

05

Линейная зависимость между величинами кристаллографических параметров решетки в пределах фазы в сегнетоэластике ортофосфате свинца

© В.А. Непочатенко

Белоцерковский государственный аграрный университет, Украина
E-mail: aaa@btsau.kiev.ua

Поступило в Редакцию 22 августа 2006 г.

Из анализа экспериментальных данных температурной зависимости параметров решетки получено, что в ортофосфате свинца наблюдается линейная зависимость в пределах фазы (в сегнетоэластической и параэластической фазах) между величиной кристаллографического параметра c и остальными параметрами решетки. Излом линейных зависимостей соответствует значению c в районе фазового перехода. Обнаружен дополнительный излом линейных зависимостей b от c в сегнетоэластической фазе. Сделан вывод о возможном втором фазовом переходе в районе $90\text{--}120^\circ\text{C}$. Линейная зависимость между параметрами решетки обнаружена в ряде других сегнетоэластических и сегнетоэлектрических кристаллов.

PACS: 61.50.Ks, 62.20.Dc

Ортофосфат свинца $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ является чистым несобственным сегнетоэластиком, в котором при 180°C наблюдается фазовый переход первого рода из ромбоэдрической β -фазы ($R\bar{3}m$) в моноклинную α -фазу ($C2/c$) [1]. В сегнетоэластической фазе наблюдаются повороты кристаллографических осей относительно параэластической фазы, пропорциональные величине спонтанной деформации [2,3]. Причем такие повороты возможны в двух направлениях, что приводит к формированию близких ориентационных состояний (субориентационных). Эти повороты можно описать матрицей преобразования систем координат или вектором Гиббса (\mathbf{G}). Субориентационным состояниям соответствуют два равных по модулю вектора \mathbf{G}_1 и \mathbf{G}_2 , угол между которыми при комнатной температуре $\sim 170^\circ$ [3].

Показано [3], что модуль вектора Гиббса и спонтанная деформация e_{13}^s имеют линейную зависимость от величины кристаллографического параметра c в α -фазе. Однако e_{11}^s соответствуют две линейные зависимости с изломом прямых в точке $c \approx 9.5 \text{ \AA}$. Ранее сообщалось [4], что вблизи этой точки в этом кристалле наблюдалась небольшая температурная аномалия параметра b , которая не была подтверждена экспериментальными исследованиями [5]. Можно предположить, что такое поведение параметра b вызвано структурными изменениями в низкотемпературной фазе, а различие результатов [4,5] обусловлено только величиной температурной аномалии.

В связи с этим представляет интерес провести анализ экспериментальных данных температурной зависимости параметров решетки [5] от величины параметра c , поскольку он влияет на величину всех компонент спонтанной деформации и имеет положительный температурный коэффициент расширения в пределах двух фаз.

Условимся обозначать параметры решетки в параэластической фазе (псевдомоноклинная симметрия) a_0, b_0, β_0 , в сегнетоэластической фазе a_1, b_1, β_1 .

Согласно [5], при фазовом переходе в районе 180°C наблюдаются скачки всех параметров решетки. Параметр b имеет отрицательный температурный коэффициент расширения в α -фазе. Из этих экспериментальных данных получены зависимости параметров a, b, β от величины параметра c (рис. 1). Точки на рисунке соответствуют экспериментальным результатам, прямые — линейным регрессиям, полученным по методу наименьших квадратов в пределах каждой фазы. Значения параметров решетки для $c \geq 9.59 \text{ \AA}$ соответствуют β -фазе. Скачок параметра c наблюдается в диапазоне $9.556\text{--}9.59 \text{ \AA}$. Как видно, зависимости параметров решетки от параметра c хорошо аппроксимируются прямыми в пределах каждой фазы (за исключением параметра b в α -фазе):

$$a_1 = k_1 c + d_1, \quad (1)$$

$$\beta_1 = k_2 c + d_2, \quad (2)$$

$$a_0 = k_3 c + d_3, \quad (3)$$

$$b_0 = c/\sqrt{3}, \quad (4)$$

$$\beta_0 = k_4 c + d_4, \quad (5)$$

где $k_1 = 0.6326$; $d_1 = 7.8447$; $k_2 = 0.0913$; $d_2 = 0.9269$; $k_3 = 1.2683$; $d_3 = 1.7403$; $k_4 = 0.0025$; $d_4 = 1.7783$. Наблюдается четко выраженный

