

Статистическая механика катионного упорядочения твердых растворов $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ и $PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$

© В.И. Зиненко, С.Н. Софронова

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

E-mail: zvi@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 15 марта 2005 г.)

Записан модельный гамильтониан B -катионного упорядочения ($Sc-Nb(Ta)$) в твердых растворах $PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ и $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$. Параметры модельного гамильтониана вычислены в рамках неэмпирического расчета в модели ионного кристалла с учетом деформации, дипольной и квадрупольной поляризуемостей ионов. В приближении среднего поля и кластеров методом Монте-Карло вычислены температуры фазового перехода, связанного с упорядочением B -катионов. Вычисленные методом Монте-Карло температуры фазовых переходов (1920 К для $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ и 1810 К для $PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$) согласуются с экспериментальными данными (1770 и 1450 К соответственно). Методом Монте-Карло исследованы термодинамические свойства катионного упорядочения.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 03-02-16076) и гранта Президента РФ НШ-939-2003:2.

1. Твердые растворы $AB'_xB''_{1-x}O_3$ оксидов со структурой перовскита уже в течение многих десятилетий привлекают внимание исследователей. Изучению их физических свойств посвящено большое число экспериментальных и теоретических работ. Эти вещества представляют интерес как с прикладной, так и с чисто научной точки зрения ввиду их необычных электро-механических свойств [1–3] и вследствие обнаружения в них явлений, ненаблюдаемых в оксидах со структурой перовскита [4,5]. Из многочисленных твердых растворов $AB'_xB''_{1-x}O_3$ можно выделить важный класс так называемых гетеровалентных сплавов, т.е. растворов с элементами B' и B'' , принадлежащими разным группам Периодической системы.

Твердые растворы $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ (PST) и $PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (PSN) относятся именно к этому классу веществ. Указанные соединения интенсивно исследуются как экспериментально, так и теоретически [6–10]. В частности, в них наблюдаются фазовые переходы, связанные с упорядочением катионов B' и B'' , причем степень упорядочения зависит от скорости охлаждения [6]. В свою очередь физические свойства этих твердых растворов, в частности сегнетоэлектрический фазовый переход и обусловленные им аномалии электро-механических свойств, существенным образом зависят от степени B -катионного упорядочения [1,5].

Фазовые переходы, связанные с упорядочением $Sc^{3+}-Nb^{5+}(Ta^{5+})$, изучались теоретически в ряде работ [7–10]. В [7] исследовалась электростатическая модель атомного упорядочения, в которой рассматривались только кулоновские взаимодействия „избыточных“ (по сравнению со средним $q = +4$) зарядов $\Delta q = \pm 1$, расположенных в узлах простой кубической решетки. Авторы [7] установили, что в рассматриваемой модели энергетически выгодной оказывается структура с упорядочением $Sc^{3+}-Nb^{5+}(Ta^{5+})$ вдоль пространственной

диагонали [111] ячейки перовскита, что соответствует экспериментально наблюдаемому типу упорядочения. Несколько измененная электростатическая модель учитывающая вероятность перескоков B -катионов по узлам кристаллической решетки, исследовалась в работе [8] методом Монте-Карло; при этом константа взаимодействия уже была подгоночным параметром.

В работе Бартона и Коэна [9] B -катионное упорядочение в соединении $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ исследовалось в приближении кластеров. При этом константы взаимодействия модельного гамильтониана, описывающего процесс упорядочения, находились путем неэмпирического расчета энергии кристалла в так называемой РИВ-модели, т.е. в модели ионного кристалла со сферической деформируемостью ионов. Однако известно, что в окисных соединениях дипольные и квадрупольные искажения электронной плотности существенно влияют как на статические, так и на динамические свойства.

В настоящей работе мы в рамках неэмпирического расчета в модели ионного кристалла с учетом деформируемости, дипольной и квадрупольной поляризуемостей ионов исследуем фазовые переходы в $PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ и $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$, связанные с упорядочением ионов скандия и ниобия (тантала). Далее вводится модельный гамильтониан, описывающий фазовый переход типа порядок-беспорядок в системе двухкомпонентного сплава (B'/B''). Параметры этого гамильтониана, в котором учитываются взаимодействия в пределах трех координационных сфер, определены путем расчета полной энергии кристалла в разных упорядоченных фазах. С учетом найденных значений параметров модельного гамильтониана вычислены (методом Монте-Карло в приближении среднего поля и кластеров) температуры фазовых переходов.

