

Сегнетоэлектрические фазовые переходы в $\text{Sr}_9\text{Tm}(\text{VO}_4)_7$ при замещении стронция на кальций и свинец

© О.В. Барышникова, Д.В. Дейнеко, М.А. Потаенко, Ю.Ю. Дихтяр, С.Ю. Стефанович, В.А. Морозов, Б.И. Лазорняк

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

E-mail: barov@tech.chem.msu.ru

Поступила в Редакцию 30 декабря 2019 г.

В окончательной редакции 30 декабря 2019 г.

Принята к публикации 10 января 2020 г.

Путем твердофазного синтеза при температуре 1373 К в системах $\text{Sr}_{9-x}\text{Me}_x\text{Tm}(\text{VO}_4)_7$ получены твердые растворы с $\text{Me} = \text{Ca}$ ($0 \leq x \leq 2$) и $\text{Me} = \text{Pb}$ ($0 \leq x \leq 1$). Однофазные образцы при комнатной температуре изоструктурны сегнетоэлектрику $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ (пространственная группа (пр. гр.) $R3c$, $Z = 6$). Вещества охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА), генерации второй оптической гармоники (ГВГ) и диэлектрической спектроскопии. Интенсивность изменения сигнала ГВГ в зависимости от катиона заместителя и его концентрации изменяется в диапазоне 30–50 ед. относительно кварцевого эталона. Обратимый сегнетоэлектрический фазовый переход обнаружен в области температур 850–960 К. Переход сопровождается острым максимумом на кривой зависимости диэлектрической проницаемости от температуры. Отсутствие сигнала ГВГ выше температуры перехода указывает на центросимметричность параэлектрической фазы.

Ключевые слова: сегнетоэлектрические фазовые переходы, ванадаты, витлокит, диэлектрическая спектроскопия, оптическая нелинейность.

DOI: 10.21883/FTT.2020.05.49242.06M

1. Введение

Родоначальником обширного семейства сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков со структурой минерала витлокита выступил открытый в 1977 г. ванадат кальция с температурой Кюри $T_c = 1383$ К [1]. К настоящему времени показано, что более 50 фосфатов и ванадатов этого структурного типа с частичным замещением кальция на одно-, двух и трехвалентные катионы имеют фазовые переходы в интервале температур 850–1550 К. Значительное число работ посвящено исследованию перспективных люминесцентных свойств этих соединений, содержащих излучающие ионы РЗЭ и некоторые другие [2]. Детальное исследование сегнетоэлектрических характеристик при высокой температуре в этом семействе осложняется большой электропроводностью по ионам Ca^{2+} . Это явление удается ограничить лишь в случае значительного замещения ионов Ca^{2+} на существенно более крупные ионы Sr^{2+} или Pb^{2+} [3,4]. В настоящей работе изучено влияние замещения катионов кальция и свинца в ванадате $\text{Sr}_9\text{Tm}(\text{VO}_4)_7$, имеющего, по предварительным данным, сегнетоэлектрическое фазовое превращение вблизи температуры 950 К [3].

2. Экспериментальная часть

Образцы $\text{Sr}_{9-x}\text{Pb}_x\text{Tm}(\text{VO}_4)_7$ с $0 \leq x \leq 2$ и $\text{Sr}_{9-x}\text{Ca}_x\text{Tm}(\text{VO}_4)_7$ с $0 \leq x \leq 3$ синтезировали на воздухе путем нагревания стехиометрических количеств

SrCO_3 (99.8%), Tm_2O_3 (99.8%), PbO (99.99%), CaCO_3 (99.8%) и V_2O_5 (99.8%). Сначала стехиометрическую смесь нагревали до 623 К в течение 20 h и выдерживали при этой температуре в течение 40 h. Полученный порошок снова гомогенизировали и затем нагревали до температуры 973 К в течение 10 h на воздухе и выдерживали при этой температуре в течение 40 h. Окончательный синтез проводили при 1273 К в течение 150 h с промежуточной гомогенизацией и медленным охлаждением в печи от 1273 К до комнатной температуры каждые 50 h.

