

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 538.91

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В PbHfO_3

© 2012 г. М. Ф. Куприянов, Э. В. Петрович, Е. В. Дутова, Ю. В. Кабиров*

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону
E-mail: salv62@mail.ru

Поступила в редакцию 26.07.2010 г.

Методом рентгеновской порошковой дифракции изучены температурные изменения структуры PbHfO_3 в интервале $20 < t < 400^\circ\text{C}$. Установлена следующая последовательность фазовых изменений с повышением температуры: орторомбическая фаза $Pbam$ (O1), орторомбическая $C2mm$ (O2), тетрагональная $P4mm$ (T), кубическая $Pm3m$ (C). Сегнетоэлектрический характер фаз $C2mm$ и $P4mm$ подтверждается измерениями $\epsilon(t)$. Анализируется сходство полученной картины переходов с известными последовательностями для сегнетоэлектрических (титаната бария, ниобата калия, титаната свинца) и антисегнетоэлектрического (цирконата свинца) оксидов.

ВВЕДЕНИЕ

Последовательности температурных фазовых переходов в BaTiO_3 [1], PbZrO_3 [2], KNbO_3 [3], PbTiO_3 [4] хорошо известны. Микроскопическая природа сегнетоэлектрического состояния BaTiO_3 [5, 6] определяется взаимодействием валентных электронных состояний. Атомы Ti ($3d^24s^2$) в октаэдрическом окружении ионов кислорода находятся в возбужденном состоянии $4d^34s$. Конфигурации d^3s соответствует система трех укороченных связей Ti с тремя ионами кислорода ближайшего окружения и одной свободной s -связи, т.е. локальной ромбоэдрической симметрии. Аналогичная ситуация характерна и для Nb^{5+} в KNbO_3 . В PbTiO_3 и PbHfO_3 к особенностям состояний Ti (Hf) в кислородных октаэдрах добавляются взаимодействия s - и p -состояний $6s^26p^2$ атомов Pb с p -состояниями ионов кислорода ближайшего окружения. Это приводит к тому, что связи Pb–O становятся неравноценными – ионы Pb смещаются по направлениям типа [110] в идеальной перовскитовой ячейке. В частности, такие локальные смещения Pb обнаруживаются в $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ и $\text{Pb}(\text{In}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ [7, 8]. С рассмотренной точки зрения низкотемпературные антисегнетоэлектрические фазы PbHfO_3 и PbZrO_3 ($Pbam$) являются результатом 180-градусного упорядочения локальных дипольных моментов с антиполярными смещениями ионов Pb по направлению типа [110]

перовскитовых подъячеек. Геометрическая интерпретация искажений структур известна как возникновение связанных поворотов кислородных октаэдров.

Однако, несмотря на многолетние разносторонние исследования сегнетоэлектриков со структурами типа перовскита, до настоящего времени остается нерешенной задача взаимосвязей между сегнетоэлектрическим (СЭ) и антисегнетоэлектрическим (АСЭ) состояниями, существующими в одном и том же материале при разных условиях. Так, особенности фазовых переходов, существующих в PbHfO_3 в области температур от комнатной до 230°C , однозначно не определены. Анализ наиболее достоверных данных по структурным изменениям в антисегнетоэлектрике PbHfO_3 (таблица) показывает, что между АСЭ и параэлектрической (ПЭ) фазами существует переходная область.

Структурная информация о промежуточной фазе в PbHfO_3 противоречива. Эта фаза интерпретируется и как орторомбическая, и как ромбоэдрическая, и как тетрагональная. Можно утверждать, что она характеризуется той или иной сверхструктурой по отношению к перовскитовой ячейке.

