

# Фазовые состояния и особенности диэлектрических свойств твердых растворов ниобатов натрия-калия

© М.П. Ивлиев, И.П. Раевский, Л.А. Резниченко, С.И. Раевская, В.П. Сахненко

Научно-исследовательский институт физики Ростовского государственного университета, 344090 Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: rip@ip.rsu.ru

(Поступила в Редакцию 11 марта 2003 г.)

Впервые исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  монокристаллов  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$  ( $0.04 \lesssim x \lesssim 0.15$ ). По форме аномалий  $\epsilon(T)$ , соответствующих ротационным фазовым переходам, определен характер взаимодействия параметров порядка с поляризацией. С учетом полученных результатов на основе феноменологической теории разработана модель, позволяющая адекватно описать всю совокупность экспериментально наблюдаемых последовательностей высокотемпературных ( $T > 300^\circ\text{C}$ ) фазовых переходов; обусловленные этими превращениями аномалии диэлектрических свойств, а также изменение фазовых состояний при различных внешних воздействиях (давление, электрическое поле).

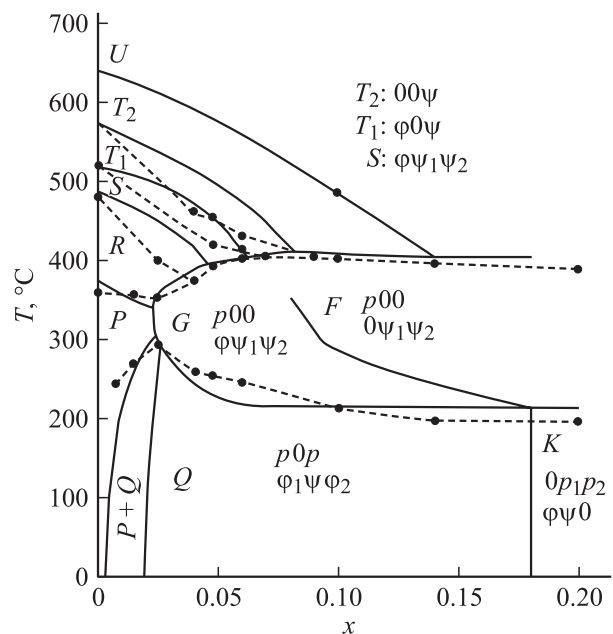
Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-02-17781).

Ниобат натрия  $\text{NaNbO}_3$  (NN), принадлежащий к обширному семейству кристаллов со структурой типа перовскита, отличается большим количеством структурных фазовых переходов (ФП). В настоящее время в NN идентифицированы шесть дисимметричных фаз [1]. С кристаллографической точки зрения вся совокупность наблюдаемых структурных превращений обусловлена неустойчивостью кубической решетки относительно искажений двух типов: смещений анионов кислородной подрешетки, которые могут быть истолкованы как повороты октаэдров (ротационные искажения, „смятие“, tilting), и смещений катионов из centrosymmetric позиций, приводящих к возникновению сегнето- и анти-сегнетоэлектрических состояний [2–5].

В NN три высокотемпературных ФП обусловлены вращением октаэдров, три последующих — сочетанием поворотов и „поляризации“ октаэдров, при этом возникают две антисегнетоэлектрические, сложным образом упорядоченные фазы ( $P$  и  $R$ ) и одна сегнетоэлектрическая (низкотемпературная). Весь набор дисимметричных фаз, за исключением фаз  $P$  и  $R$ , может быть описан тремя трехкомпонентными параметрами порядка (ПП), два из которых  $\psi$  и  $\varphi$  характеризуют повороты октаэдров  $\text{NbO}_6$ , соответствующие модам решеточных колебаний  $M_3$  и  $R_{25}$ , а один  $p$  — однородную ( $\mathbf{k} = 0$ ) поляризацию, возникающую вследствие смещения катионов Nb из центров октаэдров (мода  $\Gamma_{15}$ ). ПП  $\psi$  и  $\varphi$  принадлежат следующим звездам векторов  $\mathbf{k}$ :  $\psi$  — трехлучевой  $\mathbf{k} = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)$ ,  $\varphi$  — однолучевой  $\mathbf{k} = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$  ( $\mathbf{b}_i$  — вектор обратной решетки). Они преобразуются по неприводимым представлениям  $\tau_3$  и  $\tau_8$ . Обозначения неприводимых представлений соответствуют [6].

Многообразие неустойчивостей решетки NN определяет и сложный полиморфизм твердых растворов на его основе, в частности широко применяемого в пьезотехнике  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$  (NKN). К середине 1970-х годов были достаточно полно исследованы структуры

фаз, наблюдаемых в NKN, и построена  $x-T$ -диаграмма фазовых состояний этой системы [7,8] (рис. 1). Вслед за этим основные черты фазовой диаграммы (ФД) были воспроизведены в рамках теории Ландау [9], хотя ряд существенных ее деталей объяснить не удалось, что, как показано далее, связано с неполнотой рассмотренной в [9] термодинамической модели, а также с неадекватной, на наш взгляд, характеристикой взаимодействия некоторых критических ПП.



