

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ
И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

УДК 548.571

ИНВАРНЫЙ ЭФФЕКТ В КЕРАМИКЕ $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$

© 2012 г. А. В. Павленко, Л. А. Шилкина, Л. А. Резниченко

НИИ физики

Южного федерального университета, Ростов-на-Дону

E-mail: tolik_260686@mail.ru

Поступила в редакцию 02.12.2010 г.

По обычной керамической технологии получен высокоплотный феррониобат свинца $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PFN). Изучены его структурные свойства в широком диапазоне температур ($293 \leq T \leq 973$ К). В окрестности перехода в полярную фазу установлена следующая цепочка фазовых переходов: Рэ ($T < 363$ К) → Пск ($363 < T < 387$ К) → К ($T > 387$ К). В параэлектрической области обнаружено пять областей постоянства объема ячейки (инварный эффект): I – $387 \leq T \leq 413$ К; II – $433 \leq T \leq 463$ К; III – $553 \leq T \leq 613$ К; IV – $743 \leq T \leq 773$ К и V – $798 \leq T \leq 823$ К. Показано, что аномальное поведение диэлектрических характеристик PFN выше температуры Кюри, выявленное ранее, связано с особенностями его реальной (дефектной) структуры, обусловленной кристаллохимической спецификой основных структурообразующих реагентов – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha_{\text{в.т.}}\text{-Nb}_2\text{O}_5$.

ВВЕДЕНИЕ

Феррониобат свинца $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PFN) является представителем класса материалов, сочетающих сегнетоэлектрические (СЭ) и магнитные свойства, называемых в современной терминологии “мультиферроиками” [1, 2]. Несмотря на то, что к настоящему времени PFN достаточно хорошо изучен в различных твердотельных состояниях (монокристаллы [3], керамика [4], тонкие пленки [5]), в литературе нередко встречаются противоречия, касающиеся значения его температуры Кюри T_C (по разным данным она колеблется от 368 до 385 К) [3–9] и последовательности фазовых переходов в ее окрестности [7, 10–14]. Кроме того, в [6] отмечено аномальное поведение относительной диэлектрической проницаемости (ϵ/ϵ_0) PFN выше T_C , природа которого не обсуждалась. Учитывая также тот факт, что в формировании макроскопических свойств в Nb-содержащих соединениях немаловажную роль играет физико-химическое состояние основного из участвующих в синтезе реагента – Nb_2O_5 [15, 16], представляется целесообразным детальное исследование структурных свойств PFN при температурах 293–973 К, а также выявление их взаимосвязи со структурными особенностями его основных структурообразующих компонентов (Nb_2O_5 , Fe_2O_3).

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ
ОБРАЗЦОВ

Синтез образцов осуществляли методом твердофазных реакций из оксидов PbO, Fe_2O_3 и Nb_2O_5 высокой степени чистоты (“ч”, “чда”) обжигом в

две стадии с промежуточным помолом при температурах $T_1 = T_2 = 1123$ К и временах выдержки $\tau_1 = \tau_2 = 4$ ч. Режим спекания керамических заготовок составил $T_{\text{сп}} = 1373$ К в течение 2.5 ч.

Высокотемпературные рентгеновские исследования выполнялись методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре АДП-1 (фокусировка по Брэггу–Брентано) с использованием отфильтрованного CuK_α -излучения. Точность стабилизации температуры составляла ± 1 К, скорость подъема температуры произвольная, изотермическая выдержка 10 мин, в отдельных случаях она изменялась от 0 до 30 мин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ
И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ свидетельствует о получении высокоплотных (относительная плотность, $\rho_{\text{отн}} > 95\%$), беспримесных образцов.

