

Фазовые переходы в скандониобате свинца $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$

© К.Г. Абдулвахидов, И.В. Мардасова, Т.П. Мясникова, В.А. Коган, Р.И. Спинко, М.Ф. Куприянов

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

E-mail: kupri@phys.rnd.runnet.ru

(Поступила в Редакцию 23 мая 2000 г.
В окончательной редакции 3 августа 2000 г.)

Методами рентгеноструктурного анализа и оптической спектроскопии изучены кристаллы $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (PSN). Найдено, что фазовые изменения в PSN определяются двумя механизмами: сегнетоэлектрическим фазовым переходом типа смещения и согласованными поворотами кислородных октаэдров.

Неослабевающий интерес к изучению структуры и физических свойств скандониобата свинца, $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (PSN) [1–7], связан с общей проблемой микроскопического объяснения особенностей сегнетоэлектрического состояния в оксидных перовскитах состава $\text{Pb}(\text{B}'_{1-x}\text{B}''_x)\text{O}_3$ ($x = 1/2, 1/3$). До сих пор окончательно не выяснено, какое структурное упорядочение имеет место в сегнетоэлектриках-релаксорах [8–10]. Остается неясным, имеет ли место управляемое высокотемпературным отжигом упорядочение (разупорядочение) атомов разного сорта (B' и B''), находящихся в одной подрешетке структуры. К настоящему времени накоплено значительное количество экспериментальных данных по данной группе перовскитов, в том числе и по сегнетоэлектрическому PSN. Существенные трудности в расшифровке структур сегнетоэлектрических фаз таких соединений связаны с проблемами корректного учета параметров реального структурного состояния изучаемых кристаллов [5,10].

Ранее установлено, что кристаллы PSN могут иметь нормальный (без признаков релаксации) фазовый переход из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую [3], либо проявлять явные свойства сегнетоэлектриков-релаксоров [2,6]. Температура фазового перехода PSN и его физические свойства зависят от предыстории кристалла. Надежно установлено, что при нагреве PSN от комнатных температур до температур фазовых превращений объем ячейки уменьшается [3,6,11]. Вместе с тем в [11] показано, что в интервале температур от 10 до 300 К в PSN наблюдается обычное тепловое расширение. Атомная структура PSN в [11,12] определялась при разных температурах. Хотя в [11] использовались различные методы анализа структуры PSN (нейтронная и рентгеновская дифракции, в том числе и с применением синхронного излучения), данные приведены только для дифракции нейтронов при 10 и 523 К. Для сегнетоэлектрической фазы PSN при 10 К установлено, что атомы Sc/Nb смещены по направлению [111] перовскитовой ячейки от ее центра на 0.235 \AA , а атомы кислорода при равных $\delta x = \delta y = 0.051$ имеют $\delta z = 0.039$. В параэлектрической фазе (523 К) факторы Дебая–Валлера $B(\text{Pb}) = 4.33$; $B(\text{Sc/Nb}) = 0.84$; $B_{11}(0) = B_{22}(0) = 0.043$; $B_{33}(0) = 0.014 \text{ \AA}^2$. В [12] найдено, что в параэлектрической фазе PSN (400 К)

$B(\text{Pb}) = 4.15$; $B(\text{Sc/Nb}) = 0.95$; $B_{11}(0) = 0.90$; $B_{22}(0) = B_{33}(0) = 2.66 \text{ \AA}^2$, а в сегнетоэлектрической фазе при 200 К атомы Sc/Nb, как и в [11], имеют смещения по [111] на 0.242 \AA . При этом атомы кислорода смещены по [010] и [001] на 0.189 , а по [100] на 0.123 \AA .

Отметим, что в [1] выявлен ряд крайне слабых сверхструктурных отражений, которые авторами связываются с вероятным ближним порядком в размещении атомов Sc и Nb только в плоскостях xy .

В задачи настоящей работы входило изучение структуры кристалла PSN, спектров оптического поглощения в видимой и ИК областях и электропроводности с целью детального выяснения особенностей фазовых состояний и для установления корреляций между возможными структурными моделями этих состояний и физическими свойствами.