**Рис. 1.** Экспериментальная фазовая  $x-T$ -диаграмма твердых растворов  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$ . Обозначения фаз даны согласно [3,4,7,8]. Сплошные линии — данные [7,8] для керамики. Штриховыми линиями показаны линии фазовых переходов, построенные по результатам исследований диэлектрических свойств монокристаллов (темные кружки).

В кристаллах, имеющих неустойчивости различных типов, структура дисимметричных фаз определяется последовательностью конденсации ПП, а также характером их взаимодействия. В настоящей работе характеристика взаимодействия ПП  $\varphi$  и  $\psi$  получена из структурных данных [3], а информация о взаимодействии ротационных ПП с поляризацией — из анализа зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  от температуры. Исследования диэлектрических свойств соединений такого типа показали, что эти свойства сильно зависят от способа приготовления образцов [10]. При этом оказалось, что у монокристаллов аномалии  $\epsilon(T)$  выражены гораздо четче, а воспроизводимость результатов значительно лучше по сравнению с керамикой. Далее приведены результаты измерений  $\epsilon$  монокристаллов  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$  ( $0.04 \lesssim x \lesssim 0.15$ ) с шагом  $1-3^\circ\text{C}$  в температурном интервале  $300-500^\circ\text{C}$ . Именно в этих интервалах  $T$  и  $x$  наблюдаются аномалии диэлектрических свойств, обусловленные конденсацией ротационных ПП. Анализ этих и других аномалий  $\epsilon(T)$  выполнен в рамках теории Ландау. Полученные данные использованы далее для более полного, чем в [9], термодинамического описания NKN и построения на его основе уточненной фазовой  $x-T$ -диаграммы этих твердых растворов.

## 1. Экспериментальные результаты

Кристаллы  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$  были выращены методом массовой кристаллизации из раствора в расплаве с использованием в качестве растворителя  $\text{NaBO}_2$  [11] и имели огранку по плоскостям (001) перовскитового базиса. Состав определялся с помощью рентгеноспектрального микроанализатора Camebax-Micro. В соответствии с поставленной задачей были отобраны кристаллы с  $x \lesssim 0.15$ . Оптические наблюдения показали, что при комнатной температуре все кристаллы сильно sdвойнированы. Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  пластинчатых кристаллов толщиной  $0.2-0.3 \text{ mm}$  с размером ребер  $1.5-2 \text{ mm}$  измерялась на частоте  $100 \text{ kHz}$  с помощью моста переменного тока P5083 в ходе непрерывного нагревания или охлаждения со скоростью  $2-3 \text{ K/min}$ . Электроды из аквадага наносились на естественные (001) грани кристаллов.

В работе впервые получены зависимости  $\epsilon(T)$  для монокристаллов NKN с  $x \approx 0.04, 0.05, 0.06, 0.1, 0.15$  (рис. 2). Необходимо отметить следующие особенности в поведении  $\epsilon(x, T)$ : в области  $x \approx 0.04-0.06$  с увеличением  $x$  наблюдается сильный рост температуры перехода в сегнетоэлектрическое состояние, фиксируемой по максимуму  $\epsilon(T)$ , при этом заметно уменьшается температурный гистерезис  $\epsilon(T)$ . Кроме того, меняется характер зависимости диэлектрической проницаемости от температуры, приближаясь по виду (особенно при  $x \sim 0.1$ ) к характерному для ФП второго рода.