2. Для описания фазового перехода в твердых растворах $AB'B''O_3$, связанного с упорядочением B -катионов,

воспользуемся модельным гамильтонианом, в котором учитываются только степени свободы, обусловленные позиционным беспорядком атомов скандия и ниобия (тантала) в узлах кристаллической решетки (в пространственной группе O_h^1 позиция b). В этом случае задача об упорядочении B -катиона в твердом растворе $AB'B''O_3$ эквивалентна задаче об упорядочении в двухкомпонентном сплаве, и можно использовать модель, в основе которой лежит предположение о том, что атомы раствора размещаются по узлам некоторой жесткой кристаллической решетки [11]. При этом конфигурационная энергия раствора представляется в виде суммы всех парных потенциалов межатомного взаимодействия. В этой модели гамильтониан системы может быть представлен в виде

$$H = \frac{1}{2} \sum_{k,j} [v_{B'B'}(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_j) n_k^{B'} n_j^{B'} + v_{B''B''}(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_j) n_k^{B''} n_j^{B''} + 2v_{B'B''}(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_j) n_k^{B'} n_j^{B''}] - \sum_j [n_j^{B'} \mu_{B'}(\mathbf{r}_j) + n_j^{B''} \mu_{B''}(\mathbf{r}_j)], \quad (1)$$

где $v_{B'B'}$, $v_{B''B''}$ и $v_{B'B''}$ — соответственно потенциалы парного взаимодействия атомов сорта B' , атомов сорта B'' , атомов сорта B' и B'' , находящихся в узлах решетки \mathbf{r}_k , \mathbf{r}_j ; $\mu_{B'}$ и $\mu_{B''}$ — химические потенциалы катионов B' и B'' . Величины $n_j^{B'}$, $n_j^{B''}$ — случайные функции, определенные следующим образом: если j -й узел занят атомом B' , то $n_j^{B'} = 1$, $n_j^{B''} = 0$; если j -й узел занят атомом B'' , то $n_j^{B'} = 0$, $n_j^{B''} = 1$. Величины $n_j^{B'}$, $n_j^{B''}$ связаны соотношением $n_j^{B'} + n_j^{B''} = 1$.

Используя эту связь, уравнение (1) можно переписать в виде [11]

$$H = \frac{1}{2} \sum_{k,j} v(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_j) n_k^{B'} n_j^{B''} - \mu \sum_j n_j^{B'} + H_0, \quad (2)$$

где

$$v(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_j) = v_{B'B'}(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_j) + v_{B''B''}(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_j) - 2v_{B'B''}(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_j)$$

— эффективная константа взаимодействия,

$$\mu = \mu_{B'}(\mathbf{r}_j) - \mu_{B''}(\mathbf{r}_j) + \sum_{i,k} (v_{B'B'}(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_j) - v_{B''B''}(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_j))$$

— химический потенциал системы, H_0 — энергия не зависящая от конфигурационного расположения ионов B' и B'' (ее значение можно принять за начало отсчета).

В случае обсуждаемого здесь двухкомпонентного сплава с концентрацией обоих компонентов $1/2$ уравнение (2) можно выразить в эквивалентной форме через матрицы Паули $\sigma_i^z = \pm 1$:

$$H = \sum_{i \neq j} J_{ij} \sigma_i^z \sigma_j^z. \quad (3)$$

Эффективные константы взаимодействия вычисляются на основе неэмпирического расчета полной энергии кристалла в модели Гордона–Кима с учетом дипольной и квадрупольной поляризуемостей ионов [12,13]. Выражение для энергии имеет вид

