

06,11

## Температурная эволюция кристаллической структуры мультиферроидных твердых растворов $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3) - (x)\text{PbTiO}_3$

© И.А. Долгаков<sup>1</sup>, А.А. Набережнов<sup>1,2</sup>, О.А. Алексеева<sup>1,¶</sup>, С. Борисов<sup>2</sup>, В. Симкин<sup>3</sup>, М. Товар<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Объединенный институт ядерных исследований, Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка, Дубна, Россия

<sup>4</sup> Helmholtz Zentrum Berlin, Berlin, Germany

¶ E-mail alekseevaolga0@gmail.com

(Поступила в Редакцию 22 марта 2017 г.)

В температурном интервале 90–400 К методом дифракции нейтронов исследована температурная эволюция структуры твердых растворов  $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3) - (x)\text{PbTiO}_3$  двух составов  $x = 0.2$  и  $0.3$ , для которых наблюдается существование морфотропной фазовой границы (МРВ). Показано, что даже при температурах выше области МРВ система находится в двухфазном состоянии, в котором сосуществуют кубическая и тетрагональная фазы. Получены температурные зависимости процентного содержания фаз. Произведены оценки величин статических смещений ионов свинца из кристаллографической позиции (000) в рамках модели многоямного потенциала.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 17-02-00774) и государственного задания Министерства образования и науки (проект 3.1150.2017/4.6). Авторы также благодарят Helmholtz Zentrum Berlin (Берлин, Германия) за предоставление времени на дифрактометре E9 и E2.

DOI: 10.21883/FIT.2017.10.44962.087

### 1. Введение

В последнее десятилетие наблюдается возрастающий интерес к материалам, проявляющим одновременно сегнетоэлектрические и магнитные свойства, в особенности — при комнатной температуре. Одним из таких соединений является твердый раствор  $(1-x)\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3 - (x)\text{PbTiO}_3$  (PFW–PT).

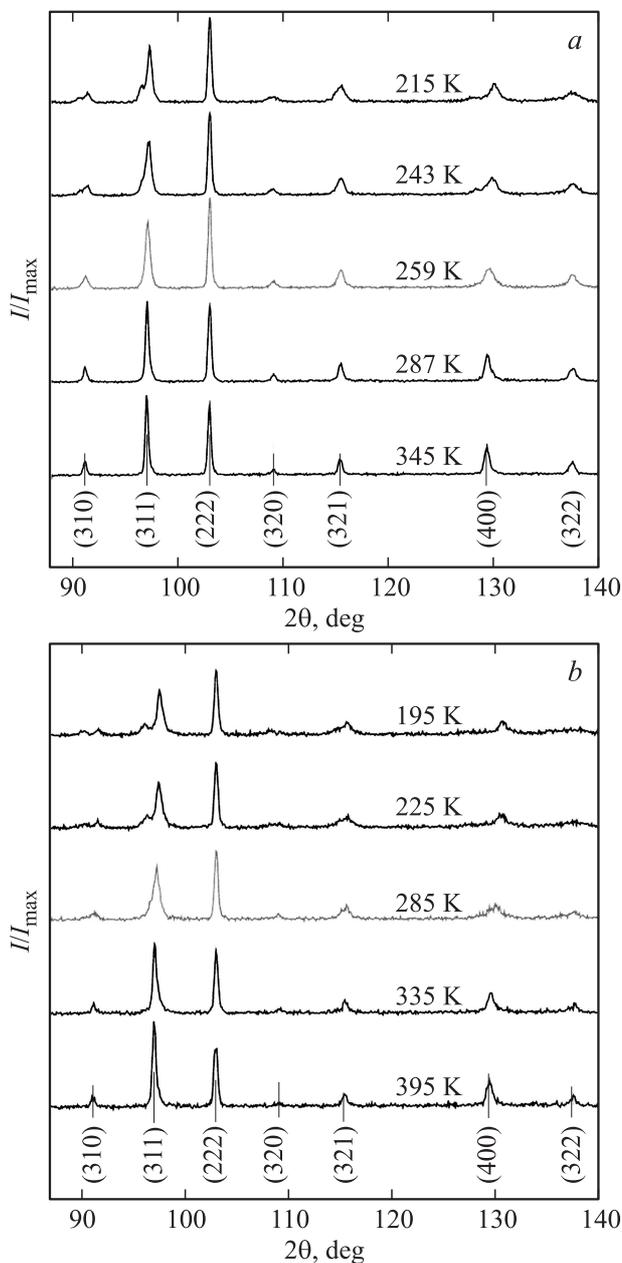
Ферровольфрамат свинца  $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  (PFW) является сегнетомагнетиком и проявляет релаксорные (при температурах ниже  $\sim 180$  К [1]) и антиферромагнитные (при температурах ниже  $\sim 340$  К [2]) свойства. PFW имеет структуру перовскита  $\text{ABO}_3$ , в которой ионы  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{W}^{6+}$  случайным образом занимают В-центры в октаэдрических положениях  $\text{BO}_6$  [3]. С классическим сегнетоэлектриком  $\text{PbTiO}_3$  (PT) PFW может образовывать непрерывный ряд твердых растворов [4]. Варьируя концентрацию PT  $x$  в твердом растворе, можно изменять температуры переходов в сегнетоэлектрическое [5,6] и антиферромагнитное состояние [2,7,8], в том числе до комнатной, при увеличении  $x$  происходит переход от релаксорного состояния, характерного для чистого PFW, к нормальному сегнетоэлектрическому состоянию с дальним порядком [5,6]. На основе данных исследова-

