

У ДК 535.375.5
 © 1991

СИММЕТРИЯ ПАРАФАЗЫ И ДИНАМИКА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$

И. Г. Синий, Т. А. Смирнова, Т. В. Крузина

В кристаллах $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ исследовалось комбинационное рассеяние света в широком интервале температур 70—1000 К, включающем все известные фазовые переходы. Предложены определенные доказательства в пользу пространственной группы $Fm\bar{3}m$ для парафазы. В спектре рассеянного света обнаружен широкий центральный пик, интенсивность которого возрастает при подходе к T_{c1} сверху и к T_{c2} снизу и остается максимальной в области $T_{c1} - T_{c2}$. Определяющая роль пика в динамике фазовых переходов связывается с отсутствием дальнего порядка в распределении ионов данного соединения.

Кристаллы $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ (NBT) органически примыкают к сегнетоэлектрикам со структурой перовскита [1]. Развивая такой подход, в [2] продемонстрировали, что в кубической парафазе спектр комбинационного рассеяния света первого порядка отсутствует, т. е. NBT удовлетворяет идеальной кубической перовскитовой решетке (пр. гр. $Fm\bar{3}m = O_h$) с ионами в позициях с центром инверсии. В таком случае можно ожидать и упорядоченного распределения ионов Na и Bi, поскольку в известном $\text{RbMg}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ интенсивный спектр рассеяния в парафазе в рамках аналогичного подхода трактуется как результат нарушения трансляционной симметрии вследствие неупорядоченного распределения ионов Mg и Nb [3]. Тогда возникает противоречие: для упорядоченного NBT логичнее предложить для парафазы удвоенную элементарную ячейку $\text{NaBiTi}_2\text{O}_6$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m = O_h^2$). Настоящая работа была направлена на разрешение данного противоречия в рамках анализа структуры NBT и динамики решетки при фазовых переходах методом спектроскопии рассеяния света. Отметим, что при рассмотрении соединений типа $\text{AB}'_{1/2}\text{V}''_{1/2}\text{O}_3$ оказалось полезным отталкиваться от симметрии $Fm\bar{3}m$ для парафазы [4]. В данной статье мы развиваем аналогичные представления на примере соединения из группы $\text{A}'_{1/2}\text{A}''_{1/2}\text{BO}_3$.

1. З а м е ч а н и я п о э к с п е р и м е н т у

Кристаллы NBT выращивались методом Чохральского, особое внимание уделялось приготовлению максимально однородной шихты для получения безблочных кристаллов. Из частично ограненной були был вырезан образец прямоугольной формы с ребрами вдоль [001], [110], [110], эти направления отнесены к кубической парафазе.

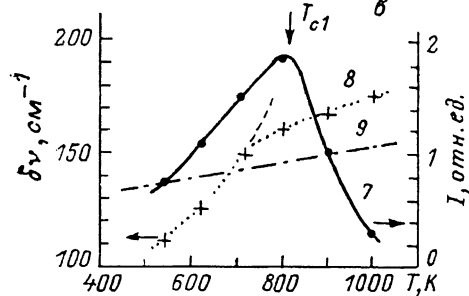
В NBT известно несколько фазовых переходов [5-7]. Сначала (по мере охлаждения) происходит переход в сегнетоэластическую фазу T_{c1} . Выраженная аномалия многих свойств NBT наблюдается при T_{c2} , которая связывается с антисегнетоэлектрическим переходом. В литературе имеются различные данные для температуры переходов T_{c1} и T_{c2} [5-8].

Спектры комбинационного рассеяния света исследовались на тройном спектрофотометре «Кэри-82» в 90-градусной геометрии: X и Y вдоль направлений типа [110], Z — вдоль [001]. При температурах от комнат-

ной и ниже спектры возбуждались аргоновым лазером $\lambda=514.5$ мкм. В случае высоких температур был использован криптоновый лазер $\lambda=647.1$ мкм с тем, чтобы избежать влияния смещения края собственного поглощения кристалла при повышении температуры, которое затрудняет работу с зеленой линией лазера. Все измерения проводились при медленном повышении температуры.

2. Общее рассмотрение спектра колебаний

Спектры комбинационного рассеяния света кристалла NBT, полученные нами в сегнетоэлектрической фазе при комнатной температуре (рис. 1, а), в основном согласуются с результатами, приведенными в [2].



