

УДК 535.34:541.2

©1995

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В $\text{Na}_2\text{Sr}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$

И.А.Зарубин, И.В.Пирог, А.Т.Шуваев

Научно-исследовательский институт физики
при Ростовском государственном университете
(Поступила в Редакцию 13 июля 1994 г.)

Методом EXAFS-спектроскопии исследованы особенности сегнетоэлектрического фазового перехода в $\text{Na}_2\text{Sr}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ при температуре 270°C . Установлено, что атом ниобия смещен из центра октаэдра на $0.09 \pm 0.01 \text{ \AA}$ как до, так и после фазового перехода, что позволяет отнести указанный фазовый переход к типу порядок-беспорядок.

В настоящей работе исследован характер сегнетоэлектрического фазового перехода при $T_c = 270^\circ\text{C}$ в соединении со структурой типа тетрагональной калиево-вольфрамовой бронзы $\text{Na}_2\text{Sr}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$. Как известно [1], существуют сегнетоэлектрические фазовые переходы типа смещения и типа порядок-беспорядок. Первые сопровождаются относительным изменением положений атомов и, следовательно, изменением локального дипольного момента, в то время как при переходах типа порядок — беспорядок локальный дипольный момент не изменяется. Относительное изменение положения атомов связано с изменением межатомных расстояний. Таким образом, по данным о температурной зависимости межатомных расстояний можно судить о характере фазового перехода.

В настоящей работе температурная зависимость расстояний Nb-O в исследуемом объекте получена методом EXAFS-спектроскопии [2] (Extended X-Ray Absorption Fine Structure). Метод основан на анализе осцилляций коэффициента поглощения рентгеновского излучения как функции энергии фотонов. Эти осцилляции возникают в результате дифракции фотоэлектронной волны, образующейся в процессе поглощения атомом рентгеновских фотонов, на атомах ближайшего окружения. Таким образом, EXAFS-осцилляции содержат информацию о ближайшем окружении поглощающего атома, что позволяет получить сведения о типе и числе атомов окружения, межатомных расстояниях, амплитудах относительных колебаний атомов.

Спектры K -края поглощения Nb были получены на лабораторном EXAFS-спектрометре [3], созданном на базе рентгеновского дифрактометра ДРОН-3. В качестве источника рентгеновского излучения ис-

пользовалась трубка БСВ-21Ag. Излучение разлагалось в спектр с помощью кристалла кварца (1230). Энергетическое разрешение в области K -края поглощения Nb, измеренное по линии $W L\beta_{1,2}$ во втором порядке, составило 7 eV. Съёмки спектров проводились в интервале температур 20–400 °С. Порошок $\text{Na}_2\text{Sr}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ тщательно перемешивался с мелкодисперсным графитом и помещался в печь. Температура образца регулировалась с помощью высокоточного регулятора ВРТ-3 с погрешностью 0.5 °С.

Дальняя тонкая структура рентгеновского спектра поглощения $\chi(k)$ выделялась по стандартной методике [4]. В рамках приближения однократного рассеяния фотоэлектрона функция $\chi(k)$ для K -уровня имеет вид [4]

$$\chi(k) = - \sum_j \frac{S^2}{kR_j^2} |f_j(k, \pi)| N_j \sin(2kR_j + 2\delta_1 + \eta_j(k)) \times \\ \times \exp(-2\sigma_j^2 k^2) \exp(-2R_j\Gamma/k), \quad (1)$$

где S — интеграл неортогональности, определяющий уменьшение амплитуды EXAFS вследствие многоэлектронных процессов, $|f(k, \pi)|$ — амплитуда функции рассеяния фотоэлектрона на угол π соседними атомами, N_j — число атомов в координационной сфере номера j , $(2\delta_1 + \eta_j(k))$ — сдвиг фазы рассеяния фотоэлектрона, R_j — радиус координационной сферы, Γ — ширина возбужденного электрон-дырочного состояния, δ_j^2 — тепловая дисперсия межатомного расстояния. На рис. 1 представлена функция $\chi(k)$ атома Nb в $\text{Na}_2\text{Sr}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ при $T = 20$ °С.

Анализ EXAFS-спектров проводился путем Фурье-преобразования в интервале от $k_{\min} = 3.5 \text{ \AA}^{-1}$ до $k_{\max} = 13.0 \text{ \AA}^{-1}$, с весовой функцией k^2 . Получаемый в результате Фурье-преобразования модуль Фурье-трансформанты (МФТ) EXAFS-спектров является преобразованием функции радиального распределения атомов. Абсциссы максимумов пиков МФТ (r_j) связаны с радиусами координационных сфер (R_j) соотношением $r_j = R_j - \alpha_j$, где α_j — величина фазового сдвига. МФТ EXAFS-спектра K -края поглощения ниобия представлен на рис. 2. Первой координационной сфере ниобия, состоящей из шести атомов кислорода, отвечает пик МФТ с $r \approx 1.4 \text{ \AA}$ ($R \approx 2 \text{ \AA}$). Поскольку сегнетоэлектрическое состояние в соединениях кислородно-октаэдрического типа связано со смещением атома металла из центра кислородного октаэдра [5], в настоящей работе основное внимание уделено выяснению особенностей распределения атомов кислорода вокруг атома Nb. Точные значения параметров структуры ближайшего окружения атома Nb определены путем нелинейной подгонки параметров соответствующих сфер при сопоставлении рассчитанного по формуле (1) EXAFS-сигнала и выделенного из полного EXAFS-спектра методом Фурье-фильтрации МФТ в интервале 1.15–2.5 Å. Нелинейная подгонка параметров структуры проводилась по методу сопряженных направлений Пауэлла в интервале 3.5–12.8 Å⁻¹. Для подгонки значения амплитуд и фаз рассеяния фотоэлектронной волны взяты из таблиц [6]. В процессе подгонки

