

УДК 666.651 + 537.226.4

© 1992

ДВОЙНИКОВАЯ ТЕКСТУРА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРАГОНАЛЬНОГО МЕТАНИОБАТА СВИНЦА

*С. М. Поляков, Е. И. Гиндин, Е. Н. Лаверко,
С. В. Штельмах, Б. А. Шустров*

При временном старении сегнетоэлектрических твердых растворов $(\text{Pb}, \text{Ba}, \text{Sr}) \text{Nb}_2\text{O}_6$ со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы в свинцово-боратных и свинцово-силикатных ситаллах, содержащих до 40—50% (объем.) стеклофазы, в результате вторичного (многократного) двойникова-ния по плоскостям типа (311), эквивалентным в кристаллографическом отношении плоскостям типа (101) в кристаллах со структурой перовскита, образуется имеющая обратимый характер двойниковая текстура с вектором спонтанной поляризации, параллельным оси с. Кристаллографическая модель согласуется с известной из литературы электронной моделью.

Как было показано Франкомбом [1,2], сегнетоэлектрический метаниобат свинца PbNb_2O_6 , полученный резким охлаждением от высоких температур (так называемая «высокотемпературная» модификация с температурой Кюри $T_c = 843 \text{ K}$), имеет ромбическую ячейку ($a = 17.63$, $b = 17.93$, $c = 3.868 \text{ \AA}$) со структурой искаженной калий-вольфрамовой бронзы. Вектор спонтанной поляризации направлен вдоль ромбической оси b , т. е. вдоль направления [110] в несегнетоэлектрической модификации PbNb_2O_6 со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТВБ); элементарная ячейка имеет выше температуры Кюри параметры: $a = 12.56$, $c = 3.926 \text{ \AA}$. Твердые растворы $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ имеют морфотропную межфазную границу при $x = 0.37$ [2-7]. При малых концентрациях ионов Ba^{2+} структура ромбическая, векторы спонтанной поляризации направлены вдоль b и a , т. е. перпендикулярно оси с. При $x > 0.37$ структура ТВБ, вектор спонтанной поляризации направлен по оси с. Твердые растворы $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ в области, прилегающей к BaNb_2O_6 , имеют несегнетоэлектронную ромбическую модификацию, атомное расположение в которой неизвестно [8]. Параметры кристаллической ячейки ромбической модификации: $a = 12.17$, $b = 10.25$, $c = 3.94 \text{ \AA}$ [2,5]. Точное положение морфотропной межфазовой границы для твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}(\text{Ba}, \text{Sr})_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ неизвестно, но, согласно фазовой диаграмме [3] (рис. 1), при замене ионов бария на ионы стронция область сегнетоэлектрической ромбической фазы расширяется: составам сегнетоэлектрических твердых растворов $\text{Pb}_{0.5}\text{Ba}_{0.1}\text{Sr}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x = 0.5$) и даже $\text{Pb}_{0.3}\text{Ba}_{0.1}\text{Sr}_{0.6}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x = 0.7$) соответствует ромбическая структура [3,9]. Благодаря тому что несегнетоэлектрические метаниобаты бария, стронция и кальция ромбической модификации образуют сегнетоэлектрические твердые растворы со структурой ТВБ [2,3,10-12], область гомогенности тетрагональной модификации расширяется практически вплоть до составов с $x = 0.8$. Имеются данные о несоразмерной структуре твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ (при $x = 0.37$) с необычными сегнетоэлектрическими свойствами, что связано, как предполагается [6], с вращением

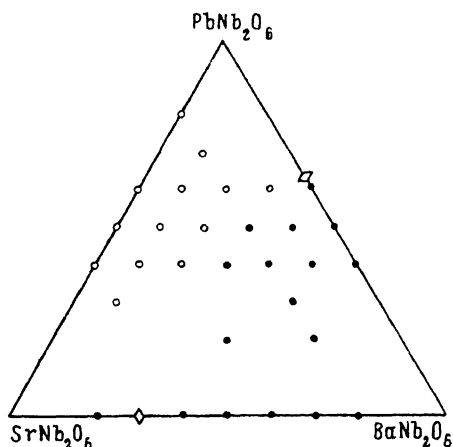


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $(\text{Pb}, \text{Ba}, \text{Sr})\text{Nb}_2\text{O}_6$, по данным [3], с дополнениями согласно [6, 13].

