

11,06

Исследование структурных аспектов фазового перехода антисегнетоэлектрик—параэлектрик в двойном перовските Pb_2MgWO_6 при высоких давлениях и температурах

© Р.З. Мехдиева^{1,2}, Е.В. Лукин¹, С.Е. Кичанов¹, Д.П. Козленко¹, С.Г. Джабаров^{1,2}, Т.Н. Данг¹, А.И. Маммадов², Б.Н. Савенко¹

¹ Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

² Институт физики НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан

E-mail: sakin@jinr.ru

(Поступила в Редакцию 29 августа 2013 г.)

Кристаллическая структура антисегнетоэлектрика Pb_2MgWO_6 исследована методами нейтронной дифракции при высоких давлениях до 5.4 GPa при комнатной температуре и энергодисперсионной рентгеновской дифракции при высоких давлениях до 4 GPa в диапазоне температур 300–400 К. При нормальных условиях в Pb_2MgWO_6 наблюдается антисегнетоэлектрическая фаза, кристаллическая структура которой описывается орторомбической симметрией с пространственной группой $Pnma$. При температуре $T = 313$ К и нормальном давлении или при комнатной температуре и давлении $P \sim 0.9$ GPa наблюдается структурный фазовый переход в кубическую фазу с пространственной группой $Fm\bar{3}m$ (параэлектрическая фаза). Получены температурные и барические зависимости параметров, объема элементарной ячейки и межатомных длин связи, рассчитаны коэффициенты теплового расширения и модули всестороннего сжатия для антисегнетоэлектрической и параэлектрической фаз Pb_2MgWO_6 .

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 12-02-00794-а и 13-02-90915-мол_ин_нр.

1. Введение

В последнее время возрос интерес к исследованиям двойных перовскитных соединений с общей формулой $A_2B'B''O_6$, где A — щелочной, щелочно-земельный или редкоземельный ион, а B' и B'' — ионы переходных металлов [1–4]. Подобный интерес связан с широким спектром физических явлений, наблюдаемых в этих соединениях: структурные фазовые переходы различной природы; антисегнетоэлектрические, сегнетоэлектрические и параэлектрические состояния; химическое, зарядовое и орбитальное упорядочение ионов, магнетоэлектрический эффект [5,6]. Благодаря этим свойствам двойные перовскитные оксиды являются перспективными материалами в качестве сегнетоэлектриков, катализаторов, микроволновых диэлектриков [7].

Одно из уникальных явлений, наблюдаемых в ряде двойных перовскитных оксидов, — кристаллографическое упорядочение катионов B' и B'' [1,2]. Степень упорядочения этих катионов существенно влияет как на физические свойства двойных перовскитных соединений, так и на природу происходящих в них структурных и сегнетоэлектрических фазовых переходов. В соединении вольфрамата магния свинца Pb_2MgWO_6 наблюдается полное упорядочение катионов Mg^{2+} и W^{6+} из-за значительной разницы их зарядов и ионных радиусов [8–12]. При комнатной температуре кристаллическая структура Pb_2MgWO_6 описывается орторомбической симметрией с пространственной группой $Pm\bar{3}n$ ($Pnma$) [8,12,13].

Эксперименты по рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии [8,11,13] указывают на то, что антисегнетоэлектрическое состояние в Pb_2MgWO_6 обусловлено смещением ионов свинца Pb^{2+} относительно своего равновесного положения. Кроме того, обнаружен незначительный вклад в механизм формирования антисегнетоэлектрического состояния от дополнительного упорядочения атомов свинца и кислорода [2,9].

При температуре $T = 311$ К в Pb_2MgWO_6 наблюдается фазовый переход в параэлектрическую фазу, который сопровождается структурным переходом в кубическую фазу со структурой эльпасолита [9] с пространственной группой $Fm\bar{3}m$ [9,10,14]. Результаты исследований поведения термодинамических параметров при фазовом переходе антисегнетоэлектрик—параэлектрик в Pb_2MgWO_6 указывают на то, что это переход первого рода, хотя и достаточно близкий к трикритической точке [9].

Приложение высокого давления вызывает уменьшение температуры фазового перехода антисегнетоэлектрик—параэлектрик с барическим коэффициентом $dT_C/dP = -38$ К/GPa [10], и при давлении $P \sim 0.3$ GPa этот фазовый переход наблюдается при комнатной температуре.