На рис. 1 представлены зависимости объема (V) элементарной ячейки и полуширин (B) рентгеновских линий 200 и 220 PFN от температуры. В интервале $293 \leq T < 363$ К расположена ромбоэдрическая (Рэ) фаза. При $363 \leq T < 387$ К скачкообразное изменение B_{220} , скачок V при $T = 368$ К, куполообразное изменение V с максимумом при $T = 378$ К и минимумом при $T = 387$ К говорят о перестройке структуры в этом температурном диапазоне. В то же время уменьшение полуширины линии 200 не дает оснований для идентификации в этом интервале температур тетрагональной (Т) фазы, найденной в [14] при исследовании измельченных монокристаллов PFN, поэтому данная фаза идентифицирована как псевдокубическая (Пск). Температура первого скачка V (368 К)

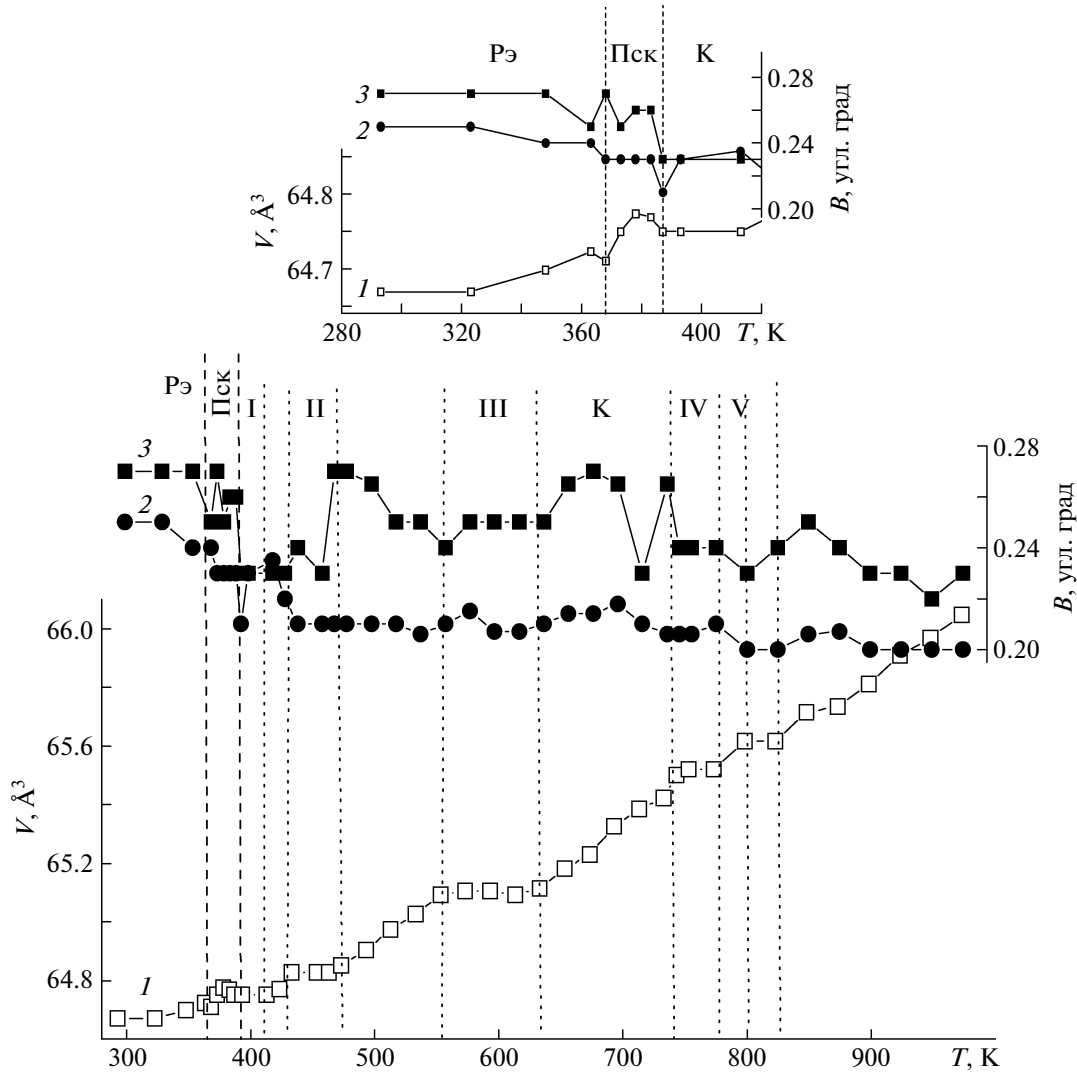


Рис. 1. Зависимости объема элементарной ячейки V (1), полуширин дифракционных линий 200, B_{200} (2) и 220 B_{220} , (3) PFN от температуры. Цифрами I–V обозначены области постоянства V , на вставке показана область СЭ → ПЭ-перехода.

