

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ, СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ И АНТИСЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ НЕСТАБИЛЬНОСТИ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $PbV'_{1/2}V''_{1/2}O_3$ ($V' = Ga, In, Lu$; $V'' = Nb, Ta$)

В. С. Жандун, Н. Г. Замкова, В. И. Зиненко*

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

Поступила в редакцию 11 декабря 2007 г.

В рамках обобщенной модели Гордона–Кима рассчитаны спектр колебаний решетки, высокочастотная диэлектрическая проницаемость и динамические заряды Борна для неупорядоченных твердых растворов $PbV'_{1/2}V''_{1/2}O_3$ ($V' = Ga, In, Lu$; $V'' = Nb, Ta$). Получено, что все соединения имеют «мягкие» моды, связанные с центром (Γ_{15}) и граничной точкой R зоны Бриллюэна (R_{15}); частоты этих мод близки по величине. С использованием модельного гамильтониана в приближении локальной моды с помощью метода Монте-Карло рассчитаны температуры сегнетоэлектрического фазового перехода и значения спонтанной поляризации в сегнетоэлектрической фазе для рассматриваемых твердых растворов. Установлено, что полученные температуры для танталовых соединений выше, чем для ниобиевых, и с ростом атомного номера иона V' температура перехода повышается. Предложена модель, в которой антисегнетоэлектрическое состояние связывается с конденсацией мод Γ_{15} и R_{15} . Получено, что для всех соединений, кроме $PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ и $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$, сегнетоэлектрическая фаза, связанная только с конденсацией моды R_{15} , и антисегнетоэлектрическая фаза близки по энергиям, а для $PbIn_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ антисегнетоэлектрическая фаза оказывается энергетически более выгодной.

PACS: 63.20.-e, 77.80.-e

1. ВВЕДЕНИЕ

Сложные окислы с общей формулой ABO_3 уже более 50 лет являются предметом многочисленных исследований. В последнее время интерес к этим соединениям возрос в связи с новыми возможностями их практических применений [1]. Особенно интересны, с практической точки зрения, содержащие свинец твердые растворы $PbV'_{1/2}V''_{1/2}O_3$ ($V' = Sc, Ga, In, Lu$; $V'' = Nb, Ta$). Высокотемпературная фаза неупорядоченных по катионам V соединений $PbV'_{1/2}V''_{1/2}O_3$ имеет кубическую симметрию $Pm\bar{3}m$. При понижении температуры соединения испытывают разнообразные последовательности фазовых переходов, в том числе сегнетоэлектрические и антисегнетоэлектрические, при этом симметрия низкотем-

пературных фаз, последовательность и характер фазовых переходов зависят от химического состава и степени упорядочения катионов V' , V'' .

Наиболее изученными являются составы, где $V' = Sc$: $PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (PSN) и $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ (PST). Оба этих твердых раствора претерпевают сегнетоэлектрический фазовый переход в ромбоэдрическую фазу с симметрией $R\bar{3}$, причем в полностью упорядоченных Pb_2ScNbO_6 и Pb_2ScTaO_6 это резкий сегнетоэлектрический переход, а по мере разупорядочения Sc и $Nb(Ta)$ переход размывается и соединения начинают проявлять релаксаторные свойства. Однако в работах [2, 3] отмечалось, что более тщательные структурные исследования обнаруживают в PST локально упорядоченные (по катионам V) нанобласти с антисегнетоэлектрическим состоянием. В твердых растворах с более тяжелым ионом V' , таких как $PbIn_{1/2}V''_{1/2}O_3$ (PIN и PIT) и $PbLu_{1/2}V''_{1/2}O_3$

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

(PLN и PLT), также имеются некоторые экспериментальные указания на существование в них антисегнетоэлектрических фазовых переходов [4]. Однако в отличие от PSN и PST соединения $PbB'_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ и $PbB'_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ (где $B' = Ga, In, Lu$) в литературе представлены крайне мало и в основном это работы, посвященные PIN [1, 5–9].

В то же время эти соединения интересны тем, что, по-видимому, по мере утяжеления иона B' (от Sc к Lu) сегнетоэлектрический фазовый переход в них сменяется антисегнетоэлектрическим [10], а также становятся возможными переходы между антисегнетоэлектрической и сегнетоэлектрической фазами. Механизм этих переходов остается до конца неясным как с экспериментальной, так и с теоретической точек зрения.

Целью данной работы является вычисление спектра колебаний решетки, температур сегнетоэлектрического фазового перехода, спонтанной поляризации и энергий фаз с сегнетоэлектрическими и антисегнетоэлектрическими искажениями для ряда полностью разупорядоченных твердых растворов $Pb(B'_{1/2}B''_{1/2})_{1/2}O_3$ ($B' = Sc, Ga, In, Lu; B'' = Nb, Ta$). Расчет динамики решетки и сегнетоэлектрического фазового перехода для скандиевых твердых растворов был проведен в работах [11, 12]. Здесь для полноты картины исследуемого ряда соединений приведены некоторые результаты этого расчета.

В разд. 2 представлены метод и результаты расчета динамики решетки неупорядоченных твердых растворов. В разд. 3 обсуждаются результаты расчета методом Монте-Карло с использованием эффективного гамильтониана температур сегнетоэлектрического перехода и температурных зависимостей спонтанной поляризации рассматриваемых соединений. В разд. 4 рассмотрена модель антисегнетоэлектрической неустойчивости для обсуждаемых твердых растворов, приведен расчет энергии модельной антисегнетоэлектрической структуры, полученной путем конденсации мод Γ_{15} и R_{15} , и проведено сравнение энергий этой структуры и структур, искаженных по собственным векторам сегнетоэлектрической моды Γ_{15} и моды R_{15} , на границе зоны Бриллюэна. И, наконец, в Заключение кратко сформулированы основные результаты работы.