Несмотря на активные исследования Pb_2MgWO_6 как в орторомбической антисегнетоэлектрической, так и в кубической параэлектрической фазе различными методами [8,11–13,15,16], подробные сведения о температурном и барическом поведении структурных параметров

Координаты атомов и межатомные расстояния в орторомбической $Pnma$ фазе ($T = 300$ К, $P = 0$ ГПа) и в кубической $Fm\bar{3}m$ фазе соединения Pb_2MgWO_6 ($T = 300$ К, $P = 1.3$ ГПа)

Орторомбическая фаза:		Атом	x	y	z	
$Pnma$, $a = 11.387(5)$ Å, $b = 7.983(3)$ Å, $c = 5.632(2)$ Å	Pb		0.1376(9)	0.0003(1)	0.7850(8)	
	Mg		0.3871(1)	0.2500(0)	0.7648(0)	
	W		0.1316(2)	0.2500(0)	0.2249(1)	
	O ₁		0.1173(6)	0.4920(0)	0.2464(3)	
	O ₂		-0.0206(3)	0.2500(0)	-0.0097(2)	
	O ₃		0.0103(6)	0.2500(0)	0.5359(7)	
	O ₄		0.2485(1)	0.2500(0)	-0.0119(7)	
	O ₅		0.2508(2)	0.2500(0)	0.4727(4)	
Межатомные расстояния, Å						
	Pb–O ₁	2.529(1)	Mg–O ₁	1.999(7)	W–O ₁	1.987(9)
	Pb–O ₂	2.772(5)	Mg–O ₂	2.113(0)	W–O ₂	1.816(9)
	Pb–O ₃	2.901(1)	Mg–O ₃	1.929(1)	W–O ₃	1.876(4)
	Pb–O ₄	2.863(9)	Mg–O ₄	2.006(0)	W–O ₄	2.171(4)
	Pb–O ₅	2.728(7)	Mg–O ₅	1.846(2)	W–O ₅	2.376(2)
Кубическая фаза:		Атом	x	y	z	
$Fm\bar{3}m$, $a = 8.006(3)$ Å	Pb		0.2500(0)	0.2500(0)	0.2500(0)	
	Mg		0.5000(0)	0.5000(0)	0.5000(0)	
	W		0.0000(0)	0.0000(0)	0.0000(0)	
	O		0.2400(0)	0.0000(0)	0.0000(0)	
Межатомные расстояния, Å						
	Pb–O	2.128(9)	Mg–O	1.905(3)	W–O	2.067(1)

при фазовом переходе антисегнетоэлектрик–параэлектрик отсутствуют. Информация о них важна для создания теоретических моделей, описывающих механизмы переходов в антисегнетоэлектрическое состояние в двойных перовскитных соединениях с частичным или полным катионным упорядочением [4]. Для получения детальной информации о барическом и температурном поведении структурных параметров антисегнетоэлектрика Pb_2MgWO_6 в настоящей работе проведены исследования его кристаллической структуры методами нейтронной дифракции при высоких давлениях до 5.4 ГПа при комнатной температуре и энергодисперсионной рентгеновской дифракции при высоких давлениях до 4 ГПа в диапазоне температур 300–400 К.

2. Описание эксперимента

Керамические образцы вольфрамата магния свинца Pb_2MgWO_6 были приготовлены стандартным методом твердофазной реакции из оксидов PbO , MgO и WO_3 с дополнительной продувкой кислородом в платиновых тиглях. Синтез проводился в два этапа: при температуре 1073 К в течение 4 ч и при температуре 1173 К в течение 3 ч с промежуточным дроблением и прессованием в таблетки.

Эксперименты по энергодисперсионной рентгеновской дифракции проводились на канале F2.1 источника синхротронного излучения DORIS-III (HASYLAB, DESY, Гамбург, Германия) с использованием гидравлического пресса высокого давления MAX-80 [17] в

диапазоне внешних высоких давлений до 4 ГПа и интервале температур 300–400 К. Образец помещался в цилиндрический контейнер из нитрида бора, верхняя часть которого заполнялась образцом, а нижняя — NaCl для калибровки давления. Температура на образце создавалась с помощью графитового нагревателя и контролировалась через термопару. Энергодисперсионный дифракционный спектр регистрировался полупроводниковым германиевым детектором CANBERRA с разрешением 153 eV при энергии 5.9 keV и 500 eV при 122 keV, со средним разрешением $\Delta d/d \approx 1\%$. Фиксированный угол Брэгга детектора в эксперименте составлял 9.093° , время экспозиции ~ 5 мин.

