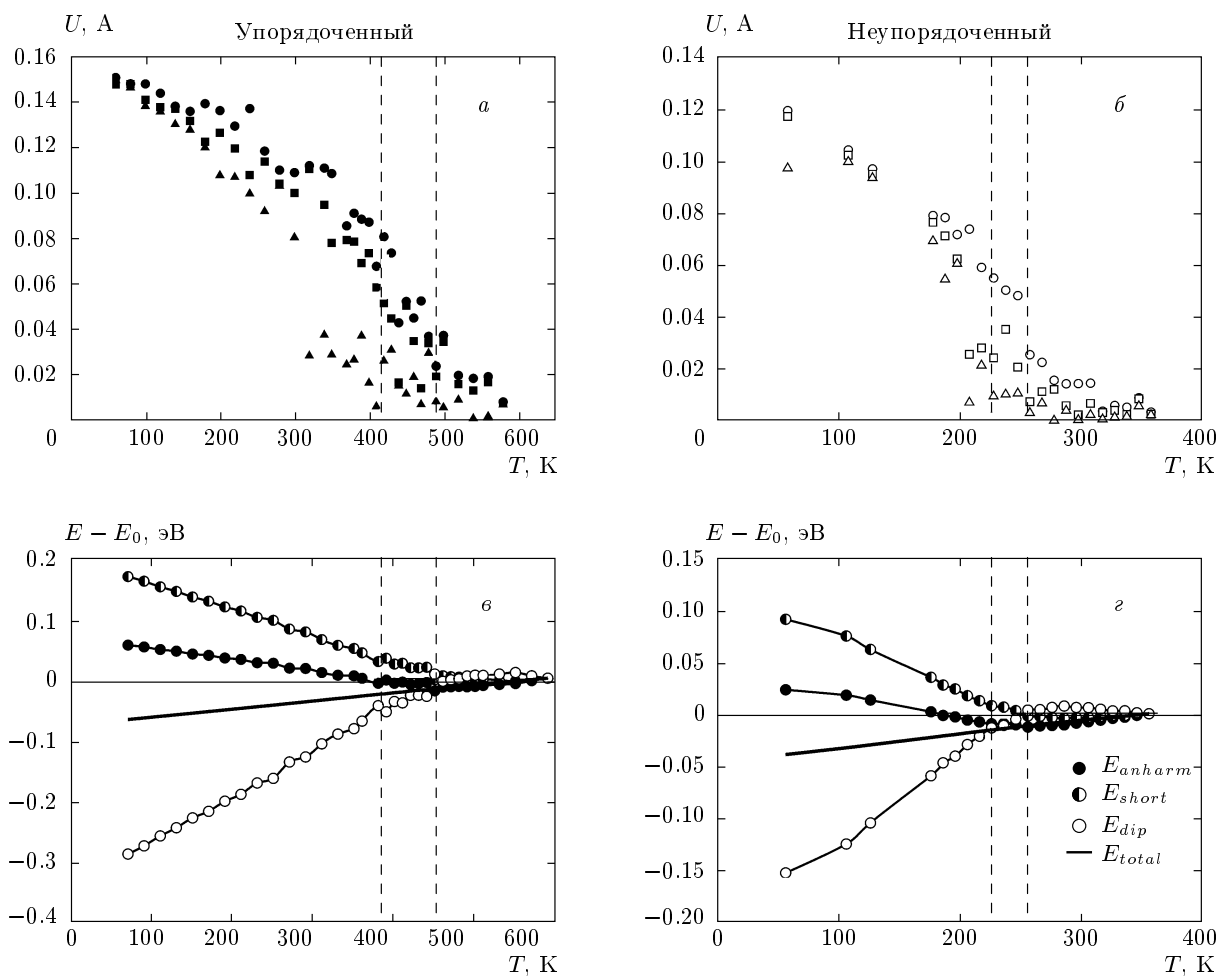


Рис. 3. Температурные зависимости амплитуды локальной моды (*a, б*) и энергий (*в, г*) для упорядоченного (*a, в*) и неупорядоченного (*б, г*) твердых растворов PSN. На рис. *a, б* кружки, квадраты и треугольники показывают соответственно наибольшую, среднюю и наименьшую компоненты локальной моды. Вертикальные штриховые линии проведены через точки перегиба в зависимостях энергии

4. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА СТАТИСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Статистическая механика неупорядоченных и упорядоченных твердых растворов с эффективными гамильтонианами (1) исследовалась стандартным методом Монте-Карло [16]. Расчет проведен для простой кубической решетки $10 \times 10 \times 10$ (в случае неупорядоченных растворов со структурой перовскита) и для ГЦК-решетки $12 \times 12 \times 12$ (в случае упорядоченных растворов) с периодическими граничными условиями. Для учета дальнедействующих диполь-дипольных взаимодействий в процессе Монте-Карло структурные константы $Q_{ij}^{\alpha\beta}$ рассчитывались предварительно методом Эвальда и

в дальнейшем не изменялись [13]. Старт процедуры Монте-Карло проводился как с высоких, так и с низких температур, при различных начальных конфигурациях (как полностью неупорядоченной с $S^x = S^y = S^z = 0$ на всех узлах решетки, так и полностью упорядоченных с $S^x = S^y = S^z \neq 0$). Шаг по температуре составлял 10–20 К. Для каждой температуры первые $4 \cdot 10^4$ шагов Монте-Карло использовались для приготовления равновесия системы и не участвовали в усреднении термодинамических величин; усреднение проводилось по последующим 10^4 шагам. В области фазового перехода число шагов Монте-Карло увеличивалось вдвое. Результаты расчета по методу Монте-Карло для всех обсуждаемых здесь соединений представлены на рис. 3–5 и в табл. 4. На рис. 3 и 4 показана температурная зави-

