

ОБНАРУЖЕНИЕ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ В КРИСТАЛЛЕ РЕЛАКСОРНОГО СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_6\text{O}_2$ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

© 2020 г. А. П. Дудка*

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,
Москва, 119333 Россия

*e-mail: dudka@ns.crys.ras.ru

Поступила в редакцию 28.10.2019 г.

После доработки 25.12.2019 г.

Принята к публикации 28.12.2019 г.

По рентгенодифракционным данным определена атомная структура релаксорного сегнетоэлектрика (релаксора) — монокристалла $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_6\text{O}_2$. При девяти температурах в диапазоне 93–480 К проведено 12 экспериментов. Экспериментальные установки (двумерный детектор, гониометр и система охлаждения образца) были откалиброваны. Обнаружена область отрицательного теплового расширения по параметру c элементарной ячейки при 272–324 К. В этой же области наблюдалась аномалия электрического сопротивления. Найдено, что структурные параметры имеют особенность при 296 К, в частности, наблюдается необычное тепловое движение атомов. Это коррелирует с изломом кривой зависимости сопротивления от температуры при 297.7 К. Полученные результаты и анализ литературных данных показывают, что сразу несколько физических свойств релаксора $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_6\text{O}_2$ имеют особенности в окрестности комнатной температуры, что можно связать с обнаруженной решеточной неустойчивостью.

Ключевые слова: релаксорный сегнетоэлектрик, релаксор, рентгеноструктурный анализ, мульти-температурное дифракционное исследование, отрицательное тепловое расширение, температура Бернса, электрическое сопротивление, энантиоморфные конфигурации.

DOI: 10.31857/S1028096020060035

ВВЕДЕНИЕ

Кристалл твердого раствора $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_6\text{O}_2$ (SBN-75) из семейства $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_6\text{O}_2$ является релаксорным сегнетоэлектриком (релаксором), т.е. характеризуется размытым по температуре фазовым переходом в сегнетоэлектрическое состояние. При охлаждении релаксора до температуры Бернса T_d [1, 2] в нем начинают формироваться полярные нанодомены, причем задолго до наступления фазового перехода. Температура Бернса является важной характеристикой многих релаксоров, в том числе и SBN, она зависит от состава и топологии образца (керамика, пленка, монокристалл). Практическое применение SBN достаточно разнообразно: датчики ИК-диапазона [3], пьезоэлектрические, электрооптические и голографические устройства [4, 5].

В [6] установлено, что в керамическом SBN-75 фазовый переход из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу сильно размыт, а темпера-

тура Бернса составляет $T_d \sim 250\text{--}260^\circ\text{C}$. В [7] для SBN-75 методом акустической эмиссии получено более высокое значение $T_d = 350^\circ\text{C}$. Структурные причины размытого фазового перехода для Pb-содержащих релаксоров изучали в [8]. Предложенная в [8] модель взаимосвязи атомной структуры Pb-содержащих релаксоров с T_d подразумевает, что в $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) при T_d начинается разупорядочение позиций атомов Pb. Другая особенность, наблюдающаяся в релаксорах, — отрицательное тепловое расширение, связанное с аномальной термодинамикой разупорядоченных систем [9]. Эта аномалия наблюдалась в кристалле PMN–PT (PT – PbTiO_3) [10].

Общепризнано, что в кристаллах $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_6\text{O}_2$ характеристики размытого фазового перехода сильно зависят от соотношения Sr/Ba [11] и от степени статистического разупорядочения катионов по структурным позициям. Следовательно, за фазовый переход отвечает не просто переключе-

чение порядок/беспорядок (возможно, связанное со сравнительно легко обнаруживаемым изменением симметрии), а изменение степени беспорядка, что гораздо сложнее диагностировать структурными методами.

Структуру твердых растворов $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_6\text{O}_2$ изучали неоднократно [12]. Исследования, как правило, проводили при комнатной температуре, и основное внимание уделяли анализу влияния состава на структуру и свойства этих кристаллов [13, 14]. Температурные зависимости параметров структуры SBN не исследовали. Целью работы было уточнение атомного строения кристаллов SBN-75 в широком диапазоне температур 93–480 К и поиск аномалий в температурной динамике структурных параметров, которые могли бы пролить свет на причины релаксорного поведения SBN-75.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для дифракционного исследования кристалла SBN-75 были приготовлены два образца в форме эллипсоидов с осями 0.32–0.37 мм. Во время полировки образцов наблюдались явления поляризации и периодического растрескивания поверхности, что свидетельствовало о создании и разрушении доменов при трении.

