

# Фазовый переход в $\text{CdHfO}_3$

© Н.В. Шпилевая, М.Ф. Куприянов, Б.С. Кульбужев, Ю.В. Кабилов

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

E-mail: shpilevay@mail.ru

(Поступила в Редакцию 16 апреля 2004 г.)

С помощью структурных исследований фазового перехода  $\text{CdHfO}_3$  из орторомбической фазы (пространственная группа  $Pnma$ ) в ромбоэдрическую (пространственная группа  $R3m$ ) показано, что эти фазы содержат полярные структурные элементы (октаэдры и кубооктаэдры), и поэтому могут быть антисегнетоэлектрической и сегнетоэлектрической фазами соответственно.

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

## 1. Введение

Ранее при изучении монокристаллов и керамики  $\text{CdHfO}_3$  [1,2] обнаружен фазовый переход с максимумом диэлектрической проницаемости при  $T = 605^\circ\text{C}$ . В [1] данный переход интерпретирован как антисегнетоэлектрический в связи с тем, что фаза при комнатной температуре идентифицировалась как орторомбическая и характеризовалась сверхструктурной (по отношению к перовскитовой) ячейкой. В [3] для данной фазы  $\text{CdHfO}_3$  была определена элементарная орторомбическая ячейка с пространственной группой симметрии  $Pbnt$  и параметрами  $A_O = 5.5014(8)$ ,  $B_O = 5.6607(8)$  и  $C_O = 7.969(1)$  Å. Температурные исследования поликристаллического  $\text{CdHfO}_3$  [2] позволили установить следующую последовательность фаз с ростом температуры: орторомбическая I ( $0-605^\circ\text{C}$ ) → орторомбическая II ( $605-700^\circ\text{C}$ ) → ромбоэдрическая (выше  $700^\circ\text{C}$ ). Однако, в [3] орторомбическая фаза II не обнаружена. Высокотемпературная ромбоэдрическая фаза в [3] характеризовалась пространственной группой  $R\bar{3}c$ , параметры гексагональной ячейки  $A_H = 5.747(4)$  и  $C_H = 13.49(1)$  Å.

Ограниченность информации о структуре  $\text{CdHfO}_3$  и ее изменениях с температурой, а также необходимость выяснения того, является ли действительно  $\text{CdHfO}_3$  сегнетоэлектриком или антисегнетоэлектриком, определили задачи настоящей работы, которые состояли в уточнении структурных параметров  $\text{CdHfO}_3$  как при комнатной температуре, так и в окрестности фазовых измерений.

## 2. Эксперимент

Структура поликристаллического  $\text{CdHfO}_3$  изучалась методом рентгеновской дифракции на установке ДРОН-3М ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение) с использованием температурной камеры УВР-1200. Стабилизация температуры в образце достигалась с помощью терморегулятора ВРТ-2 с точностью  $\pm 0.5$  К. Съемка велась методом Брэгга–

Брентано в интервале углов  $20 < 2\theta < 100^\circ$  с шагом сканирования детектора  $0.08$  градусов и временем экспозиции в каждой точке  $1$  с с компьютерной записью информации. Дифракционные профили  $\text{CdHfO}_3$  сняты при разных температурах с разным шагом  $\Delta T$ : вдали от фазового перехода  $\Delta T$  составлял  $50$  К, вблизи фазового перехода —  $20$  К. Уточнение структуры  $\text{CdHfO}_3$  проводилось с использованием компьютерной программы PowderCell 2.3 [4]. При этом уточнялись параметры ячеек и атомные параметры (тепловые и позиционные) и рассматривались различные варианты возможных пространственных групп.

## 3. Результаты и обсуждение

Обработка экспериментальных данных позволила уточнить пространственную группу симметрии и определить атомные параметры во всем интервале температурных исследований.

