

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 541.12+536.77

МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ ТИПА
СМЕЩЕНИЯ И ИХ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ В РАМКАХ
МОДЕЛИ РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА

© 2022 г. Ю. К. Товбин*

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: tovbinyk@mail.ru

Поступила в редакцию 28.09.2021 г.

После доработки 05.10.2021 г.

Принята к публикации 19.10.2021 г.

Разработаны основы микроскопического подхода к расчету фазового перехода упорядочения в сегнетоэлектриках типа смещения на простейшем примере двухатомной кристаллической решетки типа АВ. В основу разработки положено существование в сегнетоэлектриках типа смещения двух-ямного потенциала, высота которого сопоставима с величиной тепловой энергии. Вводя систему узлов, связанных с координатами минимумов двух-ямного потенциала, можно построить уравнения на их локальные заполнения, используя стандартную технику дискретной модели решеточного газа (МРГ) для описания перераспределения ионов в кристаллической решетке. Теория в МРГ построена с учетом использования эффективных парных взаимодействий конечного числа соседей. Приведены уравнения распределений смещений ионов в квазихимическом приближении, отражающем эффекты прямых корреляций взаимодействующих ионов. МРГ позволяет сформулировать термодинамическое условие на наличие границ упорядоченных фаз и построить уравнения для расчета распределений ионов на границах фаз. Получено, что в уравнениях на локальные плотности для границ раздела доменов с разными упорядоченными фазами появляется зависимость от ориентации оси поляризации и ориентации плоскости раздела фаз. Теория позволяет учесть ограниченность объема домена и вклады их поверхностей в термодинамические функции сегнетоэлектрика. Обсуждаются перспективы использования сформулированного подхода.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики типа смещения, молекулярно-статистическая теория, модель решеточного газа, квазихимическое приближение, границе раздела фаз

DOI: 10.31857/S0044185622030238

1. ВВЕДЕНИЕ

При понижении температуры сегнетоэлектрики переходят в состояние спонтанной поляризации. Это явление реализуется в кристаллах, элементарные ячейки которых состоят из двух, трех и более сортов атомов. Появление спонтанной поляризации в сегнетоэлектриках связано с процессами упорядочения ионов в решетках многоатомных кристаллов [1–7]. Процессы упорядочения сегнетоэлектриков традиционно разделяются на два типа в зависимости от механизма формирования упорядоченного состояния: смещение мягких подрешеток в поле потенциала жестких подрешеток (сегнетоэлектрики смещения) и перераспределение отдельных ионов между эквивалентными положениями вблизи других подрешеток (сегнетоэлектрики порядок-беспорядок). В обоих случаях отсчет распределений ионов идет от полностью разупорядоченного состояния системы, поэтому привязка кристалла к конкретному виду

симметрии требует прохождения определенного температурного интервала. Соответственно, при понижении температуры ниже критической T_{crit} сегнетоэлектрики делятся на два типа в зависимости от типа реализуемого фазового перехода: смещения и порядок – беспорядок. В первых работах было четкое разделение по типу потенциалов, которые действуют на ионы в кристаллах: двух-ямный потенциал для сегнетоэлектриков типа порядок – беспорядок и одно-ямный потенциал для сегнетоэлектриков типа смещения [3]. Сдвиг минимума потенциала из симметричного положения иона (выше T_{crit}) в сегнетоэлектриках типа смещения возникает при понижении температуры от влияния соседних ионов, и в результате возникает спонтанная поляризация. Эффекты влияния соседних ионов на положение минимума центрального иона оказалось удобно трактовать с позиции учет эффектов ангармонизма [3].

Позже была предложена альтернативная концепция, связанная с тем, что представление о двух-ямном потенциале можно использовать и для сегнетоэлектриков типа смещения [6]. Однако в основном, развитие микроскопических подходов продолжало оставаться в прежних двух направлениях. Это обстоятельство во многом сдерживало развитие теории, и многие вопросы необходимые для теоретической интерпретации в реальных кристаллах сегнетоэлектриков продолжали оставаться без ответа.

Само явление упорядочения, ответственное за спонтанную поляризацию, связано с регулярным чередованием компонентов твердых кристаллических растворов, образующих так называемый дальний порядок [8–12]. Это явление меняет многие физико-химические свойства твердых растворов, поэтому их изучение вызывает большой интерес. Хорошо известно применение к данному явлению феноменологической теории Ландау [13–18], основанной на введении параметра порядка, которая нашла широкое применение для интерпретации структурных фазовых переходов в разных соединениях, солях, оксидах, сплавах и сегнетоэлектриках [19, 20]. Данное понятие активно используется в спиновых системах (антиферромагнетизм) [21] и в процессах адсорбции как на отдельных гранях монокристаллов, так и на их ансамблях [22–24].

Параллельно развивались модельные представления о микроскопической природе процессов перераспределения компонентов в разных по природе твердых растворах и других упорядоченных системах [1–12, 24–29]. Эти подходы были использованы для объяснения экспериментальных данных по магнитным, электрическим, механическим, структурным и другим их объемным свойствам. Здесь следует отметить, что физическая природа “упорядочения” в перечисленных выше системах: магнитных спинах, протонов в сегнетоэлектриках типа порядок-беспорядок (например, в KDP), смещение ионных подрешеток, упорядочение в сплавах и в адсорбции, отличается весьма существенно, но уравнения, используемые для описания упорядочения во многом подобны, хотя и отличаются, как правило, физическим смыслом параметров модели, и главное, значениями энергетическими параметрами и диапазонами их изменения. Аналогично микроскопические подходы привлекались к обсуждению поверхностных свойств твердых тел [24–35]. Данное направление работ позволило разработать новые более точные методы, как для описания термодинамических функций упорядоченных объемных фаз, так и для их поверхностных свойств [36].

В данной работе концепция о двух-ямном потенциале используется для описания процессов

перераспределения ионов в сегнетоэлектриках типа смещения, чтобы иметь возможность перейти к более широкому кругу моделей, необходимых для интерпретации реальных кристаллов данного типа. Мотивацией для такого перехода служат результаты, которые были получены в рамках микроскопических моделей на базе так называемой модели решеточного газа (МРГ) [28, 37].

В простейшей версии данный подход хорошо известен как статистическая основа описания сегнетоэлектриков типа порядок – беспорядок в модели Изинга [3, 37]. Обычно такими методами (с изинговским гамильтонианом для двух состояний занятости узла или квази-изинговским гамильтонианом для большего числа состояний занятости узла) рассматривают сегнетоэлектрики порядок–беспорядок, имеющие дискретные состояния занятости узлов кристаллической решетки. Модели на основе МРГ активно применялись к широкому кругу задач по описанию влияния эффектов упорядочения частиц на разные физико – химические свойства изучаемых систем. Напомним, что МРГ описывает дискретные конфигурации компонентов смеси в трехмерных растворах и/или сплавах, а также в процессах двумерной адсорбции. Взаимно-однозначное соответствие между компонентами А и В (теория растворов) с занятым и свободным состояниями узлов решетки (теория адсорбции) с точностью до обозначений параметров модели делает полученные результаты общими. В статической термодинамике хорошо известно [37, 38], что модель Изинга также применяется для интерпретации экспериментальных данных для магнетиков (любые решетки с числом соседей z) [37, 38] и сегнетоэлектриков типа KDP ($z = 6$) [1–6]. В случае магнетиков занятым и свободным состояниями узлов решетки соответствует спин, направленный вниз или вверх (для них эффекты упорядочения спинов отражают антиферромагнитные состояния). В случае сегнетоэлектриков типа “порядок-беспорядок” имеется соответствие между разнонаправленными спинами в магнетиках с двумя положениями протона внутри водородной связи относительно двух атомов кислорода, ее формирующих [1–6].