предшествует $T_C = 369$ К, установленной по электрофизическим измерениям в [6]. Температура максимума V (378 К) практически соответствует переходу в кубическую (К) фазу в [7]. При температуре минимума V (387 К) PFN переходит в К-фазу, что соответствует данным [5, 8]. Выше перехода PFN в параэлектрическое (ПЭ) состояние обнаружены пять областей постоянства объема элементарной ячейки (инвариантного эффекта – ИЭ): I – $387 \leq T \leq 413$ К; II – $433 \leq T \leq 463$ К; III – $553 \leq T \leq 613$ К; IV – $743 \leq T \leq 773$ К и V – $798 \leq T \leq 823$ К. На рис. 1 также видно, что и в К-фазе B_{200} и B_{220} изменяются с температурой немонотонно, особенно последняя. Анализ профилей рентгеновских линий показал, что и в преддверии СЭ → ПЭ-перехода, и в К-фазе наблюдается измене-

ние диффузной картины в области крыльев линий.

На рис. 2–4 показаны профили дифракционных линий, соответствующих отражениям 111 (рис. 2), 200 (рис. 3), 220 (рис. 4). Видно, что рядом с основными линиями при некоторых температурах появляются диффузные максимумы, меняющие свою форму и расстояние от основного отражения не только с ростом температуры (рис. 3, 4), но и при увеличении времени изотермической выдержки (рис. 2). Длины волн модуляции λ , рассчитанные по положению спутникового максимума относительно основного пика, равны: при $T = 383$ К $\lambda_{111} \approx 300$ Å, что составляет 43.5 ячейки, $\lambda_{200} \approx 235$ Å (58.5 яч.); при $T = 393$ К $\lambda_{220} \approx 170$ Å (30 яч.) по спутнику e^+ , лежащему со стороны больших углов θ , чем основное отражение, и

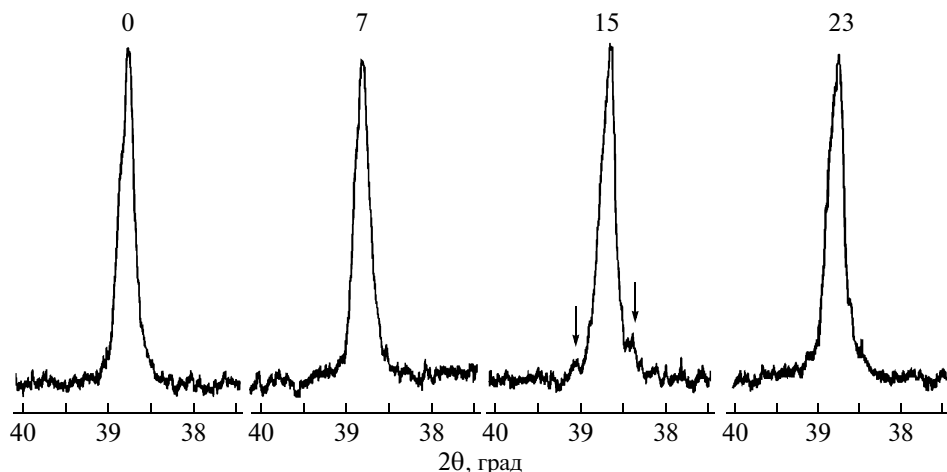


Рис. 2. Дифракционная линия 111 PFN, записанная 4 раза подряд сразу после достижения температуры 383 К. Цифры у кривых обозначают время изотермической выдержки, стрелками показаны диффузные максимумы.