2. ДИНАМИКА РЕШЕТКИ

Расчет проведен в обобщенной модели Гордона–Кима с учетом дипольной и квадрупольной поляризуемостей ионов [13]. Здесь будем рассмат-

Таблица 1. Экспериментальные (a_{exp}) и рассчитанные равновесные параметры (a_{min}) элементарной ячейки

	$a_{min}, \text{Å}$	$a_{exp}, \text{Å}$		$a_{min}, \text{Å}$	$a_{exp}, \text{Å}$
PSN	3.94	4.07 [15]	PST	3.99	4.07 [16]
PGN	3.98	—	PGT	4.04	—
PIN	4.04	4.11 [17]	PIT	4.07 [10]	4.08 [17]
PLN	4.09	—	PLT	4.12	—

ривать только полностью разупорядоченные твердые растворы со структурой перовскита (симметрия $Pm3m$). Для расчета неупорядоченного твердого раствора использовалось приближение «виртуального кристалла» [14]. Параметры элементарной ячейки находились путем минимизации полной энергии кристалла и приведены в табл. 1 вместе с известными экспериментальными значениями.

Рассчитанные параметры ячейки меньше экспериментальных на 1–3%. Как известно [18], сегнетоэлектрическая неустойчивость крайне чувствительна к объему элементарной ячейки, поэтому расчет динамики решетки и энергий низкосимметричных фаз проводился на экспериментальных значениях параметров решетки. Для кристаллов с $B' = Ga, Lu$, для которых экспериментальное значение параметра ячейки неизвестно, расчет проводился при следующих параметрах ячейки: для галлиевых соединений он брался равным 4.07 Å, для PLT — 4.13 Å, для PLN параметр элементарной ячейки составлял 4.15 Å.

В рамках описанной выше модели были рассчитаны высокочастотная диэлектрическая проницаемость, динамические заряды Борна, постоянные упругости (табл. 2) и спектры частот колебаний кристаллической решетки для неупорядоченных твердых растворов $PbGa_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (PGN), $PbGa_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ (PGT), PIN, PIT, PLN и PLT. В табл. 2 видно, что динамические заряды ионов $\langle B \rangle$ и O_{\perp} уменьшаются с ростом атомного номера иона $\langle B \rangle$. Эта же тенденция была отмечена и в работе [11]. В табл. 3 приведены частоты колебаний в центре зоны Бриллюэна и в граничной точке R ($q = 2\pi/a(1/2, 1/2, 1/2)$). Мы здесь не приводим полные фононные спектры, так как во всех соединениях эти спектры качественно схожи (спектры для PSN и PST приведены в работе [11]). Для всего ряда $PbB'_{1/2}B''_{1/2}O_3$ в центре зоны Бриллюэна имеется «мягкая» мода колебаний симметрии Γ_{15} , соот-

Таблица 2. Вычисленные значения высокочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_∞ , динамических зарядов Борна Z^{din} , постоянных упругости C_{ij} , короткодействующего взаимодействия диполь-заряд $T_{(B)-O}$, ячейечной поляризуемости α_{cell} , отношения C_0/C_1 и частоты мягкой сегнетоэлектрической моды ω_s

	ϵ_∞	Z_{Pb}^{din}, e	$Z_{(B)}^{din}, e$	$Z_{O\parallel}^{din}, e$	$Z_{O\perp}^{din}, e$	$C_{11},$ 10^2 ГПа	$C_{12},$ 10^2 ГПа	$C_{44},$ 10^2 ГПа	$T_{(B)-O},$ а. е.	$\alpha_{cell},$ а. е.	$-C_0/C_1,$ $4\pi e^2/V$	$\omega_s, \text{см}^{-1}$
PSN	3.57	2.70	5.17	-4.19	-1.84	1.58	0.72	0.82	0.220	49.7	-0.53	-75
PGN	3.00	2.67	4.55	-3.23	-2.00	2.23	0.75	0.90	0.235	43.5	-0.41	-66
PIN	3.02	2.70	4.60	-3.08	-2.10	1.77	0.66	0.77	0.251	44.6	-0.52	-71
PLN	2.80	2.64	4.20	-2.53	-2.16	1.80	0.60	0.70	0.255	43.1	-0.57	-72
PST	3.35	2.66	4.27	-2.86	-2.04	2.09	0.74	0.75	0.260	47.6	-0.26	-53
PGT	2.90	2.64	3.94	-2.32	-2.13	2.12	0.73	0.83	0.270	42.3	-0.35	-60
PIT	2.94	2.66	2.96	-2.2	-2.22	2.27	0.68	0.72	0.280	43.3	-0.51	-70
PLT	2.74	2.62	3.62	-1.65	-2.30	2.40	0.65	0.68	0.290	41.8	-0.64	-76

Таблица 3. Частоты колебаний (см^{-1}) при $q = 0$ и $q = R$ для неупорядоченных твердых растворов $PbB'_{1/2}B''_{1/2}O_3$

	PSN	PGN	PIN	PLN	PST	PGT	PIT	PLT
$q = 0$								
$\Gamma_{15}(2)$ TO	-75.1	-53.1	-71.4	-71.8	-53.5	-56.8	-70.5	-75.7
$\Gamma_{25}(1)$ LO	83.8	107.8	96.6	98.2	101.8	111.3	103.7	100.5
$T_{2u}(3)$	164.9	220.4	206.7	198.1	196.3	207.2	189.9	179.6
$T_{1u}(2)$ TO	201.3	252.1	251.6	242.2	230.5	250.8	240.2	231.7
$T_{1u}(1)$ LO	330.9	362.1	352.8	360.7	337.6	389.0	359.4	369.8
$T_{1u}(2)$ TO	338.7	412.4	417.9	477.9	488.8	511.7	522.9	545.8
$T_{1u}(1)$ LO	480.2	524.4	520.8	540.4	550.8	560.0	568.0	570.4
$q = R$								
$R_{15}(3)$	-52.6	-49.4	-61.8	-63.6	-54.2	-53.9	-62.8	-66.7
$R_{25}(3)$	81.6	93.7	-16.1	-61.1	-38.8	-47.0	-105.0	-127.4
$R_{15}(3)$	243.2	266.6	254.5	228.5	222.2	245.5	229.8	212.9
$R_{25'}(3)$	250.2	287.8	270.7	268.7	255.1	267.3	265.9	266.3
$R_{12'}(2)$	296.5	347.2	401.9	440.9	441.9	460.6	497.8	515.7
$R_{2'}(1)$	576.1	596.0	571.1	578.4	604.1	591.8	590.3	578.5

Примечание. В скобках указано вырождение мод, мягкие моды показаны отрицательными значениями.