С помощью МРГ впервые было исследовано влияние размера ограниченного по объему домена на величину критической температуры T_{crit} упорядочения бинарного сплава АВ стехиометрического состава А : В = 1 : 1 [35, 36]. Было получено, что уменьшение размера домена уменьшает критическую температуру T_{crit} , а также исследовано влияние внешнего поля на значения T_{crit} и учета эффекта не прямых корреляций. При переходе от сплава к сегнетоэлектрикам результаты [35, 36] относятся к сегнетоэлектрикам порядок – беспорядок. Привлечение техники МРГ к сегнетоэлек-

трикам порядок – беспорядок впервые позволило вывести для них анализ размерных эффектов с фазовым структурным переходом второго рода на уровень анализа фазовых переходов первого рода [39].

Чтобы иметь аналогичные возможности анализа поверхностных и размерных свойств для сегнетоэлектриков типа смещения, их также необходимо описать с помощью аналогичной техники – в рамках МРГ. Цель работы – перенести подход МРГ на случай сегнетоэлектриков смещения и использовать его для решения задач упорядочения ионов для широкого круга однородных и неоднородных сегнетоэлектриков типа смещения, который позволит учесть многочисленные типы неоднородностей кристалла (точечные примеси, дислокации и поля деформаций и границы раздела фаз, включая размерные эффект в доменах). Данная работа представляет собой статистическую часть теории сегнетоэлектриков в предположении об известных потенциальных функциях межчастичного взаимодействия. Ниже показано, что с помощью эффективных парных потенциалов взаимодействия между ионами сегнетоэлектриков типа смещения можно свести статистическую часть расчета перераспределения ионов в сложных кристаллах к известным уравнениям МРГ.

Традиционно меж-ионные взаимодействия описываются с помощью эффективных парных потенциалов [1–6] или потенциалов электростатического [7] взаимодействия. При этом часто вводят представления уменьшающие величину энергии кулоновского потенциала. С этой целью используют понятия о долях ковалентности связей в ионных кристаллах (стр. 9 [2]) или о долях энергии деполаризации [2, 40] при формировании доменов: этот путь дает уменьшение энергии деполаризации на два – три порядка (стр. 100 [2]). В последнее время для определения параметров меж-ионного взаимодействия привлекают квантово-химические подходы. Эти методы оказались достаточно удачными для ряда сегнетоэлектриков типа порядок – беспорядок ($K(H/D)_2PO_4$) [41–43], что позволило обсуждать энергетику не только объемных состояний, но и состояние кристаллов на межфазных границах, которые обычно трактуются на основе более грубых оценок [44, 45]. Для сегнетоэлектриков типа смещения квантовохимические подходы на основе первопринципных трактовок (метод функционала плотности) привели к ряду выводов о плохой определенности самой решаемой задачи в рамках классической электродинамики [46–48]. Более детально см. [49, 50], а также применение первопринципных методов к расчету сегнетоэлектрических оксидов дано в [51]. Это состояние вопроса объясняет причину использования в данной работе эффективных парных потенциалов, определяемых по известным экспериментальным данным. При использовании эффективных парных потенциалов

требуется их нахождение по известным экспериментальным данным о каких-либо характеристиках. Часто для этой цели используют величину T_{crit} .

Работа состоит из двух этапов: решение задачи для бесконечного объема домена и переход от макро-домена к малым системам через введение приповерхностных областей домена. В разделе 2 изложен гамильтониан упорядоченной объемной фазы произвольного типа, по узлам разного типа которой распределяются взаимодействующие между собой частицы. Это модель с сильным межчастичным взаимодействием для ионов с одним потенциальным минимумом в центре ячейки.

Изложение основ подхода с помощью МРГ для сегнетоэлектриков типа смещения дано на примере описания так называемой “одно-ионной модели”: распределений ионов мягкой подрешетки А в поле жесткой подрешетки В для модельного сегнетоэлектрика смещения АВ [6]. Для ионов А используется понятие о двух-ямном потенциале, который имеет относительно малую величину барьера между соседними локальными минимумами (раздел 3). Для такого двух-ямного потенциала необходимо учесть эффекты исключения возможного одновременного нахождения двух ионов в соседних минимумах. Этот факт отражается в уравнениях на локальные заполнения минимумов потенциальной кривой с помощью межчастичных взаимодействий (раздел 4).

Для второго этапа нужно совместить описание макро-домена с рассмотрением приповерхностных областей. В разделе 5 обсуждается способ использования одно-ионной модели для границ раздела фаз. В разделе 6 рассмотрены обобщения рассмотренной простейшей “одно-ионной модели” модели сегнетоэлектрика на более сложные системы, сохраняющие описание поверхностных и размерных характеристик, включая дополнительные неоднородности систем: точечные дефекты, их ассоциаты, дислокации и т.д.

2. ГАМИЛЬТониАН МРГ ДЛЯ ОБЪЕМА С УПОРЯДОЧЕННОЙ ФАЗОЙ

Объем V любой системы в МРГ [28, 37] разбивается на ячейки размером порядка объема частицы $v_0 = \gamma_s \lambda^3$, где λ – линейный размер ячейки, γ_s – фактор формы, $V = Nv_0$ (N – число ячеек (или узлов для потенциалов с одним минимумом) в системе, равное максимальному числу молекул при плотной упаковке). Традиционно считается, что состояние занятости узла f , $1 \leq f \leq N$, связано с нахождением в нем молекулы сорта i , либо вакансии V (предполагается, компоненты смеси имеют соизмеримые, но разные, размеры), $1 \leq i \leq s$, s – число компонентов системы. Этот факт описыва-

ется случайной величиной γ_f^j : $\gamma_f^j = 1$, если в узле находится молекула сорта i , иначе $\gamma_f^j = 0$, подчиняющейся соотношениям: $\sum_{i=1}^s \gamma_f^i = 1$, $\gamma_f^i \gamma_f^j = \Delta_{ij} \gamma_f^i$, где Δ_{ij} – символ Кронекера, которые означают, что любой узел обязательно занят какой-либо, но только одной, частицей. Локальную плотность частиц i в ячейке под номером f будем обозначать $\theta_f^i = \langle \gamma_f^i \rangle$, имея в виду, что для любой ячейки выполняется нормировочное условие $\sum_{i=1}^s \theta_f^i = 1$.

Упорядоченное состояние твердых растворов в объемной фазе отвечает ситуации, когда распределение компонентов становится зависящим от номера узла в элементарной кристаллографической ячейке, содержащей более одного узла [28, 33]. Разобьем все узлы системы на ряд подрешеток, среди которых возможны одинаковые подрешетки, которые формируют элементарную ячейку, трансляционно повторяемую по всей объемной решетке. Это позволяет любой узел системы f представить как номер ячейки h и номером узла внутри ячейки k (т.е. номер f задается двумя индексами (hk)).

Расстояния между узлами решеточной системы удобно измерять в номерах координационных сфер (к.с.). Введем понятие о к.с. ρ вокруг “центральной” частицы как множество узлов, находящихся на расстоянии ρ вокруг любого выделенного узла f , $1 \leq f \leq N$, $1 \leq \rho \leq R_L$, R_L – радиус потенциала латеральных взаимодействий (например, для потенциала Ми величина R_L отвечает 4–5 к.с.). Число узлов координационной сферы (к.с.) ρ обозначим через $z(\rho)$. Структура системы характеризуется наборами чисел $z_{kn}(\rho)$ соседей узла g на подрешетке n на расстоянии ρ (≥ 1) соседей от узла f подрешетки k .

Полная энергия однородной упорядоченной системы в большом каноническом ансамбле запишется как [28, 33]

$$H = \sum_{(hk)} \sum_i v_{hk}^i(\alpha) \gamma_{hk}^i - \frac{1}{2} \times \sum_{\rho} \sum_{(hk),(gn)} \sum_{i,j} \epsilon_{hk,gn}^{ij}(\rho) \gamma_{hk}^i \gamma_{gn}^j, \quad (1)$$

Суммирование по узлам (hk) ведется по всем узлам решетки, а суммирование по узлам $(gn)_\rho$ – по узлам структуры, находящихся на расстоянии ρ от узла (hk) , включая узлы $h = g$, но при $n \neq k$.