1. Эксперимент

1.1. Рост кристаллов. Кристаллы PSN выращивают из раствора предварительно синтезированного твердофазной реакцией PSN в расплаве PbO . Две ветви кристаллизации свидетельствовали об ее эвтектическом характере. Эвтектика соответствовала составу $0.9\text{PbO} - 0.1\text{PSN}$ при 860°C . Высокая летучесть PbO и низкое качество кристаллов PSN, получаемых при этих условиях, привели к необходимости использовать в качестве растворителя смесь $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$. Наилучшие кристаллы PSN росли из состава $0.78\text{PbO}-0.17\text{B}_2\text{O}_3 - 0.05\text{PSN}$. Гомогенизация раствора при 1100°C в течение 4 часов и снижение температуры со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{час}$ до 950°C привели к получению кристаллов PSN высокого качества в виде пластин площадью порядка 0.3 cm^2 и кубических форм с ребрами до 0.4 cm .

1.2. Оптические и электрические исследования. Кристаллы PSN изучались на поляризационном микроскопе с целью выявления морфологии его блочной и доменной структур. Спектры оптического поглощения в ИК ($3500-14500 \text{ cm}^{-1}$) и видимой ($400-750 \text{ nm}$) областях и их температурные изменения изучены на спектрофотометрах ИКС-14А и СФ-14. Изучения электропроводности кристаллов PSN проведены нановольтметром В-483.