ний диэлектрического отклика была получена фазовая диаграмма „состав–температура“ PFW–PT [5], и наибольший интерес представляет область концентраций PT  $0.25 < x < 0.35$  [9], при которых наблюдается существование так называемой морфотропной фазовой границы (МРВ), разделяющей на фазовой диаграмме области, соответствующие различным фазам. Известно, что вблизи МРВ твердые растворы системы  $\text{PbB}'\text{B}''\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$  демонстрируют наиболее интересные макроскопические свойства, такие как большие значения диэлектрической проницаемости, пьезоотклика, электрострикции и т.п. [10–12]. Ранее структурные исследования [10] в основном проводились при одной температуре для разных составов, и следовательно, зависимость процентного соотношения фаз от температуры в области МРВ, а также особенности температурной эволюции структуры в этой области оставались неисследованными. Целью данной работы было заполнить существующий пробел и провести исследование температурной эволюции кристаллической структуры твердых растворов PFW–PT в области фазовой диаграммы, близкой к МРВ, при этом в отличие от предыдущих работ сканирование фазовой диаграммы проводилось вдоль оси температур.

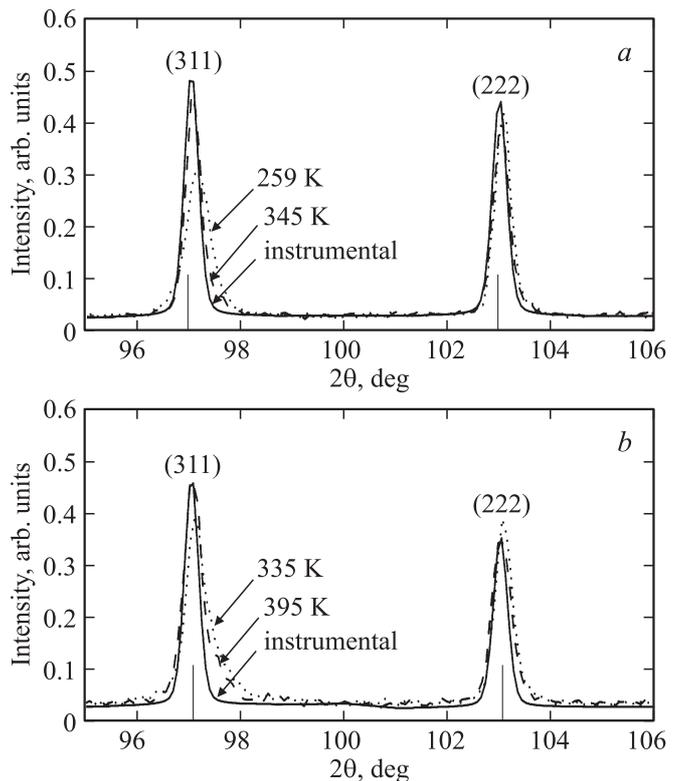
## 2. Образцы и эксперимент

Исследуемые образцы представляли собой мелкодисперсные порошки с размером зерен  $\sim 1 \mu\text{m}$ . Образцы были изготовлены по стандартной керамической технологии. Предварительно синтезированные порошки  $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  и  $\text{PbTiO}_3$  тщательно перемалывались и смешивались в нужных пропорциях. Полученная порошковая смесь гранулировалась и спекалась при температурах 1170 и 1200 К для  $x = 0.2$  и  $0.3$  соответственно в атмосфере воздуха в течение 3 ч.