В данной работе представлены результаты изучения фазовых изменений в PbHfO_3 в интервале температур от 20 до 400°C . Приведены также результаты измерения диэлектрических параметров

Варианты структуры PbHfO_3 между АСЭ- и СЭ-фазами

Вид объекта, метод исследования	$t, ^\circ\text{C}$	Симметрия	Литература
поликристалл, рентгеновская дифракция	200	псевдотетрагональная	[9]
поликристалл, рентгеновская дифракция	177	ромбоэдрическая	[10]
монокристалл, поликристалл, рентгеновская дифракция	172	орторомбическая	[11]
поликристалл, синхротрон, рентгеновская дифракция	$167 < t < 207$	тетрагональная	[12]

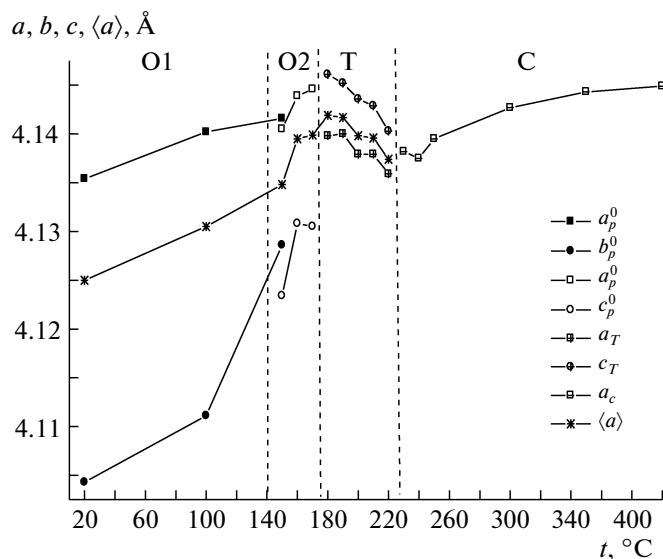


Рис. 1. Зависимость параметров перовскитовой ячейки PbHfO_3 от температуры, пунктир показывает границы фаз (T – тетрагональная фаза, C – кубическая).

ров, которые позволяют судить о характере сегнетоактивной фазы ($CЭ$ или $АСЭ$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы PbHfO_3 синтезированы из исходных оксидов PbO ($x\text{ч}$), HfO_2 ($осч$). Температура обжига 850°C , длительность 3 ч. После перепрессовки образцы отжигались при 1100°C в течение 4 ч. Полученная керамика тестировалась с помощью рентгенофлуоресцентного анализа методом внутреннего стандарта с целью проверки заданных концентраций Pb , Hf . Для диэлектрических измерений на образцы были нанесены электроды вжиганием серебра при температуре 800°C .

Рентгеноструктурное изучение образцов проводилось на дифрактометре ДРОН-3М (CuK_α -излучение, Ni -фильтр) с компьютерной регистрацией дифракционного профиля в режиме пошагового сканирования методом Брэгга–Брентано ($\theta-2\theta$). Шаг сканирования 0.02° , время экспозиции в каждой точке 2 с. Точность измерения параметров ячеек составляла $\pm 0.002 \text{ \AA}$. Рентгенограммы обрабатывались с помощью полнопрофильной программы PowderCell 2.4. Диэлектрические измерения были проведены на частотах от 25 Гц до 1 МГц с помощью E7-20. Температурные съемки структурных изменений PbHfO_3 проведены в специальной приставке к рентгеновскому дифрактометру со стабилизацией температуры при каждой записи рентгендифракционного профиля не хуже чем $\pm 3 \text{ K}$. Более подробно исследования проводились в интервале температур $150 \leq t \leq 250^\circ\text{C}$, в котором и происходят основные изменения между $АСЭ$ - и $ПЭ$ -фазами PbHfO_3 . Исследования проведены как в режиме нагрева, так и в режиме охлаждения образца.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ рентгенограммы PbHfO_3 при комнатной температуре показал, что наблюдаемые дифракционные отражения соответствуют известной орторомбической ячейке с пр. гр. $Pbam$ ($O1$).

В области температур $150 < t < 180^\circ\text{C}$ проведенный анализ слабых «расщеплений» дифракционных максимумов PbHfO_3 показал, что структура PbHfO_3 не является триклинной, тетрагональной, ромбоэдрической или моноклинной, а является орторомбической $C2mm$ ($O2$) с параметрами $a = 5.856$, $b = 5.847$, $c = 4.126 \text{ \AA}$ и подобна орторомбической фазе в BaTiO_3 ниже 5°C . В процессе обработки также рассматривались структурные модели различных пр. гр.: $Pbam$, $Pm3m$, $R3m$ (и $R3c$), $P4mm$, $C4mm$.

