

# Расчет фазовых диаграмм твердых растворов сегнетоэлектриков

© М.Д. Глинчук, Е.А. Елисеев, В.А. Стефанович\*

Институт проблем материаловедения Академии наук Украины,  
03142 Киев, Украина

\* Институт математики, Университет Ополе,  
45-052 Ополе, Польша

E-mail: glin@materials.kiev.ua

(Поступила в Редакцию 18 октября 2000 г.)

Предложены интегральные уравнения для вычисления температур сегнето- и антисегнетоэлектрических фазовых переходов, параметров порядка и критических концентраций компонент твердых растворов. Электрические диполи, произвольно распределенные в системе, рассматривались как источники случайных полей. Функция распределения этих случайных полей была построена с учетом вклада нелинейных эффектов и различия в ориентации диполей разных компонент твердого раствора. Рассчитана зависимость температур фазовых переходов от состава двухкомпонентного твердого раствора для систем сегнетоэлектрик–антисегнетоэлектрик и сегнетоэлектрик–параэлектрик. Численный расчет проведен для  $\text{PbTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$  и  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ . Полученные результаты совпадают с экспериментальными фазовыми диаграммами данных систем. Проведенное рассмотрение предсказывает, что любой твердый раствор, содержащий сегнетоэлектрическую (антисегнетоэлектрическую) и параэлектрическую компоненты, переходит в релаксорное состояние при достаточно больших концентрациях параэлектрической компоненты.

Твердые растворы материалов различных типов, таких как сегнетоэлектрик и антисегнетоэлектрик, сегнетоэлектрик и параэлектрик, имеющие разнообразные полезные для применений свойства, в настоящее время являются объектом пристальных исследований. Примером такой системы может служить система  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  (PZT), имеющая широкий спектр технических применений [1], включая современные отрасли электронной техники [2]. Большинство важных свойств относится к областям концентраций в окрестностях границ различных фаз на фазовых диаграммах. В частности, для PZT наиболее интересные области лежат в окрестности морфотропной кривой сосуществования двух сегнетоэлектрических фаз различной симметрии и в окрестности границы между сегнето- и антисегнетоэлектрической фазами [2,3]. Характерные особенности фазовых диаграмм, так же как аномалии свойств, существенно зависят от типа компонент твердого раствора (сегнетоэлектрик, антисегнетоэлектрик или параэлектрик). Интересно сравнить с этой точки зрения фазовые диаграммы PZT (твердый раствор антисегнетоэлектрика  $\text{PbZrO}_3$  и сегнетоэлектрика  $\text{PbTiO}_3$ ) и  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (BZT), состоящего из сегнетоэлектрика  $\text{BaTiO}_3$  и параэлектрика  $\text{BaZrO}_3$  [4]. Различие свойств  $\text{BaZrO}_3$  и  $\text{PbZrO}_3$  показывает особую роль ионов свинца для фазовых переходов в материалах со структурой перовскита [5]. Фазовые диаграммы PZT и BZT принципиально отличаются (см. [6,7]): так, в PZT существует несколько фаз с дальним порядком, в то время как в BZT при  $x = 0.27$  возникает релаксорное поведение. Для того чтобы выявить механизмы и движущие силы, определяющие фазовую диаграмму твердых растворов, весьма желательно провести теоретические расчеты. Недавно была предложена модель, основанная на вычислении электрических полей, индуцированных случайно расположенными электрическими диполями, и их влияния на параметр порядка [8,9]. В настоящей

работе мы расширили эту модель, приняв во внимание вклад нелинейных и корреляционных эффектов, а также различные ориентации диполей. В результате нам удалось построить зависимость температуры перехода от концентрации, вычислить параметры порядка для решеток различной симметрии (т.е. изменения симметрии твердого раствора), установить существование морфотропной области и возникновение стеклообразного состояния. Мы использовали эту существенно усовершенствованную модель при вычислении фазовых диаграмм твердых растворов PZT и BZT. Теоретическая картина соответствует экспериментально полученным фазовым диаграммам данных материалов.

## 1. Параметры порядка

В случае твердого раствора сегнетоэлектрического и антисегнетоэлектрического материалов мы должны ввести три параметра порядка. В модели двух подрешеток для антисегнетоэлектрической компоненты существуют два параметра порядка (сегнетоэлектрический  $L_{2F}$  и антисегнетоэлектрический  $L_{2A}$ ), описывающие соответственно однородное и неоднородное смещения ионов. Третий параметр порядка  $L_{1F}$  соответствует сегнетоэлектрической компоненте твердого раствора. Считая, что основную роль в поведении системы при фазовых переходах играют электрические диполи, способные ориентироваться вдоль электрического поля  $\mathbf{E}$ , запишем параметры порядка в модели Изинга в виде [9]

$$L_{1F} = \text{th}\left(\frac{(d_1^*E + T_{1F}L_{1F})}{T}\right), \quad (1a)$$

$$L_{2F} = \frac{\text{sh}\left(\frac{2(d_2^*E + T_{2F}L_{2F})}{T}\right)}{\text{ch}\left(\frac{2(d_2^*E + T_{2F}L_{2F})}{T}\right) + \text{ch}\left(\frac{2T_{2A}L_{2A}}{T}\right)}, \quad (1b)$$

$$L_{2A} = \frac{\text{sh}(2T_{2A}L_{2A}/T)}{\text{ch}\left(2(d_2^*E + T_{2F}L_{2F})/T\right) + \text{ch}(2T_{2A}L_{2A}/T)}. \quad (1c)$$