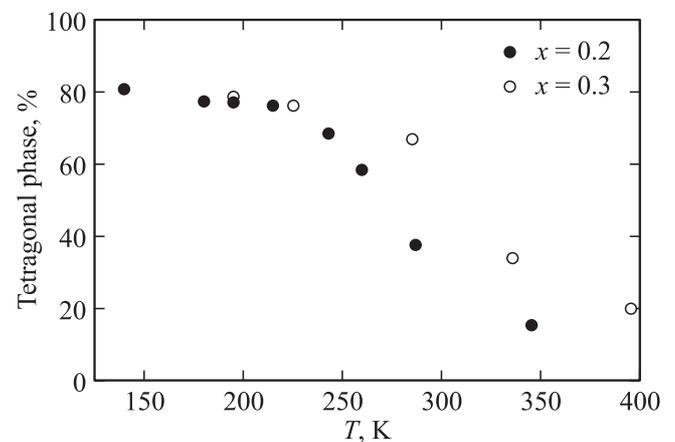
Измерения были проведены на нейтронных дифрактометрах E9 и E2 (Helmholtz Zentrum Berlin — HZB,



**Рис. 1.** Температурная эволюция дифракционных спектров  $(1-x)\text{PFW}-(x)\text{PT}$   $a$   $x = 0.2$ ,  $b$   $x = 0.3$ .



**Рис. 2.** Формы линий рефлексов (311) по сравнению с (222)  $a$   $x = 0.2$ ,  $b$   $x = 0.3$ .



**Рис. 3.** Температурная зависимость процентного содержания тетрагональной фазы в  $(1-x)\text{PFW}-(x)\text{PT}$  для  $x = 0.2$  и  $0.3$ .

реактор BER II) и на нейтронном времяпролетном Фурье-дифрактометре высокого разрешения (ФДВР) (ЛНФ ОИЯИ, Дубна) в широком температурном диапазоне от 90 до 400 К, стабильность поддержания температуры была не хуже  $\pm 2$  К. Полученные дифрактограммы обрабатывались с использованием метода полного профильного анализа в программной среде FULLPROF [13].

