

Упорядочение ионов и сегнетоэлектричество в перовскитах $\text{Pb}(B'_{0.5}B''_{0.5})\text{O}_3$

© В.А. Исупов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: pronin@inprof.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 6 апреля 2006 г.)

Сегнетоэлектрик $\text{Pb}(B'_{0.5}B''_{0.5})\text{O}_3$ со структурой перовскита и антисегнетоэлектрик того же состава обычно рассматриваются как одно и то же соединение независимо от того, упорядочены ли ионы B' и B'' в октаэдрических положениях, хотя их поведение существенно различается. Установлено, что упорядочение ионов возможно также в твердых растворах типа PZT состава $\text{Pb}(B'_xB''_{1-x})\text{O}_3$ с $X \approx 0.5$. Обсуждаются причины влияния упорядочения ионов на поведение как кристаллов сложных перовскитов, так и керамики типа PZT.

PACS: 61.50.Ks, 64.60.-i, 77.80.Bh, 77.84.Dy

1. Введение

Упорядочение ионов B' и B'' разного размера в перовските $A^{2+}(B'_{0.5}B''_{0.5})\text{O}_3$ сопровождается изменением размера кислородных октаэдров $B'\text{O}_6$ и $B''\text{O}_6$, но не нарушает их правильной формы (рис. 1). В то же время отмечается значительная деформация полиэдра $A^{2+}\text{O}_{12}$, когда „окна“ между соседними октаэдрами перестают быть квадратными. Сохранение правильной формы октаэдров обеспечивает сохранение кубической симметрии параэлектрической фазы ($Pm\bar{3}m$ или $Fm\bar{3}m$), хотя и меняет размеры элементарной ячейки (удваивая параметр решетки a в случае упорядочения).

Важное влияние упорядочения-разупорядочения ионов B' и B'' на поведение перовскитовых сегнетоэлектриков $A^{2+}(B'_{1-x}B''_x)\text{O}_3$ было выявлено автором в работах [1]. Было найдено, что четкий сегнетоэлектрический (СЭ) фазовый переход (ФП), наблюдающийся в соединении BaTiO_3 , становится размытым (т.е. происходит во все более широком температурном интервале) по мере введения в этот перовскит инородных ионов B^{4+} , что было объяснено неоднородным распределением ионов B^{4+} в кристаллической решетке (т.е. „флуктуация“ состава), а иначе говоря, разупорядоченным распределением ионов B^{4+} и Ti^{4+} в октаэдрических узлах решетки.

В более поздних исследованиях сложных перовскитов $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ (PSN) и $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ (PST) [2,3] было найдено, что степень упорядочения ионов можно управлять путем различной термообработки, и установлено, что от степени упорядочения ионов зависят величина диэлектрической проницаемости ϵ и температура ее максимума T_m .

В работах группы исследователей из Ростова-на-Дону (см. [4–7] и др.) было обнаружено, что при изменении степени упорядочения ионов могут меняться не только температура и другие особенности ФП, может измениться даже само состояние кристалла (с СЭ на антисегнетоэлектрическое (АСЭ)). При этом у упо-

рядоченного кристалла обычно возникает АСЭ ФП, тогда как для разупорядоченного имеет место размытый СЭ ФП, сопряженный с релаксационной диэлектрической поляризацией и характерный для так называемых СЭ-релаксоров.

Изложенное выше относится не только к сложным перовскитовым соединениям $\text{Pb}(B'_{0.5}B''_{0.5})\text{O}_3$. В работе [8] изучены твердые растворы $(1-x)\text{PbZrO}_3 + x\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$, где первый компонент содержит довольно крупные ионы B (с $R_{\text{Zr}} = 0.72 \text{ \AA}$ [9]), а второй — относительно небольшие ($R_{\text{Fe}} = 0.55 \text{ \AA}$, $R_{\text{Nb}} = 0.64 \text{ \AA}$, $\bar{R}_{\text{Fe,Nb}} = 0.595 \text{ \AA}$). Можно предполагать, что при $x \approx 0.5$ возможно упорядочение ионов с размещением ионов Zr в одной подрешетке и ионов (Fe, Nb) — в другой. Рентгенографическое исследование показало существование в этой системе трех областей ромбоэдрических СЭ-твердых растворов. Одна из них