$$E_{\text{full}} = E_s + E_p + E_q + E_{pq} + E_{\text{self}}, \quad (4)$$

где

$$E_s = -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N_a} Z_i C_{ij}^{(0)} Z_j + \sum_{i,j=1}^{N_a} \Phi_{ij}^{(00)}(V_i, V_j, |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|), \quad (5)$$

$$E_p = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N_a} \sum_{\alpha,\beta=1}^3 P_i^\alpha \left(\frac{\delta_{ij}}{\alpha_i^\beta(V_i)} + \Phi_{ij,\alpha\beta}^{(11)}(V_i, V_j, |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) - C_{ij,\alpha\beta}^{(2)} \right) P_j^\beta + \sum_{i,j=1}^{N_a} \sum_{\alpha=1}^3 P_i^\alpha \left(\Phi_{ij,\alpha}^{(10)}(V_i, V_j, |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) - C_{ij,\alpha}^{(1)} Z_j \right), \quad (6)$$

$$E_{pq} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N_a} \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta=1}^3 q_i^{\alpha\beta} \left[\frac{\delta_{ij}}{\alpha_i^\alpha(V_i)} - \frac{1}{36} \left(\Phi_{ij,\alpha\beta\gamma\delta}^{(22)}(V_i, V_j, |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) - C_{ij,\alpha\beta\gamma\delta}^{(4)} \right) \right] q_j^{\gamma\delta} - \frac{1}{6} \sum_{i,j=1}^{N_a} \sum_{\alpha,\beta=1}^3 q_i^{\alpha\beta} \left(\Phi_{ij,\alpha\beta}^{(20)}(V_i, V_j, |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) - C_{ij,\alpha\beta}^{(2)} Z_j \right), \quad (7)$$

$$E_q = -\frac{1}{6} \sum_{i,j=1}^{N_a} \sum_{\alpha,\beta,\gamma=1}^3 q_i^{\alpha\beta} \times \left(\Phi_{ij,\alpha\beta\gamma}^{(21)}(V_i, V_j, |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) - C_{ij,\alpha\beta\gamma}^{(3)} \right) P_j^\gamma. \quad (8)$$

Здесь E_s — энергия взаимодействия сферически-симметричных ионов, E_p , E_q , E_{pq} — энергии взаимодействия

дипольных и квадрупольных моментов, $E_{\text{self}} = \sum_{i=1}^{N_a} E_i^{\text{ion}}$ —

собственная энергия ионов, $C_{ij}^{(n)} = \nabla^n \frac{1}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}$ — дальнедействующая часть взаимодействий, вычисляемая методом Эвальда, $\Phi_{ij,\alpha\beta\gamma}^{(mn)}(V_i, V_j, |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|)$ — короткодействующая часть, $P_i^\alpha (q_i^{\alpha\beta})$ — дипольные (квадрупольные) моменты ионов, которые находятся из условия минимума полной энергии кристалла [13].

Для определения энергии кристалла в неупорядоченной фазе используется приближение виртуального кристалла. В рамках этого приближения короткодействующая часть парных взаимодействий виртуального иона $\langle B \rangle$ с остальными ионами (i) имеет вид

$$\Phi_{iB}^{\prime\prime} = \frac{1}{2} \Phi_{iB'}^{\prime\prime} + \frac{1}{2} \Phi_{iB''}^{\prime\prime}. \quad (9)$$

Таблица 1. Энергии различных упорядоченных структур $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ и $PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$