В формуле (1) $v_{hk}^i(\alpha) = -\beta^{-1} \ln(a_{hk}^i(\alpha) P_i)$ – эффективный одночастичный вклад компонента i (для вакансии $v_{hk}^s(\alpha) \equiv v_{hk}^V(\alpha) = 0$) в энергию системы, обусловленный взаимодействием частицы сорта i с узлом решетки h, k ($1 \leq h \leq M$); P_i – парциальное давление компонента i в термостате; $a_{hk}^i(\alpha) =$

$= \exp[\beta(v_{hk}^i(\alpha) - v_{hk}^s(\alpha))] = F_{hk}^i(\alpha) \beta \exp(\beta Q_{hk}^i) / F_i^0(\alpha)$, $\beta = 1/(k_B T)$, k_B – константа Больцмана, T – температура, $F_{hk}^i(\alpha)$ и $F_i^0(\alpha)$ – статистические суммы частицы i на узле q и молекулы i в газовой фазе (термостате), Q_{hk}^i – энергия внешнего поля действующего на частицу i в узле hk . Здесь символ α описывает состояние окружения (конкретную конфигурацию соседей на расстоянии ρ к.с.) центрального узла h, k . Конкретный вид выражений одночастичных вкладов $v_{hk}^i(\alpha)$ и их статсумм приведен в работах [28, 33]. Здесь учитывается, что каждая подрешетка может содержать свое число компонентов s_δ и внутренние степени свободы частицы $v_{hk}^i(\alpha)$ и ее параметры взаимодействия $\epsilon_{fg}^{ij}(\rho)$ зависят от типа подрешеток [33].

Параметр взаимодействия частиц i и j , находящихся на узлах с номерами f и g , обозначим через ϵ_{fg}^{ij} , где $\epsilon_{fg}^{ij}(\rho) = 4\epsilon_{fg\rho}^{ij0} \{(\sigma_{ij}/r_{fg\rho}^{ij})^n - (\sigma_{ij}/r_{fg\rho}^{ij})^m\}$, где $r_{fg\rho}^{ij}$ – расстояния между частицами i и j в разных ячейках f и g ; $\epsilon_{fg\rho}^{ij0}$ и σ_{ij} – параметры парного потенциала, n и m – параметры потенциала типа Ми. Взаимодействия частиц с вакансиями равны нулю: $\epsilon_{fg}^{iV} = \epsilon_{fg}^{Vj} = \epsilon_{fg}^{VV}$. В общем случае величины постоянных решеточной структуры становятся зависимыми от типа упорядоченных структур, и их локальные значения обозначаются как λ_{fg} . Соответственно, парциальные вклады в постоянную решетки λ_{fg}^{ij} от соседних пар молекул ij становятся зависимыми от типа узлов, в которых находятся взаимодействующие пары молекул; $\lambda_{fg} = \sum_{ij} \lambda_{fg}^{ij} \theta_{fg}^{ij}$. Здесь функция $\theta_{fg}^{ij} = \theta_{(hk)(gn)}^{ij} = \langle \gamma_{hk}^i \gamma_{gn}^j \rangle_{\rho=1}$ – средняя доля ближайших пар соседних молекул ij , находящихся на паре узлов fg . Их нахождение обсуждается в работе [33, 34].

Уравнение на локальные заполнения (локальные изотермы) для конкретного узла hk внутри элементарной ячейки в объемной упорядоченной фазе запишется в виде

$$a_{hk}^i P^i = \frac{\theta_{hk}^i}{\theta_{hk}^s} \prod_{\rho=1}^{R_{gr}} \left[\sum_{j=1}^s t_{hk,gn}^{ij}(\rho) \exp\{-\beta \epsilon_{hk,gn}^{ij}(\rho)\} \right]^{z_{hk,gn}(\rho)}, \quad (2)$$

где $gn(\rho)$ – тип соседнего узла для узла подрешетки hk на расстоянии ρ , их число равно $z_{hk,gn}(\rho)$.

Здесь функции $t_{hk,gn}^{ij}(\rho)$ представляют собой условные вероятности нахождения частиц j в узлах $gn(\rho)$ на расстоянии ρ от частиц i в узлах hk : $t_{hk,gn}^{ij}(\rho) = \theta_{hk,gn}^{ij}(\rho) / \theta_{hk}^i$ (см. также [33, 34]).

3. ДВУХ-ЯМНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ИОНА В ДВУХАТОМНОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ АВ

В процессах структурных фазовых переходов в сегнетоэлектриках типа смещения происходит процесс перераспределения атомов в различных положениях внутри элементарной ячейки. Модели для таких процессов характеризуются тем, что в точке фазового перехода начинается смещение атомов, приводящее к изменению симметрии кристалла. Рассмотрим для конкретности самую примитивную модель — строго упорядоченную бинарную систему АВ, в которой имеется две подрешетки вложенные друг в друга [6]. Пусть одна из них (В) является жесткой и не изменяется при варьировании температуры, а другая — мягкая подрешетка (А), и при изменении температуры в ней происходит смещение ионов А из центрального положения.

Обсуждаемая ситуация в сегнетоэлектриках соответствует представлениям о существовании двух-ямного потенциала для иона на мягкой подрешетке А. С точки зрения симметрии между механизмами смещения и порядок — беспорядок разницы нет, т.к. рассматривая симметрию структуры, мы всегда имеем только средние положения атомов [6], поэтому не существенно, производится усреднение по дискретной совокупности или по непрерывной области изменения параметров состояния ячейки. Данная схема поясняет отсутствие резкой границы между фазовыми переходами типа смещения и порядок — беспорядок [3, 6]. В отношении других, например, динамических характеристик, эти два фазовые перехода могут отличаться. Все зависит от величины высоты барьера ΔU между положениями 1 и 2 (рис. 1), которая может меняться в широких пределах; $\Delta U_m = U_m - U_0$, где U_m — вершина внутреннего барьера с координатой r_0 , и нулевая энергия $U_1 = U_2 = U_0$ в двух точках с координатами $r_1 = r_0 - \Delta r$ и $r_2 = r_0 + \Delta r$.

Если $\Delta U > mkT$, где величина m порядка 3 и больше, то каждый из минимумов имеет четкую заселенность, изменение которой приводит к изменению физико-химических свойств системы. В разупорядоченном состоянии $T > T_{cr}$ оба положения при высокой температуре заселены одинаково, и вероятность такого распределения равна $1/2$ для каждого локального минимума двух-ямного потенциала. В среднем внутренний атом находится в центре ячейки r_0 , и такая симметрия структуры есть симметрия парафазы.

Если m порядка единицы, то необходимо более существенное понижение температуры для выявления влияния каждого из локальных минимумов. Это отвечает случаю сегнетоэлектриков типа смещения. Для них также при высоких температурах в парафазе отсутствует упорядочение за

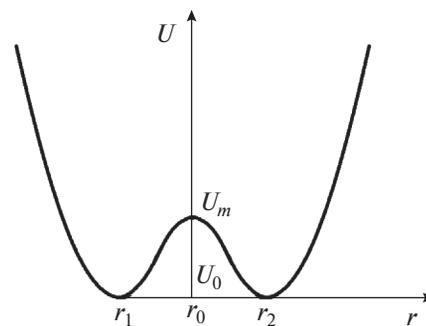


Рис. 1. Двух-ямный потенциал.

счет появления спонтанной поляризации. Т.е. в обоих случаях при $T < T_{cr}$ (но при каждом своем значении T_{cr}) реализуется спонтанная поляризация за счет смещения иона А в преимущественное положение r_1 или r_2 .