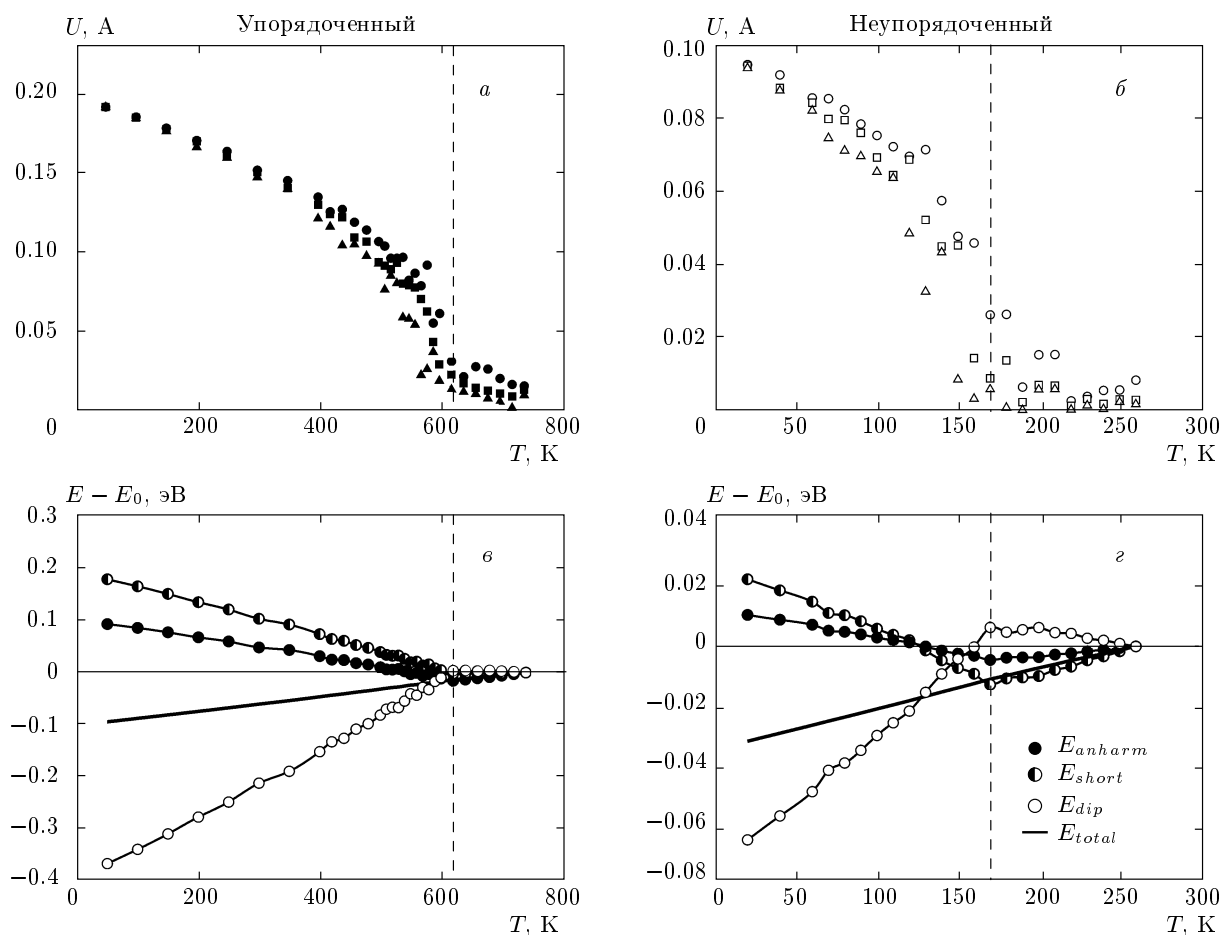


Рис. 4. То же, что и на рис. 3, для твердого раствора PST

симость трех компонент параметра перехода и внутренней энергии для неупорядоченных и упорядоченных соединений PSN и PST. Как можно увидеть на рис. 4, в упорядоченном и неупорядоченном твердом растворе $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ происходит один фазовый переход из параэлектрической кубической фазы в сегнетоэлектрическую ромбоэдрическую фазу с отличными от нуля (и приблизительно равными) значениями всех трех компонент параметра порядка. В случае как упорядоченного, так и неупорядоченного твердых растворов $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (рис. 3) по данным расчета по методу Монте-Карло фазовый переход в ромбоэдрическую фазу происходит через промежуточную фазу (ромбическую или моноклинную) с двумя отличными от нуля компонентами трехкомпонентного параметра порядка. Температурная область существования этой промежуточной фазы — несколько десятков градусов. По температурным зависимостям параметра порядка и внутренней энергии трудно установить значения температур пере-

ходов (из-за наличия «хвостов» в зависимостях параметра порядка, связанных с конечными размерами системы, и из-за практически гладкой зависимости внутренней энергии). Мы определяли температуры фазовых переходов по температурным зависимостям отдельных вкладов E_{anharm} , E_{short} и E_{dip} во внутреннюю энергию системы, немонотонная зависимость которых проявляется более наглядно. Эти зависимости приведены вместе с зависимостью внутренней энергии на рис. 3. Видно, что в случае PST имеется перегиб при одной температуре, значение которой соответствует температуре резкого спада в зависимостях параметра перехода. В то же время для PSN на зависимостях отдельных вкладов в энергию имеются две точки перегиба при температурах, значения которых соответствуют убыванию сначала одной компоненты, а затем двух оставшихся компонент параметра перехода. Определенные значения температур сегнетоэлектрических фазовых переходов вместе с экспериментальными величинами при-

Таблица 3. Параметры модельного гамильтониана (эВ)

	Неупорядоченные твердые растворы		Упорядоченные твердые растворы		
	PSN	PST		PSN	PST
j_1	-35.48	-22.96	a_1	-44.68	-34.93
j_2	92.24	41.77	a_2	87.24	61.06
j_3	12.22	7.26	a_3	152.17	101.79
j_4	-8.05	-11.61	b_1	14.76	3.66
j_5	24.17	16.45	b_2	-14.52	-13.02
j_6	32.09	5.32			
j_7	1.61	2.66			
A	40	51	A	180	137
B	1176	1193	B	5880	8343
C	1350	1602	C	8411	7970
z	5.28	4.31	z	7.41	6.08
ϵ_∞	3.55	3.32	ϵ_∞	3.58	3.32