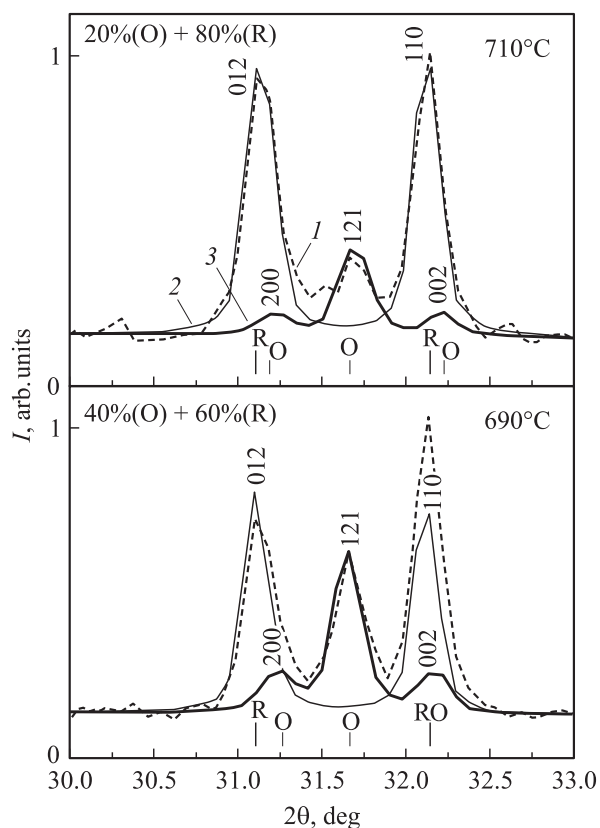
Установлено, что в интервале  $20 \leq T \leq 500^\circ\text{C}$   $\text{CdHfO}_3$  характеризуется, как и в [3], орторомбической симметрией с пространственной группой  $Pnma$ . Температурные исследования структурных изменений  $\text{CdHfO}_3$  показали, что в интервале  $550 \leq T \leq 730^\circ\text{C}$  орторомбическая (O) фаза сосуществует с ромбоэдрической (R) фазой, пространственная группа которой определена как  $R3m$ . На рис. 1 показаны фрагменты рентгенодифракционных профилей  $\text{CdHfO}_3$  при температурах  $690$  и  $710^\circ\text{C}$ , обработка которых позволила определить кроме структурных параметров O- и R-фаз и их концентрации. Выше  $730^\circ\text{C}$   $\text{CdHfO}_3$  имеет чисто ромбоэдрическую структуру.

В таблице приведены структурные параметры орторомбической фазы при  $20^\circ\text{C}$  и ромбоэдрической фазы при  $900^\circ\text{C}$ . Здесь  $A_O$ ,  $B_O$  и  $C_O$  — параметры орторомбической элементарной ячейки, которая является сверхструктурной (четырёхкратной) по отношению к моноклинной перовскитовой подъячейке с параметрами  $a_M = c_M$ ,  $b_M$  и  $\beta_M$ .  $A_H$  и  $C_H$  — параметры элементарной ячейки ромбоэдрической фазы в гексагональной

Структурные параметры и длины межатомных связей металл–кислород  $l_{(M-O)}$  орторомбической (O) и ромбоэдрической (R) фаз  $CdHfO_3$

CdHfO <sub>3</sub> (O) T = 20°C					CdHfO <sub>3</sub> (R) T = 900°C				
Пространственная группа $Pnma = D_{2h}^{16}$					Пространственная группа $R3m = C_{3v}^5$				
N = 51					N = 28				
P = 12					P = 8				
$A_O = 5.6559 \text{ \AA}$		$a_M = c_M = 3.9423 \text{ \AA}$			$A_H = 5.5838(5) \text{ \AA}$		$a_R = 4.0109 \text{ \AA}$		
$B_O = 7.9654 \text{ \AA}$		$b_M = 3.9827 \text{ \AA}$			$C_H = 7.1592 \text{ \AA}$		$\alpha_R = 91^\circ 47'$		
$C_O = 5.4934 \text{ \AA}$		$\beta_M = 91^\circ 47'$							
Атом	x	y	z	B, Å <sup>2</sup>	Атом	x	y	z	B, Å <sup>2</sup>
Cd	0.550	0.250	0.505	0.9(2)	Cd	0.000	0.000	0.010	2.1
Hf	0.500	0.000	0.000	0.9	Hf	0.000	0.000	0.510	2.1
OI	0.260	0.020	0.235	0.4	O	0.550	0.550	0.000	1
OII	0.530	0.250	0.030	0.4					
Атом		Длины связей			Атом		Длины связей		
M	O	$l_{(M-O)}, \text{ \AA}$			M	O	$l_{(M-O)}, \text{ \AA}$		
Cd	OI(1)	2.79(2)			Cd	O(1)	2.79		
Cd	OI(2)	2.54			Cd	O(2)	2.73		
Cd	OII(1)	2.77			Hf	O(1)	2.05		
Cd	OII(2)	2.53			Hf	O(2)	1.96		
Hf	OI(1)	1.88							
Hf	OI(2)	2.08							
Hf	OII	2.01							

