

02,11

## Фазовые превращения в ниобате бария-стронция SBN-50 в интервале температур от 80 до 700 К по данным спектроскопии КРС

© Я.Ю. Матяш, А.С. Анохин, А.В. Павленко

Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН,  
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: matyash.ya.yu@gmail.com

Поступила в Редакцию 8 июня 2022 г.

В окончательной редакции 8 июня 2022 г.

Принята к публикации 12 июня 2022 г.

С использованием методов спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) в интервале температур 80–700 К с шагом 10 К проведены исследования динамики решетки керамики  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN-50). При анализе спектров КРС в диапазоне  $\nu = 50\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  выявлены особенности в поведении на температурной зависимости частот оптических мод, связанных со смещением атомов Ba, Sr и Nb из своих средних позиций в кристаллической решетке, что связано с макроскопическим фазовым переходом из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу в окрестности 390 К. Показано, что аномалии при  $T \sim 565\text{ K}$  на температурных зависимостях частоты и полуширины линии, соответствующей колебаниям октаэдра  $\text{NbO}_6$ , могут быть обусловлены присутствием в параэлектрической фазе в SBN-50 полярных нанодоменов. При охлаждении образца до температуры 80 К в спектрах КРС фиксировалось поведение, свидетельствующее о протекании в окрестности 190 К структурного фазового перехода в сегнетоэлектрическую фазу. Обсуждаются причины выявленных закономерностей.

**Ключевые слова:** сегнетоэлектрик, комбинационное рассеяние света, SBN, тетрагональная вольфрамовая бронза.

DOI: 10.21883/FTT.2022.11.53314.402

### 1. Введение

Твердые растворы (ТР) ниобата бария-стронция  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN) относятся к группе сегнетоэлектриков (СЭ)-релаксоров со структурой незаполненной тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТВБ) [1] в концентрационном интервале  $x = 0.25\text{--}0.75$ . Общая структурная формула —  $(\text{A}_1, \text{A}_2)_6\text{C}_4(\text{B}_1\text{B}_2)_8\text{O}_{30}$ . Структура ТВБ представляет собой каркас связанных октаэдров  $\text{NbO}_6$ , образующих вдоль оси с три типа отличающихся по симметрии каналов: участок A1 (внутри квадратных каналов) занят атомами Sr, участок A2 (внутри пятиугольных) Sr и Ba, а участок C (внутри треугольных каналов) пуст. Частичное заполнение каналов в реальной структуре SBN приводит к беспорядку, который является источником многих необычных свойств [2]. Некоторые ТР SBN обладают высокими электрооптическими коэффициентами, фоторефракционным эффектом [3], а также значительными пьезоэлектрическими и пьезоэлектрическими свойствами [4–6], что делает их перспективными для использования в современной функциональной микроэлектронике и оптоэлектронных устройствах [7]. Несмотря на интенсивные исследования ниобатов бария-стронция в течение более 50 лет, на данный момент остаются нерешенными вопросы, касающиеся понимания природы проявления релаксорных свойств, механизмов возникновения спонтанной поляризации и фазовых превращений в них.

На динамику решетки при СЭ фазовом переходе (ФП) в SBN влияют многие факторы, одним из которых по данным спектроскопии КРС [8] является отношение Ba/Sr. В работе [9] анализ температурного поведения отдельных линий (около  $630\text{ cm}^{-1}$ ) в спектрах КР показал практически линейное уменьшение температуры Кюри ( $T_c$ ) с увеличением содержания Sr, что коррелировало с данными диэлектрической спектроскопии [10]. В кристаллах SBN-50 и SBN-75 при комнатной температуре были идентифицированы моды  $\text{A}_1(\text{TO})$ ,  $\text{E}(\text{TO})$ ,  $\text{E}(\text{LO})$ ,  $\text{B}_1$ ,  $\text{B}_2$ , а также продольные (QL) и поперечные (QT) [11]. Для кристалла SBN-50 были обнаружены монотонные изменения частот мод в зависимости от температуры [12], аналогичное поведение низкочастотных мод вблизи СЭ ФП наблюдалось и в SBN-61 [13]. ФП в монокристаллах SBN-61 и SBN-75, а также возможные причины различия в количестве теоретически предсказанных и экспериментально полученных мод описывались в [14]. На сегодняшний день многими научными коллективами выполнен ряд работ, посвященных исследованию структуры, динамики решетки SBN-х в различном исполнении, определению механизма(-ов) ФП в таких материалах. Однако чаще всего эти исследования разрознены и проведены в ограниченном диапазоне температур, что не позволяет увидеть целостную картину эволюции динамики решетки ниобата бария-стронция и экспериментально установить последовательность фазовых превращений в них, что и стало целью представленной работы.

