

06 Двухфазность кристаллической структуры твердых растворов $(1-x)\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ ($x = 0.25, 0.3, 0.35$) при комнатной температуре

© Н.В. Зайцева, А.А. Набережнов,[¶] Е.П. Смирнова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
[¶] e-mail: alex.nabereznov@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 2 мая 2020 г.
В окончательной редакции 15 июня 2020 г.
Принято к публикации 16 июня 2020 г.

Эволюция кристаллической структуры твердых растворов $(1-x)\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ в зависимости от концентрации PbTiO_3 (при $x = 0.25, 0.3, 0.35$) в области морфотропной фазовой границы исследована с помощью дифракции рентгеновского излучения при комнатной температуре. Установлено, что все три состава являются смесью кубической и тетрагональной фаз, причем увеличение концентрации PbTiO_3 выше 30 mol.% приводит к увеличению доли тетрагональной фазы. Определены параметры кристаллической структуры и содержание обеих фаз в данных твердых растворах. Показано, что при комнатной температуре существуют статические смещения ионов свинца из основных кристаллографических позиций.

Ключевые слова: дифракция рентгеновского излучения, морфотропная фазовая граница, кристаллическая структура, двухфазные структуры.

DOI: 10.21883/JTF.2021.01.50275.158-20

Введение

Впервые соединение $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ (PFW) со структурой перовскита было получено и исследовано в работе [1]. В той же работе было высказано предположение, что PFW является сегнетомагнетиком, т.е. он обладает не только сегнетоэлектрическими свойствами, но и магнитными. Позднее было установлено, что при температурах ниже 180 К [2] PFW является релаксором, а ниже 350 К [3] в нем наблюдается антиферромагнитное упорядочение. В работе [4] показано, что с классическим сегнетоэлектриком титанатом свинца (PbTiO_3 , далее будем использовать аббревиатуру PT) PFW может образовывать непрерывный ряд твердых растворов. Влияние структурного разупорядочения в этих твердых растворах на магнитный порядок обсуждалось для керамик твердых растворов $(1-x)\text{PFW}-x\text{PT}$ при $0 < x < 0.50$ в работах [5,6], и были обнаружены два типа антиферромагнитных переходов при $x < 0.25$, так, в чистом PFW $T_{N1} = 350$ К, а $T_{N2} = 20$ К. При увеличении концентрации титаната свинца происходит переход от релаксорного состояния к классическому сегнетоэлектрическому состоянию, при этом T_{N2} сдвигается вверх, а T_{N1} уменьшается при увеличении содержания PT и не наблюдается для составов с $x \geq 0.25$. В работах [7,8] было установлено существование морфотропной фазовой границы (МФГ) в системе $(1-x)\text{PFW}-x\text{PT}$ в диапазоне концентраций PT 0.2–0.37, разделяющей низкотемпературную релаксорную и тетрагональные фазы. В настоящее время считается, что низкотемпературная фаза является ромбоэдрической или слабо искаженной кубической.

В работе [5] на основе анализа данных диэлектрической спектроскопии, калориметрии и рентген-дифракционных спектров была получена фазовая диаграмма растворов $(1-x)\text{PFW}-x\text{PT}$ (рис. 1). Дальнейшие дифракционные исследования температурной эволюции структуры твердых растворов при $x = 0.2$ и 0.3 (рис. 1, вертикальные штриховые линии) в области МФГ [9,10] показали, что

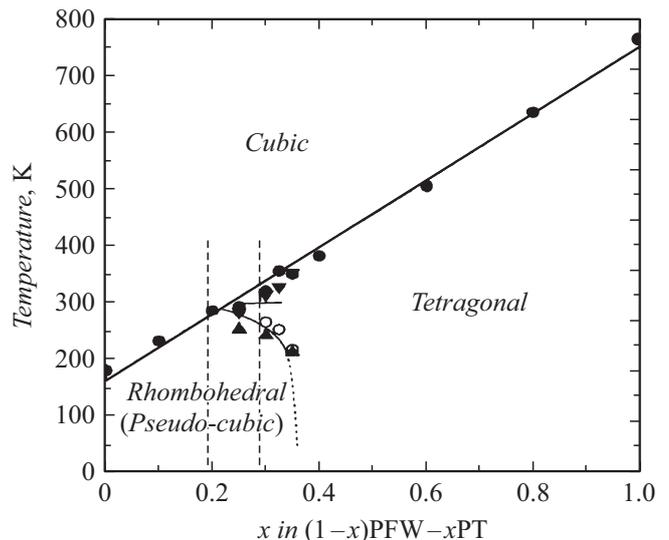


Рис. 1. Фазовая диаграмма твердых растворов $(1-x)\text{PFW}-x\text{PT}$ из работы [5]. Вертикальные штриховые линии — направления сканирования при исследованиях структуры в работах [8,9]; горизонтальная сплошная линия в интервале концентраций 0.25–0.35 — интервал, исследованный в настоящей работе.