Примечание. N — число рефлексов, P — число уточняемых параметров.



**Рис. 1.** Фрагменты дифракционных профилей  $CdHfO_3$ , содержащие разные концентрации O- и R-фаз. 1 — экспериментальный профиль, 2, 3 — расчетные профили для R- и для O-фазы соответственно.

установке,  $a_R$  и  $\alpha_R$  — параметры ромбоэдрической перовскитовой подъячейки. Координаты атомов  $x$ ,  $y$ , и  $z$  даны в долях ячейки. В таблице приведены также длины связей металл–кислород  $l_{(M-O)}$ , рассчитанные по значениям структурных параметров. Орторомбическая фаза характеризуется разнообразием длин связей металл–кислород: атомы Cd имеют две коротких и две длинных связи с атомами O сорта II (OII), расположенными в том же слое (перпендикулярно ребру  $B_O$ ), а также четыре длинных и четыре коротких связи с атомами O сорта I (OI), находящимися в одном слое с атомами Hf. У атомов Hf есть две короткие и две длинные связи с атомами OI и две относительно длинные связи с атомами OII. В ромбоэдрической фазе атомы Cf имеют шесть удлиненных связей с атомами O, расположенными в том же слое плотнейшей кубической упаковки (перпендикулярно ребру  $C_H$ ) и шесть укороченных связей с атомами O из ближайших слоев упаковки. Атомы Hf лежат между слоями плотнейшей кубической упаковки и имеют три короткие и три длинные связи с атомами O из соседних слоев.

Обращает на себя внимание (таблица) особенность в соотношениях параметров фактора Дебая–Валлера ( $B$ ), состоящая в том, что  $B(Cd)$  приблизительно равен  $B(Hf)$  и заметно превышает  $B(O)$  как в орторомбической, так и в ромбоэдрической фазах. Такое соотношение тепловых параметров означает, что среднеквадратичные смещения атомов металлов существенно больше, чем у атомов кислорода. Эта особенность ранее отмечена для

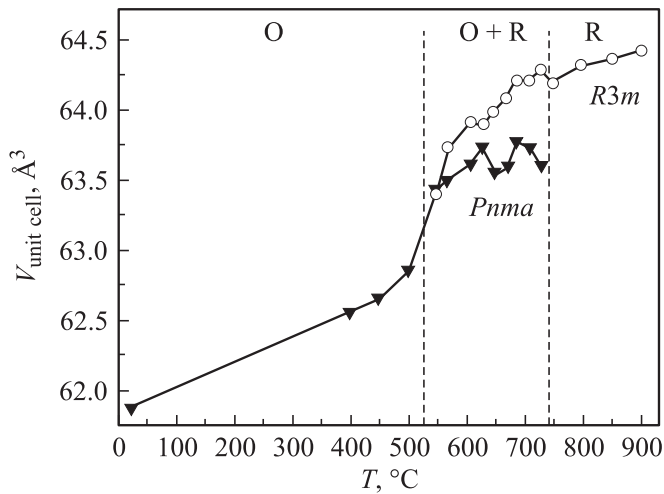


Рис. 2. Зависимости объемов элементарных подъячеек  $\text{CdHfO}_3$  от температуры.