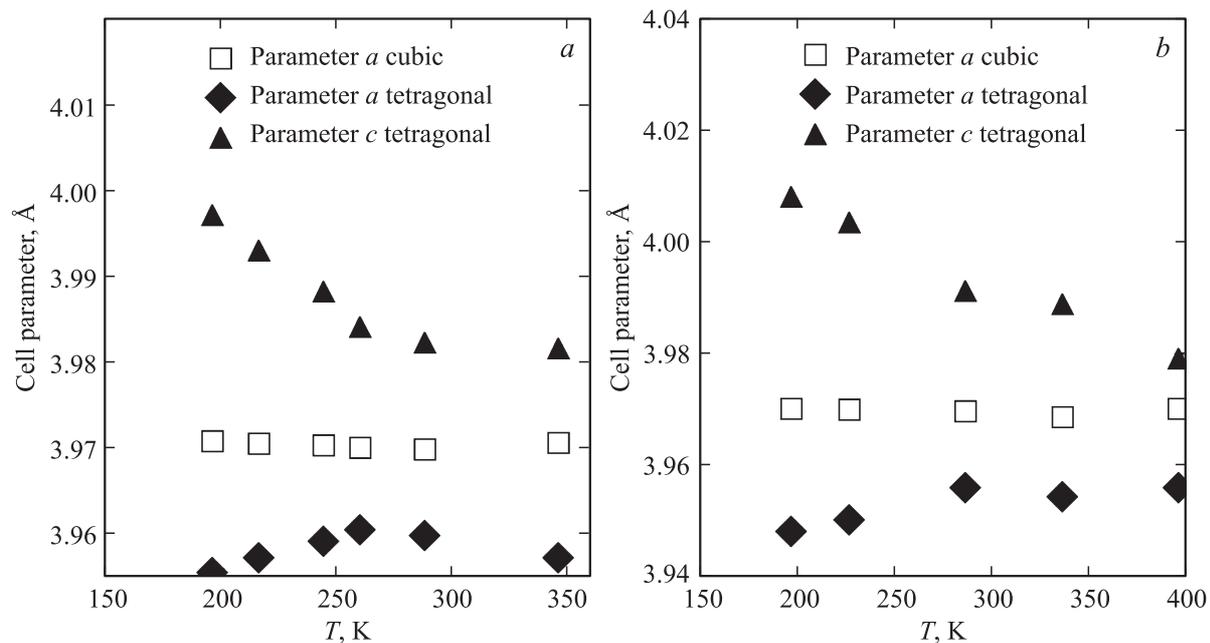


Рис. 4. Температурные зависимости параметров решетки  $(1-x)\text{PFW}-(x)\text{PT}$  составов  $a$   $x = 0.2$ ,  $b$   $x = 0.3$ . Погрешность не превышает размеров символов.

### 3. Результаты и обсуждения

При первичном анализе температурной эволюции дифракционных спектров можно выделить две группы пиков ( $hkl$ ) (хотя бы два индекса различны) и ( $hhh$ ) с принципиально различным температурным поведением формы линии: при понижении температуры происходит увеличение ширины пиков типа ( $hkl$ ), появляются дополнительные вклады („плечо“) в области больших углов  $2\theta$  и происходит дальнейшее их расщепление (рис. 1), в то время как ширина и форма линии пиков семейства ( $hhh$ ) остаются неизменными и соответствуют функции разрешения дифрактометра (рис. 2).

При охлаждении образца состава  $x = 0.2$  форма линии рефлекса (222) практически не меняется, а у пиков (310), (311) и (400) даже при высоких температурах наблюдаются асимметричные искажения, которые увеличиваются при охлаждении и, как будет показано в дальнейшем, связаны с присутствием тетрагональной фазы (рис. 1,  $a$ , 2,  $a$ ). В результате уточнения структуры, проводившегося с учетом наличия двух фаз кубической (пр. группа  $Pm-3m$ ) и тетрагональной (пр. группа  $P4mm$ ), удалось добиться хорошего описания дифракционных спектров (в частности, уменьшения невязки) в диапазоне температур  $T = 90-400$  К.

Температурная эволюция формы линии упругих отражений образца состава  $x = 0.3$  качественно не отличается от состава  $x = 0.2$ . Пик (311) имеет ярко выраженную асимметрию и существенно отличается от (222) уже при 395 К (рис. 2,  $b$ ), а при  $T = 285$  К наблюдается явное расщепление пиков (311) и (321) (рис. 1,  $b$ ). Зависимость фазового состава (процентного содержания

тетрагональной фазы) от температуры приведена на рис. 3, характерной особенностью является то, что она имеет вид размытой в широком диапазоне температур ступеньки.

В результате полнопрофильного анализа были получены температурные зависимости постоянной решетки образцов (рис. 4), а также параметра тетрагональности (рис. 5). Видно, что параметр тетрагональности во всем диапазоне температур для образца  $x = 0.3$  больше.

В ходе анализа было обнаружено, что для кубической структуры получаются anomalously большие значения фактора Дебая–Валлера для свинца, возрастающие при понижении температуры. Известно, что в свинец-содержащих релаксорах [14], и в частности в PFW [15],