ведены в табл. 4. Из этой таблицы следует, что для твердого раствора PST сегнетоэлектрический фазовый переход из кубической в ромбоэдрическую фазу при данном расчете качественно правильно описывает экспериментальную ситуацию, а именно, в упорядоченном соединении переход происходит при более высокой температуре по сравнению с неупорядоченным. Согласие между вычисленными и экспериментальными значениями температур перехода можно считать удовлетворительным. Для PSN результаты расчета подобны случаю PST, что не согласуется с экспериментом, где наблюдаемый сегнетоэлектрический переход в ромбоэдрическую фазу в упорядоченном соединении происходит при более низкой температуре, чем в неупорядоченном. Более того, для твердых растворов PSN по данным расчета по методу Монте-Карло есть два фазовых перехода, т. е. переход из кубической фазы в ромбоэдрическую происходит через промежуточную фазу с двумя отличными от нуля компонентами спонтанной поляризации, и эта промежуточная фаза существует в температурной области в несколько десятков градусов. Нам неизвестны экспериментальные данные о существовании такой фазы в PSN. Спонтанная поляризация P_s в сегнетоэлектрической фазе определяется как

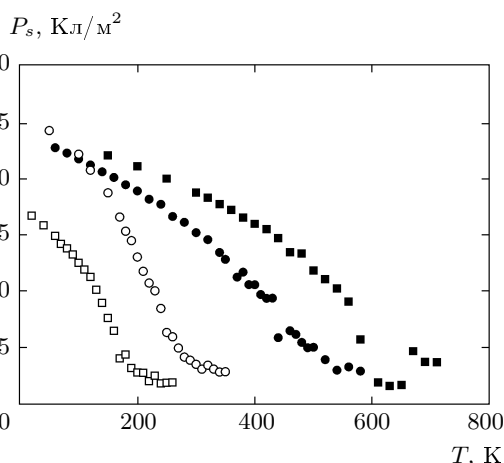


Рис. 5. Расчетная температурная зависимость спонтанной поляризации для твердых растворов PSN и PST. Светлые символы — неупорядоченные составы, темные — упорядоченные; квадраты представляют PST, кружки — PSN

$$P_s = Z^* \left\langle \sqrt{u_x^2 + u_y^2 + u_z^2} \right\rangle, \tag{6}$$

где Z^* — динамический заряд сегнетоэлектрической моды, определенный выше, и усреднение проводилось по последним 10^4 шагам Монте-Карло. На рис. 5 показана температурная зависимость P_s для всех четырех рассматриваемых здесь соединений, а в табл. 4 приведены величины поляризации насыщения вместе с экспериментальными данными. В этой же таблице приведены вычисленные и экспериментальные значения максимальных смещений ионов в сегнетоэлектрической фазе из положений равновесия кубической фазы. Видно, что согласие расчетных и экспериментальных значений как спонтанной поляризации, так и величин смещений ионов очень удовлетворительное.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе методом эффективного гамильтониана в приближении локальной моды полярных колебаний кристаллической решетки с использованием процедуры Монте-Карло для вычисления статистических свойств вычислены температуры сегнетоэлектрического фазового перехода, величина спонтанной поляризации и величины смещения ионов в сегнетоэлектрической фазе для твердых растворов $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ и $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$. Параметры эффективного гамильтониана определены из неэмпирического расчета

Таблица 4. Температуры фазовых переходов, спонтанная поляризация и смещения ионов в направлении [111] для неупорядоченных и упорядоченных твердых растворов PSN и PST. В последних двух столбцах приведены относительные смещения соответствующих ионов. Экспериментальные данные взяты из работы [17]