многих Pb-содержащих перовскитов [5–8] и объяснялась наличием не только тепловых колебаний атомов, но и статистически неупорядоченных локальных смещений атомов.

По температурным зависимостям параметров перовскитовых подъячеек O- и R-фаз построены зависимости объемов подъячеек обеих фаз от температуры (рис. 2), что позволило определить коэффициенты объемного расширения  $\beta$ . Введем  $\beta_M$  и  $\beta_R$  — коэффициенты объемного расширения соответственно для моноклинной и ромбоэдрической подъячеек. Можно видеть, что в случае чистых орторомбической и ромбоэдрической фаз величина  $\beta$  значительно меньше, чем в интервале их сосуществования: коэффициент  $\beta_M$  в области  $20 \leq T \leq 525^\circ\text{C}$  приблизительно равен значению  $\beta_R$  на участке  $740 \leq T \leq 900^\circ\text{C}$  и составляет  $2.86 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$ , а  $\beta_M$  и  $\beta_R$  в области  $525 \leq T \leq 740^\circ\text{C}$  имеют значение около  $12.7 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$ . Следует отметить резкое уменьшение объема перовскитовой подъячейки при понижении температуры с появлением орторомбической фазы при  $730^\circ\text{C}$ , составляющее  $0.687 \text{Å}^3$  (что характерно для фазовых переходов в антисегнетоэлектрические фазы).

Построенные температурные зависимости длин связей металл–кислород обнаружили следующее. С ростом температуры в фазах O и R наибольшие изменения наблюдаются в длинах связей Cd–O. Так, в орторомбической фазе в области  $650 \leq T \leq 710^\circ\text{C}$  длинная связь Cd–OII резко укорачивается, короткая связь Cd–OI удлиняется, и эти связи становятся почти равными. Длинная связь Cd–OI также заметно укорачивается. В ромбоэдрической фазе при повышении температуры короткая связь Cd–O удлиняется, приближаясь по величине к длинной Cd–O. Длины связей Hf–O как в орторомбической, так и в ромбоэдрической фазах слабо меняются с температурой.

На рис. 3 приведены температурные зависимости параметров факторов Дебая–Валлера атомов для орторомбической и ромбоэдрической фаз. Можно видеть, что как в O-, так и в R-фазе параметры  $B(\text{Cd}, \text{Hf})$  заметно выше, чем  $B(\text{O})$ . Причем если в орторомбической фазе  $B(\text{Cd}, \text{Hf})$  и  $B(\text{O})$  монотонно увеличиваются с ростом температуры, то в случае ромбоэдрической фазы величина  $B(\text{O})$  не зависит от температуры. Наблюдаемый заметный минимум параметров  $B$  атомов Cd и Hf при  $T \approx 730\text{--}750^\circ\text{C}$  (рис. 3, b), по-видимому, отражает характер фазового перехода I рода из орторомбической фазы в ромбоэдрическую [9].

По данным таблицы, для обеих фаз рассчитаны расстояния  $d$  между атомами металлов и центрами тяжести атомов кислорода ближайшего окружения  $\text{O}_\Sigma$  (атомы Cd находятся в кубооктаэдрическом кислородном окружении, атомы Hf — в октаэдрическом окружении). В орторомбической фазе  $d_{(\text{Cd}-\text{O}_\Sigma)} = 0.21 \text{Å}$ ,  $d_{(\text{Hf}-\text{O}_\Sigma)} = 0$  ( $T = 20^\circ\text{C}$ ). Для ромбоэдрической фазы  $d_{(\text{Cd}-\text{O}_\Sigma)} = d_{(\text{Hf}-\text{O}_\Sigma)} = 0.072 \text{Å}$  ( $T = 900^\circ\text{C}$ ). Наличие в обеих фазах атомных групп, в которых центры тяжести атомов кислорода и металла не совмещены, позволяет