ветствующая сегнетоэлектрической неустойчивости решетки. Относительно природы сегнетоэлектрического фазового перехода в окислах со структурой перовскита в литературе имеются две точки зрения: некоторые авторы считают, что этот переход является переходом типа порядок–беспорядок [19] и связан с упорядочением иона В, занимающего центральное положение в октаэдре; другие же авторы относят этот переход к переходам типа смещения и связывают его с неустойчивостью решетки по отношению к поперечной оптической моде. В случае перехода типа смещения установлено, что сегнетоэлектрическая неустойчивость в окислах со структурой перовскита определяется тонким балансом конкурирующих дальнедействующих диполь-дипольных и короткодействующих взаимодействий. Как было показано в работе [11], величина и знак частоты сегнетоэлектрической моды определяются практически всеми взаимодействиями в кристалле, но наибольшее значение имеет конкуренция между дальнедействующими диполь-дипольными взаимодействиями и короткодействующим взаимодействием между зарядом иона В и электронным дипольным моментом кислорода на связи В–О_{||}. Этой же конкуренцией в значительной степени определяется величина заряда Борна на ионах В и О_{||}. В табл. 2 (столбец 9) приведены рассчитанные значения короткодействующего заряд-дипольного взаимодействия $T_{\langle В \rangle-O_{||}}$, а в столбце 10 — значения поляризуемости ячейки α_{cell} [20], величина которой зависит от поляризуемостей отдельных ионов и, тем самым, в какой-то степени характеризует величину диполь-дипольного взаимодействия. Из сравнения этих величин для разных соединений видно, что если бы сегнетоэлектрическая неустойчивость определялась только указанными взаимодействиями, то, например, PLT должен был бы быть наиболее «жестким» из всех соединений, а PSN — наиболее «мягким». Однако частоты сегнетоэлектрической моды в этих соединениях примерно равны. Это еще раз подтверждает вывод работы [11] о том, что вклад в сегнетоэлектрическую неустойчивость в этих соединениях определяется всеми взаимодействиями в кристалле. В работе [11] показано, что для структуры перовскита значение частоты мягкой сегнетоэлектрической моды приближенно можно определить как

$$\omega^2 \approx -C_0/C_1, \quad (1)$$

где C_0 и C_1 — комбинации элементов динамической матрицы в обозначениях из работы [11]. В последних двух столбцах табл. 2 приведены рассчитанные значения отношения C_0/C_1 и частоты мягкой сегне-

тоэлектрической моды. Видно, что для всего ряда соединений величина C_0/C_1 меняется не сильно (от -0.65 до -0.25), соответственно и частоты неустойчивого сегнетоэлектрического колебания для всех соединений примерно одинаковы. Отсюда видно, что хотя наличие сегнетоэлектрической неустойчивости главным образом определяется конкуренцией дальнедействующих диполь-дипольных и короткодействующих диполь-зарядовых взаимодействий $T_{В-O}$, значение частоты мягкой моды определяется более тонким балансом всех взаимодействий в кристалле [11].

3. СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД

Сегнетоэлектрическая неустойчивость в содержащих свинец твердых растворах в основном связана со смещением ионов свинца и ионов кислорода в направлении, перпендикулярном связи $\langle В \rangle-O$ [18]. В табл. 4 приведены рассчитанные собственные векторы неустойчивых сегнетоэлектрических мод рассматриваемого ряда соединений. Как видно, наибольшее смещение имеют ионы РЬ и О_⊥. Величины этих смещений практически одинаковы для всех соединений.

При искажении кристалла по собственному вектору мягкой сегнетоэлектрической моды наиболее энергетически выгодной оказывается структура со смещениями ионов вдоль пространственной диагонали кубической ячейки, что соответствует симметрии

Таблица 4. Собственные векторы мягкой сегнетоэлектрической моды Γ_{15}

	РЬ	$\langle В \rangle$	О _⊥	О
PSN	0.76	0.21	-0.42	-0.14
PST	0.77	0.11	-0.44	-0.01
PGN	0.78	0.12	-0.43	-0.05
PGT	0.78	0.08	-0.44	-0.02
PIN	0.79	0.08	-0.42	-0.03
PIT	0.78	0.07	-0.44	-0.02
PLN	0.79	0.06	-0.43	-0.004
PLT	0.79	0.06	-0.43	-0.02

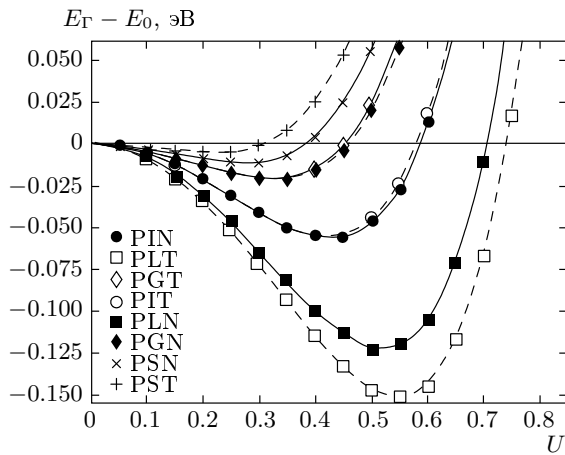


Рис. 1. Зависимость полной энергии твердых растворов $\text{PbB}'_{1/2}\text{B}''_{1/2}\text{O}_3$ от амплитуды смещений ионов по собственному вектору сегнетоэлектрической моды в направлении [111]