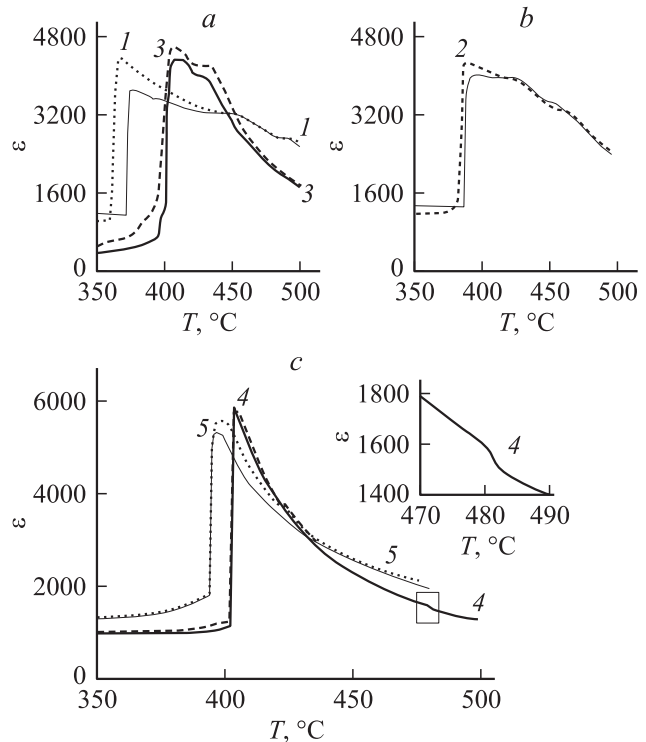


Рис. 2. Зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  от температуры для монокристаллов  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$ .  $x$ : 1 —  $\approx 0.04$ , 2 —  $\approx 0.05$ , 3 —  $\approx 0.06$ , 4 —  $\approx 0.1$ , 5 —  $\approx 0.15$ .

## 2. Диаграмма фазовых состояний: феноменологическая теория

Фазовые состояния, наблюдаемые в системе NRN при  $x \approx 0.04-0.5$ , описываются тремя трехкомпонентными ПП. Однако для характеристики упорядочений в области  $T \geq 300^\circ\text{C}$  при  $x \approx 0.04-0.15$  необходимы в различных сочетаниях только две компоненты ПП  $\psi$  —  $\psi_2, \psi_3$  — и по одной компоненте ПП  $\varphi$  и  $p$  —  $\varphi_1, p_1$  ( $p_i$  обозначает поляризацию вдоль оси  $i$ , а  $\psi_j, \varphi_k$  — повороты вокруг осей  $j$  и  $k$ ). Поэтому неравновесный термодинамический потенциал (ТП) можно упростить, оставив в нем те компоненты ПП, которые требуются для описания наблюдаемых упорядочений. Тогда модельный ТП будет иметь вид

$$\Phi = \Phi_P + \Phi_R + \Phi_M + \Phi_{\text{int}}, \quad (1)$$

где

$$\Phi_P = \alpha_{1P} p_1^2 + \alpha_{2P} p_1^4 + \alpha_{3P} p_1^6 + \dots,$$

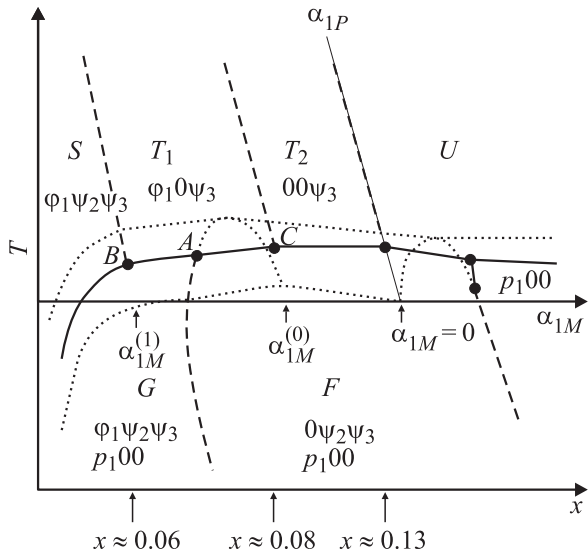
$$\Phi_R = \alpha_{1R} \varphi_1^2 + \alpha_{2R} \varphi_1^4 + \dots,$$

$$\Phi_M = \alpha_{1M} g_1 + \alpha_{2M} g_1^2 + \beta_{1M} g_2 + \beta_{2M} g_2^2 + \delta_{MG} g_2 + \dots,$$

$$g_1 = \psi_2^2 + \psi_3^2, \quad g_2 = \psi_2^2 \psi_3^2,$$

$$\Phi_{\text{int}} = \gamma_{PM} p_1^2 g_1 + \kappa_{PM} p_1^2 g_2 + \gamma_{PR} p_1^2 \varphi_1^2 + \gamma_{MR} \varphi_1^2 g_1^2 + \dots$$

Он содержит члены, характеризующие вклад каждого ПП, —  $\Phi_L$  ( $L = P, M, R$ ), а также смешанные инварианты, описывающие взаимодействие между ними, —



**Рис. 3.** Диаграмма фазовых состояний, описываемая термодинамическим потенциалом (1). Сплошные линии — линии фазовых переходов первого рода, штриховые — второго рода, пунктирные — границы потери устойчивости фазовых состояний.

$\Phi_{\text{int}}$ . ТП  $\Phi_P$  и  $\Phi_M$  записаны с точностью, позволяющей соответственно рассмотреть возникновение ПП  $p$  в результате ФП первого рода, близкого ко второму, и проанализировать решения типа  $\psi_2 \neq \psi_3$ .