Направим ось смещений центра масс иона А вдоль одной из осей координат плоской решетки \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 . Пусть подрешетка ионов А смещается вдоль направления \mathbf{a}_1 (что отвечает положению $r_2 = r_0 + \Delta r$) при фиксированном положении ионов В. В парафазе имеем следующее расположение координат узлов до сдвига: $n_1\mathbf{a}_1, n_2\mathbf{a}_2$ для атомов В и $(n_1 + 0.5)\mathbf{a}_1, (n_2 + 0.5)\mathbf{a}_2$ для атомов А (здесь n_1 и n_2 целочисленные значения, отвечающие координатам разных ячеек упорядоченной системы АВ) [6]. После понижения температуры координаты частиц А и В становятся теми же для атомов В: $n_1\mathbf{a}_1, n_2\mathbf{a}_2$, а для атомов А: $(n_1 + 0.5 + \eta)\mathbf{a}_1, (n_2 + 0.5)\mathbf{a}_2$, где η — доля трансляции, на которую сместились атомы мягкой подрешетки. Величина η называется параметром порядка, если $\eta = 0$ отвечает симметричной фазе, и $\eta \neq 0$ для несимметричной фазы. Величина η зависит температуры, т.к. для переходов типа смещения фактически всегда имеются в виду средние, усредненные по тепловому движению, положения атомов.

Традиционно в литературе [3–12, 37, 38] оперируют с параметром порядка, введенного для сегнетоэлектриков типа порядок — беспорядок. Этот параметр порядка вводится как безразмерное отношение вида $\eta = (N_1 - N_2)/(N_1 + N_2)$ где N_1 и N_2 — числа атомов, находящихся соответственно в положениях 1 и 2 при четком различии в координатах r_1 и r_2 на рис. 1. Такие структурные фазовые переходы, при которых изменение симметрии происходит в результате перераспределения частиц по минимумам двух-ямного потенциала, которые представляют собой узлы в обычном понимании МРГ (т.е. допускается одновременное заполнение обоих локальных минимумов).

При $T > T_{cr}$ в них реализуются также равновероятные заполнения обоих минимумов, а при понижении T проявляется как возникновение разности вероятности нахождения в положениях 1 и 2, или, что то же самое, разности чисел частиц в этих положениях.

В работе [6] предложено следующее определение параметра порядка для переходов типа смещения: $\eta = \sum_i x_i / a_1 N$, где x_i – сдвиг центрального атома вдоль оси x в i -й элементарной ячейке (в данный момент времени), N – число элементарных ячеек в кристалле. По поводу данного определения отметим, что параметр порядка должен быть нормирован, тогда как формальное условие $x_i = a_1$ приводит к такой же центральной точке соседней ячейки, и требуется введение максимального значения смещения иона η_{\max} , которое будет аналогом суммы в знаменателе ($N_1 + N_2$). Тогда это позволит нормировать текущие значения смещений подрешетки А. Только после этого можно говорить о математической аналогии моделей для сегнетоэлектриков типа смещения и порядок – беспорядок, т.е. можно использовать нормированные вероятности заполнения узлов с разным внутренним состоянием. Одновременно с этим появляется возможность связать состояния системы с параметрами модели, отвечающими величине η_{\max} (т.к. координата для смещения А есть непрерывная функция от внешних условий системы).

Второе замечание относится к упрощению модели описания смещений: вместо работы на полном множестве значений координат подрешетки от $\eta = 0$ до $\eta = \eta_{\max}$, вводится среднее текущее значение $\eta \leq \eta_{\max}$, которое определяет положение координаты r_2 подрешетки А при данной температуре. Это упрощает связь между величинами смещенных координат иона А и значением ненулевого параметра порядка η . В этом случае можно соотносить смещение иона А внутри данной ячейки из центра элементарной ячейки в один из локальных минимумов с его заполнением, тогда как второй локальный минимума можно считать свободным (обозначается как вакансия V), по аналогии с тем как, это делается в обычной трактовке МРГ. Данная схема отвечает переходу к дискретному описанию смещений с двумя частицами А и V, и гамильтониан (1) будет отвечать сегнетоэлектрику типа смещения, если за основу его взять не сами ячейки, а общее число локальных минимумов двух-ямных потенциалов для ионов А в поле фиксированных ионов подрешетки В.

Перепишем гамильтониан (1) в виде

$$H = \sum_{h,k} \sum_i v_{h,k}^i(\alpha) \gamma_{h,k}^i - \frac{1}{2} \sum_{h,k;g,n} \sum_{i,j} \epsilon_{h,k;g,n}^{ij}(\rho) \gamma_{h,k}^i \gamma_{g,n}^j \quad (3)$$

Здесь номер ячейки h совпадает с номером исходной решетки f , а узлы k отвечают наличию внутри каждой ячейки двух минимумов двух-ямного потенциала, которые обозначаются, как узлы $k = \alpha$ и γ . В соответствии со сказанным меняется и общее число узлов – оно увеличивается в два раза (по числу локальных минимумов). Соответственно происходит перенумерация числа к.с., отсчитанных от узлов k внутри ячейки h .

В данной модели локальная поляризация, ответственная за сегнетоэлектрический фазовый переход, определяется как $\Delta P = e_A \Delta r_A / v_{cell}$, где e_A – заряд иона А, Δr_A – смещение иона А из симметричного положения в высокотемпературной фазе, v_{cell} – объем ячейки [6]. При заполнении узла α величина Δr_A положительная, а при заполнении узла γ – отрицательная. Среднее по ансамблю для поляризации объема будет определять как $\langle \Delta P \rangle = \langle e_A \Delta r_A / v_{cell} \rangle = e_A \langle \Delta r_A \rangle / v_{cell}$, где усреднение берется по всем конфигурациям (положениям) ионов А.

Химический потенциал ионов А, используемый при определении величин $v_{hk}^A(\alpha)$ [28], является полным, т.е. $\mu_A = \mu_A^0 + Q_{ext}$ здесь μ_A – полный химический потенциал иона А, μ_A^0 – химический потенциал иона А без вкладов внешних полей Q_{ext} . В общем случае $Q_{ext} = Q_{el} + Q_{ch}$, где Q_{el} – потенциальная энергия электростатического поля, Q_{ch} – потенциал внешнего поля электрода, зависящий от его химической природы без электростатического поля. Локальная энергия электростатического поля Q_{hk}^{el} для узла hk ; $Q_{hk}^{el} = -\Delta P_{hk} E^2 / 2$ – потенциальная энергия частицы А с поляризуемостью ΔP , помещенной в поле с напряженностью E (см. например, [52]).

Тогда константа Генри в (3) запишется как $a_{hk}^A(\alpha) = F_{hk}^A(\alpha) \beta \exp[\beta(\epsilon_{hk}^A + Q_{ext})] / F_A^0(\alpha)$. Величина ϵ_f^A отражает энергию связи иона А с подрешеткой, состоящей из ионов В (т.е. $\epsilon_{hk}^A = z_{ab} e_{fg}^{AB}$). При расчете перераспределений ионов А внутри ячеек в объеме величина $Q_{ext} = Q_{hk}^{el}$ одинаковая для узлов подрешеток α и γ , но для разных координат переходной области твердое – пар вклад величины Q_{ext} могут быть разными из-за влияния Q_{ch} .

Дословно повторяя текст этого раздела для объемной решетки (в парафазе для атомов В имеют расположение координат узлов до сдвига: $n_1 \mathbf{a}_1$, $n_2 \mathbf{a}_2$, $n_3 \mathbf{a}_3$, и т.д.), будем иметь выражение (3) с измененными значениями чисел ближайших и следующих соседей $\rho > 1$ в объеме.

