

Динамика решетки и сегнетоэлектрический фазовый переход в упорядоченных твердых растворах $Pb_2B'B''O_6$ ($B' = Ga, In, Lu; B'' = Nb, Ta$)

© В.С. Жандун, Н.Г. Замкова, В.И. Зиненко

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Красноярск, Россия

E-mail: jvc@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 12 мая 2009 г.)

В рамках обобщенной модели Гордона–Кима рассчитаны спектр колебаний решетки, высокочастотная диэлектрическая проницаемость и динамические заряды Борна для упорядоченных твердых растворов $Pb_2B'B''O_6$ ($B' = Ga, In, Lu; B'' = Nb, Ta$). Получено, что все соединения обладают сегнетоэлектрической нестабильностью, причем частоты „мягких“ сегнетоэлектрических мод близки по величине. Методом Монте-Карло с использованием модельного гамильтониана в приближении локальной моды рассчитаны температуры сегнетоэлектрического фазового перехода и значения спонтанной поляризации в сегнетоэлектрической фазе для рассматриваемых твердых растворов. Установлено, что с ростом атомного номера иона B' температура перехода повышается.

Работа поддержана грантом РФФИ № 06-02-16091 и грантом Президента РФ „Ведущие научные школы“ НШ-4137.2006.2.

Твердые растворы окислов с общей формулой ABO_3 уже несколько десятилетий являются предметом многочисленных исследований. В последнее время интерес к этим соединениям возрос в связи с новыми возможностями их практического применения благодаря их необычным фазовым диаграммам и свойствам [1]. Интересными с точки зрения их свойств являются свинцовосодержащие твердые растворы $PbB'_{1/2}B''_{1/2}O_3$ ($B' = Sc, Ga, In, Lu; B'' = Nb, Ta$). Высокотемпературная фаза неупорядоченных по катионам B соединений $PbB'_{1/2}B''_{1/2}O_3$ имеет структуру перовскита, упорядоченных твердых растворов — структуру эльпасолита ($Fm\bar{3}m$). При понижении температуры эти соединения в зависимости от химического состава и степени упорядочения катионов B' и B'' испытывают либо сегнетоэлектрические, либо антисегнетоэлектрические фазовые переходы. Наиболее активно исследуемыми соединениями из этого ряда являются твердые растворы, где $B' = Sc$: $PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (PSN) и $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ (PST). Оба этих твердых раствора претерпевают сегнетоэлектрический фазовый переход в ромбоэдрическую фазу с симметрией $R\bar{3}$, причем в полностью упорядоченных Pb_2ScNbO_6 и Pb_2ScTaO_6 это резкий сегнетоэлектрический переход, а по мере разупорядочения Sc и Nb(Ta) переход размывается и соединения начинают проявлять релаксорные свойства. Данные об остальных соединениях в литературе встречаются гораздо реже, и в основном это работы, посвященные $PbIn_{1/2}B''_{1/2}O_3$ (PIN и PIT) и $PbLu_{1/2}In_{1/2}O_3$ (PLN) [2–8]. В отличие от сегнетоэлектриков PSN и PST для этих соединений имеются экспериментальные данные о существовании в них антисегнетоэлектрического перехода и о возможности переходов между антисегнетоэлектрической и сегнетоэлектрической фазами [2,9]. Механизм этих переходов

остается до конца не ясным как с экспериментальной, так и с теоретической точки зрения.

Целью настоящей работы является вычисление спектра колебаний решетки, температур сегнетоэлектрического фазового перехода, спонтанной поляризации для ряда упорядоченных твердых растворов $Pb_2B'B''O_6$ ($B' = Sc, Ga, In, Lu; B'' = Nb, Ta$). Расчет динамики решетки и сегнетоэлектрического фазового перехода для упорядоченных скандиевых твердых растворов был проведен в работах [10,11]. Здесь некоторые результаты этого расчета приведены для полноты картины свойств исследуемого ряда соединений. Расчет динамики решетки и сегнетоэлектрического фазового перехода для всех неупорядоченных твердых растворов выполнен в [12].