ромбоэдрической фазы. На рис. 1 приведены зависимости энергии кристалла, отсчитанной от энергии неискаженного кубического кристалла ($E_T - E_0$), от амплитуды смещений ионов по собственному вектору мягкой моды в направлении [111]. Глубина энергетического минимума увеличивается с ростом атомного номера иона B' и сдвигается в сторону больших амплитуд смещений ионов от положения равновесия в кубической фазе. Температуры сегнетоэлектрических фазовых переходов рассчитывались методом модельного гамильтониана в приближении локальной моды [12, 21–23]. Трехкомпонентная локальная мода

$$S^\alpha = u^\alpha \sum_i \xi_{i\alpha},$$

где \mathbf{u} — амплитуда смещений ионов, $\xi_{k\alpha}$ — собственный вектор моды из табл. 4, центрировалась на ионах Pb, испытывающих наибольшее смещение, и помещалась в узлах простой кубической решетки. Модельный гамильтониан включал в себя энергии короткодействующих взаимодействий в пределах трех координационных сфер (E_{short}) и дальнедействующих диполь-дипольных взаимодействий локальных мод (E_{dip}), а также энергию одноузельного ангармонизма (E_{anhar}):

$$E^{tot} = E^{anhar}(\{\mathbf{S}_i\}) + E^{short}(\{\mathbf{S}_i\}, \{\mathbf{S}_j\}) + E^{dip}(\{\mathbf{S}_i\}, \{\mathbf{S}_j\}). \quad (2)$$

Явное выражение для модельного гамильтониана приведено в работе [22]. Там же описана процедура

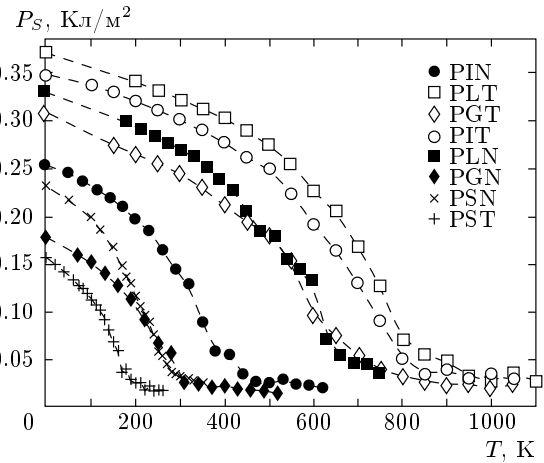


Рис. 2. Температурная зависимость спонтанной поляризации для твердых растворов $\text{PbB}'_{1/2}\text{B}''_{1/2}\text{O}_3$

определения параметров гамильтониана из набора энергий искаженных структур. Вычисленные параметры модельного гамильтониана для всех твердых растворов приведены в табл. 5.

Температурное поведение системы с модельным гамильтонианом (2) рассчитывалось методом Монте-Карло со значениями параметров из табл. 5. Процедура Монте-Карло описана в работе [12], где был проведен расчет сегнетоэлектрического перехода в соединениях PSN и PST. По результатам расчета методом Монте-Карло все полностью разупорядоченные твердые растворы, за исключением PSN, испытывают фазовый переход в ромбоэдрическую сегнетоэлектрическую фазу с приблизительно равными ненулевыми значениями трех компонент локальной моды. В твердом растворе PSN процедура Монте-Карло обнаруживает узкую температурную промежуточную область существования сегнетофазы с двумя отличными от нуля и равными компонентами локальной моды [12]. Температурная зависимость внутренней энергии системы оказывается практически гладкой, однако на температурных зависимостях отдельных вкладов в энергию (короткодействующая и диполь-дипольная энергия) имеются заметные перегибы в области фазового перехода, по которым и определялись температуры фазовых переходов. Температурные зависимости энергии и отдельных вкладов в нее, рассчитанные методом Монте-Карло для PSN и PST, приведены в работе [12]. Подобные зависимости наблюдаются и для других соединений рассматриваемого ряда твердых растворов, и из-за экономии места мы их здесь не приводим. В табл. 5 приведены полученные методом Мон-

Таблица 5. Параметры модельного гамильтониана

	PSN	PGN	PIN	PLN	PST	PGT	PIT	PLT
j_1 , эВ	-35.5	-25.6	-24.6	-24.8	-23.0	-23.0	-15.0	-24.6
j_2 , эВ	92.2	59.7	60.7	60	41.7	41.7	46.2	63.0
j_3 , эВ	12.2	8.1	7.9	7.7	7.2	7.2	11.7	8.6
j_4 , эВ	-8.0	-6.7	-5.1	-5.0	-11.6	-11.6	-10.2	-4.8
j_5 , эВ	24.2	21.4	9.03	9.4	16.4	16.4	21.8	26.0
j_6 , эВ	3.3	2.8	2.1	2.2	5.3	5.3	1.4	2.7
j_7 , эВ	1.6	1.4	1.1	1.0	2.6	2.6	1.2	1.3
A , эВ	40	40.5	34.5	35.6	51	51	33.6	15.7
B , эВ	1176	1247	1110	1136	1193	1193	1234	1302
C , эВ	1350	2239	1883	1652	1602	1602	1940	1620
Z , e	5.28	5.20	4.40	4.22	4.31	4.33	4.21	4.25
T_c , К расчет	250	280	380	630	170	650	800	850
T_c , К эксперимент	380 [24]	—	325 [10]	—	275 [24]	—	425 [10]	—
P_s , Кл/м ² расчет	0.26	0.2	0.28	0.37	0.17	0.34	0.39	0.41
P_s , Кл/м ² эксперимент	—	—	0.14 [25]	—	0.33 [17]	—	—	—
E_{dip} , эВ	-0.25	-0.41	-0.63	-0.90	-0.16	-0.40	-0.63	-0.71

Примечание. j_1 - j_7 — параметры короткодействующего взаимодействия; A , B , C — параметры одноузельного ангармонизма; Z — эффективный заряд моды; T_c — температуры сегнетоэлектрического фазового перехода; P_s — значения спонтанной поляризации; E_{dip} — энергия диполь-дипольного взаимодействия.