Диаграмма фазовых состояний ТП (1) при различных соотношениях между коэффициентами  $\alpha_{1M}$  и  $\alpha_{1P}$  приведена на рис. 3. Для иллюстрации соответствия (на качественном уровне) между диаграммой  $\alpha_{1M}-\alpha_{1P}$  и экспериментальной  $x-T$ -диаграммой (рис. 1) на рис. 3 указаны ориентировочные значения концентрации  $x$ . При этом учитывалось, что  $\alpha_{1P}$  очень мало зависит от  $x$  для  $x \gtrsim 0.06$ , в то время как  $\alpha_{1M}$  и  $\alpha_{1R}$  от  $x$  зависят сильно (температуры появления ПП  $\psi$  и  $\varphi$  уменьшаются на 15–20°С при увеличении  $x$  на 1% [7,9]).

ФД получена при условии  $\alpha_{1M} \lesssim \alpha_{1R}$ ;  $\alpha_{1R} = a + b\alpha_{1M}$ ,  $a \gtrsim 0$ ,  $b \sim 1$ ,  $\alpha_{2P} \lesssim 0$ ,  $\alpha_{2M} > 0$ ,  $\alpha_{2R} > 0$ ,  $\gamma_{PM} < 0$ ,  $\gamma_{MR} < 0$ ,  $\gamma_{PR} > 0$ ,  $\kappa_{PM} < 0$ ,  $\beta_{2M} > 0$ ,  $|\gamma_{MR}| \ll (\alpha_{2M}, \alpha_{2R})$ . Такое соотношение между  $\alpha_{1R}$  и  $\alpha_{1M}$  означает, что при понижении температуры сначала конденсируется ПП  $\psi$ , а затем  $\varphi$ ; величины  $a$  и  $b$  характеризуют относительную „мягкость“ мод  $M_3$  и  $R_{25}$ . Из дальнейшего анализа видно, что приведенные выше условия вполне обоснованы и подходят для описания рассматриваемой системы.

В области  $\alpha_{1P} \gg 0$  ТП (1) описывает помимо симметричной кубической фазы  $U$  ( $\varphi = \psi = p = 0(\alpha_{1M} > 0)$ ) три дисимметричные параэлектрические ( $p_1 = 0$ ) фазы:

$$1) T_2: \varphi_1 = \psi_2 = 0, \psi_3^2 = -\alpha_{1M}/2\alpha_{2M}, \alpha_{1M}^{(0)} \leq \alpha_{1M} \leq 0;$$

$$2) T_1: \psi_2 = 0, \psi_3 \neq 0, \varphi_1^2 = \frac{b}{2\alpha_{2R}}(\alpha_{1M}^{(0)} - \alpha_{1M}), \\ \alpha_{1M}^{(1)} \leq \alpha_{1M} \leq \alpha_{1M}^{(0)};$$

$$3) S: \varphi_1 \neq 0, \psi_2 \neq 0, \psi_3 \neq 0, \alpha_{1M} \leq \alpha_{1M}^{(1)}, \\ 4\alpha_{2M}\beta_{2M} - \delta_M^2 > 0, \alpha_{1M}^{(0)} \cong -\frac{a}{b}\left(1 + \frac{\gamma_{MR}}{2b\alpha_{2M}}\right), \\ \alpha_{1M}^{(1)} = \frac{4\alpha_{2M}\alpha_{2R}\beta_{1M} - b\delta_M\gamma_{MR}\alpha_{1M}^{(0)}}{2\alpha_{2R}\delta_M}.$$

Необходимо отметить, что решения типа  $\psi_2 \neq \psi_3$ , характеризующие фазы  $S$ ,  $G$  и  $F$ , могут быть получены только при учете в ТП (1) инварианта восьмой степени  $g_2^2$ , поэтому в рамках модели, рассмотренной в [9], невозможно было корректно описать эти фазы.

Параэлектрические фазы устойчивы относительно появления поляризации в областях: для кубической  $U(000)$

$$\chi_U = \alpha_{1P} \geq 0,$$

для  $T_2(00\psi_3)$

$$\chi_{T_2} = \alpha_{1P} + \gamma_{MP}\psi_3^2 \geq 0, \quad (2)$$

для  $T_1(\varphi_1 0\psi_3)$

$$\chi_{T_1} = \alpha_{1P} + \gamma_{MP}\psi_3^2 + \gamma_{RP}\varphi_1^2 \geq 0, \quad (3)$$

для  $S(\varphi_1\psi_2\psi_3)$

$$\chi_S = \alpha_{1P} + \gamma_{MP}\psi_3^2 + \gamma_{RP}\varphi_1^2 \\ + \left(\kappa_{MR} - \frac{\gamma_{MP}\delta_M}{2\alpha_{2M}}\right)\psi_2^2\psi_3^2 \geq 0, \quad \psi_2 \ll \psi_3, \quad (4)$$

где  $\chi_i = \varepsilon_i^{-1}$  — величина, обратная диэлектрической проницаемости  $i$ -й фазы.