Конфигурация { <i>IJKL</i> } { <i>MNOP</i> } (<i>B'</i> = +1, <i>B''</i> = -1)	Параметры решетки	Вычисленные значения энергии, <i>E_i</i> eV		Выражение энергии через эффективные константы <i>J_i</i>
		<i>PSN</i> (<i>a</i> ₀ = 3.95 Å)	<i>PST</i> (<i>a</i> ₀ = 4.01 Å)	
1	2	3	4	5
{-1 1 -1 1} {1 -1 1 -1} (<i>B'B''</i> вдоль [111])	<i>a</i> = <i>b</i> = <i>c</i> = 2 <i>a</i> ₀	-0.399357	-0.448150	-6 <i>J</i> ₁ + 12 <i>J</i> ₂ - 8 <i>J</i> ₃
{-1 1 -1 -1} {1 1 1 -1}	<i>a</i> = <i>b</i> = <i>c</i> = 2 <i>a</i> ₀	-0.193832	-0.292024	-8 <i>J</i> ₃
{1 1 1 1} {-1 -1 -1 -1} (<i>B'B''</i> вдоль [100])	<i>a</i> = <i>b</i> = <i>a</i> ₀ , <i>c</i> = 2 <i>a</i> ₀	-0.125324	-0.239982	2 <i>J</i> ₁ - 4 <i>J</i> ₂ - 8 <i>J</i> ₃
{1 -1 1 -1} {1 -1 1 -1} (<i>B'B''</i> вдоль [110])	<i>a</i> = <i>b</i> = √2 <i>a</i> ₀ , <i>c</i> = <i>a</i> ₀	-0.349156	-0.378210	-2 <i>J</i> ₁ 4 <i>J</i> ₂ + 8 <i>J</i> ₃
{-1 -1 -1 1} {1 1 1 -1}	<i>a</i> = <i>b</i> = <i>c</i> = 2 <i>a</i> ₀	-0.305748	-0.361138	-2 <i>J</i> ₁
{1 -1 -1 -1} {1 1 1 -1}	<i>a</i> = <i>b</i> = <i>c</i> = 2 <i>a</i> ₀	-0.237239	-0.309096	-4 <i>J</i> ₂
{1 1 1 1} {1 1 1 1}+ {-1 -1 -1 -1} {-1 -1 -1 -1}	<i>a</i> = <i>b</i> = <i>a</i> ₀ , <i>c</i> = 4 <i>a</i> ₀	0.848736	1.031372	4 <i>J</i> ₁ + 4 <i>J</i> ₂

Вклад в собственную энергию от „виртуального“ иона

$$E_B^{ion} = \frac{1}{2} E_{B'}^{ion} + \frac{1}{2} E_{B''}^{ion}. \quad (10)$$

Дипольная и квадрупольная поляризуемости „виртуального“ иона *B*

$$\alpha_B^{d,q} = \frac{1}{2} \alpha_{B'}^{d,q} + \frac{1}{2} \alpha_{B''}^{d,q}. \quad (11)$$

При вычислении дальнедействующих кулоновских вкладов заряд „виртуального“ иона *B* определяется следующим образом:

$$Z_B = \frac{1}{2} Z_{B'} + \frac{1}{2} Z_{B''}. \quad (12)$$

3. В модельном гамильтониане (2) ограничимся взаимодействием в пределах трех координационных сфер. Для расчета эффективных констант вычисляются энергии нескольких структур с различным упорядочением ионов *B'* и *B''*. Здесь будем обсуждать только упорядоченные структуры с максимальным увеличением объема ячейки в 8 раз (рис. 1). В первом столбце табл. 1 приведен мотив конфигурации упорядоченных структур, для которых используются обозначения из работы [9], где был проведен подобный расчет энергий для твердого раствора $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$. Во втором столбце представлены параметры решетки упорядоченных структур. Вы-

численные значения энергии *E_i*, приходящейся на одну формульную единицу ABO_3 , показаны в столбцах 3 и 4 для *PSN* и *PST* соответственно,

$$E_i = E_{full} - E_{self} - E_0, \quad (13)$$

где *E_{full}*, *E_{self}* — те же энергии, что и в (4), а энергия *E₀*, не зависящая от расположения ионов *B'* и *B''*, равна -161.455721 и -157.692153 eV для *PSN* и *PST* соответственно.

В столбце 5 энергии различных структур выражены через эффективные константы из (3). Отметим, что, поскольку в модельном гамильтониане учитываются

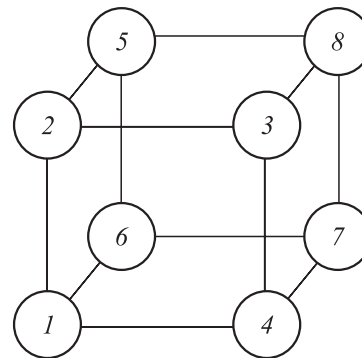


Рис. 1. Увеличенная в 8 раз ячейка перовскита. Показаны только катионы *B*.