Светлые кружки соответствуют составам с ромбической структурой, черные — со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы, ромбы — с несоизмеримой структурой.

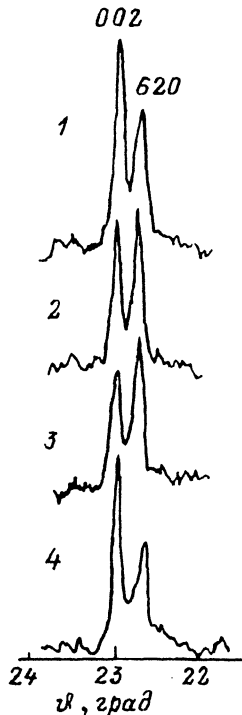


Рис. 2. Изменение интенсивности дифракционных линий 002 и 620 при старении и «омоложении» керамики $\text{Pb}_{0.4}\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

1 — исходный образец после двух лет старения при 293 К, 2 — тот же образец при 473 К после выдержки в температурной приставке к рентгеновскому гониометру в течение 90 мин, 3 — тот же образец при 293 К через сутки, 4 — при 293 К через 30 суток.

кислородных октаэдров, и о фазовом переходе в несоизмеримую структуру твердого раствора $\text{Sr}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_6$ [13].

В данной работе объектами исследования были плоские образцы ситаллов — поликристаллических диэлектриков на основе твердых растворов $(\text{Pb}, \text{Ba}, \text{Sr}) \cdot \text{Nb}_2\text{O}_6$ со структурой ТВБ, получаемых путем управляемой кристаллизации при температуре, которая ниже температуры обжига соответствующей керамики на 200—300 градусов [14, 15]. Делается попытка рассмотреть связь явления старения сегнетоэлектрического твердого раствора в составе ситалла, состоящего во временном уменьшении диэлектрической проницаемости материала (на 30%), и явления образования двойниковой (доменной) текстуры. Оба явления, как и старение полупроводниковой керамики на основе титаната бария [16], имеют обратимый характер: нагревание массивного образца до 473 К (выше точки Кюри $T_c = 420$ К [3]) приводит к разрушению двойниковой текстуры и восстановлению исходного значения диэлектрической проницаемости. Наличие в образцах до 40—50% (объем.) боратной или силикатной стеклофазы не приводит к таким деформациям кристаллической компоненты ситалла, которые вызывали бы изменения параметров кристаллической решетки и температуры Кюри, что имеет место в сегнетоэлектриках при гидростатическом давлении и одностороннем сжатии [10, 17].

Работа выполнена с использованием специальной температурной приставки [18] к гониометру рентгеновского дифрактометра ДРОН-2.0 в излучении $\text{CuK}\alpha$ с никелевым фильтром и программного обеспечения рентгеноструктурных исследований для комплекса на основе ЭВМ «Искра-226» Института новых химических проблем (г. Черноголовка, Московская область).

Из рис. 2 видно, что во время прогрева керамики в параэлектрической фазе при 473 К и после ее охлаждения до 290 К (сегнетофаза) на рентгенограммах (кривые 2, 3) наблюдается заметное уменьшение отношения интенсивностей линий 002 и 620, соответствующих взаимноперпендикулярным векторам обратной решетки, по сравнению с отношением интенсивностей для состаренной керамики (кривые 1, 4).

Это наводит на мысль о связи старения керамики с такими двойниковыми превращениями с образованием 90-градусных доменов, при которых направления [001] в кристаллических решетках двойниковых индивидуумов становятся параллельными направлениям [310] в кристаллических решетках исходных индивидуумов, и наоборот. При этом одно из указанных направлений [001] и [310] должно быть направлением спонтанной поляризации. Можно предполагать, что для твердых растворов $(\text{Pb}, \text{Ba}, \text{Sr}) \text{Nb}_2\text{O}_6$ со структурой ТВБ, так же как и для твердых растворов $(\text{Pb}, \text{Ba}) \text{Nb}_2\text{O}_6$ со структурой ТВБ, вектор спонтанной поляризации параллелен именно вектору c [5].