В рамках обобщенной модели Гордона–Кима с учетом дипольной и квадрупольной поляризуемостей ионов [13] был проведен расчет динамики решетки упорядоченных твердых растворов, обладающих структурой эльпасолита. В структуре эльпасолита ионы O^{-2} имеют одну свободную координату, связанную со смещениями ионов кислорода вдоль связи Ta(Nb)–O. Положения ионов кислорода в кубической фазе находились из минимума полной энергии. Во всех рассматриваемых соединениях кислородный октаэдр „поджимается“ к иону Ta(Nb) примерно на 0.08 Å. Параметры элементарной ячейки находились также путем минимизации полной энергии кристалла и приведены в табл. 1 вместе с известными экспериментальными значениями. Было получено, что рассчитанные параметры ячейки меньше экспериментальных на 1–3%. Расчет динамики решетки и энергий низкосимметричных фаз проводился на основе экспериментальных значений параметров решетки, так как известно, что сегнетоэлектрическая неустойчивость крайне чувствительна к объему элементарной ячейки.

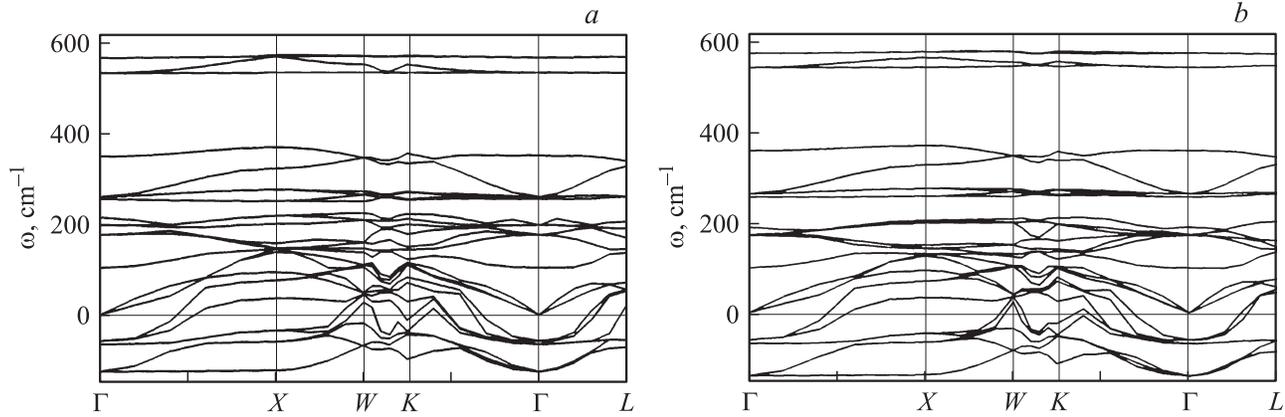


Рис. 1. Рассчитанные фононные спектры упорядоченных твердых растворов PIT (a) и PLT (b). Мнимые частоты представлены отрицательными значениями.

Для кристаллов с $B' = \text{Ga}$ и $\text{PbLu}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$, для которых экспериментальное значение параметра ячейки нами не было найдено, расчет проводился на основе параметра, равного 8.14 и 8.26 Å соответственно.

В рамках данной модели были рассчитаны высокочастотная диэлектрическая проницаемость, динамические заряды Борна и спектры частот колебаний кристаллической решетки для упорядоченных твердых растворов $\text{PbGa}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PGN), $\text{PbGa}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ (PGT), PIN, PIT, PLN и PLT. Из табл. 2 видно, что динамические заряды ионов $\langle B \rangle$ и O_{\parallel} уменьшаются с ростом атомного номера иона $\langle B \rangle$, что отмечалось также и в работах [10,12] для неупорядоченных твердых растворов. На рис. 1

приведены полные рассчитанные фононные спектры для соединений PIT и PLT, при этом, как показал расчет, во всех соединениях эти спектры качественно схожи (спектры для PSN и PST приведены в работе [10]), поэтому для экономии места мы не приводим спектры для всех соединений. Из табл. 3, в которой приведены значения частот колебаний в центре зоны Бриллюэна, видно, что для всего ряда $\text{Pb}_2B'B''\text{O}_6$ имеется „мягкая“ мода колебаний симметрии Γ_{15} , соответствующая сегнетоэлектрической неустойчивости решетки. Рассчитанные собственные векторы этих неустойчивых сегнетоэлектрических мод рассматриваемого ряда соединений приведены в табл. 4. Как видно, наибольшее смещение, с которым и связывается сегнетоэлектрическая неустойчивость в свинцовосодержащих кристаллах, имеют ионы Pb и O_{\perp} . Величины этих смещений практически одинаковы для всех соединений. Также обнаружено, что частоты сегнетоэлектрических мод для всего ряда упорядоченных твердых растворов очень близки между собой. Полученные частоты колебаний кристаллической решетки мало различаются в случае упорядоченных и неупорядоченных твердых растворов [10].

