

Особенности структурных состояний в Pb_2CdWO_6 в интервале температур $15 \leq T \leq 770^\circ\text{C}$

© Н.В. Пруцакова, М.Ф. Куприянов, Ю.В. Кабиров

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

E-mail: shpilevay@mail.ru

(Поступила в Редакцию 9 марта 2005 г.)

В интервале температур $15\text{--}770^\circ\text{C}$ установлена корреляция между диэлектрическими и структурными особенностями кадмийвольфрамата свинца. При исследовании структуры Pb_2CdWO_6 в интервале $15 \leq T \leq 770^\circ\text{C}$ определены параметры ячеек и атомные параметры орторомбической фазы с пространственной группой $Pmc2_1$ ($15 \leq T \leq 380^\circ\text{C}$) и кубической фазы с пространственной группой $Fm\bar{3}m$ ($380 \leq T \leq 770^\circ\text{C}$). Установлено, что в орторомбической фазе антисегнетоэлектрическое состояние Pb_2CdWO_6 связано с антипараллельными смещениями атомов Pb. Найдено, что в кубической фазе атомы Cd имеют статические неупорядоченные смещения по направлениям типа $[100]$.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 04-03-32039а).

PACS: 61.10.Nz, 64.70.Kb, 77.22.Ch

1. Введение

Исследования кристаллов и поликристаллических образцов Pb_2CdWO_6 (PCW) [1–4] показали, что они проявляют ряд необычных диэлектрических свойств в интервале температур $20 \leq T \leq 700^\circ\text{C}$. Несмотря на то что при температурах $400\text{--}420^\circ\text{C}$ ($f = 37\text{ GHz}$) в [1] зафиксирован четкий фазовый переход первого рода, в [2–4] отмечаются лишь размытые максимумы диэлектрической проницаемости при $200 \leq T \leq 400^\circ$ (при более низких частотах измерительного поля). В [5] показано, что технология изготовления керамических образцов PCW сильно влияет на характер зависимостей $\varepsilon(T)$.

Рентгеноструктурные температурные исследования поликристаллического PCW [2] показали, что моноклинная перовскитовая подъячейка при 420°C становится кубической. Наличие сверхструктурных рефлексов, связанных с упорядочением атомов Cd и W в В-подрешетке перовскитовой структуры [2,3], позволяет характеризовать высокотемпературную фазу PCW пространственной группой O_h^5 ($Fm\bar{3}m$). Вместе с тем истинная симметрия и атомная структура низкотемпературной фазы PCW не были определены. Попытка решить эту задачу при изучении кристаллов PCW существенно затрудняется наличием сложной двойниковой структуры [6].

Цель настоящей работы состоит в: 1) определении элементарной ячейки, пространственной группы симметрии и атомных параметров низкотемпературной фазы PCW; 2) изучении температурных зависимостей структурных параметров PCW в широкой окрестности фазового перехода ($15 \leq T \leq 770^\circ\text{C}$); 3) выявлении деталей локальной структуры PCW и их роли в наблюдаемых аномалиях $\varepsilon(T)$.

2. Эксперимент

Для рентгеноструктурных и диэлектрических исследований использовались керамические образцы PCW, изготовленные методом горячего прессования [5]. Съемка дифракционных картин производилась на установке ДРОН-3М ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) методом Брэгга–Брентано в интервале углов $25 < 2\theta < 60^\circ$ с шагом сканирования детектора 0.08° и временем экспозиции в каждой точке 1 s с компьютерной записью информации. Температурная камера обеспечивала стабилизацию температуры на образце в каждой температурной точке с точностью $\pm 0.5\text{ K}$ в интервале $15 \leq T \leq 770^\circ\text{C}$. Дифракционные профили обрабатывались с помощью программы PowderCell 2.2. Для диэлектрических измерений на керамический образец PCW в виде диска толщиной 1.9 mm и диаметром 10.5 mm наносились электроды из серебряной пасты. Емкость образца регистрировалась с помощью моста E7-8 ($f = 1\text{ kHz}$).

