

Особенности структуры и диэлектрическая релаксация PbWO_4 в интервале температур $20 \leq T \leq 550^\circ\text{C}$

© А.П. Еременко, Н.Б. Кофанова, Л.Е. Пустовая, А.Г. Рудская, Б.С. Кульбужев, М.Ф. Куприянов

Ростовский государственный университет,
344090 Ростов-на-Дону, Россия

(Поступила в Редакцию 11 февраля 2004 г.)

В PbWO_4 обнаружена аномалия диэлектрической проницаемости релаксорного характера при 370°C , которая связывается с локальным беспорядком смещений атомов Pb и W в ближайшем окружении атомов кислорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 04-03-32039).

Минерал штольцит PbWO_4 и его искусственные аналоги, приготовленные в виде кристаллов, характеризуются высокой чувствительностью люминесцентных свойств к радиационному воздействию частиц больших энергий и поэтому являются перспективными для соответствующего применения [1–4]. Известно, что PbWO_4 кристаллизуется либо в структуре типа шеелита [5], либо вольфрамита [6]. Эти структуры существенно различаются: в шеелите катионы W находятся в тетраэдрическом окружении анионов кислорода (координационное число равно 4), а в вольфрамите — в октаэдрическом (координационное число равно 6). В [7] приведены данные о структуре моноклинной фазы PbWO_4 под высоким давлением. В связи с проявлением кристаллами PbWO_4 люминесцентной активности повышенное внимание уделяется изучению дефектов и структурной неустойчивости этих объектов [8]. В то же время диэлектрические характеристики PbWO_4 и их температурные зависимости остаются практически неисследованными.

Вместе с тем хорошо известно, что в сложных оксидах, содержащих Pb и W и имеющих структуры кислородно-октаэдрического типа (перовскита, калиево-вольфрамовых бронз, пирохлора и др.), наблюдается высокая диэлектрическая активность. Все они являются либо сегнето-, либо антисегнетоэлектриками (см., например, [9]). Природа такой активности связывается с особенностями электронных состояний Pb и W в оксидах и их взаимодействия с ионами кислорода ближайшего окружения [10–12]. Кроме того, в ряде перовскитовых структур (в том числе и Pb-содержащих) при разных температурах обнаружены эффекты сильной диэлектрической релаксации, обусловленные дефектами в реальных кристаллах [13,14].

Целью данной работы является выявление особенностей диэлектрической проницаемости PbWO_4 в широком интервале температур и их взаимосвязи с изменениями структурных параметров.

1. Эксперимент

Поликристаллический PbWO_4 приготовлен по обычной технологии твердофазного синтеза из стехиометрической смеси PbO (чда) и WO_3 (сч) обжигом при 750°C

в течение 6 h. Керамические образцы получены методом горячего прессования при 850°C и давлении 10^5 N/cm^2 в течение 1 h.

Рентгенофазный анализ синтезированного PbWO_4 , проведенный на дифрактометре ДРОН-3.0М ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр), показал его однофазность. Рентгенодифрактометрическое исследование структурных изменений керамического PbWO_4 проведено в высокотемпературной камере УРД-2000 в интервале температур $20 \leq T \leq 550^\circ\text{C}$ в режимах нагрева и охлаждения. Температура в каждой точке измерения стабилизировалась с точностью $\pm 1 \text{ K}$. Дифракционные профили в интервале $20 \leq 2\theta \leq 65^\circ$ (шаг 0.08° , время счета 1 s) записывались при разных температурах с использованием созданного аппаратно-вычислительного комплекса „Рентген-структура“, включающего дифрактометр ДРОН-3.0М и компьютер Pentium.

Температурно-временной режим съемки показан на рис. 1. Обработка дифракционных картин проводилась методом полнопрофильного анализа с определением параметров элементарной ячейки, позиционных параметров и параметров факторов Дебая–Валлера атомов по компьютерной программе Powder Cell 2.3 [15].

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости керамического PbWO_4 с нанесенными серебря-

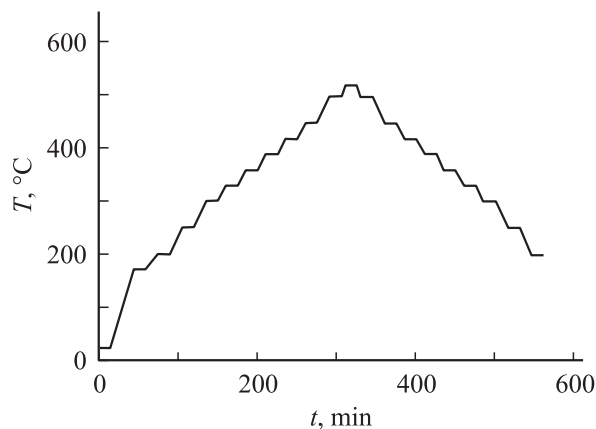


Рис. 1. Температурно-временной режим рентгеноструктурного исследования PbWO_4 .

ными электродами измерены на мосте E7-8 при частоте измерительного поля 1 kHz.

2. Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости PbWO_4 в режимах нагрева и охлаждения. Можно видеть, что в окрестности $T \approx 370^\circ\text{C}$ в режиме нагрева ϵ резко возрастает до значений порядка 10^4 , однако в режиме охлаждения более четко проявляются два сильно размытых максимума ϵ при 320 и 400°C . Обнаружено, что при повторном нагреве образца сразу после его охлаждения зависимость $\epsilon(T)$ повторяет ход кривой, соответствующей режиму охлаждения. Восстановление максимума ϵ при нагреве образца происходит лишь через сутки нахождения образца при комнатной температуре. Вместе с тем измерения $\epsilon(T)$ на частоте 1 MHz не выявляют каких-либо заметных аномалий.

Полнопрофильный анализ PbWO_4 как при комнатной температуре, так и во всем температурном интервале его изучения позволил определить температурные зависимости параметров элементарной ячейки, а также позиционных и тепловых параметров атомов. Установлено, что: 1) симметрия структуры (тетрагональная фаза $I4_1/a$) PbWO_4 не изменяется; 2) параметры ячейки как при нагреве, так и при охлаждении изменяются достаточно монотонно (коэффициенты теплового расширения параметров ячейки $\alpha(a) = 1.1 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$, $\alpha(c) = 2.7 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$); 3) средние межатомные расстояния $l(\text{W-O})$ и $l(\text{Pb-O})$ в интервале температур от 20 до 520°C изменяются незначительно $\Delta l(\text{W-O})/l_{\text{room}} = 4.5 \cdot 10^{-3}$, $\Delta l(\text{Pb-O})/l_{\text{room}} = 7.6 \cdot 10^{-3}$.

На рис. 3, *a, b* показаны температурные зависимости изотропных параметров факторов Дебая-Валлера $B(\text{W})$, $B(\text{Pb})$ и $B(\text{O})$ в области температур $20 \leq T \leq 450^\circ\text{C}$. Отметим, что при комнатной температуре $B(\text{W}) = 0.009 \text{ \AA}^2$, $B(\text{Pb}) = 0.003 \text{ \AA}^2$, $B(\text{O}) = 0.02 \text{ \AA}^2$.

Из рис. 3 видно, что: 1) с повышением температуры параметры факторов Дебая-Валлера всех атомов суще-

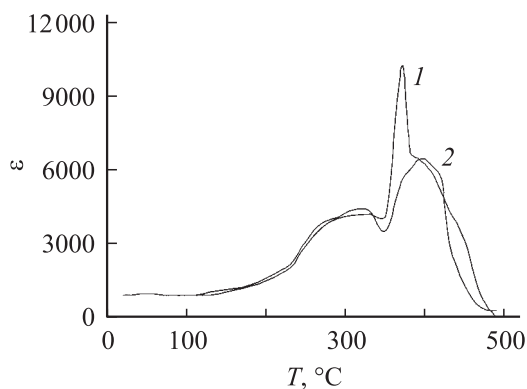


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости PbWO_4 от температуры в режимах нагрева (1) и охлаждения (2).

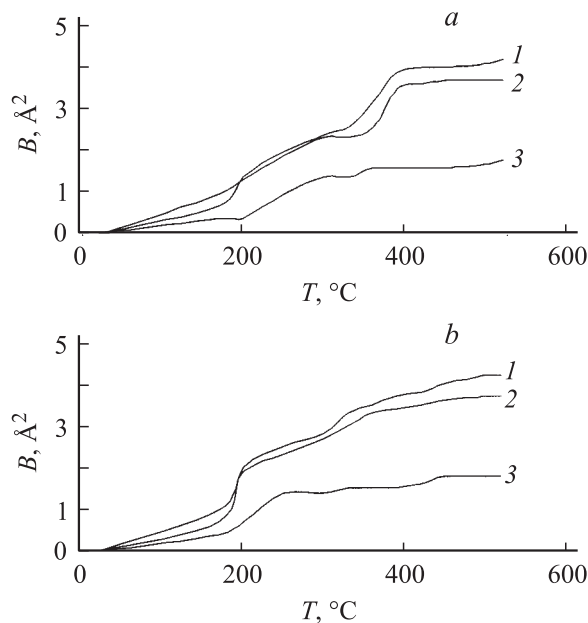


Рис. 3. Температурные зависимости параметров факторов Дебая-Валлера для атомов Pb (1), W (2) и O (3) в режимах нагрева (а) и охлаждения (б).

ственно возрастают; 2) начиная с температуры 200°C соотношения этих параметров становятся неожиданными: $B(\text{Pb}) > B(\text{W}) > B(\text{O})$, т.е. среднеквадратичные неупорядоченные смещения атомов относительно их позиций в структуре обратны соотношениям масс атомов; 3) изменения параметров B_j при нагреве образца (рис. 3, *a*) выявляют их наиболее резкое возрастание в окрестности температуры $T = 370^\circ\text{C}$; 4) при охлаждении образца изменения $B(\text{Pb})$ и $B(\text{W})$ в окрестности $t = 370^\circ\text{C}$ невелики, а заметное уменьшение $B(\text{O})$ наблюдается ниже 250°C .