Структурную идентификацию образцов проводили методом порошкового рентгенофазового анализа (РФА). Данные получены на порошковом дифрактометре ThermoARLX'TRA ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1.5418$ Å, геометрия Брэгга–Брентано, CCD-детектор с пельтье-охлаждением) при комнатной температуре в диапазоне $5\text{--}65^\circ 2\theta$ с шагом 0.02° . Фазовый анализ проводился с использованием программы CrystallographicaSearch-March (версия 2.0.3.1) и базы данных JCPDSPDF-2. Расчет параметров элементарной ячейки был проведен с использованием программного обеспечения JANA2006 [5].

Исследование генерации оптической второй гармоники (ГВГ) проводилось с помощью лазерной системы по схеме на отражение, как описано в [6].

Для измерения диэлектрических свойств использовались образцы в виде керамических таблеток с плоскими поверхностями площадью от 20 до 60 mm^2 и высотой 4–5 mm. Таблетки были получены прессованием при

1 Кбар и спеканием при 1273 К в течение 3 h. Pt-электроды помещали на плоские поверхности таблеток и затем обжигали при 1223 К (1 h). Электропроводность (σ), диэлектрическая проницаемость (ϵ) и тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta(T)$) рассчитывались исходя из комплексного импеданса Z^* . Диэлектрические исследования проводились двухконтактным методом на импеданс-анализаторе NovocontrolAlpha-ANT с интерфейсом ZG4 в измерительной ячейке ProboStat в диапазоне частот 1 Hz–3 MHz при цикле ступенчатого нагрева-охлаждения со средней скоростью 0.7 K/min в диапазоне от 600 до 1123 К.

Спектры фотолюминесценции сняты с помощью спектрофлуориметра Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer (Agilent Technologies).

3. Результаты и их обсуждение

В системах $\text{Sr}_{9-x}\text{Ca}_x\text{Tm}(\text{VO}_4)_7$ ($0 \leq x \leq 3$) и $\text{Sr}_{9-x}\text{Pb}_x\text{Tm}(\text{VO}_4)_7$ ($0 \leq x \leq 2$) выявлены области составов, содержащих только изоструктурную $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ фазу. В частности, показанные на рис. 1 рентгенограммы $\text{Sr}_{9-x}\text{Pb}_x\text{Tm}(\text{VO}_4)_7$ ($x = 0, 0.5, 1$) отвечают характерному набору рентгеновских максимумов для структуры витлокита и согласуются с пр.гр. R3c. Рефлексы соответствуют однофазным твердым растворам на основе ванадата $\text{Sr}_9\text{Tm}(\text{VO}_4)_7$, в которых часть катионов Sr^{2+} замещена на близкие по размеру катионы Pb^{2+} . Аналогичные данные получены для составов $\text{Sr}_{9-x}\text{Ca}_x\text{Tm}(\text{VO}_4)_7$ ($x \leq 2$). Параметры элементарных ячеек, рассчитанные с использованием разложения по методу Ле Бейля, даны в табл. 1 и 2. На рис. 2 показаны концентрационные зависимости величин параметров решетки от содержания Ca^{2+} и Pb^{2+} в образцах. На рис. 2 видно, что замена $\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$

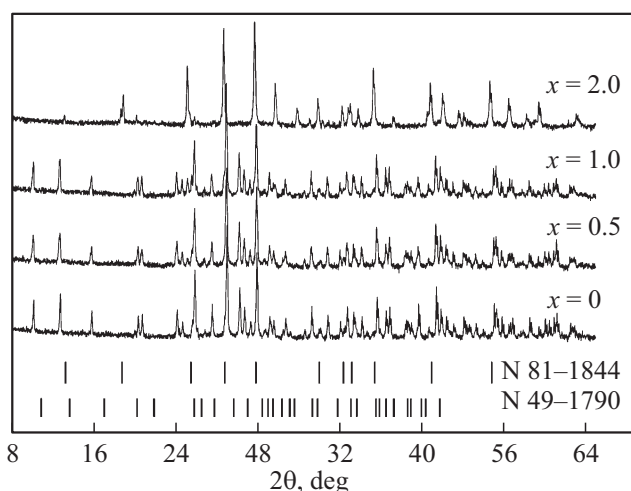


Рис. 1. Дифрактограммы образцов в системе $\text{Sr}_{9-x}\text{Pb}_x\text{Tm}(\text{VO}_4)_7$ (для сравнения приведены штрих-дифрактограммы для витлокитоподобного $\text{Ca}_9\text{Tm}(\text{VO}_4)_7$ [00-049-1790] и пальмиеритоподобного $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ [81-1844]).

