

14,06,11

## Формирование фазовых состояний $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ : описание на основе многоминимумных моделей

© М.П. Ивлиев, С.И. Раевская, В.В. Титов, И.П. Раевский

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: ivlievmp@rambler.ru

Поступила в Редакцию 14 июля 2022 г.

В окончательной редакции 14 июля 2022 г.

Принята к публикации 17 июля 2022 г.

В кристалле  $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  наблюдаются два сегнетоэлектрических фазовых перехода (ФП). Первый — между кубической и тетрагональной, второй — между тетрагональной и моноклинной фазами. Для описания ФП и возникающих фаз предложена статистическая модель, в основе которой — композиция двух многоминимумных моделей: 6-минимумной для катиона Pb и 8-минимумной для катиона Nb. Путем подбора параметров модели удалось воспроизвести все характерные особенности термодинамического поведения кристалла. Наибольший интерес представляет формирование сегнетоэлектрической, сложноупорядоченной моноклинной фазы симметрии Cm. Показано, что упомянутая моноклинная фаза возникает вследствие того, что ФП первого рода в ромбоэдрическую сегнетоэлектрическую фазу происходит в присутствии „внешнего поля“ тетрагональной симметрии. Проведена оценка вклада подсистем катионов Pb и Nb в особенности диэлектрических и структурных свойств кристалла.

**Ключевые слова:** сегнетоэлектрики-релаксоры, фазовые переходы, многоминимумные модели, сегнетоэлектрическая моноклинная фаза.

DOI: 10.21883/FTT.2022.12.53664.437

### 1. Введение

Феррониобат свинца  $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  (PFN) представляет собой тройной перовскит — мультиферроик, обладающий одновременно сегнетоэлектрическими и магнитными свойствами [1,2], а его твердые растворы являются перспективной основой для диэлектрических, пьезоэлектрических, пирозэлектрических и магнитоэлектрических материалов [3–9]. Свойства тройных перовскитов  $\text{PbB}'_{0.5}\text{B}''_{0.5}\text{O}_3$ , ( $B'$  — In, Sc, Yb;  $B''$  — Nb, Ta), к которым относится PFN, очень сильно зависят от степени упорядочения катионов  $B'$  и  $B''$ . При высокой степени упорядочения  $\text{PbB}'_{0.5}\text{B}''_{0.5}\text{O}_3$  имеют неразмытый сегнетоили антисегнетоэлектрический фазовый переход (ФП), тогда как при сильном разупорядочении наблюдаются релаксорные свойства: сильно размытый максимум диэлектрической восприимчивости  $\chi$ , температура  $T_{\max}$  которого увеличивается с ростом частоты измерительного поля  $f$  [10–14]. На рентгенограммах PFN сверхструктурные отражения, свидетельствующие о наличии дальнего порядка в распределении ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Nb}^{5+}$  по узлам кристаллической решетки, отсутствуют [15,16]. Вследствие этого PFN в большинстве работ считается сегнетоэлектриком-релаксором [1,4,6,8,17]. Однако размытие максимума  $\chi(T)$  в керамике PFN с низкой проводимостью очень мало, а зависимость  $T_{\max}(f)$  практически отсутствует. Кроме того, в отличие от классических сегнетоэлектриков-релаксоров, в PFN наблюдаются два макроскопических структурных ФП: первый — между фазами параэлектрической кубической (фаза C, Pm3m,

$\text{O}_h^1$ ) и сегнетоэлектрической тетрагональной (фаза T, P4mm,  $C_{4v}^1$ ) при  $T \approx 376$  K, и второй — между сегнетоэлектрическими фазами тетрагональной и моноклинной (фаза M, Cm,  $C_s^3$ ) при  $T \approx 356$  K [15,16]. Эти данные, а также результаты исследования диэлектрических свойств монокристаллов PFN [18] позволяют считать, что PFN является не релаксором, а обычным сегнетоэлектриком, а часто наблюдаемые релаксороподобные диэлектрические свойства обусловлены влиянием дефектов или примесей.

Среди фаз, реализующихся в PFN, наибольший интерес вызывает появление моноклинной фазы симметрии Cm ( $p_1 > p_2 = p_3$ ), где  $p_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) — компоненты вектора поляризации. Такая фаза встречается довольно редко, в плане теоретического исследования она достаточно сложна, поэтому до определенного момента внимания ей уделялось совсем немного. Однако после обнаружения этой фазы в непосредственной близости от морфотропной межфазной границы ( $\sim 48\%$ ) в системе ЦТС ( $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ) между ромбоэдрической (R) и тетрагональной (T) сегнетоэлектрическими (СЭ) фазами [19] интерес к ней резко возрос.

В работе [20] на основе феноменологической теории, использующей разложение термодинамического потенциала (ТП) в ряд по степеням малого параметра порядка (ПП), было показано, что в окрестности N-фазной мультикритической точки эта фаза неустойчива, она „накрыта“ устойчивыми фазами: либо T и R, либо ромбической. В [21,22], также на основе феноменологической теории, существенным образом усложненной посредством учета

членов более высоких степеней в разложении ТП и ограничений на коэффициенты разложения, были получены диаграммы  $T - x$ , в которых эта фаза устойчива. Однако такие усложнения привели к тому, что дать какую-либо внятную физическую интерпретацию того, как и за счет чего могут реализоваться такие диаграммы, практически невозможно. Т.о., вопрос о том, как формируется такая моноклинная фаза, остается открытым. Цель данной работы — разработка модели, способной в рамках единого подхода исследовать и описать формирование всей совокупности фазовых состояний (ФС), наблюдаемых в PFN, а также выявить факторы, ответственные за появление этой сложным образом упорядоченной СЭ-фазы. Помимо прочего, это даст возможность выяснить, как образуется структурная основа, на которой в дальнейшем реализуются магнитные свойства.