Качественное изменение спектра при повышении температуры показано на рис. 1, б на примере отдельной линии $\nu \sim 520$ см⁻¹, которую легче других выделить в спектре NBT, состоящем из широких перекрывающихся контуров. Рис. 1, е дает поведение интенсивности и полуширины этой линии, которые были получены после вычета крыла более интенсивной соседней низкочастотной линии (пунктир на рис. 1, б). Как можно видеть, в NBT глубоко в парафазе рас-

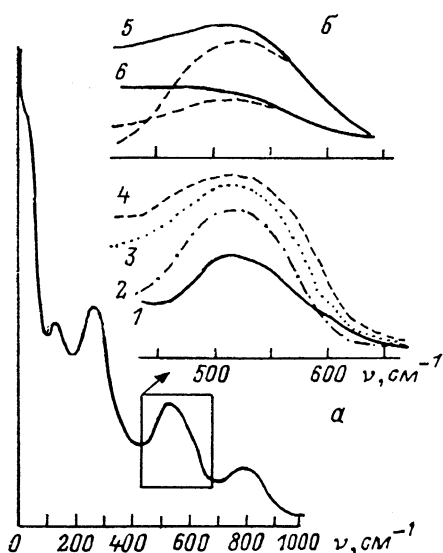


Рис. 1. Полный спектр комбинационного рассеяния света NBT, поляризация $X(Z, Z+X)Y$, $T=295$ К (а). Фрагмент $X(ZX)Y$ спектра — линия $\nu \sim 520$ см⁻¹ (б) при $T=536$ (1), 624 (2), 714 (3), 807 (4), 904 (5), 1001 К (6). Температурная зависимость интенсивности (7) и полуширины (8) для этой линии (е).

9 — ожидаемая зависимость для интенсивности линии из спектра 1-го порядка в отсутствие фазовых переходов.

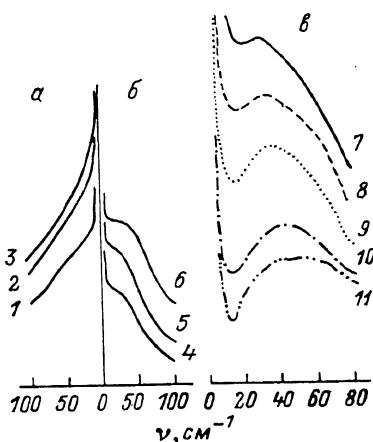


Рис. 2. Низкочастотные спектры $X(ZZ)Y$ (а) и $X(ZX)Y$ (б) в парафазе и детали низкочастотного $X(ZX)Y$ спектра при низких температурах (е).

T , К: 1 — 1059, 2 — 1025, 3 — 1006, 4 — 1044, 5 — 1028, 6 — 997, 7 — 280, 8 — 240, 9 — 200, 10 — 120, 11 — 70. Спектр $X(ZZ)Y$ инвертирован по оси абсцисс для удобства сравнения а и б. Все спектры не смещены по оси ординат.

сматриваемый спектр 1-го порядка исчезает, хотя в совершенно ином темпе по сравнению с [2].

Особо нужно отметить, что, несмотря на первородный характер перехода T_{c1} , спектр колебаний, характерный для сегнетофазы, сохраняется и при температурах, значительно превышающих T_{c1} . Это мы связываем с явлением «предшествующего порядка».

Однако не все линии колебательного спектра NBT, проявляющиеся в сегнетофазах в рассеянии света, ведут себя аналогично линии на рис. 16, в. Сравнение низкочастотных спектров $X(ZZ)Y$ и $X(ZX)Y$ (рис. 2, а, б) показывает, что глубоко в кубической парафазе при $T \geq 1000$ К в недиагональном варианте спектра остается линия с частотой $\nu \sim 20 \div 30$ см⁻¹, т. е. симметрия этой линии F_{2g} . В спектре $X(ZZ)Y$ по мере приближения к T_{c1} сверху растет интенсивность центрального пика. По мере развития центрального пика меняется также и контур $X(ZX)Y$ спектра, так что в области температур $1000 > T > 400$ К F_{2g} -линия (или ее компоненты в сегнетофазах) практически не видна. При комнатной температуре, когда центральный пик значительно ослабевает, соответствующее низкочастотное колебание снова проявляется в спектрах. Рис. 2, в показывает, что при низких температурах центральный пик исчезает полностью, а рассматриваемая низкочастотная линия состоит из двух компонент близкой интенсивности. Частота исходной F_{2g} -линии при охлаждении до 70 К увеличивается вдвое.