Переход из кубической в фазу  $F$  ( $p_1, \varphi_1 = 0, \psi_2, \psi_3$ ) — сложный ФП первого рода, при котором появление ПП  $p_1$  дестабилизирует систему относительно возникновения  $\psi_2, \psi_3$  ( $\psi_2 \neq \psi_3$ ). „Мягкость“ по ПП  $\psi$  в области  $\alpha_{1M} \sim 0$  приводит к росту скачка ПП при переходах  $U-F$ ,  $T_2-F$ . Однако при удалении от  $\alpha_{1M} = 0$  радикальность перехода  $T_2-F$  уменьшается.

Переход из фазы  $T_1$  в фазу  $G$  ( $p_1, \varphi_1, \psi_2, \psi_3$ ) — также сложный ФП первого рода, при котором помимо ПП  $p_1$  появляется ПП  $\psi_2$ . Сегнетоэлектрические фазы  $G$  и  $F$  граничат между собой по линии переходов второго рода, заданной соотношением

$$\alpha_{1M} - \alpha_{1M}^{(0)} = \frac{-\gamma_{PR}}{b} p^2,$$

где

$$p^2 = \frac{-h + \sqrt{h^2 - 24\alpha_{3P}\alpha_{2M}m}}{12\alpha_{3P}\alpha_{2M}}, \quad h = 4\alpha_{2P}\alpha_{2M} - \gamma_{PM}^2,$$

$$m = 2\alpha_{2M}\alpha_{1P} - \gamma_{PM}\alpha_{1M}.$$

Коэффициент  $\gamma_{PR}$  определяет относительное расположение межфазных границ  $T_2-T_1$  и  $F-G$  вблизи линии перехода в сегнетоэлектрическое состояние. Поскольку  $\gamma_{PR} > 0$ , трехфазная точка  $A$  находится левее трехфазной точки  $C$  (рис. 3). Такое же расположение точек

получается и при экстраполяции экспериментально установленной межфазной границы  $F-G$ . Отметим, что структура ФД в окрестности точки  $A$  (рис. 3) такова, что при охлаждении вдоль линии  $\alpha''_{1M} = \text{const}$ , где  $\alpha''_{1M} \lesssim \alpha''_{1M} \ll \alpha''_{1M}^{(C)}$  (т.е.  $x'' = \text{const}$ ,  $x_A \lesssim x'' \ll x_C$ ), будет наблюдаться последовательность фаз  $T_1 \rightarrow F$ , а при нагреве  $F \rightarrow G \rightarrow T_1$ . Причем фаза  $G$  возникает в области метастабильности фазы  $F$  (т.е. выше линии  $AC$ ) вследствие потери устойчивости последней относительно появления  $\varphi_1$ .

Из сравнения диаграммы  $\alpha_{1M} - \alpha_{1P}$  (рис. 3) и экспериментальной  $x-T$ -диаграммы (рис. 1) видно качественное сходство их основных элементов, таких как набор фазовых состояний и порядок расположения этих состояний на фазовой плоскости. Это дает основание полагать, что сделанный ранее выбор коэффициентов ТП (1) подходит для описания всей совокупности ФП, наблюдаемых в рассматриваемой области. Поэтому далее исследование аномалий диэлектрических свойств проведем, используя этот же ТП.

### 3. Особенности диэлектрических свойств

Как уже упоминалось, в области  $x \sim 0.04-0.06$  с увеличением  $x$  наблюдается сильный рост температуры сегнетоэлектрического ФП и уменьшение температурного гистерезиса  $\varepsilon(T)$ . Кроме того, на зависимости  $\varepsilon(T)$  в интервале  $400-500^\circ\text{C}$ , т.е. выше перехода в полярную фазу, хорошо видны два излома, обусловленные ротационными ФП. Необходимо отметить, что аналогичная аномалия, наблюдаемая в кристаллах с  $x \approx 0.1$  при  $T \approx 485^\circ\text{C}$ , выражена гораздо слабее (рис. 2).

Сначала рассмотрим изменение диэлектрических свойств, вызванное переходами между параэлектрическими фазами. Согласно (2)-(4), при ФП из параэлектрической фазы  $i$  в параэлектрическую фазу  $j$ , индуцируемую ПП  $\sigma$ , выполняется соотношение

$$\chi_j = \chi_i + d\sigma^2, \quad \text{где } \chi_n^{-1} = \varepsilon_n, \quad (5)$$