Здесь  $d_1^*$  и  $d_2^*$  — эффективные дипольные моменты первой ( $x = 1$ ) и второй ( $x = 0$ ) компонент,  $T_{1F}$  — температура перехода в сегнетоэлектрическую фазу первой компоненты,  $T_{2F}$ ,  $T_{2A}$  — температуры перехода в сегнетоэлектрическую фазу и антисегнетоэлектрическую фазу соответственно второй компоненты твердого раствора.

В смешанной системе диполи обеих компонент расположены случайным образом и могут рассматриваться как источники случайных полей. В этом случае параметры порядка из (1) должны быть усреднены с функцией распределения случайных полей  $f(\mathbf{E}, L_{1F}, L_{2F})$ . Заметим, что в общем случае электрическое поле  $\mathbf{E}$  — это сумма внешнего и внутреннего полей, но ниже мы предполагаем отсутствие поля. Принимая во внимание вклад нелинейных и корреляционных эффектов в функцию распределения [10], параметры порядка для смешанной системы можно записать в следующем виде:

$$L_{1F} = \int \text{th}(d_1^* \varphi_1(\mathbf{E}\mathbf{e}_1)/T) f(\mathbf{E}, L_{1F}, L_{2F}) d^3E, \quad (2a)$$

$$L_{2F} = \int \frac{\text{sh}(2d_2^* \varphi_2(\mathbf{E}\mathbf{e}_2)/T) f(\mathbf{E}, L_{1F}, L_{2F})}{\text{ch}(2d_2^* \varphi_2(\mathbf{E}\mathbf{e}_2)/T) + \text{ch}(2T_{2A}L_{2A}/T)} d^3E, \quad (2b)$$

$$L_{2A} = \int \frac{\text{sh}(2T_{2A}L_{2A}/T) f(\mathbf{E}, L_{1F}, L_{2F})}{\text{ch}(2d_2^* \varphi_2(\mathbf{E}\mathbf{e}_2)/T) + \text{ch}(2T_{2A}L_{2A}/T)} d^3E, \quad (2c)$$

$$\varphi_i(E) = E(1 + \alpha_3^{(i)} E^2), \quad \mathbf{e}_i = \frac{\mathbf{d}_i^*}{|\mathbf{d}_i^*|}. \quad (2d)$$

Здесь  $\varphi_i(E)$  — нелинейная функция поля, имеющая вид (2d) в решетках с центром инверсии в параэлектрической фазе. В этом случае  $\alpha_3$  — коэффициент при нелинейности, который будем считать наибольшим, из всех членов разложения,  $f(\mathbf{E}, L_{1F}, L_{2F})$  — функция распределения случайного поля. Можно показать, что в том случае, когда обе компоненты — сегнетоэлектрики, т.е.  $L_{2A} = 0$ , уравнение (2b) имеет тот же вид, что и (2a) (как и следовало ожидать), но с другими параметрами. Следовательно, уравнения (2) описывают общий случай. Из них можно получить зависимость параметров порядка от свойств компонент твердого раствора и их процентного соотношения через функцию распределения случайных полей. Подчеркнем, что параметры  $L$  — это доли ( $0 \leq L \leq 1$ ) когерентно-ориентированных диполей компонент твердого раствора. Поляризация  $\mathbf{P}$  как настоящий параметр порядка твердого раствора может быть выражена через  $L_i$

$$\mathbf{P} = \frac{x}{a_1^3} L_{1F} d_1^* + \frac{1-x}{a_2^3} L_{2F} d_2^*, \quad (3)$$

где  $a_1$ ,  $a_2$  и  $x$ ,  $1-x$  — соответственно параметры решетки и молярные доли первой (B) и второй (A) компонент твердого раствора с формулой  $A_{1-x}B_x$ . Заметим, что,

как и ожидалось,  $L_{2A}$  не вносит вклада ни в поляризацию твердого раствора, ни в функцию распределения случайных полей. Ориентация вектора поляризации твердого раствора связана с векторной суммой диполей согласно (3). Чтобы найти коэффициенты этой суммы, необходимо рассчитать  $L_{1,2F}$  из уравнения (2), которое зависит от вида  $f(\mathbf{E}, L_{1F}, L_{2F})$ .