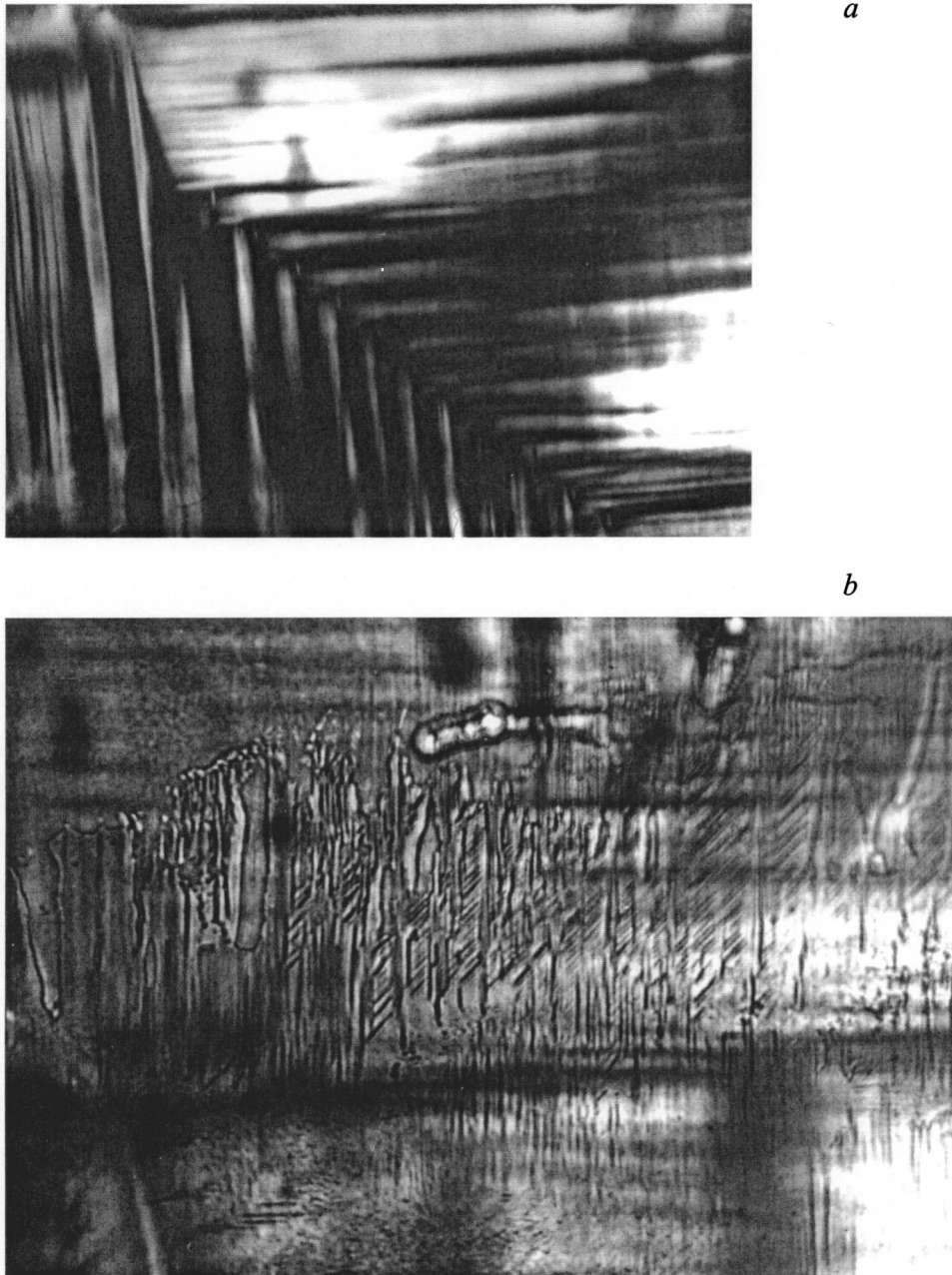


Рис. 1. Фрагменты доменной структуры, соответствующие разной толщине монокристалла PSN.

1.3. Рентгеноструктурные исследования. Кристаллы PSN изучены методами Лауэ, вращения и на дифрактометрах HZG-4B ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) и САД-4, Enraf Nonius ($\text{MoK}\alpha$ -излучение). Съемкой кристалла PSN сферической формы на САД-4 получены (с учетом факторов Лоренца, поляризации и поглощения) значения структурных амплитуд 246 отражений.

Экстинкционные поправки не вводились. Температурные исследования порошкового PSN проведены в специальной камере на дифрактометре ДРОН-3.0, обеспечивающей стабильность температур в интервале от 20 до 200°C не хуже чем ± 1 К.

2. Результаты

1) Доменная структура кристаллов PSN при комнатной температуре в сегнетоэлектрической ромбоэдрической фазе довольно сложна и зависит от условий выращивания и размеров кристаллов. Тонкие пластинчатые кристаллы с площадями порядка 0.01×0.01 см имеют достаточно четкие границы доменов, наблюдаемые в поляризационном микроскопе. Обнаружено, что в толстых кристаллах PSN (h порядка 1 мм) при их травлении доменная структура имеет разную конфигурацию (рис. 1). Это, скорее всего, связано с наличием в кристаллах