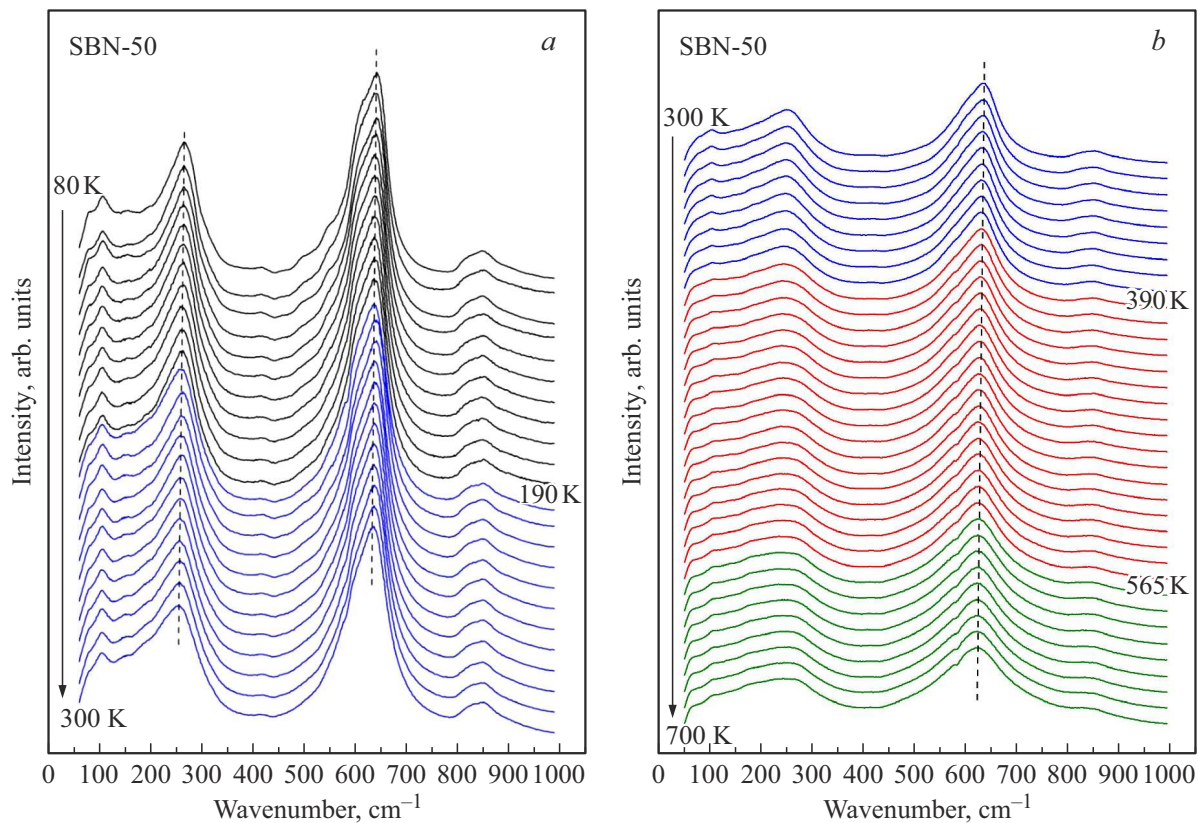


Рис. 1. Температурные зависимости спектров КРС керамики SBN-50, полученные при охлаждении (а) и нагревании (b).