## 2. Функция распределения случайных полей

В общем случае оба типа электрических диполей являются источниками случайных полей. Поскольку нас интересует линейная функция распределения, в которой отсутствуют нелинейные и пространственные корреляционные эффекты, диполи можно считать независимыми. Тогда функция распределения твердого раствора является сверткой функций распределения двух типов диполей [11]. Гауссовское приближение для этих функций приводит к следующему выражению для функции распределения твердого раствора:

$$f(\mathbf{E}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp\left(i\boldsymbol{\rho}(\mathbf{E} - \mathbf{E}_0) - x\Delta E_1^2(\mathbf{e}_1\boldsymbol{\rho})^2 - (1-x)\Delta E_2^2(\mathbf{e}_2\boldsymbol{\rho})^2\right) d^3\rho, \quad (4)$$

$$\mathbf{E}_0 = x \frac{T_{1F}}{d_1^*} L_{1F} \mathbf{e}_1 + (1-x) \frac{T_{2F}}{d_2^*} L_{2F} \mathbf{e}_2, \quad (5)$$

где  $\mathbf{E}_0$  — среднее поле,  $\Delta E_1$  и  $\Delta E_2$  — полуширины функций распределения, индуцированные диполями  $d_1^*$  и  $d_2^*$  соответственно. Они могут быть записаны в виде [12]

$$\Delta E_1^2 = \frac{16\pi}{15} \frac{d_1^{*2}}{\varepsilon_1^2 r_{c1}^3 a_1^3}, \quad \Delta E_2^2 = \frac{16\pi}{15} \frac{d_2^{*2}}{\varepsilon_2^2 r_{c2}^3 a_2^3}, \quad (6)$$

где  $\varepsilon_1$  и  $r_{c1}$ ,  $\varepsilon_2$  и  $r_{c2}$  — диэлектрические проницаемости и корреляционные радиусы соответствующих компонент твердого раствора.

Из (4)–(6) видно, что функция распределения твердого раствора зависит от концентрации его компонент, параметров порядка  $L_{1F}$ ,  $L_{2F}$ , температур перехода  $T_{1F}$ ,  $T_{2F}$ , величин дипольных моментов и других физических параметров.

## 3. Общие уравнения, описывающие фазовую диаграмму

Фазовая диаграмма должна описывать изменение температур перехода в различные фазы с увеличением молярной доли одной из компонент с учетом изменения симметрии фаз. Вся информация об этом может быть получена из решения системы интегральных уравнений (2) с учетом (4), (5). Подстановка (4) в (2) приводит к шестикратным интегралам. Их можно упростить, используя зависимость всех интегралов от скалярного произведения  $\mathbf{E}\mathbf{e}_i$ , т.е. лишь от параллельной  $\mathbf{e}_i$  компоненты

поля. Этот факт позволяет проинтегрировать по двум другим компонентам поля  $\mathbf{E}$  и провести интеграцию по  $d^* \rho$ . В результате получим следующие выражения:

$$L_{1F} = \int_{-\infty}^{+\infty} \text{th}(d_1^* \varphi_1(E)/T) \exp\left(-\left(\frac{E-E_{01}}{2\Delta_1}\right)^2\right) \frac{dE}{2\sqrt{\pi}\Delta_1},$$

$$L_{2F} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\text{sh}(2d_2^* \varphi_2(E)/T)}{\text{ch}(2d_2^* \varphi_2(E)/T) + \text{ch}(3T_{2A}L_{2A}/T)} \times \exp\left(-\left(\frac{E-E_{02}}{2\Delta_2}\right)^2\right) \frac{dE}{2\sqrt{\pi}\Delta_2},$$

$$L_{2A} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\text{sh}(2T_{2A}L_{2A}/T)}{\text{ch}(2d_2^* \varphi_2(E)/T) + \text{ch}(2T_{2A}L_{2A}/T)} \times \exp\left(-\left(\frac{E-E_{02}}{2\Delta_2}\right)^2\right) \frac{dE}{2\sqrt{\pi}\Delta_2}, \quad (7)$$

где  $E_{0i} = \mathbf{E}_0 \mathbf{e}_i$ ,  $i = 1, 2$ , т.е.  $E_{0i}$  зависит от угла  $\theta$  между направлениями диполей двух типов, так как  $\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2 = \cos \theta$ . Параметры  $\Delta_i$  также зависят от угла

$$\Delta_1 = x(\Delta E_1)^2 + (1-x)(\Delta E_2 \cos \theta)^2,$$

$$\Delta_2 = x(\Delta E_1 \cos \theta)^2 + (1-x)(\Delta E_2)^2. \quad (8)$$

Выражение (7) — окончательный вид интегральных уравнений, определяющих зависимость параметров порядка  $L_{2A}$ ,  $L_{2F}$ ,  $L_{1F}$  от молярной доли  $x$ , последние определяют поляризацию системы (см. (3)). Температуры переходов  $T_C$  и  $T_A$  в сегнетоэлектрическую и антисегнетоэлектрическую фазы твердого раствора соответственно определяются из (7) в предельном случае, когда параметры порядка стремятся к нулю. Итак, из (7) можно получить следующую систему уравнений:

$$L_{1F} = \frac{T_{1F}}{T_C} \left( xL_{1F} + (1-x) \frac{\cos(\theta)}{p\lambda} L_{2F} \right) I_1(T_C), \quad (9a)$$

$$L_{2F} = \frac{T_{2F}}{T_C} \left( p\lambda x \cos \theta L_{1F} + (1-x)L_{2F} \right) I_2(T_C), \quad (9b)$$

$$L_{2A} = \frac{T_{2A}}{T_A} (1-x)L_{2A} I_2(T_A), \quad (9c)$$

где

$$I_1(T) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{(1 + 3\alpha_i(Q_i u)^2) \exp\left(\left(\frac{u}{2}\right)^2\right)}{\text{ch}\left[\frac{T_{iF}}{T} Q_i u (1 + \alpha_i(Q_i u)^2)\right]} du \quad (10)$$