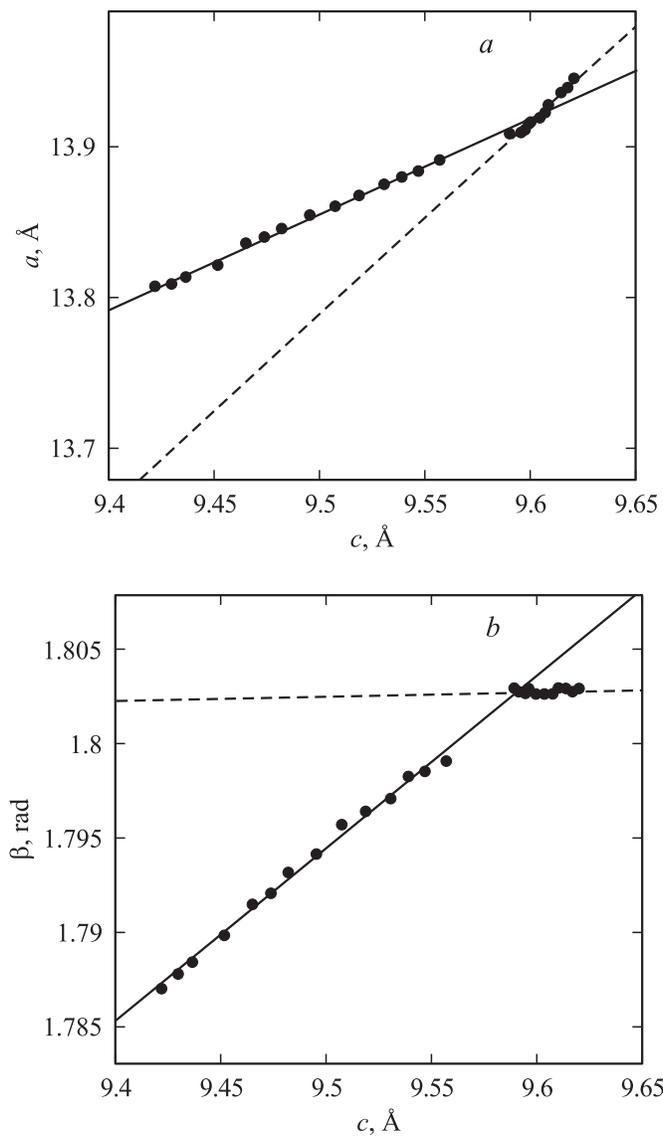


Рис. 1. Линейная зависимость параметров a , β и b от параметра c .

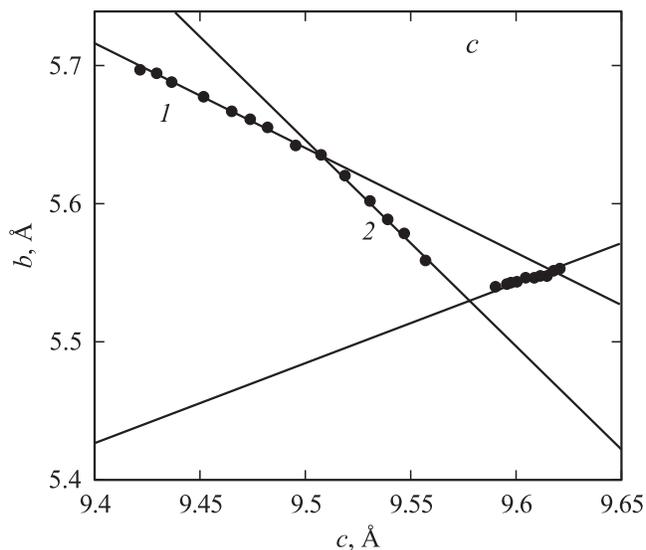


Рис. 1 (продолжение).