во всем изученном (90–400 К) интервале температур эти твердые растворы являются двухфазными системами: присутствуют как тетрагональная, так и кубическая структуры. Повышение температуры приводит к уменьшению процентного содержания тетрагональной фазы. Таким образом, полученная ранее фазовая диаграмма в области МФГ нуждается в уточнении. С этой целью мы провели рентген-дифракционные исследования структуры твердых растворов $(1-x)\text{PFW}-x\text{PT}$ ($x = 0.25, 0.3$ и 0.35) при комнатной температуре (рис. 1, горизонтальная черная линия), поскольку в этой области сходятся линии фазовых состояний на ранее полученной фазовой диаграмме и именно эта область представляет наибольший интерес для исследования.

1. Образцы и эксперимент

Керамические образцы $(1-x)\text{PFW}-x\text{PT}$ ($0.25 \geq x \geq 0.35$) были изготовлены по обычной технологии путем реакции в твердой фазе. В качестве исходных реактивов использовались оксиды PbO (99.9%), TiO_2 (99.9%), Fe_2O_3 (99%) и WO_3 (99.9%). Синтез твердых растворов осуществлялся в две стадии с использованием промежуточного соединения Fe_2WO_6 со структурой колумбита, что препятствовало образованию фазы пирохлора [11]. Предварительный обжиг проводился при температуре 800°C в течение 4 h, а спекание при температуре $860\text{--}880^\circ\text{C}$ в течение 2 h в парах оксида свинца для сохранения стехиометрии по содержанию свинца. Полнота образования Fe_2WO_6 и твердых растворов контролировалась методом рентгенофазового анализа. Все измерения проводились в ФТИ им. А.Ф. Иоффе на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 на длине волны $\text{CuK}\alpha_1 = 1.540598 \text{ \AA}$ и $\text{CuK}\alpha_2 = 1.544497 \text{ \AA}$ в диапазоне углов $10\text{--}70^\circ$ с шагом 0.05° при комнатной температуре. Предварительные результаты показали отсутствие возможной текстурированности образцов, также не были обнаружены дополнительные пики, т.е. на уровне чувствительности использованного метода ($\sim 1\%$) в образцах отсутствуют какие-либо посторонние примеси. Инструментальная функция была определена из измерений тестового образца кубического перовскита $\text{BaCo}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ с близкими параметрами элементарной ячейки. Полный профильный анализ проводился с помощью пакета FullProf [12], для описания упругих пиков использовался псевдо-войтиан (pseudo-Voigt profile function).

Результаты и обсуждение

На первом этапе мы провели анализ полученных дифрактограмм для всех трех образцов и провели сравнение формы линий упругих пиков (100) и (001) (рис. 2), (200) и (002) (рис. 3), а также (111) (рис. 4) для всех образцов с расчетной (с учетом функции разрешения)

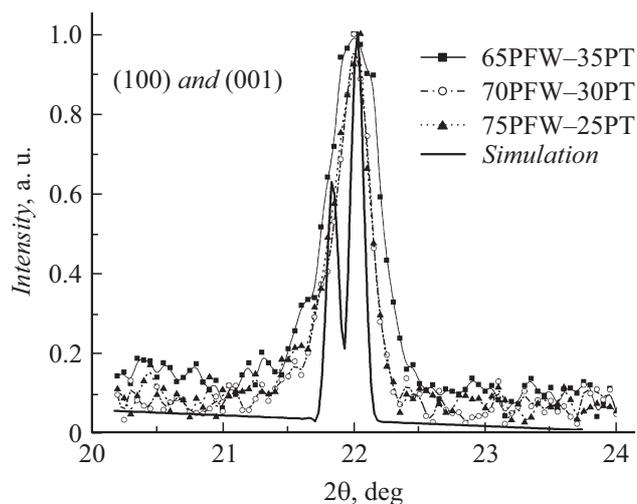


Рис. 2. Экспериментальные упругие пики (100) и (001) для составов $(1-x)\text{PFW}-x\text{PT}$ (линии с символами) и модельный спектр для состава $0.75\text{PFW}-0.25\text{PT}$ (сплошная линия).