На дифрактометре Xcalibur (Rigaku Oxford Diffraction) с двумерным CCD-детектором EOS S2 для образца № 1 было проведено шесть дифракционных экспериментов при трех температурах: комнатной, температуре паров жидкого азота и при ~500 К. Для каждой температуры были измерены по два набора данных при разных ориентациях образца. Таким путем были получены повторные измерения, необходимые для последующей компенсации систематических ошибок в данных. Для охлаждения и подогрева образца была использована криосистема Cobra Plus (Oxford Cryosystems) с открытым потоком азота, направленным на образец. Проведенная калибровка [15] показала, что реальная температура образца составила 93 К при низкотемпературных измерениях (85 К по встроенному датчику), 293 К при комнатной температуре и 480 К при нагреве (500 К по встроенному датчику). С образцом № 2 было проведено шесть дифракционных экспериментов при температурах 272, 282, 296, 300, 304, 324 К (вблизи комнатной температуры номинальные и фактические температуры практически совпадают), чтобы получить больше данных в области 298 К, в которой наблюдалась аномалия электрического сопротивления.

Расчет интегральных интенсивностей на основе дифракционных картин проведен по программе CrysAlisPro [16]. Используются следующие методы обработки данных (программа ASTRA [17]):

коррекция интенсивностей на поглощение излучения для эллипсоидальных образцов [18], калибровка дифрактометра [19, 20], учет эффекта экстинкции [21, 22], уточнение вклада половинной длины волны [23], тест Абрахамса–Кива [24] для сравнения моделей (график нормальной вероятности). Модель структуры кристалла SBN уточнена с использованием квадратов модулей структурных факторов $|F|^2$. Фриделевы пары не усреднялись, факторы атомного рассеяния взяты из [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристалл принадлежит к нецентросимметричной тетрагональной пр. гр. $P4bm$ (№ 100). В результате уточнения параметров структуры установлено, что в исследованных образцах SBN-75 имеются домены двух противоположных энантиоморфных конфигураций приблизительно равного объема. Параметр Флэка [26] равен 0.522(7). В первой серии из шести парных повторных экспериментов при трех температурах (образец № 1; 93, 293, 480 К) обнаружено аномальное уменьшение параметра c элементарной ячейки с ростом температуры и излом на температурной зависимости при 293 К. Далее был найден излом на зависимости сопротивления от температуры при 297.7 К (рис. 1), что довольно неожиданно для инерционной системы, какой является релаксор. Вторая серия из шести экспериментов при шести температурах с образцом № 2 была проведена с малым шагом по температуре, чтобы более подробно исследовать область вблизи 298 К. Было подтверждено отрицательное тепловое расширение по параметру c ячейки. Также была зафиксирована слабая особенность поведения параметров ячейки в точке 296 К (рис. 2). Кривая зависимости параметров ячейки от температуры во всем диапазоне 93–480 К похожа на кривую температурной зависимости обратной восприимчивости, которая наблюдается в релаксорах при отклонении от закона Кюри–Вейса [27]. Далее было обнаружено ожидаемое, но не настолько резкое, уменьшение параметров атомных смещений $\text{Sr}1(2a)$ (0, 0, 0.43) при охлаждении и аномальное уменьшение параметров атомных смещений $\text{Sr}2(8d)$ (0.17, 0.67, 0.43), наоборот, при нагревании.