Группа дифракционных рефлексов типа $\{111\}$ PbHfO_3 в области температур $180 < t < 220^\circ\text{C}$ представляет собой одиночный максимум, как и в кубической фазе. В то же время группа дифракционных рефлексов типа $\{200\}$ расщеплена на два близких по углам 2θ максимумам. Это позволило с большой вероятностью предположить, что переходная фаза PbHfO_3 (в области $180 < t < 220^\circ\text{C}$) является тетрагональной. Отсутствие каких-либо закономерных погасаний и каких-либо сверхструктурных рефлексов позволяет считать, что данная фаза кристаллизуется в примитивной тетрагональной перовскитовой ячейке. Для выбора пространственной группы симметрии, описывающей структуру PbHfO_3 в данной фазе, проведен анализ всех тетрагональных пространственных групп. Из их общего числа (67) исключили centrosymmetric, объемноцентрированные, а также пространственные группы, в которых правильные системы точек не позволяют разместить атомы молекулы ABO_3 , приходящиеся на одну перовскитовую ячейку. В результате в качестве вероятных осталось шесть пр. гр.: $P4mm$, $C4mm$, $P4$, $P422$, $P42m$ и $P4m2$. Дальнейший отбор пространственных групп проводился путем соответствия расчетных и экспериментальных дифракционных профилей с минимизацией их расхождений варьированием структурных параметров моделей. В результате минимальное значение R -фактора (3–4%) было получено для пр. гр. $P4mm$, фаза T . Представленные на рис. 1 зависимости параметров перовскитовой ячейки PbHfO_3 , а также среднего параметра ячейки $\langle a \rangle = V_{\text{яч}}^{1/3}$ от температуры позволяют сделать следующие выводы.

При переходе из кубической фазы в тетрагональную наблюдается увеличение $\langle a \rangle$, что характерно для переходов в полярные $CЭ$ -фазы. При температуре $t < 180^\circ\text{C}$ наблюдается уменьшение $\langle a \rangle$, что характерно для переходов $P4mm$ $C2mm$, (аналогично фазовым переходам в BaTiO_3 и KNbO_3), уменьшение среднего параметра при $t < 150^\circ\text{C}$ соответствует переходу из $CЭ$ - в $АСЭ$ -фазу.

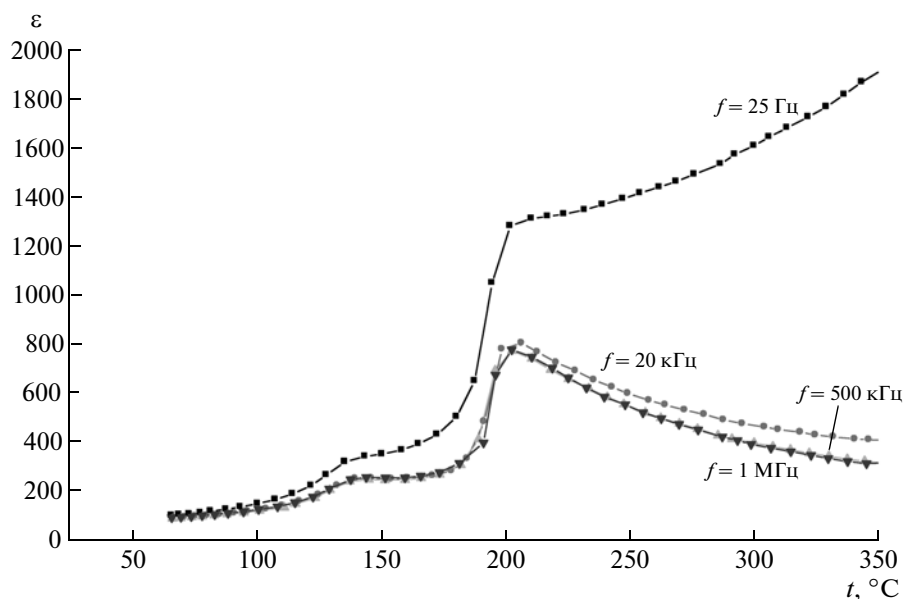


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(t)$ PbHfO_3 для $f = 25, f = 20$ Гц, $f = 500$ кГц, $f = 1$ МГц, режим нагрева образца.