Таблица 2. Вычисленные значения эффективных констант взаимодействия

Кристалл	Эффективные константы взаимодействия, eV		
	J_1	J_2	J_3
<i>PSN</i>	0.152874	0.0593099	0.024229
<i>PST</i>	0.180569	0.077274	0.036503

Таблица 3. Вычисленные и экспериментальные температуры *B*-катионного упорядочения (в К): mf — приближение среднего поля, cl — приближение кластеров, mc — метод Монте-Карло, exp — экспериментальные данные [6]

Кристалл	T_c^{mf}	T_c^{cl}	T_c^{mc}	T_c^{exp}
<i>PSN</i>	4630	2250	1810	1480
<i>PST</i>	5200	2400	1920	1770

только степени свободы, связанные с позиционным беспорядком B' и B'' , эффективные константы взаимодействия вычисляются через энергии нерелаксированных структур.

Вычисленные значения эффективных констант взаимодействия приведены в табл. 2, из которой видно, что эффективные константы взаимодействия J_1 , J_2 , J_3 имеют один знак и соответствуют „притяжению“ ионов скандия и ниобия (тантала) как в первой, так и во второй и третьей координационных сферах. Таким образом, здесь имеется конкуренция „антиферромагнитных“ взаимодействий. Известно, что приближение среднего поля в этом случае приводит к существенно неправильным количественным значениям температуры перехода. Действительно, в приближении среднего поля температура фазового перехода равна

$$T_c^{\text{mf}} = \frac{6J_1 - 12J_2 + 8J_3}{k_B}. \quad (14)$$

Вычисленные значения T_c^{mf} приведены в табл. 3. Из этой таблицы видно, что найденные температуры T_c^{mf} более чем в 3 раза превышают экспериментальные значения. Такое сильное расхождение вычисленной и полученной экспериментально температур фазового перехода связано с тем, что в системе с конкурирующими взаимодействиями важную роль играют близкодействующие корреляции, которые не учитываются приближением среднего поля. Известно, что эти корреляции можно учесть в другом варианте самосогласовного поля — так называемом приближении кластеров [14,15].

4. Схема метода кластеров подробно описана в работах [14,15], здесь мы воспользуемся этой схемой для вычисления температур фазового перехода в *PSN* и *PST*. В методе кластерных полей кристаллическая решетка, в узлах которой находятся упорядочивающиеся атомы, разбивается на кластеры, содержащие некоторое

количество „спинов“, и устанавливаются соотношения между кластерными полями.

Поскольку в обсуждаемом здесь случае взаимодействия имеют „антиферромагнитный“ характер, разобьем кристаллическую решетку на две подрешетки *A* и *B* так, чтобы в упорядоченном состоянии с наиболее низкой энергией ионы скандия занимали узлы подрешетки *A* ($\sigma_A^z = +1$, спины 1, 3, 5, 7 на рис. 1), а ионы ниобия — узлы подрешетки *B* ($\sigma_B^z = -1$, спины 2, 4, 6, 8 на рис. 1). Поскольку учитываются взаимодействия в пределах трех координационных сфер, здесь имеется шесть кластерных полей $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \psi_1, \psi_2, \psi_3$ (ϕ, ψ — поля, действующие на „спины“ подрешеток *A* и *B* соответственно).

Для нахождения соотношений между кластерными полями разобьем решетку на шесть кластеров (см. рис. 1): восьмичастичный кластер, содержащий спины 1–8; два семичастичных кластера: 7_a — содержащий спины 1–7, 7_b — содержащий спины 1–6, 8; шестичастичный кластер, содержащий спины 1–6, два пятичастичных кластера: 5_a — содержащий спины 1–5, 5_b — содержащий спины 1–4, 6. Тогда выражение для свободной энергии имеет вид

$$\beta D = \frac{11}{4} \ln Z_8 - \frac{5}{2} \ln Z_{7a} - \frac{5}{2} \ln Z_{7b} - 3 \ln Z_6 + 3 \ln Z_{5a} + 3 \ln Z_{5b}, \quad (15)$$

где $\beta = \frac{1}{kT}$, $Z_i = \text{Sp}\{\exp(-\beta H_i)\}$ — соответствующие кластерные статистические суммы, H_i — гамильтониан кластера.