те-Карло температуры фазовых переходов из кубической в ромбоэдрическую сегнетоэлектрическую фазу и значения спонтанной поляризации в этой фазе, а на рис. 2 показаны зависимости спонтанной поляризации в сегнетоэлектрической фазе от температуры. Как видно на рисунке, перегибы в температурных зависимостях спонтанной поляризации примерно совпадают с температурами переходов, определенными из температурных зависимостей энергии (табл. 5). Несмотря на то что значения параметров модельного гамильтониана для разных составов довольно близки (см. табл. 5), разброс в температурах перехода достаточно велик: от 170 до 850 К. Из табл. 5 следует, что температура сегнетоэлектрического перехода растет с ростом атомного номера

иона V' как в ниобиевых, так и в танталовых соединениях, причем в танталовых твердых растворах $PbV'_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ сегнетофаза стабилизируется при более высоких температурах, чем в $PbV'_{1/2}Nb_{1/2}O_3$, за исключением PSN и PST, где ситуация обратная. Соответственно и величина спонтанной поляризации в танталатах больше, чем в ниобатах. Определяющими силами при стабилизации сегнетоэлектрической фазы являются диполь-дипольные взаимодействия. Чем сильнее эти взаимодействия, тем при более высокой температуре существует сегнетоэлектрическая фаза и тем более высокой должна быть температура сегнетоэлектрического фазового перехода. В табл. 5 показаны дипольные энергии для рассматриваемых соединений, рассчитанные при ам-

плитуде, соответствующей минимуму энергии для смещений ионов в направлении [111] (рис. 1). Видно, что более высоким температурам перехода соответствуют и большие дипольные энергии как в ряду танталатов, так и в ряду ниобатов. Увеличение энергии диполь-дипольных взаимодействий связано с большими амплитудами смещения для соединений с большим атомным номером иона V' . Причина того, что в танталатах температуры переходов оказываются более высокими, чем в ниобатах (за исключением PSN и PST), пока не ясна. Следует отметить, что экспериментально также наблюдается тенденция увеличения температуры сегнетоэлектрического фазового перехода с утяжелением иона V' , но в наших расчетах эта тенденция выражена более ярко.

4. АНТИСГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ

Как отмечалось во Введении, экспериментальные исследования твердых растворов с $PbV'_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ и $PbV'_{1/2}Ta_{1/2}O_3$, где $V' = Ga, In, Lu$, очень немногочисленны, и наиболее полный обзор результатов этих исследований можно найти в работе [10]. По некоторым экспериментальным данным в твердых растворах с In и Lu в качестве иона V' при определенной степени упорядочения В-катионов низкотемпературная фаза является антисегнетоэлектрической, причем симметрия этой фазы твердо не установлена: для PIN по одним данным это ромбоэдрическая фаза [10, 26], по другим — орторомбическая с симметрией $Pbam$, как и в $PbZrO_3$ [1, 8].

При установлении структуры антисегнетоэлектрических фаз в различных соединениях ($PbIn_{1/2}Nb_{1/2}O_3$, Pb_2MgWO_6 [27]), как правило, проводится аналогия со структурой антисегнетоэлектрической фазы в $PbZrO_3$, который считается классическим антисегнетоэлектриком. Согласно симметричному анализу, проведенному в работе [28], антисегнетоэлектрическая структура в $PbZrO_3$ может являться следствием одновременного замораживания мод колебаний кубической решетки, относящихся к нескольким волновым векторам зоны Бриллюэна: в центре зоны, в ее граничных точках M и R , а также вдоль направления $\Gamma \rightarrow M$. Результатом может быть довольно сложная структура. Однако, как следует из структурных исследований антисегнетоэлектрических фаз в оксидах, содержащих свинец [1, 5, 10], основной чертой

Таблица 6. Собственные векторы моды R_{15}

	PSN	PST	PGN	PGT	PIN	PIT	PLN	PLT
Pb	0.65	0.65	0.67	0.67	0.71	0.70	0.72	0.70
O	0.53	0.53	0.52	0.52	0.50	0.51	0.49	0.50

этих структур являются антипараллельные смещения ионов Pb и слабые искажения кислородных октаэдров.

В рассчитанных здесь фононных спектрах всех рассматриваемых твердых растворов на границе зоны Бриллюэна в точке R есть трехкратно вырожденная нестабильная мода колебаний кристаллической решетки симметрии R_{15} . В собственном векторе этой моды смещаются ионы свинца и кислорода [29]:

$$\begin{aligned} Pb_x, O_{Iy} = O_{IIz}; Pb_y, O_{Ix} = O_{IIIz}; \\ Pb_z, O_{IIx} = O_{IIIy}. \end{aligned} \quad (3)$$

В табл. 6 приведены рассчитанные собственные векторы этих мод для всего ряда рассматриваемых твердых растворов, включая PSN и PST.

Частоты мягких мод R_{15} во всех соединениях близки друг к другу и к частотам мягких сегнетоэлектрических мод, как это следует из табл. 3. Однако механизм неустойчивости этих двух мод различен. В полярной сегнетоэлектрической моде Γ_{15} основной причиной неустойчивости являются диполь-дипольные силы, тогда как диполь-зарядовые взаимодействия стабилизируют сегнетоэлектрическую моду. В моде R_{15} на границе зоны Бриллюэна, как показывают наши расчеты, диполь-зарядовые взаимодействия (как дальнедействующие, так и короткодействующие) играют дестабилизирующую роль и приводят к смягчению этой моды.

