

Особенности кристаллической структуры твердого раствора $(\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)_{0.6}-(\text{PbTiO}_3)_{0.4}$

© С.Б. Вахрушев, С.Г. Жуков*, В.В. Чернышев*

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

* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

E-mail: s.varkhrushev@shuvpop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 12 ноября 1998 г.)

Приводятся результаты рентгеноструктурного исследования парафазы твердого раствора $(\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)_{0.6}-(\text{PbTiO}_3)_{0.4}$, демонстрирующего четкий сегнетопереход. Показано, что ионы Pb^{2+} занимают специальное положение (000) в отличие от чистого PMN и других сегнетоэлектриков-релаксоров, где они смещены из этого положения в случайном направлении. Исчезновение этих смещений указывает на подавление замороженных случайных электрических полей в этом соединении.

Сегнетоэлектрики-релаксоры или сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом были впервые открыты 40 лет назад. За эти годы изучению физических свойств этих соединений были посвящены сотни работ (см. [1,2]), однако вплоть до 1989 года [3] в литературе отсутствовала детальная информация о структуре этих соединений. Большинство релаксоров представляют собой кубические перовскитоподобные соединения с общей формулой $AB'_xB''_{1-x}O_3$, в которых эквивалентные позиции в B-подрешетке заселены случайным образом различными, как правило неизовалентными, ионами. Кристалл магнониобата свинца $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) может рассматриваться как модельный объект для изучения свойств релаксоров. Структура PMN была многократно исследована, как при высоких [3,4] (выше температуры фризинга $T_F \approx 230$ K), так и при низких температурах [5]. Было обнаружено [3], что даже при высоких температурах ($> 2T_F$) ионы свинца не находятся в специальных симметричных положениях (000), а смещены, причем, как было показано в работе [4], эти смещения случайны по направлению, т.е. в "среднем кристалле" плотность вероятности нахождения иона свинца распределена вокруг позиции (000) по сферическому слою. Подобные искажения идеальной перовскитоподобной структуры наблюдались и в других релаксорах, например $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ (PST) [6] и $\text{PbIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PIN) [7]. Однако до настоящего времени отсутствовали экспериментальные доказательства связи между обнаруженными искажениями структуры и специфическим "релаксорным" поведением кристаллов.

Одним из принципиальных моментов, усложняющих экспериментальное изучение и теоретическое описание релаксоров, является тот факт, что они являются стехиометрическими соединениями, а не твердыми растворами, и мы не можем произвольно менять их состав. Таким образом, у нас нет никаких данных о поведении "чистых" соединений, которые могли бы служить отправной точкой, так как кристаллы типа PbMgO_3 и PbNbO_3 не могут существовать. Известны две возможности просле-

дить за изменением основных характеристик смешанных перовскитов при изменении поведения от релаксорного к нормальному сегнетоэлектрическому. Одна из них заключается в изучении упорядочивающихся соединений типа PST и PIN. Однако структура упорядоченной фазы, демонстрирующей четкий фазовый переход, отличается от структуры разупорядоченных соединений (упорядочение приводит к удвоению элементарной ячейки), а в кристалле PIN в процессе отжига, необходимого для его перевода в упорядоченное состояние, возможно появление также новой модификации, демонстрирующей антисегнетоэлектрические свойства. Другой, и как нам кажется, более эффективной возможностью является использование твердых растворов релаксоров и классических сегнетоэлектриков. Наиболее широко известна система твердых растворов $(\text{PMN})_{1-x}(\text{PbTiO}_3)_x$ (PMNPT), которая по мере повышения содержания PT демонстрирует изменение поведения от релаксорного к типично сегнетоэлектрическому (при $x > 0.3$). В последние годы к изучению этих твердых растворов проявлялся значительный интерес, однако до настоящего времени не было выявлено взаимосвязи между микроскопической структурой таких кристаллов и характером фазового перехода в них. В настоящей работе приводятся результаты рентгеноструктурного исследования кристалла PMNPT с $x = 0.4$ (PMNPT40), направленного на поиск такой связи.