3. Результаты и обсуждение

На рентгенограммах PCW в интервале температур $15 \leq T \leq 380^\circ\text{C}$ наряду с отражениями, объясняемыми в рамках перовскитовой подъячейки, присутствуют сверхструктурные рефлексы двух типов, обусловленные векторами обратной решетки \mathbf{H}_1^s и \mathbf{H}_2^s . Векторы \mathbf{H}_1^s связаны с упорядоченным размещением атомов Cd и W по октаэдрическим позициям перовскитовой структуры, а \mathbf{H}_2^s — с антипараллельными смещениями атомов. В данной области температур определена орторомбическая (O) ячейка с трансляциями $\mathbf{A}_O = \mathbf{a}_m - \mathbf{c}_m$, $\mathbf{B}_O = \mathbf{a}_m + \mathbf{c}_m$ и $\mathbf{C}_O = 2\mathbf{b}_m$ (где \mathbf{a}_m , \mathbf{b}_m и \mathbf{c}_m — векторы, описывающие моноклинную перовскитовую подъячейку). При $T > 380^\circ\text{C}$ рефлексы, обусловленные антипараллельными смещени-

Структурные параметры и длина межатомных связей металл-кислород $l_{(M-O)}$ для орторомбической (O) и кубической (C) фаз Pb_2CdWO_6

Pb_2CdWO_6 (O), $T = 15^\circ C$, пространственная группа $Pmc2_1 = C_{2v}^2$, $Z = 2$					Pb_2CdWO_6 (C), $T = 770^\circ C$, пространственная группа $Fm\bar{3}m = O_h^5$, $Z = 4$				
$A_O = 5.8407(5) \text{ \AA}$		$a_m = c_m = 4.1666 \text{ \AA}$			$A = 8.3336 \text{ \AA}$		$a_c = 4.1668 \text{ \AA}$		
$B_O = 5.9436 \text{ \AA}$		$b_m = 4.0880 \text{ \AA}$					$\alpha = 90^\circ$		
$C_O = 8.1760 \text{ \AA}$		$\beta_m = 91^\circ$							
Атом	x	y	z	$B, \text{ \AA}^2$	Атом	x	y	z	$B, \text{ \AA}^2$
PbI	0.000	0.000	0.525	0.9(2)	Pb	0.250	0.250	0.250	1.2
PbII	0.500	0.500	0.000	0.9	Cd	0.000	0.000	0.000	2.7
Cd	0.500	0.000	0.250	1.2	W	0.500	0.500	0.500	0.4
W	0.000	0.500	0.750	0.5	O	0.263	0.000	0.000	0.2
OI	0.230	0.250	0.250	0.2					
OII	0.230	0.740	0.220	0.2					
OIII	0.500	0.000	0.000	0.2					
OIV	0.000	0.500	0.000	0.2					
Атом		$l_{(M-O)}, \text{ \AA}$			Атом		$l_{(M-O)}, \text{ \AA}$		
M	O				M	O			
PbI	OI	3.00(2)			Pb	O	2.95		
PbI	OII	2.59			Cd	O	2.19		
PbI	OIII	2.92			W	O	1.97		
PbI	OIV	2.98							
PbII	OI	2.98							
PbII	OII	2.78							
PbII	OIII	2.97							
PbII	OIV	2.92							
Cd	OI	2.16							
Cd	OII	2.22							
Cd	OIII	2.06							
W	OI	2.00							
W	OII	1.97							
W	OIV	2.04							

ями атомов, исчезают, а рефлексы, связанные с дальним порядком в размещении атомов Cd и W, остаются. Сверхструктурная кубическая (C) ячейка при $T > 380^\circ C$ характеризуется величиной $A = 2a_c$, где a_c — трансляция перовскитовой подъячейки.

Обработка дифрактограмм PCW позволила определить пространственную группу симметрии O-фазы, а также температурные зависимости параметров ячеек и атомных параметров O- и C-фаз PCW во всем исследованном интервале температур. В таблице приведены структурные параметры O-фазы при $15^\circ C$ и C-фазы при $770^\circ C$. В O-фазе атомы PbI, W и OIV помещены в правильную систему точек (2a), атомы Cd, PbII и OIII — в (2b), атомы OI, OII — в (4c). В C-фазе атомы Cd помещены в (4a), атомы Pb — в (8c), атомы O — в (24e). Координаты атомов x, y, z даны в долях периодов ячейки; Z — число формульных единиц, приходящихся на ячейку.