и введены безразмерные переменные

$$p = \frac{d_2^*}{d_1^*}, \quad \lambda_F = \frac{T_{1F}}{T_{2F}}, \quad \alpha_i = \alpha_3^{(i)} \left( \frac{T_{iF}}{d_i^*} \right)^2, \quad q_i = \frac{d_i^* \Delta E_i}{T_{iF}},$$

$$\lambda_A = \frac{T_{2A}}{T_{2F}}, \quad Q_1^2 = xq_1^2 + (1-x) \left( \frac{q_2 \cos \theta}{p\lambda_F} \right)^2,$$

$$Q_2^2 = x(q_1 p \lambda_F \cos \theta)^2 + (1-x)q_2^2. \quad (11)$$

Как видно,  $T_A$  находится из (9c), а  $T_C$  — из (9a), (9b). Решение этих уравнений имеет вид

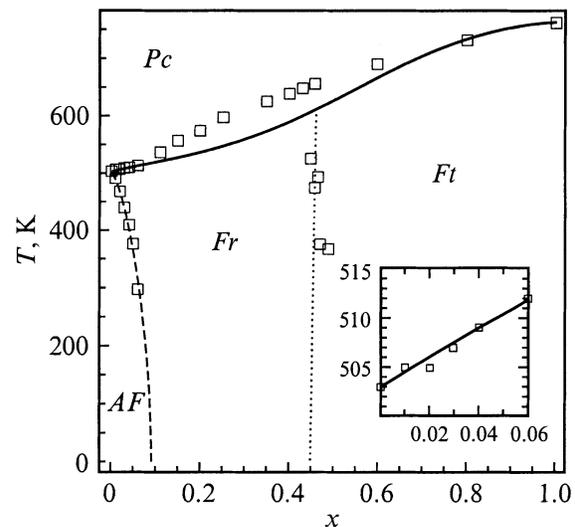
$$\tau_C \equiv \frac{T_C}{T_{2F}} = \frac{1}{2} \left( x\lambda_F I_1(\tau_C) + (1-x)I_2(\tau_C) \pm \sqrt{(x\lambda_F I_1(\tau_C))^2 + ((1-x)I_2(\tau_C))^2 + 2 \cos(2\theta) \lambda_F x (1-x) I_1(\tau_C) I_2(\tau_C)} \right), \quad (12a)$$

$$\tau_A \equiv \frac{T_A}{T_{2A}} = (1-x)I_2(\tau_A). \quad (12b)$$

Уравнения (12) также являются интегральными, так как  $I_i$  зависит от температур перехода (10). Их решение и дает зависимость  $T_C$  и  $T_A$  от молярных долей и материальных параметров компонент твердого раствора (см. (11)).

## 4. Сравнение теории с экспериментом

4.1. Фазовая диаграмма  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ . Компонентами этого твердого раствора являются антисегнетоэлектрик  $\text{PbZrO}_3$  с температурой перехода  $T_{2A} = 503$  К (значение  $T_{2F} \approx T_{2A}$  [9]) и сегнетоэлектрик  $\text{PbTiO}_3$  с температурой перехода из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую фазу с тетрагональной симметрией  $T_{1F} = 763$  К. Обе компоненты содержат случайно распределенные в твердом растворе электрические диполи. Учитывая симметрию компонент, можно предположить, что векторы  $d_1^*$  и  $d_2^*$  направлены вдоль кристаллогра-



**Рис. 1.** Фазовая диаграмма  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ . Светлыми квадратами обозначены экспериментальные данные [13]. Рассчитанные температуры перехода: сплошной кривой обозначен переход из параэлектрической фазы ( $Pc$ ) в сегнетоэлектрические фазы ( $Fr$ ,  $Ft$ ), штриховой кривой — переход из антисегнетоэлектрической фазы ( $AF$ ) в ромбоэдрическую сегнетоэлектрическую фазу ( $Fr$ ), пунктирной кривой — переход из фазы  $Fr$  в тетрагональную сегнетоэлектрическую фазу ( $Ft$ ). Переход из  $Pc$ - в  $Fr$ -фазу при малых значениях  $x$  приведен на вставке.