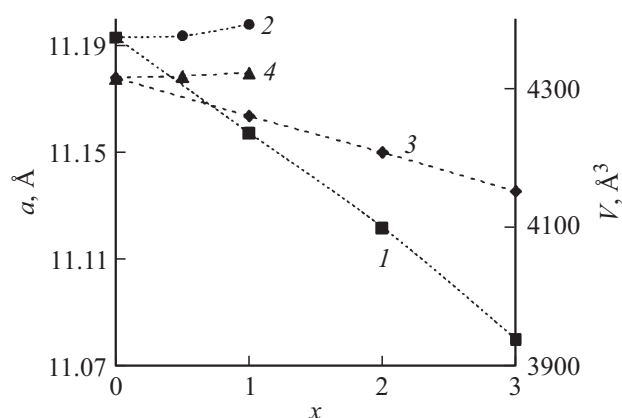


Рис. 2. Параметр элементарной ячейки a (Å) и объем V (Å³) в твердых растворах $\text{Sr}_{9-x}\text{Ca}_x\text{Tm}(\text{VO}_4)_7$ и $\text{Sr}_{9-x}\text{Pb}_x\text{Tm}(\text{VO}_4)_7$ (1, 3 и 2, 4 соответственно).

сопровождается уменьшением параметров a, c и объема V элементарной ячейки, а на свинец — незначительным их увеличением в соответствии с разностью ионных радиусов ($r_{\text{VIII}} = 1.26 \text{ \AA}$ для Sr^{2+} , $r_{\text{VIII}} = 1.12 \text{ \AA}$ для Ca^{2+} и $r_{\text{VIII}} = 1.29 \text{ \AA}$ для Pb^{2+}) [7].

Для всех однофазных образцов исследуемых твердых растворов проведены измерения нелинейно-оптической активности при комнатной температуре и определены температуры фазовых переходов методом измерения температурных зависимостей сигнала ГВГ и диэлектрической спектроскопии. На рис. 3 представлена зависимость величины сигнала генерации второй оптической гармоники от состава в системах $\text{Sr}_{9-x}\text{Ca}_x\text{Tm}(\text{VO}_4)_7$ и $\text{Sr}_{9-x}\text{Pb}_x\text{Tm}(\text{VO}_4)_7$. Значительный сигнал ГВГ при комнатной температуре указывает на нецентросимметричность кристаллического строения полученных твердых растворов, однако при повышении температуры до указанных на рис. 3 значений (кривые 3 и 4) эффект

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки для системы $\text{Sr}_{9-x}\text{Ca}_x\text{Tm}(\text{VO}_4)_7$ ($0 \leq x \leq 2$)

Состав	x	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$
$\text{Sr}_7\text{Ca}_2\text{Tm}(\text{VO}_4)_7$	2	11.1218(1)	39.277(2)	4207.4(4)
$\text{Sr}_8\text{CaTm}(\text{VO}_4)_7$	1	11.1573(9)	39.513(4)	4259.9(1)
$\text{Sr}_9\text{Tm}(\text{VO}_4)_7$	0	11.1931(3)	39.771(8)	4315.2(8)

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки для системы $\text{Sr}_{9-x}\text{Pb}_x\text{Tm}(\text{VO}_4)_7$ ($x = 0, 0.5, 1$)

Состав	x	a	c	V
$\text{Sr}_9\text{Tm}(\text{VO}_4)_7$	0	11.1931(3)	39.771(8)	4315.2(8)
$\text{Sr}_{8.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Tm}(\text{VO}_4)_7$	0.5	11.1937(6)	39.794(1)	4318.1(7)
$\text{Sr}_8\text{PbTm}(\text{VO}_4)_7$	1	11.1980(4)	39.805(1)	4322.6(7)