При искажении кристалла по полученному собственному вектору „мягкой“ сегнетоэлектрической моды наиболее энергетически выгодными оказываются смещения ионов вдоль пространственной диагонали кубической ячейки (направление [111]), что соответствует симметрии ромбоэдрической фазы. На рис. 2 приведены зависимости энергии кристалла, отсчитанной от энергии неискаженного кубического кристалла ($E - E_{\text{cub}}$), от амплитуды смещений ионов по собственному вектору „мягкой“ сегнетоэлектрической моды в направлении [111]. Как видно из рисунка, глубина энергетического минимума увеличивается с ростом атомного номера иона B' и сдвигается в сторону больших амплитуд смещений ионов от положения равновесия в кубической фазе, при этом для ниобиевых соединений она больше, чем для танталовых (в неупорядоченных соединениях ситуация обратная [12]).

Таблица 1. Экспериментальные a_{exp} и рассчитанные равновесные параметры a_{min} элементарной ячейки (Å)

Соединение	a_{min}	a_{exp}	Соединение	a_{min}	a_{exp}
PSN	7.84	8.14 [14]	PST	7.98	8.14 [15]
PGN	7.96	8.18	PGT	8.08	8.18
PIN	8.08	8.22 [16]	PIT	8.14	8.16 [16]
PLN	8.18	8.3 [1]	PLT	8.24	8.26

Таблица 2. Вычисленные значения высокочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_{∞} , динамических зарядов Борна Z^{din} (в единицах e) и частоты „мягкой“ сегнетоэлектрической моды ω_s (cm^{-1})

Соединение	ϵ_{∞}	$Z_{\text{Pb}}^{\text{din}}$	$Z_{B'}^{\text{din}}$	$Z_{B''}^{\text{din}}$	$Z_{O_{\parallel}}^{\text{din}}$	$Z_{O_{\perp}}^{\text{din}}$	ω_s
PSN	3.5	2.70	4.2	5.96	-4.15	-1.82	-95
PGN	3.31	2.67	3.48	5.73	-3.3	-1.90	-62
PIN	3.1	2.70	3.25	6.1	-3.6	-1.95	-57
PLN	2.84	2.65	2.8	5.91	-2.8	-2.16	-61
PST	3.34	2.67	3.94	4.21	-2.68	-2.04	-62
PGT	3.2	2.65	3.3	4.2	-2.25	-2.08	-61
PIT	2.93	2.66	3.2	4.6	-2.22	-2.17	-65
PLT	3.09	2.63	2.55	4.32	-2.22	-1.62	-67

Таблица 3. Частоты колебаний (см⁻¹) на $q = 0$ для упорядоченных твердых растворов $PbB'_{1/2}B''_{1/2}O_3$ (в скобках указано вырождение мод, „мягкие“ моды показаны отрицательными значениями)

PSN	PGN	PIN	PLN	PST	PGT	PIT	PLT
-95.8(2)	-61.7(2)	-57.3(2)	-60.3(2)	-89.5(3)	-92.2(3)	-125.4(3)	-137.6(3)
-51.4(3)	-50.6(3)	-48.1(3)	-49.8(3)	-62.1(2)	-61.4(2)	-65.5(2)	-67.1(2)
69.0(3)	77.0(3)	43.5(3)	58.0(3)	-57.4(3)	-57.7(3)	-58.4(3)	-58.9(3)
78.5	90.3	96.6	90.4	106.6	106.6	103.5	99.6
120.0(2)	178.1(2)	185.8(2)	157.2(2)	183.7(3)	185.2(3)	176.2(3)	171.5(2)
202.8(3)	208.0(3)	207.7(3)	182.8	234.8(2)	222.1(2)	197.1(2)	173.8(3)
256.3(3)	242.0	215.2	213.6(3)	240.6	230.7	214.3	189.9
268.7	263.0(3)	269.3(3)	279.5(3)	246.2(2)	250.0(2)	254.7(2)	256.9(2)
296.0(2)	309.0(2)	315.8(2)	321.0(2)	251.6(3)	256.1(3)	259.5(3)	264.0(3)
309.2(2)	335.6(2)	358.5	368.8	361.4	352.0	348.2	358.8
339.3	345.2	427.5(2)	421.1(2)	475.1(2)	489.7(2)	533.6(2)	541.6(2)
375.3(2)	390.7(2)	432.2(2)	439.0(2)	529.6(2)	540.3(2)	567.0(2)	574.0(2)
510.3	515.3	550.9	534.2	578.0	577.0	597.5	593.3