излом линейных зависимостей в районе структурного фазового перехода.

Поведение параметра b в сегнетоэластической фазе существенно отличается от остальных параметров. Его экспериментальные значения в этой фазе хорошо соответствуют двум линейным зависимостям (рис. 1, c):

$$b_{11} = k_5 c + d_5, \quad (6)$$

$$b_{12} = k_6 c + d_6, \quad (7)$$

где $k_5 = -0.7598$; $d_5 = 12.8571$; $k_6 = -1.5059$; $d_6 = 19.9524$.

Известно, что в близком по структуре сегнетоэластике $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ наблюдаются два структурных фазовых перехода первого рода, у которого параэластической является γ -фаза [6]. В этом кристалле между параметрами решетки также существует линейная зависимость в пределах каждой фазы, в том числе и параметра b (рис. 2). Поэтому в ортофосфате свинца аналогичное поведение параметра b по-видимому, обусловлено фазовым переходом, близким ко второму

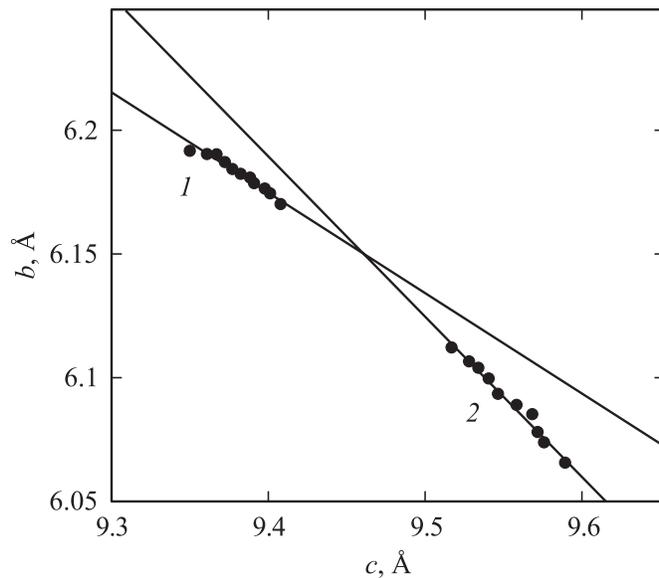


Рис. 2. Линейная зависимость величины параметра b от c в $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$: 1 — α -фаза, 2 — β -фаза.

роду, при котором наблюдается изменение только одного параметра. Согласно экспериментальным данным [7], в сегнетоэластической фазе обнаружены рефлексы, соответствующие пространственной группе $C2$. Скорее всего, одна из сегнетоэластических фаз соответствует $C2$, вторая — $C2/c$.

Таким образом, полученные результаты хорошо согласуются с наличием температурной аномалии параметра b в районе 90°C [4]. Поскольку линейная зависимость между величиной параметров решетки в пределах фазы выявлена и для ряда других кристаллов, то предложенный метод анализа температурных зависимостей параметров решетки можно рекомендовать для выявления малых структурных изменений в кристаллах. Обнаруженная линейная зависимость между параметрами решетки облегчает решение некоторых прикладных задач.

Список литературы

- [1] *Keppler V.* // *Z. Kristallogr.* 1970. V. 132. P. 228–235.
- [2] *Chabin M., Gilletta F.* // *J. Appl. Cryst.* 1977. V. 10. N 7. P. 247–251.
- [3] *Нечопатенко В.А.* // *Кристаллография.* 2005. Т. 50. № 6. С. 1009–1013.
- [4] *Salje E., Iishi K.* // *Acta Cryst.* 1977. V. A33. P. 399–408.
- [5] *Guimaraes D.M.C.* // *Phase Transitions.* 1979. V. 1. P. 143–154.
- [6] *Garner P., Calvarin G., Bercher J.E.* et al. // *Mat. Res. Bull.* 1984. V. 19. P. 407–414.
- [7] *Kiat J.M., Calvarin G., Yamada Y.* // *Phys. Rev.* 1993. V. B48. P. 34–41.