

Дипольное упорядочение и устойчивость сегнетоэлектрического и антисегнетоэлектрического состояний в цирконате свинца

© А.В. Лейдерман, И.Н. Леонтьев*, О.Е. Фесенко**, Н.Г. Леонтьев***

Physics Department, University of Puerto Rico at Mayaguez,
PR, 00680, USA

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

** Научно-исследовательский институт Ростовского-на-Дону государственного университета,
344090 Ростов-на-Дону, Россия

*** Азово-Черноморская государственная агроинженерная академия,
344720 Зерноград, Россия

(Поступила в Редакцию 12 января 1998 г.)

Построены координационные полиэдры для Pb в кристалле $PbZrO_3$. Показано, что между смещениями ионов свинца и дипольными моментами, обуславливающими антисегнетоэлектричество, отсутствует геометрическое подобие, которое обычно допускается при расчетах относительной устойчивости антисегнетоэлектрической и сегнетоэлектрической фаз в чистом $PbZrO_3$ и его твердых растворах. На основе современных данных об атомной структуре фаз с пространственными группами $Pbam$ и $Cm2m$ уточнены традиционные представления о дипольном мотиве этого кристалла. Показано, что в модели точечных диполей антисегнетоэлектрическая дипольная конфигурация энергетически выгоднее сегнетоэлектрической, что согласуется с условиями наблюдения обеих фаз.

Особенности структуры цирконата свинца (ЦС), определяющие его антисегнетоэлектрические (АСЭ) свойства, были впервые описаны в 1951 г. [1]. Впоследствии [2] было показано, что в структуре ЦС имеется моноклинное искажение величиной b' и что ионы свинца смещены антипараллельно вдоль короткой диагонали ромба [3], лежащего в основании перовскитовой ячейки: $\beta > 90^\circ$ на рис. 1, *a*. В ряде работ [4–7] рассчитывалась относительная устойчивость фаз в $PbZrO_3$ и его твердых растворах. Авторы этих работ считали, что в АСЭ-фазе дипольный мотив тождествен картине атомных смещений, приведенной на рис. 1, *a*: все дипольные моменты коллинеарны и одинаковы; сегнетоэлектрическая (СЭ) фаза отличается от АСЭ-фазы только знаком дипольных моментов, а не их величиной. Расчеты [4] дали расхождение с экспериментом, а именно: АСЭ-фаза более устойчива, чем СЭ-фаза, при условии, что заряд Pb превышает его валентность и равен $+3e$. Мы согласны с мнением [8], что общепринятая модель дипольного мотива АСЭ-фазы ЦС нуждается в уточнении. Чтобы проверить справедливость допущений, лежащих в основе этой модели, необходимо исследовать локальную симметрию позиций свинца, находящегося в окружении 12 анионов. Соответствующий координационный полиэдр в АСЭ-фазе представляет собой тригексаэдр. Для его построения нами были исследованы три альтернативных варианта координат атомов АСЭ-фазы (*a*), (*b*) и (*c*) (табл. III [9]). Расчет по варианту (*a*) дал четыре, по варианту (*b*) — шесть, а по варианту (*c*) — восемь различных наборов расстояний Pb–O и такое же число отличающихся друг от друга кислородных тригексаэдров. Мы (как и авторы работы [9]) считаем вариант структуры (*a*) более предпочтительным в связи с тем, что, как сообщалось ранее [10] и подтверждено нашими исследо-

ваниями ЭПР [11], замещение ионов Pb^{2+} ионами Gd^{3+} в ЦС приводит к образованию четырех парамагнитных центров. Использование компьютерного моделирования позволило представить все четыре тригексаэдра под одинаковым ракурсом (рис. 2, *a–d*). Каждый из них имеет одну плоскость симметрии, параллельную плоскости *AB* и проходящую через атом Pb и четыре атома O. В элементарной ячейке АСЭ-фазы ЦС содержатся восемь атомов Pb, занимающих две кристаллографические независимые позиции на уровнях с $z = 0$ и 0.5 с одинаковыми, согласно варианту (*a*), величинами атомных смещений (координатная ось *z* параллельна оси *C* ромбической ячейки и перпендикулярна плоскости чертежа на рис. 1, *a, b*). Указанные восемь атомов Pb (и соответствующие восемь тригексаэдров) разбиваются на четыре пары по четырем типам ближайшего кислородного окружения. Равны между собой тригексаэдры для позиций Pb: {1} и {4}, {2} и {3}, {5} и {8}, {6} и {7}, имеющие следующие координаты в долях периодов ромбической ячейки:

- {1} : (0.75 – δx , 0.125 + δy , 0),
- {4} : (0.25 + δx , 0.875 – δy , 0),
- {2} : (0.25 – δx , 0.375 – δy , 0),
- {3} : (0.75 + δx , 0.625 + δy , 0),
- {5} : (0.75 – δx , 0.125 + δy , 0.5),
- {8} : (0.25 + δx , 0.875 – δy , 0.5),
- {6} : (0.25 – δx , 0.375 – δy , 0.5),
- {7} : (0.75 + δx , 0.625 + δy , 0.5).