Температуры сегнетоэлектрических фазовых переходов рассчитывались методом модельного гамильтониана в приближении локальной моды [11,17,18], где трехкомпонентная локальная мода $S^\alpha = u^\alpha \sum_i \xi_{i\alpha}$ (u — амплитуда смещений ионов, $\xi_{k\alpha}$ — собственный вектор моды из табл. 4) центрировалась на ионах Pb, испытывающих наибольшее смещение и расположенных в узлах гранецентрированной кубической решетки. Модельный гамильтониан включал в себя энергии короткодействующих взаимодействий в пределах двух координационных сфер (E_{short}) и дальнедействующих диполь-дипольных взаимодействий локальных мод (E_{dip}), а также энергию одноузельного ангармонизма (E_{anhar}):

$$E_{tot} = E_{anhar}(\{S_i\}) + E_{short}(\{S_i\}, \{S_j\}) + E_{dip}(\{S_i\}, \{S_j\}). \quad (1)$$

Явные выражения для модельного гамильтониана приведены в работах [11,17]. Искаженные структуры, используемые для вычисления параметров эффективного гамильтониана для упорядоченных твердых растворов, и процедура определения параметров гамильтониана из набора энергий искаженных структур приведены в

Таблица 4. Собственные векторы „мягкой“ сегнетоэлектрической моды Γ_{15}

Соединение	Pb	B'	B''	O_\perp	O_\parallel
PSN	0.48	0.4	0.09	-0.31	-0.01
PST	0.54	0.14	0.04	-0.26	-0.21
PGN	0.55	0.17	0.04	-0.3	-0.06
PGT	0.55	0.09	0.04	-0.31	-0.003
PIN	0.56	0.11	0.02	-0.3	-0.02
PIT	0.56	0.08	0.02	-0.3	-0.001
PLN	0.57	0.09	0.01	-0.29	-0.01
PLT	0.55	0.08	0.02	-0.31	-0.015

работе [11]. Вычисленные параметры модельного гамильтониана для всех твердых растворов показаны в табл. 5.

Температурное поведение системы с модельным гамильтонианом (1) рассчитывалось методом Монте-Карло со значениями параметров из табл. 5. Процедура Монте-Карло описана в работе [11], где был проведен расчет сегнетоэлектрического перехода в соединениях PSN и PST. Результаты Монте-Карло-расчета для всех обсуждаемых здесь соединений представлены на рис. 3–5 и в табл. 5. На рис. 3 показана температурная зависимость трех компонент параметра перехода. По результатам расчета методом Монте-Карло упорядоченные твердые растворы испытывают фазовый переход в ромбоэдрическую сегнетоэлектрическую фазу с приблизительно равными ненулевыми значениями трех компонент локальной моды. При этом в некоторых твердых растворах (например, PSN [11] и PLT) процедура Монте-Карло обнаруживает узкую температурную промежуточную область существования сегнетофазы с двумя отличными от нуля и равными компонентами локальной моды. Нужно отметить, что из температурных зависимостей параметра порядка по данным Монте-Карло достаточно сложно определить температуру перехода (T_c), и поэтому температуры фазовых переходов определялись из температурных зависимостей отдельных вкладов в полную внутреннюю энергию системы (короткодействующая и диполь-дипольная энергия), которые имеют заметные перегибы в области фазового перехода. Температурные зависимости энергии и отдельных вкладов в нее, рассчитанных методом Монте-Карло для PSN и PST, приведены в работе [11]. Подобные зависимости наблюдаются и для других соединений рассматриваемого ряда твердых растворов, здесь мы для примера и экономии места приводим на рис. 4 только результаты для PGN и PLT, где в первом случае обнаруживается лишь один переход из параэлектрической

