

ПАРАФАЗА И ПРАФАЗА В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ ТИПА $AB'_xV''_{1-x}O_3$

И. Г. Синий, Т. А. Смирнова

Методом комбинационного рассеяния света получены новые данные о динамике решетки кристаллов типа $AB'_xV''_{1-x}O_3$ выше сегнетоэлектрического фазового перехода. Для параэлектрической фазы определена пространственная группа O_h^1 . При более высоких температурах обнаружен переход из O_h^2 в O_h^1 , которую и можно рассматривать в качестве прафазы.

Динамика решетки в обширной группе сегнетоэлектриков типа $AB'_xV''_{1-x}O_3$ с размытыми фазовыми переходами все еще остается малоопытной [1]. Вызывает удивление интенсивный спектр комбинационного рассеяния света (КРС) в парафазе таких соединений, относимых к структуре перовскита с пространственной группой O_h^1 [2], для которой не должно быть линий, активных в КРС 1-го порядка. Для выяснения вопроса о причинах появления спектров КРС, о структуре параэлектрических фаз в настоящей работе были исследованы несколько кристаллов типа $AB'_xV''O_3$: $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ —PST и $PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ —PSN, в которых можно ожидать более или менее упорядоченное чередование кислородных октаэдров с различными катионами B' и B'' в центре, а также $PbMg_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ —PMT и $PbMg_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ —PMN, в которых распределение ионов B' и B'' заведомо неупорядочено.

Неожидаемый в парафазе спектр КРС в PMN в [3, 4] объясняется нарушением правил отбора вследствие потери трансляционной и инверсионной симметрии из-за беспорядка в распределении ионов B' и B'' . В этом случае можно ожидать усложнения спектров КРС с повышением температуры за счет роста интенсивности линий 2-го порядка. Однако эксперименты показали, что с ростом температуры спектры КРС исследованных соединений упрощаются, для примера на рис. 1 это явление продемонстрировано для кристалла PST. Сравнивая спектры 3 и 4, мы видим как с повышением температуры практически исчезает полоса в области $200\text{--}300\text{ см}^{-1}$. Такой эффект наблюдается для нескольких участков спектра, и мы связываем его с отдалением от области размытого сегнетоэлектрического перехода. Как известно, «влияние» перехода в PMN простирается намного выше T_c , что было обнаружено при исследовании различных независимых величин, например, спектров рассеяния Мандельштама—Бриллюэна [5], закона Кюри—Вейсса [6], показателей преломления света [7, 8], акустических свойств [9] и др. Вопрос о необычном поведении спектров КРС в кристаллах типа $AB'_xV''O_3$ вблизи сегнетоэлектрических фазовых переходов остается достаточно острым и интересным, однако мы пока не будем его обсуждать. Исходную позицию для наших исследований мы выбрали при более высокой температуре, когда означенными эффектами уже можно пренебречь. В спектре PST, как и в спектрах других исследованных соединений, выше 600 К остаются 4 поляризованные линии (рис. 1), и именно эти спектры мы будем обсуждать в данной статье.

В случае упорядоченного распределения ионов Sc^{3+} и Ta^{5+} в PST разумно принять для кристалла пространственную группу O_h^5 с неэквивалентными кислородными октаэдрами вокруг ионов V' и V'' . Расчет дает следующий набор колебаний для центра зоны Бриллюэна: $\Gamma = A_{1g} + E_g + T_{1g} + 2T_{2g} + 5T_{1u} + T_{2u}$. Обнаруженный при высоких температурах спектр КРС в PST (рис. 1) хорошо согласуется с ожидаемым для O_h^5 : две T_{2g} -линии в $X(ZX)Y$ -спектре и две линии в $X(ZZ)Y$ -спектре, $\nu \sim 830 \text{ см}^{-1}$ соответствует A_{1g} , $\nu \sim 90 \text{ см}^{-1}$ можно приписать E_g . В наших образцах PST трудно ожидать упорядоченного распределения Sc^{3+} и Ta^{5+} , и, по-видимому, это не является принципиально необходимым для появления спектров КРС, согласующихся с пространственной группой O_h^5 . Действительно, полученные спектры PST и PSN оказались одинаковыми, а спектры PMT и PMN к ним очень близки. Неупорядоченное распределение ионов V' и V'' ответственно скорее всего за уширение линий вплоть до появления структуры, хорошо видной для низкочастотной полосы T_{2g} в спектре PMT и PMN.