В PFN катионы, которые могут отвечать за появление СЭ-состояния (т.е. сегнетоактивные катионы) — это  $Pb^{2+}$  и  $Nb^{5+}$  (под сегнетоактивными подразумеваются катионы, способные, при соответствующих условиях, создавать ацентричные анионные блоки (октаэдры, кубооктаэдры) посредством формирования несимметричных катион-анионных связей внутри анионного полиэдра). Важнейшая роль катиона Pb в формировании СЭ-ФС, особенно фазы Т, подтверждается тем, что замещение Pb на Ca или Ba приводит к существенному понижению температуры ФП между фазами С и Т [23]. При этом степень понижения температуры ФП с ростом их концентрации (по крайней мере, при малых концентрациях) практически одинакова и для Ca, и для Ba. Это означает, что понижение температуры ФП не связано с изменением размеров частиц, а обусловлено заменой сегнетоактивного катиона Pb на сегнетонейтральные в этом соединении катионы Ca и Ba. В свою очередь, активность катиона Nb проявляется в том, что он способствует появлению СЭ-состояний, поэтому температуры ФП в PFN выше, чем в изоструктурном, близком по кристаллохимическим параметрам соединении  $PbFe_{0.5}Ta_{0.5}O_3$  (PFT), в котором фазовые переходы С–Т и Т–М наблюдаются при 240–270 и 200–220 К соответственно [24]. Кроме того, в системе  $(1-x)PFN-xPbTiO_3$  замена катиона  $(Fe/Nb)^{4+}$  на катион  $Ti^{4+}$  в области малых  $x$  сопровождается относительно небольшим ростом температуры ФП С–Т и резким понижением температуры ФП Т–М [18,25]. Это свидетельствует о том, что именно катионы Nb играют важную роль в формировании фазы М.

По данным структурных исследований PFN [16], катионы Fe и Nb расположены в узлах В перовскита  $ABX_3$  неупорядоченно, а кубическая фаза характеризуется заметным беспорядком в расположении катиона Pb внутри кубооктаэдрической полости. Отмечается, что потенциальный рельеф для Pb внутри полости достаточно сложный. Согласно [16], наиболее вероятным представляется вариант с шестью минимумами, однако другие варианты — с восемью и двенадцатью минимумами — по мнению авторов, исключать нельзя.

Определенную информацию о специфике структуры соединения PFN можно получить, оценив параметры решетки и длины катион-анионных связей. В [26] было показано, что в соединениях  $AB_{0.5}B'_{0.5}O_3$  со структурой перовскита постоянная кубической решетки определяется следующим образом:

$$a = 2 \frac{n_A \frac{L_A}{\sqrt{2}} + \frac{1}{2} n_B L_B + \frac{1}{2} n_{B'} L_{B'}}{n_A + \frac{1}{2} n_B + \frac{1}{2} n_{B'}}$$

где  $L_A$ ,  $L_B$ ,  $L_{B'}$  — равновесные (ненапряженные) расстояния А–О, В–О, В'–О соответственно,  $n_A$ ,  $n_B$ ,  $n_{B'}$  — валентности катионов А, В, В'. Согласно [27],  $L_{PbO} = 2.83 \text{ \AA}$ ,  $L_{FeO} = 2 \text{ \AA}$ ,  $L_{NbO} = 2.01 \text{ \AA}$ ,  $n_{Pb} = 2$ ,  $n_{Fe} = 3$ ,  $n_{Nb} = 5$ . В этом случае  $a = 4 \text{ \AA}$  (в эксперименте [16] —  $4.01 \text{ \AA}$ ). Отсюда видно, что связи Pb–О, Fe–О, Nb–О в кристалле практически не деформированы. Необходимо отметить, что данное обстоятельство играет важную роль в том, что, несмотря на различие зарядов, катионы Fe и Nb разупорядочены [28,29]. Наличие беспорядка в расположении катионов Fe и Nb, отсутствие деформации связей Fe–О, Nb–О и то, что длины этих связей совпадают, дают возможность рассматривать катион В как некий усредненный (Fe/Nb)-катион. Фактор толерантности  $t$  PFN можно определить следующим образом:

$$t = \frac{L_{PbO}}{0.5\sqrt{2}(L_{FeO} + L_{NbO})} = 0.98 \approx 1.$$

При  $t \gtrsim 1$  связи А–О сжаты, а связи В–О — растянуты, при  $t \lesssim 1$  связи А–О растянуты, а связи В–О — сжаты. Растяжение связей В–О может способствовать появлению СЭ-состояний, а их сжатие — появлению либо ротационного, либо (реже) антисегнетоэлектрического упорядочения. В случае  $t \approx 1$ , при наличии соответствующих сегнетоактивных катионов, могут образовываться сложным образом упорядоченные СЭ-состояния, возникающие вследствие конкуренции упорядочений подсистем катионов, расположенных в узлах А и В.

Как было показано в [30,31], СЭ-переходы и в  $PbTiO_3$ , и в  $KNbO_3$  в основном являются ФП типа „порядок–беспорядок“ и обусловлены перераспределением катионов Pb и Nb по шести и восьми кристаллографически эквивалентным позициям (КЭП) соответственно. При этом и для  $PbTiO_3$ , и для  $KNbO_3$  фактор  $t \approx 1$  ( $L_{TiO} = 1.97 \text{ \AA}$ ,  $L_{KO} = 2.85 \text{ \AA}$  [27]) такой же, как для PFN. Соответственно, обстановка, т.е. расположение ближайших частиц и расстояния между ними, для катионов Pb в кубооктаэдрической полости и Nb в анионном октаэдре PFN близка к обстановке для катионов Pb и Nb в  $PbTiO_3$  и  $KNbO_3$ . Это дает основания предполагать, что и в PFN потенциальный рельеф для катиона Pb может иметь шесть КЭП, а для катиона Nb — восемь КЭП. Подобный выбор композиции многомимимумных

моделей, помимо прочего, обусловлен тем, что основная упорядоченная СЭ-фаза, описываемая 6-минимумной моделью — это фаза Т, основная упорядоченная СЭ-фаза, описываемая 8-минимумной моделью — фаза R, а рассматриваемую фазу М можно получить суперпозицией фаз Т и R.