Для краткости приведем здесь явные выражения только для H_i

$$\begin{aligned} H_8 = & J_1(\sigma_1(\sigma_2 + \sigma_4 + \sigma_6) + \sigma_3(\sigma_2 + \sigma_4 + \sigma_8) \\ & + \sigma_5(\sigma_2 + \sigma_6 + \sigma_8) + \sigma_7(\sigma_4 + \sigma_6 + \sigma_8)) \\ & + J_2(\sigma_1\sigma_3 + \sigma_1\sigma_5 + \sigma_1\sigma_7 + \sigma_2\sigma_8 + \sigma_2\sigma_4 + \sigma_2\sigma_6 \\ & + \sigma_3\sigma_5 + \sigma_3\sigma_7 + \sigma_4\sigma_6 + \sigma_4\sigma_8 + \sigma_5\sigma_7 + \sigma_6\sigma_8) \\ & + J_3(\sigma_1\sigma_8 + \sigma_2\sigma_7 + \sigma_4\sigma_5 + \sigma_3\sigma_6) \\ & + (3\phi_1 + 9\phi_2 + 7\phi_3)(\sigma_1 + \sigma_3 + \sigma_5 + \sigma_7) \\ & + (3\psi_1 + 9\psi_2 + 7\psi_3)(\sigma_2 + \sigma_4 + \sigma_6 + \sigma_8), \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} H_{7a} = & J_1(\sigma_1(\sigma_2 + \sigma_4 + \sigma_6) + \sigma_3(\sigma_2 + \sigma_4) \\ & + \sigma_5(\sigma_2 + \sigma_6) + \sigma_7(\sigma_4 + \sigma_6)) \\ & + J_2(\sigma_1\sigma_3 + \sigma_1\sigma_5 + \sigma_1\sigma_7 + \sigma_2\sigma_4 + \sigma_2\sigma_6 \\ & + \sigma_3\sigma_5 + \sigma_3\sigma_7 + \sigma_4\sigma_6 + \sigma_5\sigma_7) \\ & + J_3(\sigma_2\sigma_7 + \sigma_4\sigma_5 + \sigma_3\sigma_6) + \sigma_1(3\phi_1 + 9\phi_2 + 8\phi_3) \\ & + (\sigma_3 + \sigma_5 + \sigma_7)(4\phi_1 + 9\phi_2 + 7\phi_3) \\ & + (\sigma_2 + \sigma_4 + \sigma_6)(3\psi_1 + 10\psi_2 + 7\psi_3), \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned}
 H_6 = & J_1(\sigma_1(\sigma_2 + \sigma_4 + \sigma_6) + \sigma_3(\sigma_2 + \sigma_4) + \sigma_5(\sigma_2 + \sigma_6)) \\
 & + J_2(\sigma_1(\sigma_3 + \sigma_5) + \sigma_2\sigma_4 + \sigma_2\sigma_6 + \sigma_3\sigma_5 + \sigma_4\sigma_6) \\
 & + J_3(\sigma_4\sigma_5 + \sigma_3\sigma_6) + \sigma_1(3\phi_1 + 10\phi_2 + 8\phi_3) \\
 & + (\sigma_3 + \sigma_5)(4\phi_1 + 10\phi_2 + 7\phi_3) \\
 & + \sigma_2(3\psi_1 + 10\psi_2 + 8\psi_3) \\
 & + (\sigma_4 + \sigma_6)(4\psi_1 + 10\psi_2 + 7\psi_3), \quad (18)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 H_{5a} = & J_1(\sigma_1(\sigma_2 + \sigma_4) + \sigma_3(\sigma_2 + \sigma_4) + \sigma_5\sigma_2) \\
 & + J_2(\sigma_1(\sigma_3 + \sigma_5) + \sigma_2\sigma_4 + \sigma_3\sigma_5) \\
 & + J_3\sigma_4\sigma_5 + (\sigma_1 + \sigma_3)(4\phi_1 + 10\phi_2 + 8\phi_3) \\
 & + \sigma_5(5\phi_1 + 10\phi_2 + 7\phi_3) + \sigma_2(3\psi_1 + 11\psi_2 + 8\psi_3) \\
 & + \sigma_4(4\psi_1 + 11\psi_2 + 7\psi_3). \quad (19)
 \end{aligned}$$