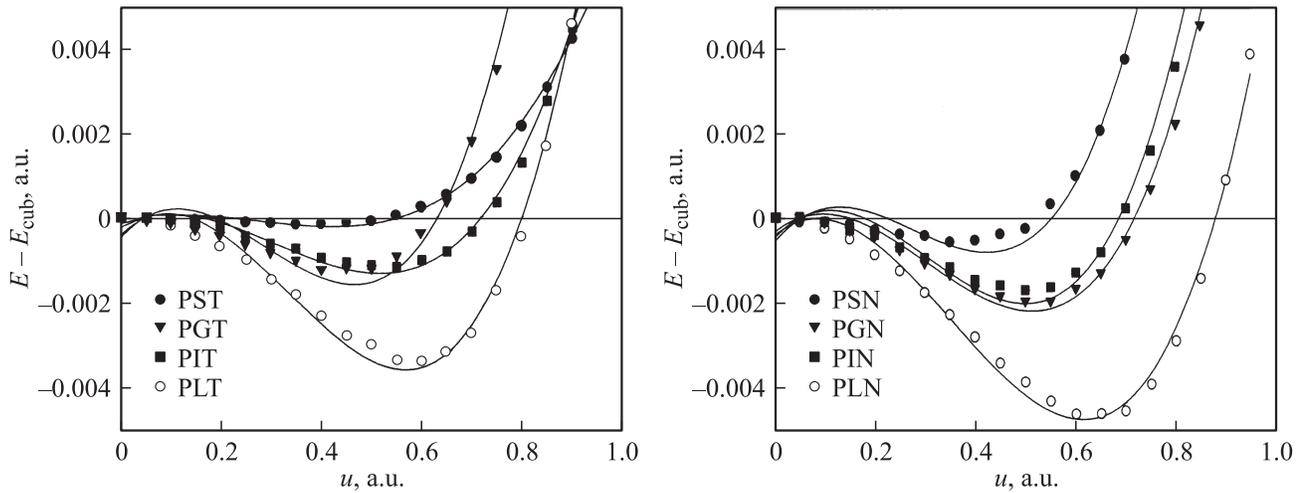


Рис. 2. Зависимость разности полной энергии искаженных и неискаженных твердых растворов $Pb_2B'B''O_6$ от амплитуды смещений ионов по собственному вектору сегнетоэлектрической моды в направлении [111].