Т.о., модель для исследования статистико-термодинамических свойств PFN можно представить в следующем виде. Катионы Pb, расположенные в кубооктаэдрической полости, имеют шесть КЭП, а катионы (Fe/Nb), находящиеся в октаэдрах, имеют восемь КЭП. Взаимодействие между подсистемами описывается выражением, билинейным по параметрам порядка, характеризующим поляризацию каждой из подсистем. ФП типа „порядок–беспорядок“ связываются с перераспределением соответствующих частиц по шести и восьми КЭП. Подобный подход, использующий композицию двух 8-минимумных моделей для описания ФП в криолите  $K_3WO_3F_3$ , был использован в [32].

Сценарий формирования фазовых состояний в PFN на основе предложенной модели представляется следующим. Если „выключить“ взаимодействие между подсистемами с шестью и восемью КЭП, то при понижении температуры сначала в подсистеме с шестью КЭП должен произойти ФП первого рода из кубической в тетрагональную СЭ-фазу, а затем в подсистеме с восемью КЭП также должен произойти ФП первого рода из кубической в ромбоэдрическую СЭ-фазу. „Включение“ взаимодействия приводит к тому, что при ФП в фазу Т наряду с ПП, характеризующим поляризацию в подсистеме шести КЭП, появляется ПП, характеризующий поляризацию в подсистеме восьми КЭП, и переход в ромбоэдрическую фазу превращается в ФП „во внешнем поле“ тетрагональной симметрии, поэтому ромбоэдрическая фаза становится моноклинной. Выполнение этих условий является основой для выбора параметров модели.

Анализ статистических свойств модели проводится в рамках приближения среднего поля. Как отмечалось в [33], такой подход удобно применять к системам с малоизученным взаимодействием, проверяя при этом качественные представления о природе ФП.

## 2. Описание модели

В качестве объекта исследования рассматриваем кристалл перовскита с общей структурной формулой  $ABX_3$  с кубической решеткой симметрии  $Pm\bar{3}m$ , содержащий две подсистемы катионов — Pb и (Fe/Nb). Подсистема катионов Pb имеет шесть КЭП, немного смещенных в направлениях типа [001] от центра кубооктаэдрической полости (6-мин. модель) (рис. 1, а), а подсистема катионов (Fe/Nb) в октаэдрах имеет восемь КЭП, смещенных в направлениях типа [111] (8-мин. модель) (рис. 1, б) от центра октаэдра. В симметричной, кубической фазе все шесть и восемь КЭП заполнены соответствующими

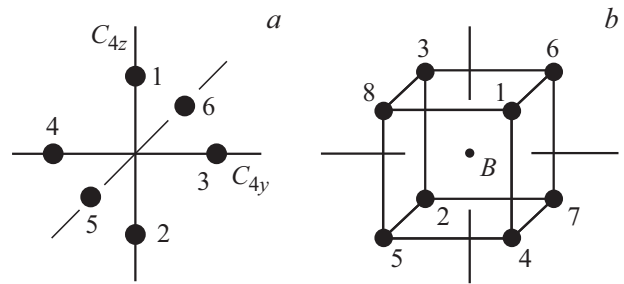


Рис. 1. Расположение и нумерация КЭП внутри анионных: а) кубооктаэдра; б) октаэдра.

частицами одинаково, а ФП связывается с нарушением равномерности в их заполнении, что сопровождается изменением симметрии решетки.

Неравновесный термодинамический потенциал (ТП) для PFN в приближении Горского–Брэгга–Вильямса [34,35] в расчете на одну формульную единицу можно представить в виде

$$F_0 = F_6 + F_8 + H_{\text{int}}, \quad (1)$$

где  $F_6$  — ТП 6-мин. модели, описывающий упорядочения в подсистеме катионов Pb,

$$F_6 = \frac{1}{6} \left[ A_6 \left( \sum_{i=1}^3 \varepsilon_i^2 \right) + B_6 (6\gamma_1^2 + 2\gamma_2^2) \right] + T \sum_{k=1}^6 n_k \ln n_k, \quad (2)$$

$$n_{1,2} = \frac{1}{6} (1 + 2\gamma_1 \pm \varepsilon_1),$$

$$n_{3,4} = \frac{1}{6} (1 - \gamma_1 + \gamma_2 \pm \varepsilon_2),$$

$$n_{5,6} = \frac{1}{6} (1 - \gamma_1 - \gamma_2 \pm \varepsilon_3),$$

$F_8$  — ТП 8-мин. модели, описывающий упорядочения в подсистеме катионов (Fe/Nb)

$$F_8 = \frac{1}{8} \left[ A_8 \left( \sum_{i=1}^3 \varphi_i^2 \right) + D_8 \left( \sum_{i=1}^3 e_i^2 \right) + G_8 \xi^2 \right] + T \sum_{i=1}^8 p_i \ln p_i, \quad (3)$$

$$p_{1,2} = \frac{1}{8} [1 + e_1 + e_2 + e_3 \pm (\xi + \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3)],$$

$$p_{3,4} = \frac{1}{8} [1 + e_1 - e_2 - e_3 \pm (\xi + \varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3)],$$

$$p_{5,6} = \frac{1}{8} [1 - e_1 + e_2 - e_3 \pm (\xi - \varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3)],$$

$$p_{7,8} = \frac{1}{8} [1 - e_1 - e_2 + e_3 \pm (\xi - \varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3)],$$

$$H_{\text{int}} = h \left( \sum_{j=1}^3 \varepsilon_j \varphi_j \right),$$

где  $A_6, A_8, B_6, D_8, G_8$  — функции от констант, характеризующих парные взаимодействия, как прямые,