из которого следует, что отличие  $\chi_j$  от  $\chi_i$  будет тем заметнее, чем меньше  $\chi_i$ . Поэтому вблизи перехода в полярную фазу аномалии диэлектрических свойств, обусловленные ФП между параэлектрическими фазами, проявляются гораздо сильнее, чем наблюдаемые вдали от этого перехода. Это хорошо видно при сравнении аномалий  $\varepsilon(T)$ , сопровождающих ФП  $T_2-T_1$ ,  $T_1-S$  ( $x \sim 0.04-0.06$ ) и  $U-T_2$  ( $x \sim 0.1$ ;  $T \approx 485^\circ\text{C}$ ) (рис. 2). В интервале  $400-500^\circ\text{C}$  при понижении температуры первый излом на зависимости  $\varepsilon(T)$  (рис. 2) обусловлен ФП  $T_2-T_1$ , а второй — фазовым переходом  $T_1-S$ . Переход  $T_2-T_1$  является либо ФП второго рода, либо переходом первого рода, очень близким к ФП второго рода [3,12]. Переход  $T_1-S$  является ФП первого рода, при котором ПП  $\psi_2$  возникает скачком, но при этом

$\psi_2 \ll \psi_1$  [3]. Поскольку появление  $\varphi_1$  при ФП  $T_2-T_1$  приводит к уменьшению наклона  $\varepsilon(T)$ , то, согласно (5),  $\gamma_{PR} > 0$ . В свою очередь возникновение  $\psi_2$  при переходе  $T_1-S$  сопровождается увеличением наклона  $\varepsilon(T)$ ; из этого следует, что  $\kappa_{PR} < 0$ . Условие  $\gamma_{PR} > 0$  означает, что наличие ПП  $\varphi_1$  препятствует появлению  $p_1$ , вследствие чего температура перехода между фазами  $T_1-G$  с ростом  $\varphi$  (при уменьшении  $x$ ) понижается. Аналогично, поскольку  $\kappa_{PR} < 0$ , наклон межфазной границы  $S-G$  относительно границы  $T_1-S$  должен был бы уменьшиться, однако в действительности он увеличивается [7]. Это означает, что уменьшение температуры перехода  $S-G$  вызвано тем, что линия  $\alpha_{1P}(T, x) = 0$  при убывании  $x$  резко смещается вниз по температуре.

Теперь рассмотрим изменение диэлектрических свойств при переходах в полярную фазу. Наблюдаемое значительное понижение температуры сегнетоэлектрического ФП при уменьшении  $x$  ( $x < 0.06$ ) может быть обусловлено следующими причинами: ослаблением взаимодействия, ответственного за возникновение полярности, что приводит к росту  $\alpha_{1P}$ , и появлением в полярной фазе ПП  $\varphi$ . Вторая причина становится существенной, если предположить, что линия появления  $\varphi$  в полярной фазе расположена так, что трехфазная точка  $A$  находится немного левее точки  $B$ , т.е.  $x_A \sim 0.06$  (рис. 3). Это означает, что обе причины начинают действовать совместно, заметно усиливая эффект. В этом случае при охлаждении вдоль линии  $x \gtrsim x_A$  будет наблюдаться последовательность фаз  $S \rightarrow F$ , а при нагреве — последовательность  $F \rightarrow G \rightarrow S$ , причем переход  $F \rightarrow G$  будет иметь место в области метастабильности этих фаз и сопровождаться уменьшением  $\varepsilon$ . На зависимости  $\varepsilon(T)$  для  $x \sim 0.06$  (рис. 2) при нагреве (немного ниже точки перехода из полярной фазы) заметна аномалия, которая может быть объяснена как следствие ФП из  $F$  в  $G$ -фазу. Однако если экстраполировать установленную экспериментально межфазную границу  $F-G$ , то точка  $A$  должна находиться на границе фазы  $T_1$  вблизи  $x \sim 0.07$ .

Уменьшение температурного гистерезиса с ростом  $x$  от 0.04 до 0.06 (при том, что величины максимумов  $\varepsilon(T)$  в этом интервале почти одинаковы) обусловлено снижением потенциального барьера, разделяющего фазы, а также уменьшением области сосуществования фаз. Последнее вызвано тем, что наклон межфазной границы  $S-G$  с ростом  $x$  убывает и выходит при  $x > 0.06$  на плато, где величина сечения области сосуществования фаз  $S$  и  $G$  траекторией  $x = \text{const}$ , ортогональной линии переходов, становится минимальной.