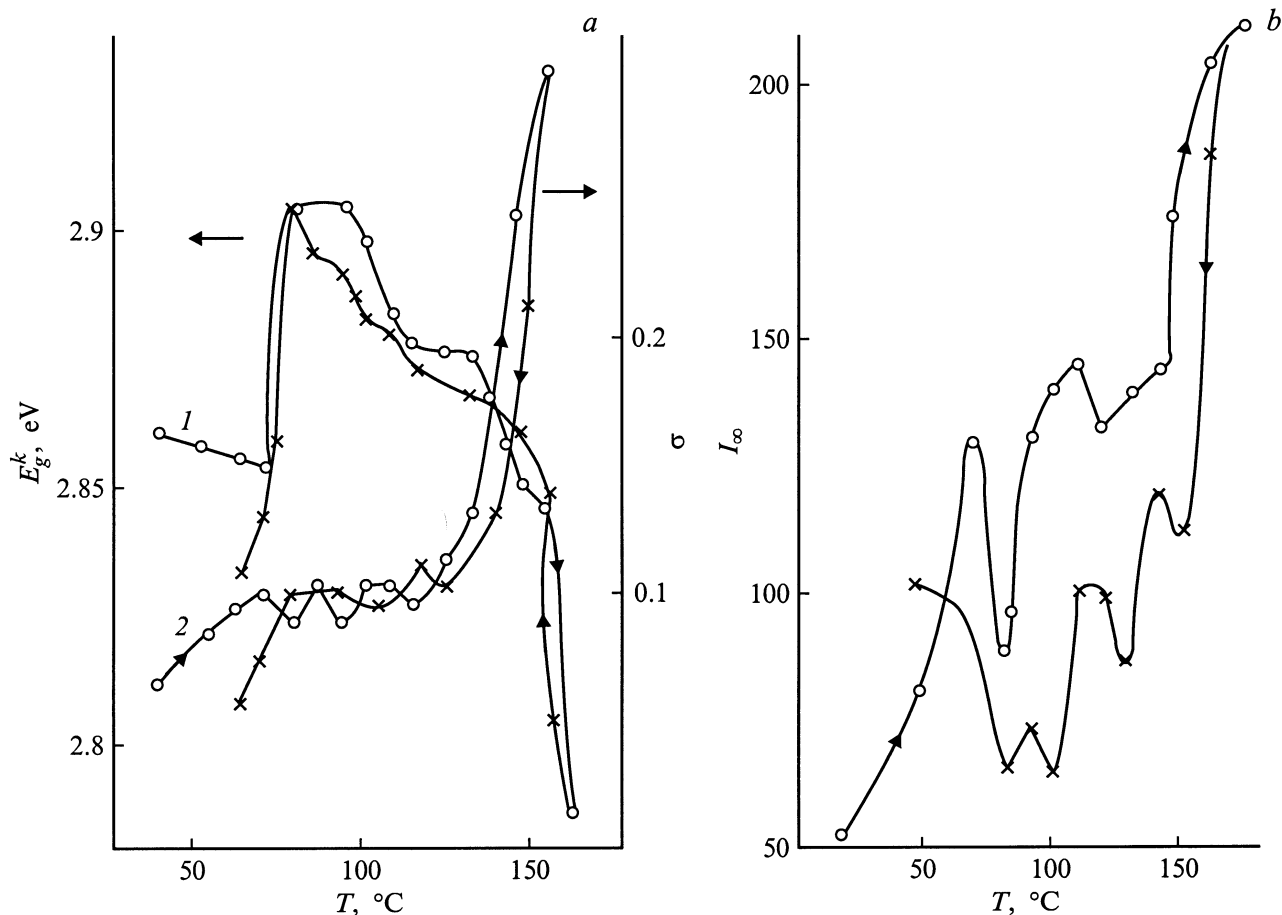


Рис. 2. *a* — температурная зависимость энергетического положения края поглощения E_g^k при $\ln K = 5.1$ (1) и параметра σ (2) монокристалла $PbSc_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ толщиной 0.051 см. Кружки соответствуют нагреву, крестики — охлаждению, *b* — температурная зависимость интегральной интенсивности полосы с $\lambda_{max} = 685$ nm монокристалла $PbSc_{0.5}Nb_{0.5}O_3$.

ростовых дефектов и остаточных механических деформаций, возникающих при охлаждении кристаллов и при сегнетоэлектрическом фазовом переходе [13].

Результаты температурных исследований спектров поглощения пластинчатых кристаллов PSN с ориентацией направления [100] перпендикулярно площади кристалла приведены на рис. 2, *a, b*. В видимой области наблюдаются две полосы с максимумами поглощения (1) 405 и (2) 685 nm. При нагревании кристалла край полосы (1) при 70 °C смещается в коротковолновую область, а выше 100 °C — в длинноволновую и подчиняется правилу Урбаха. Параметр, характеризующий наклон прямолинейной зависимости логарифма коэффициента поглощения k от энергии падающего света $\sigma = (\Delta \ln k / \Delta h\nu)kT$, имеет резонансные минимумы при нагреве кристалла PSN при 70, 90 и 120 °C, а при охлаждении кристалла минимумы σ наблюдаются при 130 и 100 °C (рис. 2, *a*). В температурной зависимости энергетического положения края поглощения, E_g^k (при постоянном коэффициенте поглощения), отмечаются следующие особенности: в режиме нагрева кристалла вблизи 70 °C (при $\ln k = 5.1$) E_g^k скачком