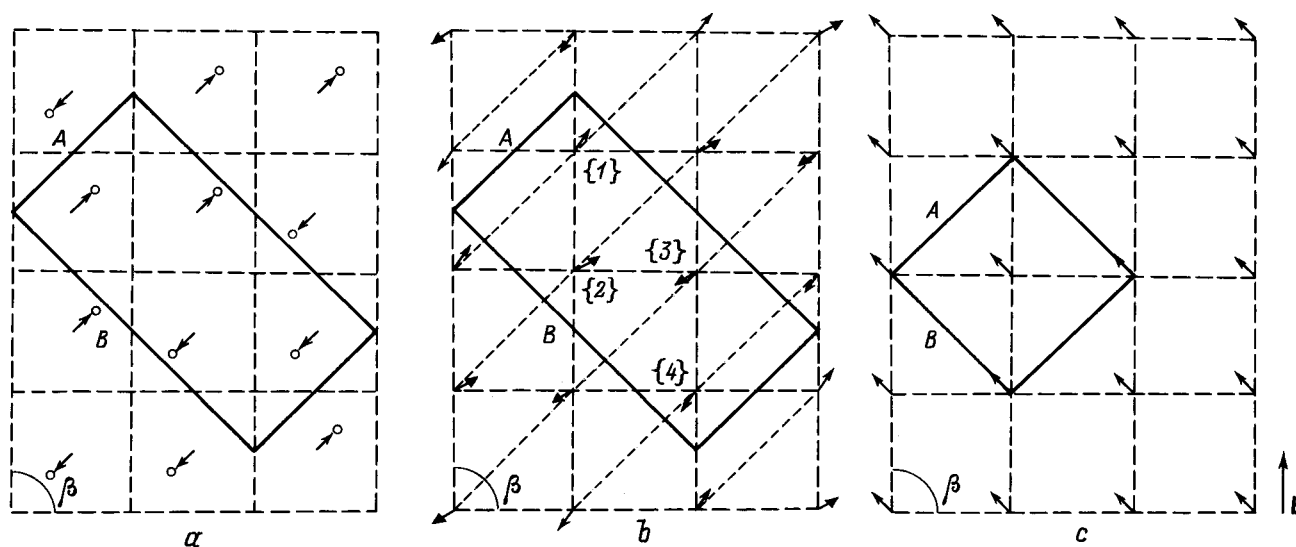


Рис. 1. Схематические изображения антипараллельных смещений атомов свинца в АСЭ-фазе с пространственной группой $Pbam^3$ (a), дипольных мотивов этой фазы (b) и индуцированной электрическим полем СЭ-фазы с пространственной группой $Cm2m$ (c) в $PbZrO_3$. Сплошной линией показаны грани AB ромбических элементарных ячеек обеих фаз, штриховыми линиями — ромбы, лежащие в основании перовскитовых ячеек, содержащих одну формульную единицу. Цифрами {1}–{4} пронумерованы дипольные моменты, соответствующие представленным на рис. 2 кислородным тригексаэдрам с теми же номерами.

Для того чтобы установить различия в величине и ориентации соответствующих тригексаэдрам дипольных моментов, мы рассчитали основные геометрические характеристики диполей по варианту (a) табл. III [9] и по варианту (2) табл. 1 [12], используя известные формулы [13]. Рассмотрение этих характеристик, приведенных нами в таблице, показывает, что значения Δl и α , соответствующие позициям свинца {1} и {2}, находящимся в плоскости с $z = 0$, отличаются незначительно. Аналогично — {5} и {6} из плоскости с $z = 0.5$. Величины Δl и α , соответствующие плоскостям с различным z (например, для позиций {1} и {5}), отличаются заметно. На основании рис. 2 и данных таблицы, а также в предположении, что АСЭ-фаза принадлежит пространственной группе $Pbam$, можно сформулировать следующие четыре условия, которым должно удовлетворять ди-

