

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ  
И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

УДК 538.953; 538.911

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПАРАМЕТРОВ  
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ В СЕГНЕТОЭЛАСТИКАХ  
С ДВУМЯ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫМИ ФАЗОВЫМИ  
ПЕРЕХОДАМИ  $\bar{3}m - 2/m - 2$ © 2020 г. В. А. Непочатенко<sup>1,\*</sup>, И. А. Непочатенко<sup>1</sup>, Е. П. Мельниченко<sup>1</sup><sup>1</sup>Белоцерковский национальный аграрный университет, Белая Церковь, Украина

\*E-mail: vnepochatenko@gmail.com

Поступила в редакцию 30.08.2018 г.

После доработки 27.11.2018 г.

Принята к публикации 30.03.2019 г.

Из условия сохранения макросимметрии параэластической фазы в полидоменном кристалле предложен метод определения температурных зависимостей параметров кристаллической решетки сегнетоэластиков, имеющих два последовательных фазовых перехода  $\bar{3}m - 2/m - 2$ , если известны параметры решетки при двух произвольных температурах в каждой фазе. Получены два аналитических решения для фазовых переходов второго рода в пренебрежении наличием малых спонтанных поворотов в сегнетоэластических фазах. Анализ полученных решений сделан на примере  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ . Показано, что в  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$  имеются два фазовых перехода. С учетом спонтанных поворотов установлено, что тензор спонтанной деформации в обеих фазах состоит из четырех ненулевых компонентов.

DOI: 10.31857/S0023476120010166

## ВВЕДЕНИЕ

Структурные фазовые переходы (ФП)  $\bar{3}m - 2/m - 2$  происходят с понижением симметрии и возникновением спонтанной деформации. Высокотемпературная ромбоэдрическая фаза является фазой прототипа [1]. Эти ФП являются собственными [2, 3]. Первая низкотемпературная фаза ( $2/m$ ) может быть только сегнетоэластической, вторая может быть и сегнетоэлектрической [4]. В сегнетоэластиках, как и в сегнетоэлектриках, при полиморфных ФП с понижением симметрии образуется доменная структура с различными ориентационными состояниями (ОС), которые разделены доменными стенками [5–8]. В сегнетоэластической фазе возникают небольшие спонтанные повороты кристаллографических осей, обусловленные смещениями атомов и поворотами групп атомов при изменении спонтанной деформации [9–11]. Это приводит к расщеплению каждого возможного ОС на группу близких, субориентационных состояний. Количество субориентационных состояний зависит от симметрии низкотемпературной фазы. Угол и знак спонтанного поворота можно определить из уравнений доменной стенки, полученных в системе координат параэластической и сегнетоэластической фаз [12, 13]. Общее количество возможных

ОС зависит от симметрии параэластической фазы и не изменяется при последующих ФП [14].

При ФП  $\bar{3}m - 2/m$  возможно образование трех групп ОС, которые подразделяются на два субориентационных состояния [15].

В [16] предложен метод определения температурной зависимости параметров решетки при структурном ФП второго рода  $4/m - 2/m$ , основанный на условии сохранения макросимметрии параэластической фазы в полидоменном кристалле. Интересно применить этот метод для двух последовательных ФП  $\bar{3}m - 2/m - 2$ . В работе анализ полученных решений сделан на примере сегнетоэластиков  $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$  и  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ .

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ  
ЗАВИСИМОСТЕЙ ПАРАМЕТРОВ РЕШЕТКИ  
В ПАРАЭЛАСТИЧЕСКОЙ  
И СЕГНЕТОЭЛАСТИЧЕСКОЙ ФАЗАХ  
ПРИ СТРУКТУРНОМ ФП  $\bar{3}m - 2/m$ 

Ромбоэдрическую  $\gamma$ -фазу определим как псевдомоноклинную [17]. Обозначим параметры решетки в параэластической  $\gamma$ -фазе  $a_0, b_0, c_0, \beta_0$ , в  $\beta$ -фазе —  $a_1, b_1, c_1, \beta_1$ , в  $\alpha$ -фазе —  $a_2, b_2, c_2, \beta_2$ . Выберем следующую кристаллофизическую систему

координат (**СК**):  $X_1$  совпадает с направлением оси  $c$ ,  $X_2$  – с осью  $b$ ,  $X_3$  образует угол  $(\beta - \pi/2)$  с осью  $a$ .

Тензор теплового расширения сегнетоэластической фазы в СК параэластической фазы без учета спонтанных поворотов имеет вид:

$$E = \begin{pmatrix} e_{11} & 0 & e_{13} \\ & e_{22} & 0 \\ & & e_{33} \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где  $e_{11} = (c_1/c_0) - 1$ ;  $e_{22} = (b_1/b_0) - 1$ ;  
 $e_{33} = (a_1 \cos \beta_1 / a_0 \cos \beta_0) - 1$ ;  $e_{13} = \frac{c_1 + 3a_1 \cos \beta_1}{6a_1 \sin \beta_1}$ .