КРС оказывается эффективным тестом для выбора пространственной группы: число

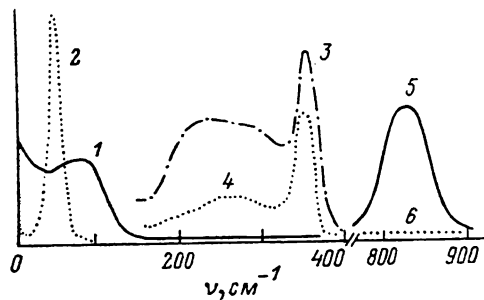


Рис. 1. Спектры КРС в кристаллах PST при различных температурах. Т, К: 1, 2 — 853; 3 — 336; 4 — 659; 5, 6 — 673. 1, 5 — спектры $X(ZZ)Y$, 2, 3, 4, 6 — спектры $X(ZX)Y$. Шкала интенсивности для 1, 2 уменьшена в 4 раза.

линий в спектре и их поляризация согласуются с расчетом для O_h^5 , в то время как в случае O_h^1 вообще не должно быть спектра 1-го порядка. Для ИК спектров нет такого сильного различия: $3T_{1u}$ колебания в O_h^1 и, как мы видим, $4T_{1u}$ в O_h^5 (за вычетом акустических ветвей). Экспериментально наблюдаемый ИК спектр в PMT в [10] и с лучшим разрешением в [7], по нашему мнению, лучше согласуется с симметрией O_h^5 , чем O_h^1 , поскольку в последнем случае соответствие требует сильного расщепления фононов вследствие, как предполагается в [7], двухмодового поведения колебаний. Отметим, что значительно большее отличие масс ионов V' и V'' в паре Mg и Ta, чем в паре Mg и Nb, не приводит к ощутимому различию в спектрах КРС соединений PMT и PMN. По-видимому, эффекты двухмодового поведения фононов в рассматриваемых кристаллах незначительны. Можно полагать, что неупорядоченность в распределении Mg и Nb в PMN приводит к появлению структуры фоновых линий в ИК спектрах [7], подобно тому как возникает расщепление T_{2g} -линии в КРС в кристаллах PMT и PMN.

Таким образом, полученные спектры КРС в группе соединений $AB'V''O_3$ при достаточно высоких температурах разумно согласуются с пространственной группой O_h^5 , предлагаемой нами для парафазы этих кристаллов. Нужно отметить, что для соединений $AB'_{1/2}V''_{1/2}O_3$ с правильным упорядоченным чередованием ионов V' и V'' структура, соответствующая O_h^5 , предлагалась из общих соображений еще в [11]. В нашей работе мы не только предлагаем КРС в качестве эффективного метода экспериментального исследования пространственной группы соединений типа $AB'V''O_3$, но и показываем, что в группе кристаллов даже с неупорядоченным распределением ионов V' и V'' в обычной парафазе не реализуется O_h^1 , которая для них указывается в [2]. В связи с этим представляется интересным привлечение для изучения соединений $AB'V''O_3$ других методов, чувствительных к изменению пространственной группы кристаллов.