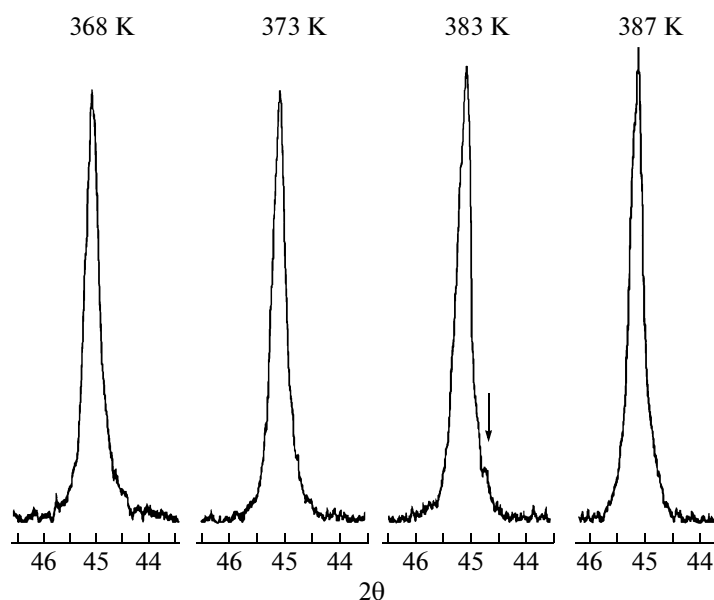


Рис. 3. Изменение профиля дифракционной линии 200 PFN в температурном интервале $368 \leq T \leq 387$ К. Стрелкой указан диффузный максимум, появившийся при 383 К.

210 \AA (37 яч.) по сателлиту c^- , лежащему со стороны меньших углов θ , чем основное отражение; при $T = 653 \text{ К}$ $\lambda_{220} \approx 380 \text{ \AA}$ (67 яч.); при 673 К $\lambda_{220} \approx 780 \text{ \AA}$ (137 яч.) по c_1 и 390 \AA (68.5 яч.) по c_2 , т.е. c_1 и c_2 являются сателлитами 1-го и 2-го порядков. Такие величины λ коррелируют с размерами доменов, найденными в [17] – $20 \times (20\text{--}50)$ нм. На рис. 4 при $T = 393$ и 733 К показаны профили линии 220, полученные на $\text{CuK}\beta$ -излучении. Видно, что сателлитные максимумы представляют собой двойные пики, свидетельствующие о двухволновой модуляции в направлениях $\langle 110 \rangle$, полученной по c^+ при $T = 733 \text{ К}$, $\lambda_{220} \approx 130 \text{ \AA}$ (23 яч.).

Таким образом, можно сделать вывод, что увеличение полуширины рентгеновских линий в ПЭ-фазе не является следствием понижения симметрии кристаллической решетки, как утверждают в [17], а связано с изменением реальной (дефектной) структуры, включающей в себя межфазные и доменные границы, в результате чего возникает диффузное рассеяние, увеличивающее ширину дифракционных линий. Что касается дополнительных пиков, возникающих рядом с отражением 211, на основании которого в [17] делают вывод об отсутствии К-фазы при $T = 400 \text{ К}$, то это могут быть сателлитные максимумы.