В [15] получены матрицы преобразования СК, соответствующие двум субориентационным состояниям  $S_{11}$  и  $S_{12}$ :

$$A_{11} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}, \quad A_{12} = \begin{pmatrix} a_{11} & -a_{12} & a_{13} \\ -a_{21} & a_{22} & -a_{23} \\ a_{31} & -a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Тензоры теплового расширения, которые соответствуют этим субориентационным состояниям, в СК параэластической фазы имеют вид

$$E_{11} = \begin{pmatrix} e'_{11} & e'_{12} & e'_{13} \\ & e'_{22} & e'_{23} \\ & & e'_{33} \end{pmatrix}, \quad E_{12} = \begin{pmatrix} e'_{11} & -e'_{12} & e'_{13} \\ & e'_{22} & -e'_{23} \\ & & e'_{33} \end{pmatrix}, \quad (3)$$

где  $e'_{ij} = a_{ik} a_{jm} e_{km}$ .

Тензоры теплового расширения остальных ОС можно получить из (3), применяя операцию поворота вокруг оси симметрии третьего порядка на угол  $\pm 120^\circ$ .

Из условия сохранения макросимметрии в полидоменном кристалле при структурном ФП [18] получен усредненный тензор теплового расширения  $E_u$  для шести возможных ОС в  $\beta$ -фазе:

$$E_u = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 E_i = \begin{pmatrix} 0.5(e'_{11} + e'_{22}) & 0 & 0 \\ & 0.5(e'_{11} + e'_{22}) & 0 \\ & & e'_{33} \end{pmatrix}, \quad (4)$$

где  $e'_{11} = a_{11}^2 e_{11} + 2a_{11} a_{13} e_{13} + a_{12}^2 e_{22} + a_{13}^2 e_{33}$ ,  $e'_{22} = a_{21}^2 e_{11} + 2a_{21} a_{23} e_{13} + a_{22}^2 e_{22} + a_{23}^2 e_{33}$ ,  $e'_{33} = a_{31}^2 e_{11} + 2a_{31} a_{33} e_{13} + a_{32}^2 e_{22} + a_{33}^2 e_{33}$ . Тензор  $E_u$  соответствует симметрии параэластической ромбоэдрической фазы.

С учетом спонтанных поворотов компоненты тензора  $E_u$  при комнатной температуре отличаются от ранее полученных [12] на величины  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$ :

$$E_u = \begin{pmatrix} 0.5(e_{11} + e_{22}) + \Delta_1 & 0 & 0 \\ & 0.5(e_{11} + e_{22}) + \Delta_1 & 0 \\ & & e_{33} + \Delta_2 \end{pmatrix}, \quad (5)$$

где для  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$   $\Delta_1 = 1.7 \times 10^{-4}$ ,  $\Delta_2 = -3.02 \times 10^{-5}$ , а для  $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$   $\Delta_1 = 1.1 \times 10^{-3}$ ,  $\Delta_2 = -3.02 \times 10^{-6}$ . Поскольку тензор спонтанной деформации зависит от  $E_u$  [19]:

$$E^s = E - E_u, \quad (6)$$

то

$$E^s = \begin{pmatrix} -a - \Delta_1 & 0 & c \\ & a - \Delta_1 & 0 \\ & & -\Delta_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e_{11}^s & 0 & e_{13}^s \\ & e_{22}^s & 0 \\ & & e_{33}^s \end{pmatrix}, \quad (7)$$

где  $a = 0.5(e_{22} - e_{11})$ ,  $c = e_{13}^s$ .

Таким образом, с учетом спонтанных поворотов изменяются соотношения между компонентами  $e_{11}^s$  и  $e_{22}^s$  и появляется еще одна не нулевая компонента спонтанной деформации  $e_{33}^s$ . Поэтому ориентация доменной стенки  $W'$  должна зависеть от величины четырех компонент спонтанной деформации, а не только от  $a$  и  $c$ , как получено в [12].

Поскольку  $\Delta_i$  малы, то с целью упрощения вида функциональных температурных зависимостей параметров решетки в сегнетоэластических фазах далее не учитывались спонтанные повороты при определении величин компонент тензора  $E_u$

$$E_u^1 = \begin{pmatrix} 0.5(e_{11} + e_{22}) & 0 & 0 \\ & 0.5(e_{11} + e_{22}) & 0 \\ & & 0 & e_{33} \end{pmatrix}. \quad (8)$$

Из тензора  $E_u^1$  получаем величину усредненно-го параметра  $a_{1u}$  ромбоэдрической решетки в полидоменном кристалле:

$$a_{1u}(t) = 0.5 \sqrt[4]{3} \left( \frac{c_1(t)}{\sqrt{3}} + b_1(t) \right), \quad (9)$$

где  $c_1(t)$  и  $b_1(t)$  – моноклинные параметры  $\beta$ -фазы, зависящие от температуры  $t$ .