## 2. Методы получения и исследования объектов

Керамика SBN-50 была изготовлена из карбонатов  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  и оксида  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  методом твердофазных реакций с последующим спеканием по обычной керамической технологии в отделе интеллектуальных материалов и нанотехнологий НИИ физики Южного федерального университета (Ростов-на-Дону). Керамике была свойственна тетрагональная симметрия с параметрами элементарной ячейки  $a = 1.2355 \text{ nm}$  и  $c = 0.3896 \text{ nm}$  [6].

Для получения спектров КРС использовалось поляризованное излучение аргонового лазера ( $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ ) и микро-КРС спектрометр Renishaw inVia Reflex с edge-фильтром, позволяющим записывать спектры начиная с  $50 \text{ cm}^{-1}$ . Спектры регистрировались по схеме обратного рассеяния с помощью оптического микроскопа Leica, диаметр лазерного пучка на образце составлял  $1\text{--}2 \mu\text{m}$ . Для проведения температурных измерений использовались криостат/печь Linkam THMS600 (термостабильность  $\sim 0.01^\circ\text{K}$ ). Спектры были получены в режиме охлаждения от 300 до 80 K и в режиме нагрева от 300 до 700 K. Шаг изменения температуры составлял 10 градусов, выдержка при каждой температуре — 5 минут.

## 3. Экспериментальные результаты и обсуждения

Макроскопический ФП из СЭ-состояния в ПЭ сопровождается структурным переходом из тетрагональной фазы с пространственной группой  $P4bm$  в группу  $P4b2$ . Для пространственной группы  $P4bm$  существует 138 возможных колебательных мод, их можно представить в соответствии со следующими неприводимыми представлениями:  $\Gamma_{\text{vib}} = 19A_1(\text{R, IR}) + 15A_2 + 14B_1(\text{R}) + 18B_2(\text{R}) + 36E(\text{R, IR})$ , где R и IR обозначают оптические фоновые моды, активные в КР и ИК-областях, соответственно. Три из этих мод являются акустическими, а все моды  $A_2$  неактивны ни в КРС, ни в ИК-спектрах. Таким образом, существует 120 активных комбинационных мод, однако число экспериментально наблюдаемых линий значительно меньше по сравнению с теоретическими предсказаниями [14], что, по мнению большинства авторов [2], обусловлено катионной неупорядоченностью в структуре ТВБ. Это, в свою очередь, приводит к нарушениям правил отбора по волновому вектору в центре зоны Бриллюэна [13]. Также возможно вырождение некоторых оптических фоновых мод в одну полосу, что способствует дополнительному уширению линий в спектрах КРС.

На рис. 1 представлены температурные спектры КРС, записанные в диапазоне 80–700 K.

Параметры отдельных фононов (положение пика, полуширина, площадь) определялись в результате аппроксимации экспериментального спектра набором аддитивных невзаимодействующих гармонических осцилляторов. Интенсивности всех полученных спектров были скорректированы на температурный фактор Бозе–Эйнштейна  $n(\nu, T) = (\exp(h\nu/kT) - 1)^{-1}$ . Аппроксимированный спектр КРС керамики SBN-50 при 300 К представлен на рис. 2.