С целью подтверждения достоверности определения структуры в O-фазе проведен анализ чувствительности профильного фактора недостоверности R_p к ко-

ординатным параметрам атомов. Установлено, что два минимума R_p , равных 7.5%, достигаются при величинах смещений $\delta z_{PbI} = \pm 0.025$ (в зависимостях R_p от смещений атомов PbII, Cd, W и O наблюдаются узкие одиночные минимумы при значениях координат атомов, приведенных в таблице). Таким образом, сверхструктурные рефлексы на рентгенограммах PCW при $15 \leq T \leq 380^\circ C$, обусловленные векторами обратной решетки H_2^* , объясняются антипараллельными смещениями атомов Pb.

Определение координат атомов позволило рассчитать позиции центров тяжести атомов кислорода ближайшего окружения атомов Pb (кубооктаэдрическое окружение) и атомов Cd, W (октаэдрическое окружение). Найдено, что октаэдры CdO_6 и WO_6 являются электрически нейтральными (центры тяжести атомов O и атомов металлов совпадают), а кубооктаэдры $PbIO_{12}$ являются полярными (центры тяжести атомов O и атомов PbI не совпадают). Отметим, что октаэдры CdO_6 и WO_6 заметно различаются по размерам, а октаэдры CdO_6 сильно искажены (см. длины межатомных связей в таблице).

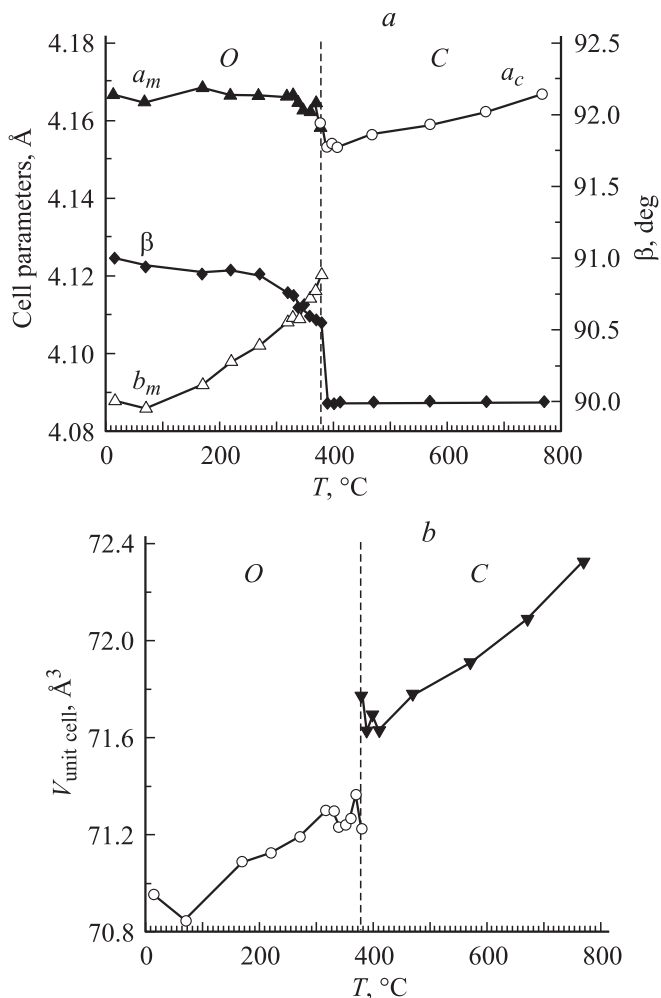


Рис. 1. Зависимости параметров перовскитовых подъячеек Pb_2CdWO_6 (a) и их объемов (b) от температуры.