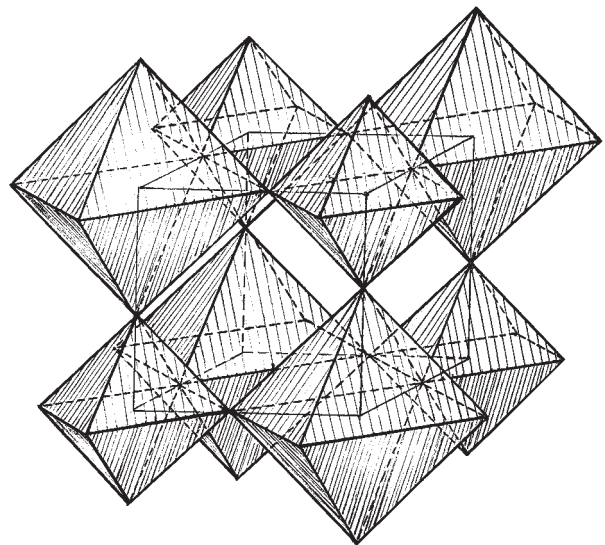


Рис. 1. Изменения полиэдров при упорядочении ионов в октаэдрических положениях перовскитов $\text{Pb}(B'_{0.5}B''_{0.5})\text{O}_3$.

Положения МФГ (x_0) в системах на основе $PbTiO_3$ и средние радиусы ионов B ($\bar{R} = (R_{B'} + R_{B''})/2$, $R_{Ti} = 0.605 \text{ \AA}$, $R_{Nb} = R_{Ta} = 0.64 \text{ \AA}$ [9])

Второй компонент системы	Обозначение	$\bar{R}, \text{ \AA}$	x_0 (по разным данным)
$Pb(Yb_{0.5}Nb_{0.5})O_3$	PYbN	0.750	~ 0.50
$Pb(Yb_{0.5}Ta_{0.5})O_3$	PYbT	0.750	~ 0.50
$Pb(Lu_{0.5}Nb_{0.5})O_3$	PLuN	0.744	0.51
$PbHfO_3$	PHf	0.71	~ 0.50
$PbZrO_3$	PZr	0.72	0.53
$PbSnO_3$	PSn	0.69	0.55
$Pb(Sc_{0.5}Nb_{0.5})O_3$	PSN	0.685	0.50, 0.575, 0.58
$Pb(Sc_{0.5}Ta_{0.5})O_3$	PST	0.685	0.55
$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	PMN	0.666	0.59–0.65
$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	PZN	0.674	~ 0.91
$Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$	PFN	0.595	~ 0.93

соответствует значениям x от 0.07 до 0.45, другая — x от 0.45 до 0.55, третья — $x > 0.55$. При этом все три области заметно отличаются друг от друга по параметру решетки a . В связи с этим в [8] высказано предположение, что вторая область, где значение x близко к 0.5, а соотношение больших (Zr) и малых (Fe+Nb) ионов B близко к 1:1, отличается от первой и третьей областей наличием упорядочения ионов Zr в одной подрешетке и (Fe+Nb) в другой.

Можно полагать, что аналогичное упорядочение может наблюдаться также в твердых растворах $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) и других подобных системах перовскитовых сегнетоэлектриков в случаях, когда отношение числа атомов B' к числу атомов B'' близко к 1:1, а их размеры или заряды заметно различаются.

Цель настоящей работы состоит в обсуждении не возможности упорядочения ионов B' и B'' разного размера (которая при ряде условий сомнений не вызывает), а причин влияния этого упорядочения на поведение кристалла.