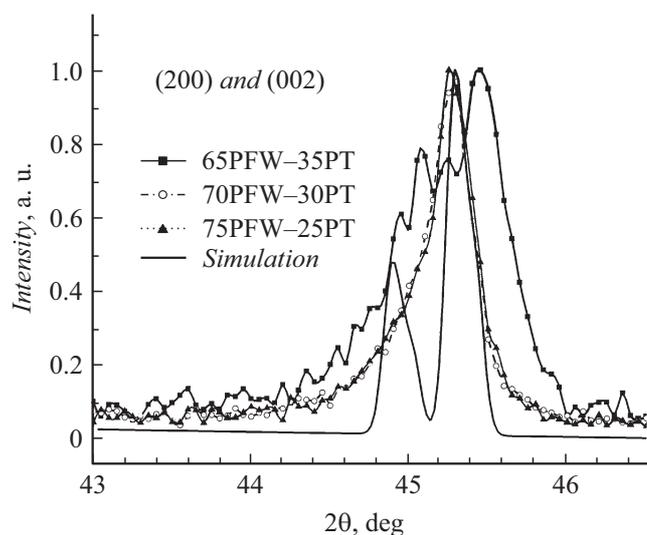


Рис. 3. Экспериментальные упругие пики (200) и (002) для твердых растворов $(1-x)\text{PFW}-x\text{PT}$ (линии с символами) и модельный спектр для состава $0.75\text{PFW}-0.25\text{PT}$ (сплошная линия).

для образца $0.75\text{PFW}-0.25\text{PT}$. На всех рисунках расчетная форма упругого пика представлена сплошной линией без символов, а моделирование структуры образца $0.75\text{PFW}-0.25\text{PT}$ проводилось, согласно фазовой диаграмме, в рамках тетрагональной фазы. Сравнивая модельную и экспериментальную формы линий отражений (100) и (200), для которых в тетрагональной структуре должно наблюдаться расщепление пиков типа (00h) и (h00), легко видеть, что только для состава $0.65\text{PFW}-0.35\text{PT}$ (рис. 3) явно наблюдается подобное расщепление. Во всех остальных случаях есть только значительная асимметрия формы упругих пиков, при этом сами экспериментальные упругие пики существен-

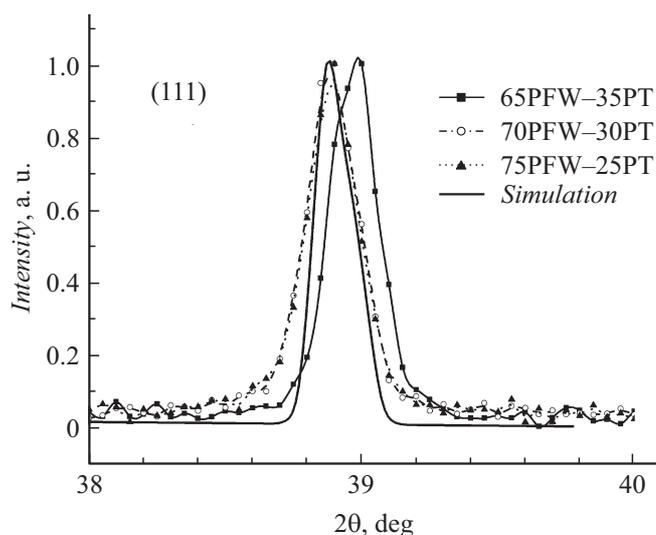


Рис. 4. Экспериментальные упругие пики (111) для твердых растворов $(1-x)\text{PFW}-x\text{PT}$ (линии с символами) и модельный спектр для состава $0.75\text{PFW}-0.25\text{PT}$ (сплошная линия).

но шире, чем ожидалось, исходя из имеющейся функции разрешения дифрактометра. Пики типа (hhh) в тетрагональной структуре не расщепляются, но, как следует из рис. 4, полная ширина на полувысоте (FWHM) для модельного спектра примерно на 20% меньше, чем FWHM для составов $0.75\text{PFW}-0.25\text{PT}$ и $0.7\text{PFW}-0.3\text{PT}$. К тому же для состава $0.65\text{PFW}-0.35\text{PT}$ имеет место явное отличие формы линии отражения (111) от модельной функции. Таким образом, можно сделать вывод, что, несмотря на фазовую диаграмму, использование только тетрагональной структуры для описания полученных спектров не является достаточным. Проведенный далее полнопрофильный анализ с использованием только пространственной группы симметрии $P4mm$ не позволил даже удовлетворительно описать экспериментальные дифрактограммы.