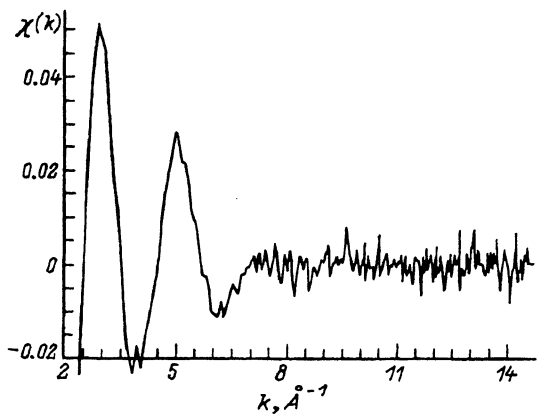


Рис. 1. Нормированная EXAFS $\chi(k)$ K-края поглощения ниобия в $\text{Na}_2\text{Sr}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$.

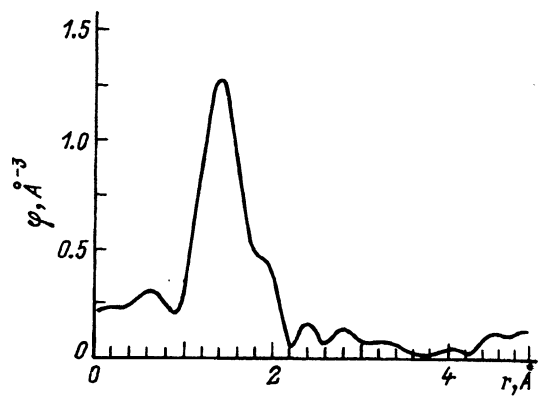


Рис. 2. МФТ EXAFS-спектра K-кривая поглощения ниобия в $\text{Na}_2\text{Sr}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$.

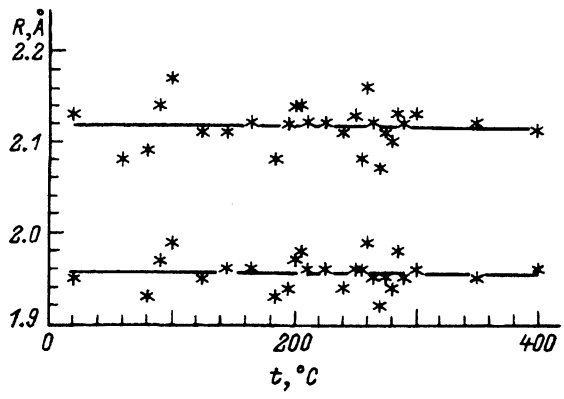


Рис. 3. Температурная зависимость межатомных расстояний Nb-O в кислородном октаэдре в $\text{Na}_2\text{Sr}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$.

минимизировался следующий функционал:

$$R = \sum_{i=1}^N (k^2 \chi(k_i)_{\text{exp}} - k^2 \chi(k_i)_{\text{mod}})^2 / \sum_{i=1}^N (k^2 \chi(k_i)_{\text{exp}})^2,$$

где N — число точек спектра в k -пространстве, $\chi(k_i)_{\text{exp}}$ — вклад в EXAFS, выделенный из эксперимента путем Фурье-фильтрации, $\chi(k_i)_{\text{mod}}$ — EXAFS, рассчитанная по формуле (1). Алгоритм минимизации основан на вычислении значений целевой функции. Значения целевой функции при подгонке параметров структуры ближайшего окружения ниобия изменялись в интервале 5–10 % для спектров, полученных при различных температурах, что соответствует погрешности определения межатомных расстояний 0.02 Å.

В результате проведенного исследования установлено, что атомы ниобия, находясь в кислородном октаэдрическом окружении, смещены на $\cong 0.09$ Å по оси третьего порядка так, что расстояние до трех атомов кислорода в одном направлении составляет 1.95 Å, а до трех атомов кислорода в противоположном направлении этой же оси — 2.12 Å. На рис. 3 приведена зависимость этих расстояний от температуры. Как видно, указанная пара расстояний реализуется как в парафазе, так и в сегнетоэлектрической фазе без каких-либо заметных изменений в точке фазового перехода ($T_c = 270$ °C), т.е. при фазовом переходе смещение атомов Nb из центра кислородного октаэдра и дипольный момент не изменяются.

Отсюда следует, что сегнетоэлектрический фазовый переход в кристалле $\text{Na}_2\text{Sr}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ при температуре 270 °C относится к типу порядок-беспорядок.

Список литературы

- [1] Фридкин В.М. Сегнетоэлектрики-полупроводники. М.: Наука, 1976. 408 с.
- [2] Кочубей Д.И., Бабанов Ю.А., Замараев К.И. Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел. Новосибирск: Наука, 1988. 306 с.
- [3] Шуваев А.Т., Хельмер Б.Ю., Любезнова Т.А. // ПТЭ. 1988. Т. 3. С. 234–237.
- [4] Боровский И.В., Ведринский Р.В., Крайзман В.Л., Саченко В.П. // УФН. 1986. Т. 149. № 2. С. 275–324.
- [5] Hanske-Petitpiere O., Yacoby Y., Mustre de Leon, Stern E.A., Rehr J.J. // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. N 13. P. 6700–6707.
- [6] McKale A.B., Veal B.M., Pajlikaf A.P. // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 3763–3768.