Из анализа экспериментальных температурных зависимостей кристаллографических параметров решетки  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ ,  $\text{BiVO}_4$  и  $\text{BaTiO}_3$  установлено, что зависимость от температуры усредненного параметра  $a_u$ , как и параметров парафазы, близка к линейной [16, 20]. В [16] предложено такую температурную зависимость описывать экспоненциальной функцией. Следуя [16], запишем

температурные зависимости параметров решетки в виде экспоненциальных функций:

$$\begin{aligned} a_0(t) &= k_0 \exp(k_1 t), & c_0(t) &= k_2 \exp(k_3 t), \\ b_0(t) &= k_4 \exp(k_5 t), & \beta_0(t) &= k_6 \exp(k_7 t), \\ a_{1u}(t) &= k_8 \exp(k_9 t). \end{aligned} \quad (10)$$

Параметр  $a_{1pv}$  псевдоромбоэдрической решетки, соответствующий моноклинной фазе, можно определить с небольшой погрешностью из формулы

$$a_{1pr}(t) = \sqrt{c_1(t)b_1(t)}. \quad (11)$$

Он немного меньше соответствующих значений  $a_{1u}(t)$  в сегнетоэластической фазе, но они равны при температуре ФП второго рода  $t_{f1}$  (или гипотетического ФП второго рода). Поэтому температурная зависимость  $a_{1pv}(t)$  также соответствует экспоненциальной функции, близкой к линейной

$$a_{1pv}(t) = k_{10} \exp(k_{11} t). \quad (12)$$

Для определения коэффициентов  $k_0, k_1, \dots, k_{11}$  необходимо знать экспериментальные значения параметров  $\gamma$ - и  $\beta$ -фаз при двух произвольных температурах в каждой фазе:  $t_1(a_{01}, b_{01}, c_{01}, \beta_{01}), t_2(a_{02}, b_{02}, c_{02}, \beta_{02}), t_3(a_{11}, b_{11}, c_{11}, \beta_{11}), t_4(a_{12}, b_{12}, c_{12}, \beta_{12})$ . С учетом предложенных обозначений получаем:

$$\begin{aligned} k_1 &= \frac{\ln a_{01} - \ln a_{02}}{t_1 - t_2}, & k_0 &= \frac{a_{01}}{\exp(k_1 t_1)}, \\ k_3 &= \frac{\ln c_{01} - \ln c_{02}}{t_1 - t_2}, & k_2 &= \frac{c_{01}}{\exp(k_3 t_1)}, \\ k_9 &= \frac{\ln a_{1u1} - \ln a_{1u2}}{t_1 - t_2}, & k_8 &= \frac{a_{1u1}}{\exp(k_9 t_1)}, \\ k_{11} &= \frac{\ln a_{pv1} - \ln a_{pv2}}{t_1 - t_2}, & k_{10} &= \frac{a_{pv1}}{\exp(k_{11} t_1)}, \\ k_5 &= \frac{\ln b_{01} - \ln b_{02}}{t_1 - t_2}, & k_4 &= \frac{b_{01}}{\exp(k_5 t_1)}, \\ k_7 &= \frac{\ln(\beta_{01}) - \ln(\beta_{02})}{t_1 - t_2}, & k_6 &= \frac{\beta_{01}}{\exp(k_7 t_1)}, \end{aligned} \quad (13)$$

где  $a_{1u1} = 0.5\sqrt[4]{3} \left( \frac{c_{11}}{\sqrt{3}} + b_{11} \right), a_{1u2} = 0.5\sqrt[4]{3} \left( \frac{c_{12}}{\sqrt{3}} + b_{12} \right),$   
 $a_{1pr1} = \sqrt{c_{11}b_{11}}, a_{1pr2} = \sqrt{c_{12}b_{12}}.$

Поскольку температурные зависимости в пределах фазы близки к линейным зависимостям, выбор температурных точек, соответствующих экспериментальным данным, принципиального значения не имеет. Получен алгоритм для минимального количества экспериментальных данных, но если данных больше двух в пределах фазы, лучше выбирать их поближе к краям температурного интервала. Если наблюдается значительный разброс экспериментальных данных, то для определе-

ния параметров функций необходимо применить метод наименьших квадратов, предварительно преобразуя (10)–(12) в линейные функции с помощью логарифмирования уравнений и соответствующей замены переменных [21].

Из (9), (11) получаем систему уравнений

$$\begin{cases} a_{1u}(t) = 0.5\sqrt[4]{3}[c_1(t)/\sqrt{3} + b_1(t)], \\ a_{1pv}(t) = \sqrt{c_1(t)b_1(t)}, \end{cases} \quad (14)$$

которая имеет два решения:

$$c_{11}(t) = \frac{a_{1u}(t) + \sqrt{D}}{2m}, \quad b_{11}(t) = \frac{a_{1pv}^2(t)}{c_{11}(t)}, \quad (15)$$

$$c_{12}(t) = \frac{a_{1u}(t) - \sqrt{D}}{2m}, \quad b_{12}(t) = \frac{a_{1pv}^2(t)}{c_{12}(t)}, \quad (16)$$