увеличивается на 0.047 eV, вблизи 90 °C уменьшается на 0.029 eV и вблизи 140 °C уменьшается на 0.046 eV. Константа электрон-фононного взаимодействия g [14,15] ниже 70 °C равна 3.56, в интервале 70–120 °C $g = 4.36$ и выше 120 °C $g = 2.59$. Энергия эффективного фонона $h\omega_{eff}$ равна 542 cm^{-1} , выше 70 °C — 526 cm^{-1} , выше 120 °C — 607 cm^{-1} [14,15]. Полоса (2) ($\lambda_{max} = 685$ nm) имеет колоколообразный вид и при 140 °C имеет полуширину 0.31 eV. Она может быть связана с F -центрами в кристалле PSN [16,17]. Эта полоса (2) при нагреве кристалла PSN имеет незначительные максимумы при 70, 100 °C и характеризуется резким ростом интегральной интенсивности I_∞ при температурах выше 140 °C (рис. 2, *b*). При охлаждении кристалла на зависимости интегральной интенсивности I_∞ небольшие максимумы наблюдаются при 140, 120, 90 °C. Ниже 80 °C интенсивность полосы (2) возрастает с понижением температуры.

В ближней ИК области для кристалла PSN наблюдается колоколообразная полоса поглощения света с центром 8600 cm^{-1} и полушириной 1.05 eV при 120 °C. При нагреве кристалла интегральная интенсивность I_∞

возрастает с небольшими аномалиями при 70, 110°C и заметным максимумом при 150°C. При охлаждении I_∞ имеет более выраженный максимум при тех же температурах (рис. 3). Результаты измерений температурной зависимости электропроводности кристалла PSN (кривая 2) и наблюдаемые ее особенности при 70 и 100°C, а также резкое ее возрастание при температурах выше 150°C позволяют отнести полосу ИК поглощения с $\omega_{\max} = 8600 \text{ cm}^{-1}$ к полярону малого радиуса с энергией активации $E_a = 0.27 \text{ eV}$ [16].

2) На первом этапе рентгеноструктурного анализа кристаллов PSN по лауэграммам и рентгенограммам вращения был отобран кристалл, не содержащий признаков двойникования. В серии рентгенограмм качания, полученных при больших экспозициях, наблюдались слабые и размытые сверхструктурные отражения, соответствующие удвоению периодов перовскитовой ячейки. Съемка рентгенограмм производилась при качаниях кристалла вокруг направления [111] в перовскитовой установке. Кроме отмеченных, на рентгенограммах также были обнаружены сверхструктурные отражения, соответствующие более чем двукратной мультипликации периодов перовскитовой ячейки. Размытый характер сверхструктурных отражений и их крайне малая интенсивность свидетельствуют об ограниченности размеров областей упорядочения (либо атомов Sc и Nb, либо антипараллельных смещений атомов). Эти данные коррелируют с результатами [1]. Рентгенограммы, полученные в камере Гинье, также обнаруживают слабые сверхструктурные рефлексы, геометрически соответствующие восьмикратной мультипликации параметров перовскитовой ячейки PSN. Детали изучения сверхструктуры кристаллов PSN будут представлены в отдельной публикации.