Эксперименты по нейтронной дифракции проводились на спектрометре ДН-6 [8] импульсного высокопоточного реактора ИБР-2 (ЛНФ им. И.М. Франка, ОИЯИ, Дубна) с использованием камер высокого давления с сапфировыми наковальнями [19] в диапазоне внешних давлений до 5.4 ГПа. Дифракционные спектры измерялись при угле рассеяния $2\theta = 90^\circ$. Характерное время измерения одного спектра 2 ч. Давление в камере измерялось по сдвигу линии люминесценции рубина с точностью 0.05 ГПа. В качестве величины давления на образце использовалось значение, усредненное по величинам, определенным на нескольких кристаллах рубина небольшого размера (50–100 μm), размещенных в различных точках поверхности образца.

Анализ дифракционных данных производился методом Ритвельда с помощью программ MRUA [20] и FullProf [21].

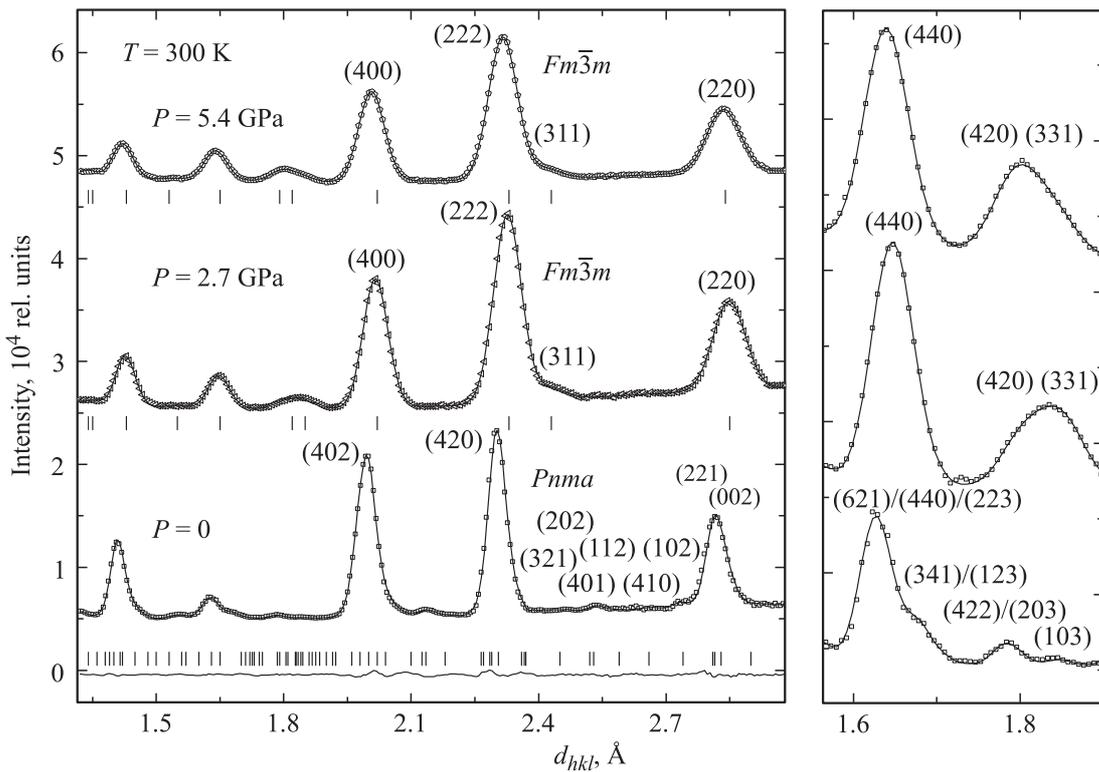


Рис. 1. Нейтронные дифракционные спектры Pb_2MgWO_6 , измеренные при различных давлениях. Справа представлены фрагменты спектров в увеличенном виде.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены нейтронные дифракционные спектры вольфрамата магния свинца Pb_2MgWO_6 , полученные при различных давлениях. При нормальных условиях дифракционные спектры Pb_2MgWO_6 соответствуют орторомбической кристаллической структуре с пространственной группой $Pnma$ [8,13]. Рассчитанные на основе экспериментальных данных значения параметров элементарной ячейки представлены в таблице и хорошо согласуются с данными предыдущих исследований [8,13,15]. Орторомбическая структура Pb_2MgWO_6 состоит из чередующихся в шахматном порядке кислородных октаэдров вокруг ионов Mg^{2+} и W^{6+} [8,12,13]. Рассчитанные с помощью дифракционных данных длины связи $\text{Mg}-\text{O}$, $\text{W}-\text{O}$ и $\text{Pb}-\text{O}$ для орторомбической фазы вольфрамата магния свинца представлены в таблице. Из-за различия в заряде и ионном радиусе катионов Mg^{2+} и W^{6+} средняя длина связи $\langle\text{Mg}-\text{O}\rangle$ короче средней длины связи $\langle\text{W}-\text{O}\rangle$: 1.978(8) и 2.045(7) Å соответственно. Для структурной характеристики двойных перовскитов вводят параметр разупорядочения [5]: $f = \frac{d(\langle\text{Pb}-\text{O}\rangle)}{\sqrt{2}d(\langle\text{Mg}/\text{W}-\text{O}\rangle)}$, где $d(\langle\text{Pb}-\text{O}\rangle)$ и $d(\langle\text{Mg}/\text{W}-\text{O}\rangle)$ — средняя длина связи $\text{Pb}-\text{O}$ и усредненная величина длин связей $\text{Mg}-\text{O}$ и $\text{W}-\text{O}$. Рассчитанная величина параметра разупорядочения f для орторомбической фазы Pb_2MgWO_6 составила 0.969(5).

Кроме различия в средних длинах связи $\langle\text{Mg}-\text{O}\rangle$ и $\langle\text{W}-\text{O}\rangle$ обнаружен незначительный поворот октаэдров MgO_6 и WO_6 относительно друг друга: угол $\text{Mg}-\text{O}-\text{W}$ вдоль кристаллографической оси b составляет 176.6(5)°, в то время как средний угол $\text{Mg}-\text{O}-\text{W}$ вдоль плоскости (ac) составляет 172.0(5)°.

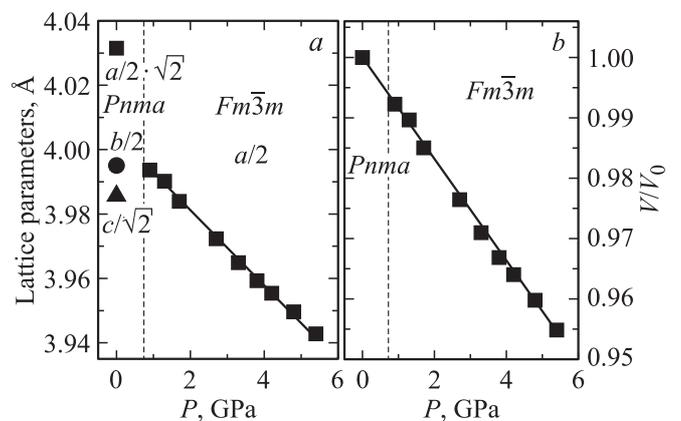


Рис. 2. а) Барические зависимости параметров элементарной ячейки Pb_2MgWO_6 . Сплошная линия — линейная интерполяция экспериментальных данных. б) Зависимости объема элементарной ячейки Pb_2MgWO_6 от давления. Сплошная линия — аппроксимация экспериментальных данных уравнением состояния Берча–Мурнагана.

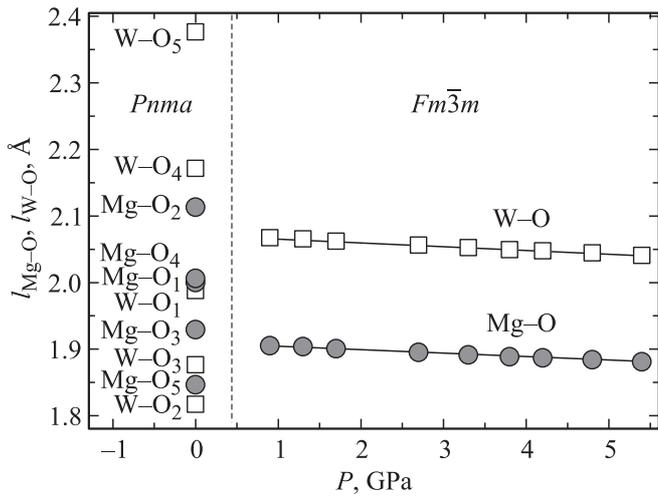


Рис. 3. Барические зависимости длин связей W–O и Mg–O для Pb₂MgWO₆ при комнатной температуре.