так и косвенные, через подсистему анионов, между однотипными, а  $h$  — между разнотипными частицами (все они, фактически, являются феноменологическими параметрами теории);  $n, p$  — функции, характеризующие вероятности заполнения КЭП; знак „+“ относится к нечетным номерам, а знак „-“ — к четным; переменные  $\varepsilon, \gamma, \varphi, e, \xi$  выполняют роль параметров порядка (ПП),  $\varepsilon$  и  $\varphi$  преобразуются по неприводимому представлению  $T_{1u}$  так же, как вектор поляризации, и характеризуют поляризацию в кубооктаэдрах и октаэдрах соответственно,  $\gamma \in E_g$  и преобразуется как тензор одноосных деформаций,  $e \in T_{2g}$  и преобразуется как тензор сдвиговых деформаций,  $\xi \in A_{2u}$  и преобразуется как тензор третьего ранга вида  $x_{yz}$ . Параметры порядка  $\varepsilon$  и  $\varphi$  фактически определяют поляризацию, а ПП  $\gamma$  и  $e$  — одноосные и сдвиговые деформации кристалла. Равновесные значения этих ПП можно найти, решив систему уравнений состояния

$$\frac{\partial F}{\partial \varepsilon_i} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial \gamma_i} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial \xi_i} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial e_i} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial \varphi_k} = 0 \quad (4)$$

и выбрав то решение, которому соответствует абсолютный минимум  $F_0$ , при заданных значениях  $A_6, A_8, B_6, D_8, G_8, h, T$ .

Подбором соотношений между параметрами модели получено относительно реалистичное описание совокупности фазовых превращений в кристаллах PFN. При  $A_8 = 3.6A_6, D_8 = 0.335A_8 = 1.206A_6, G_8 = 0, B_6 = 0.15A_6, h = 0.07A_6$ , последовательность фаз и ФП выглядят следующим образом. Кубическая фаза  $Rm\bar{3}m$  ( $|\varepsilon| = |\varphi| = |\gamma| = |e| = \xi = 0$ ) теряет устойчивость относительно появления ПП  $\varepsilon_1, \varphi_1$ , при  $A_6/T = -0.925$ .

Условие  $G_8 = 0$  означает, что взаимодействие, характеризующее ПП  $\xi$ , мало по сравнению с другими. Условия  $B_6 \lesssim 0, D_8 \lesssim 0$  означают наличие небольшой „мягкости“ по ПП  $\gamma$  и  $e$ , сопряженным по симметрии тензорам одноосных и сдвиговых деформаций.

Тетрагональная фаза  $R4mm$ , характеризующаяся набором ПП  $\varepsilon_1, \varphi_1, \gamma_1$ , становится устойчивой при  $A_6/T = -0.905$ . Температура ФП между кубической и тетрагональной фазами С и Т определяется равенством их термодинамических потенциалов. Согласно расчетным данным, это имеет место при  $A_6/T = -0.91$ , а в эксперименте такой ФП наблюдается при 376 К. Сопоставив эти данные, можно оценить величину  $A_6$ , она оказывается равна  $-342.2$  К. Фаза Т теряет устойчивость относительно появления  $\varepsilon_2 = \varepsilon_3, \varphi_2 = \varphi_3, e_2 = e_3, e_1, \xi$  при  $T = 353$  К ( $A_6/T = -0.969$ ). Моноклинная фаза  $Cm$  ( $\varepsilon_1, \varepsilon_2 = \varepsilon_3, \varphi_1, \varphi_2 = \varphi_3, \gamma_1, e_2 = e_3, e_1, \xi$ ) появляется при  $T = 359$  К ( $A_6/T = -0.955$ ), а ФП между тетрагональной и моноклинной фазами Т и М происходит при  $T = 357$  К ( $A_6/T = -0.958$ ).

### 3. Обсуждение результатов

Фаза С устойчива при  $T > 370$  К, фаза Т устойчива в области  $353 < T < 378$  К, а фаза М устойчива при

$T < 359$  К. Фазы С и Т имеют область сосуществования  $\sim 8^\circ$ , а фазы Т и М —  $\sim 6^\circ$ . ФП первого рода между фазами С и Т происходит при  $T_{tr} = 376$  К и сопровождается „скачками“ ПП  $\Delta\varepsilon_1 = 1.67, \Delta\varphi_1 = 0.43, \Delta\gamma_1 = 0.41$ . Для сравнения, максимальные значения ПП в сегнетоэлектрически полностью упорядоченной фазе Т —  $\varepsilon_{1\max} = 3, \varphi_{1\max} = 1, \gamma_{1\max} = 1$ . Отсюда следует, что  $\Delta\varepsilon_1 \approx 0.5\varepsilon_{1\max}, \Delta\varphi_1 \approx 0.4\varphi_{1\max}, \Delta\gamma_1 \approx 0.4\gamma_{1\max}$ . В тетрагональной фазе перераспределение катиона Рb по шести КЭП, а катиона (Fe/Nb) — по восьми КЭП приводят к возникновению поляризаций, в кубооктаэдре —  $p_{16} \approx (1/3)\varepsilon_1$  и в октаэдре —  $p_{18} \approx \varphi_1$ . Появление ПП  $\gamma_1$  сопровождается возникновением одноосных деформаций  $\eta_1$ , при этом  $\eta_1 = m\gamma_1$ , где  $\eta_1 = (2u_{11} - u_{22} - u_{33})/\sqrt{6}, u_{22} = u_{33}$  ( $u_{ii}$  — диагональные компоненты тензора однородных деформаций). В тетрагональной фазе PFN одноосные деформации очень малы,  $c/a = 1.01$  [16]. Это означает, что коэффициент  $m$  мал. Малая величина  $m$  может быть обусловлена тем, что октаэдрический каркас кристалла остается жестким относительно  $\eta_1$ , несмотря на наличие восьми КЭП для катионов (Fe/Nb). В основном это связано с отсутствием в конфигурационном пространстве 8-мин. модели ПП, преобразующихся по неприводимому представлению  $E_g$ . Поэтому перераспределение плотности катиона Рb по шести КЭП сопровождается лишь незначительными деформациями анионного кубооктаэдра и небольшими деформациями октаэдра. Соответственно, тетрагональные деформации в кристалле проявляются относительно слабо, причем в основном за счет деформаций октаэдров  $(Fe/Nb)_{0.5}O_6$ , составляющих каркас структуры кристалла.