При смещениях ионов по собственным векторам мягкой моды R_{15} (3) происходит удвоение ячейки перовскита (структура альпасолита) с антипараллельными смещениями Pb в соседних ячейках. При этом наиболее энергетически выгодными оказываются смещения ионов Pb и O по всем трем векторам (3); зависимость полной энергии $E_R - E_0$ от амплитуды смещений ионов показана на рис. 3. Как видно на этом рисунке, искажения кристаллической решетки по собственным векторам мягкой моды R_{15} оказываются энергетически выгодными по сравнению с кубической структурой для всех соединений, кроме PSN, а для PST эта выгода очень маленькая. Энергии структур, за исключением PSN и PST, с сегнетоэлектрическими искажениями и искажениями

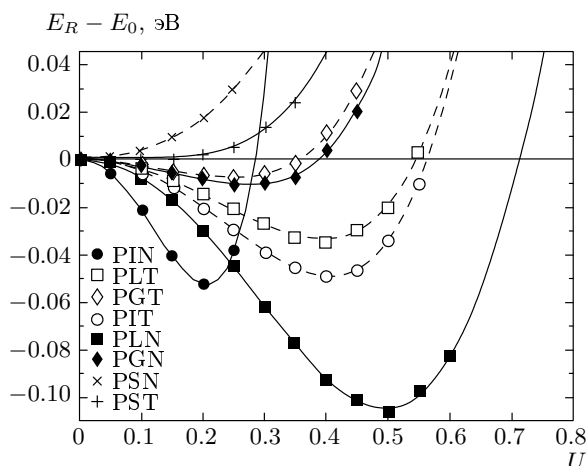


Рис. 3. Зависимость полной энергии твердых растворов $PbB'_{1/2}B''_{1/2}O_3$ от амплитуды смещений ионов по собственному вектору моды R_{15} в направлении $[111]$

по собственному вектору неустойчивой моды R_{15} в твердых растворах близки (табл. 7, рис. 1 и 3).

Таким образом, из проведенных расчетов следует, что в твердых растворах $PbB'_{1/2}B''_{1/2}O_3$ ($B' = Sc, Ga, In, Lu; B'' = Nb, Ta$) существуют две наиболее нестабильные моды колебаний кристаллической решетки — сегнетоэлектрическая мода Γ_{15} в центре зоны Бриллюэна и мода R_{15} на границе зоны Бриллюэна. В обеих нестабильных модах преобладают смещения ионов Pb и O и энергии искажений структур по собственным векторам этих мод близки.

На основании этих результатов можно предположить простую модель антисегнетоэлектрического состояния в рассматриваемых твердых растворах. В этой модели мягкая мода R_{15} (за счет которой происходит удвоение ячейки с антипараллельными смещениями атомов в соседних ячейках) «тянет» за собой полярную сегнетоэлектрическую моду, и таким образом результирующее состояние кристалла оказывается антисегнетоэлектрическим (рис. 4). На рис. 4а и 4б показаны две возможные ситуации конденсации двух упомянутых мод: смещения атомов, соответствующих моде Γ_{15} , в соседних элементарных ячейках антипараллельны (рис. 4а) и параллельны (рис. 4б). Для простоты на рисунке показаны смещения атомов только в направлении $[001]$. Согласно нашим расчетам, более энергетически выгодной оказалась ситуация, в которой смещения атомов по собственному вектору сегнетоэлектрической моды происходят в направлении $[111]$ и антипараллельны в соседних ячейках (табл. 7). В случае парал-

лельного смещения атомов в соседних ячейках выгода искаженной структуры появляется только при определенных значениях амплитуды смещения атомов по собственному вектору моды R_{15} (порядка 0.2) и при достаточно малых значениях амплитуды смещения атомов по вектору сегнетоэлектрической моды (0.05). Таким образом, антисегнетоэлектрическое состояние в этой модели может быть получено путем искажения структуры по собственным векторам моды R_{15} и Γ_{15} с антипараллельными смещениями атомов в соседних ячейках. Зависимость полной энергии $E_{R\Gamma\uparrow\downarrow} - E_0$ от амплитуды смещений ионов, соответствующих конденсации двух описанных выше мод, показана на рис. 5. По оси абсцисс отложена амплитуда смещения атомов по собственному вектору сегнетоэлектрической моды, при этом амплитуда смещений по собственному вектору моды R_{15} бралась такой, чтобы полное искажение структуры было наиболее энергетически выгодным. На рисунке видно, что полученное здесь модельное антисегнетоэлектрическое состояние является выгодным по энергии по сравнению с кубической структурой для всех соединений рассматриваемого ряда, за исключением PSN и PST. С утяжелением иона B' глубина минимума увеличивается и сдвигается в сторону больших амплитуд смещения от положения равновесия в кубической фазе. Как следует из табл. 7, энергия антисегнетоэлектрической искаженной структуры для индиевых и лютетиевых соединений, в отличие от скандиевых и галлиевых соединений, оказывается приблизительно равной энергиям структур, искаженных только по собственным векторам моды R_{15} и моды Γ_{15} , но при этом остается менее энергетически выгодной по сравнению с этими структурами, за исключением PIT, в котором модельное антисегнетоэлектрическое состояние оказывается более выгодным. В последнем столбце табл. 7 показана относительная разность энергий сегнетоэлектрической и «антисегнетоэлектрической» фаз ($\Delta = (E_{R\Gamma\uparrow\downarrow} - E_0) - (E_{\Gamma} - E_0) / (E_{\Gamma} - E_0)$). Наибольшее значение эта разность имеет в соединениях со скандием и уменьшается с утяжелением катиона B' . Однако зависимость разности энергий двух фаз от атомного номера катиона B' не монотонна: минимальная разность энергий наблюдается в соединениях с индием. Полученные теоретические результаты качественно подтверждаются доступными экспериментальными данными, согласно которым в соединении PIN обнаружена антисегнетоэлектрическая фаза, а в PLT и PLN ее наличие предполагается. Таким образом, можно сделать вывод о возможном фазовом переходе в указанных соединениях в антисегне-