4. УРАВНЕНИЯ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ А ДЛЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ ТИПА СМЕЩЕНИЯ

Адаптируем общие уравнения на локальное распределение ионов в упорядоченной объемной фазе с одним минимумом потенциала (2) к двух-ямному потенциалу в модельном сегнетоэлектрике типа смещения АВ согласно предыдущему разделу. Любые реальные твердые тела имеют вакансии V, поэтому любой узел данной системы может иметь три состояния занятости $s = 3$ (A, B, V). Одно-ионная модель сегнетоэлектрика подразумевает, что два сорта атомов преимущественно распределяются по своим подрешеткам. Ионы В находятся на жесткой подрешетке, которая слабо меняет свое состояние в рассматриваемых условиях, а ионы А находятся на мягкой подрешетке. При изменении температуры происходит смещение ионов А из среднего центрального положения внутри ячейки мягкой подрешетки по узлам α и γ , связанным с заполнением узлов двух-ямного потенциала. Таким образом, строго упорядоченная бинарная система АВ представляется в виде трех подрешеток (узлы подрешетки ионов В обозначим через β). В этом случае уравнения (2) на локальные заполнения формально переписываются как

$$a_{\delta}^i P^i = \frac{\theta_{\delta}^i}{\theta_{\delta}^s} \prod_{\rho=1}^{R_{lat}} \left[\sum_{j=1}^s t_{\delta,\chi}^{ij}(\rho) \exp\{-\beta \epsilon_{\delta,\chi}^{ij}(\rho)\} \right]^{z_{\delta,\chi}(\rho)}, \quad (4)$$

где $\delta = \alpha, \gamma, \beta$, и тип решеточной структуры однозначно задается наборами чисел $z_{\delta,\chi}(\rho)$. Соответственно сохраняется смысл введенных функций условных вероятностей $t_{\delta,\chi}^{ij}(\rho)$ по отношению к трем состояния занятости узлов системы.

Формулировка одно-ионной модели позволяет упростить систему уравнений (4), если считать, что энергетические параметры обеспечивают фиксацию ионов В на подрешетке β , а ионов А на мягкой подрешетке с двумя типа узлов α и γ . Будем учитывать наличие некоторой малой вероятности нахождения вакансий на жесткой и мягкой подрешетках в стехиометрической пропорции $A : B = 1 : 1$, т.е. $\theta_{\beta}^B \gg \theta_{\beta}^V$ и $t_{\alpha,\beta}^{AB}(\rho) = 1$. Тогда задача поиска распределения ионов А по узлам подрешеток α и γ становится двух-сортной, т.к. множители функции неидеальности в (4) для $\delta = \alpha, \gamma$ и $\chi = \beta$ могут быть переписаны следующим образом

$$\begin{aligned} & \sum_{j=1}^s t_{\delta,\beta}^{Aj}(\rho) \exp\{-\beta \epsilon_{\delta,\beta}^{Aj}(\rho)\} \rightarrow \\ & \rightarrow t_{\delta,\beta}^{AB}(\rho) \exp\{-\beta \epsilon_{\delta,\beta}^{AB}(\rho)\} \rightarrow \exp\{-\beta \epsilon_{\delta,\beta}^{AB}(\rho)\}, \end{aligned}$$

что приводит к следующей упрощенной структуре выражений для локальных заполнений

$$a_{\delta}^A P^A = \frac{\theta_{\delta}^A}{\theta_{\delta}^V} \prod_{\rho=1}^{R_{lat}} \left[\sum_{j=A}^V t_{\delta,\chi}^{Aj}(\rho) \exp\{-\beta \epsilon_{\delta,\chi}^{Aj}(\rho)\} \right]^{z_{\delta,\chi}(\rho)} \times \exp\{-z_{\delta,\beta}(\rho) \beta \epsilon_{\delta,\beta}^{AB}(\rho)\}, \quad (5)$$

где в квадратных скобках исключен индекс β ($\chi \neq \beta$). Сумма экспоненциальных множителей от произведения по всем к.с. ρ формирует энергию связи ионов А в поле жесткой подрешетки ионов В (или энергию абсорбции в константе Генри)

$\epsilon_{AB} = \sum_{\rho=1}^{R_{lat}} z_{\delta,\beta}(\rho) \epsilon_{\delta,\beta}^{AB}(\rho)$. Константа Генри здесь записывается как $a_{\delta} = a_{\delta}^0 \exp[\beta(\epsilon_{AB} + Q_{ext})]$, где a_{δ}^0 — предэкспонента константы Генри, включающая в себя отдельные вклады внутренних движений ($F_{hk}^A(\alpha), F_A^0(\alpha)$) от конфигураций ионов А [28, 33]. Она входит в первое слагаемое гамильтониана (3) $v_{fk}^A = v_{fk}^{A0} + \epsilon_{AB} + Q_{ext}$ как v_{fk}^{A0} .

Таким образом, энергия любого иона А состоит из трех типов взаимодействий: взаимодействия с подрешеткой ионов В, с внешним полем Q_{ext} и с другими ионами А на разном расстоянии. Параметры взаимодействия ионов АА на разных расстояниях от центра f учитываются явным образом. Здесь для простоты и наглядности числа пар приведены для ближайших соседей g на плоской решетке. Для узла f_{α} имеется следующее окружение ближайших соседей: f_{γ} ($z_{f_{\alpha}f_{\gamma}} = 1$) внутри ячейки f , $g_{\alpha}(x)$ ($z_{f_{\alpha}g_{\alpha}(x)} = 2$) и $g_{\alpha}(y)$ ($z_{f_{\alpha}g_{\alpha}(y)} = 2$).

Локальная изотерма для узла f_{α} в КХП запишется как

$$\begin{aligned} a_0 P &= \frac{\theta_{f_{\alpha}}}{1 - \theta_{f_{\alpha}}} \left(1 + t_{f_{\alpha}f_{\gamma}}^{AA} x_{f_{\alpha}f_{\gamma}}^{AA} \right)^{z_{f_{\alpha}f_{\gamma}}} \times \\ & \times \prod_{g=g(x),g(y)} \left(1 + t_{f_{\alpha}g}^{AA} x_{f_{\alpha}g}^{AA} \right)^{z_{f_{\alpha}g}} = \frac{\theta_{f_{\alpha}}}{1 - \theta_{f_{\alpha}}} \times \\ & \times \left(1 + t_{f_{\alpha}f_{\gamma}}^{AA} x_{f_{\alpha}f_{\gamma}}^{AA} \right)^{z_{f_{\alpha}f_{\gamma}}} \left(1 + t_{f_{\alpha}g_{\alpha}(x)}^{AA} x_{f_{\alpha}g_{\alpha}(x)}^{AA} \right)^{z_{f_{\alpha}g_{\alpha}(x)}} \times \\ & \times \left(1 + t_{f_{\alpha}g_{\alpha}(y)}^{AA} x_{f_{\alpha}g_{\alpha}(y)}^{AA} \right)^{z_{f_{\alpha}g_{\alpha}(y)}}. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь функции $t_{f_{\alpha}g_{\alpha}(x)}^{AA}$ означают условные вероятности нахождения ионов А на узлах $g_{\alpha}(x)$ вдоль оси x рядом с центральным узлом f_{α} . Они умножаются на величины $x_{f_{\alpha}g_{\alpha}(x)}^{AA} = \exp\{-\beta \epsilon_{f_{\alpha}g_{\alpha}(x)}^{AA}\} - 1$, сохраняющие энергии на тех же расстояниях $f_{\alpha}g_{\alpha}(x)$. Остальные функции условных вероятностей относятся к соответствующим парам связей, отсчитанных от центрального узла f_{α} . При учете более далеких вкладов соседей правая часть (6) умножается на соответствующие множители с показателями степеней в виде чисел $z_{f_{\alpha}g_{\alpha}(x)}(\rho)$ для $\rho > 1$. Для рассматриваемой бинарной системы А и В

функции $t_{f_a g_a(x)}^{AA}$ выражаются [28, 33] через локальные концентрации в виде

$$t_{f_a g_a(x)}^{AA}(\rho) = 2\theta_{g_a(x)}^A / [\delta_{f_a g_a(x)}^{AA}(\rho) + b_{f_a g_a(x)}^{AA}(\rho)], \quad (7)$$

где
$$\delta_{f_a g_a(x)}^{AA}(\rho) = 1 + x_{f_a g_a(x)}^{AA}(\rho)(1 - \theta_{f_a}^A - \theta_{g_a(x)}^A),$$

$$b_{f_a g_a(x)}^{AA}(\rho) = \left\{ \left[\delta_{f_a g_a(x)}^{AA}(\rho) \right]^2 + 4x_{f_a g_a(x)}^{AA}(\rho)\theta_{f_a}^A\theta_{g_a(x)}^A \right\}^{1/2}.$$

Выражение (7) выписано в общем виде для любых пар узлов находящихся на расстоянии ρ к.с. Точно также выписываются $x_{f_a f_\gamma}^{AA} = \exp\{-\beta\varepsilon_{f_a f_\gamma}^{AA}\} - 1$ для пары внутри ячейки f и для $x_{f_a g_a(y)}^{AA}(\rho) = \exp\{-\beta\varepsilon_{f_a g_a(y)}^{AA}(\rho)\} - 1$, и соответствующие парные условные функции $t_{f_a f_\gamma}^{AA}$ и $t_{f_a g_a(y)}^{AA}(\rho)$ на любых расстояниях ρ . Все условные парных функций подчиняются нормировочным соотношениям: $\sum_{j=1}^s t_{qp}^{ij}(\rho) = 1$ [33, 34].