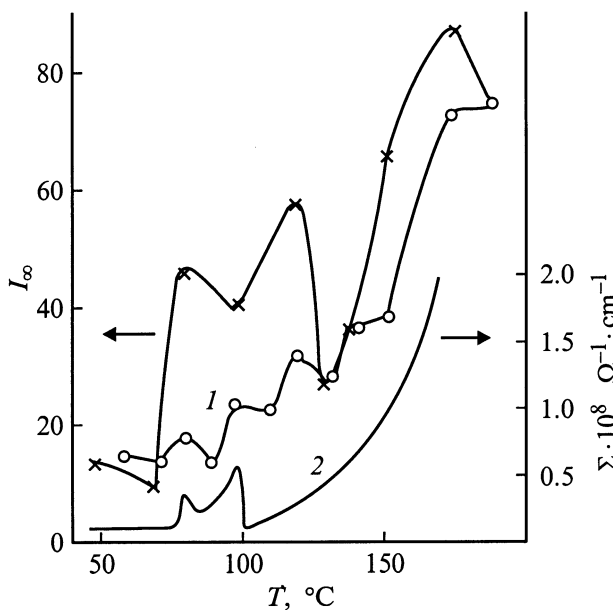


Рис. 3. Температурная зависимость интегральной интенсивности I_∞ полосы с $\omega_{\max} = 8600 \text{ cm}^{-1}$ (1) и проводимости Σ (2) монокристалла $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$.

Таблица 1. Координаты атомов кислорода в гексагональной установке элементарной ячейки PSN

АТОМ	x_{H}	y_{H}	z_{H}
O _I	$1/6 + \delta x_0$	$5/6 - \delta x_0$	$2/3 + \delta z_0$
O _{II}	$1/6 + \delta x_0$	$1/3 + 2\delta x_0$	$2/3 + \delta z_0$
O _{III}	$2/3 - 2\delta x_0$	$5/6 - \delta x_0$	$2/3 + \delta z_0$
O _{IV}	$1/2 + \delta x_0$	$1/2 - \delta x_0$	$0 + \delta z_0$
O _V	$1/2 + \delta x_0$	$0 + 2\delta x_0$	$0 + \delta z_0$
O _{VI}	$-2\delta x_0$	$1/2 - \delta x_0$	δz_0
O _{VII}	$5/6 + \delta x_0$	$1/6 - \delta x_0$	$1/3 + \delta z_0$
O _{VIII}	$5/6 + \delta x_0$	$2/3 + 2\delta x_0$	$1/3 + \delta z_0$
O _{IX}	$4/3 - 2\delta x_0$	$1/6 - \delta x_0$	$1/3 + \delta z_0$

Уточнение структуры кристалла PSN проведено в гексагональной установке перовскитовой структуры $A_{\text{H}} = 5.768(2)$ $C_{\text{H}} = 7.062(3)$ Å, что соответствует ромбоэдрической перовскитовой ячейке с параметрами $a_{\text{R}} = 4.079(2)$ Å, $\alpha_{\text{R}} = 89.88(3)^\circ$. В приближении полного беспорядка в размещении атомов Sc и Nb определение атомных параметров проведено методом нелокального поиска с минимизацией соответствующего функционала. В процессе уточнения получена структурная модель PSN со значением фактора недовосточности $R = 0.045$. Наиболее уменьшающими R -фактор оказались факторы Дебая–Валлера. Уточнение смещений атомов кислорода δx_0 по отражениям типа $hki0$ снизило R -фактор при $\delta x_{\text{H}} = 0.033$ до 0.012. В результате уточнения атомной структуры PSN кристалла найдено, что при комнатной температуре атомы Sc/Nb смещены из центра перовскитовой ячейки по [111] на $\delta z_{\text{H}}(\text{Sc/Nb}) = 0.017(2)$ (0.12 Å) при $B_{\text{iso}}(\text{Sc/Nb}) = 2.3(2)$ Å². Атомы кислорода смещены по [111] на $\delta z_{\text{H}}(0) = 0.035(2)$ и в перпендикулярных направлениях типа [110] — на $|\delta y_{\text{H}}(0)| = 0.017(2)$ и имеют $B_{\text{iso}}(\text{Sc/Nb}) = 2.6(1)$ Å². Отметим, что смещения атомов Sc/Nb в [11,12] вдвое больше, а атомов кислорода в 1.5 раза превышают значения, определенные нами при комнатной температуре. Если "средние" атомы Sc/Nb в сегнетоэлектрической фазе при комнатной температуре в найденной структурной модели однозначно смещены по [111] в перовскитовой ячейке (по [001] в гексагональной установке) и определяют направление спонтанной поляризации, то атомы кислорода, кроме смещений по [111] ($\delta z_{\text{H}}(0)$), имеют дополнительные смещения по x_{H} и y_{H} (в гексагональной установке) следующего типа согласно пространственной группе $R3m$ (табл. 1).