фических направлений [001] и [111] соответственно. Из всего вышесказанного следуют такие значения параметров:  $\lambda_F \approx 1.516$ ,  $\lambda_A = 1$ ,  $\cos \theta = 1/\sqrt{3}$ . Другие параметры были получены подгонкой к экспериментальной фазовой диаграмме PZT. Мы начали с определения  $T_A$  из (12b). Численный расчет интеграла  $I_2$  проводился при  $\alpha_2 = 0.3$ ,  $q_2 = 2.9$ . Зависимость  $T_A$  от молярной доли  $x$  показана штриховой кривой на рис. 1. Заметим, что  $T_A$  уменьшается с ростом  $x$  и  $T_A = 0$  К при  $x = x_C = 0.093$  (где  $x_C$  — критическая молярная доля, при которой антисегнетоэлектрическая фаза исчезает). Как видно теория достаточно хорошо совпадает с экспериментальными данными, обозначенными светлыми квадратами на рис. 1. В то же время температура перехода  $T_C$ , вычисленная на основе (12a), возрастает с ростом  $x$  (сплошная кривая на рис. 1). Наша теория заведомо справедлива при малых значениях  $x$  (см. вставку на рис. 1). Подгонка  $T_C$  для всего интервала  $x$  проводилась варьированием значений  $p, q_1, q_2, \alpha_1, \alpha_2$ . Наилучшее совпадение было достигнуто при  $p = 0.828$ ,  $q_1 = 0.239$ ,  $q_2 = 0.364$ ,  $\alpha_1 = 3.9$ ,  $\alpha_2 = 4.3$ . Следует из рис. 1, подгонка также удовлетворительна при  $x > 0.6$ , т.е. в области, обогащенной титаном. Для промежуточных молярных долей  $0.1 < x < 0.6$  точность подгонки не так высока, как в других областях. Это отклонение, по нашему мнению, связано с существованием в этом интервале дополнительных параметров порядка, возникающих при несобственных сегнетоэлектрических переходах между высоко- и низкотемпературной ромбоэдрическими фазами, где самопроизвольный поворот кислородных октаэдров вызывает фазовый переход и вносит вклад в спонтанную поляризацию [6]. Симметрия различных сегнетоэлектрических фаз и морфотропной области с сосуществованием обеих симметрий (пунктирная кривая на рис. 1) была рассчитана на основе (3), (7), (8) с тем же набором параметров, которые использовались при расчете температур перехода. Из рис. 1 видно, что морфотропная область находится между  $x = 0.453$  при  $T = 0$  и  $x = 0.463$  при  $T = 611$  К. Следовательно, теоретические расчеты адекватно описывают реальную фазовую диаграмму [13], представленную светлыми квадратами на рис. 1. Заметим, что наилучшее совпадение было достигнуто в предположении, что полуширины  $\Delta_i$  функций распределения для каждой из компонент определяются свойствами другой компоненты твердого раствора. Это подтверждает предположение о том, что источники случайных полей одной из компонент разрушают дальний порядок другой компоненты.

4.2. Фазовая диаграмма  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ . Основной компонентой этого твердого раствора является сегнетоэлектрический материал  $\text{BaTiO}_3$ , имеющий три фазовых перехода при  $T_{2F}^{(1)} = 400$  К,  $T_{2F}^{(2)} = 305$  К,  $T_{2F}^{(3)} = 184$  К в сегнетоэлектрическую фазу с тетрагональной, орторомбической и ромбоэдрической симметриями соответственно.  $\text{BaZrO}_3$  является параэлектриком при всех температурах [4]. Для того чтобы согласовать нашу теорию с вышеупомянутыми экспериментальными фактами, мы предлагаем следующую модель.

Мы предполагаем, что в твердом растворе BZT ионы циркония могут смещаться таким образом, что превращаются в случайные электрические диполи для  $\text{BaTiO}_3$ -компоненты. Эти диполи являются основными источниками случайного поля, и, так как мы рассматриваем  $\text{BaZrO}_3$  как параэлектрик, полуширина функции распределения должна быть больше, чем среднее поле, создаваемое циркониевыми диполями. Принимая во внимание все эти соображения, мы описали фазовую диаграмму BZT при помощи (3), (7), (8) со следующими значениями параметров:

$$\begin{aligned} T_{1F} &= 250 \text{ К}, \quad q_1 = 0.6, \quad q_2 = 0, \quad \alpha_1 = 0, \\ \alpha_2^{(1)} &= 0.3, \quad p^{(1)} = 2, \\ \alpha_2^{(2)} &= 2, \quad p^{(2)} = 1.63, \\ \alpha_2^{(3)} &= 8, \quad p^{(3)} = 1.25. \end{aligned} \quad (13)$$

Углы между направлениями диполей выбираем из соображений симметрии:  $\cos \theta^{(1)} = 1$ ,  $\cos \theta^{(2)} = 1/\sqrt{2}$ ,  $\cos \theta^{(3)} = 1/\sqrt{3}$ . Результаты вычислений приведены на рис. 2. Видно, что предложенная теория достаточно хорошо описывает наблюдаемую фазовую диаграмму (см. [7] и цитируемую там литературу). Заметим, что точность подгонки экспериментальных точек пунктирной и штриховой линиями при  $x > 0.12$  не больше 10%.