3. Симметрия парафазы

Вернемся к парафазе и рассмотрим структуру NBT с упорядоченным чередованием ионов Na и Bi в рамках пространственной группы $Fm\bar{3}m$. В локальных позициях с центром инверсии оказываются ионы Na и Bi (a и b позиции, позиционная симметрия $m\bar{3}m \equiv O_h$), а также O (d , $mmm \equiv D_{2h}$), в то время как ионы Ti — в позициях без центра инверсии (c , $43m \equiv T_d$). Теоретико-групповой расчет дает следующий набор предельных колебаний для кристалла $A'A''B_2O_6$: $F_{2g} + 6F_{1u} + 3F_{2u}$. Таким образом, в колебаниях F_{2g} , активных в рассеянии света, участвуют ионы Ti. Как можно видеть, эксперимент хорошо согласуется именно с пр. гр. $Fm\bar{3}m$. Отметим, что в случае кристаллов $A_2B'V''O_6$ симметрия парафазы такая же $Fm\bar{3}m$, но в локальных позициях без центра инверсии оказываются ионы A и O, т. е. именно они образуют совершенно иной спектр колебаний, активных в рассеянии света $A_{1g} + E_g + 2F_{2g}$, в полном согласии с экспериментом [4].

На микроуровне строение кристаллов типа $A_2B'V''O_6$, например Pb_2ScTaO_6 , выглядит следующим образом: мозаика малых областей фазы $Fm\bar{3}m$, способных разрастаться при соответствующем отжиге [9, 10]. При таком строении дальний порядок в чередовании ионов V' и V'' (сотни ячеек и больше) не сохраняется. На примере соединений типа $AB_xV'_{1-x}O_3$ в [11] удалось продемонстрировать, что разупорядочение V' и V'' ионов сопровождается уширением линий в колебательных спектрах, но при этом структура спектра отвечает $Fm\bar{3}m$. Основным условием остается, по-видимому, необходимость существования областей упорядоченной структуры $Fm\bar{3}m$ размером не менее 10—20 элементарных ячеек, достаточных для формирования спектра комбинационного рассеяния, отвечающего данной пространственной группе. В нашем образце NBT, так же как и в [2], основные линии очень широкие $\delta\nu \sim 100 \div 150$ см⁻¹ (рис. 1, а), так что нет оснований ожидать дальнего порядка в распределении ионов Na и Bi. На основании этих результатов можно ожидать, что кристаллы NBT в парафазе состоят из малых областей упорядоченной структуры $Fm\bar{3}m$, размер минимальный порядка 10—20 ячеек. Этот вывод согласуется с оценками характерного размера сегнетоэлектрических областей ~ 110 Å по результатам рассеяния нейтронов [12]. Как полагают авторы, данный масштаб в свою очередь задается размером областей, внутри которых ионы Na и Bi упорядочены.

Вопрос о симметрии и структуре исходной парафазы имеет, на наш взгляд, принципиальное значение, поскольку он является ключевым при определении симметричных аспектов цепи фазовых превращений, наблюдаемой в NBT. В [8], по данным рассеяния нейтронов, последовательность парафаза—сегнетоэластик (в тетрагональную фазу)—сегнетоэлектрик (в тригональную фазу) рассматривается как результат неста-

бильности решетки по отношению к некоторым колебаниям в M и R точках зоны Бриллюэна для примитивной кубической решетки, отвечающей $Pm\bar{3}m$. Рис. 3 демонстрирует диагональное сечение этой зоны и зоны Бриллюэна для гранецентрированной кубической решетки, отвечающей $Fm\bar{3}m$. Сечение показывает совпадение в обратном пространстве M и R точек первой зоны с альтернативными X' и Γ точками другой зоны. Вопрос о выборе истинной исходной пространственной группы для систем с неупорядоченным распределением ионов оказывается не столь тривиальным. В данном случае рассеяние нейтронов предлагает $Pm\bar{3}m$, рассеяние света — $Fm\bar{3}m$. Для окончательного решения вопроса необходимо тщательное исследование структуры сегнетофаз на микро- и макроскопическом уровнях.