В табл. 2 вместе с результатами изучения структуры монокристалла PSN приведены структурные параметры, определенные методом порошковой рентгеновской дифракции [18] при разных температурах.

Таблица 2. Структура PSN

Параметр	Ромбоэдрическая фаза, $R3m$				Кубическая фаза, $Pm3m$	
	293*	303	343	358	393	473
T, K	293*	303	343	358	393	473
$A_H, \text{Å}$	5.768(2)	5.7680(2)	5.7691(2)	5.7695(2)	5.7727(2)	5.7738(2)
$C_H, \text{Å}$	7.082(3)	7.0844(4)	7.0802(4)	7.0772(5)	7.0701(3)	7.0714(3)
$a_R, \text{Å}$	4.082(2)	4.0824(1)	4.0821(1)	4.0817(1)	4.0819(1)	4.0827(1)
$\alpha_R, \text{град}$	89.88(3)	89.89(3)	89.92(3)	89.94(3)	90.00	90.00
$\delta z_H(\text{Sc/Nb})$	0.017(2)	0.017(2)	0.013(2)	0.002(1)	0	0
$\delta z_H(\text{O})$	0.035(3)	0.032(3)	0.034(2)	0.037(2)	0	0
$\delta x_H(\text{O})$	0.017(2)	0.016(2)	0.017(2)	0.019(2)	0	0
$B(\text{Pb}), \text{Å}^2$	1.8(1)	0.79(10)	0.80(10)	2.01(13)	2.82(14)	3.07(16)
$B(\text{Sc/Nb}), \text{Å}^2$	2.3(1)	0.79(10)	0.80(10)	2.01(13)	2.82(14)	3.07(16)
$B(\text{O}), \text{Å}^2$	2.6(2)	0.79(10)	0.80(10)	2.01(13)	2.82(14)	3.07(16)
N — число рефлексов	170	19	19	19	9	9
n — число уточняемых параметров	6	4	4	4	1	1
R	0.045	0.059	0.058	0.055	0.057	0.064

* Результаты изучения монокристалла PSN.

3. Обсуждение результатов

Поскольку уточнение структуры PSN проводилось без использования структурных амплитуд сверхструктурных отражений ввиду их малости, эффекты соответствующего сверхструктурного упорядочения (либо атомов Sc и Nb, либо антипараллельных смещений) не рассматривались. Вместе с тем обращают на себя внимание малые смещения атомов кислорода в направлениях по x_H и u_H . Такие смещения, с одной стороны, можно интерпретировать как результат деформаций кислородных октаэдров относительно их размеров в идеальной кубической фазе с образованием в плоскостях плотнейшей кубической упаковки, перпендикулярных полярной оси 3-го порядка сегнетоэлектрической ромбоэдрической фазы кислородных треугольников двух типов: с укороченными и удлиненными расстояниями кислород–кислород. С другой стороны, наблюдаемые смещения атомов кислорода могут соответствовать поворотам кислородных октаэдров, связанных с модами типа R_{25} или M_3 [19]. Важно, что такие согласованные повороты октаэдров сопровождаются, во-первых, уменьшением параметра решетки и, во-вторых, появлением сверхструктуры за счет антипараллельных смещений атомов кислорода. С этой точки зрения уменьшение параметра перовскитовой ячейки с ростом температуры, постоянство значений δx_H атомов кислорода до точки фазового перехода и наблюдаемая как в рентгеновской, так и в электронной дифракции сверхструктура позволяют предполагать, что в PSN с увеличением температуры вплоть до температуры фазового перехода достаточно плавно происходит стабилизация фазы симметрии $R3c$ со сверхструктурной элементарной ячейкой. Подтверждением такой структурной модели фазовых состояний некоторых сегнетоэлектрических перовскитов (размытость температурной области фазового перехода, сильное влияние частоты измери-

тельного поля на температуру максимума диэлектрической проницаемости, нарушение классического закона Кюри–Вейсса в параэлектрических фазах и т.п.) достаточно логично связываются с особенностями фазового перехода, второго рода описанного выше типа.