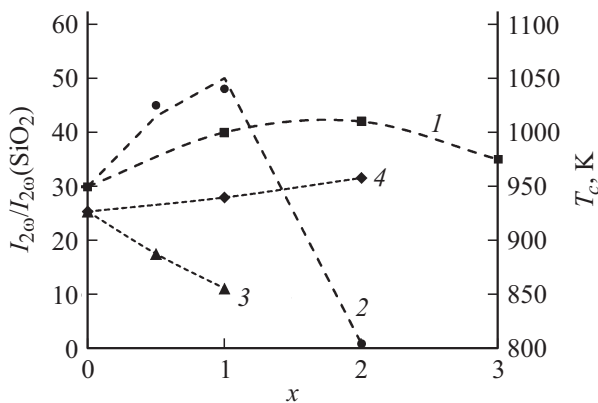


Рис. 3. Интенсивность сигнала ГВГ в относительных единицах кварцевого эталона в системах $Sr_{9-x}Ca_xTm(VO_4)_7$ (1), $Sr_{9-x}Pb_xTm(VO_4)_7$ (2) при комнатной температуре (ось слева). Температуры фазовых переходов (ось справа) от содержания катиона-заместителя в $Sr_{9-x}Pb_xTm(VO_4)_7$ (3) и $Sr_{9-x}Ca_xTm(VO_4)_7$ (4).

ГВГ резко исчезает или значительно снижается. Такой характер поведения значений сигнала ГВГ соответствует переходу вещества в centrosymmetric фазу. За пределами области однофазности ($x > 2$ для Ca^{2+} и $x > 1$ для Pb^{2+}) резкое исчезновение ГВГ при фазовом переходе становится размытым. Из данных рис. 3 следует, что в зависимости от вводимого двухвалентного катиона-заместителя температура фазового перехода (ФП) ванадата стронция-туллия закономерно изменяется от 950 К в сторону повышения при введении катиона Ca^{2+} и в сторону понижения, в случае Pb^{2+} . Если постепенное повышение температуры перехода в первой системе представляется естественным в свете данных о существовании сегнетоэлектрического ФП вблизи 1200 К у ванадатов кальция-РЗЭ, например, у соседствующего с Tm РЗЭ = Yb, $Ca_9Yb(VO_4)_7$ ($T_c = 1221$ К) [8]. При этом, совершенно не характерное для витлокитов снижение T_c при замещении $Sr^{2+} \rightarrow Pb^{2+}$ [9], здесь может быть сопоставлено только с влиянием свинца в витлокитоподобной кальциевой системе [4]. В последнем случае, однако, сегнетоэлектрический фазовый переход постепенно приближается к превращению второго рода, размывается и вырождается.

Сегнетоэлектрическая природа фазового превращения в однофазной области в системе $Sr_{9-x}Pb_xTm(VO_4)_7$ ярко подтверждается температурным поведением диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ и тангенса угла диэлектрических потерь $tg \delta(T)$, представленными на рис. 4 и 5. На рис. 4 отчетливо видны характерные аномалии диэлектрических характеристик, полученные для образца $Sr_{8.5}Pb_{0.5}Tm(VO_4)_7$ при частоте измерительного поля 1 МГц. Совпадение по температурному положению максимума на зависимости диэлектрической проницаемости, характерного $tg \delta(T)$ и исчезновения эффекта ГВГ подтверждает наличие сегнетоэлектрического фазового перехода.

Константа Кюри–Вейсса, имеющая для сегнетоэлектриков $Sr_9R(VO_4)_7$ ($R = Tm-Lu, In$) типичное значение $(2-3) \cdot 10^3$ К, в твердом растворе $Sr_{9-x}Pb_xTm(VO_4)_7$ закономерно возрастает до 10^4 К. Это указывает на структурный механизм фазового перехода „порядок–беспорядок“ при низкой концентрации ионов заместителей и возрастание вклада механизма смещения при повышении их концентрации.

Сохранение признаков превращения первого рода отчетливо наблюдается на рис. 5 в виде температурного гистерезиса диэлектрической проницаемости вблизи точки фазового перехода у предельного в твер-