В области  $x \sim 0.06-0.15$  температура сегнетоэлектрического ФП меняется незначительно. Для  $x \sim 0.1$  температурный гистерезис сильно уменьшается по сравнению с  $x \sim 0.06$ , а значение  $\varepsilon$  в максимуме заметно возрастает, по форме пик  $\varepsilon(T)$  больше соответствует фазовому переходу второго рода (рис. 2). Это дает основание полагать, что при  $x \sim 0.1$  имеет место ФП первого рода, близкий к ФП второго рода (температура Кюри-Вейса смещена относительно температуры

$T_m$  максимума  $\varepsilon(T)$  на  $\sim 20^\circ\text{C}$ ). Кроме того, на зависимости  $\varepsilon(T)$  для  $x \sim 0.1$  заметен небольшой по величине и слабо выраженный излом при  $T \sim 485^\circ\text{C}$ , который, как уже упоминалось, связан с ротационным ФП из кубической ( $U$ ) в фазу  $T_2$  (рис. 2). Вид излома и его малая величина подтверждают сделанное ранее предположение о характере и относительной слабости взаимодействия между параметрами порядка  $p$  и  $\psi$ . Что касается возможности существования в окрестности  $x \sim 0.1$  критической точки, в которой линия переходов первого рода превращается в линию переходов второго рода, подобной наблюдаемой в ЦТС [4,5,13], то необходимо иметь в виду следующее. Если предположить, что на линии переходов в полярную фазу имеется такая точка, то таких точек должно быть две, так как они ограничивают линию ФП второго рода в полярную фазу, а вблизи этой линии должна быть фаза  $p_1, \varphi_1 = \psi_2 = 0, \psi_3$ , а не  $p_1, \varphi_1 = 0, \psi_2, \psi_3$  (рис. 3). Однако до сих пор такой фазы в этой области не обнаружено.

Для  $x \sim 0.15$  пик  $\varepsilon(T)$  немного уменьшается, а температурный гистерезис слабо возрастает (рис. 2). Это означает, что при  $x \sim 0.15$  имеет место ФП первого рода, но уже не столь близкий к ФП второго рода (температура Кюри–Вейса смещена относительно  $T_m$  на  $\sim 40^\circ\text{C}$ ). Таким образом, полученные экспериментальные данные согласуются с выводами теории о том, что наименее радикальный переход в полярную фазу будет иметь место при  $\alpha_{1M}^{(0)} \lesssim \alpha_{1M} < 0$ . По нашим оценкам  $\alpha_{1M}^{(0)}$  соответствует  $x \sim 0.08–0.09$ .

#### 4. Влияние внешних воздействий на фазовые состояния

С учетом установленной картины фазовых состояний можно представить, как она изменится вследствие различных внешних воздействий. Так, влияние гидростатического давления на фазовые состояния проявляется в том, что оно стимулирует ротационные ФП, повышая их температуру, и подавляет сегнетоэлектрические [14]. Вследствие этого температуры переходов между параэлектрическими фазами  $U-T_2, T_2-T_1, T_1-S$  растут. Напротив, температуры переходов в сегнетоэлектрическое состояние понижаются, также уменьшается и величина скачка ПП  $p$ , т.е. переход становится менее радикальным. Последнее обстоятельство может привести к превращению части линии переходов первого рода в сегнетоэлектрическое состояние в линию переходов второго рода, ограниченную критическими точками, и к появлению между фазами  $T_2$  и  $F$  промежуточной фазы с ПП  $p_1, \varphi_1 = \psi_2 = 0, \psi_3$ . Изменение фазовых состояний сопровождается изменением физических характеристик. По-видимому, с этим связана сильная зависимость свойств ниобатных сегнетокерамик от термодинамической предыстории образцов (поскольку в керамических образцах всегда присутствуют остаточные

напряжения, содержащие помимо прочих значительную гидростатическую составляющую [15]).

Актуальным является также вопрос об изменении картины фазовых состояний под действием внешних электрических полей. Так, наличие поля ( $E_1 00$ ) приведет к тому, что фаза  $U$  трансформируется в фазу  $p_1, \varphi_1 = \psi_2 = \psi_3 = 0$  ( $U'_E$ ); фаза  $T_2$  — в  $p_1, \varphi_1 = \psi_2 = 0, \psi_3(T'_{2E})$ ; фаза  $T_1$  — либо в  $p_1, \varphi_1 = \psi_2 = 0, \psi_3(T'_{1E})$ , либо в  $p_1, \varphi_1 = 0, \psi_2 = 0, \psi_3(T''_{1E})$ ; фаза  $S$  — в  $p_1, \varphi_1, \psi_2, \psi_3(S'_E)$ ; в фазах  $F$  и  $G$  изменится только величина  $p$ . Фаза  $S'_E$  изоструктурна фазе  $G$ . Фазы  $T'_{1E}$  и  $T''_{1E}$  при  $E_1 \rightarrow 0$  превращаются в домены фазы  $T_1$ :  $\varphi_0\psi_3$  и  $0\varphi\psi_3$ . Для решения вопроса о том, какой из этих доменов более стабилен в случае  $E_1 \neq 0$ , необходимо провести дополнительное исследование. В дальнейшем  $T'_{1E}$  будет обозначать более стабильное фазовое состояние, возникающее из фазы  $T_1$  при появлении поля  $E_1$ . Учитывая характер взаимодействия поляризации с ротационными ПП, установленный ранее, можно показать, что с ростом поля температуры ФП  $U'_E-T'_{2E}, T'_{1E}-S'_E, S'_E-G, T'_{1E}-F, T'_{1E}-G, T'_{2E}-F, U'_E-F$  растут, а  $T'_{2E}-T'_{1E}, F-G$  понижаются. При этом температуры переходов в фазы  $F$  и  $G$  увеличиваются по сравнению с остальными в большей степени. Это означает, что области существования фаз  $U'_E$  и  $T'_{1E}$  уменьшаются, в то время как области существования фаз  $T'_{2E}, T'_{1E}$  и особенно  $F$  и  $G$  увеличиваются. При достаточно больших полях фаза  $T'_{1E}$  исчезает вследствие „выдавливания“ ее фазами  $T'_{2E}, S'_E$  и  $F$ , также исчезает граница между фазами  $S'_E$  и  $G$ , а у фаз  $T'_{2E}$  и  $G$  появляется общая граница. Такой подход, в частности, позволяет представить процессы происходящие в пьезокерамике NKN, подвергающейся воздействию сильных электрических полей как при ее поляризации, так и во время эксплуатации.