Аналогично для узла f_γ окружение имеет вид: f_α ($z_{f_\gamma f_\alpha} = 1$), $g_\gamma(x)$ ($z_{f_\gamma g_\gamma(x)} = 2$) и $g_\gamma(y)$ ($z_{f_\gamma g_\gamma(y)} = 2$), и локальная изотерма для узла f_γ в КХП в виде

$$a_0 P = \frac{\theta_{f_\gamma}}{1 - \theta_{f_\gamma}} \left(1 + t_{f_\gamma f_\alpha}^{AA} x_{f_\gamma f_\alpha}^{AA} \right)^{z_{f_\gamma f_\alpha}} \times$$

$$\times \prod_{g=g(x), g(y)} \left(1 + t_{f_\gamma g}^{AA} x_{f_\gamma g}^{AA} \right)^{z_{f_\gamma g}} = \frac{\theta_{f_\gamma}}{1 - \theta_{f_\gamma}} \times$$

$$\times \left(1 + t_{f_\gamma f_\alpha}^{AA} x_{f_\gamma f_\alpha}^{AA} \right)^{z_{f_\gamma f_\alpha}} \left(1 + t_{f_\gamma g_\gamma(x)}^{AA} x_{f_\gamma g_\gamma(x)}^{AA} \right)^{z_{f_\gamma g_\gamma(x)}} \times$$

$$\times \left(1 + t_{f_\gamma g_\gamma(y)}^{AA} x_{f_\gamma g_\gamma(y)}^{AA} \right)^{z_{f_\gamma g_\gamma(y)}}, \quad (8)$$

$$x_{f_\gamma g_\gamma(x)}^{AA} = \exp\{-\beta\varepsilon_{f_\gamma g_\gamma(x)}^{AA}\} - 1,$$

$$x_{f_\gamma g_\gamma(y)}^{AA} = \exp\{-\beta\varepsilon_{f_\gamma g_\gamma(y)}^{AA}\} - 1,$$

$$x_{f_\gamma f_\alpha}^{AA} = x_{f_\alpha f_\gamma}^{AA} = \exp\{-\beta\varepsilon_{f_\alpha f_\gamma}^{AA}\} - 1.$$

В общем случае молекулярные параметры рассчитываются по заданным расстояниям между узлами новой решетки, построенной на локальных минимумах двух-ямных потенциалов.

Вследствие периодичности решетки должны соблюдаться равенства $r_{f_a g(x)_\alpha} = r_{f_\gamma g(x)_\gamma}$ и $r_{f_a g(y)_\alpha} = r_{f_\gamma g(y)_\gamma}$, поэтому соблюдаются равенства между молекулярными параметрами, рассчитанным по данным расстояниям, $\varepsilon_{f_a g_a(x)}^{AA} = \varepsilon_{f_\gamma g_\gamma(x)}^{AA}$ и $\varepsilon_{f_a g_a(y)}^{AA} = \varepsilon_{f_\gamma g_\gamma(y)}^{AA}$. Всего имеем три разных величины на молекулярные параметры: $\varepsilon_{f_a f_\gamma}^{AA} = \varepsilon_{f_\gamma f_a}^{AA}$, $\varepsilon_{f_a g_a(x)}^{AA} = \varepsilon_{f_\gamma g_\gamma(x)}^{AA}$ и $\varepsilon_{f_a g_a(y)}^{AA} = \varepsilon_{f_\gamma g_\gamma(y)}^{AA}$. Аналогичным образом, выписываются энергетические параметры для последующих к.с., как для плоской, так и для объемной решеток на разных расстояниях.

5. ПОВЕРХНОСТЬ КРИСТАЛЛА

Главной целью использования предложенного подхода является описание границ раздела фаз, которые являются важным типом неоднородных областей сегнетоэлектриков типа смещения. Влияние границы раздела фаз распространяется внутрь фаз на ширину k монослоев. В этом случае периодическая структура упорядоченного расположения узлов разных подрешеток требует детализации распределений ионов из-за влияния плоскости раздела. Число монослоев переходной области k определяется в ходе решения уравнений на концентрационный профиль распределения ионов вблизи границы, $1 \leq k \leq \kappa$, из условия минимумам свободной энергии [33, 34]. Два узла $k = \alpha, \gamma$, внутри каждой ячейки с ионами А, формирующих направление смещения, расположены внутри одного монослоя. Это смещение задает направление оси поляризации ($\alpha\gamma$). По отношению к направлению оси поляризации в кубическом образце плоскости поверхности куба n могут быть либо параллельны, либо перпендикулярны оси поляризации.

Гамильтониан переходной области в одноионной модели для мобильных ионов А запишется как

$$H = \sum_{q,k} \sum_i v_{q,k}^i(\alpha) \gamma_{q,k}^i - \frac{1}{2} \sum_{q,k;p,n} \sum_{i,j} \varepsilon_{q,k;p,n}^{ij}(\rho) \gamma_{q,k}^i \gamma_{p,n}^j, \quad (9)$$

где $q - 1 \leq p \leq q + 1$. Здесь ограничимся структурой локальных изотерм в переходной области

$$a_{q,k}^A P^A = \frac{\theta_{q,k}^A}{\theta_{q,k}^V} \times$$

$$\times \prod_{\rho=1}^{R_{tot}} \left[\sum_{j=A}^V t_{q,k;p,n}^{Aj}(\rho) \exp\{-\beta\varepsilon_{q,k;p,n}^{Aj}(\rho)\} \right]^{z_{q,k;p,n}(\rho)} \times$$

$$\times \exp\{-\beta\varepsilon_{AB}\}.$$

Все величины имеют смысл, указанный выше в (5), как и $k = \alpha, \gamma$.

Уравнения на локальные распределения ионов А внутри переходных областей на границах раздела фаз подробно разбираются в работе [53]. Принципы их построения состоят в учете внутренних смещений ионов А как, указано выше, и общих правил построения уравнений границ упорядоченных фаз [33, 34].

Особенности границы раздела для сегнетоэлектриков типа смещения зависят от соотношений ориентаций осей (между узлами α и γ) и внешней гранью фазы твердого тела n . Для объемной кубической структуры кристалла возможны три варианта: 1) направления осей n и ($\alpha\gamma$) совпадают, или 2) противоположны друг другу, а также 3) расположены под углом 90° друг к другу. Для малых кристаллов имеется влияние краевых

эффектов, и задача усложняется за счет влияния различных положений ячейки на ограниченной по размерам плоскости границы.