4. Динамические аспекты фазовых переходов

Итак, по данным рассеяния нейтронов [8], решетка кристалла NBT оказывается нестабильной по отношению к колебаниям в M и R точках зоны

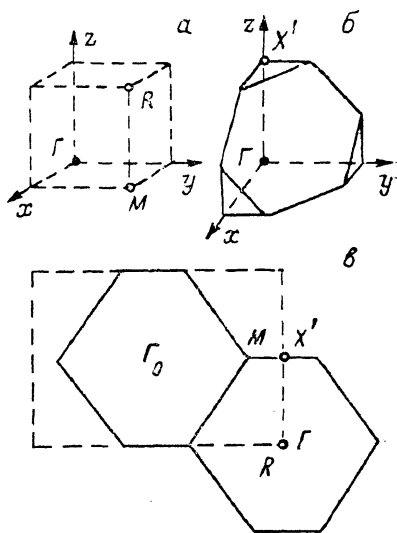


Рис. 3. $1/8$ зон Бриллюэна для простой ($Pm\bar{3}m$) (а) и гранецентрированной ($Fm\bar{3}m$) (б) кубических решеток. Сечение плоскостью типа (110) обратного пространства, заполненного такими зонами Бриллюэна, применительно к NBT (в).

Бриллюэна, отвечающей парафазе $Pm\bar{3}m$. В соответствии с этим мы могли бы ожидать появления мягких мод в спектрах рассеяния ниже T_{c1} и T_{c2} после переброса M и R точек в центр зоны Бриллюэна. Выявить однозначно мягкие моды в спектрах NBT пока не удается, хотя на эту роль могла бы претендовать, например, одна из линий (рис. 2, в), для которой сдвиг заметно растет при понижении температуры до 70 К. Однако вблизи переходов все гипотетические мягкие моды оказывается невозможно выделить на фоне интенсивного и широкого центрального пика. Аномальное поведение низкочастотных спектров в NBT хорошо видно (рис. 4) при сравнении ряда спектров $X(ZX)Y$, полученных при последовательном повышении температуры. Отметим, что аналогичное поведение наблюдалось и для диагональных спектров $X(ZZ)Y$. Как мы видели (рис. 2, а, б), индивидуальность спектров $X(ZZ)Y$ и $X(ZX)Y$ практически теряется по мере приближения к T_{c1} и дальнейшего продвижения в сегнетофазы. В сегнетофазах это представляется естественным из-за разбиения образцов NBT на домены сначала сегнетоэластические, видимые под микроскопом [5, 6], а затем — сегнетоэлектрические. На рис. 4 мы отдали предпочтение недиагональному спектру, поскольку в скрещенных поляризаторах упругое рассеяние света оказывается минимальным и обеспечивает близкий подход к возбуждающей линии (рис. 4, точки A', \dots, H' на частоте $\nu \sim 5 \text{ см}^{-1}$).

Рассмотрим сначала поведение интенсивности спектра в области $\nu \sim 150 \text{ см}^{-1}$. Точки A, B, C (рис. 4) демонстрируют, что не только «возгорается» спектр сегнетофазы в парафазе, но и усиливается широкая центральная компонента при $T \rightarrow T_{c1}$. Спад CD показывает, что вблизи T_{c1} центральная компонента становится уже. Дальнейший спад $DEFGH$ согласуется с обычной температурной зависимостью спектра 1-го порядка в отличие от [2], где приведена противоположная зависимость — спад спектра по мере повышения температуры от комнатной.

Теперь качественно рассмотрим поведение центральной компоненты.