Фаза М возникает вследствие потери устойчивости фазы Т относительно появления ПП  $\varphi_2 = \varphi_3$ , которые порождают целый набор ПП:  $\varepsilon_2 = \varepsilon_3 \propto \varphi_2 = \varphi_3, e_2 = e_3 \propto \varphi_1\varphi_3 = \varphi_1\varphi_2, e_1 \propto \varphi_2\varphi_3, \xi \propto \varphi_1\varphi_2\varphi_3$ . В свою очередь, появление параметров порядка  $e$  сопровождается возникновением однородных сдвиговых деформаций  $u_{12} = u_{13} \propto e_2, u_{23} \propto e_1$ . При этом „жесткость“ октаэдров относительно сдвиговых деформаций существенно снижается вследствие взаимодействия  $u_{ij}$  с „мягкой“ (т.к.  $D_8 < 0$ ) подсистемой, характеризующейся ПП  $e$ . Это обстоятельство приводит к тому, что появление ПП  $\varphi_2$  сопровождается заметными сдвиговыми деформациями октаэдрического каркаса кристалла.

Переход между фазами Т и М при  $T = 357$  К — также ФП первого рода, при котором ПП меняются следующим образом: значения ПП в фазе Т —  $\varepsilon_{1t} = 2.22, \varphi_{1t} = 0.56, \gamma_{1t} = 0.64$ , а значения ПП в фазе М —  $\varepsilon_{1m} = 2.26, \varepsilon_{2m} = 0.06, \varphi_{1m} = 0.7, \varphi_{2m} = 0.53, \gamma_{1m} = 0.65, e_{1m} = 0.34, e_{2m} = 0.42, \xi_m = 0.28$ . Гистерезис при переходе между фазами С и Т будет меньше  $8^\circ$ , а между фазами Т и М — меньше  $6^\circ$ . Согласно экспериментальным данным [18], температурный гистерезис при ФП С–Т составляет  $\sim 6-7^\circ$ .

В появившейся фазе М поляризация в кубооктаэдрах направлена вблизи оси  $C_4$  ( $\varepsilon_{1m} \gg \varepsilon_{2m} = \varepsilon_{3m}$ ),

а в октаэдрах — ближе к оси  $C_3$  ( $\varphi_{1m} > \varphi_{2m} = \varphi_{3m}$ , но разность  $\varphi_{1m} - \varphi_{2m}$  невелика). Сдвиговые деформации октаэдров  $u_{12} = u_{13} \propto e_2$ ,  $u_{23} \propto e_1$  также незначительно отличаются друг от друга. При понижении температуры значения ПП меняются следующим образом. При  $T = 271$  К —  $\varepsilon_{1m} = 2.85$ ,  $\varepsilon_{2m} = 0.02$ ,  $\varphi_{1m} = 0.96$ ,  $\varphi_{2m} = 0.93$ ,  $\gamma_{1m} = 0.925$ ,  $e_{1m} = 0.88$ ,  $e_{2m} = 0.9$ ,  $\xi_m = 0.85$ . Отсюда видно, что в кубооктаэдрах поляризация стала еще ближе к оси  $C_4$ , а в октаэдрах — заметно приблизилась к оси  $C_3$  (т.е. к направлению типа [111], т.к.  $\varphi_{1m} \approx \varphi_{2m} = \varphi_{3m}$ ). Компоненты сдвиговых деформаций октаэдров также почти сравнялись, поскольку  $e_{2m} = e_{3m} \approx e_{1m}$ . Учитывая, что структурный мотив PFN в основном формируется подсистемой октаэдров, образующих каркас структуры, можно сделать вывод о том, что структура моноклинной фазы М становится очень близка к ромбоэдрической — настолько близка, что ее можно характеризовать, как псевдоромбоэдрическую. Этот вывод вполне согласуется с результатами структурных исследований [16].

#### 4. Исследование диэлектрических свойств

Опираясь на данную модель, можно оценить влияние подсистемы сегнетоактивных частиц с несколькими КЭП на диэлектрические свойства кристалла. Наиболее ярко это влияние будет проявляться в окрестности ФП между кубической и тетрагональной фазами. При наличии внешнего поля, направленного вдоль оси  $C_4$ , ПП системы можно представить в виде

$$F_0(E) = F_0 - a_1 \varepsilon_1 E - a_2 \varphi_1 E,$$

где  $a_1 \varepsilon_1 = Z_{Pb} \cdot e(n_1 - n_2)d_6 = 1/3 Z_{Pb} \cdot e d_6 \cdot \varepsilon_1$  — дипольный момент, создаваемый распределением катиона  $Pb^{2+}$  по шести КЭП;  $a_2 \varphi_1 = 1/2 Z_{Nb} \cdot e \cdot 4(p_1 - p_2)d_8/\sqrt{3} = 1/2 Z_{Nb} \cdot e(d_8/\sqrt{3})\varphi_1$  — дипольный момент, создаваемый распределением катиона  $Nb^{5+}$  по восьми КЭП;  $d_6, d_8$  — расстояния от центров кубооктаэдра и октаэдра до одной из шести, либо восьми КЭП соответственно,  $F_0$  определяется выражением (1),  $n_{1,2}, p_{1,2}$  — выражениями (2) и (3).