Возможным решением проблемы является сосуществование двух кристаллических фаз в области МФГ. Впервые такой подход был реализован в работе [8], в которой из анализа данных по рассеянию рентгеновского излучения была получена зависимость процентного содержания фаз в зависимости от концентрации РТ. Такой же подход был использован в работах [9,10] для анализа данных по дифракции нейтронов на составах

$0.8\text{PFW}-0.2\text{PT}$ и $0.7\text{PFW}-0.3\text{PT}$, в которых было показано, что сосуществование кубической ($Pm-3m$) и тетрагональной ($P4mm$) фаз присутствует даже значительно выше комнатной температуры.

Используя этот подход, мы существенно улучшили качество подгонки дифракционных спектров для всех исследованных составов: так, для состава $0.75\text{PFW}-0.25\text{PT}$ R -фактор, характеризующий качество этой процедуры, уменьшился от 19.1 до 6–6.5. Так как в литературе полагается, что возможные ромбоэдрические искажения малы (менее 0.01°), а это значение далеко за пределами нашего инструментального разрешения, то мы при подгонке использовали неискаженную кубическую фазу. В таблице приведены полученные параметры элементарной ячейки и процентное соотношение фаз для твердых растворов с $x = 0.25, 0.3$ и 0.35 . Следует также отметить, что в процессе подгонки были получены аномально большие тепловые параметры (факторы Дебая–Валлера) для ионов свинца. Это хорошо соответствует наличию случайных (по направлению) статических смещений ионов Pb^{+2} , характерных для ряда свинецсодержащих релаксоров, существование которых впервые было показано в работах [13,14]. Наличие таких смещений для чистого PFW было доказано в работе [15], а для составов $0.7\text{PFW}-0.3\text{PT}$ и $0.8\text{PFW}-0.2\text{PT}$ — в работе [10]. Используя подход, изложенный в работе [15], мы получили оценку этих смещений при комнатной температуре для твердых растворов $0.75\text{PFW}-0.25\text{PT}$, $0.7\text{PFW}-0.3\text{PT}$ и $0.65\text{PFW}-0.35\text{PT}$, которые оказались около $0.14(3) \text{ \AA}$ и хорошо совпадают с данными работы [10] и с величиной смещений свинца из позиции (000) для чистого PFW, приведенной в работе [15]. По аналогии с рядом других свинецсодержащих релаксоров можно предположить, что эти смещения являются случайными по направлению. Более точное определение этого параметра для различных твердых растворов и его зависимости от концентрации РТ требует дополнительных исследований для получения большей статистики. Соотношения кубической и тетрагональной фаз, приведенные в таблице, для $0.7\text{PFW}-0.3\text{PT}$ и $0.65\text{PFW}-0.35\text{PT}$ хорошо совпадают с величинами в работах [8,10], однако для состава $0.75\text{PFW}-0.25\text{PT}$ наблюдается значительное (за пределами ошибок) отличие от данных в работе [8]. С другой стороны, есть неплохое соответствие с данными, приведенными в работе [10] для твердого раствора $0.8\text{PFW}-0.2\text{PT}$. Таким образом, можно сделать вывод, что вопрос о соотношении фаз

Результаты подгонки дифракционных спектров для твердых растворов $(1-x)\text{PFW}-x\text{PT}$

Состав	Содержание кубической фазы, mol.%	Параметр ячейки a_{cub} , Å	Содержание тетрагональной фазы, mol.%	Параметр ячейки a_{tetra} , Å	Параметр ячейки a_{tetra} , Å
75PFW–25PT	59.2(8.0)	3.9719(4)	40.8(6.7)	3.9642(8)	3.9970(11)
70PFW–30PT	55.5(9.0)	3.9726(5)	44.5(9.0)	3.9648(9)	3.9957(12)
65PFW–35PT	32.6(4.4)	3.9741(5)	67.4(5.9)	3.9569(6)	4.0046(8)

на нижней границе МФГ остается открытым и требует дальнейшего изучения. Что касается существования ромбоэдрической фазы при концентрациях $\text{PT} < 0.2$, то в настоящее время прямых доказательств этого не получено. Во всех известных нам работах, посвященных исследованию структуры PFW–PT [5,8,10,15–17], это упоминается только в качестве предположения, а их отсутствие аргументируется тем, что инструментальное разрешение использованных установок, как и в настоящей работе, недостаточно для определения малых ($\sim 0.01^\circ$) ромбоэдрических искажений. Возможно, что такое представление о кристаллической структуре твердых растворов с содержанием $\text{PT} < 0.2$ появилось из-за того, что ранее не рассматривались смещения ионов свинца из идеальных кристаллографических положений. С другой стороны, переход в антиферромагнитное состояние может приводить в том числе и к появлению ромбоэдрических искажений кристаллической структуры. Для прояснения ситуации необходимы детальные исследования температурной эволюции структуры твердых растворов PFW–PT в большом интервале углов рассеяния.