Ее интенсивность в области $T_{c1} - T_{c2}$ превосходит интенсивность всех отдельных линий рассеяния 1-го порядка или даже их сумму. В соответствии с этим она должна играть определяющую роль в динамике фазовых переходов в NBT. В отличие от немонотонной зависимости $ABCD$ максимум центральной компоненты возрастает по $A'B'C'D'$ при $T \rightarrow T_{c1}$, сохраняется на интенсивном почти постоянном уровне $E'F'$ в интервале $T_{c1} - T_{c2}$, затем падает по $G'H'$ (в отличие от зависимости $EFGH$) и при температурах несколько ниже комнатной полностью исчезает (рис. 2, в). При $T \rightarrow T_{c1}$ центральная компонента должна быть связана с рассеянием 2-го порядка, поскольку нестабильность, приводящая к фазовому пере-

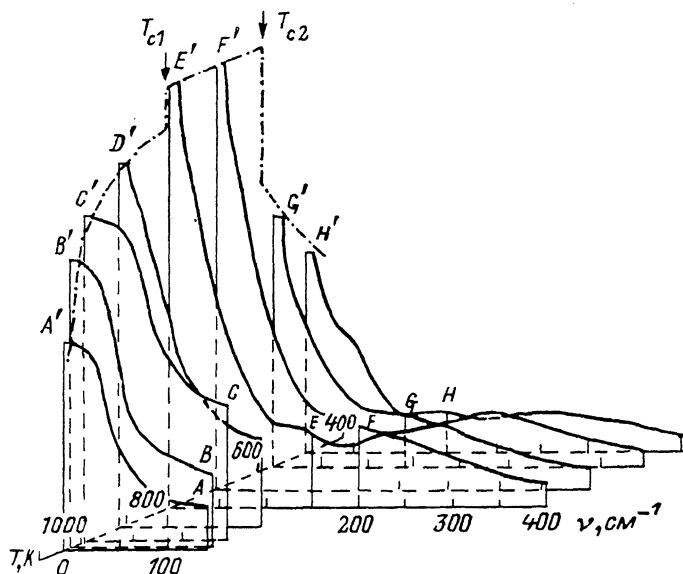


Рис. 4. Эволюция центрального пика в спектрах $X(ZX)Y$, полученных при различных температурах: $A'A - 1044$, $B'B - 1028$, $C'C - 997$, $D'D - 918$, $E'E - 804$, $F'F - 696$, $G'G - 569$, $H'H - 492$ К. Драматические изменения в низкочастотной части спектра и монотонные зависимости в спектре жестких мод.

ходу, отмечается на границе зоны Бриллюэна независимо от подхода (либо M в $Pm3m$, либо X' в $Fm3m$). Тогда рассеяние 2-го порядка ($T \rightarrow T_{c1}$ сверху) оказывается одного порядка величины с рассеянием 1-го порядка ($T \rightarrow T_{c1}$ снизу; здесь рассеяние складывается из 1-го и 2-го порядков). Такая ситуация, насколько нам известно, ранее не отмечалась ни в одном кристалле с несобственным сегнетоэластическим или сегнетоэлектрическим переходом. Рассматриваемый случай по своей динамике близок, по-видимому, к ситуации в $Gd_2(MoO_4)_2$, где помимо слабо смягчающейся мягкой моды обнаружен широкий центральный пик [13]. Поведение «истинной» мягкой моды в сегнетофазе в $Gd_2(MoO_4)_3$ отражает полная интенсивность $I_{\text{нвт}}$ спектра рассеяния 1-го порядка, а именно $\nu^2 \sim \rho_s / I_{\text{нвт}}$, где ρ_s — равновесное значение параметра порядка [14]. Аналогичные характеристики также, по-видимому, для «истинной» частоты мягкой моды были получены и для NBT из интегральной интенсивности неупругого рассеяния нейтронов в точках M и R зоны Бриллюэна $\nu^2 \sim T / I_{\text{нвт}}$ [8]. Сравнивая результаты рассеяния нейтронов в особых точках и рассеяния света в центре зоны Бриллюэна, мы должны заметить, что в NBT флуктуации параметра порядка аномально велики. С этим фактом скорее всего связан и срыв переходов на первый род. Кроме того, в NBT можно ожидать существенного действия дефектов в плане нарушения правил отбора и возможности наблюдения рассеяния света 1-го порядка из особых точек зоны Бриллюэна. Имеются в виду органически присущие NBT дефекты из-за разупорядоченного распределения ионов Na и Bi, которое нарушает трансляционную симметрию кристалла.