Следует обратить внимание на линии, которые вносят наибольший вклад в интенсивность спектра керамики (101, 256, 600, 636 и 856  $\text{cm}^{-1}$ ). Линия на 101  $\text{cm}^{-1}$  соответствует колебаниям катионов Ba и Sr в пятиугольных и четырехугольных каналах, мода на 256 и 856  $\text{cm}^{-1}$  — деформационным колебаниям O–Nb–O. Полоса  $\sim 630 \text{ cm}^{-1}$  является комбинацией двух оптических фононов (600 и 636  $\text{cm}^{-1}$ ) и соответствует валентным колебаниям октаэдра  $\text{NbO}_6$ . Однако более подробная идентификация колебаний затруднена, так как все внутренние моды октаэдров  $\text{NbO}_6$  расположены слишком близко, чтобы их можно было увидеть в спектрах КРС даже при низких температурах. Как уже отмечалось выше, сильный беспорядок в структуре керамики SBN-50 приводит к уширению линий, что в свою очередь также ограничивает количество наблюдаемых особенностей в спектрах КРС. Температурная зависимость частот оптических мод (рис. 3) демонстрирует несколько явных особенностей. Во-первых, для интенсивной линии около 636  $\text{cm}^{-1}$  меняется форма температурной зависимости частоты в спектрах КРС при достижении  $\sim 565 \text{ K}$ . Во-вторых, частоты линий в диапазоне 70–300  $\text{cm}^{-1}$  резко понижаются при нагреве образца выше 380 К. Еще одна особенность видна при температуре  $\sim 190 \text{ K}$ : полоса на 505  $\text{cm}^{-1}$  расщепляется на две линии (507 и 545  $\text{cm}^{-1}$ ) при дальнейшем охлаждении SBN-50; частота линии на 563  $\text{cm}^{-1}$  увеличивается, в то время как для линии на 702  $\text{cm}^{-1}$  наблюдается обратная зависимость — уменьшение частоты. Ниже приводится детальное рассмотрение каждой из особенностей. В структуре SBN кристаллографические позиции B1 и B2, занятые атомами Nb, обозначают разную симметрию. Соответственно, вклад в макроскопическую поляризацию от атомов Nb(1) и Nb(2) будет различен. Смещения атомов Me (Ba, Sr и Nb) из средних кислородных слоев в направлении, нормальном к тетрагональной оси  $z$ , приводят к сегнетоэлектрической поляризации [2,8]. Интерес представляет линия на 636  $\text{cm}^{-1}$ , фононы этой линии поляризованы вдоль оси  $z$ , в направлении которой, согласно [14], атомы в SBN (октаэдра  $\text{NbO}_6$ ) смещаются в процессе СЭ фазового перехода.

Однако в нашем случае уширение линии на 636  $\text{cm}^{-1}$  и изменение наклона температурной зависимости частоты и полуширины для нее меняется в ПЭ-фазе вблизи 565 К. Похожие аномалии выше температуры ФП наблюдались и в зависимостях деформаций [15], модулей упругостей и сигнала генерации второй оптической гармоники [16] для кристаллов SBN- $x$  ( $x = 0.33, 0.5, 0.61,$

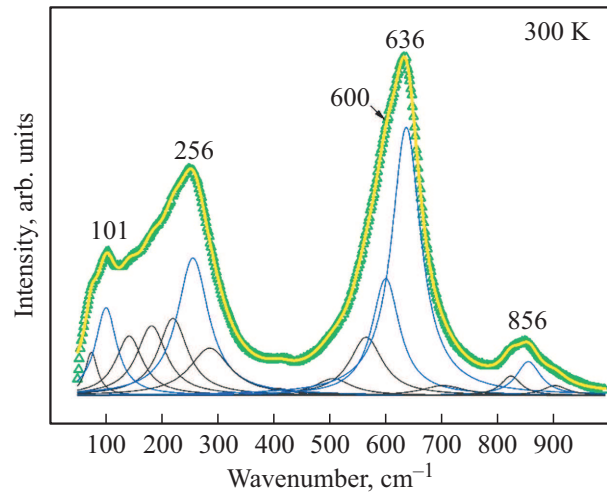


Рис. 2. Разложение спектра КРС керамики SBN-50 при 300 К.