2. Влияние на положение морфотропной фазовой границы

Большинство твердых растворов типа $(1-x)PbTiO_3 + xPbB^{4+}O_3$ или $(1-x)PbTiO_3 + xPb(B',B'')O_3$ при некоторой концентрации $x = x_0$ имеет почти вертикальную морфотропную фазовую границу (МФГ), отделяющую тетрагональную СЭ-область от ромбоэдрической СЭ-области. Керамика, соответствующая МФГ, имеет экстремальные физические свойства (в частности, пьезоэлектрические). Положения МФГ (т.е. величины x_0) в разных системах, изученных во многих работах (см., например, [10–20]), представлены на рис. 2 (для компактности рисунка ось x свернута в окружность; поскольку результаты различных авторов не совпадают, точки для одного и того же соединения иногда повторяются). Из рис. 2 видно, что практически во всех рассмотренных системах МФГ лежит в области x_0 от 0.49 до 0.65, т.е. вблизи $x_0 \approx 0.5$.

Зависимость x_0 от среднего радиуса $\bar{R} = (R_{B'} + R_{B''})/2$ ионов в октаэдрических положениях в упомянутых перовскитах представлена в таблице. Из этой зависимости можно сделать вывод о том, что второй компонент тем быстрее разрушает тетрагональное состояние и МФГ тем ближе к $PbTiO_3$, чем больше средний радиус \bar{R} ионов B' , B'' или B . Большая величина x_0 наблюдается в случае системы с PFN, что легко объясняется малым размером ионов (Fe,Nb). Большая величина x_0 в случае PZN, по-видимому, связана со своеобразным характером химической связи.

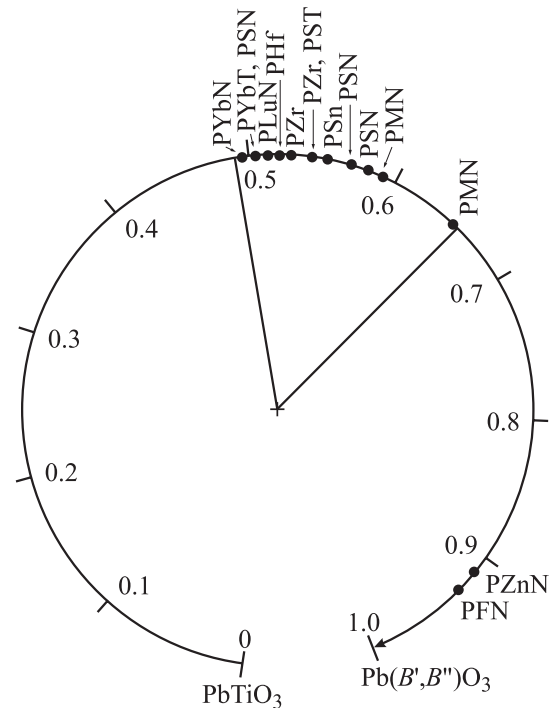


Рис. 2. Положения МФГ (x_0) в твердых растворах $Pb(B'_{0.5}B''_{0.5})O_3$ и $PbBO_3$ в титанате свинца $PbTiO_3$. Для компактности ось x свернута в окружность. Точки для некоторых систем повторяются из-за различных результатов, полученных в разных работах.

В работе [21] автор в некоторой степени объяснил существование МФГ в керамике PZT предпочтением ионов разных размеров к сдвигам в различных кристаллографических направлениях. Показано, что при больших катионах B предпочтительнее смещения катионов по $[111]$, т.е. ромбоэдрическое искажение решетки. (Данные таблицы удовлетворительно согласуются с этими выводами.)

Однако главный вывод, следующий из рис. 2, заключается в том, что МФГ наблюдается преимущественно там, где становится возможным упорядочение катионов в октаэдрических положениях. Это позволяет предположить, что упорядочение ионов способствует ФП из тетрагональной СЭ- в ромбоэдрическую СЭ-фазу.

3. Влияние на СЭ-состояние в перовскитах $\text{Pb}(B'_{0.5}B''_{0.5})\text{O}_3$

Как уже отмечалось, упорядочение ионов B' и B'' не только влияет на характеристики СЭ-состояния, но и вызывает в ряде случаев переход в АСЭ-состояние (см. [1–7] и обзор [22]). С другой стороны, во многих сложных АСЭ-перовскитах (таких как $\text{Pb}(\text{Yb}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ и др.) нарушение ионного упорядочения (отмечаемое в твердых растворах) влечет за собой исчезновение АСЭ-состояния и переход в состояние СЭ-релаксора. Таким образом, АСЭ-состояние и упорядочение ионов достаточно жестко связаны. Попытаемся понять причину этого.