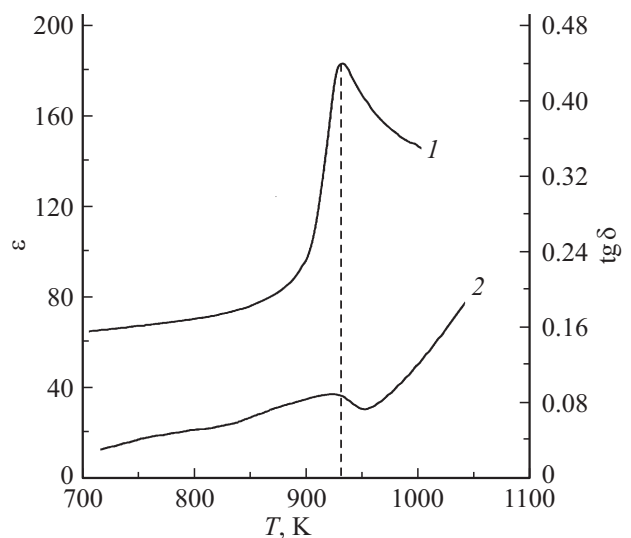


Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости (1) и тангенса угла диэлектрических потерь (2) от температуры для состава $Sr_{8.5}Pb_{0.5}Tm(VO_4)_7$ на частоте 1 МГц.

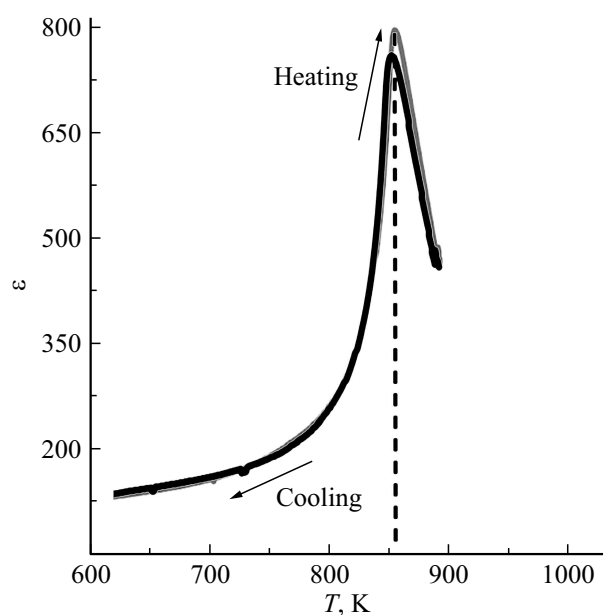


Рис. 5. Зависимость диэлектрической проницаемости (ϵ) от температуры для $Sr_8PbTm(VO_4)_7$ на частоте 10 кГц.

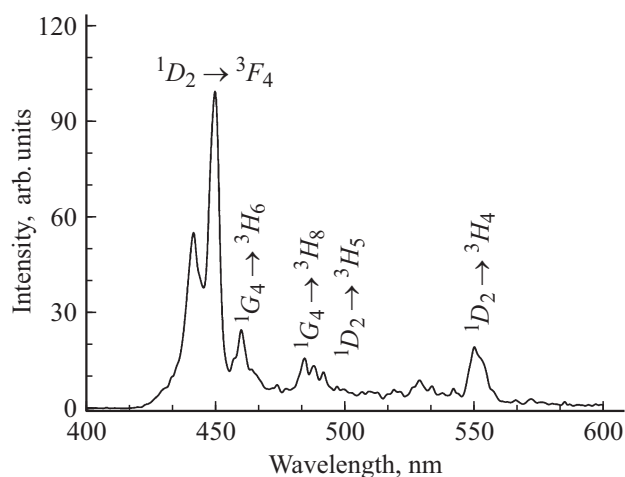


Рис. 6. Спектр фотолуминесценции $\text{Sr}_9\text{Tm}(\text{VO}_4)_7$ с указанием переходов между электронными состояниями ионов Tm^{3+} .

дом растворе состава $\text{Sr}_8\text{PbTm}(\text{VO}_4)_7$. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости в цикле нагрев–охлаждение для $\text{Sr}_8\text{PbTm}(\text{VO}_4)_7$ в области T_c различаются на 3–5 К, как и у исходного соединения $\text{Sr}_9\text{Tm}(\text{VO}_4)_7$ [2] не содержащего Pb^{2+} . Важно также отметить, что на сегнетоэлектрический ФП в твердых растворах на основе $\text{Sr}_9\text{Tm}(\text{VO}_4)_7$ не оказывает искажающего влияния ионная подвижность в подрешетке двухвалентных катионов в структурном типе витлокита. В особенности, это относится к твердому раствору $\text{Sr}_{9-x}\text{Pb}_x\text{Tm}(\text{VO}_4)_7$, где значительный размер ионов Sr^{2+} и Pb^{2+} блокирует ионный транспорт. Оценка ионной проводимости по величине диэлектрического импеданса, а также, исходя из приведенного на рис. 4 значения $\text{tg } \delta \sim 0.1$ в области 900–1000 К, дает значение электропроводности $\sim 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ что на 2–3 порядка ниже чем, у близких по составу аналогичных ванадатов кальция [3]. Полученный результат позволяет отнести изученные твердые растворы к числу традиционных диэлектриков, полярные свойства которых, наряду с их яркими люминесцентными свойствами, могут быть использованы в технике.