Кристаллы для исследования были предоставлены Институтом физики при Ростовском государственном университете. Кристаллы были получены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. PMNPT40 претерпевает сегнетоэлектрический фазовый переход при температуре порядка 450 K [8]. Соответственно при комнатной температуре кристаллы находятся в тетрагональной модификации и в них существуют значительные внутренние напряжения, что не позволяет приготовить образцы сферической формы. Для измерения использовались осколки монокристалла неправильной формы с характерным размером порядка 0.2 mm. Эксперименты

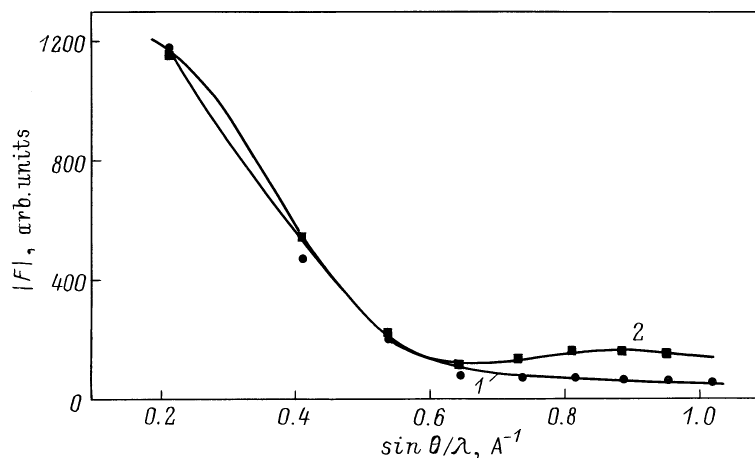


Рис. 1. Зависимость структурной амплитуды F отражений типа $(h+1k+1l+1)$ от $\sin \theta / \lambda$ для PMNPT40 при 500 К (кривая 1) и чистого PMN при 293 К (кривая 2).

проводились на четырехкружном дифрактометре CAD-4 (MoK_{α} -излучение, графитовый монохроматор, $\omega/2\theta$ -сканирование) при температуре 500 К с использованием высокотемпературного устройства FR559 Enraf-Nonius. Измерения показали, что в соответствии с имеющимися литературными данными при этой температуре кристалл находился в кубической парафазе, усредненная структура соответствовала группе $Pm\bar{3}m$. Интегральные интенсивности измерялись в половине сферы Эвальда до $\sin \theta / \lambda = 1.2 \text{ \AA}^{-1}$. Был получен массив усредненных структурных амплитуд с $I > 3\sigma(I)$ из 98 рефлексов. Для обработки экспериментальных данных и уточнения структуры использовался комплекс РРХА [9].

На рис. 1 приведены зависимости структурных амплитуд F отражений типа $(h+1k+1l+1)$ от величины $\sin \theta / \lambda$, пропорциональной длине вектора рассеяния τ , для PMNPT40 и для чистого PMN. В случае чистого PMN наблюдается характерная негауссова форма кривой с локальным минимумом в области 0.65 \AA^{-1} . Такой вид зависимости указывает на существование локальных смещений ионов из своих высокосимметричных позиций. Следует обратить внимание на уже отмечавшийся в работе [4] факт, что интенсивности всех отражений данного семейства попадают на одну гладкую кривую вне зависимости от направления τ , что указывает на отсутствие какого-либо преимущественного направления смещения и служит основанием для использования упоминавшейся выше модели сферического слоя. Так же выглядят кривые $I(\sim \theta/\lambda)$ в соединениях PMNPT6 и PMNPT10, проявляющих релаксорные свойства.¹ Для PMNPT40 зависимость $I(\sin \theta / \lambda)$ имеет совершенно иной вид, без явно выраженных экстремумов. Такая зависимость не позволяет сделать однозначного вывода о наличии или отсутствии ионных смещений.

¹ После завершения обработки экспериментальных данных результаты исследования структуры серии твердых растворов PMNPT будут опубликованы в отдельной статье.