Характер смещения ионов кислорода в упорядоченном перовските (плоскость (011) , выделенная на рисунке, имеет здесь особую важность) представлен на рис. 3 (атомы кислорода в несмещенном положении показаны темными кружками, а в смещенном — светлыми; выделены также грани двух октаэдров, образованные атомами кислорода $1, 5, 8$ и $1, 9, 12$).

Сдвиги ионов в плоскости (011) яснее видны из рис. 4. Параллельное (СЭ) смещение ионов кислорода в направлении $[011]$ неизбежно сопровождается их антипараллельными (АСЭ) смещениями в перпендикулярных направлениях: $[001]$ и $[00\bar{1}]$. Хотя эти смещения и представляются небольшими, они могут понизить термодинамический потенциал АСЭ-состояния и сделать АСЭ-состояние более выгодным.

Говоря о величине упомянутых антипараллельных смещений, нужно учесть один фактор, который обычно не принимается во внимание. Как правило, во всех работах ионный радиус считается равным табличному значению. В большинстве случаев это справедливо. Действительно, в таких соединениях, как NaNbO_3 , радиус всех ионов можно считать одинаковым: взаимодействие между ионами ниобия и окружающими ионами кислорода, входящими во все октаэдры NbO_6 , будет одинаковым. Иначе обстоит дело в случае упорядочения ионов в сложных перовскитах, например в $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$. Ясно, что в октаэдрах Nb^{5+}O_6 притяжение между Nb^{5+}

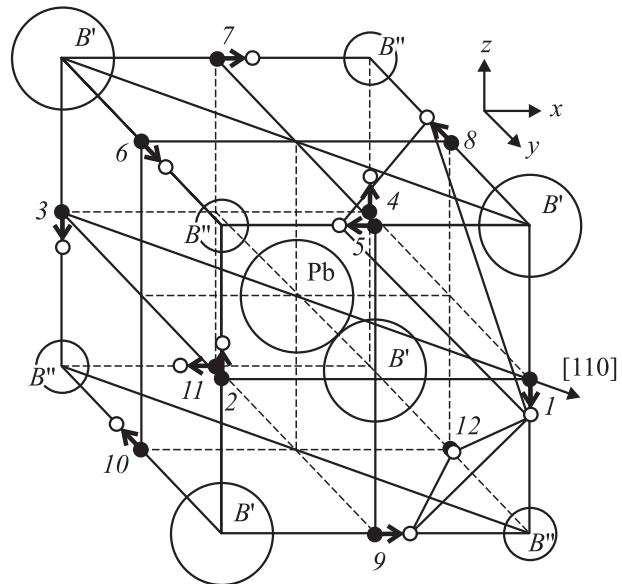


Рис. 3. Сдвиги ионов кислорода 1–12 в перовските $\text{Pb}(B'_{0.5}B''_{0.5})\text{O}_3$ при упорядочении ионов B' и B'' разного размера. Выделена плоскость (011) и две грани соседних октаэдров 1, 5, 8 и 1, 9, 12. Маленькими темными кружками показаны несдвинутые ионы кислорода, светлыми — сдвинутые.