Исследования люминесцентных свойств ванадатов $\text{Sr}_{9-x}\text{Ca}_x\text{Tm}(\text{VO}_4)_7$ показало наличие переходов катиона тулия $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ ($\sim 449 \text{ nm}$), $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ ($\sim 460 \text{ nm}$), $^1G_4 \rightarrow ^3H_8$ ($\sim 483 \text{ nm}$), $^1D_2 \rightarrow ^3H_5$ ($\sim 492 \text{ nm}$), $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ ($\sim 550 \text{ nm}$) (рис. 6). Замещения стронция как на свинец, так и на кальций, практически не оказывают влияния на спектроскопические свойства и на интегральную интенсивность люминесценции, в целом.

4. Выводы

В работе установлено образование твердых растворов с сегнетоэлектрическими свойствами в новых системах $\text{Sr}_{9-x}\text{Me}_x\text{Tm}(\text{VO}_4)_7$ с $\text{Me} = \text{Ca}$ ($0 \leq x \leq 2$) и

$\text{Me} = \text{Pb}$ ($0 \leq x \leq 1$). Температуры сегнетоэлектрических ФП возрастают в интервале температур 950–970 К при замещении стронция на кальций и снижаются до 850 К при замещении $\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$. Низкое значение константы Кюри–Вейсса указывает на структурный механизм фазового перехода „порядок–беспорядок“ при низкой концентрации ионов заместителей и возрастание вклада механизма смещения при повышении их концентрации. Полученные твердые растворы на основе ванадатов стронция отличаются пониженной проводимостью по крупным двухвалентным катионам, что способствует сохранению отчетливого сегнетоэлектрического максимума даже при повышенном содержании катионов-заместителей стронция. Замещения стронция как на свинец, так и на кальций, слабо влияют на спектроскопические свойства.

Финансирование работы

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-03-00720). Спектроскопические исследования проведены при поддержке гранта РФФИ 19-77-10013.

Список литературы

- [1] A.M. Glass, S.C. Abrahams, A.A. Ballman, G. Loiacono. *Ferroelectrics* **17**, 579 (1977).
- [2] A.A. Belik, M. Takano, M.V. Boguslavsky, S.Yu. Stefanovich, B.I. Lazoryak. *Chem. Mater.* **17**, 122 (2005).
- [3] A.A. Belik, M. Azuma, M. Takano. *Solid State Ionics.* **172**, 533 (2004).
- [4] S.Yu. Stefanovich, D.A. Petrova, V.A. Morozov, D.V. Deyneko, E.A. Fortalnova, A.A. Belov, O.V. Barishnikova, A.A. Belik, B.I. Lazoryak. *J. Alloys Compd.* **735**, 1826 (2018).
- [5] V. Petříček, M. Dusek, L. Palatinus. *Z. Kristallogr.* **229**, 345 (2014).
- [6] D.V. Deyneko, I.V. Nikiforov, B.I. Lazoryak, D.A. Spassky, I.I. Leonidov, S.Yu. Stefanovich, D.A. Petrova, S.M. Aksenov, P.C. Burns. *J. Alloys Compd.* **776**, 897 (2019).
- [7] R. Shannon. *Acta Crystallogr. A* **32**, 751 (1976).
- [8] B.I. Lazoryak, S.M. Aksenov, S.Yu. Stefanovich, N.G. Dorbakov, D.A. Belov, O.V. Baryshnikova, V.A. Morozov, M.S. Manylov, Z. Lin. *J. Mater. Chem. C* **5**, 2301 (2017).
- [9] Ю.Н. Веневцев, Е.Д. Политова, С.А. Иванов. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. *Химия*, М. (1985). 256 с.

Редактор К.В. Емцев