Антисегнетоэлектрическое состояние в вольфрамате магния свинца Pb₂MgWO₆ обусловлено смещением атомов свинца относительно центра окружающего его кислородного додекаэдра [8,11,13]. Исходя из нейтронных данных были рассчитаны относительные смещения катионов свинца в орторомбической фазе: 0.13(4) Å вдоль кристаллической оси *a*, 0.00(1) Å вдоль оси *b* и 0.23(5) Å вдоль оси *c*. Суммарное смещение атомов свинца в

орторомбической фазе по сравнению с позицией в идеальной перовскитной решетке составило 0.24(5) Å, что сравнимо с величиной, полученной в работе [11].

При приложении сравнительно небольших давлений *P* = 0.9 GPa наблюдаются заметные изменения в нейтронных дифракционных спектрах. Эти изменения связаны со структурным фазовым переходом из антисегнетоэлектрической орторомбической фазы в параэлектрическую кубическую [8,9,11]. Кристаллическая структура параэлектрической фазы описывается кубической симметрией с пространственной группой *Fm-3m* [8,9,11]. Параметры кристаллической структуры и межатомные длины связи для этой фазы представлены в таблице. Барическая зависимость параметров и объема элементарной ячейки Pb₂MgWO₆ представлена на рис. 2. Рассчитанное значение линейной сжимаемости параметра элементарной ячейки $k_a = -(1/a_0)(da/dP)_T$ составило $k_a = 0.0028(1) \text{ GPa}^{-1}$ для кубической фазы Pb₂MgWO₆. Зависимости объема элементарной ячейки (рис. 2) для кубической фазы вольфрамата магния свинца были аппроксимированы уравнением состояния Берча–Мурнагана [22]:

$$P = \frac{3}{2} B_0(x^{-7/3} - x^{-5/3}) \left[1 + \frac{3}{4}(B' - 4)(x^{-2/3} - 1) \right], \quad (1)$$

где $x = (V/V_0)$ — относительное изменение объема, V_0 — объем элементарной ячейки при $P = 0$, B_0 и B' — эмпирические параметры, имеющие смысл модуля