где  $D = a_{1u}^2(t) - 4mna_{1pv}^2, m = 0.5/\sqrt[4]{3}, n = 0.5\sqrt[4]{3}.$

Температура ФП второго рода  $t_{f1}$  определяется из условия

$$a_{1u}(t_{f1}) = a_{1pv}(t_{f1}). \quad (17)$$

Из (10), (12), (17) получаем

$$t_{f1} = \frac{\ln k_8 - \ln k_{10}}{k_{11} - k_9}. \quad (18)$$

В [22] показано, что в  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$  существует линейная зависимость параметров решетки от параметра  $c$  в пределах фазы. Это позволяет определить, используя (15) или (16), температурные зависимости параметров  $a_i(t)$  и  $\beta_i(t)$ :

$$a_{11}(t) = k_{12} + k_{13}c_{11}(t), \quad (19)$$

$$a_{12}(t) = k_{12} + k_{13}c_{12}(t),$$

$$\beta_{11}(t) = k_{14} + k_{15}c_{11}(t), \quad (20)$$

$$\beta_{12}(t) = k_{14} + k_{15}c_{12}(t),$$

где  $k_{13} = \frac{a_{11} - a_{12}}{c_{11} - c_{12}}, k_{12} = a_{11} - k_{13}c_{11}, k_{15} = \frac{\beta_{11} - \beta_{12}}{c_{11} - c_{12}},$   
 $k_{14} = \beta_{11} - k_{15}c_{11}.$

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ПАРАМЕТРОВ РЕШЕТКИ В СЕГНЕТОЭЛАСТИЧЕСКОЙ $\alpha$ -ФАЗЕ

Температурные зависимости параметров решетки в  $\alpha$ -фазе определяются так же, как в  $\beta$ -фазе, только необходимо в уравнения (1)–(20) подставить соответствующие параметры решетки при двух произвольных температурах в пределах  $\alpha$ -фазы:  $t_5(a_{21}, b_{21}, c_{21}, \beta_{21}), t_6(a_{22}, b_{22}, c_{22}, \beta_{22}).$  С учетом предложенных обозначений получаем температурные зависимости  $a_{2u}(t)$  и  $a_{2pv}(t)$ :

$$a_{2u}(t) = k_{16} \exp(k_{17} t), \quad (21)$$

**Таблица 1.** Параметры функций в  $\gamma$ -фазе  $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ 

$k_0$	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	$k_5$	$k_6$	$k_7$
7.498	$2.029 \times 10^{-5}$	9.94	$7.74 \times 10^{-6}$	5.749	$3.656 \times 10^{-6}$	116.233	$-3.372 \times 10^{-6}$

**Таблица 2.** Параметры функций в  $\beta$ -фазе  $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ 

$k_8$	$k_9$	$k_{10}$	$k_{11}$	$k_{12}$	$k_{13}$	$k_{14}$	$k_{15}$
7.65	$-5.7 \times 10^{-6}$	7.631	$-2.108 \times 10^{-6}$	4.299	0.3377	98.0371	1.802

$$a_{2pv}(t) = k_{18} \exp(k_{19}t), \quad (22)$$

$$\text{где } k_{17} = \frac{\ln a_{2u1} - \ln a_{2u2}}{t_5 - t_6}, \quad k_{16} = \frac{a_{2u1}}{\exp(k_{17}t_5)},$$

$$k_{19} = \frac{\ln a_{2pv1} - \ln a_{2pv2}}{t_5 - t_6}, \quad k_{18} = \frac{a_{2pv1}}{\exp(k_{19}t_5)},$$

$$a_{2u1} = 0.5\sqrt[4]{3} \left( \frac{c_{21}}{\sqrt{3}} + b_{21} \right), \quad a_{2u2} = 0.5\sqrt[4]{3} \left( \frac{c_{22}}{\sqrt{3}} + b_{22} \right),$$

$$a_{2pv1} = \sqrt{c_{21}b_{21}}, \quad a_{2pv2} = \sqrt{c_{22}b_{22}}.$$

Из (21) и (22) получаем систему уравнений, аналогичную (14), которая имеет два решения:

$$c_{21}(t) = \frac{a_{2u}(t) + \sqrt{D_2(t)}}{2m}, \quad b_{21}(t) = \frac{a_{2pv}^2(t)}{c_{21}(t)}, \quad (23)$$

$$c_{22}(t) = \frac{a_{2u}(t) - \sqrt{D_2(t)}}{2m}, \quad b_{22}(t) = \frac{a_{2pv}^2(t)}{c_{22}(t)}, \quad (24)$$

$$\text{где } D_2(t) = a_{2u}^2(t) - 4mna_{2pv}^2(t), \quad m = 0.5/\sqrt[4]{3}, \\ n = 0.5\sqrt[4]{3}.$$