На рис. 1 показаны зависимости параметров перовскитовых подъячеек (a) и их объемов (b) от температуры. Обращают на себя внимание особенности в зависимостях объемов перовскитовых подъячеек от температуры: с понижением температуры наблюдается небольшое увеличение объема в интервале $380 \leq T \leq 420^\circ\text{C}$ ($\Delta V = 0.2 \text{ Å}^3$), характерное для фазового перехода в сегнетоэлектрическую фазу, и резкое уменьшение объема перовскитовой подъячейки ($\Delta V = 0.5 \text{ Å}^3$) при появлении O-фазы ($T = 380^\circ\text{C}$), которое является признаком фазового перехода в антисегнетоэлектрическую фазу.

Диэлектрические исследования PCW обнаружили наличие острого пика в зависимости $\epsilon(T)$ (рис. 2) при 395°C и размытого максимума при 360°C . При охлаждении образца максимумы $\epsilon(T)$ смещаются приблизительно на 5 К в область низких температур. При $T > 395^\circ\text{C}$ приблизительно выполняется закон Кюри-Вейсса ($T_0 = 355^\circ\text{C}$, $C = 2.18 \cdot 10^5 \text{ K}$).

Корреляция аномалий зависимостей $\epsilon(T)$ вблизи 395°C с зависимостями объемов перовскитовых подъячеек от температуры дает основание считать, что в PCW в узком температурном интервале между

антисегнетоэлектрической O-фазой и параэлектрической C-фазой существует полярная сегнетоэлектрическая фаза, подобная наблюдаемым в $\text{PbIn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ и PbZrO_3 [7], которую в данном эксперименте детально изучить не удалось. Мы полагаем, что природа размытого максимума $\epsilon(T)$, также обнаруженного в [1,3,5] ниже основного пика ($T_c = 395^\circ\text{C}$), не связана с наличием дефектов разного рода [8], поскольку наблюдается его температурный гистерезис, как и у основного пика $\epsilon(T)$. Вероятно, появление размытого максимума $\epsilon(T)$ при 360°C обусловлено перестройкой локальной структуры при понижении температуры и исчезновением статических неупорядоченных смещений атомов Cd, что находит отражение в значительном скачке объема перовскитовой подъячейки в O-фазе вблизи 360°C .

Обращают на себя внимание (см. таблицу) заметно большие величины параметров факторов Дебая-Валлера (B) атомов Cd по сравнению с остальными атомами как в O-фазе, так и в C-фазе. На рис. 3 приведены темпе-

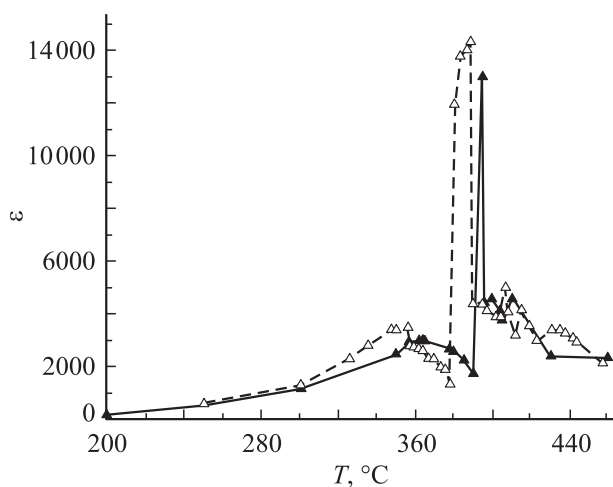


Рис. 2. Зависимости диэлектрической проницаемости Pb_2CdWO_6 от температуры в режиме нагрева (сплошная линия) и охлаждения (штриховая линия).

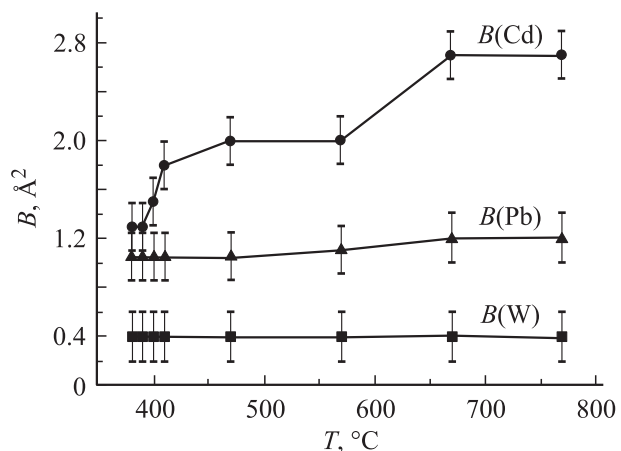


Рис. 3. Зависимости тепловых параметров атомов Pb, Cd и W в Pb_2CdWO_6 от температуры в кубической фазе.