В этом случае при образовании 90-градусных доменов полярный вектор s (так же как и параллельный ему вектор обратной решетки s') двойника в базисной плоскости исходного тетрагонального кристалла должен быть параллелен некоему вектору в индексами НК0. Вектор обратной решетки плоскости двойникового направления должен иметь индексы НК1. Так как при 90-градусном двойниковании угол между направлениями в обратной решетке [001] и [НК1], т. е. между плоскостями (001) и (НК1) в кристаллической решетке, с одной стороны, и угол между направлениями [НК0] и [НК1] в обратной решетке, т. е. между плоскостями (НК0) и (НК1) в кристаллической решетке, с другой стороны, равны 45° , то, пользуясь известной формулой для определения углов между кристаллографическими плоскостями, легко найти индексы Н и К вышеуказанного направления [НК0] из уравнения $H^2 + K^2 = (a/c)^2$.

В случае кристаллов со структурой перовскита $(a/c)^2 \cong 1$, $H^2 + K^2 \cong 1$ и направление полярного вектора в двойнике параллельно одному из псевдокубических направлений типа [100] в исходном кристалле, а плоскость двойникового направления, как и следовало ожидать, имеет общеизвестные индексы типа 101. В кристаллах же со структурой ТВБ $(a/c)^2 \cong 10$ направление полярного вектора в двойнике параллельно направлению [310] в исходном кристалле, а плоскость двойникового направления имеет индексы 311.

Поэтому аналогично [19] узел обратной решетки, соответствующий отражению 620, может рассматриваться как двойниковое отображение, получаемое поворотом на телесный угол 180° вектора 002 в обратном пространстве вокруг вектора обратной решетки 622 (или 311) (рис. 3). В общем виде двойниковое преобразование относительно плоскости двойникового направления (НКL) для тетрагональных кристаллов можно записать в матричной форме следующим образом:

$$\begin{pmatrix} h' \\ k' \\ l' \end{pmatrix} = A^{-1} \begin{pmatrix} (H^2 - K^2)f^2 - L^2 & 2HKf^2 & 2HL \\ 2HKf^2 & (-H^2 + K^2)f^2 - L^2 & 2KL \\ 2HLf^2 & 2KLf^2 & L^2 - (H^2 + K^2)f^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix},$$

где $A = (H^2 + K^2)f^2 + L^2$, $f = c/a$. В случае кристаллов ТВБ $(НКL) = (311)$, $A = 2$, $f^2 \cong 1/10$ и двойниковое преобразование можно записать в строку (для краткости)

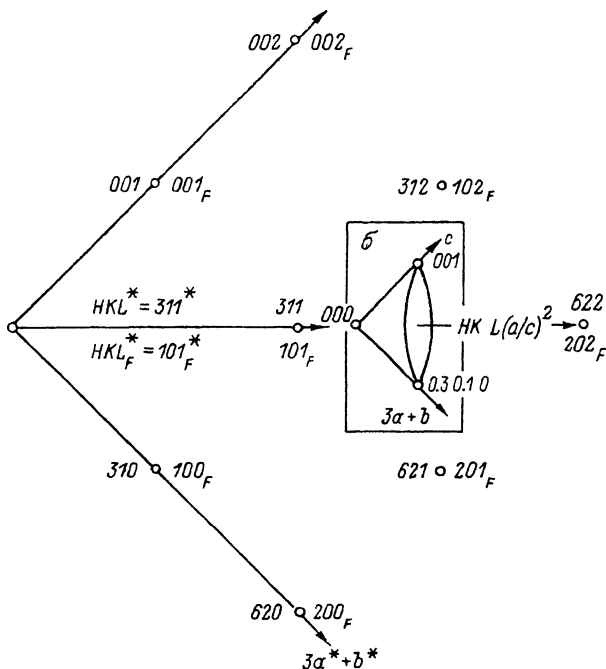


Рис. 3. Фрагменты плоскостей $(\bar{1}30)$ обратной (а) и кристаллической (б) решеток со структурой ТВБ при $(a/c)^2 = 10$.