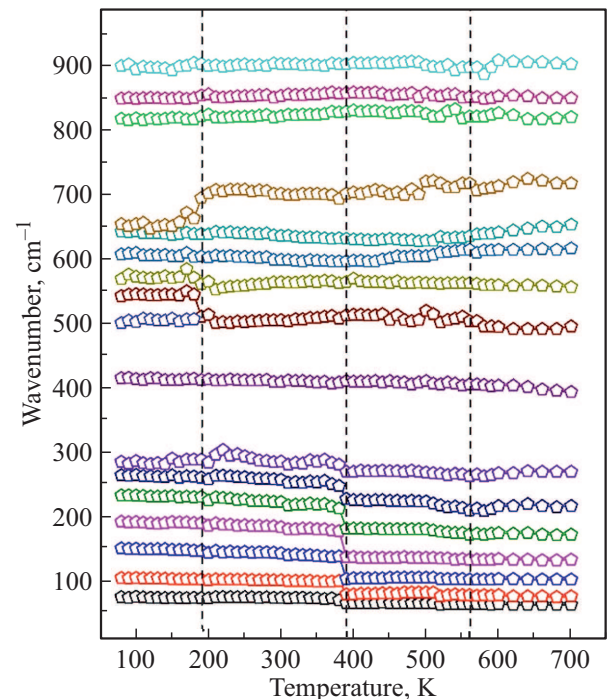
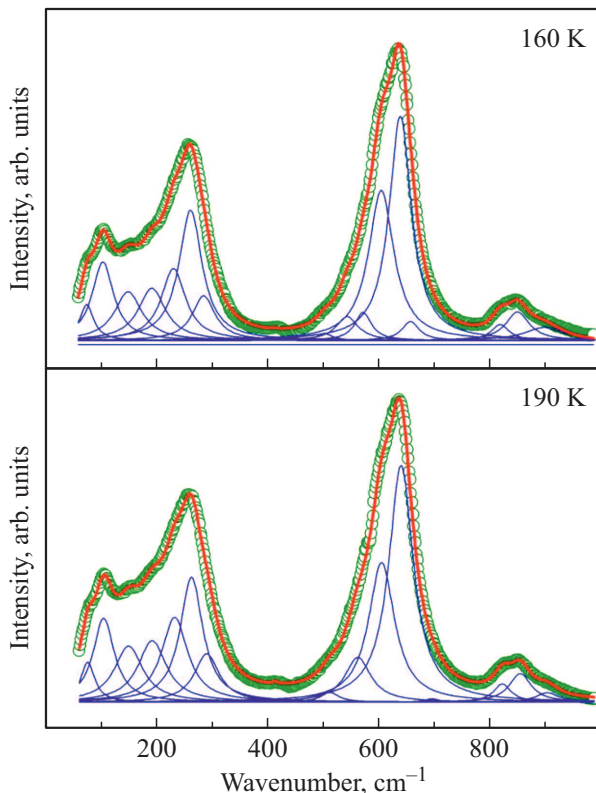


Рис. 3. Зависимости частот оптических мод керамики SBN-50 по температуре.

и 0.75). Фиксируемые разными методами, особенности могут быть связаны с образованием при температурах выше температуры ФП локальных полярных областей в керамике SBN-50.

Следует отметить, что на данный момент в литературе нет однозначного мнения касемо типа фазового перехода в SBN. Исследования методами диэлектрической, КР и ИК спектроскопий показывают, что в структурах SBN есть особенности, характерные как для ФП типа смещения, так и для типа порядок-беспорядок [8]. На температурной зависимости частот оптических мод по-





**Рис. 4.** Аппроксимированные спектры КРС керамики SBN-50 вблизи температур третьей аномалии.

казана особенность в поведении 7 линий в диапазоне  $70\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ . Часть рассматриваемых линий соответствует колебаниям катионов Sr и Ba в каналах [17], другие — деформационным колебаниям O—Nb—O (мода на  $256\text{ cm}^{-1}$ ). При повышении температуры больше  $380\text{ K}$ , наблюдаются уширение линий в спектрах КРС, а также резкий скачок частот всех этих линий в низкочастотную область, что указывает на ФП из тетрагональной фазы  $P4bm$  в  $P4b2$  при  $\sim 390\text{ K}$ .

Установленная в настоящей работе температура ФП подтверждается данными других методик, в частности, в работах [15,16,18] по кристаллам и керамикам SBN-50. При охлаждении керамики ниже  $200\text{ K}$  также наблюдаются некоторые аномалии в спектрах КРС (рис. 4) и температурной зависимости частот оптических мод.

При охлаждении образца до температуры  $190\text{ K}$  в спектрах КРС происходит расщепление моды на  $505\text{ cm}^{-1}$  на две:  $507$  и  $545\text{ cm}^{-1}$ , линии на  $563$  и  $702\text{ cm}^{-1}$  смещаются в сторону более высоких и более низких частот соответственно. Все эти особенности указывают на структурный ФП в сегнетоэлектрической фазе при этой температуре. К сожалению, наших данных недостаточно, чтобы предположить, какая фаза реализуется в процессе такого фазового превращения. Проведенные исследования температурно-частотных зависимостей относительной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в интервале

частот  $0.1\text{--}1\text{ MHz}$  также подтвердили аномальное поведение при этих температурах. Подобный ФП был обнаружен в работе [19] при  $198\text{ K}$ , где авторы связывают его с возникновением несоразмерной структуры в кристалле  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{NbO}_6$ , что вероятнее всего имеет место и в нашем случае.