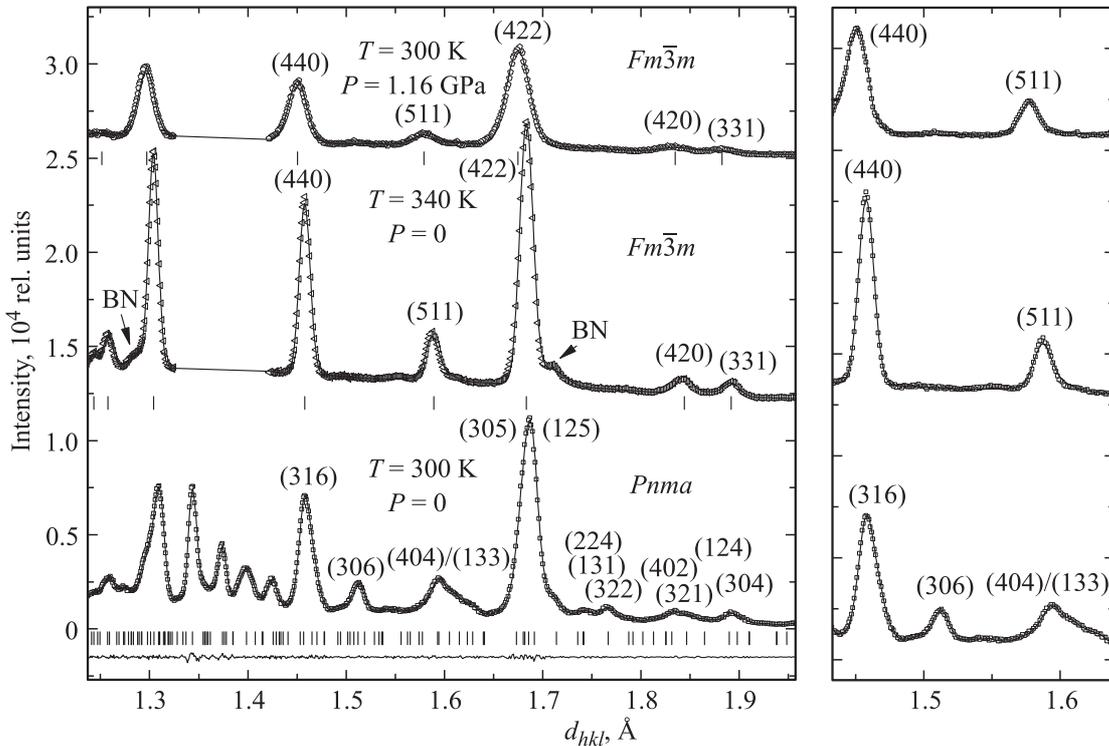


Рис. 4. Энергодисперсионные рентгеновские дифракционные спектры Pb₂MgWO₆, полученные при различных давлениях и температурах. Справа представлены фрагменты спектров в увеличенном виде.

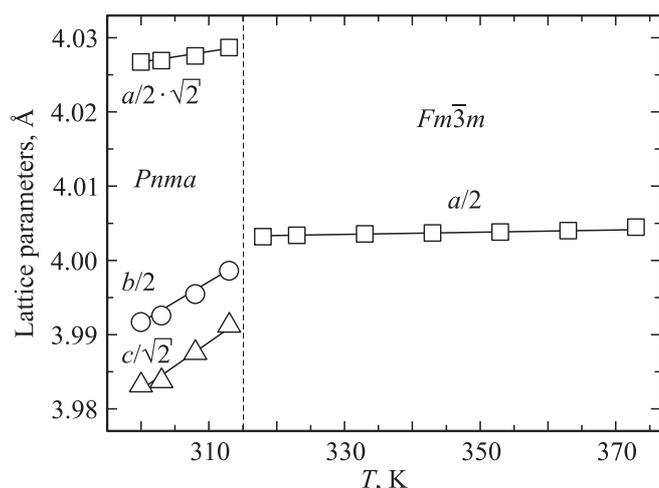


Рис. 5. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки Pb_2MgWO_6 при нормальном давлении. Сплошные линии — линейная интерполяция экспериментальных данных.

всестороннего сжатия в состоянии равновесия и его первой производной по давлению. Их рассчитанные значения для кубической фазы Pb_2MgWO_6 составили $B_0 = 169(5)$ GPa и $B' = 4$.

На рис. 3 представлены барические зависимости длин связей W–O и Mg–O для кубической фазы Pb_2MgWO_6 . Линейные сжимаемости длин связи W–O и Mg–O $k_i = -(1/l_{(R-O)_0})(dl_{(R-O)}/dP)_T$ (где $R = \text{W, Mg}$) для кубической фазы составляют $k_{\text{W-O}} = 0.0031(9)$ GPa $^{-1}$ и $k_{\text{Mg-O}} = 0.0033(3)$ GPa $^{-1}$. Следует отметить, что упоминаемый выше параметр разупорядочения f для двойных перовскитных систем в случае кубической фазы вольфрамата магния свинца Pb_2MgWO_6 составил 1.000(5) при давлении 0.9 GPa, что является характерным для перовскитных систем с кубической структурой [4]. При увеличении давления до 5.5 GPa этот параметр не изменяется.

Для исследования температурного влияния на структурные параметры Pb_2MgWO_6 проведены дополнительные эксперименты по энергодисперсионной рентгеновской дифракции. Дифракционные спектры Pb_2MgWO_6 , полученные при различных температурах и давлениях, представлены на рис. 4. При нормальном давлении и повышении температуры до $T \sim 315$ K наблюдаются заметные изменения в рентгеновских спектрах Pb_2MgWO_6 , связанные с фазовым переходом из орторомбической фазы в кубическую. Параметр элементарной ячейки для кубической фазы при температуре $T = 320$ K составил $a = 8.006(3)$ Å, что хорошо согласуется с данными, полученными ранее [8,11]. На рис. 5 представлены температурные зависимости параметров элементарной ячейки для антисегнетоэлектрической и параэлектрической фаз Pb_2MgWO_6 . Рассчитанные на основе полученных экспериментальных данных значения коэффициентов теплового расширения $\alpha = 1/V(dV/dT)_P$ составили $3.370(9) \cdot 10^{-4}$ K $^{-1}$ для ор-

торомбической и $2.632(5) \cdot 10^{-5}$ K $^{-1}$ для кубической фазы Pb_2MgWO_6 . При приложении даже небольшого давления $P = 0.5$ GPa во всем исследуемом диапазоне температур 300–400 K наблюдается только кубическая фаза вольфрамата магния свинца.