Узлы обеих решеток обозначены светлыми кружками. Векторы и направления в обратной решетке отмечены звездочками. Индекс F относится к узлам обратной решетки в обозначениях Франкомба (см. в тексте). б: показано двойниковое преобразование относительно направления $[HKL (a/c)^2]$ координат атома Ti/Nb в структуре соединения $Ba_6Ti_2Nb_2O_{30}$ в точку $0.3 \ 0.1 \ 0$, находящуюся вблизи атома с координатами $0.284 \ -0.075 \ -0.026$. Двойниковый сдвиг, $\delta r = 2.2 \ \text{\AA}$. Для удобства расчетов начало координат помещено в позицию $(2a) \ 0 \ 1/2 \ 0.482$ пр. гр. $P4bt$ [21].

$$(h'k'l')_{311} \equiv 0.1 (-1 \ 3 \ 30; 3 \ -9 \ 10; 3 \ 1 \ 0) \cdot (hkl).$$

Известно, что в кристаллах типа ТВБ, так же как и в кристаллах со структурой перовскита, в направлениях $[001]$ расположены цепочки кислородных октаэдров BO_6 , вершины которых находятся непосредственно на указанных направлениях. В отличие от этого цепочки октаэдров в направлениях $[310]$ являются изломанными: вершины и центры октаэдров расположены вблизи этих направлений. Если пренебречь такой нерегулярностью в расположении октаэдров вдоль направления $[310]$, то можно перейти к перовскитоподобной субъединице с параметрами $a_F = a/\sqrt{3^2 + 1^2} = 2d_{620}$ и $c_F = c = 2d_{002}$ (обозначения Франкомба [2], где a_F эквивалентно диаметру октаэдра $O-Nb-O$ в направлении $[310]$, а c_F — расстоянию $Nb-O-Nb$ в направлении $[001]$). В этой установке узлы обратной решетки 620 , 002 и 622 (рис. 3) получают обозначение 200_F , 002_F и 202_F соответственно, т. е. плоскостью двойникового является плоскость $(101)_F$, как и в перовскитах.

Двойниковое преобразование координат атомов хуз в плоскости $(\bar{1}30)$, содержащей векторы атомной решетки 001 и 310 , аналогично двойниковому преобразованию в обратной решетке также можно рассматривать как поворот на телесный угол 180° вокруг направления $[3 \ 1 \ (a/c)^2 \ 1]$ в атомной решетке, перпендикулярного плоскости двойникового (311) . Расчет показывает, что двойникование по плоскости (311) действительно приводит к смещению атомов

ниобия на 2.2 \AA по отношению к положению этих атомов в исходном индивидууме (в титанате бария имеет место двойниковое смещение на 2 \AA) при незначительном сдвиге ($0.2 - 0.4 \text{ \AA}$) атомов кислорода. Это, по-видимому, подтверждает предполагаемую модель двойникового, в результате которого векторы обратной и кристаллической решеток 001 в двойнике ориентируются по направлению соответствующих векторов 310 в исходном кристалле (матрице).

Наглядное рассмотрение деталей сопряжения 90-градусных двойников в ТВБ по ряду причин затруднено. Можно предполагать, что 90-градусные двойники в ТВБ являются некогерентными. Если это так, то наличие некогерентных двойниковых границ должно приводить к уменьшению областей когерентного рассеяния и уменьшению степени совершенства кристаллической структуры. Действительно, на рентгенограммах как массивных, так и порошковых образцов твердых растворов со структурой ТВБ всегда наблюдается отсутствие дублетного $K_{\alpha_{1,2}}$ -расщепления линий рентгеновской дифракции (в отличие, например, от рентгенограмм, полученных от образцов титаната бария).

Франкомб [2] высказал предположение о том, что выше точки Кюри $a_F = c_F$ и субъединица, как и в структуре перовскита, становится «кубической». При этом должны совпадать линии с межплоскостными расстояниями d_{020}^* и d_{002} (в обычной установке). Однако, как видно из рис. 2 и таблицы [2,20], в случае твердых растворов (Pb, Ba, Sr) Nb_2O_6 никакого изменения положения линий и параметров решетки при переходе через точку Кюри не наблюдается.