Средняя поляризация единицы объема  $p$  равна

$$pv_c = -\partial F_0(E)/\partial E = a_1 \varepsilon_1 + a_2 \varphi_1,$$

где  $v_c$  — объем элементарной ячейки.

Равновесные значения ПП  $\varepsilon_1(E), \varphi_1(E), \gamma_1(E)$  находятся при решении системы уравнений состояния

$$\partial F_0(E)/\partial \varepsilon_1 = \partial F_0(E)/\partial \gamma_1 = \partial F_0(E)/\partial \varphi_1 = 0.$$

Выполнив соответствующие вычисления, можно получить в кубической фазе С

$$\chi_C(T) = \frac{G}{F_{\varepsilon\varepsilon C} F_{\varphi\varphi C} - h^2 T^2} (F_{\varphi\varphi C} + g^2 F_{\varepsilon\varepsilon C} + 2ghT), \quad (5)$$

$$F_{\alpha\beta K} = \left. \frac{\partial^2 F}{\partial \alpha \partial \beta} \right|_K,$$

где  $K$  — обозначение фазы,  $\alpha, \beta$  — параметры порядка в фазе  $K$ ,

$$G = \frac{a_1^2}{\varepsilon_0 v_c k_B}, \quad g = \frac{a_2}{a_1}, \quad a_1 = Z_{Pb} e \frac{d_6}{3},$$

$$a_2 = \frac{1}{2} Z_{Nb} e \frac{d_8}{\sqrt{3}} \quad Z_{Pb} = 2, \quad Z_{Nb} = 5,$$

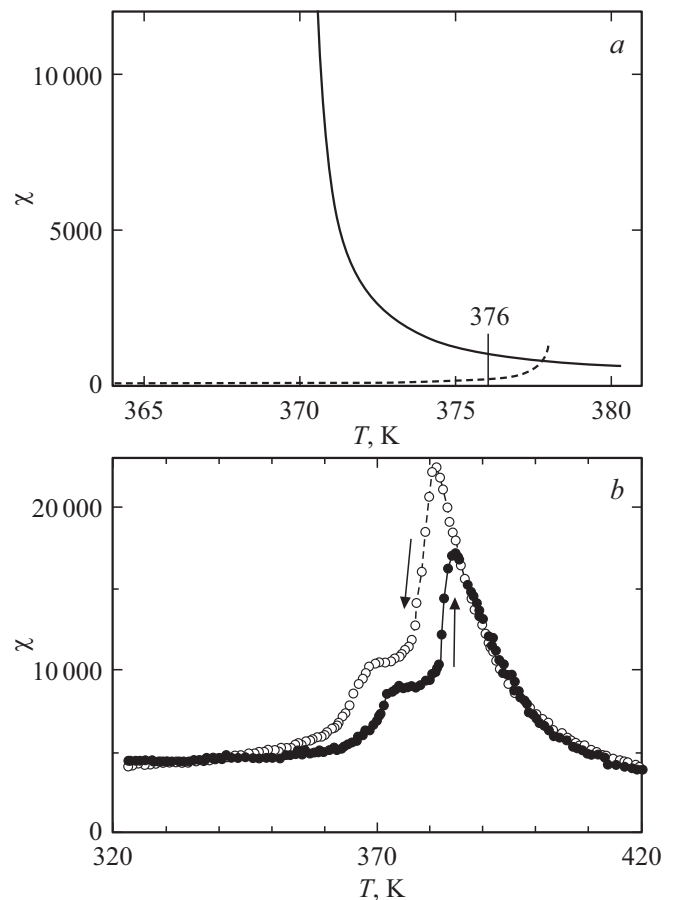
$e = 1.6 \cdot 10^{-19}$  С,  $v_c = 4^3 \cdot 10^{-30}$  м<sup>3</sup>,  $k_B$  — постоянная Больцмана (J/K),  $\varepsilon_0 = (4\pi \cdot 9 \cdot 10^9)^{-1}$  (C/V·m), в этом случае  $G = 1311$  К,  $g = 1.375$ .

В тетрагональной фазе Т, характеризуемой ПП  $\varepsilon_1, \gamma_1, \varphi_S$ ,

$$\chi_T(T) = \frac{G}{S_T} [F_{\varphi\varphi T} F_{\gamma\gamma T} + g^2 (F_{\varepsilon\varepsilon T} F_{\gamma\gamma T} - F_{\varepsilon\gamma T}^2) + 2ghT F_{\gamma\gamma T}], \quad (6)$$

$$S_T = F_{\varphi\varphi T} F_{\gamma\gamma T} F_{\varepsilon\varepsilon T} - F_{\varepsilon\gamma T}^2 F_{\varphi\varphi T} - h^2 T^2 F_{\gamma\gamma T}.$$

Графики зависимостей  $\chi_C(T)$  и  $\chi_T(T)$ , определяемые соотношениями (5), (6) приведены на рис. 2, а.



**Рис. 2.** Зависимости диэлектрической восприимчивости PFN от температуры: а) зависимости  $\chi_C(T)$  (сплошная линия) и  $\chi_T(T)$  (штриховая), определяемые соотношениями (5) и (6), отмечена температура ФП первого рода между фазами С и Т; б) зависимость  $\chi(T)$ , измеренная на монокристалле PFN [18].