польное упорядочение в этой фазе: 1) все дипольные моменты, образуемые в ЦС при участии Pb, лежат в плоскостях, параллельных плоскости AB ромбической ячейки; 2) смещенные в одну сторону ионы свинца и окружающие их анионы образуют цепь, состоящую из двух рядов диполей; в каждом ряду дипольные моменты параллельны и одинаковы по величине; дипольные моменты соседних рядов цепи неколлинеарны (их оси составляют угол около 6.5°) и не равны (это показано на рис. 1, b стрелками различной жирности); 3) дипольные моменты соседних рядов, принадлежащих разным (антипараллельным) двойным цепям, антипараллельны и одинаковы по величине; 4) предыдущие условия справедливы для диполей, лежащих как в плоскости $z = 0$, так и в плоскости $z = 0.5$. Любой диполь из уровня с $z = 0$ отличается от диполя из уровня с $z = 0.5$ по величине и направлению.

Разности координат Δx , Δy , Δz центров тяжести анионов и катионов свинца в кислородных тригексаэдрах, расстояние между центрами тяжести Δl и значение угла α между соответствующими дипольными моментами и осью A ромбических ячеек $PbZrO_3$

Фаза	Атом	$\Delta x, 10^{-10} \text{ m}$	$\Delta y, 10^{-10} \text{ m}$	Δz	$\Delta l, 10^{-10} \text{ m}$	$\alpha, ^\circ$
АСЭ ($Pbam$)	Pb{1}	0.3396(25)	-0.0188(00)	0	0.3401(45)	-3.16(8)
	Pb{2}	0.3396(25)	0.0188(75)	0	0.3401(49)	3.18(1)
	Pb{3}	-0.3396(25)	-0.0188(75)	0	0.3401(49)	3.18(1)
	Pb{4}	-0.3396(25)	0.0188(00)	0	0.3401(45)	-3.16(8)
	Pb{5}	0.3652(92)	-0.0188(00)	0	0.3567(88)	-3.02(1)
	Pb{6}	0.3652(92)	0.0188(75)	0	0.3567(92)	3.03(3)
	Pb{7}	-0.3652(92)	-0.0188(75)	0	0.3567(92)	3.03(3)
	Pb{8}	-0.3652(92)	0.0188(00)	0	0.3567(88)	-3.02(1)
СЭ ($Cm2m$)	Pb	0	-0.2005	0	0.2005	90.0