Нами было проведено уточнение структуры PMNPT40 с использованием трех различных моделей. В первой модели предполагалось, что ион свинца находится в параболической потенциальной яме с центром в специальном положении (000). Во второй модели учитывалась возможная непараболичность потенциала — в число уточняемых параметров включались ангармонические коэффициенты 4-го порядка d_{1111} и d_{1122} (ангармонизм 3-го порядка запрещен ввиду centrosymmetry структуры). В качестве третьей модели использовалась модель сферического слоя, при этом подгоночными параметрами служили средняя величина локальных смещений r_{sph} (радиус сферы) и изотропный тепловой фактор U_{iso} , определяющий эффективную толщину слоя. Качество модели оценивалось по величине невзвешенного R -фактора $R = \frac{\sum(I_{\text{exp}} - I_{\text{calc}})}{\sum I_{\text{exp}}}$. Проведенные расчеты показали, что гармоническая модель не позволяет адекватно описать экспериментальные данные. В ангармонической модели были получены значения $U_{\text{iso}}^{\text{anh}} = 0.042 \text{ \AA}^2$, $d_{1111} = -5.1 \cdot 10^{-6}$, $d_{1122} = -1.9 \cdot 10^{-6}$, $R = 5\%$. В модели сферического слоя были получены: $r_{\text{sph}} = 0.16 \text{ \AA}$, $U_{\text{iso}}^{\text{sph}} = 0.053 \text{ \AA}^2$, $R = 9.9\%$. Большие значения R -факторов в обеих моделях обусловлены значительными экспериментальными ошибками усредненного набора интенсивностей, связанными с неправильной формой образца, усложнявшей внесение поправок на поглощение и экстинкцию.

Несмотря на большое различие в значениях R для рассмотренных моделей, величина критерия χ^2 в обоих случаях была порядка 1, что не позволяет сделать однозначный выбор в пользу ангармонического описания. Однако при более детальном рассмотрении оказывается, что при приведенных выше значениях параметров между моделями имеется лишь количественное, но не качественное различие. Мы провели расчет функции плотности вероятности ρ для иона свинца в зависимости от его смещения δ из положения (000), используя выра-

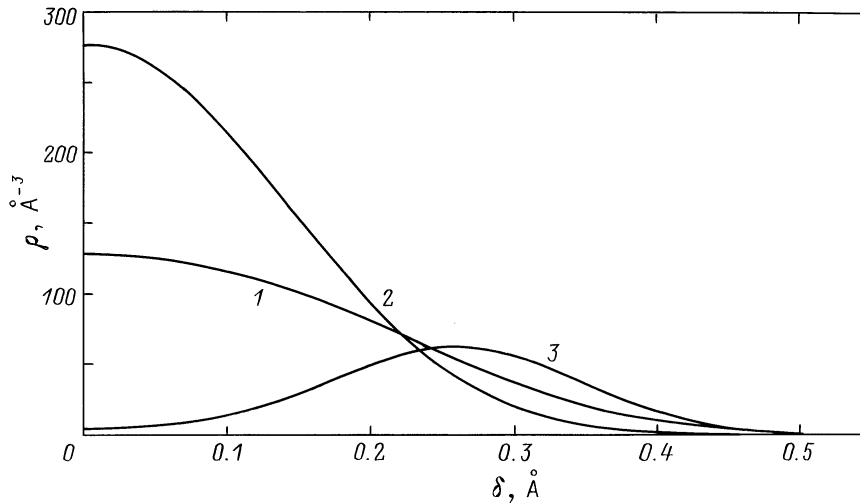


Рис. 2. Функция плотности вероятности для иона свинца в зависимости от смещения δ из положения (000); кривые 1, 2 — PMNPT40 при 500 К, ангармоническая модель (1) и модель сферического слоя (2); (3) — чистый PMN при 293 К, модель сферического слоя.

жения, приведенные в работе [10]. Результаты расчета для ангармонической модели и модели сферического слоя приведены на рис. 2. Масштаб по оси ординат выбран из условия нормировки $\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\delta) d^3\delta = 1$. Для сравнения на рис. 2 приведена также кривая $\rho(\delta)$ для чистого PMN (модель сферического слоя, $r_{\text{sph}} = 0.286 \text{ \AA}$, $U_{\text{iso}}^{\text{sph}} = 0.0196 \text{ \AA}^2$, $R = 3.7\%$ [10]) при комнатной температуре. Легко видеть, что для чистого PMN центр тяжести кривой смещен из положения (000) на величину, равную радиусу сферического слоя, и значение плотности вероятности при $\delta = 0$ пренебрежимо мало. В то же время в случае PMNPT40 обе модели дают широкое колоколообразное распределение с центром при $\delta = 0$.