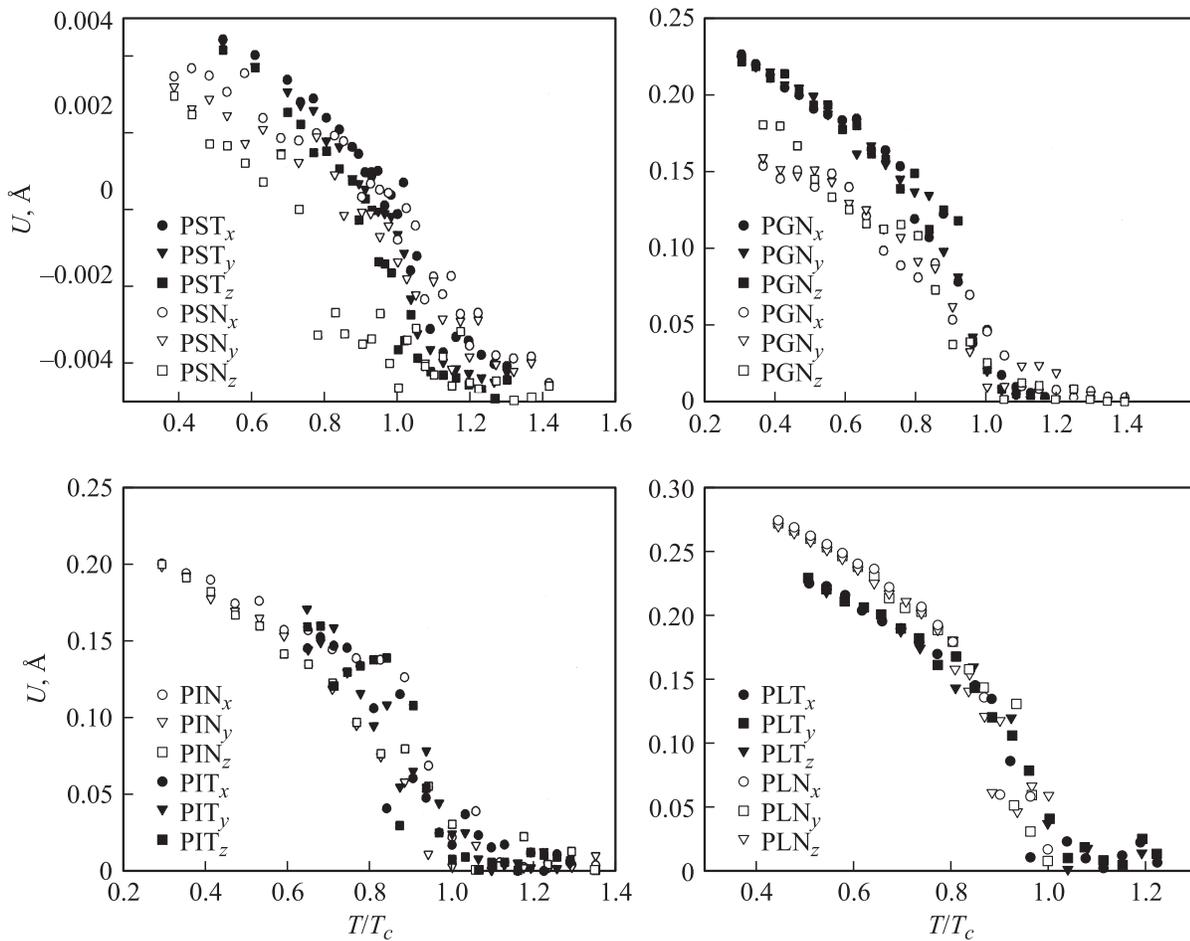


Рис. 3. Температурные зависимости амплитуды локальной моды для упорядоченных твердых растворов $Pb_2B'B''O_6$.

фазы в сегнетоэлектрическую, а во втором соединении, как уже упоминалось, существует узкая температурная область с двумя отличными от нуля компонентами параметра порядка. В табл. 5 приведены полученные методом

Монте-Карло температуры фазовых переходов из кубической в ромбоэдрическую фазу и значения спонтанной поляризации в этой фазе, а на рис. 5 показаны зависимости спонтанной поляризации в сегнетоэлектрической