Таким образом, особенности строения и свойств SBN-75 в области 250–300 К были зафиксированы несколькими способами: по излому зависимости сопротивления от температуры при 297.7 К (рис. 1), по излому температурной зависимости параметров ячейки при 296 К (рис. 2), по аномальному поведению параметров смещений атома $\text{Sr}2(8d)$ (0.17, 0.67, 0.43). В этой же области наблюдается слабо выраженная особенность на температурной зависимости поляризации в SBN-75 [28]. При ~300 К наблюдаются максимумы на темпе-

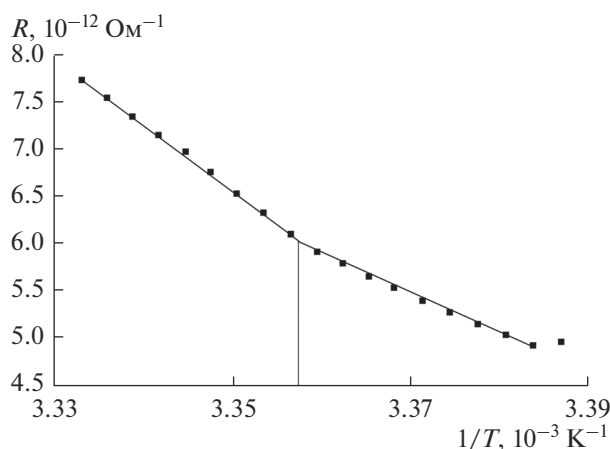


Рис. 1. Зависимость сопротивления кристалла SBN-75 от температуры. Наблюдается излом при 297.7 К.

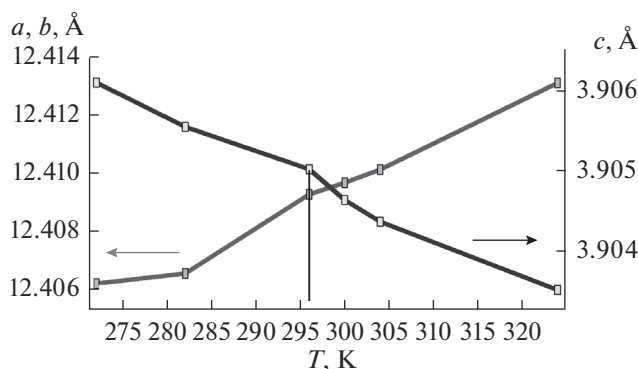


Рис. 2. Зависимость параметров $a = b, c$ элементарной ячейки кристалла SBN-75 от температуры. Ошибки существенно меньше размера маркеров. Наблюдается слабая особенность при 296 К.

ратурных зависимостях диэлектрической проницаемости SBN-75 [29]. Это указывает на достоверность обнаружения слабой структурной перестройки в указанной температурной области. Явление отрицательного теплового расширения, обнаруженное в настоящей работе в SBN-75, также наблюдалось в PNM [10]. Запланированы структурные исследования с более мелким шагом по температуре для более точного определения обнаруженных особенностей строения кристаллов SBN-75.

ВЫВОДЫ

Изучена атомная структура релаксора SBN-75 в области температур 93–480 К. Выводы сделаны по данным, полученным в 12 экспериментах и измеренным с ультравысоким разрешением по межплоскостному расстоянию: $\sin\theta/\lambda \leq 1.356 \text{ \AA}^{-1}$. Кристалл описан нецентросимметричной тетра-

гональной пр. гр. $P4bm$ (№ 100) с параметрами элементарной ячейки при 296 К $a = 12.409(5)$, $c = 3.9050(3) \text{ \AA}$. Образец содержал два домена приблизительно равного объема, относящихся к разным энантиоморфным конфигурациям. Обнаружено отрицательное тепловое расширение по параметру c ячейки с особенностью (небольшим выбросом) при 296 К. Эта неустойчивость соответствует излому на температурной зависимости сопротивления при 297.7 К. В области температур 250–300 К зафиксировано необычное тепловое движение атомов Sr1(2a) (0, 0, 0.43) и Sr2(8d) (0.17, 0.67, 0.43). Полученные данные свидетельствуют о перестройке структуры SBN-75, сопровождаемой небольшой особенностью при 296–298 К. Анализ литературных данных выявил особенности других свойств (поляризации, диэлектрической проницаемости) в этой температурной области.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” при поддержке Минобрнауки России (проект RFMEFI62119X0035).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Burns G., Daclo F.H. // Solid State Commun. 1982. V. 42. P. 9.
2. Burns G., Daclo F.H. // Solid State Commun. 1983. V. 48. P. 853.
3. Воронов В.В., Карлов Н.В., Кузьмин Г.П. и др. // Квантовая электроника. 1977. Т. 4. № 9.
4. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. 736 с.
5. Qiao Y., Orlov S., Ratnakar D.P. et al. // Optics Lett. 1993. V. 18. № 12. P. 1003.
6. Павленко А.В., Назаренко А.В. // Наука Юга России. 2018. Т. 14. № 2. С. 3.
7. Dul'kin E., Kojima S., Roth M. // J. Appl. Phys. 2011. V. 110. P. 044106.
8. Prosandeev S.A., Vakhrushev S.B., Okuneva N.M. et al. arXiv:cond-mat/0506132
9. Barrera G.D., Bruno J.A.O., Barron T.H.K., Allan N.L. // J. Phys.: Condens. Matt. 2005. V. 17. P. R217.
10. Bunina O., Zakharchenko I., Yemelyanov S. et al. // Ferroelectrics. 1994. V. 157. P. 299.
11. David C., Granzow T., Tunyagi A. et al. // Phys. Status Solidi. A. 2004. V. 201. P. R49.
12. Jamieson P.B., Abrahams S.C., Bernstein J.L. // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 5048.
13. Черная Т.С., Максимов Б.А., Волк Т.Р. и др. // ФТТ. 2000. Т. 42. № 9. С. 1668.
14. Podlozhenov S., Graetsch H.A., Schneider J. et al. // Acta Crystallogr. B. 2006. V. 62. P. 960.