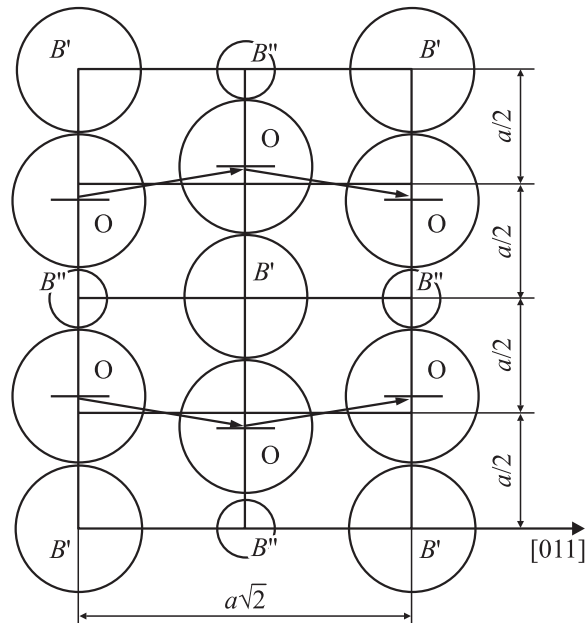


Рис. 4. Сочетание параллельных и антипараллельных смещений ионов кислорода в случае двух лежащих друг над другом элементарных ячеек.

и O^{2-} будет сильнее, чем между Sc^{3+} и O^{2-} в соседних октаэдрах Sc^{3+}O_6 (из-за большего заряда иона ниобия). Это приведет к дополнительному сокращению октаэдров NbO_6 и растяжению октаэдров ScO_6 , что соответствующим образом отразится на величине фактических ионных радиусов Nb^{5+} и Sc^{3+} . В результате этого антипараллельные сдвиги ионов на рис. 4 увеличатся. За-

метим, что смещения ионов свинца вдоль [110], как это видно из рис. 3, также сопровождаются антипараллельными смещениями: отталкивание электронной оболочки иона Pb^{2+} от грани $O_1O_5O_8$ соседнего октаэдра меньше, чем от грани $O_1O_9O_{12}$ другого соседнего октаэдра.

Таким образом, можно сделать вывод, что нарушение упорядочения ионов приводит к нарушению и системы антипараллельных смещений (какой бы она ни была), повышая термодинамический потенциал АСЭ-состояния. Однако окончательное заключение можно будет сделать только после термодинамических расчетов.

4. Фазы вблизи МФГ

Во многих современных работах (см., например, [23–26]) сообщается о существовании в системе PZT в области МФГ промежуточной моноклинной СЭ-фазы, отделяющей ромбоэдрическую СЭ-фазу от тетрагональной СЭ-фазы.

Расчеты, выполненные в работе [27], где в разложении термодинамического потенциала учтены только члены не выше шестой степени по поляризации, показали, что тетрагональная и ромбоэдрическая СЭ-фазы в твердых растворах $Pb(Zr,Ti)O_3$ стабильны, тогда как моноклинная СЭ-фаза только метастабильна. Для описания стабильной моноклинной СЭ-фазы необходимо сохранить в разложении члены, содержащие более высокие степени поляризации (см., например, [23–26]). Существует и другой вариант, когда моноклинная СЭ-фаза стабилизируется внутренними механическими напряжениями или локальными электрическими полями, но этот вариант обычно не рассматривается.

Ясно, что существование промежуточной моноклинной (или триклинной) СЭ-фазы можно объяснить, увеличив число членов в разложении того же термодинамического потенциала. Но суть дела заключается в том, что, рассматривая упорядоченные и разупорядоченные перовскиты, мы имеем дело с двумя совершенно различными соединениями. Об этом же свидетельствуют и различные пространственные группы параэлектрической фазы ($Pm\bar{3}m$ и $Fm\bar{3}m$). При $x \approx x_0$ и упорядочении ионов для термодинамического потенциала необходимо использовать совершенно иное выражение. Вопрос, в какой форме эти термодинамические потенциалы выбрать, требует выяснения.

5. Заключение

Когда идет речь об ионном упорядочении в сложных перовскитовых соединениях $Pb(B'_{0.5}B''_{0.5})O_3$ или твердых растворах $Pb(B'_{1-x}B''_x)O_3$, близких к МФГ, не следует понимать это упорядочение как полное (100%). Точно так же не следует понимать разупорядочение как нечто абсолютное. Все это явления, ограниченные как по степени, так и по охватываемому объему. Ионное

упорядочение определяется предисторией образца: температурой и длительностью (а также другими условиями) термообработки, а иногда даже условиями хранения образца при нормальной температуре. Анализируя влияние ионного упорядочения на свойства вещества, часто приходится исходить из двух идеальных случаев: полного разупорядочения и полного упорядочения.