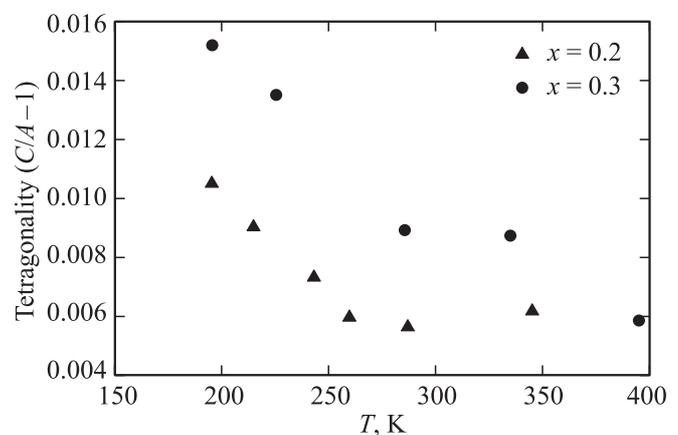
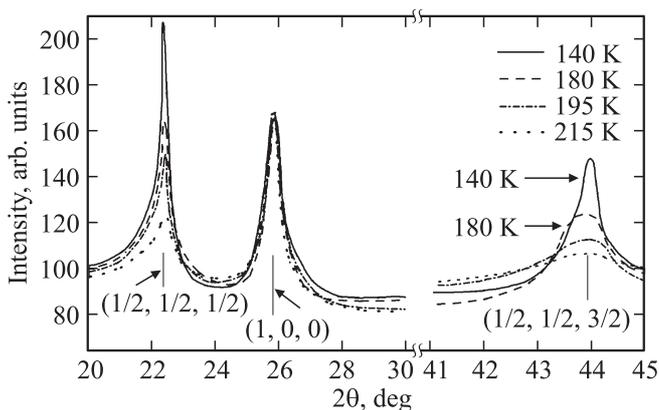


Рис. 5. Температурные зависимости параметров тетрагональности  $(c/a-1)$  двух составов  $(1-x)\text{PFW}-(x)\text{PT}$ .



**Рис. 6.** Температурная эволюция сверхструктурных пиков  $(1/2, 1/2, 1/2)$  и  $(1/2, 1/2, 3/2)$  в образце состава  $x = 0.2$ .

ион свинца не находится в своей основной кристаллографической позиции  $(0,0,0)$ . Поэтому, по аналогии с работой [15], была использована модель многоямного потенциала, согласно которой, свинец равновероятно смещен из позиции  $(000)$  на фиксированное расстояние в одном из 12 эквивалентных направлений типа  $[110]$ . Так как изотропный фактор Дебая–Валлера сильно коррелирует с позиционными параметрами атома, то его значение многократно уточнялось при различных фиксированных значениях смещения ионов свинца из положения  $(000)$ .

Согласно подходу, использованному в работе [15], дифрактограммы обрабатывались следующим образом: статические смещения свинца (в кубической фазе) задавались в одном из направлений  $(100)$ ,  $(110)$  или  $(111)$ , проводилось уточнение теплового фактора свинца —  $B_{\text{iso}}$ , затем величина смещений изменялась, при этом отслеживалась зависимость  $R_f$  и  $R_{\text{bragg}}$  факторов от величины смещения.

В результате такого анализа было установлено, что при любых смещениях вплоть до  $0.16 \text{ \AA}$   $R$ -факторы оставались постоянными (при этом величины  $R$ -фактора составляли:  $R_f = 4\text{--}6\%$  для состава  $x = 0.2$  во всем исследованном температурном интервале и  $R_f = 6\text{--}8\%$  для состава  $x = 0.3$ ), но при дальнейшем увеличении смещений поведение  $R$ -факторов отличалось для случаев различных составов и направлений.

В случае состава  $x = 0.2$  больше (больше, чем  $0.16 \text{ \AA}$ ) смещение вдоль  $(100)$  приводило к убыванию  $R$ -факторов, однако, при этом параметр  $B_{\text{iso}}$  становился отрицательным. Значительные смещения вдоль направлений  $(110)$  и  $(111)$  приводили к резкому возрастанию  $R$ -факторов.

В образце состава  $x = 0.3$  к убыванию  $R$ -факторов и отрицательному  $B_{\text{iso}}$  приводили смещения в направлении  $(111)$ , а при смещениях больше  $0.16 \text{ \AA}$  в направлениях  $(100)$  и  $(110)$   $R$ -факторы возрастали.

Таким образом, показано, что в образце с  $x = 0.2$  существуют смещения иона свинца, по-видимому, в на-

правлении  $(100)$ , а в образце с  $x = 0.3$  — в направлении  $(111)$ , а их величина составляет примерно  $0.16 \text{ \AA}$ , что близко к величине смещений в чистом PFW, которая составляет  $0.18 \text{ \AA}$  в направлении  $(110)$  [15].