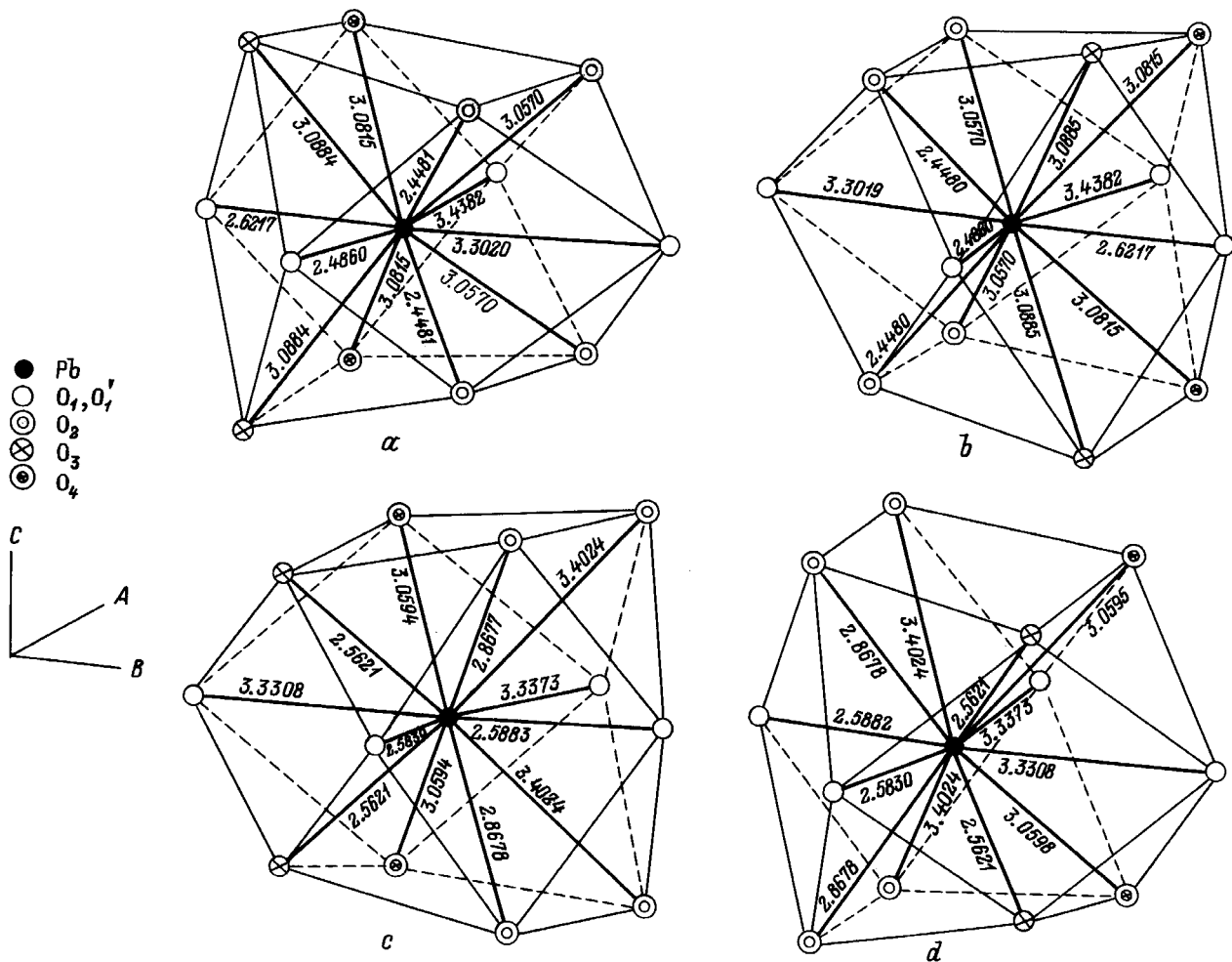


Рис. 2. Кислородные тригексаэдры и длины связей Pb–O в ACЭ-фазе PbZrO₃ с пространственной группой *Pbam* для четырех неэквивалентных позиций свинца: {5} (a), {6} (b), {1} (c), {2} (d).

Основываясь на этих условиях, можно схематически представить дипольное упорядочение, допускаемое симметрией для $z = 0$ или 0.5 , в виде рис. 1, *b*. Наши недавние экспериментальные исследования [11] показали сильное отличие характера угловых зависимостей спектров ЭПР на ионах Gd^{3+} в ЦС, соответствующих разным парамагнитным центрам. Мы приводим этот факт как подтверждение того, что различие кислородного окружения атомов Pb, занимающих различные позиции в структуре ЦС, существенным образом сказывается на физических свойствах этого кристалла. При расчетах это различие в первом приближении может быть учтено при помощи данных таблицы.

При приложении сильного электрического поля к кристаллу ЦС в нем могут быть индуцированы СЭ-фазы, в том числе ромбическая СЭ-фаза с пространственной группой *Cm2m* [12,14,15]. Симметрия кислородного тригексаэдра (рис. 3) для данной фазы — *mm2*. Направление дипольных моментов с направлением смещения ионов свинца (рис. 1, *c*). Направление смещений Pb в СЭ-фазе *Cm2m*, индуцированной электрическим полем,

отличается от направлений смещений в ACЭ-фазе *Pbam* примерно на 90° , поэтому оси x и y на рис. 1, *a, b* выбраны ортогональными, что, в частности, отражено в таблице. Рассчитанная величина Δl в СЭ-фазе *Cm2m* примерно в 1.7 раза меньше, чем в ACЭ-фазе (см. таблицу). Это соотношение обращает внимание еще на одно обстоятельство, которое до сих пор не учитывалось в теоретических исследованиях, а именно на то, что дипольные моменты в СЭ- и ACЭ-фазах могут значительно отличаться по величине.

Выражение для энергии [4], полученное в предположении, что в PbZrO₃ ион свинца имеет большую свободу перемещений и именно в результате смещений свинца формируется дипольная структура, имеет вид

$$U = -Dx^2, \tag{1}$$

где x — смещение свинца вдоль перовскитовой оси в плоскости дипольного мотива, а D — коэффициент, зависящий от типа дипольной конфигурации и заряда q , приписываемого иону свинца.