Параметры элементарной ячейки твердых растворов со структурой ТВБ

Состав	T, К	a, Å	c, Å	a_F / c_F	Литературная ссылка
PbNb_2O_6	Выше 843	12.46	3.907	1.008	[2]
$\text{Pb}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Nb}_2\text{O}_6$	293	12.527	3.987	0.994	[20]
$\text{Pb}_{0.4}\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_6^*$	293	12.529 (9)	3.913 (3)	1.012	} Наст. раб.
$\text{Pb}_{0.4}\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_6$	473	12.529 (14)	3.909 (4)	1.013	

* Формула расчетная.

Кроме того, при переходе через температуру Кюри у рассматриваемых твердых растворов не меняется правило погасания (присутствуют отражения $0kl$ при $k = 2n$), которое отвечает сразу трем пространственным группам: $D_{4h}^5 = P4/m\bar{m}m$, $C_{4v}^2 = P4bm$ и $D_{2d}^7 = P4b2$. Как известно, сегнетоэлектрические свойства описываются только в пространственной группе $P4bm$ [21].

Можно предполагать, что аналогично структуре несегнетоэлектрической керамики $\text{PbNb}_2\text{O}_6 + 2 \text{ мас. \% ZrTiO}_4$, стабильной при комнатной температуре [22], структура твердых растворов (Pb, Ba, Sr) Nb_2O_6 выше температуры Кюри соответствует пространственной группе с центром симметрии $P4/m\bar{m}m$.

До сих пор рассуждения об особенностях двойникового в сегнетоэлектриках со структурой ТВБ были основаны на экспериментальном наблюдении двойниковой текстуры, которая в свою очередь образуется в результате вторичного (многократного) двойникового в плоскостях типа (311) аналогично явлениям в титанате бария [14,23-25].

Известно, что образование двойниковой текстуры при старении сегнетоэлектриков, состоящем в уменьшении диэлектрической проницаемости ϵ , связано с накоплением на поверхности керамики и границах керамических зерен электрического заряда в результате захвата носителя на глубоких уровнях [26]. Возникающие при этом электрические поля затрудняют движение доменных стенок (параллельных плоскостям двойникового) и переполаризацию доменов

переменным измерительным электрическим полем подобно тому, как это имеет место в измерениях зависимости диэлектрической проницаемости ϵ от напряженности внешнего электрического поля (реверсивная зависимость). В итоге по мере накопления поверхностного заряда, как и следует ожидать, наблюдается уменьшение ϵ и $\text{tg } \delta$ материала из-за зажатия доменных стенок, которое приводит к вторичному двойникованию относительно плоскостей двойникования типа (311) и к двойниковой текстуре. Если к такому образцу приложить внешнее смещающее поле, то по мере его увеличения мы можем наблюдать сначала некоторое увеличение ϵ из-за того, что внешнее поле компенсирует внутреннее поле в объеме образца, где векторы этих полей направлены навстречу друг другу. Естественно, что при некоторой напряженности смещающего поля ϵ , достигнув максимума, начнет уменьшаться, причем для состаренных образцов максимальное значение ϵ наблюдается при больших величинах смещающего поля, чем для исходных (или «омоложенных» нагревом) образцов.

Изложенный материал позволяет сделать следующие выводы.

Старение керамических сегнетоэлектрических твердых растворов (Pb, Ba, Sr) Nb₂O₆ со структурой ТВБ сопровождается образованием вторичных 90-градусных двойников (доменов) по плоскостям (311), аналогичным в кристаллографическом отношении плоскостям (101) в кристаллах типа перовскита, и объясняется накоплением в процессе старения отрицательного заряда на поверхности кристаллов. Переход в параэлектрическую модификацию происходит без изменения правила погасания рентгеновских отражений и параметров кристаллической решетки: $a = (12.529 \pm 0.009) \text{ \AA}$ и $c = (3.913 \pm 0.003) \text{ \AA}$.

Преимущественным направлением в двойниковой текстуре является направление вектора спонтанной поляризации, параллельное вектору с элементарной ячейки ТВБ.

Авторы благодарны Г. П. Блохиной и Н. Я. Дукаревич за ознакомление с результатами электрофизических измерений и Б. А. Ротенбергу и В. К. Ярмаркину за полезные дискуссии.