Заключение

С помощью дифракции рентгеновского излучения исследована структура твердых растворов $(1-x)\text{PFW}-x\text{PT}$ при комнатной температуре в области морфотропной фазовой границы при $x = 0.25, 0.3$ и 0.35 . Показано, что все образцы являются двухфазными, определено процентное содержание кубической (или псевдо-кубической) и тетрагональной фаз. Уточнена фазовая диаграмма системы PFW–PT. Установлено, что в исследованных твердых растворах ионы свинца смещены из своих идеальных кристаллографических позиций на величину около 0.14 \AA .

Финансирование работы

Е.П. Смирнова благодарит РФФИ (грант 18-02-00394) за частичную поддержку исследований.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Г.А. Смоленский, А.И. Аграновская, В.А. Исупов. ФТТ, **1** (6), 990 (1959).
- [2] L. Mitoseriu, C.E. Ciomaga, A. Stancu. J. Optoelectron. Adv. Mater., **6** (3), 1085 (2004).
- [3] В.П. Плахтий, Е.И. Мальцев, Д.М. Каминкер. Изв. АН СССР. Сер. физ., **28** (10), 436 (1964).
- [4] С.С. Левина, Н.П. Паращук. Изв. вузов. Сер. физ., **15** (8), 131 (1972).
- [5] L. Feng, Z.-G. Ye. J. Solid State Chem., **163** (2), 484 (2002). DOI: 10.1006/jssc.2001.9433
- [6] Y.-J. Kim, S.-W. Choi. Ferroelectrics, **186**, 287 (1996).
- [7] L. Mitoseriu, A. Stancu, C. Fedor, P.M. Vilarinho. J. Appl. Phys., **94**, 1918 (2003).
- [8] L. Mitoseriu, P.M. Vilarinho, J.L. Baptista. Appl. Phys. Lett., **80**, 4422 (2002). DOI: 10.1063/1.1485131
- [9] А.А. Набережнов, И.А. Долгаков, М. Товар, О.А. Алексеева, С.Б. Вахрушев. Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки, **3** (248), 23 (2016). [А.А. Naberezhnov, I.A. Dolgakov, M. Tovar, O.A. Alekseeva, S.B. Vakhrushev. St.Petersburg Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics, **2**, 181 (2016).]
- [10] И.А. Долгаков, А.А. Набережнов, О.А. Алексеева, С.А. Борисов, В. Симкин, М. Товар. ФТТ, **59** (10), 1940 (2017). [I.A. Dolgakov, A.A. Naberezhnov, O.A. Alekseeva, S.A. Borisov, V.G. Simkin, M. Tovar. Phys. Solid State, **59** (10), 1961 (2017). DOI: 10.1134/S1063783417100122]
- [11] S.L. Swartz, T.R. Shroud. Mater. Res. Bull., **17**, 1245 (1982).
- [12] FullProf Suite. A set of crystallographic programs for rietveld analysis of neutron or X-ray powder diffraction data. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.ill.eu/sites/fullprof/php/downloads.html>
- [13] С.Б. Вахрушев, А.А. Набережнов, Н.М. Окунева, Б.Н. Савенко. ФТТ, **37** (12), 3621 (1995). [S.B. Vakhrushev, A.A. Naberezhnov, N.M. Okuneva, B.N. Savenko. Phys. Solid State, **37** (12), 1993 (1995).]
- [14] S.G. Zhukov, V.V. Chernyshev, L.A. Aslanov, S.B. Vakhrushev, H. Schenk. J. Appl. Crystallogr., **28**, 385 (1995).
- [15] S.A. Ivanov, S.-G. Eriksson, R. Tellgren, H. Rundlöt. Mater. Res. Bull., **39**, 2317 (2004). DOI:10.1016/j.materresbull.2004.07.025
- [16] L. Mitoseriu, P.M. Vilarinho, M. Viviani, J.L. Baptista. Mater. Lett., **57**, 609 (2002).
- [17] P.M. Vilarinho, L. Zhou, L. Mitoseriu, E. Finocchio, M.R. Soares, J.L. Baptista. Ferroelectrics., **270**, 253 (2002).