Таким образом, температурные зависимости факторов Дебая-Валлера атомов (в отличие от других структурных параметров) выявили достаточно явную их корреляцию с зависимостями $\epsilon(T)$.

Полученные результаты можно интерпретировать следующим образом. Достаточно большие значения B_j „тяжелых“ атомов Pb и W (среднеквадратичные смещения порядка 0.2 \AA) могут объясняться тем, что наряду со среднеквадратичными смещениями $\langle u_i \rangle$ этих атомов за счет собственно тепловых колебаний атомов в кристаллической структуре появляются локальные статистически неупорядоченные смещения $\langle u_{\text{disp}} \rangle$ (подобно наблюдаемым в оксидных сегнетоэлектриках-релаксорах [16–18]). В такой структурной модели B_{eff} определяется суперпозицией $\langle u_i \rangle$ и $\langle u_{\text{disp}} \rangle$. Разделение вкладов в B_{eff} среднеквадратичных амплитуд тепловых колебаний атомов и локальных неупорядоченных смещений тяжелых атомов Pb и W требует проведения более обширных и прецизионных рентгенодифракционных исследований монокристаллов PbWO_4 .

Характер аномалий $V(Pb)$, $V(W)$ и $V(O)$ в окрестности $T = 370^\circ\text{C}$ позволяет предполагать наличие при этих температурах изоструктурного фазового перехода типа локального порядка-беспорядка. С этой точки зрения наблюдаемые аномалии диэлектрической проницаемости (рис. 2) можно объяснить изменением локальных химических связей $Pb-O$ и $W-O$ и в результате этого появлением пространственных зарядов, которые в измерительном переменном электрическом поле ведут себя как релаксирующие электрические диполи [13].

Дальнейшие экспериментальные исследования взаимосвязей структурных состояний $PbWO_4$ и фазовых переходов между ними, а также выявление корреляций с проявляемыми физическими свойствами позволят проверить физические модели этих фаз [19].

Авторы выражают благодарность Ю.М. Гуфану и Е.С. Ларину за плодотворное обсуждение.

Список литературы

- [1] J.N. Shpinkov, I.A. Kamenskikh, M. Kirm, V.N. Kolobanov, V.V. Mikhailin, A.N. Vasilev, G. Zimmer. *Phys. Stat. Sol. (a)* **170**, 167 (1998).
- [2] N. Senguttuvan, P. Mohan, B.S. Moothy, P. Ramasamy. *J. Cryst. Growth* **191**, 130 (1998).
- [3] M. Springs, V. Tale, I. Tale. *J. Lumin.* **72–74**, 784 (1997).
- [4] M. Nilk, P. Fabeni. *Chem. Phys. Lett.* **291**, 300 (1998).
- [5] Г.В. Плахов, Е.А. Победимская, М.А. Симонов, Н.В. Белов. *Кристаллография* **15**, 5, 1067 (1970).
- [6] Л.Н. Демьянец, В.В. Илюхин, А.В. Чичагов, Н.В. Белов. *Неорган. материалы* **3**, 12, 2221 (1967).
- [7] P.W. Richter, C.J. Kruger, C.W.F.T. Pistorius. *Acta Cryst.* **32**, 928 (1976).
- [8] A.V. Vazhenov, V.K. Egorov, L.V. Gasparov, N.V. Klassen, S.F. Kondakov, V.M. Prokopenko, B.S. Red'kin, I.B. Savchenko, J.M. Shmit'ko, S.Z. Shmurak, A.V. Soloviev. *Abstr. 7th Europ. Conf. on Defects in Insulating Materials. Lyon, France (1994)*. P. 311.
- [9] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур. *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Наука, Л.* (1971). 476 с.
- [10] J.B. Goodenough, J.M. Longo. *Landolt–Börstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. New Series / Ed. K.-H. Hellwege. Group III/4a. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–N.Y.* (1970). P. 207.
- [11] H.D. Megaw. *Acta Cryst.* **7**, 187 (1954).
- [12] Е.Г. Фесенко. *Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. Атомиздат, М.* (1972). 248 с.
- [13] O. Bidault, P. Goux, M. Kchikech, M. Belkaoui, M. Maglione. *Phys. Rev. B* **49**, 12, 7868 (1994).
- [14] Ю.В. Кабиров, М.В. Куприянов, Я. Дец, П. Вавжала. *ФТТ* **42**, 7, 1291 (2000).
- [15] W. Krause, G. Nolze. *J. Appl. Cryst.* **29**, 301 (1996).
- [16] S.B. Vakhrushev, J.M. Kiat, B. Dkhil. *Solid State Commun.* **103**, 8, 477 (1977).
- [17] R. Kolesova, M. Kupriyanov. *Phase Trans.* **45**, 271 (1993).
- [18] A.R. Lebedinskaya, M.F. Kupriyanov. *Phase Trans.* **75**, 283 (2002).
- [19] S. Li, R. Ahuja, Y. Wang, B. Jonansson. *High Press. Res.* **23**, 3, 343 (2003).