Выражения для H_{7b} и H_{5b} можно получить из (17) и (19) заменой $\phi_i \leftrightarrow \psi_i$, $\sigma_1 \leftrightarrow \sigma_2$, $\sigma_3 \leftrightarrow \sigma_4$, $\sigma_5 \leftrightarrow \sigma_6$, $\sigma_7 \leftrightarrow \sigma_8$.

Поля ϕ_i , ψ_i находятся из вариационного условия

$$\partial F / \partial \phi_i = \partial F / \partial \psi_i = 0, \quad (20)$$

которое в данном случае приводит к системе шести уравнений.

Температура фазового перехода B -катионного упорядочения находится из (20) разложением по ϕ_i , ψ_i до линейных членов и приравниванием к нулю определителя, составленного из коэффициентов при полях ϕ_i , ψ_i .

В результате, используя приведенные в табл. 2 значения параметров взаимодействия J_1 , J_2 , J_3 , находим величины температуры фазового перехода (табл. 3). Видно, что полученные значения температур фазового перехода существенно меньше T_c^{mf} , вычисленных в приближении среднего поля. Следует отметить, что в случае простой модели Изинга, в которой не учитываются конкурирующие взаимодействия, температуры фазового перехода, вычисленные методом кластерных полей и среднего поля, различаются не столь значительно [15].

Таким образом, частичный учет ближкодействующих корреляций, связанных с конкуренцией взаимодействий, существенно уменьшает (по сравнению с найденными в приближении среднего поля) значения критической температуры катионного упорядочения в PSN и PST , но полученные в методе кластерных полей величины T_c^{cl} все-таки заметно выше экспериментальных.

5. Для более полного учета корреляционных эффектов при описании фазового перехода B -катионного упорядочения мы использовали численный метод Монте-Карло, который успешно применялся при исследовании фазовых переходов в различных системах, в том числе и в упорядочивающихся сплавах [16,17].

Мы исследовали решетки размером $12 \times 12 \times 12$, $18 \times 18 \times 18$ и $30 \times 30 \times 30$ с периодическими граничными условиями. Первые 10000 шагов для каждой температуры отбрасывались и не учитывались при усреднении. Средние значения энергии, параметров порядка и теплоемкости вычислялись в два этапа. После

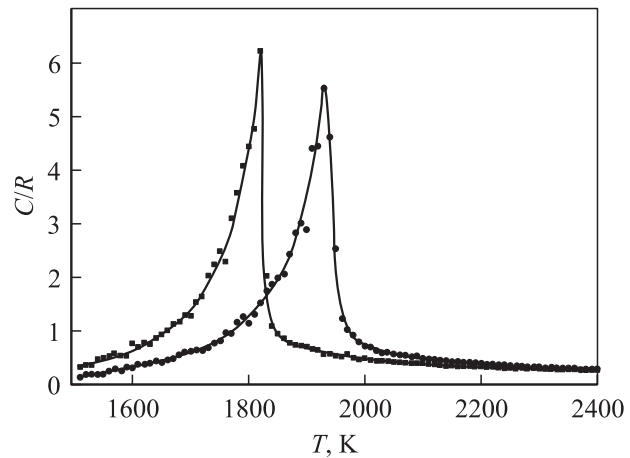


Рис. 2. Температурные зависимости избыточной теплоемкости, связанной с упорядочением катионов B , для PSN (квадраты) и PST (кружки).