В заключение отметим, что наблюдаемые атомные смещения по $z_H(\text{Sc/Nb})$ и O соответствуют спонтанной поляризации P_s . Смещения же атомов кислорода δx_H и δu_H не связаны с поляризацией, они антипараллельны и взаимно компенсируются в элементарной ячейке и поэтому не преобразовываются как компоненты вектора поляризации. Можно полагать, что в реальных кристаллах PSN физические свойства связаны с параметрами порядка разной природы. Соотношения двух механизмов фазовых переходов PSN — сегнетоэлектрического типа смещения с возникновением спонтанной поляризации при понижении температуры параэлектрической фазы и ротационных колебаний атомов кислорода (поворотов кислородных октаэдров вокруг направлений типа $[100]$ как недеформируемых структурных единиц) — определяют наблюдаемые особенности физических свойств реальных кристаллов PSN. С этой точки зрения объяснима высокая чувствительность свойств PSN к видам и количеству различных дефектов, которые определяются предисторией кристаллов, в том числе и условиями высокотемпературных отжигов.

Список литературы

- [1] C. Caranoni, P. Lampin, I. Siny, J.G. Zheng, O. Li, Z.C. Kang, C. Boulesteix. Phys. Stat. Sol. (a) **130**, 25 (1992).
- [2] K. Bormans, M. Dambekalne, E. Gerdes. Ferroelectrics **131**, 201, (1992).
- [3] M.F. Kupriyanov, A.V. Turik, S.M. Zaitsev, E.G. Fesenko. Phase Transitions **4**, 65 (1983).
- [4] M. Kupriyanov, V. Kogan. Ferroelectrics **124**, 213 (1991).

- [5] К.Г. Абдулвахидов, М.Ф. Куприянов. Кристаллография **41**, 6, 1066 (1996).
- [6] F. Chu, J.M. Reaney, N. Setter. *J. Appl. Phys.* **77** (4), 1671 (1995).
- [7] N. Takesue, Y. Fujii, M. Jchihara, H. Chen. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 18, 3709 (1999).
- [8] H.D. Rosenfeld, T. Egami. *Ferroelectrics* **158**, 351 (1994).
- [9] В.Е. Вугmeister, Н. Рабитц. *Ferroelectrics* **206–208**, 265 (1998).
- [10] F. Chu, J.M. Reaney, N. Setter. *J. Am. Ceram. Soc.* **78** (7), 1947 (1995).
- [11] C. Malibert, B. Dkhil, J.M. Kiat, D. Durand, J.F. Berar, A. Spasojevic-de Bire. *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 7485 (1997).
- [12] K.S. Knight, K.Z. Baba Kishi. *Ferroelectrics* **173**, 341 (1995).
- [13] Ф. Иона, Д. Ширане. Сегнетоэлектрические кристаллы. Мир, М. (1965). 555 с.
- [14] Т.П. Мясникова, С.Г. Гах, В.Н. Шалаев. Кристаллография **43**, 3, 502 (1998).
- [15] E.N. Myasnikov, R.I. Spinko, E.A. Shalaeva, T.P. Myasnikova. *Ferroelectrics* **214**, 177 (1998).
- [16] Э.В. Бурсиан. Нелинейный кристалл. Титанат бария. Наука, М. (1977). 295 с.
- [17] С.И. Пекар. Исследование по электронной теории кристаллов. ГИТТЛ, М.–Л. (1969). 256 с.
- [18] V. Kogan, M. Kupriyanov. *J. Appl. Cryst.* **25**, 16 (1992).
- [19] В.И. Зиненко. ФТТ **17**, 1064 (1975).