Другой особенностью неоднородной области раздела фаз является ее различие по отношению к межфазной границе внутри твердого тела (отдельные домены кристалла) и к границе раздела твердое тело – пар или жидкость (меж-агрегатная граница). Объемные соседние фазы, разделенные межфазной границей, являются идентичными в отсутствие внешних полей, а переходные области соседних фаз отличаются по своим свойствам. При этом в рамках одно-ионной модели жесткая подрешетка для ионов В предполагается практически неизменной в обоих фазах. Различие в упорядоченных фазах относится к распределениям ионов А, поэтому следует соотнести границу упорядоченной фазы с отсутствием упорядоченных состояний ионов А. Этому отвечает термодинамическое определение границы фазы, согласно условию равенства $\theta_\alpha^A = \theta_\gamma^A$ соответствующего разупорядоченному состоянию граничного монослоя фазы. Т.е. полная межфазная граница состоит из двух видов переходных областей от упорядоченного состояния фазы до отсутствия упорядоченного состояния на границе, причем собственно положению межфазной границы отвечает положению между двумя указанными разупорядоченными монослоями. Или $k = k_\alpha + k_\gamma$, где k_α и k_γ отвечают переходным участкам фазы α и γ . Соответственно, концентрационный профиль q состоит из монослоев $1 \leq q \leq k_\alpha$ и $1 \leq q \leq k_\gamma$, где номер 1 относится в объемной области каждой из фаз.

Меж-агрегатная граница относится к соседним фазам, которые отличаются по плотностям. Изменение плотности в МРГ описывается изменением числа вакансий для ячеек, а не по отношению к локальным минимумам двух-ямного потенциала для мобильного иона А. Соответственно, переходная область характеризуется фиксацией положения жесткой подрешетки для ионов В, которая отсутствует в приповерхностной соседней области пара или жидкости. По отношению к этому положению границы и для разных возможных соотношений направлений осей l и $(\alpha\gamma)$, возможны разные соотношения между локальными заполнениями θ_α^A и θ_γ^A для двух узлов α и γ внутри монослоя для ионов А в зависимости от существования внешних полей на границе образца. Этот вопрос требует отдельного рассмотрения для соседних паровых и жидких фаз.

Формулировка граничных условий упорядоченных фаз позволяет ввести ограничение на объем домена твердой фазы и рассмотреть зави-

симость термодинамических функции домена от его размера по уравнениям [33, 34], модифицированных для учета смещений ионов А в двух-ямном потенциале.

6. ОБСУЖДЕНИЕ ПОДХОДА И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Существующие представления о сегнетоэлектриках смещения представляют собой предельный случай бездефектной структуры [1–7], состоящей из нескольких подрешеток сложных многоатомных соединений. С помощью эффективных парных потенциалов взаимодействия между ионами сегнетоэлектриков типа смещения можно свести статистическую часть расчета перераспределения ионов в сложных кристаллах к известным уравнениям МРГ. При их использовании требуется предварительное нахождение эффективных парных потенциалов по известным экспериментальным данным о каких-либо характеристиках. Они подбираются по свойствам объемной фазы (для этой цели можно использовать величину T_{crit}) в рамках этой же модели МРГ и используются далее для расчета поверхностных и размерных характеристик.

Статистическая теория сегнетоэлектриков типа смещения сформулирована при условиях равновесного распределения ионов А внутри мобильной подрешетки и неравновесности состояния всего образца с жесткой подрешеткой В. Тот же тип неравновесности распространяется на границу твердого тела – пар, и межфазные внутренние границы. Описание объемных и поверхностных свойств упорядоченных фаз проводится на микроскопическом уровне.

Для иллюстрации нового подхода приведены уравнения для локальных распределений в квази-химическом приближении, учитывающем прямые парные корреляции. Выход за данное приближение связан с учетом непрямых корреляций – это достигается при использовании кластерного вариационного метода [54–57] (см. также ссылки в [3, 36], где он использовался ранее для описания явления упорядочения в сегнетоэлектриках типа порядок – беспорядок).

Предложенный подход может быть обобщен для учета широкого круга реальных факторов в сегнетоэлектриках, исключенных в данной работе для изложения основной идеи. Сам факт переформировки задачи от континуального смещения иона в сегнетоэлектриках в ходе формирования спонтанной поляризации, как это трактовалось в ранних работах, на возможность использования разработанной техники МРГ на базе существова-

ния двух-ямного потенциала, открывает все имеющиеся возможности МРГ для описания новых систем. Перечислим эти потенциальные возможности в соответствии с [33].

1. Учет нескольких сортов атомов в жесткой подрешетке – переход от двух-сортной системы к трем или большему числу сортов атомов в кристалле. Простейшим примером являются трехатомные кристаллы. Например, различный состав двух основных подрешеток в трехатомной системе ABC с разными жесткими подрешетками: (AB)C и A(BC) по типу решеток BaTiO₃ (мобильным является ион титана) и PbTiO₃ (мобильным является ион свинца) [7]. В этом случае меняется выражение для энергии связи мобильного иона с жесткими ионами. Вместо энергии ϵ_{AB} в выражении для константы Генри (после формулы (5))

будет присутствовать $\epsilon_{A(BC)} = \sum_{\rho=1}^{R_{\text{ат}}} z_{\delta,\beta}(\rho) \times [\theta_B \epsilon_{\delta,\beta}^{AB}(\rho) + \theta_C \epsilon_{\delta,\beta}^{AB}(\rho)]$, θ_B и θ_C означают стехиометрические доли компонентов B и C в жесткой подрешетке.

2. Учет деформационных состояний сегнетоэлектрика – мягкая решетка твердого тела отвечает деформированной подрешетке ионов жесткой подсистемы. Это относится к зависимости средних величин λ_{fg} через их локальные вклады λ_{fg}^j от локального состава системы, включающего парные функции распределений θ_{fg}^j , а также явный учет вакансий в мобильной и жесткой подрешетках. В результате появляется возможность описания системы с учетом вкладов анизотропии решетки, деформаций и влияния деформаций на поляризацию, как и в традиционных подходах для сегнетоэлектриков типа смещения [1–7, 13–20].

3. Учет внутренней неоднородности образца и влияние предыстории его формирования на свойства сегнетоэлектриков. Простейшим примером реальных (неоднородных) структур являются системы, содержащие точечные дефекты как в подрешетке ионов B (ионы без смещений), так и в подрешетке ионов A (ионы со смещениями). В качестве точечных дефектов могут быть примесные атомы других сортов и вакансии, относящиеся к ячейкам f с конкретными номерами, а также их ассоциаты или нарушение стехиометрии. Вокруг каждого точечного дефекта следует выделять области, внутри которых проявляется их влияние. Тогда сам точечный дефект и выделенные ячейки окружения в исходной упорядочиваемой матрице будут формировать неоднородные области со смешанным описанием: сам

дефект занимает ячейку f , а его соседи в окружении могут иметь три способа смещений по отношению к нему: в сторону дефекта, от дефекта и перпендикулярно дефекту.

Внутренние неоднородности образца в первую очередь относятся к учету состояния жесткой подсистемы, хотя возможно наличие неоднородностей в обеих подрешетках A и B, которые обусловлены наличием дислокаций и общих неравновесных состояний образцов. Так в дислокациях выделяют ее ядро, в котором могут быть разные типы занятости ячеек, и окружение дислокаций с упорядочивающимися мобильными ионами A [58]. Эволюция неравновесных состояний кристалла описывается уравнениями из [28, 33].

4. Учет влияния соседней фазы на поляризацию сегнетоэлектрика. На границе раздела фаз твердое – жидкость реализуется заметное влияние соседней фазы на подрешетку мобильных ионов A в отличие от исходной постановки для пара/вакуума, который не влияет на по ионы A. В последнее время стали обращать внимание на трех-агрегатные системы: пар–жидкость–сегнетоэлектрик типа смещения и порядок–беспорядок, включая свойства капель на таких поверхностях (см. например, капли воды на поверхности BaTiO₃ [59]). Для таких систем подходы на основе МРГ оказываются наиболее удобными.

5. Учет нескольких осей смещения ионов внутри ячейки связан с несколькими осями поляризации, например [1–7]. Такая ситуация требует согласования внутри одной ячейки f наличия нескольких двух-ямных потенциалов по разным направлениям. Условие обязательности наличия иона A внутри мобильной подрешетки в этом случае будет выражаться как (пусть для случая трех осей поляризации) $\sum_{k=1}^6 \theta_{f,k}^A = \theta_f^A$ вместо $\theta_{f,\alpha}^A + \theta_{f,\gamma}^A = \theta_f^A$ для одной оси поляризации.