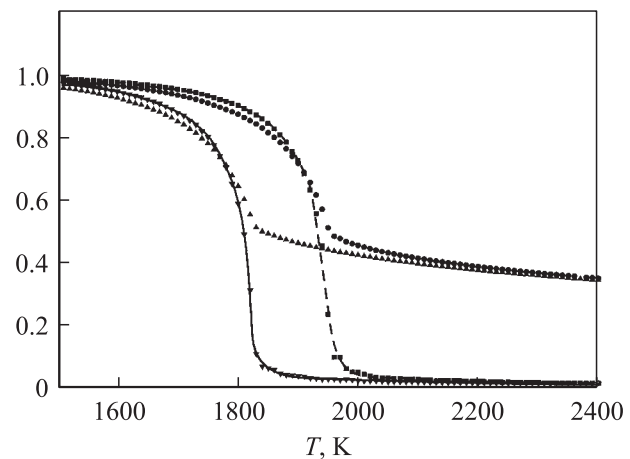


Рис. 3. Температурные зависимости параметров дальнего (сплошная линия — PSN , штриховая — PST) и ближнего порядка (треугольники — PSN , кружки — PST).

$p = 50$ шагов определялись групповые средние, а затем проводилось усреднение по $M = 500$ группам.

Температурные зависимости теплоемкости и параметров ближнего и дальнего порядка для $PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ и $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ в случае решетки $30 \times 30 \times 30$ приведены на рис. 2 и 3 соответственно. Следует отметить, что размер исследуемой решетки не влиял на значение температуры фазового перехода и температурные зависимости параметров порядка. При увеличении размера решетки пик теплоемкости становился более острым. Вычисленные температуры фазовых переходов приведены в табл. 3. Эти значения температуры согласуются с экспериментальными данными.

6. Таким образом, мы использовали модель ионного кристалла, учитывающую деформируемость и дипольные и квадрупольные искажения электронной плотности ионов, и метод модельного гамильтониана для вычисления температур катионного упорядочения в твер-

дых растворах $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ и $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$. Было установлено, что эффективные взаимодействия между упорядочивающимися катионами носят конкурирующий характер. Вычисленные в приближении кластеров и методом Монте-Карло температуры катионного упорядочения находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными значениями.

Список литературы

- [1] L.E. Cross. *Ferroelectrics* **76**, 241 (1987).
- [2] R.F. Service. *Science* **275**, 1878 (1997).
- [3] S.-E. Park, T.R. Shrout. *J. Appl. Phys.* **82**, 1804 (1997).
- [4] B. Noheda, J.A. Gonzalo, L.E. Cross, R. Guo, S.-E. Park, D.E. Cox, G. Shirane. *Phys. Rev. B* **61**, 13, 8687 (2000).
- [5] N. Setter, L.E. Cross. *J. Appl. Phys.* **51**, 4356 (1980).
- [6] C.G.F. Stenger, A.J. Burggraaf. *Phys. Stat. Sol. (a)* **61**, 275 (1980).
- [7] L. Bellaiche, David Vanderbilt. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 6, 1318 (1998).
- [8] X.S. Gao, J. Lim, J.M. Xue, J.-S. Wang, J.-M. Liu, J. Wang. *J. Phys.: Cond. Matter* **14**, 8639 (2002).
- [9] B.P. Burton, R.E. Cohen. *Ferroelectrics* **151**, 1-4, 331 (1994).
- [10] B.P. Burton, R.E. Cohen. *Ferroelectrics* **164**, 1-3, 201 (1995).
- [11] А.Г. Хачатурян. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. Наука, М. (1974). 384 с.
- [12] О.В. Иванов, Е.Г. Максимов. *ЖЭТФ* **114**, 1(7), 33 (1998).
- [13] В.И. Зиненко, Н.Г. Замкова, С.Н. Софронова. *ЖЭТФ* **123**, 4, 846 (2003).
- [14] V.G. Vaks, V.G. Orlov. *J. Phys. F: Met. Phys.* **18**, 883 (1988).
- [15] V.G. Vaks, V.I. Zinenko. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19**, 3083 (1986).
- [16] Monte Carlo Methods in Statistical Physics / Ed. K. Binder. Springer-Verlag, Berlin (1979).
- [17] L. Guttman. *J. Chem. Phys.* **34**, 3, 1024 (1961).