Температуру ФП второго рода  $t_{f2}$  можно определить из условия

$$a_{2u}(t_{f2}) = a_{2pv}(t_{f2}). \quad (25)$$

Из уравнений (21), (22), (25) получаем

$$t_{f2} = \frac{\ln k_{16} - \ln k_{18}}{k_{19} - k_{17}}. \quad (26)$$

Температурные зависимости параметров  $a_2(t)$  и  $\beta_2(t)$  определяются аналогично (19), (20) с учетом их линейной зависимости от величины  $c_2(t)$ :

$$a_{21}(t) = k_{20} + k_{21}c_{21}(t), \quad (27)$$

$$\beta_{21}(t) = k_{22} + k_{23}c_{21}(t),$$

$$a_{22}(t) = k_{20} + k_{21}c_{22}(t), \quad (28)$$

$$\beta_{22}(t) = k_{22} + k_{23}c_{22}(t),$$

$$\text{где } k_{21} = \frac{a_{21} - a_{22}}{c_{21} - c_{22}}, \quad k_{20} = a_{21} - k_{21}c_{21}, \quad k_{23} = \frac{\beta_{21} - \beta_{22}}{c_{21} - c_{22}}, \\ k_{22} = \beta_{21} - k_{23}c_{21}.$$

Качество аппроксимации экспериментальных значений в  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -фазах определялось с использованием средней абсолютной процентной ошибки MAPE [23]:

$$\text{MAPE} = \frac{100\%}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{E(t)_i}{K(t)_i} \right|, \quad (29)$$

где  $E(t) = K(t) - \hat{K}(t)$ ;  $K(t)$  – экспериментальное значение параметров ячейки, а  $\hat{K}(t)$  – соответствующее ему теоретическое значение при той же температуре.

### АНАЛИЗ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ПАРАМЕТРОВ РЕШЕТКИ В СЕГНЕТОЭЛАСТИКЕ $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$

Ортованадат свинца  $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$  является несобственным сегнетоэластиком, в котором наблюдаются два ФП первого рода: при 377 К из  $\gamma$ -фазы ( $R\bar{3}m$ ) в  $\beta$ -фазу ( $P2_1/c$ ), при 275 К – в  $\alpha$ -фазу ( $P2_1$ ) [16]. В этом кристалле при ФП  $\gamma \rightarrow \beta$  образуется нетипичная для сегнетоэластиков очень мелкая доменная структура (доменная сетка). Причина ее образования окончательно не выяснена.

После подстановки экспериментальных значений параметров решеток при двух произвольных температурах в каждой фазе [24] были получены значения параметров функций (10), (12), (15), (16), (19), (20–24), (27), (28) (табл. 1, 2, 3).

Из анализа полученных решений установлено, что экспериментальным температурным зависимостям параметра  $c_1$  в  $\beta$ -фазе [24] соответствует второй корень  $c_{12}(t)$  решения системы (14) (рис. 1), следовательно, остальным параметрам решетки со-

**Таблица 3.** Параметры функций в  $\alpha$ -фазе  $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ 

$k_{16}$	$k_{17}$	$k_{18}$	$k_{19}$	$k_{20}$	$k_{21}$	$k_{22}$	$k_{15}$
7.6271	$3.292 \times 10^{-6}$	7.608	$4.96 \times 10^{-6}$	2.551	0.525	128.43	-1.2633

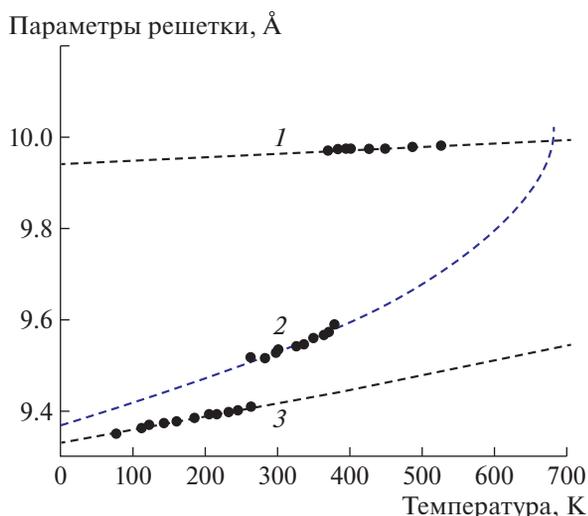


Рис. 1. Температурные зависимости параметров решетки  $c_0$  (1),  $c_1$  (2),  $c_2$  (3) в  $Pb_3(VO_4)_2$ .

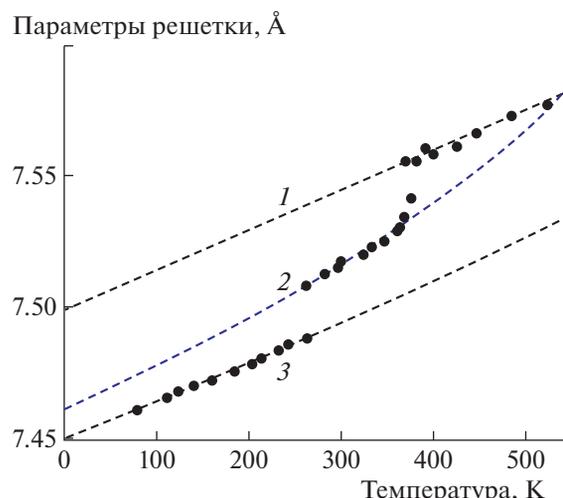


Рис. 2. Температурные зависимости параметров решетки  $a_0$  (1),  $a_1$  (2),  $a_2$  (3) в  $Pb_3(VO_4)_2$ .