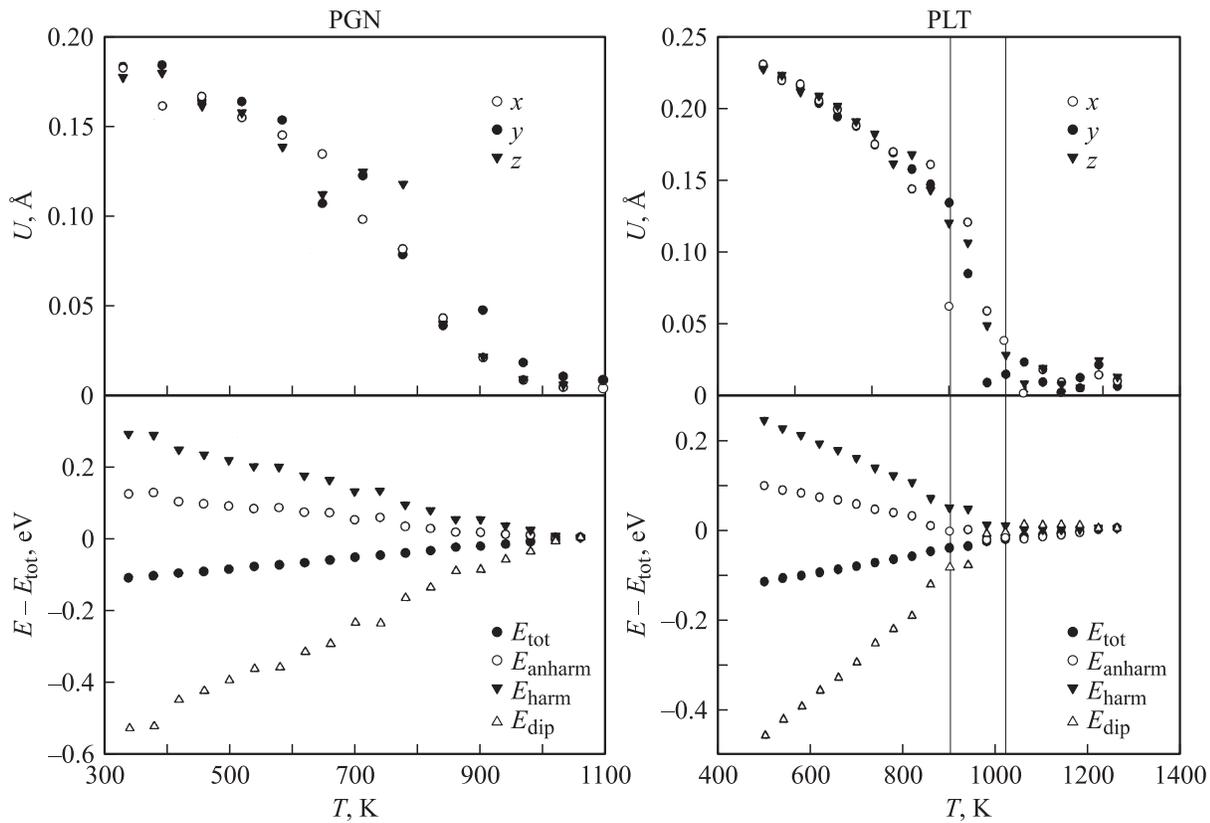


Рис. 4. Температурные зависимости амплитуды локальной моды и энергий для PGN и PLT. На верхней части рисунка разные символы соответствуют *x*-, *y*- и *z*-компонентам локальной моды, на нижней — полной энергии и различным вкладам в нее.

фазе от температуры. Как видно из рисунка, перегибы в температурных зависимостях спонтанной поляризации примерно совпадают с температурами переходов, определенными из температурных зависимостей энергии

(табл. 5). Несмотря на довольно небольшой разброс в значениях параметров модельного гамильтониана для разных составов, как видно из табл. 5, разброс в температурах перехода оказался около 1000 К: от 490 до 1380 К.

Таблица 5. Параметры модельного гамильтониана (eV) (a_1 – a_3 , b_1 , b_2 — параметры короткодействующего взаимодействия; A , B , C — параметры одноузельного ангармонизма); Z — эффективный заряд моды (в единицах e), температуры сегнетоэлектрического фазового перехода T_c и значения спонтанной поляризации P_s

Параметр	PSN	PGN	PIN	PLN	PST	PGT	PIT	PLT
a_1	-44.68	-40.16	-34.23	-29.69	-44.68	-34.71	-35.92	-34.00
a_2	87.24	74.63	61.09	52.35	87.24	58.76	61.72	59.42
a_3	152.17	128.56	102.99	83.70	152.17	111.53	100.73	92.67
b_1	14.76	9.98	3.91	-1.56	14.76	3.40	6.08	2.98
b_2	-14.52	-5.82	-4.26	-3.71	-14.52	-5.06	-5.21	-5.22
A	180	146.89	121.21	105.76	180	118.32	112.41	104.36
B	5880	8158	9155	9381	5880	9484	8992	9979
C	8411	7751	9337	8290	8411	10652	9949	7464
z	5.28	5.20	4.40	4.22	7.41	4.33	4.21	4.25
Температуры сегнетоэлектрического фазового перехода T_c , К								
Расчет	490	980	760	1480	610	820	930	1060
Эксперимент	350 [19]	—	—	—	300 [19]	—	—	—
Величина спонтанной поляризации P_s , C/m ²								
Расчет	0.24	0.41	0.28	0.44	0.24	0.25	0.33	0.38
Эксперимент	—	—	—	—	0.26 [19]	—	—	—

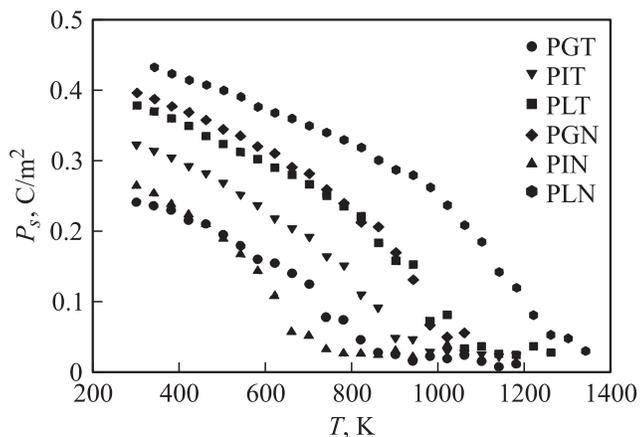


Рис. 5. Температурная зависимость спонтанной поляризации для твердых растворов $Pb_2B'B''O_6$.