Таблица 7. Энергии искаженных структур, полученных при смещении атомов по собственным векторам мод Γ_{15} ($q = 0$) и R_{15} ($q = 2\pi/a(1/2, 1/2, 1/2)$)

	$E_{\Gamma} - E_0$, эВ	$E_R - E_0$, эВ	$E_{R\Gamma\uparrow\downarrow} - E_0$, эВ	$E_{R\Gamma\uparrow\uparrow} - E_0$, эВ	Δ , эВ
PSN	-0.0110	+0.0005	+0.0145	+0.0200	2.312
PGN	-0.0220	-0.0080	-0.0087	-0.0014	0.604
PIN	-0.0560	-0.0500	-0.0480	-0.0410	0.142
PLN	-0.1230	-0.0340	-0.0780	-0.012	0.365
PST	-0.0050	-0.0004	+0.0140	+0.0180	3.8
PGT	-0.0210	-0.0110	-0.0100	-0.0030	0.5
PIT	-0.0550	-0.0520	-0.0570	-0.0430	0.036
PLT	-0.1510	-0.1060	-0.1200	-0.0940	0.2

Примечание. E_{Γ} — энергия структуры, искаженной только по вектору сегнетоэлектрической моды Γ_{15} , E_R — энергия структуры, искаженной только по вектору моды R_{15} , $E_{R\Gamma\uparrow\downarrow}$ — энергия модельной антисегнетоэлектрической структуры, искаженной по векторам мод Γ_{15} и R_{15} с антипараллельным смещением атомов по собственному вектору сегнетоэлектрической моды (Γ_{15}) в соседних ячейках, $E_{R\Gamma\uparrow\uparrow}$ — то же самое с параллельным смещением атомов в соседних ячейках, Δ — относительная разность энергий сегнетоэлектрической и «антисегнетоэлектрической» фаз.

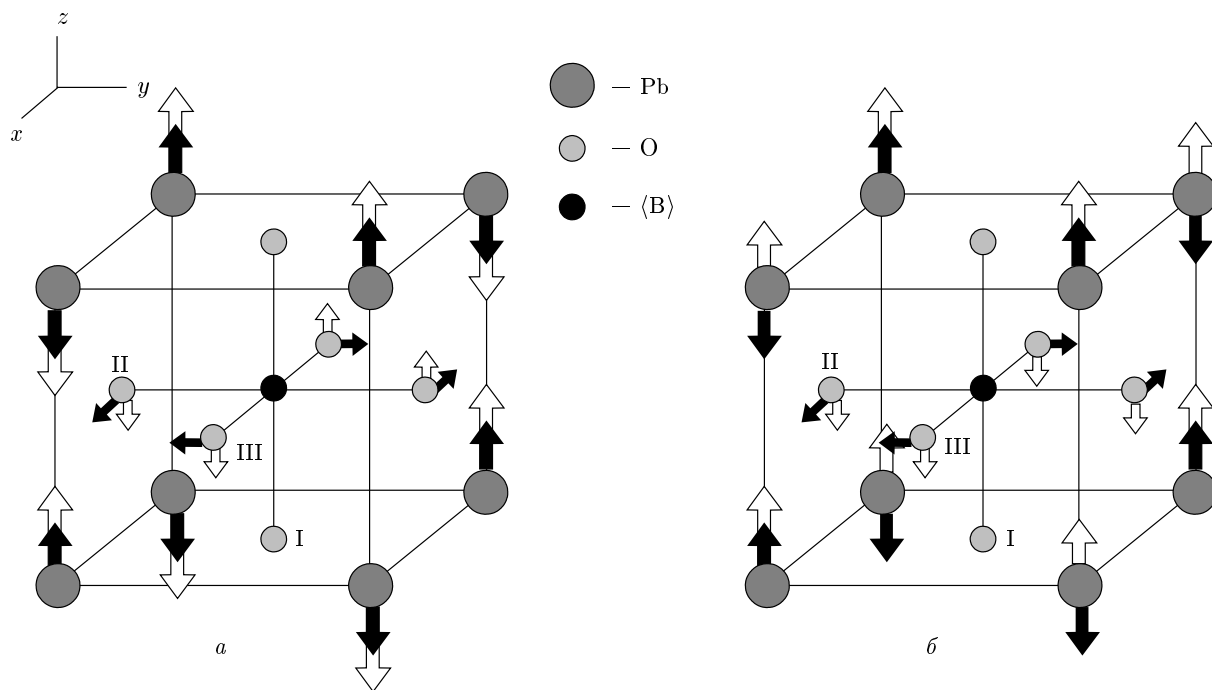


Рис. 4. Возможная конденсация двух мод: R_{15} и сегнетоэлектрической Γ_{15} со смещениями (a — антипараллельным в соседних ячейках, b — параллельным в соседних ячейках) ионов в ней. Черными стрелками показано направление смещения атомов, соответствующих моде R_{15} , белыми — направление смещения атомов, соответствующих сегнетоэлектрической моде. Обозначения кислорода даны в согласии с работой [29]

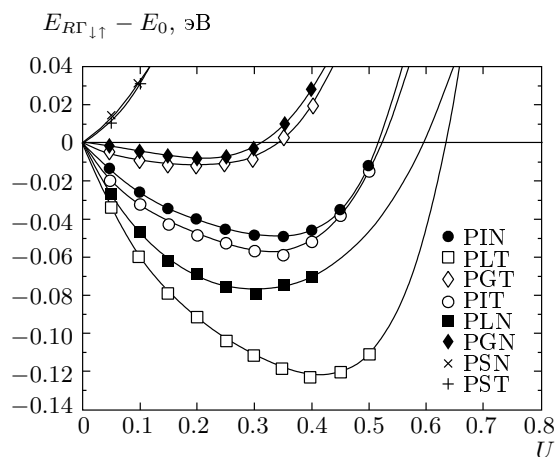


Рис. 5. Зависимость полной энергии модельной антисегнетоэлектрической структуры (рис. 4а) твердых растворов $\text{PbB}'_{1/2}\text{B}''_{1/2}\text{O}_3$ от амплитуды смещений ионов (U) по собственным векторам сегнетоэлектрической моды Γ_{15} и моды R_{15} в направлении $[111]$. Амплитуда смещения по собственному вектору моды R_{15} бралась для скандиевых соединений равной 0.05, для галлиевых — 0.1, для индиевых — 0.2, для лутециевых — 0.25

тоэлектрическую фазу, поэтому экспериментальные исследования по обнаружению данной фазы были бы весьма желательны.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение кратко перечислим результаты данной работы.