Вернемся к вопросу о необычном характере «предшествующего порядка» в NBT, который проявляется в возгорании жестких мод в спектрах рассеяния в парафазе задолго до фазового перехода (рис. 1, б, в). Аналогичный эффект «предшествующего порядка» отмечался во многих соединениях со структурой перовскита, например в KMnF_3 и RbCaF_3 [15]. Однако в случае перехода типа смещения в KMnF_3 и RbCaF_3 «предшествующий порядок» отмечен в достаточно узком интервале температур выше T_c . Теперь можно утверждать на основе анализа температурной зависимости спектров жестких мод, что в соединениях $A'A''\text{BO}_3$ (NBT) и $AB'B''\text{O}_3$ ($\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ [4, 11], $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ [16]) область «предшествующего порядка» проявляется гораздо эффективнее в широкой области температур вплоть до $\sim 2T_c$. Эта область характеризуется ростом флуктуаций параметра порядка, что отмечается по аномальному поведению целого ряда свойств. Можно сделать вывод, что в такой критической области нарушаются правила отбора и в спектрах рассеяния в парафазе возгораются запрещенные моды. Все эти процессы оказываются, по-видимому, облегченными вследствие нарушения трансляционной симметрии из-за отсутствия дальнего порядка в структуре, в частности в NBT, из-за неупорядоченного чередования ионов Na и Bi.

Таким образом, по данным настоящей работы спектр комбинационного рассеяния в кристаллах NBT в парафазе наиболее корректно согласуется с пр. гр. $Fm\bar{3}m$. Отсутствие дальнего порядка в чередовании ионов Na и Bi в структуре $Fm\bar{3}m$ приводит к сильному уширению фоновых линий в спектре колебаний кристалла. По-видимому, с таким разупорядочением также связано усиление роли флуктуаций параметра порядка в динамике фазовых переходов в NBT. Этот процесс проявляется в специфическом широком центральном пике в спектрах рассеяния, в широкой температурной области «предшествующего порядка», в поведении жестких мод и др. В этом плане поведение NBT согласуется с поведением других перовскитоподобных соединений с разупорядочением катионов, таких как $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ [16], $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ [4, 11] и т. п.

Авторы благодарят А. И. Федосеева за помощь при проведении низкотемпературных измерений.

Список литературы

- [1] Смоленский Г. А., Исупов В. А., Аграновская А. И., Крайник Н. Н. // ФТТ. 1980. Т. 2. № 11. С. 2982—2985.
- [2] Zhang M. S., Scott I. P., Zvirgzds J. A. // Ferroelectrics Lett. 1986. V. 6. N 5. P. 147—152.
- [3] Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М., 1981. С. 328.
- [4] Синий И. Г., Смирнова Т. А. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 3. С. 823—826.
- [5] Пронин И. П., Парфенова Н. Н., Зайцева Н. В., Исупов В. А., Смоленский Г. А. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 6. С. 1860—1863.
- [6] Isupov V. A., Pronin I. P., Krusina T. V. // Ferroelectrics Lett. 1984. V. 2. P. 205.
- [7] Крузина Т. В., Синяков Е. В. Физика кристаллов активных диэлектриков. Днепропетровск, 1980. С. 45—48.
- [8] Вахрушев С. Б., Квятковский Б. Е., Малышева Р. С., Окунева Н. М., Плачевна Э. Л., Сыриков П. П. // Кристаллография. 1989. Т. 34. № 1. С. 154—158.
- [9] Setter N., Cross L. E. // J. Appl. Phys. 1980. V. 51. N 8. P. 4356—4360.
- [10] Stenger C. G. F., Burggraaf A. G. // Phys. St. Sol. (a). 1980. V. 61. P. 275 (I), 653 (II).
- [11] Boulesteix C., Caranoni C., Kang Z. C., Sapozhnikova L. S., Siny I. G., Sмирнова Т. А. // Ferroelectrics. 1990. V. 107. P. 241.
- [12] Вахрушев С. Б., Иваницкий Б. Г., Квятковский Б. Е., Майстеренко А. Н., Окунева Н. М., Парфенова Н. Н. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 9. С. 2613—2616.
- [13] Siny I. G. // Ferroelectrics. 1990.
- [14] Smolensky G. A., Siny I. G., Prokhorova S. D., Levanyuk A. P. // Ferroelectrics. 1984. V. 55. N 1—4. P. 71—74.
- [15] Bruce A. D., Taylor W., Murray A. F. // J. Phys. C. 1980. V. 13. P. 483—504.
- [16] Prokhorova S. D., Lushnikov S. G. // Ferroelectrics. 1989. V. 90. P. 187—190.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
25 июня 1990 г.