#### 4. Заключение

Таким образом, в керамике SBN-50 в диапазоне  $300\text{--}700\text{ K}$  происходит ФП при  $390\text{ K}$ , связанный со смещением атомов Ba, Sr и Nb из своих средних позиций. Температурные зависимости частот и полуширин линий показывают две явные аномалии при  $\sim 565$  и  $\sim 190\text{ K}$ . В первом, высокотемпературном случае, можно предположить, что особенности в спектрах КРС связаны с присутствием в ПЭ-фазе полярных нанодоменов. Вторая же аномалия, вероятнее всего, указывает на существование низкотемпературного структурного перехода. Полученные результаты о фазовых превращениях в керамике SBN-50 целесообразно использовать при разработке материалов на основе ниобатов бария-стронция как в виде керамики, так монокристаллов и тонких пленок.

#### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках реализации государственного задания Южного научного центра РАН по проекту № 122020100294-9.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] Ю.С. Кузьминов. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. Наука, М. (1982). 400 с.
- [2] P.B. Jamieson, S.C. Abrahams, J.L. Bernstein. J. Chem. Phys. **48**, 5048 (1968).
- [3] M.D. Ewbank, R.R. Neurgaonkar, W.K. Cory, J. Feinberg. J. Appl. Phys. **62**, 2, 374 (1987).
- [4] A.M. Glass. J. Appl. Phys. **40**, 4699 (1969).
- [5] J. Dec, W. Kleemann, T. Woike, R. Pankrath. Eur. Phys. J. B **14**, 4, 627 (2000).
- [6] А.В. Павленко, А.Г. Абубакаров, Л.А. Резниченко, И.М. Алиев, Л.А. Шилкина, А.В. Назаренко, И.А. Вербенко, Г.М. Константинов. ЖТФ **85**, 8, 80 (2015).
- [7] M.C. Gupta. The Handbook of Photonics. CRC Press, Boca Raton. (1997). 768 p.
- [8] E. Buixaderas, M. Pasciak. IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control **68**, 2, 314 (2021).
- [9] A. Speghini, M. Bettinelli, U. Caldino, M.O. Ramirez, D. Jaque, L.E. Bausa, J. Garcia Sole. J. Phys. D **39**, 23, 4930 (2006).

- [10] J. Zhang, G. Wang, F. Gao, Ch. Mao, F. Cao, X. Dong. *Ceram. Int.* **39**, 2, 1971 (2013).
- [11] E. Amzallag, T.S. Chang, R.H. Pantell, R.S. Feigelson. *J. Appl. Phys.* **42**, 8, 3254 (1971).
- [12] K.G. Barlett, L.S. Wall. *J. Appl. Phys.* **44**, 11, 5192 (1973).
- [13] R.E. Wilde. *J. Raman Spectrosc.* **22**, 6, 321 (1991).
- [14] K. Samanta, A.K. Arora, T.R. Ravindran, S. Ganesamoorthy, K. Kitamura, S. Takekawa. *Vib. Spectrosc.* **62**, 273 (2012).
- [15] A.S. Bhalla, R. Guo, L.E. Cross, G. Burns, F.H. Dacol, R.R. Neurgaonkar. *Phys. Rev. B* **36**, 4, 2030 (1987).
- [16] A.M. Pugachev, I.V. Zaytseva, V.K. Malinovsky, N.V. Surovtsev, M.V. Gorev, L.I. Ivleva, P.A. Lykov. *Ferroelectrics* **560**, 1, 54 (2020).
- [17] E. Buixaderas, I. Gregora, J. Hlinka, J. Dec, T. Lukasiewicz. *J. Phase Transit.* **86**, 2–3, 217 (2013).
- [18] L. Peng, K. Jiang, J. Zhang, Z. Hu, G. Wang, X. Dong, J. Chu. *J. Phys. D* **49**, 3, 035307 (2016).
- [19] L.A. Bursill, J.L. Peng. *Acta Cryst. B* **43**, 49 (1987).

*Редактор К.В. Емцев*