Неупорядоченные твердые растворы (структура перовскита)										
					Смещения ионов, Å					
		T_c , К		P_s , Кл/м ²	Pb	$\langle \text{ScNb(Ta)} \rangle$	O	$\delta_{\text{Pb-O}}$	$\delta_{\langle \text{B} \rangle-\text{O}}$	
PbSc _{0.5} Nb _{0.5} O ₃	расчет	220	250	0.26	0.17	0.05	-0.09	0.26	0.14	
	экспер.	—	380	—	—	—	—	0.39	0.16	
PbSc _{0.5} Ta _{0.5} O ₃	расчет	170		0.17	0.14	0.02	-0.06	0.20	0.08	
	экспер.	275		0.33	—	—	—	—	—	
Упорядоченные твердые растворы (структура эльпасолита)										
					Смещения ионов, Å					
		T_c , К		P_s , Кл/м ²	Pb	Nb(Ta)	Sc	O	$\delta_{\text{Pb-O}}$	$\delta_{\langle \text{Sc} \rangle-\text{O}}$
Pb ₂ ScNbO ₆	расчет	400	490	0.24	0.14	0.02	0.07	-0.09	0.23	0.16
	экспер.	—	350	0.26	—	—	—	—	0.36	0.14
Pb ₂ ScTaO ₆	расчет	610		0.24	0.17	0.02	0.04	-0.08	0.25	0.12
	экспер.	300		—	—	0.0	0.0	—	—	—

полной энергии кристалла в рамках модели ионного кристалла с учетом дипольной и квадрупольной поляризуемостей ионов. Получены следующие результаты.

1) Вычисленные значения спонтанной поляризации и величин смещений ионов в сегнетоэлектрической фазе хорошо согласуются с экспериментальными данными для всех четырех (упорядоченных и неупорядоченных PSN и PST) рассматриваемых соединений.

2) Для упорядоченных твердых растворов PSN и PST вычисленная температура сегнетоэлектрического перехода T_c , соответственно в полтора и два раза больше экспериментальной величины, а для неупорядоченных растворов вычисленная T_c , наоборот меньше экспериментально наблюдаемой соответственно на 130 К и 75 К.

3) Для твердого раствора PSN данные симуляции по методу Монте-Карло указывают на последовательность двух сегнетоэлектрических фазовых переходов: параэлектрическая кубическая фаза → сегнетоэлектрическая моноклинная (или ромбическая) фаза с двумя компонентами поляризации → сегнетоэлектрическая ромбоэдрическая фаза с тремя отличными от нуля компонентами поляризации. Промежуточная фаза существует в достаточно узкой области температур около 50 К.

По экспериментальным данным в этом соединении имеется один фазовый переход из кубической фазы в ромбоэдрическую.

Авторы выражают благодарность С. Н. Софроновой за помощь в расчетах и В. Г. Ваксу за плодотворные обсуждения. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 06-02-16091), а также гранта Президента РФ (ИШ-4137.2006.2).

ЛИТЕРАТУРА

1. L. E. Cross, *Ferroelectrics* **76**, 241 (1987).
2. N. Takesue, Y. Fujii, M. Ichihara, and H. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3709 (1999).
3. C. Perrin, N. Menguy, O. Bidault et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 10231 (2001).
4. P. M. Woodward and K. Z. Baba-Kishi, *J. Appl. Cryst.* **35**, 233 (2002).
5. V. A. Isupov, *Ferroelectrics* **289**, 131 (2003).
6. V. V. Laguta, M. D. Glinchuk, I. P. Bykov et al., *Phys. Rev. B* **69**, 054103 (2004).
7. I. G. Siny, S. G. Lushnikov, and R. S. Katiyar, *Ferroelectrics* **231**, 115 (1999).

8. E. A. Rogacheva, *Physica B* **291**, 359 (2000).
9. W. Dmowski, M. K. Akbas, P. K. Davies, and T. Egami, *J. Phys. Chem. Sol.* **61**, 229 (2000).
10. B. P. Burton, E. Cockayne, S. Tinte, and U. V. Waghmare, *Phase Transitions* **79**, 91 (2006).
11. В. И. Зиненко, Н. Г. Замкова, Е. Г. Максимов, С. Н. Софронова, *ЖЭТФ* **132**, 702 (2007).
12. U. V. Waghmare and K. M. Rabe, *Phys. Rev. B* **55**, 6161 (1997).
13. W. Zhong and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **52**, 6301 (1995).
14. K. M. Rabe and J. D. Jannopoulos, *Phys. Rev. B* **36**, 6631 (1987).
15. О. Е. Квятковский, *Ferroelectrics* **153**, 201 (1994); О. Е. Квятковский, *Кристаллография* **49**, 8 (2004).
16. N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. J. Teller, *Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
17. C. Malibert, B. Dkhil, J. M. Kiat et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 7485 (1997).