На рис. 3 представлены параметры порядка BZT, рассчитанные с учетом (13) при  $T \rightarrow 0$ . Легко проверить, что в этом пределе значения параметров порядка совпадают:  $L_1 = L_2$ .

Из рисунка видно, что при  $x > 0.3$  доля когерентно-ориентированных диполей  $L$  меньше чем 0.9, что относится к смешанному сегнетостеклольному состоянию [14], критическая доля ионов циркония для возникновения

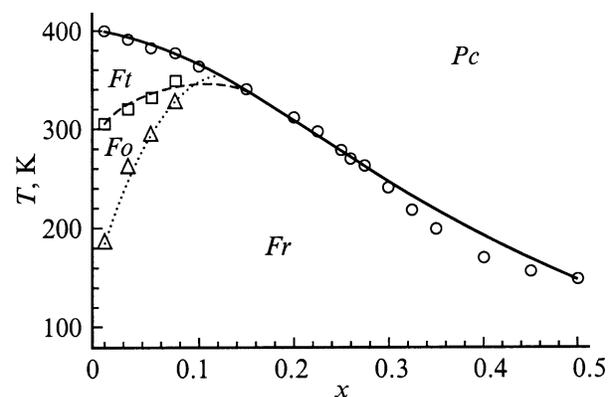
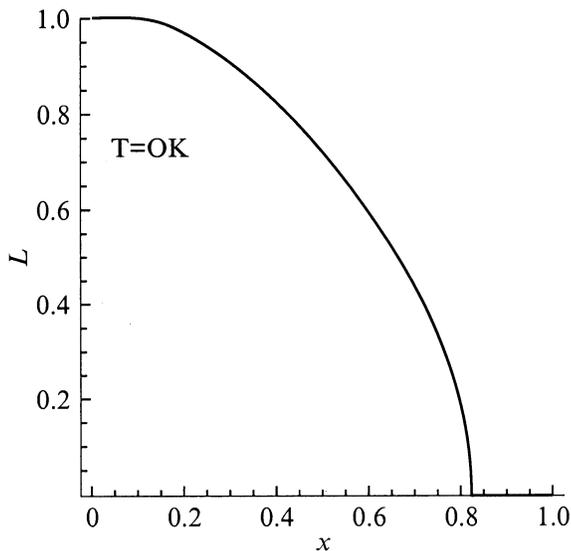


Рис. 2. Фазовая диаграмма  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ . Светлыми кружками, квадратами и треугольниками обозначены экспериментальные данные [7]. Рассчитанные температуры перехода: штриховой кривой обозначен переход между тетрагональной ( $Ft$ ) и орторомбической ( $Fo$ ) сегнетоэлектрическими фазами, пунктирной кривой — переход из фазы  $Fo$  в сегнетоэлектрическую ромбоэдрическую фазу ( $Fr$ ), сплошной кривой — переход из параэлектрической кубической фазы ( $Pc$ ) в фазы  $Ft, Fr$ .



**Рис. 3.** Зависимость параметров порядка для системы  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  при  $T = 0$  от молярной доли  $x$ .

дипольного стекла ( $L = 0$ ) составляет  $x_C \approx 0.82$ . Поведение, свойственное релаксорным материалам (т.е. закон Фогеля–Фулчера в динамической проницаемости), недавно наблюдалось при  $x \geq 0.25$  (см. [7] и цитируемую там литературу).

Значение  $x_C$  для перехода в состояние дипольного стекла — предсказание нашей теории. К сожалению, экспериментальные данные были получены только в интервале до  $x = 0.5$ . Выяснить, возможно ли существование состояния типа дипольного стекла в системе твердых растворов  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{VZrO}_3$ , можно только при условии полной взаимной растворимости компонент во всем интервале концентраций.

## 5. Обсуждение результатов

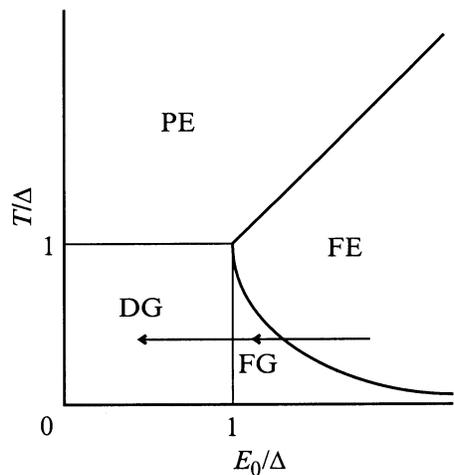
Как известно, различия свойств соединений свинца и бария обусловлены особой ролью ионов Pb при фазовых переходах. В структуре типа перовскита  $\text{ABO}_3$  все А-ионы, но не ионы свинца в этом положении, практически ничего не вносят в поляризацию решетки. В противоположность этому, например в  $\text{PbTiO}_3$ , ионы Pb вносят в поляризацию основной вклад (см., например, [5] и цитируемую там литературу), в случае  $\text{PbZrO}_3$  смещения ионов свинца характеризуют антисегнетоэлектрическое состояние этого соединения. В предложенной модели компоненты твердого раствора вносят в систему электрические диполи с моментами  $\mathbf{d}_1$  и  $\mathbf{d}_2$ , где  $\mathbf{d}_i$  есть суммарный дипольный момент элементарной ячейки решетки соответствующей компоненты твердого раствора, т.е. векторная сумма смещений ионов Pb и Ti для  $\text{PbTiO}_3$  или ионов Ti в случае  $\text{BaTiO}_3$ , при этом все смещения рассматриваются относительно кислородного октаэдра. Следовательно, выделить вклад ионов свинца можно только на основе независимых микроскопических