При температурах ниже  $T = 215 \text{ K}$  на дифрактограммах образца состава  $x = 0.2$  (температура Нееля при концентрации РТ  $x = 0.2$  составляет  $270 \text{ K}$  [4]) отчетливо проявляются сверхструктурные пики  $(1/2, 1/2, 1/2)$  и  $(1/2, 1/2, 3/2)$ , свидетельствующие о появлении в твердом растворе данного состава, как и в чистом PFW, антиферромагнитного упорядочения. При понижении температуры интенсивность этих пиков возрастает (рис. 6). К сожалению, для состава с  $x = 0.3$  из-за недостаточной статистики, надежно выделить сверхструктурное отражение  $(1/2, 1/2, 3/2)$ , не удалось даже при  $T = 150 \text{ K}$ , но наблюдаются слабые следы пика  $(1/2, 1/2, 1/2)$  (температура Нееля для состава  $x = 0.3$  составляет примерно  $T = 220 \text{ K}$  [4]). Это говорит о более слабом магнитном упорядочении и может быть объяснено более низкой концентрацией ионов железа.

## 4. Заключение

В результате проведенных структурных исследований установлено, что уже при температурах лежащих значительно ( $\sim 50 \text{ K}$ ) выше области МРВ твердые растворы  $(1-x)\text{PFW}-(x)\text{РТ}$  составов  $0.2$  и  $0.3$  находятся в двухфазном состоянии (тетрагональная + кубическая). Получены температурные зависимости количественного содержания сосуществующих фаз в широком температурном диапазоне, из которых видно, что переход из высокотемпературной кубической фазы в тетрагональную сильно размыт по температуре, при этом даже при низких температурах содержание тетрагональной фазы не достигает  $100\%$ . Показано, что модель многоямного потенциала для ионов свинца позволяет адекватно описать экспериментальные данные не только для чистого PFW, но и для твердых растворов  $(1-x)\text{PFW}-(x)\text{РТ}$  составов  $0.2$  и  $0.3$ . В рамках данной модели для обоих составов установлены величины смещений свинца  $\delta_{\text{Pb}}$  из позиции  $(000)$ , которые составили примерно  $0.16 \text{ \AA}$ , что близко к величинам смещений в чистом PFW.

## Список литературы

- [1] L. Mitoseriu, C.E. Ciomaga, A. Stancu. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **6**, 3, 1085 (2004).
- [2] L. Mitoseriu, D. Marré, A.S. Siri, P. Nanni. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 5509 (2003).
- [3] Г.А. Смоленский, А.И. Аргановская, В.А. Исупов. *ФТТ* **1**, 6, 990 (1959).
- [4] С.С. Левина, Н.П. Парашуков. *Изв. вузов. Физика* **8**, 131 (1972).
- [5] L. Feng, Z.G. Ye. *Solid State Chem.* **163**, 2, 484 (2002).
- [6] L. Mitoseriu, A. Stancu, C. Fedor, P.M. Vilarinho. *J. Appl. Phys.* **94**, 3, 1918 (2003).

- [7] L. Feng, H. Guo, Y. Zuo-Guang. *J. Mater. Res.* **22**, 2116 (2007).
- [8] B. Fraygola, A.A. Coelho, D. Garcia, J. Eiras. *Proc. Appl. Ceram.* **6**, 1, 65 (2012).
- [9] P. Vilarinho, L. Zhou, L. Mitoseriu, E. Finocchio, M. Soares, J. Baptista. *Ferroelectrics* **270**, 1, 253 (2002).
- [10] L. Mitoseriu, P.M. Vilarinho, M. Viviani, J.L. Baptista. *Mater. Lett.* **57**, 609 (2002).
- [11] Z.-G. Ye, M. Dong. *J. Appl. Phys.* **87**, 5, 2312 (2000).
- [12] J. Kuwata, K. Uchino, S. Nomura. *Ferroelectrics* **37**, 579 (1981).
- [13] J. Rodriguez-Carvajal. Program FULLPROF. <https://www.ill.eu/sites/fullprof/>
- [14] S. Vakhrushev, S. Zhukov, G. Fetisov, D. Chernyshov. *J. Phys. Condens. Matter.* **6**, 22, 4021 (1994).
- [15] S.A. Ivanov, S.G. Eriksson, R. Tellgren, H. Rundlöf. *Mat. Res. Bull.* **39**, 14–15, 2317 (2004).