Итак, в настоящей работе выказан ряд положений относительно упорядочения ионов в перовскитовых соединениях $Pb(B'_{0.5}B''_{0.5})O_3$. В частности, это упорядочение: 1) является „спусковым ключком“ для ФП из тетрагональной СЭ- в ромбоэдрическую СЭ-фазу (т.е. для МФГ); 2) в СЭ-кристалле привносит АСЭ- (т.е. антипараллельные) элементы в структуру сложного перовскита $Pb(B'_{0.5}B''_{0.5})O_3$; 3) может приводить к существованию промежуточных низкотемпературных фаз на МФГ между тетрагональной и ромбоэдрической фазами; 4) вблизи МФГ делает бесплодными попытки описать все твердые растворы типа PZT одной-единственной функцией термодинамического потенциала.

Все эти положения требуют углубленного теоретического анализа и экспериментальной проверки.

Список литературы

- [1] В.А. Исупов. ЖТФ **26**, 1912 (1956); ФТТ **5**, 187 (1963); Изв. АН СССР. Сер. физ. **28**, 653 (1964).
- [2] C.G.F. Stenger et al. Solid State Commun. **32**, 989 (1979); Phys. Stat. Sol. (a) **61**, 275; 653 (1980).
- [3] N. Setter, L.E. Cross. J. Appl. Phys. **51**, 4356 (1980).
- [4] A.A. Bokov, I.P. Raevsky et al. Ferroelectrics **54**, 241 (1984).
- [5] А.А. Боков, И.П. Раевский, В.Г. Смотраков. ФТТ **26**, 2824 (1984).
- [6] А.А. Боков. Автореф. докт. дис. РГУ, Ростов н/Д (1995).
- [7] В.В. Еременко, В.Г. Смотраков и др. Кристаллография **44** 878 (1999).
- [8] Б.П. Блажиевский, В.А. Исупов и др. Неорган. материалы **22**, 485 (1986).
- [9] R.D. Shannon, C.T. Prewitt. Acta Cryst. B **25**, 925 (1969).
- [10] S.B. Park, W.K. Choo. Jap. J. Appl. Phys. **39**, 5560 (2000).
- [11] S. Cheng et al. Jap. J. Appl. Phys. **41**, 722 (2002).
- [12] B. Jaffe, R.S. Roth, S. Marzullo. J. Res. Nat. Bur. Stand. **55**, 239 (1955).
- [13] А. Штернберг и др. Кристаллография **44**, 40 (1999).
- [14] T. Yamamoto, S. Ohashi. Jap. J. Appl. Phys. **34**, 5349 (1995).
- [15] Y. Yamashita. Jap. J. Appl. Phys. **32**, 5036 (1993); **33**, 4652 (1994).
- [16] Y.H. Chen et al. J. Appl. Phys. **90**, 1455 (2001).
- [17] U. Kodama et al. Am. Ceram. Soc. Bull. **40**, 1122 (1969).
- [18] H. Ouchi et al. J. Am. Ceram. Soc. **48**, 630 (1965).
- [19] J. Kuwata et al. Jap. J. Appl. Phys. **21**, 1298 (1982).
- [20] О.С. Дидковская, В.В. Климов, Ю.Н. Веневцев. Неорган. материалы **3**, 1243 (1967).
- [21] В.А. Исупов. ФТТ **26**, 243 (1984).
- [22] V.A. Isupov. Ferroelectrics **289**, 131 (2003).
- [23] B. Noheda. Phys. Rev. B **61**, 8687 (2000).
- [24] Y. Ishibashi, M. Iwata. Jap. J. Appl. Phys. **38**, 800 (1999).
- [25] J. Rouquetti et al. Phys. Rev. B **71**, 024 112 (2005).
- [26] A.M. Glazer et al. Phys. Rev. B **70**, 184 123 (2004).
- [27] В.А. Исупов. ФТТ **19**, 1347 (1977).