ратурные зависимости тепловых параметров B атомов Pb, Cd и W в C -фазе (в O -фазе $B(Pb)$, $B(Cd)$ и $B(W)$ практически не зависят от температуры). Исходя из представлений о том, что к ослаблению интенсивностей дифракционных отражений приводят не только тепловые колебания атомов, но и статические неупорядоченные смещения атомов [9,10], в C -фазе была рассмотрена модель структуры PCW со статически неупорядоченными смещениями атомов Cd вдоль шести направлений типа [100]. Для этого атом Cd был помещен в 24-кратную правильную систему точек ($24e$); при смещениях Cd вдоль направлений типа [100] на 0.25 \AA удалось снизить $B(Cd)$ с 2.7 до 1.7 \AA^2 (с сохранением прежнего качества уточнения). Возможность существования такой модели структуры PCW со статически неупорядоченными смещениями атомов Cd наглядно обнаруживает стремление этих атомов иметь анизотропное кислородное окружение.

В заключение отметим, что атомы Cd в PCW находятся в октаэдрическом окружении атомов кислорода (как и в ильменитоподобной фазе $CdTiO_3$ [11]) в отличие от других Cd-содержащих перовскитов с атомами Cd в кубооктаэдрическом окружении. Нами установлено, что высокая степень дальнего порядка в размещении существенно разноразмерных и разнозарядных ионов Cd^{2+} ($R_i = 0.99 \text{ \AA}$) и W^{6+} ($R_i = 0.65 \text{ \AA}$) способствует возникновению в перовскитовой структуре сильной анизотропии связей Pb с атомами кислорода ближайшего окружения, упорядочение которых и определяет стабилизацию антисегнетоэлектрического состояния в PCW в орторомбической фазе.

Список литературы

- [1] Ю.М. Поплавко, В.Г. Цыкалов, В.И. Молчанов, В.А. Исупов. ФТТ **10**, 5, 1542 (1968).
- [2] В.С. Филиппьев, Е.Г. Фесенко. Изв. АН СССР. Сер. физ. **29**, 6, 894 (1965).
- [3] Ю.Е. Рогинская, Ю.Н. Веневцев. Кристаллография **10**, 3, 341 (1965).
- [4] В.А. Исупов, Л.Т. Емельянова. Кристаллография **11**, 5, 776 (1966).
- [5] Е.Г. Фесенко, А.Я. Данцигер, А.Н. Клевцов, Т.В. Рогач. ФТТ **11**, 11, 3362 (1969).
- [6] Е.С. Гагарина, Г.А. Киоссе, М.Ф. Куприянов, Е.С. Цихоцкий, Т.И. Малиновский. ДАН СССР **273**, 4, 874 (1983).
- [7] М.Ф. Куприянов, А.В. Турик, В.А. Коган, С.М. Зайцев, В.Ф. Жестоков. Кристаллография **29**, 4, 794 (1984).
- [8] Л.А. Барабанов, В.Г. Гавриляченко, Е.С. Цихоцкий, Е.Г. Фесенко, М.Ф. Куприянов. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **15**, 9, 1612 (1979).
- [9] R. Comes, M. Lambert, A. Guinier. Acta Cryst. **26**, 2, 224 (1970).
- [10] R. Kolesova, V. Kolesov, M. Kupriyanov, R. Skulski. Phase Trans. **68**, 621 (1999).
- [11] Н.В. Шпиляева, М.Ф. Куприянов, Б.С. Кульбужев, Ю.В. Кабиров. ФТТ **46**, 9, 1682 (2004).