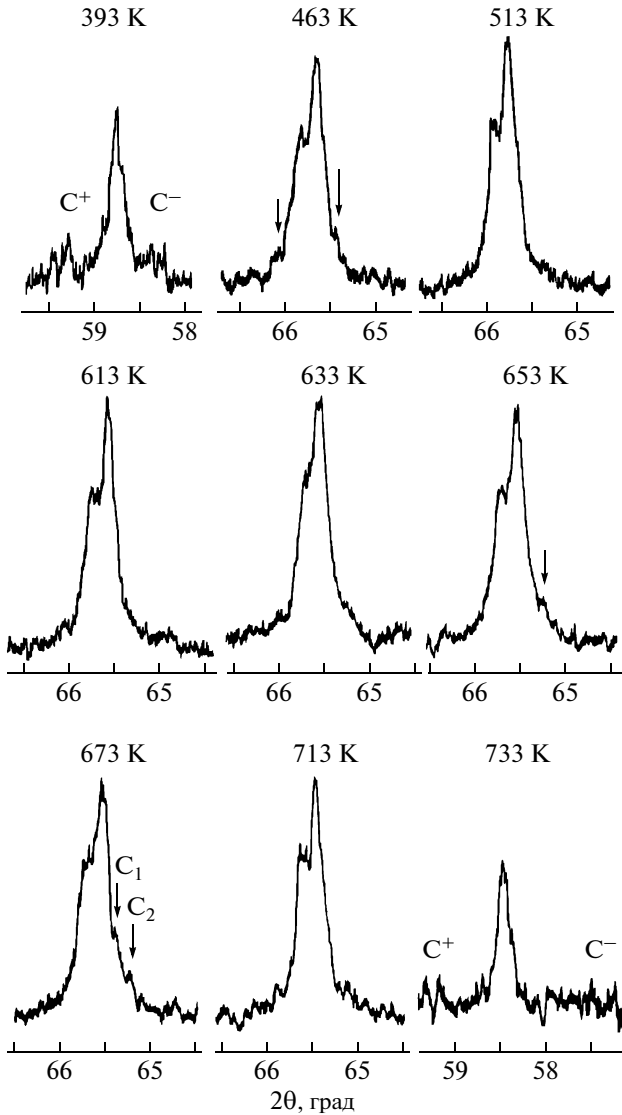


Рис. 4. Изменение профиля дифракционной линии 220 PFN с температурой в ПЭ-фазе. При 393 и 733 К показаны профили, полученные на $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Стрелками показаны диффузные максимумы.

Такая подвижность реальной структуры PFN, приводящая к появлению большого количества длин волн и направлений модуляции смещений атомов, свидетельствует о многообразии протяженных дефектов, к числу которых относятся межфазные и доменные границы, а также плоскости кристаллографического сдвига (ПКС), характерные для структур типа ReO_3 , содержащих ионы с переменной валентностью [19, 20]. Известно [5, 12, 17, 21, 22], что в PFN ионы Fe^{+3} и Nb^{+5} распределены по B -позициям случайно, как Nb и Mg в $\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3$ [23] и Zr и Ti в $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ [24]. Поэтому предполагаем, что в структуре PFN имеются области, богатые как Fe, так и Nb. Это подтверждается и результатами [17],

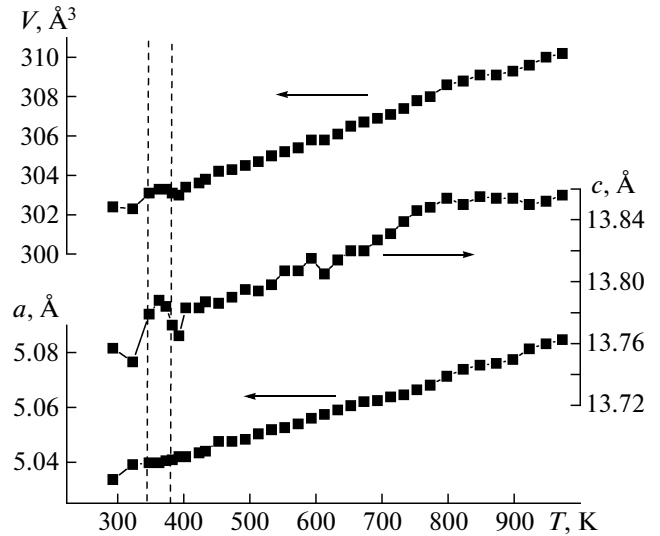


Рис. 5. Зависимости параметров и объема ячейки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ от температуры. Пунктирными линиями выделена температурная область $\text{P}\alpha \rightarrow \text{K}$ фазового перехода в PFN.

в которой методом случайного моделирования рассчитано распределение ближайших соседей связи Fe–O и показано, что наиболее вероятным является расположение трех ионов железа вблизи связи Fe–O. Кроме того, отсутствие сверхструктурных отражений и заметное диффузное рассеяние, сосредоточенное около основных отражений, свидетельствует о сегрегации атомов, занимающих B -позиции, в данном случае Fe^{+3} и Nb^{+5} [18]. Очевидно, что области, богатые ниобием, растворяя в себе небольшое количество ионов железа, могут проявлять антиферромагнитные (АФМ) свойства (напомним, что NaNbO_3 является антисегнетоэлектриком). В то же время области, богатые железом, растворяя в себе небольшое количество ионов ниобия, могут проявлять СЭ-свойства. Данное предположение подтверждается и выводом в [17] о возможности сосуществования СЭ- и АФМ-доменов в PFN, сделанным на основании исследований, проведенных с помощью сканирующего микроволнового микроскопа STMNM. Такая ситуация предполагает наличие в структуре как межфазных, так и доменных границ, а учитывая, что ионы Fe^{+3} и Nb^{+5} являются ионами переменной валентности, можно ожидать присутствия достаточно большого количества плоскостных дефектов типа ПКС.