Непараболичность потенциальной ямы и большая ширина функции распределения плотности вероятности для иона свинца указывают на то, что именно этот ион, как и в чистом PMN, является сегнетоактивным. Наиболее существенным является результат, указывающий на исчезновение в PMNPT40 явно выраженных смещений иона свинца из специального положения (000). В работе [4] было высказано предположение, что смещения Pb^{2+} являются непосредственным следствием существования в PMN и других релаксорах случайных электрических полей. Вопрос о возможной определяющей роли таких полей в поведении релаксоров и, в частности PMN, обсуждался в литературе рядом авторов [11,12]. Следуя упомянутым работам, можно выделить несколько источников случайных полей. Наряду со случайными молекулярными полями, способствующими возникновению упорядоченной сегнетофазы [12], в кристаллах типа PMN следует ожидать возникновения замороженных случайных электрических полей за счет случайного распределения неизовалентных ионов [13,14]

(т.е. за счет точечных заряженных дефектов). Можно предположить, что введение в PMN достаточного большого количества ионов Ti^{4+} с валентностью, равной средней валентности В-ионов, существенно меняет условия экранировки нескомпенсированных зарядов и приводит к исчезновению замороженных локальных случайных полей или, по крайней мере, к их существенному подавлению. В силу линейной связи случайных полей с сегнетомодой, основную роль в которой играют смещения иона свинца [15], существование таких полей должно неизбежно приводить к возникновению локальных смещений Pb^{2+} и при их достаточно высокой концентрации к искажению средней структуры. Отсутствие в PMNPT40 статических смещений ионов свинца из специальных положений является прямым доказательством подавления случайных электрических полей.

Таким образом, проведенные исследования структуры параэлектрической фазы твердого раствора PMNPT40 и сравнение полученных результатов со структурой соединений, проявляющих релаксорные свойства, позволили впервые обнаружить непосредственную связь характера фазового перехода и природы низкотемпературного состояния с особенностями микроскопической структуры парафазы. Проведенный анализ подтверждает имеющуюся гипотезу об определяющей роли замороженных случайных полей в формировании специфических черт сегнетоэлектриков релаксоров.

Авторы признательны коллегам из Ростовского университета за предоставление образцов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-02-16364А) и Государственной Программы "Нейтронные исследования вещества" (грант № 96-110).

Список литературы

- [1] Физика сегнетоэлектрических явлений // Под ред. Г.А. Смоленского. Наука, Л. (1985).
- [2] Z.-G. Ye. *Ferroelectrics* **184**, 193 (1996).
- [3] P. Bonneau, P. Garnier, E. Husson, A. Morell. *Mat. Rev. Bull.* **24**, 201 (1989).
- [4] S.B. Vakhrushev, S. Zhukov, G. Fetisov, V. Chernyshov. *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 7, 4021 (1994).
- [5] N. de Mathan, E. Husson, G. Calvarin, J.R. Gavarrri, A. Hewat, A. Morell. *J. Phys.: Condens Matter* **3**, 42, 8159 (1991).
- [6] S.G. Zhukov, V.V. Chernyshev, L.A. Aslanov, S.B. Vakhrushev, H. Schenk. *J. Appl. Cryst.* **28**, 385 (1995).
- [7] С.Г. Жуков, А.В. Яценко, С.Б. Вахрушев. *ЖСХ* **32**, 586 (1997).
- [8] O. Bunina, I. Zakharchenko, S. Yemelyanov, P. Timonin, V. Sakhnenko. *Ferroelectrics* **157**, 299 (1994).
- [9] V.V. Chernyshev, G.V. Fetisov, A.V. Laktionov et al. *J. Appl. Crystallogr.* **25**, 451 (1992).
- [10] V.V. Chernyshev, S.G. Zhukov, A.V. Yatsenko, L.A. Aslanov, H. Schenk. *Acta Cryst.* **A50**, 601 (1994).
- [11] W. Kleeman. *J. Mod. Phys.* **B7**, 2469 (1993).
- [12] M.D. Glinchuk, V.A. Stephanovich. *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 6317 (1994).
- [13] B.I. Halperin, C.M. Varma. *Phys. Rev.* **B14**, 4030 (1976).
- [14] Р. Брюс, Р.А. Каули. Структурные фазовые переходы. Мир, М. (1984).
- [15] С.Б. Вахрушев, А.А. Набережнов, Н.М. Окунева, Б.Н. Са-венко. *ФТТ* **37**, 12, 3621 (1995).