Таким образом, использование двух-ямного потенциала позволяет последовательно рассмотреть широкий круг задач описания характеристик сегнетоэлектриков типа смещения с помощью методов МРГ, рассмотренных в работе [33].

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований (№ 44.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965. 556 с.
2. Сонин А.С., Струков Б.А. Введение в сегнетоэлектричество. М.: Высшая школа, 1970. 272 с.

3. *Вакс В.Г.* Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М.: Наука, 1973. 327 с.
4. *Блинь Р.* Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки. М.: Мир, 1975. 398 с.
5. *Лайнс М., Гласс А.* Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981.
6. *Струков Б.А., Леванюк А.П.* Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1983. 240 с.
7. *Венецьев Ю.Н., Политова Е.Д., Иванов С.А.* Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. М.: Химия, 1985. 256 с.
8. *Кривоглаз А.М., Смирнов А.А.* Теория упорядочивающихся сплавов. М.: ГИФМЛ, 1958. 388 с.
9. *Мутто Т., Такаги Ю.* Теория явления упорядочения в сплавах. М.: ИЛ, 1959.
10. *Хачатурян А.Г.* Теория фазовых переходов и структура твердых тел. М.: Наука, 1974. 384 с.
11. *Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П.* Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1979. 640 с.
12. *Чеботин В.Н.* Физическая химия твердого тела. М.: Химия, 1982. 320 с.
13. *Ландау Л.Д.* // Сбор. научн. тр. М.: Наука, 1969. Т. 1. С. 97.
14. *Ландау Л.Д.* // Сбор. научн. тр. М.: Наука, 1969. Т. 1. С. 123.
15. *Ландау Л.Д.* // Сбор. научн. тр. М.: Наука, 1969. Т. 1. С. 234.
16. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* // Сбор. научн. тр. М.: Наука, 1969. Т. 1. С. 128.
17. *Лифшиц Е.М.* // ЖЭТФ, 1941. Т. 11. С. 255.
18. *Лифшиц Е.М.* // ЖЭТФ, 1941. Т. 11. С. 269.
19. *Гуфан Ю.М.* Структурные фазовые переходы. М.: Наука, 1982. 304 с.
20. *Толедано Ж.-К., Толедано П.* Теория Ландау фазовых переходов. М.: Мир, 1994. 462 с.
21. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 792 с.
22. *Somorjai G.A.* Chemistry in two-dimension surface, Cornell Univ. Press L., N.Y., Ithaca, 1981.
23. *Робертс М., Макки Ч.* Химия поверхности раздела металл–газ. М.: Мир, 1981. 540 с.
24. *Мозольков А.Е., Федянин В.К.* Дифракция медленных электронов поверхностью. М.: Энергоиздат, 1982. 144 с.
25. *Кофстад П.* Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов. М.: Мир, 1975. 396 с.
26. *Кацнельсон А.А., Олемской А.И.* Микроскопическая теория неоднородных структур. М.: Изд-во МГУ, 1987. 333 с.
27. *Товбин Ю.К.* // ДАН СССР. 1982. Т. 267. № 6. С. 1415.
28. *Товбин Ю.К.* Теория физико - химических процессов на границе газ–твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
29. *Tovbin Yu.K.* // Progress in Surface Science. 1990. V. 34. № 1–4. P. 1–235.
30. *Бенсон Г., Юн К.* // Межфазовая граница газ–твердое тело / Под ред. Э. Флада; Пер. с англ. под ред. А.В. Киселева. М.: Мир, 1970. С. 172.
31. *Даннинг В.* // Межфазовая граница газ–твердое тело. Под ред. Э. ФЛАДА Издательство “Мир” Москва 1970. С. 230. [*Benson G.G., Yun K.S.* // The solid–gas interface / Edited by E. Alison Flood, Marcel Dekker, Inc., New York 1967.].
32. *Чернов Ф.Ф., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С., Демьянец Л.Н., Кузнецов В.А., Лобачев А.Н.* Современная кристаллография Т. 3. 1980. 408 с.
33. *Товбин Ю.К.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 4. С. 339.
34. *Зайцева Е.С., Товбин Ю.К.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 5. С. 451.
35. *Зайцева Е.С., Товбин Ю.К.* // ЖФХ 2020. Т. 94. № 6. С. 951.
36. *Зайцева Е.С., Товбин Ю.К.* // ЖФХ 2021. Т. 95. № 10. С. 1481.
37. *Хилл Т.* Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. (Hill T.L. Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications. N.Y.: McGraw–Hill Book Comp. Inc., 1956.)
38. *Кубо Р.* Статистическая механика. М.: Мир, 1967. 452 с.
39. *Товбин Ю.К.* Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 404 с. (*Tovbin Yu.K.* Small systems and fundamentals of thermodynamics. Boca Raton, Fl.: CRC Press, 2019.)
40. *Жирнов В.А.* // ЖЭТФ 1958. Т. 38. С. 1175.
41. *Levin A.A., Dolin S.P.* // J. Mol. Struct. 2000. V. 552. P. 39.
42. *Dolin S.P., Mikhailova T.Yu., Breslavskaya N.N. et al.* // Int. J. Quant. Chem. 2016. V. 116. № 3. P. 202.
43. *Долин С.П., Михайлова Т.Ю., Бреславская Н.Н.* // Журн. неорг. химии. 2020. Т. 65. № 4. С. 522.
44. *Хуберт А.* Теория доменных стенок в упорядоченных средах. М.: Мир, 1977. 308 с.
45. *Сидоркин А.С.* Доменная структура в сегнетоэлектриках и родственных материалах. М.: Физматлит, 2000. 240 с.
46. *Resta R.* // Rev. Mod. Phys. 66 899 (1994).
47. *Resta R.* // J. Phys.: Condens. Matter 14 R625 (2002).
48. *Максимов Е.Г., Зиненко В.И., Замкова Н.Г.* // УФН. 2004. Т. 174. № 11. С. 1145.
49. *Максимов Е.Г.* // УФН. 2009. Т. 179. С. 639.
50. *Реста Р., Вандербильт Д.* // Физика сегнетоэлектриков. Современный взгляд. Под редакцией К.М. Рабе, Ч.Г. Ана, Ж.-М. Трискона. Москва БИНОМ. Лаборатория знаний 2015. С. 42–83.
51. *Рабе К.М., Госез Ф.* // Физика сегнетоэлектриков. Современный взгляд. Под редакцией К.М. Рабе, Ч.Г. Ана, Ж.-М. Трискона. Москва БИНОМ. Лаборатория знаний 2015. С. 135–200.

52. *Мелвин-Хьюз Е.А.* Физическая химия, М.: изд-во иностр. лит., 1962. Кн. 1. с. 278 (*Moelwyn-Hughes E.A.* Physical Chemistry. Pergamon Press. London-New York-Paris. 1961).
53. *Зайцева Е.С., Товбин Ю.К.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 4. в печати.
54. *Kikuchi R.* // Phys. Rev. 1950. V. 79. P. 718.
55. *Kikuchi R.* // Phys. Rev. 1951. V. 81. P. 988.
56. *Asta M.* // Theory and Applications of the Cluster Variation and Path Probability Methods / Eds. J.L. Moran-Lopez and J.M. Sanchez/ New York and London: Plenum Press, 1996. P. 237.
57. *Cenedese P.* // Theory and Applications of the Cluster Variation and Path Probability Methods /Eds. J.L. Moran-Lopez and J.M. Sanchez/ New York and London: Plenum Press, 1996. P. 255.
58. *Штремель М.А.* Прочность сплавов. М.: МИСИС, 1999. Часть 1. Дефекты решетки. 384 с.
59. *He D.Y., Qiao L.J., Khodayari M., Volinsky A.A.* // J. Applied Physics. 2014. V. 116. P. 084105.