При дальнейшем повышении температуры исчезают все 4 линии в спектрах КРС 1-го порядка, на рис. 2 и 3 приведены результаты только для

двух самых интенсивных линий в спектре кристаллов PST и PMT. Отметим, что рассеяние света в данной работе возбуждалось криптоновым лазером, $\lambda=647.1$ мкм. Для кристаллов PST проведена коррекция на сдвиг края собственного поглощения кристалла при нагревании. Желто-зеленые при комнатной температуре кристаллы PMT становятся розовыми при $T \approx 1000$ К, так что для наших измерений с криптоновым лазером сдвигом края для PMT можно все же пренебречь. Исчезновение линий можно связать с переходом к структуре с пространственной группой O_h^1 . Используя метод позиционной симметрии [12], легко показать, что именно «переход» ионов кислорода и свинца из локальных положений D_{4h} и O_h в структуре перовскита O_h^1 в новые положения с позиционной симметрией C_{4v} и T_d соответственно приводит к появлению активных в спектрах КРС линий в O_h^1 . Иначе говоря, переход $O_h^1 \rightarrow O_h^1$ должен привести к эквивалентности кислородных октаэдров вокруг ионов B' и B'' «Мягким» оказывается

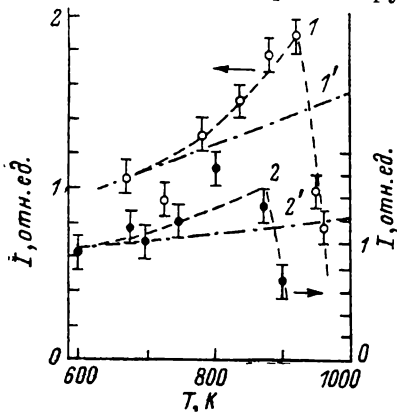


Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности линий T_{2g} (1) и A_{1g} (2) в спектрах КРС в кристаллах PST. 1' и 2' — расчетная зависимость для спектров 1-го порядка.

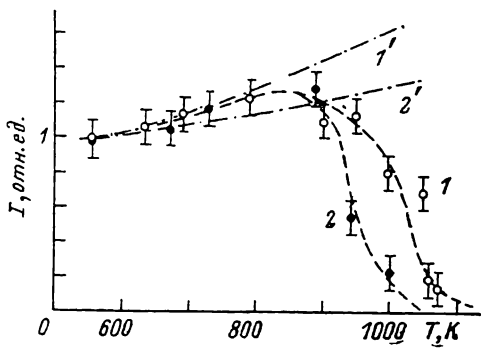


Рис. 3. Те же зависимости, что и на рис. 2, но для кристаллов PMT.

колебание двух соседних октаэдров в противофазе: для одного полностью симметричное колебание увеличивает объем октаэдра, для другого — уменьшает. Принимая во внимание изменение решетки от примитивной в O_h^1 к гранецентрированной в O_h^2 , получаем с очевидностью, что такое колебание найдется в точке R на границе зоны Бриллюэна верхней фазы. Действительно, такой переход возможен в кристаллах со структурой перовскита [13]. Он происходит с удвоением элементарной ячейки и описывается однокомпонентным параметром порядка. Итак, исчезновение спектров КРС говорит, во-первых, о том, что нижняя фаза все же не может принадлежать к структуре перовскита, а спектр КРС 1-го порядка появляться из-за нарушений правил отбора. Во-вторых, этот эффект показывает, что пражфазой сегнетоэлектриков типа $AB'B''O_3$ является структура перовскита.