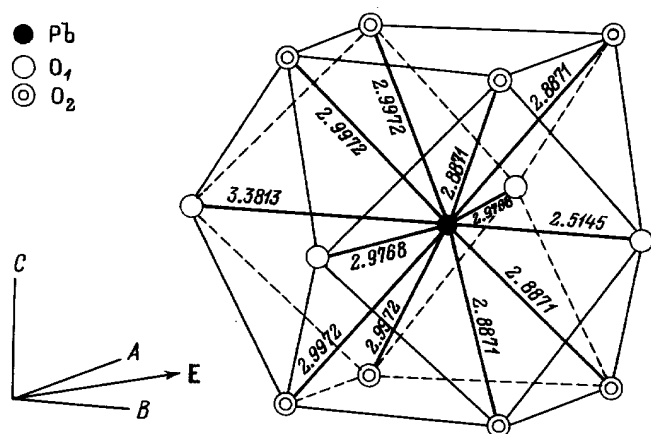


Рис. 3. Кислородный тригексаэдр и длины связей Pb–O в СЭ-фазе PbZrO₃ с пространственной группой Cm2m.

Для $q = +2e$ коэффициент D , соответствующий СЭ-фазе, больше коэффициента, соответствующего АСЭ-фазе: $D(\text{СЭ}) = 0.4526 > D(\text{АСЭ}) = 0.4430$ (величины D взяты из оригинальной публикации [4] в единицах $e^2/\text{Å}^3$). При выполнении последнего соотношения и равенстве абсолютных величин смещений x обеих фаз теоретически устойчива СЭ-фаза, что противоречит эксперименту. Лишь при невероятно высоком значении $q = +3e$ ($D(\text{СЭ}) = 1.4756 < D(\text{АСЭ}) = 1.4812$) АСЭ-фаза становится энергетически более выгодной. При этом отношение энергий АСЭ- и СЭ-фаз, вычисленных по формуле (1), близко к единице.

Проведенный нами анализ структуры ЦС освобождает от необходимости принимать какие-либо специальные предположения при применении формулы (1) для оценки относительной устойчивости СЭ- и АСЭ-фаз. Для АСЭ-фазы в качестве величины x , фигурирующей в (1), можно принять одно из восьми значений Δx : $x = \Delta x$, а для СЭ-фазы — единственное значение Δy : $x = \Delta y$ (см. таблицу). Подстановка этих значений в формулу (1) дает следующий результат: для $q = +2e$ энергия СЭ-фазы превышает энергию АСЭ-фазы минимум в 2.8 и максимум в 3.3 раза, что качественно согласуется с тем, что АСЭ-фаза при комнатной температуре устойчива в ЦС в отсутствие внешних воздействий, а СЭ-фаза наблюдается только при приложении к кристаллу сильного электрического поля.

Список литературы

- [1] E. Sawaguchi, H. Maniva, S. Hoshino. Phys. Rev. **83**, 1078 (1951).
- [2] Г.Е. Шаталова, В.С. Филиппов, Л.М. Канцельсон, Е.Г. Фесенко. Кристаллография **19**, 412 (1974).
- [3] H. Fujishita, Y. Shiozaki, E. Sawaguchi. J. Phys. Soc. Jap. **16**, 4, 1391 (1979).
- [4] W. Kinase, K. Yano, N. Ohnishi. Ferroelectrics **46**, 281 (1983).

- [5] L. Benguigui. Can. J. Phys. **46**, 1628 (1968).
- [6] L. Benguigui, H. Hervet. Can. J. Phys. **47**, 2439 (1969).
- [7] L. Benguigui. J. Sol. Stat. Chem. **3**, 3, 381 (1971).
- [8] W. Kinase. Private communication.
- [9] H. Fujishita, Y. Shiozaki, N. Achiva, E. Sawaguchi. J. Phys. Soc. Jap. **51**, 11, 3583 (1982).
- [10] M.D. Glinchuk, V.I. V. Skorokhod, I.P. Bykov, V.G. Grachov, V.G. Smotrakov, V.V. Eremkin. Abstracts of IMF-8, USA, Maryland (8–3 August 1993). P3:084. P. 279.
- [11] A.V. Leyderman, V.G. Zaletov, I.N. Leontiev, O.E. Fesenko, N.G. Leontiev, V.G. Smotrakov. J. Kor. Phys. Soc., in press.
- [12] V.A. Shuvaeva, M.Yu. Antipin, O.E. Fesenko, Yu.T. Struchkov. J. Phys.: Condens. Matter **8**, 1615 (1996).
- [13] А.С. Сонин, Б.А. Струков. Введение в сегнетоэлектричество. Высш. шк., М. (1970). С. 10–12.
- [14] O.E. Fesenko, V.G. Smotrakov. Ferroelectrics **12**, 211 (1976).
- [15] O.E. Fesenko, R.V. Kolesova, Yu.G. Sindeyev. Ferroelectrics **20**, 177 (1978).