На рис. 5 представлены зависимости параметров и объема ячейки от температуры в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, структура которого стабильна до 1833 К, штриховыми линиями выделена температурная область СЭ \rightarrow ПЭ-перехода в PFN. Видно, что зависимость параметра ячейки $c(T)$ в этой области имеет такой же куполообразный максимум, как зави-

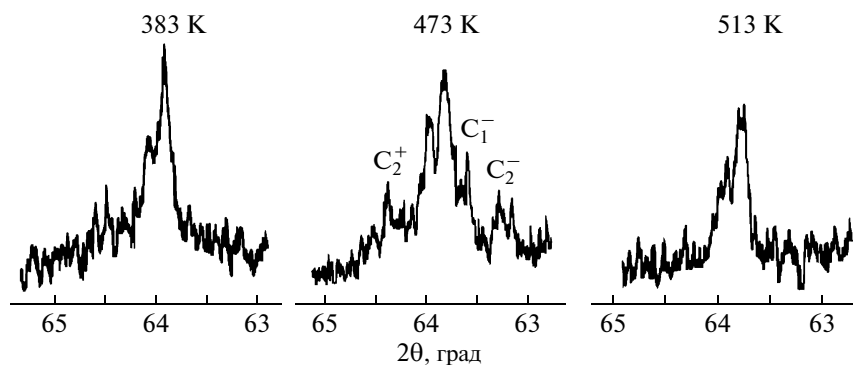


Рис. 6. Профиль дифракционной линии 300 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, записанный при температурах 383, 473 и 513 К.