ответствуют функции  $a_{12}(t)$ ,  $b_{12}(t)$ ,  $\beta_{12}(t)$  (рис. 2, 3). Температура гипотетического ФП  $t_{f1} = 675.5$  К, что на  $\sim 300$  К больше температуры ФП первого рода  $T_1$ .

Аналогично в  $\alpha$ -фазе экспериментальным температурным зависимостям параметра  $c_2$  также соответствует второй корень  $c_{22}(t)$  (24), а остальным параметрам решетки – функции  $a_{22}(t)$ ,  $b_{22}(t)$ ,  $\beta_{22}(t)$  (рис. 1–3). Температура гипотетического ФП  $t_{f2} = 1492.8$  К, что значительно больше  $t_{f1}$ .

Относительное различие между теоретическими и экспериментальными значениями параметров ячейки в  $\gamma$ -,  $\beta$ - и  $\alpha$ -фазах МАРЕ  $< 0.037\%$ .

### ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ПАРАМЕТРОВ РЕШЕТКИ В СЕГНЕТОЭЛАСТИКЕ $Pb_3(PO_4)_2$

Ортофосфат свинца  $Pb_3(PO_4)_2$  является чистым несобственным сегнетоэластиком, в котором при 453 К наблюдается ФП первого рода из параэластической ромбоэдрической фазы ( $R\bar{3}m$ ) в сегнетоэластическую моноклинную фазу  $C2/c$  [25] или  $C2$  [26]. В [27] установлено, что в ортофосфате свинца в районе 363 К наблюдается небольшое структурное изменение в виде небольшого скачка в температурной зависимости параметра  $b$ , которое не получило подтверждения при последующих исследованиях. Ниже будет показано, что немного выше этой температуры наблюдается излом усредненного параметра  $a_u(t)$ , что указывает на наличие еще одного структурного ФП. Поэтому параэластическую фазу обозна-

чим как  $\gamma$ -фазу, а сегнетоэластические фазы – как  $\beta$ - и  $\alpha$ -фазы аналогично ортованадату свинца.

Значения параметров функций в параэластической и сегнетоэластических фазах, полученные с использованием экспериментальных данных параметров решеток при двух произвольных температурах в каждой фазе [28], представлены в табл. 4–6. Температурная зависимость усредненного параметра  $a_u(t)$  имеет излом при температуре 401 К (рис. 4)

Экспериментальной температурной зависимости параметров  $c_1$  и  $c_2$  в обеих сегнетоэластических фазах, как и в  $Pb_3(VO_4)_2$ , соответствовал второй корень решения системы (14) ( $c_{12}(t)$  и  $c_{22}(t)$  со-

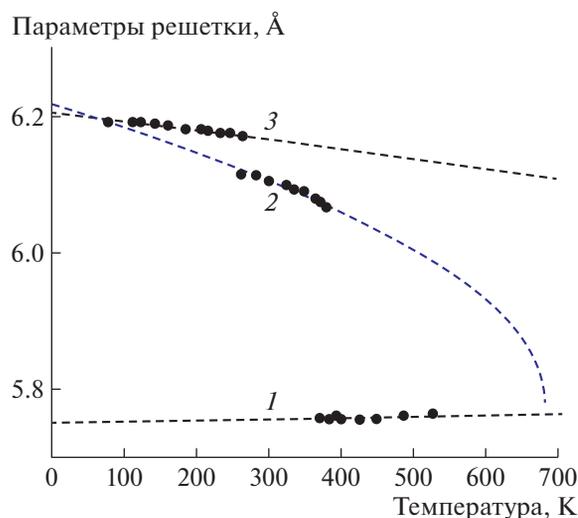


Рис. 3. Температурные зависимости параметров решетки  $b_0$  (1),  $b_1$  (2),  $b_3$  (3) в  $Pb_3(VO_4)_2$ .

**Таблица 4.** Параметры функций в  $\gamma$ -фазе  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ 

$k_0$	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	$k_5$	$k_6$	$k_7$
13.87	$1.44 \times 10^{-5}$	9.568	$1.554 \times 10^{-5}$	5.532	$8.488 \times 10^{-6}$	103.26	$1.139 \times 10^{-6}$