Измерения диэлектрических свойств (ε и $\text{tg } \delta$) керамического образца PbHfO_3 проведены на измерителе иммитанса E7-20 при напряжении 1В на частотах 25, 50, 100, 200, 500 Гц; 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000 кГц в интервале температур $20 \leq t \leq 350^\circ\text{C}$. На рис. 2 приведены характерные температурные зависимости ε для нескольких частот.

Обработка температурных зависимостей $\varepsilon(t)$, полученных на разных частотах, показала, что в ПЭ-фазе PbHfO_3 при $t > 220^\circ\text{C}$ (на 15°C выше t_C) закон Кюри–Вейсса выполняется лишь для измерений на частотах $f \geq 200$ Гц. Величины констант C_w и t_0 монотонно изменяются с изменением f : с увеличением частоты C_w уменьшается, приближаясь к значению при 1 МГц, а t_0 увеличивается (до $f = 1$ МГц).

Сравнение полученных результатов с данными [13], в которой представлены зависимости $\varepsilon(t)$ при различном внешнем давлении, показывает, что с увеличением давления C_w уменьшается так же, как и с увеличением частоты измерительного поля.

Можно предположить, что при увеличении частоты измерительного поля из общего эффективного динамического состояния PbHfO_3 , которое содержит вклады пространственно-зарядовой релаксации наряду с основными колебательными (в том числе и сегнетоактивными) модами, частично исключаются релаксационные процессы, связанные с системой заряженных дефектов [14].

Установлено, что промежуточное состояние PbHfO_3 между АСЭ- и ПЭ-фазами характеризуется следующей последовательностью структурных изменений. В точке Кюри ($t = 220^\circ\text{C}$) при понижении температуры возникает полярная тетраго-

нальная фаза $P4mm$ с направлением спонтанной поляризации P_s вдоль оси 4-го порядка аналогично СЭ-фазам BaTiO_3 , PbTiO_3 . При $t = 170^\circ\text{C}$ происходит переход в орторомбическую фазу $C2mm$ с направлением спонтанной поляризации вдоль оси 2-го порядка, что связано со смещением атомов гафния по оси X . При температуре $t = 150^\circ\text{C}$ возникают дополнительные антиполярные смещения атомов Pb , что приводит к фазовому переходу в орторомбическую фазу $Pbam$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-03-00189-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kay H.F., Vousden P. // Phil. Mag. 1949. V. 40. № 309. P. 1019.
2. Shirane G., Sawaguchi E., Takeda A. // Phys. Rev. 1950. V. 80. P. 485.
3. Wood E.A. // Acta Cryst. 1951. V. 4. P. 355.
4. Shirane G., Sawaguchi E. // Phys. Rev. 1951. V. 81. P. 458.
5. Megaw H.D. // Acta Cryst. 1952. V. 5. P. 739.
6. Megaw H.D. // Acta Cryst. 1954. V. 7. P. 187.
7. Kolesova R., Kolesov V., Kupriyanov M., Sculski R. // Phase Transition. 1999. V. 68. P. 621.
8. Kupriyanov M.F., Turik A.V., Zaitsev S.M., Fesenko E.G. // Phase Transition. 1983. V. 4. P. 65.
9. Shirane G., Pepinsky R. // Phys. Rev. 1953. V. 91. P. 812.
10. Dernier P.D., Remeika J.P. // Mater. Res. Bull. 1975. V. 10. № 3. P. 187.
11. Леонтьев Н.Г., Колесова П.В., Еремкин В.В. и др. // Кристаллография. 1984. Т. 29. С. 395.
12. Fujishita H., Ishikawa Y. // Ferroelectrics. 2002. V. 269. № 1. P. 135.
13. Samara G.A. // Phys. Rev. B. 1970. V. 1. № 9. P. 3777.
14. Bidault O., Goux P., Kchikech M. et al. // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. № 12. P. 7868.