Рассмотренные примеры являются частью общей проблемы, а именно выяснения характера влияния на формирование фазовых состояний внешних воздействий, которым подвергались в процессе получения и обработки материалы, имеющие несколько структурных неустойчивостей. Данная проблема особенно актуальна в связи с наблюдаемой в таких веществах сильной зависимостью физических свойств от условий получения образцов [10]. Эта зависимость во многом обусловлена тем, что неустойчивости, индуцирующие различные ПП, по-разному реагируют на внешние воздействия. При определенных условиях последнее обстоятельство может сильно изменить и области существования фазовых состояний, и сами фазовые состояния, а следовательно, и всю совокупность физических свойств соединения. Примеры, рассмотренные выше, подтверждают, что такая возможность действительно существует.

Таким образом, на основе анализа полученных экспериментально зависимостей диэлектрической проницаемости монокристаллов NKN от температуры удалось выяснить характер взаимодействия ротационных ПП с поляризацией. С учетом этого разработана термодинамическая модель, позволяющая адекватно описать

не только набор фазовых состояний, их расположение на фазовой плоскости, совокупность структурных превращений, но и обусловленные этими превращениями изменения диэлектрических свойств. Кроме того, используя вышеупомянутую модель, можно детально проследить, как изменяется картина фазовых состояний в NKN вследствие различных внешних воздействий, в частности под влиянием гидростатического давления и электрического поля.

## Список литературы

- [1] H. Megaw. *Ferroelectrics* **7**, 1–2, 87 (1974).
- [2] L.E. Cross, V.J. Nicholson. *Phil. Mag.* **46**, 376, 453 (1955).
- [3] R. Ishida, G. Honjo. *J. Phys. Jap.* **34**, 11, 1279 (1973).
- [4] К.С. Александров, А.Т. Анистратов, Б.В. Безносиков, Н.В. Федосеева. Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений АВХ<sub>3</sub>. Наука, Новосибирск (1981). 264 с.
- [5] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, А.И. Соколов, Н.К. Юшин. Физика сегнетоэлектрических явлений. Наука, Л. (1985). 396 с.
- [6] О.В. Ковалев. Неприводимые представления пространственных групп. Изд-во АН УССР, Киев. (1961). 367 с.
- [7] M. Ahtee, A.M. Glazer. *Acta Cryst. A* **32**, 3, 434 (1976).
- [8] M. Ahtee, A.W. Hewat. *Acta Cryst. A* **34**, 2, 309 (1978).
- [9] C.N.W. Darlington. *Phil. Mag.* **31**, 5, 1159 (1975).
- [10] И.П. Раевский, М.П. Ивлиев, Л.А. Резниченко, М.Н. Палатников, Л.Е. Балюнис, М.А. Малицкая. *ЖТФ* **72**, 6, 120 (2002).
- [11] И.П. Раевский, Л.А. Резниченко, М.П. Ивлиев, В.Г. Смотраков, В.В. Еремкин, М.А. Малицкая, Л.А. Шилкина, С.И. Шевцова, А.В. Бородин. *Кристаллография* **43**, 3, 518 (2003).
- [12] C.N.W. Darlington, K.S. Knigh. *Acta Cryst. B* **55**, 1, 24 (1999).
- [13] В.В. Еремкин, В.Г. Смотраков, Е.Г. Фесенко. *ФТТ* **31**, 6, 156 (1989).
- [14] T. Hidaka. *Phys. Rev. B* **17**, 11, 4363 (1978).
- [15] И.П. Раевский, Л.А. Резниченко, А.Н. Калитванский. *ЖТФ* **50**, 9, 1983 (1980).