1) В вычисленном спектре колебаний решетки для разупорядоченных твердых растворов со структурой перовскита $\text{PbB}'_{1/2}\text{B}''_{1/2}\text{O}_3$ ($B' = \text{Ga}, \text{In}, \text{Lu}$; $B'' = \text{Nb}, \text{Ta}$) имеются нестабильные моды, отвечающие за неустойчивость решетки по отношению к полярным колебаниям (мода Γ_{15}) и к колебаниям с волновым вектором на границе зоны Бриллюэна (мода R_{15}) и эти моды близки по частоте. В собственных векторах этих мод в основном смещаются ионы свинца.

2) В приближении локальной моды определены параметры эффективного гамильтониана, описывающего сегнетоэлектрический фазовый переход, и вычислены температуры этого перехода для всех рассматриваемых твердых растворов. Установлено, что полученные температуры для танталовых соединений выше, чем для ниобиевых, и температура перехода повышается для соединений с большим по-

мером иона B' в периодической системе. Такая же зависимость получена для вычисленной величины спонтанной поляризации.

3) Рассмотрена возможность существования антисегнетоэлектрического состояния в рассматриваемых соединениях. Структура антисегнетоэлектрической фазы представляет собой комбинацию смещений ионов по собственным векторам моды R_{15} и полярной моды Γ_{15} . При этом смещения по вектору полярной моды противоположны в соседних ячейках структуры перовскита. Получено, что эта фаза, сегнетоэлектрическая фаза и фаза, связанная с конденсацией только моды R_{15} , близки по энергиям для всех соединений, за исключением $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ и $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$. В соединении $\text{PbIn}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ антисегнетоэлектрическая фаза оказывается энергетически более выгодной по сравнению с сегнетоэлектрической фазой и фазой, связанной с конденсацией моды R_{15} .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 06-02-16091) и в рамках программы Президента РФ по поддержке Ведущих научных школ (НШ-4137.2006.2).

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Park, K. M. Knowles, and K. Cho, *Phase Trans.* **68**, 411 (1999).
2. P. M. Woodward and K. Z. Baba-Kishi, *J. Appl. Cryst.* **35**, 233 (2002).
3. K. Z. Baba-Kishi, G. Kressey, and R. J. Cernic, *J. Appl. Cryst.* **25**, 477 (1992).
4. *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики*, под ред. Г. А. Смоленского, Наука, Москва (1971).
5. K. Nomura, T. Shingai, N. Yasuda et al., *Ferroelectrics* **218**, 69 (1998).
6. A. A. Bokov, I. P. Rayevsky, V. V. Neprin, and V. G. Smotrakov, *Ferroelectrics* **124**, 271 (1991).
7. V. A. Shuvaeva, Y. Azuma, I. P. Raevski et al., *Ferroelectrics* **299**, 103 (2004).
8. P. Groves, *Phase Trans.* **6**, 115 (1986).
9. P. Groves, *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* **19**, 5103 (1986).
10. V. A. Isupov, *Ferroelectrics* **289**, 131 (2003).
11. В. И. Зиненко, Н. Г. Замкова, Е. Г. Максимов, С. Н. Софронова, *ЖЭТФ* **132**, 702 (2007).

12. В. И. Зиненко, Н. Г. Замкова, ЖЭТФ **133**, 622 (2008).
13. Е. Г. Максимов, В. И. Зиненко, Н. Г. Замкова, УФН **174**, 1145 (2004).
14. В. И. Зиненко, С. Н. Софронова, ФТТ **46**(7), 1252 (2004).
15. C. Perrin, N. Menguy, O. Bidault et al., J. Phys.: Condens. Matter **13**, 10231 (2001).
16. C. G. F. Stenger and A. J. Burggraaf, Phys. Stat. Sol. (a) **61**, 275 (1980).
17. A. Kania and N. Pavlaczyk, Ferroelectrics **124**, 261 (1991).
18. W. Zhong, R. D. King-Smith, and D. Vanderbilt, Phys. Rev. Lett. **72**, 3618 (1994).
19. G. Volkel and K. A. Muller, Phys. Rev. B **76**, 094105 (2007).
20. О. В. Иванов, Д. А. Шпорт, Е. Г. Максимов, ЖЭТФ **114**, 333 (1998).
21. U. V. Waghmare and K. M. Rabe, Phys. Rev. B **55**, 6161 (1997).
22. W. Zhong and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **52**, 6301 (1995).
23. K. M. Rabe and J. D. Jannopoulos, Phys. Rev. B **36**, 6631 (1987).
24. C. Malibert, B. Dkhil, J. M. Kiat et al., J. Phys.: Condens. Matter **9**, 7485 (1997).
25. S. Wongsanmai, R. Yimmirun, S. Ananta et al., Mater. Lett. **62**, 352 (2007).
26. M. F. Kuprianov, A. V. Turic, S. M. Zaitsev, and E. G. Fesenko, Phase Trans. **4**, 65 (1983).
27. G. Baldinozzi, Ph. Sciau, D. Grebillet et al., Acta Cryst. B **51**, 668 (1995).
28. W. Cochran and A. Zia, Phys. Stat. Sol. **25**, 273 (1968).
29. R. F. Cowley, Phys. Rev. **34**, A981 (1964).