вычислений или измерений отношения  $d_1^*/d_2^*$ , которое в нашей модели рассматривалось как подгоночный параметр. Оценка этого отношения на основе известных значений смещений (см., например, [5]) ионов Ti в  $\text{PbTiO}_3$  и ионов Zr в  $\text{PbZrO}_3$  дает значение  $p = d_1^*/d_2^* \approx 0.8$ , в то время как наилучшей подгонки удалось достичь при  $p = 0.828$  (см. раздел 4.1).

Поэтому ничего не известно о смещениях ионов Zr в  $\text{BaZrO}_3$ , допустимо рассчитать отношения  $k_1 = p_1/p_3$  и  $k_2 = p_2/p_3$ , не зависящие от дипольного момента ионов Zr, и сравнить их со значениями, полученными из отношений поляризаций в соответствующих сегнетоэлектрических фазах (см., например, [15]):  $k_1 = 1.8$ ,  $k_2 = 1.4$ ; наша модель дает  $k_1 = 1.6$ ,  $k_2 = 1.3$  (см. (13)). Из значений (13) для  $p$  также следует, что смещение иона Zr в  $\text{BaZrO}_3$  в 2 раза меньше, чем смещения иона Ti в тетрагональной фазе  $\text{BaTiO}_3$ . Следовательно, построенная модель дает разумные значения смещений ионов как для PZT, так и для VZT. В действительности подгоночные параметры, зависящие от полуширины функции распределения, можно оценить из (6), считая, что корреляционные радиусы и дипольные моменты известны.

Параметры, зависящие от коэффициентов нелинейности, играют важную роль в описании особенностей фазовой диаграммы VZT, так как эти параметры определяют положение максимумов зависимости  $T_C$  от  $x$ . Подгоночные параметры  $\alpha_2^{(i)}$  качественно согласуются с константами нелинейности  $\alpha$  различных фаз  $\text{BaTiO}_3$ , т.е.  $\alpha_2^{(1)} < \alpha_2^{(2)} < \alpha_2^{(3)}$  (см. (13)) и  $\alpha^{(1)} < \alpha^{(2)} < \alpha^{(3)}$  [15], но количественные оценки значений  $\alpha_2^{(i)}$  являются сложной задачей, для решения которой нужны независимые измерения этих параметров. Тем не менее параметры  $\alpha_2^{(i)}$  рассматривались как подгоночные, в то время как другие параметры могут быть оценены из априорных рассуждений. Другая интересная особенность фазовой диаграммы VZT состоит в появлении при  $x \geq 0.27$  релаксорных свойств, тогда как для PZT ничего подобного не известно. Это может быть связано с тем, что в  $\text{PbTiO}_3$  благодаря смещению ионов свинца спонтанная поляризация в 2 раза больше, чем в  $\text{BaTiO}_3$  [5]. В результате случайное поле, индуцированное ионами Zr, неспособно разрушить более устойчивый дальний порядок в  $\text{PbTiO}_3$ , в то же время в  $\text{BaTiO}_3$  оно в состоянии разрушить менее устойчивый дальний порядок при некоторой достаточно большой концентрации ионов Zr.

Обобщая, можно заключить, что в твердом растворе, состоящем из сегнетоэлектрика и параэлектрика, должна существовать область концентраций, в которой система превращается в релаксор. Данное утверждение следует из факта, что вклад параэлектрической компоненты в среднее поле  $E_0$  достаточно мал, но он полностью определяет полуширину функции распределения ( $q_2 = 0$ , см. (13)). Вклад сегнетоэлектрика в  $E_0$  спадает из-за уменьшения  $1 - x$  с ростом  $x$  (см. (5)) с учетом того, что нижние индексы 1 и 2 относятся к параэлектрику и сегнетоэлектрику соответственно и  $T_{2A} = 0$ ,  $L_{2A} = 0$



**Рис. 4.** Схема фазовой диаграммы разупорядоченной системы [16].

в (7)). Итак, увеличение концентрации параэлектрика приводит к уменьшению величины среднего поля и к возрастанию полуширины функции распределения  $\Delta$  (см. (8)). Это должно привести к уменьшению  $E_0/\Delta$  с увеличением  $x$ . Из того что состояние системы (параэлектрическое (PE), сегнетоэлектрическое (FE), дипольное стекло (DG), смешанное сегнетостекло (FG), в котором дальний порядок сосуществует с ближним порядком дипольного стекла) сильно зависит от отношения  $E_0/\Delta$  (рис. 4), можно заключить, что с ростом  $x$  система перейдет из FE- в FG-, а затем в DG-состояние при достаточно низкой температуре (стрелки на рис. 4). FG- и DG-состояния известны как характерные особенности релаксорных материалов [14]. Этим фазам свойственно неэргодическое поведение, закон Фогеля–Фульчера, описывающий температурную зависимость динамической диэлектрической восприимчивости, что может быть связано с появлением в системе случайных электрических полей [17].