При температуре ФП первого рода между фазами С и Т ( $T_{tr} = 376$  К) значение  $\chi_C(T_{tr}) \approx 1049$ , а  $\chi_T(T_{tr}) \approx 235$ , т.е. при охлаждении, при ФП должен иметь место спад  $\chi(T)$  от 1049 до 235. Однако, учитывая наличие гистерезиса  $\sim 7^\circ$ , картина будет иной. При охлаждении, в кубической фазе  $\chi_C(T \approx 371$  К)  $\approx 6800$ , а в тетрагональной —  $\chi_T(T \approx 371$  К)  $\approx 111$ , т.е. будет наблюдаться спад  $\chi(T)$  от 6800 до 111. При нагреве, в тетрагональной фазе  $\chi_T(T \approx 378$  К)  $\approx 806$ , а в кубической —  $\chi_C(T \approx 378$  К)  $\approx 812$ , т.е. при  $T \approx 378$  К произойдет очень мало заметный „скачок“ от 806 до 812.

Из сопоставления результатов расчета  $\chi(T)$  с экспериментальными данными рис. 2 видно, что на качественном уровне они вполне сопоставимы, а по количественным характеристикам существенно отличаются друг от друга. Однако при этом необходимо иметь в виду, что в расчетах учитывался вклад только от подсистемы сегнетоактивных катионов, ответственных за формирование неустойчивостей по поляризации, а вклады в  $\chi$  от подсистем анионов и катионов Fe, составляющих фон, во внимание не принимались, а этот вклад даже вдали от фазовых переходов  $\sim 3000$ – $4000$  (рис. 2, *b*). На таком фоне вклад от подсистемы сегнетоактивных катионов может проявиться только в непосредственной близости от температур потери устойчивости, т.е. при  $T \approx 370$  К и  $T \approx 378$  К. Поэтому даже очень грубый, аддитивный учет вклада от фоновых частиц заметно сближает расчетные и экспериментальные результаты, а при учете взаимодействия фоновых и сегнетоактивных частиц результаты станут вполне сопоставимы. Кроме того, нужно учитывать, что многие оценки — в частности, величины дипольного момента — сделаны очень приближенно, а поскольку восприимчивость зависит от квадрата дипольного момента, то погрешность в величине этого параметра заметно отражается на результатах расчета.

## 5. Заключение

В работе рассмотрен один из возможных механизмов формирования фазовых состояний в кристалле  $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ . Предложена статистическая модель, на основе которой описана вся совокупность структурных фазовых превращений в этом кристалле. Путем подбора параметров модели оказалось возможным на качественном уровне воспроизвести все характерные особенности его термодинамического поведения. А именно: наличие сегнетоэлектрических и сегнетоэластических неустойчивостей, в результате которых реализуются два ФП первого рода между параэлектрической кубической и СЭ-тетрагональной, между СЭ-тетрагональной и СЭ-сложноупорядоченной моноклинной фазами, а также формирование соответствующих конденсатов параметров порядка. Ключевым моментом для образования такой моноклинной фазы является то, что ФП первого рода в ромбоэдрическую СЭ-фазу происходит в присутствии „внешнего поля“ тетрагональной симметрии.

Расчетные значения температурных интервалов между ФП и величины температурных гистерезисов, сопровождающих ФП, близки к наблюдаемым. Кроме того, особенности диэлектрических свойств при ФП между фазами С и Т на качественном уровне также соответствуют тому, что наблюдается экспериментально. Таким образом, опираясь на предположение о наличии двух катионных подсистем с шестью и восемью КЭП, оказалось возможным воспроизвести весь набор особенностей термодинамического поведения кристалла PFN.

При исследовании на качественном уровне термодинамических свойств системы взаимодействие между катионными и анионной подсистемами в явном виде не учитывалось. Это связано с тем, что такой учет приведет к стандартной перенормировке параметров модели, а т.к. эти параметры подбираются по определенным критериям, то и перенормированные параметры должны будут удовлетворять тем же самым критериям, т.е. такой учет ничего нового не принесет. Однако учет взаимодействия с анионной подсистемой оказывается важен для понимания специфики структурных изменений, наблюдаемых в кристалле. Так, появление ПП  $\epsilon$ ,  $\varphi$ ,  $\gamma$ ,  $e$ ,  $\xi$  обусловлено перераспределением катионов по соответствующим наборам КЭП, что сопровождается деформацией анионных полиэдров. При этом основной вклад в формирование структуры кристалла вносит подсистема октаэдров, образующая каркас структуры. Как было показано ранее, в фазе Т тетрагональные деформации октаэдров должны быть малы, а в моноклинной фазе локальные деформации октаэдров должны быть велики и близки к ромбоэдрическим. Соответственно, в фазе Т тетрагональные деформации в структуре кристалла проявляются относительно слабо, а в фазе М ромбоэдрические деформации выражены гораздо сильнее, что дает основание характеризовать эту фазу как псевдоромбоэдрическую [16].

Кроме того, учет взаимодействия с анионной подсистемой играет важную роль при оценках стрикционных констант и рассмотрении пьезоэффекта, а также для более корректной оценки значений диэлектрической восприимчивости и дипольного момента. Последнее связано с тем, что необходимо учитывать не только дипольный момент, обусловленный распределением катионов по КЭП, но и дипольный момент, возникающий вследствие заметного искажения анионных полиэдров [16].

## Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ [Государственное задание в сфере научной деятельности, научный проект № 0852-2020-0032 (БА30110/20-3-08ИФ)].

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что конфликт интересов у них отсутствует.