Следует отметить, что полученные температуры оказались больше температур сегнетоэлектрического фазового перехода для неупорядоченных твердых растворов, которые были вычислены в работе [12]. Из табл. 5 видно, что температура сегнетоэлектрического перехода растет с ростом атомного номера иона B' как в ниобиевых, так и в танталовых соединениях (за исключением PGN, который выпадает из данного ряда), причем в танталовых твердых растворах $PbB'_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ сегнетофаза стабилизируется при более высоких температурах, чем в $PbB'_{1/2}Nb_{1/2}O_3$, за исключением пар PGN и PGT, а также PLN и PLT, где ситуация обратная. Подобное поведение наблюдается и для величины спонтанной поляризации. Возможная причина повышения температуры перехода при утяжелении атома B' была указана в работе [12], где это связывалось с увеличением энергии диполь-дипольных взаимодействий, которое в свою очередь связано с большими амплитудами смещения для соединений с большим атомным номером иона B' .

В заключение кратко перечислим результаты настоящей работы.

1) В вычисленном спектре колебаний решетки для упорядоченных твердых растворов со структурой эльпасолита $Pb_2B'B''O_6$ ($B' = Ga, In, Lu$; $B'' = Nb, Ta$) имеются нестабильные моды, отвечающие за неустойчивость решетки по отношению к полярным колебаниям (мода Γ_{15}). Для всех соединений эти моды близки по частоте. В собственных векторах этих мод в основном смещаются ионы свинца.

2) В приближении локальной моды определены параметры эффективного гамильтониана, описывающего сегнетоэлектрический фазовый переход, и вычислены температуры этого перехода для всех рассматриваемых твердых растворов. Установлено, что температура перехода повышается для соединений с большим номером иона B' в периодической системе. Такая же зависимость получена для вычисленной величины спонтанной поляризации.

Список литературы

- [1] Y. Park, K.M. Knowles, K. Cho. *Phase Trans.* **68**, 411 (1999).
- [2] K. Nomura, T. Shingai, N. Yasuda, H. Ohwa, H. Terauchi. *Ferroelectrics* **218**, 69 (1998).
- [3] A.A. Bokov, I.P. Rayevsky, V.V. Neprin, V.G. Smotrakov. *Ferroelectrics* **124**, 271 (1991).
- [4] V.A. Shuvaeva, Y. Azuma, I.P. Raevski, K. Yagi, K. Sakaue, H. Terauchi. *Ferroelectrics* **299**, 103 (2004).
- [5] P. Groves. *Phase Trans.* **6**, 115 (1986).
- [6] P. Groves. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19**, 5103 (1986).
- [7] A. Kania, K. Roleder, G.E. Kugel, M. Hafid. *Ferroelectrics* **135**, 72 (1992).
- [8] V.A. Isupov. *Ferroelectrics* **289**, 131 (2003).
- [9] Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Под ред. Г.А. Смоленского. Наука. М. (1971). 385 с.
- [10] В.И. Зиненко, Н.Г. Замкова, Е.Г. Максимов, С.Н. Софронова. *ЖЭТФ* **132**, 702 (2007).
- [11] В.И. Зиненко, Н.Г. Замкова. *ЖЭТФ* **133**, 622 (2008).
- [12] В.С. Жандун, Н.Г. Замкова, В.И. Зиненко. *ЖЭТФ* **133**, 1266 (2008).
- [13] Е.Г. Максимов, В.И. Зиненко, Н.Г. Замкова. *УФН* **174**, 1145 (2004).
- [14] C. Perrin, N. Menguy, O. Bidault, C.Y. Zahra, A.-M. Zahra, C. Caranoni, B. Hilzner, A. Stepanov. *J. Phys.: Cond. Matter* **13**, 10 231 (2001).
- [15] C.G.F. Stenger, A.J. Burggraaf. *Phys. Status Solidi A* **61**, 275 (1980).
- [16] A. Kania, N. Pavlaczky. *Ferroelectrics* **124**, 261 (1991).
- [17] U.V. Waghmare, K.M. Rabe. *Phys. Rev. B* **55**, 6161 (1997).
- [18] W. Zhong, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B* **52**, 6301 (1995).
- [19] C. Malibert, B. Dkhil, J.M. Kiat, D. Durand, J.F. Bézar, A. Spasojevic-de Biré. *J. Phys.: Cond. Matter* **9**, 7485 (1997).