**Таблица 5.** Параметры функций в  $\beta$ -фазе  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ 

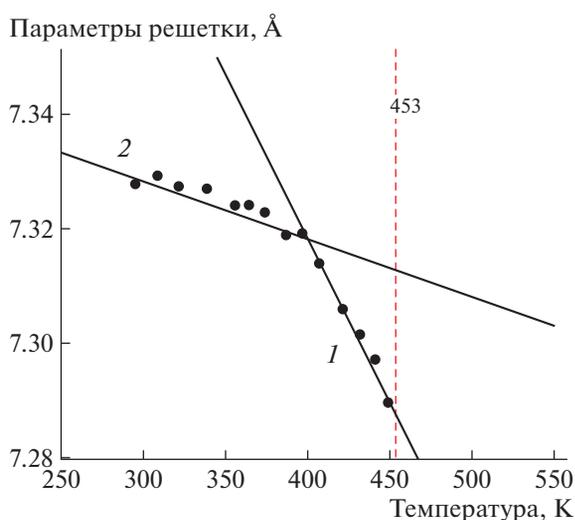
$k_8$	$k_9$	$k_{10}$	$k_{11}$	$k_{12}$	$k_{13}$	$k_{14}$	$k_{15}$
7.392	$-7.93 \times 10^{-5}$	7.39	-7.803	9.463	0.463	57.708	4.751

**Таблица 6.** Параметры функций в  $\alpha$ -фазе  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ 

$k_{16}$	$k_{17}$	$k_{18}$	$k_{19}$	$k_{20}$	$k_{21}$	$k_{22}$	$k_{23}$
7.333	$-1.58 \times 10^{-5}$	7.331	$-1.388 \times 10^{-5}$	7.557	0.663	47.61	5.814

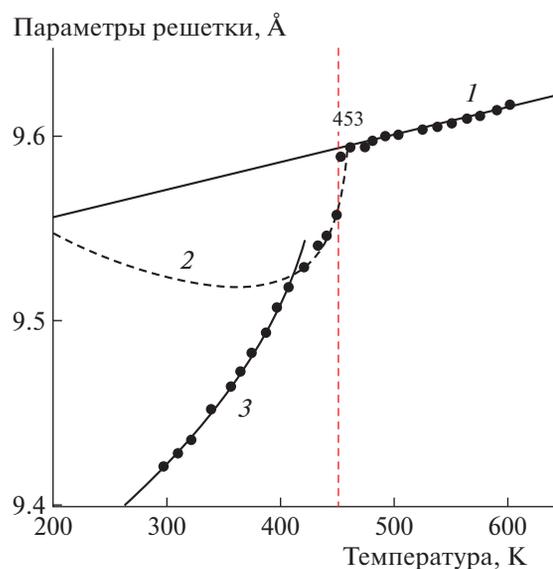
ответственно). Следовательно, остальным параметрам решетки в  $\beta$ -фазе соответствуют функции  $a_{12}(t)$ ,  $b_{12}(t)$ ,  $\beta_{12}(t)$ , в  $\alpha$ -фазе – функции  $a_{22}(t)$ ,  $b_{22}(t)$ ,  $\beta_{22}(t)$  (рис. 5, 6). Температура гипотетического ФП из  $\gamma$  в  $\beta$ -фазу  $t_{f1} = 454.07$  К, что на один градус больше температуры ФП первого рода  $t_1$ . Температура гипотетического ФП из  $\beta$  в  $\alpha$ -фазу  $t_{f2} = 439.8$  К. В [29] показано, что в параэластической фазе вплоть до температуры 468 К существуют локальные моноклинные микрообласти.

Относительное различие между теоретическими и экспериментальными значениями параметров ячейки в  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  в трех фазах  $\text{МАРЕ} < 0.039\%$ .

**Рис. 4.** Температурные зависимости параметров решетки  $a_{1u}$  (1),  $a_{2u}$  (2) в  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при фазовом переходе  $\bar{3}m - 2/m$  образуется сегнетоэластическая фаза, которая имеет четыре различных компоненты тензора спонтанной деформации. Увеличение числа ненулевых компонент обусловлено спонтанными поворотами кристаллографических осей. Аналогичная ситуация наблюдается при последующем ФП  $2/m - 2$ . В этих фазах при изменении температуры в основном происходит перераспределение величин между параметрами решетки  $b$  и  $c$  (увеличение одного за счет уменьшения другого), однако и другие параметры решетки сегнетоэластических фаз незначительно влияют на это перераспределение из-за наличия спонтанных поворотов.

**Рис. 5.** Температурные зависимости параметров решетки  $c_0$  (1),  $c_1$  (2),  $c_2$  (3) в  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ .

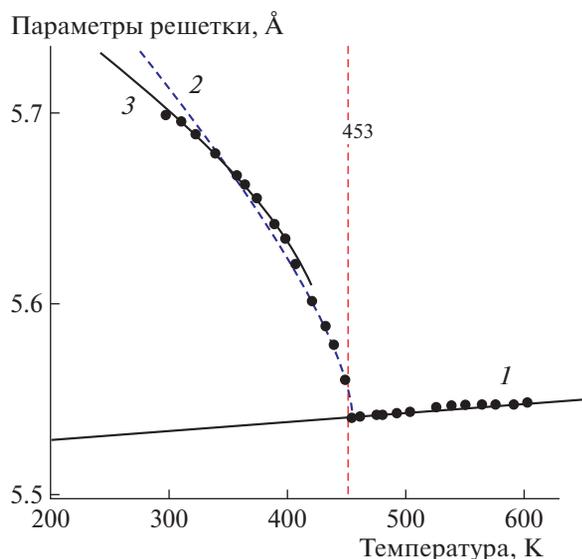


Рис. 6. Температурные зависимости параметров решетки  $b_0$  (1),  $b_1$  (2),  $b_2$  (3) в  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ .

Предложенный метод определения температурной зависимости параметров решетки сегнетоэластических фаз при двух последовательных ФП  $\bar{3}m - 2/m - 2$  имеет два решения. Анализ полученных решений в  $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$  и  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  показал, что только одно решение соответствует экспериментальным данным. Установлено, что температурная зависимость усредненного параметра псевдоромбоэдрической фазы  $a_u(t)$  в сегнетоэластической фазе  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  имеет излом, соответствующий еще одному структурному ФП, возможно,  $2/m - 2$ .

Предложенный метод позволяет также вычислить температуру ФП второго рода или гипотетического ФП второго рода. Если в кристалле реализуется структурный ФП первого рода, то ему предшествует гипотетический ФП второго рода, который определяет температурную зависимость параметров решетки как в сегнетоэластической фазе, так и в ее зародышах.

В  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  вследствие малого отличия температуры гипотетического ФП из  $\gamma$ - в  $\beta$ -фазу от температуры ФП первого рода при экспериментальных исследованиях не наблюдается температурного гистерезиса ФП. Второй гипотетический ФП в  $\alpha$ -фазу на 14 К ниже первого.

В  $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$  особенностью гипотетического ФП из  $\beta$ - в  $\alpha$ -фазу является то, что он значительно выше температуры гипотетического ФП из  $\gamma$ - в  $\beta$ -фазу. Можно предположить, что в этом кристалле зародыши  $\beta$ -фазы образуются из зародышей  $\alpha$ -фазы при температуре  $t_{f1}$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aizu K. // J. Phys. Soc. Jpn. 1969. V. 27. P. 387.
2. Леванюк А.П., Санников Д.Г. // Успехи физ. наук. 1974. Т. 112. С. 561.
3. Dvorak V. // Ferroelectrics. 1974. V. 7. P. 1.
4. Midorikawa M., Kashida H., Sawada A., Ishibashi Y. // J. Phys. Soc. Jpn. 1980. V. 60. P. 1095.
5. Шувалов Л.А. // Кристаллография. 1968. Т. 8. Вып. 3. С. 617.
6. Aizu K. // Phys. Rev. B. 1970. V. 2. P. 754.
7. Шабельников Л.Г., Шехтман В.Ш., Царев О.М. // ФТТ. 1976. Т. 18. С. 1529.
8. Li S., Bismayer U., Ding X., Salje E.K.H. // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 108. P. 022901.
9. David W.I.F., Wood I.G. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1983. V. 16. P. 5149.
10. Непочатенко В.А., Дудник Е.Ф. // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 1. С. 109.
11. Shuvalov L.A., Dudnik E.F., Vagin S.V. // Ferroelectrics. 1985. V. 65. P. 143.
12. Sapriel J. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. P. 5128.
13. Непочатенко В.А., Кудзин А.Ю. // ФТТ. 2006. Т. 48. С. 1071.
14. Непочатенко В.А., Поздеев В.Г. // Изв. РАН. Сер. физ. 2013. Т. 77. С. 1131.
15. Nepochatenko V.A. // Ferroelectrics. 2007. V. 359. P. 242.
16. Nepochatenko V.A., Nepochatenko I.A. // Ferroelectrics. 2016. V. 501. P. 91.
17. Parlinski K., Kawazoe Y. // J. Phys. I France. 1997. V. 7. P. 153.
18. Шувалов Л.А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1979. Т. 43. С. 1554.
19. Aizu K. // Phys. Rev. 1966. V. 146. P. 423.
20. Непочатенко В.А., Непочатенко И.А. // Нано- и микросистемная техника. 2017. Т. 19. С. 136.
21. Линник Ю.В. Метод наименьших квадратов и основы математико-статистической теории обработки наблюдений. Л.: Физматгиз, 1962. 354 с.
22. Непочатенко В.А. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. С. 70.
23. Kim S., Kim H. // Int. J. Forecasting. 2016. V. 32. P. 1/24.
24. Garner P., Calvarin G., Bercer J.E., Weigel D. // Mater. Res. Bull. 1984. V. 19. P. 407.
25. Keppler V. // Z. Kristallogr. 1970. B. 132. S. 228.
26. Kiat J.M., Yamada Y., Chevrier G. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 1992. V. 4. P. 4915.
27. Salje E., Ishi K. // Acta Cryst. A. 1977. V. 33. P. 399.
28. Guimaraes D.M.C. // Phase Transitions. 1979. V. 1. P. 143.
29. Aktas O., Salje E.K.H., Carpenter M.A. // J. Phys.: Condens. Matter. 2013. V. 25. P. 465401.