## Список литературы

- [1] D.I. Khomskii. *J. Magn. Magn. Mater.* **306**, 1, 1 (2006).
- [2] W. Kleemann, V.V. Shvartsman, P. Borisov, A. Kania. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 25, 257202 (2010).
- [3] I.P. Raevski, V.V. Titov, H. Chen, I.N. Zakharchenko, S.I. Raevskaya, S.I. Shevtsova. *J. Mater. Sci.* **54**, 16, 10984 (2019).
- [4] B.-C. Woo, B.-K. Kim. *Jpn J. Appl. Phys.* **42**, 95, 6037 (2003).
- [5] E.I. Sitalo, I.P. Raevski, A.G. Lutokhin, A.V. Blazhevich, S.P. Kubrin, S.I. Raevskaya, Y.N. Zakharov, M.A. Malitskaya, V.V. Titov, I.N. Zakharchenko. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelect. Freq. Control* **58**, 9, 1914 (2011).
- [6] G. Zhu, H. Liu, S. Sun, B. Gao. *J. Chem. Inorg. Chem. Front.* **6**, 11, 3070 (2019).
- [7] Y.N. Zakharov, S.I. Raevskaya, A.G. Lutokhin, V.V. Titov, I.P. Raevski, V.G. Smotrakov, V.V. Eremkin, A.A. Pavelko. *Ferroelectrics* **399**, 1, 20 (2010).
- [8] D.A. Sanchez, N. Ortega, A. Kumar, G. Sreenivasulu, R.S. Katiyar, J.F. Scott, D.M. Evans, M. Arredondo-Arechavala, A. Schilling, J.M. Gregg. *J. Appl. Phys.* **113**, 7, 074105 (2013).
- [9] V.V. Laguta, V.A. Stephanovich, I.P. Raevski, S.I. Raevskaya, V.V. Titov, V.G. Smotrakov, V.V. Eremkin. *Phys. Rev. B* **95**, 1, 014207 (2017).
- [10] C.G.F. Stenger, F.L. Scholten, A.J. Burggraaf. *Solid State Commun.* **32**, 11, 989 (1979).
- [11] N. Setter, L.E. Cross. *J. Appl. Phys.* **51**, 8, 4356 (1980).
- [12] A.A. Bokov, V.Yu. Shonov, I.P. Rayevsky, E.S. Gagarina, M.F. Kupriyanov. *J. Phys. Condens. Matter.* **5**, 31, 5491 (1993).
- [13] V.A. Isupov. *Ferroelectrics* **289**, 1, 131 (2003).
- [14] I.P. Raevski, S.A. Prosandeev, S.M. Emelyanov, F.I. Savenko, I.N. Zakharchenko, O.A. Bunina, A.S. Bogatin, S.I. Raevskaya, E.S. Gagarina, E.V. Sahkar, L. Jastrabik. *Integr. Ferroelectrics* **53**, 1, 475 (2003).
- [15] V. Bonny, M. Bonin, P. Sciau, K.J. Schenk, G. Chapius. *Solid State Commun.* **102**, 5, 347 (1997).
- [16] N. Lampis, P. Sciau, A.G. Lehmann. *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 17, 3489 (1999).
- [17] A.A. Pavelko, A.V. Pavlenko, L.A. Reznichenko. *J. Adv. Dielect.* **11**, 1, 2160021 (2021).
- [18] I.P. Raevski, S.P. Kubrin, S.I. Raevskaya, S.A. Prosandeev, M.A. Malitskaya, V.V. Titov, D.A. Sarychev, A.V. Blazhevich, I. Zakharchenko. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelect. Freq. Control.* **59**, 9, 1872 (2012).
- [19] B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, J.A. Gonzalo, L.E. Cross, S.-E. Park. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 14, 2059 (1999).
- [20] Ю.М. Гуфан, В.П. Сахненко. *ЖЭТФ* **69**, 4, 1428 (1975).
- [21] D. Vanderbilt, V.H. Cohen. *Phys. Rev. B* **63**, 9, 094108 (2001).
- [22] I.A. Sergienko, Yu.M. Gufan, S. Urazhdin. *Phys. Rev. B* **65**, 14, 144104 (2002).
- [23] I.P. Raevski, S.P. Kubrin, S.I. Raevskaya, V.V. Titov, S.A. Prosandeev, D.A. Sarychev, M.A. Malitskaya, V.V. Stashenko, I. Zakharchenko. *Ferroelectrics* **398**, 1, 16 (2010).
- [24] A.G. Lehmann, P. Sciau. *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 5, 1235 (1999).
- [25] S.P. Singh, S.M. Yusuf, S. Yoon, S. Baik, N. Shin, D. Pandey. *Acta Mater.* **58**, 16, 5381 (2010).
- [26] В.П. Сахненко, Е.Г. Фесенко, А.Т. Шуваев, Е.Т. Шуваева, Г.А. Гегузина. *Кристаллография* **17**, 2, 316 (1972).
- [27] Е.Г. Фесенко. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. Атомиздат, М. (1972). 248 с.
- [28] A.A. Bokov, L.A. Shpak, I.P. Rayevsky. *J. Phys. Chem. Solids* **54**, 4, 495 (1993).
- [29] V.P. Sakhnenko, N.V. Ter-Oganessian. *Acta Cryst. B* **74**, 3, 264 (2018).
- [30] N. Siron, B. Ravel, Y. Yacoby, E.A. Stern, F. Dogan, J.J. Rehr. *Phys. Rev. B* **50**, 18, 13168 (1994).
- [31] М.П. Ивлиев, С.И. Раевская, И.П. Раевский, В.А. Шуваева, И.В. Пирог. *ФТТ* **49**, 4, 731 (2007).
- [32] М.П. Ивлиев, С.В. Мисюль, М.С. Молокеев, В.П. Сахненко. *Phase Transitions* **87**, 6, 592 (2014).
- [33] В.Г. Вакс, В.И. Зиненко, В.Е. Шнейдер. *УФН* **141**, 4, 629 (1983).
- [34] W. Gorsky. *Z. Physik* **50**, 1–2, 64 (1928).
- [35] W.L. Bragg, E.J. Williams. *Proceed. Royal Soc. A* **145**, 855, 699 (1934).

*Редактор Е.В. Толстякова*