Подведем некоторые итоги. При высоких температурах ($T \geq 1000$ К) соединения типа $AB'B''O_3$ являются интересным примером систем, в которых эквивалентные кристаллографические позиции заняты различными ионами B' и B'' , но спектр КРС 1-го порядка не возникает. При понижении температуры происходит структурный переход с удвоением ячейки из O_h^1 в O_h^2 , переход такого типа обнаружен в семействе перовскита впервые. Для динамики перехода очень важными оказываются данные об образовании чередующихся разнокалиберных кислородных октаэдров, непосредственно вытекающие из факта появления спектров КРС. Этот результат можно рассматривать как общую закономерность в динамике решетки кристаллов типа $AB'B''O_3$, поскольку нам не удалось уловить принципиальных различий даже для двух наиболее подробно исследованных PST и PMT, кристаллов с отличающимся соотношением B' - и

B'' -ионов. Неупорядоченность B' - и B'' -ионов сказывается в том, что в PST переход происходит резче, чем в PMT (рис. 2 и 3), возможно, это переход первого рода. Неупорядоченность приводит, по-видимому, к некоторой деформации октаэдров, проявляющейся в уширении линий в спектрах КРС. В общем наши представления о пространственной группе O_h^5 хорошо согласуются с наблюдаемой в электронном микроскопе упорядоченной микроструктурой в PST [14]. Принимая во внимание некоторое разупорядочение в распределении ионов B' и B'' , можно ожидать образование большого числа мелких областей, разделенных антифазными границами после перехода $O_h^1 \rightarrow O_h^5$. По-видимому, именно с этим фактом можно связать сохранение псевдокубичности в сегнетоэлектрической фазе кристаллов типа PMN, трудности в исследовании и визуализации доменной структуры, наличие фазы с признаками стеклообразного состояния [7] и др.

Однокомпонентный параметр перехода [13] $O_h^1 \rightarrow O_h^5$ не может описать появление сегнетоэлектричества при последующем фазовом переходе, для этого необходимо найти иную ветвь фазовых превращений. В целом последовательность фазовых переходов в кристаллах типа $AB'B''O_3$ обещает быть иной в сравнении с другими известными соединениями с исходной фазой O_h^1 . В результате данной работы нам, по-видимому, удалось указать отправную точку для дальнейших исследований.

Авторы благодарны А. П. Леванюку за обсуждение результатов и поддержку работы и Е. С. Шер, вырастившей кристаллы исследовавшихся в работе соединений.

Л и т е р а т у р а

- [1] Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. 736 с.
- [2] Фесенко Е. Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М.: Атомиздат, 1972. 248 с.
- [3] Burns G., Scott B. A. Sol. St. Commun., 1973, vol. 13, N 3, p. 423—426.
- [4] Карамян А. А., Крайник Н. Н. ФТТ, 1973, т. 15, № 8, с. 2534—2537.
- [5] Смоленский Г. А., Прохорова С. Д., Синий И. Г., Чернышова Е. О. Изв. АН СССР, сер. физ., 1977, т. 41, № 3, с. 611—614.
- [6] Бовтун В. П., Крайник Н. Н., Маркова Л. А., Поплаво Ю. М., Смоленский Г. А. ФТТ, 1984, т. 26, № 2, с. 378—381.
- [7] Burns G., Dacol F. H. Sol. St. Commun., 1983, vol. 48, N 10, pp. 853—856.
- [8] Коршунов О. Ю., Марковин П. А., Писарев Р. В. ФТТ, 1983, т. 25, № 7, с. 2134—2140.
- [9] Смоленский Г. А., Юшин Н. К., Смирнов С. И. ФТТ, 1985, т. 27, № 3, с. 801—806.
- [10] Карамян А. А. ФТТ, 1976, т. 18, № 10, с. 3168—3170.
- [11] Galasso F. S. Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds. New York: Pergamon, 1969.
- [12] Жижин Г. Н., Маврин Б. Н., Шабанов В. Ф. Оптические колебательные спектры кристаллов. М.: Наука, 1984. 232 с.
- [13] Александров К. С., Зиненко В. И., Михельсон Л. М., Сиротин Ю. И. Кристаллография, 1969, т. 14, № 2, с. 327—329.
- [14] Chan H. M., Harmer M. P., Bhalla A., Cross L. E. Jap. J. Appl. Phys., 1985, vol. 24, Suppl. 24—2, p. 550—552.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
19 октября 1987 г.