Рассчитав зависимость параметра порядка для системы  $(\text{BaTiO}_3)_{1-x}(\text{BaZrO}_3)_x$  от молярной доли  $x$ , мы получили ее значение ( $x \approx 0.3$ , рис. 3), при котором эта система переходит в релаксорное состояние. Из рис. 3 видно, что система BZT находится в FG-фазе при  $0.3 < x < 0.8$  и могла бы находиться в DG-фазе при  $x \geq 0.8$ , хотя вопрос о существовании в области  $x > 0.5$  твердых растворов BZT требует решения. Доказательствами в пользу утверждения о переходе смешанной системы сегнето–параэлектрик в релаксорное состояние служат существование состояния дипольного стекла и релаксорные свойства другой системы  $(\text{BaTiO}_3)_{1-x}(\text{SrTiO}_3)_x$  (BST) при  $x \geq 0.9$  [18]. Этот переход, вероятно, также существует в системе пара–антисегнетоэлектрик. Однако в отличие от случая системы сегнетоэлектрик–параэлектрик, где  $T_{2F}$  — температура перехода в существующую сегнетоэлектрическую фазу, в рассматриваемом случае  $T_{2F}$  — характеристика предполагаемой сегнетоэлектрической фазы, которая

следует из модели двух подрешеток антисегнетоэлектрика, и ее величина близка (хотя и немного меньше) к  $T_{2A}$  [9].

Таким образом, в настоящей работе рассмотрена теория случайного поля для вычислений фазовых диаграмм смешанных сегнетоэлектрических систем и ее применение к расчету диаграмм PZT и BZT. Предложенное теоретическое приближение описывает как качественно, так и количественно наблюдаемые фазовые диаграммы, включая релаксорное поведение BZT в области  $x > 0.4$ , в то время как экспериментально получено значение  $x \approx 0.25$ . Это расхождение может быть связанным с предположением, что электрические диполи ионов циркония являются основными источниками случайных полей. Также ионы циркония могут рассматриваться как центры дилатации либо как упругие диполи, которые, как известно, разрушают дальний порядок и приводят к возникновению релаксорных свойств [14]. Эти вычисления, так же как и вычисления вклада наклона кислородных октаэдров в поляризацию PZT, проводятся нами сейчас.

Авторы выражают благодарность Т. Егами за плодотворное обсуждение результатов работы.

## Список литературы

- [1] Дж. Барфут, Дж. Тейлор. Полярные диэлектрики и их применения. Мир, М. (1981). 526 с.
- [2] H.W. Gundel. *Ferroelectrics* **184**, 89 (1996).
- [3] G.H. Naertling. *Ferroelectrics* **75**, 25 (1987).
- [4] В. Кеншиг. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. ИЛ, М. (1960). 234 с.
- [5] М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981). 736 с.
- [6] M.J. Haun, E. Furman, S.J. Jang, L.E. Cross. *Ferroelectrics* **99**, 13 (1989).
- [7] R. Farhi, M.El. Marssi, A. Simon, J. Ravez. *Eur. Phys. J.* **B9**, 599 (1999).
- [8] V.A. Stephanovich, M.D. Glinchuk, L. Jastrabic. *Condmat/9907249*.
- [9] В.Г. Вакс. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. Наука, М. (1973). 328 с.
- [10] M.D. Glinchuk, R. Farhi, V.A. Stephanovich. *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 10 237 (1997).
- [11] М.Д. Глинчук, В.Г. Грачев, М.Ф. Дейген, А.Б. Ройцин, Л.А. Суслин. Электрические эффекты в радиоспектроскопии. Наука, М. (1981). 437 с.
- [12] M.D. Glinchuk, V.A. Stephanovich. *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 1617 (1994).
- [13] Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе. Пьезоэлектрическая керамика. Мир, М. (1974). 288 с.
- [14] M.D. Glinchuk, R. Farhi. *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 6985 (1996).
- [15] Ф. Иона, Д. Ширане. Сегнетоэлектрические кристаллы. Мир, М. (1965). 555 с.
- [16] K. Binder, A.P. Young. *Rev. Mod. Phys.* **58**, 801 (1986).
- [17] M.D. Glinchuk, V.A. Stephanovich. *J. Appl. Phys.* **85**, 1722 (1999).
- [18] V.V. Lemanov, E.P. Smirnova, P.P. Syrnikov, E.A. Tarakanov. *Phys. Rev.* **B54**, 5, 3151 (1996).