15. Дудка А.П., Верин И.А., Смирнова Е.С. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 4. С. 663.
16. *Rigaku Oxford Diffraction*, 2015. CrysAlisPro Software system, version 1.171.38.41, Rigaku Corporation, Oxford, UK.
17. Dudka A. // J. Appl. Crystallogr. 2007. V. 40. P. 602.
18. Дудка А.П. // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 6. С. 1148.
19. Dudka A. // J. Appl. Crystallogr. 2010. V. 43. № 6. P. 1440.
20. Дудка А.П. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 4. С. 659.
21. Becker P.J., Coppens P. // Acta Crystallogr. A. 1974. V. 30. P. 129.
22. Le Page Y., Gabe E.J. // J. Appl. Crystallogr. 1978. V. 11. P. 254.
23. Dudka A. // J. Appl. Crystallogr. 2010. V. 43. P. 27.
24. Abrahams S.C., Keve E.T. // Acta Crystallogr. A. 1971. V. 27. P. 157.
25. Su Z., Coppens P. // Acta Crystallogr. A. 1998. V. 54. P. 646.
26. Flack H.D. // Acta Crystallogr. A. 1983. V. 39. P. 876.
27. Wang C.L., Zhao M.L. // J. Adv. Dielectrics. 2011. V. 1. № 2. P. 163.
28. Гладкий В.В., Кириков В.А., Волк Т.П. и др. // ФТТ. 2003. Т. 45. № 11. С. 2067.
29. Гужаковская К.П., Бурханов А.И., Ивлева Л.И. Влияние освещения на низко- и инфра-низкочастотный диэлектрический отклик монокристалла SBN-75 // Матер. V Междунар. науч.-техн. школы-конф. Москва, 2008. С. 117.

Detection of Negative Thermal Expansion of the Single Crystal of Relaxor Ferroelectric $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_6\text{O}_2$ by X-ray Analysis

A. P. Dudka*

*Shubnikov Institute of Crystallography, Federal Scientific Research Centre "Crystallography and Photonics"
Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333 Russia*

*e-mail: dudka@ns.crys.ras.ru

Using the X-ray diffraction data, the atomic structure of a relaxor ferroelectric, $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_6\text{O}_2$ single crystal, was determined. At nine temperatures in a range 93–480 K, 12 experiments were carried out. The experimental facilities (two-dimensional detector, goniometer and sample cooling system) were calibrated. A region of negative thermal expansion with respect to the *c* unit cell parameter was found at 272–324 K. An anomaly of electrical resistance was observed in the same region. The structural parameters were found to have a peculiarity at 296 K, in particular, an unusual thermal motion of atoms was observed. This correlated with a break of the resistance–temperature curve at 297.7 K. The results obtained and the analysis of published data shown that several physical properties of the $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_6\text{O}_2$ relaxor had features near the room temperature, which could be associated with the detected lattice instability.

Keywords: relaxor ferroelectric, relaxor, X-ray analysis, multi-temperature diffraction study, negative thermal expansion, Burns temperature, electrical resistance, enantiomorphic configurations.