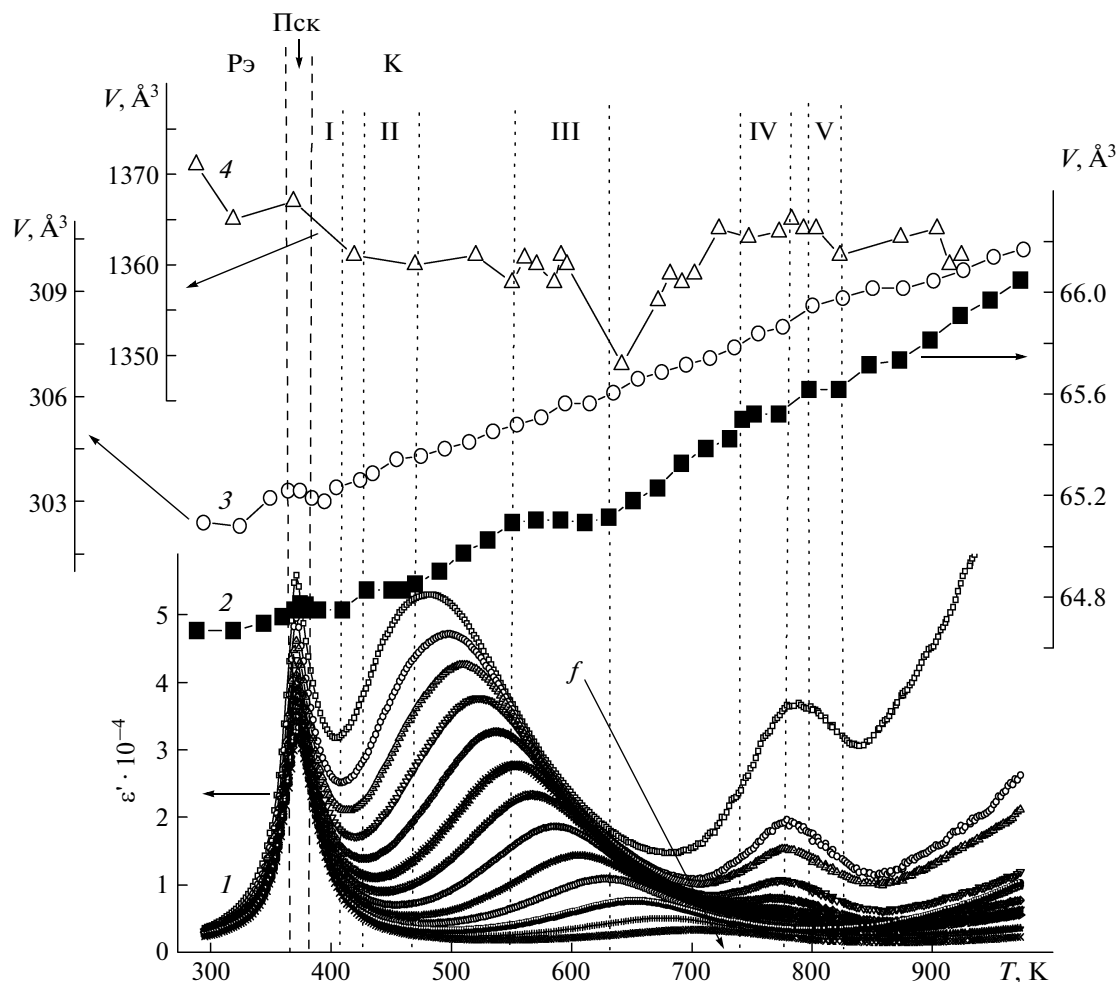


Рис. 7. Зависимости $\epsilon'(T) - 1$, $V(T)$ PFN – 2, $V(T)$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – 3, $V(T)$ $\alpha_{\text{в.т.}}\text{-Nb}_2\text{O}_5$ – 4, цифрами I–V обозначены области постоянства V PFN.

симость $V(T)$ PFN (рис. 1). Кроме того, изменение дифракционной картины от $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с температурой также имеет характер, подобный PFN. На рис. 6 показана дифракционная линия 300 (в гексагональной установке) при трех температурах: 383, 473 и 513 К. Видно, что при 473 К рядом с основной линией появляются симметрично расположенные спутные пики,

двойные, как в PFN. Длина волны модуляции, рассчитанная по положению пика c_1^- , $\lambda_1 = 547 \text{ \AA}$, по положению c_2^- , $\lambda_2 = 182 \text{ \AA}$ ($1/3\lambda_1$), свидетельствует о доменоподобной модуляции структуры [18].

На рис. 7 представлены зависимости объемов элементарных ячеек PFN, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha_{\text{в.т.}}\text{-Nb}_2\text{O}_5$ из [15] и действительной части комплексной ди-

электрической проницаемости ϵ' , PFN от температуры. Характер поведения $V(T)$ α -Fe₂O₃ в интервале 363–388 К аналогичен поведению $V(T)$ PFN. Выше 388 К на зависимости $V(T)$ α -Fe₂O₃ наблюдается несколько точек изменения наклона, совпадающих по температуре с участками постоянства $V(T)$ PFN. Зависимость $V(T)$ $\alpha_{\text{в.т.}}$ -Nb₂O₅ имеет протяженные области ИЭ, также совпадающие по температуре с участками постоянства $V(T)$ PFN. Показано, что эти области соответствуют температурным интервалам аномалий на термочастотных зависимостях ϵ' PFN.

В [15] на основании корреляции температурных интервалов структурных изменений в $\alpha_{\text{в.т.}}$ -Nb₂O₅ и NaNbO₃ высказано предположение о единой природе этих структурных изменений, заключающейся в перестройке блочной структуры этих объектов. Результаты данного исследования в предположении, что кристаллическая решетка PFN имеет области, богатые Fe или Nb, позволяют сделать вывод о том, что природа структурной нестабильности PFN, α -Fe₂O₃ и $\alpha_{\text{в.т.}}$ -Nb₂O₅ идентичны и связаны с изменением реальной (дефектной) структуры этих соединений.