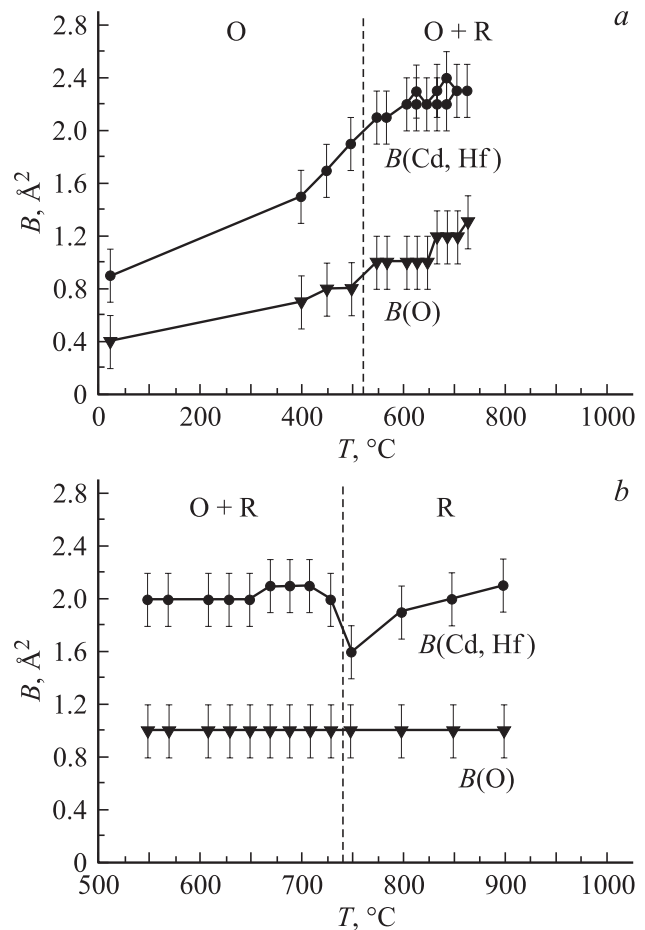
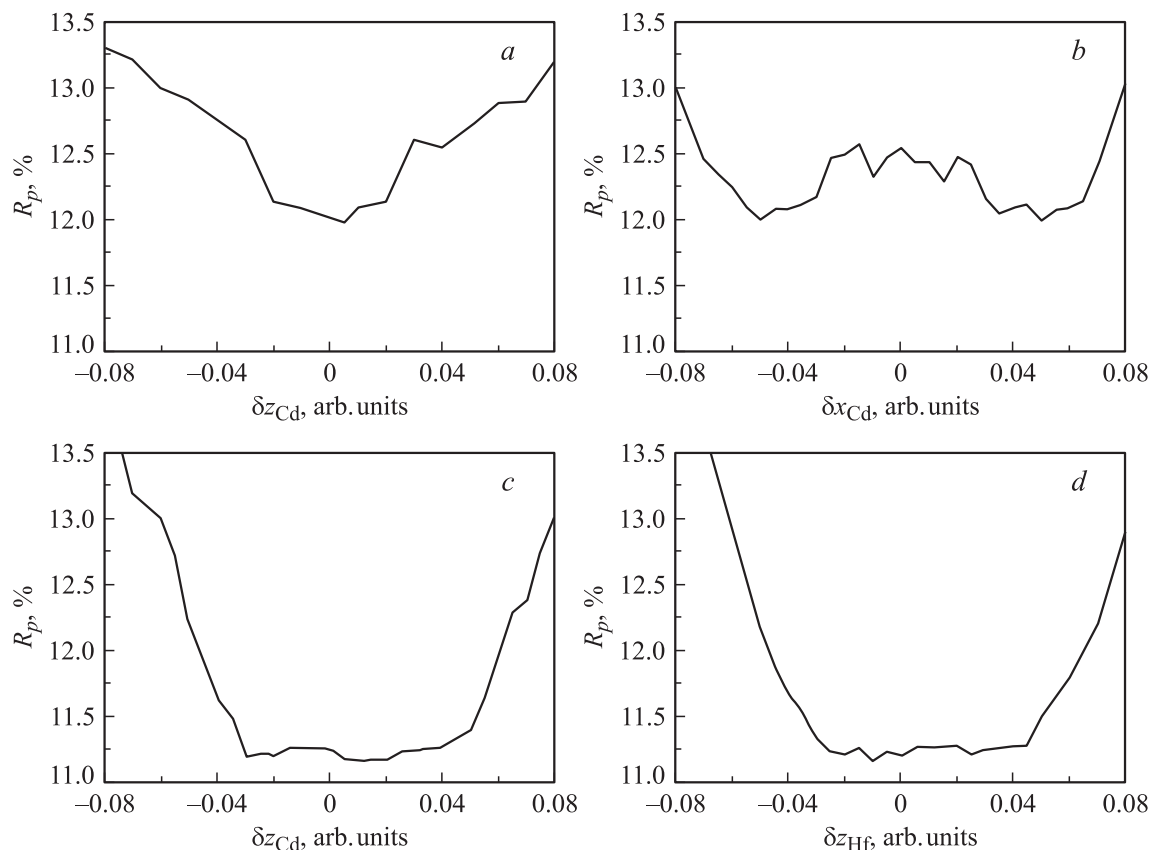