4. Заключение

Результаты настоящей работы показывают, что при воздействии высокого давления в двойном перовските Pb_2MgWO_6 происходит структурный фазовый переход из орторомбической антисегнетоэлектрической фазы симметрии $Pnma$ в кубическую параэлектрическую фазу симметрии $Fm\bar{3}m$. В результате фазового перехода происходит значительное уменьшение среднего значения межатомного расстояния Pb–O примерно на 30%, при этом средние значения межатомных расстояний Mg–O и W–O изменяются значительно меньше: величина $\langle \text{Mg-O} \rangle$ уменьшается на 4%, а величина $\langle \text{W-O} \rangle$ увеличивается на 1.5%. Такой характер структурных изменений связан с тем, что появление антисегнетоэлектрического состояния в орторомбической фазе Pb_2MgWO_6 в основном обусловлено смещениями атомов свинца из centrosymmetric позиций, эти смещения исчезают в параэлектрической кубической фазе. Объемный коэффициент теплового расширения антисегнетоэлектрической фазы значительно больше, чем для параэлектрической фазы.

Список литературы

- [1] V.A. Isupov. *Ferroelectrics* **289**, 1, 131 (2003).
- [2] V.A. Isupov. *Cryst. Rep.* **49**, 5, 719 (2004).
- [3] W.J. Lee, N.K. Kim. *J. Mater. Sci.* **43**, 10, 3608 (2008).
- [4] S. Dimitrovska, S. Aleksovska, I. Kuzmanovski. *Central Eur. J. Chem.* **3**, 1, 198 (2005).
- [5] D. Serrate, J.M. De Teresa, M.R. Ibarra. *J. Phys.: Cond. Matter* **19**, 023 201 (2007).
- [6] Y. Shimakawa, M. Azuma, N. Ichikawa. *Materials* **4**, 153 (2011).
- [7] K.I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, Y. Tokura. *Nature*. **395**, 6703, 677 (1998).
- [8] J.H. Yang, H.J. Kim, W.K. Choo, C.T. Lee. *Ferroelectrics* **152**, 1, 243 (1994).
- [9] И.Н. Флеров, М.В. Горев, Ф. Сью. *ФТТ* **41**, 9, 1686 (1999).
- [10] N. Yasuda, S. Fujimoto, T. Yoshimura. *J. Phys. C* **19**, 7, 1055 (1986).
- [11] G. Baldinozzi, P. Sciau, A. Bulou. *J. Phys.: Cond. Matter* **7**, 42, 8109 (1995).
- [12] G. Baldinozzi, P. Sciau, P.A. Buffat. *Solid State Commun.* **86**, 9, 541 (1993).
- [13] G. Baldinozzi, P. Sciau, M. Pinot, D. Grebille. *Acta Cryst. B* **51**, 5, 668 (1995).
- [14] I. Barbur, I. Ardelean. *J. Mater. Sci. Lett.* **12**, 22, 1747 (1993).
- [15] K.Z. Baba-Kishi, G. Cressey, R.J. Cernik. *J. Appl. Cryst.* **25**, 4, 477 (1992).

- [16] G. Baldinozzi, Ph. Sciau, A. Bulou. *J. Phys.: Cond. Matter* **9**, 47, 10 531 (1997).
- [17] P. Zinn, J. Lauterjung, R. Wirth. *Z. Krist.* **212**, 691 (1997).
- [18] Б.Н. Савенко, Д.П. Козленко, А.В. Белушкин, Е.В. Лукин, С.Е. Кичанов, Е.С. Кичанов, Е.С. Кузьмин, А.П. Булкин, А.П. Сиротин. В сб.: XXII Междунар. совещ. по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния. Гатчина, Россия (2012). С. 184.
- [19] В.П. Глазков, И.Н. Гончаренко. *Физика и техника высоких давлений* **1**, 56 (1991).
- [20] V.V. Zlokazov, V.V. Chernyshev. *J. Appl. Cryst.* **25**, 447 (1992).
- [21] J. Rodriguez-Carvajal. *Physica B* **192**, 55 (1993).
- [22] F.J. Birch. *J. Geophys. Res.* **91**, 4949 (1986).