Таким образом, можно полагать, что выявленная в [6] релаксационная динамика PFN выше T_C не связана с изменением фазового состояния, а скорее всего, является следствием изменения его реальной структуры, которая в свою очередь определяется кристаллохимическими особенностями дефектной структуры основных структурообразующих реагентов – α -Fe₂O₃ и $\alpha_{\text{в.т.}}$ -Nb₂O₅, содержащих ионы переменной валентности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных высокотемпературных исследований PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O₃ и α -Fe₂O₃ позволяют сделать следующие выводы:

– СЭ → ПЭ-переход в PFN происходит в температурном интервале 363–387 К и сопровождается плавным изменением объема ячейки. Ниже 363 К симметрия ячейки ромбоэдрическая, в области перехода – псевдокубическая, выше 387 К – кубическая;

– в ПЭ-фазе выявлены пять температурных областей постоянства объема ячейки (инварные эффекты): I – 387 ≤ T ≤ 413 К; II – 433 ≤ T ≤ 463 К; III – 553 ≤ T ≤ 613 К; IV – 743 ≤ T ≤ 773 К; V – 798 ≤ T ≤ 823 К; свидетельствующие о том, что в кубической фазе структура PFN претерпевает изменения;

– подобный характер изменения дифракционной картины и совпадение температурных интервалов структурных неустойчивостей α -Fe₂O₃ и PFN указывают на единую природу процессов, происходящих в структуре этих соединений;

– релаксационная динамика PFN выше T_C , по-видимому, обусловлена изменением его ре-

альной структуры, которая определяется кристаллохимическими особенностями дефектной структуры основных структурообразующих реагентов – α -Fe₂O₃ и $\alpha_{\text{в.т.}}$ -Nb₂O₅, содержащих ионы переменной валентности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смоленский Г.А., Чупис И.Е. // УФН. 1982. Т. 137. № 3 С. 415.
2. Lente M.H., Guerra J.D.S., de Souza G.K.S. et al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 054109.
3. Yang Y., Lui J.M., Huang H.B. et al. // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. P. 132101.
4. Малышкина О.В., Баранова Е.В., Гаврилова Н.Д., Лотонов А.М. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. № 18. С. 70.
5. Gao X.S., Chen X.Y., Yin J. et al. // J. Mater. Sci. 2000. V. 35. P. 5421.
6. Гуфан Ю.М., Павленко А.В., Резниченко Л.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2010. Т. 74. С. 1181.
7. Bonny V., Bonin M., Sciau Ph. et al. // Solid State Commun. 1997. V. 102. P. 347.
8. Вевцев Ю.Н., Гагулин В.В., Любимов В.Н. Сегнетомагнетики. М.: Наука, 1982. 224 с.
9. Смоленский Г.А., Аграновская А.И. // ЖТФ. 1958. Т. 28. С. 1491.
10. Смоленский Г.А., Аграновская А.И., Попов С.Н., Исупов В.А. // ЖТФ. 1958. Т. 28. С. 2152.
11. Bhat K.C., Reer H.V., Biswas A.B. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1974. V. 7. P. 2077.
12. Brunskill I.H., Boutellier R., Depmeier W. et al. // J. Cryst. Growth. 1982. V. 56. P. 541.
13. Ehses K.H., Schmid H. // Z. Kristallogr. 1983. B. 162. S. 64.
14. Lampist N., Sciau P., Lehmann A.G. // J. Phys.: Condens. Matter. 1999. V. 11. P. 3489.
15. Резниченко Л.А., Ахназарова В.В., Шилкина Л.А. и др. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 3. С. 493.
16. Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Разумовская О.Н. и др. // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 1. С. 95.
17. Yang Y., Zhang S.T., Huang H.B. et al. // J. Mater. Lett. 2005. V. 59. P. 1767.
18. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961. 604 с.
19. Рао Ч.Н.Р., Гонпалакришнан Дж. Новые направления в химии твердого тела. (Структура, синтез, свойства, реакционная способность и дизайн материалов): Пер. с англ. / Под ред. Кузнецова А.Ф. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1990. 520 с.
20. Третьяков Ю.Д. Химия нестехиометрических оксидов. М.: МГУ, 1974. 364 с.
21. Ivanov S.A., Tellgren R., Rundolf H. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2000. V. 12. P. 2393.
22. Darlington C.N.W. // J. Phys.: Condens. Matter. 1991. V. 3. P. 4173.
23. Jin H.Z., Jing Z., Miao S. // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. № 9. P. 5048.
24. Dmowski W., Egami T., Farber L., Davies P.K. // AIP Conf. Proc. 2001. V. 582. P. 33.