Рис. 3. Зависимости параметров фактора Дебая–Валлера атомов  $\text{CdHfO}_3$  от температуры в орторомбической (a) и ромбоэдрической (b) фазах.



**Рис. 4.** Зависимости профильного фактора недостоверности  $R_p$  от величин смещений атомов  $\text{CdHfO}_3$  в орторомбической (*a, b*) и ромбоэдрической (*c, d*) фазах.

предположить в них антисегнетоэлектрическое и сегнетоэлектрическое состояния.

Для обоснования достоверности определения структуры  $\text{CdHfO}_3$  в орторомбической и ромбоэдрической фазах проведен анализ чувствительности профильного  $R$ -фактора ( $R_p$ ) к координатным параметрам атомов (рис. 4). Можно видеть, что в  $O$ -фазе минимальная величина  $R_p$  достигается при  $\delta z_{\text{Cd}} = 0.005$  и  $\delta x_{\text{Cd}} = \pm 0.05$  (рис. 4, *a, b*). Таким образом, процедура уточнения структуры  $\text{CdHfO}_3$  в данной фазе приводит к наиболее вероятной структурной модели антипараллельных смещений атомов  $\text{Cd}$  вдоль оси  $x$ . В  $R$ -фазе  $R_p$  минимален при значениях  $\delta z_{\text{Cd}} = \delta z_{\text{Hf}} = 0.01$  (рис. 4, *c, d*).

Авторы выражают благодарность Р.И. Спинко за предоставленные образцы гафната кадмия.

## Список литературы

- [1] Л.И. Аверьянова, И.Н. Беляев, Ю.И. Гольцов, Л.А. Соловьев, Р.И. Спинко, О.И. Прокопало. ФТТ **10**, 11, 3416 (1968).
- [2] Р.И. Спинко, В.Н. Лебедев, Р.В. Колесова, Е.Г. Фесенко. Кирсталлография **18**, 4, 849 (1973).
- [3] P.D. Dernier, J.P. Remeika. Mat. Res. Bull. **10**, 187 (1975).
- [4] W. Kraus, G. Nolze. J. Appl. Cryst. **29**, 301 (1996).

- [5] P. Bonneau, H. Garnier, E. Husson, A. Morell. Mat. Res. Bull. **24**, 201 (1989).
- [6] V. Chernyshov, S. Zhukov, S. Vakhrushev, H. Shenk. Ferroelectric Lett. **23**, 1, 43 (1997).
- [7] A.R. Lebedinskaya, M.F. Kupriyanov. Phase Transitions **75**, 3, 289 (2002).
- [8] R. Kolesova, V. Kolesov, M. Kupriyanov, R. Skulski. Phase Transitions **68**, 621 (1999).
- [9] K. Itoh, K. Fujihara. Ferroelectrics **120**, 175 (1991).