Список литературы

- [1] Francombe M. N., Lewis B. // Acta crystallogr. 1958. V. 11. N 10. P. 696—703.
- [2] Francombe M. N. // Acta crystallogr. 1960. V. 13. N 2. P. 131—140.
- [3] Ротенберг Б. А., Гиндин Е. И., Прохвятилов В. Г. // Вопросы радиоэлектроники. Сер. 3. Детали и компоненты аппаратуры. 1964. В. 1. С. 35—46.
- [4] Oliver J. R., Neugaoncar R. R., Cross L. E. // J. Amer. Cer. Soc. 1989. V. 72. N 2. P. 202—211.
- [5] Burns G., Dacol F. H., Guo R., Bhalla A. S. // Bull. Amer. Phys. Soc. 1990. V. 35. N 3. P. 727.
- [6] Guo R., Bhalla A. S., Randall C. A., Chang Z. P., Cross L. E. // Ferroelectrics (UK). 1989. V. 93. P. 193—201.
- [7] Shrout T. R., Chen H., Cross L. E. // Ferroelectrics (GB). 1987. V. 74. N 3—4. P. 317—324.
- [8] Трунов Б. К., Великородный Ю. А., Макаревич Л. Г. // ЖНХ. 1979. Т. 24. № 5. С. 1323—1328.
- [9] Михайлов П. С., Ротенберг Б. А. // Изв. АН СССР. Сер. физич. 1960. Т. 24. № 10. С. 1282—1284.
- [10] Смоленский Г. А., Боков В. А., Исупов В. А. и др. Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: Наука, 1985. 396 с.
- [11] Смоленский Г. А., Боков В. А., Крайних Н. Н. и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л.: Наука, 1971. 476 с.
- [12] Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы: Пер. с англ. М.: Мир, 1981. 736 с.
- [13] Balagurov A. M., Prokert F., Savenko B. N. // Phys. Stat. Sol. A. 1987. V. 103. N 1. P. 131—141.
- [14] Блохина Г. П., Дукаревич Н. Я., Жаркова А. Я., Нейман М. И. // Сикондовые материалы для высоковольтных и низковольтных конденсаторов. Научно-технич. сб. «Электронная промышленность». 1972. В. 4. С. 94—98.
- [15] Блохина Г. П., Дукаревич Н. Я., Наумова Т. А., Петрова М. Л., Костилов Ю. П. // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. 1987. Т. 23. № 8. С. 1377—1381.

- [16] Текстер-Проскуракова Г. Н., Шефтель И. Т., Лаверко Е. Н., Поляков С. М. // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. 1989. Т. 25. № 3. С. 446—449.
- [17] Верещагин Л. Ф. Избранные труды. Твердое тело при высоких давлениях. М.: Наука, 1981. 286 с.
- [18] Гиндин Е. И., Поляков С. М., Прохвятилов В. Г. // Температурные исследования в рентгеноструктурном анализе. Научно-техн. сб. «Электронная промышленность». 1979. В. 1(73)—2(74). С. 45—48.
- [19] Хирш П., Хови А., Николсон Р., Пэшли Д., Уэман М. Электронная микроскопия тонких кристаллов: Пер. с англ. М.: Мир, 1968. 574 с.
- [20] Картотека рентгеновских данных. JCPDS. 34-375.
- [21] Stephenson N. // Acta crystallogr. 1965. V. 18. N 3. P. 496—501.
- [22] Roth R. S. // Acta crystallogr. 1957. V. 10. N 6. P. 437.
- [23] Cutter I. A., McPherson R. // J. Amer. Cer. Soc. 1972. V. 55. N 7. P. 334—336.
- [24] Seth V. K., Cating G. J., Schulze W. A. // Ferroelectrics. 1988. V. 87. P. 243—253.
- [25] Сонин А. С., Струков Б. А. Введение в сегнетоэлектричество. М.: Высшая школа, 1970. С. 123.
- [26] Lomasov W. N., Shustrov B. A., Yarmarkin V. K. // 1990 IEEE 7th International symposium on applications of ferroelectric suniv of Illinois at Urbana-Champaign USA. 1991. P. 411.

Научно-производственное объединение
«Позитрон»
Научно-исследовательский институт
«Гириконд»
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
6 июня 1991 г.
В окончательной редакции
12 марта 1992 г.