

06,11

Влияние высокого давления на переход сегнетоэлектрик—параэлектрик в PbTiO_3

© С.Г. Джабаров^{1,2}, Д.П. Козленко¹, С.Е. Кичанов¹, А.В. Белушкин¹,
Б.Н. Савенко¹, Р.З. Мехтиева², К. Лате³

¹ Объединенный институт ядерных исследований,
Дубна, Московская обл., Россия

² Институт физики НАН Азербайджана,
Баку, Азербайджан

³ Helmholtz Centre Potsdam, Telegrafenberg,
Potsdam, Germany

E-mail: ekich@nf.jinr.ru

(Поступила в Редакцию 12 апреля 2011 г.)

Кристаллическая структура титаната свинца PbTiO_3 исследовалась методом энергодисперсионной рентгеновской дифракции при высоких давлениях до 4 ГПа в диапазоне температур 300–950 К. При нормальных условиях структура PbTiO_3 обладает тетрагональной симметрией с пространственной группой $P4mm$ (сегнетоэлектрическая фаза). При температуре $T = 747$ К наблюдается структурный фазовый переход в кубическую фазу с пространственной группой $Pm\bar{3}m$. При приложении высокого давления обнаружено уменьшение температуры фазового перехода с коэффициентом $dT_C/dP = -65$ К/ГПа. Получены зависимости параметров и объема элементарной ячейки от давления и температуры, рассчитаны модули всестороннего сжатия и коэффициенты температурного расширения для тетрагональной и кубической фазы титаната свинца.

Работа выполнена при поддержке грантов МД-696.2010.2 и РФФИ № 09-02-00311-а, госконтракта № 02.740.11.0542 и Федеральных целевых программ „Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 гг.“ и „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг.“.

1. Введение

Титанат свинца PbTiO_3 является одним из наиболее известных и изученных сегнетоэлектриков [1–11]. Это связано с тем, что PbTiO_3 имеет высокую температуру фазового перехода сегнетоэлектрик—параэлектрик [1,2], а относительная простота кристаллической структуры типа перовскита делает титанат свинца удобным модельным объектом для построения теоретических моделей сегнетоэлектрического эффекта в ионных кристаллах [3,8–10].

В сегнетоэлектрической фазе кристаллическая структура PbTiO_3 обладает тетрагональной симметрией с пространственной группой $P4mm$ [11]. При нормальных условиях параметры элементарной ячейки имеют значения $a = 3.9046(1)$ Å и $c = 4.1440(2)$ Å (параметр тетрагонального искажения $c/a = 1.062$) [6,11]. При температуре $T_C = 766$ К наблюдается структурный фазовый переход сегнетоэлектрик—параэлектрик с образованием кубической фазы с симметрией пространственной группы $Pm\bar{3}m$ [6,7].

Недавно было обнаружено, что воздействие высокого давления приводит к существенному уменьшению температуры Кюри, и при $P \sim 11$ ГПа переход сегнетоэлектрик—параэлектрик в PbTiO_3 наблюдался при комнатной температуре [7]. При этом структурные изменения исследовались путем изменения давления при фиксированном значении температуры.

Для установления механизмов нестабильности сегнетоэлектрической фазы PbTiO_3 при воздействии высоких давлений и разработки теоретических моделей влияния высокого давления на фазовый переход сегнетоэлектрик—параэлектрик требуется информация о температурном поведении структурных параметров при высоких давлениях. В настоящей работе проведено исследование кристаллической структуры соединения PbTiO_3 методом рентгеновской дифракции в диапазоне давлений 0–4 ГПа и температур 300–950 К.

2. Описание эксперимента

Керамические образцы титаната свинца PbTiO_3 приготовлены стандартным методом твердофазной реакции из оксидов PbO и TiO_2O_5 с дополнительной продувкой кислородом в платиновых тиглях. Синтез проводился в два этапа: при температуре 1073 К в течение суток и при температуре 1273 К в течение 12 h с промежуточным дроблением и прессованием в таблетки.

Эксперименты по рентгеновской дифракции при высоких давлениях до 3.5 ГПа в температурном диапазоне 300–950 К проведены с использованием гидравлического пресса высокого давления MAX80 [12], установленного на канале F2.1 источника DORIS-III (HASYLAB, DESY, Гамбург, Германия). Образец помещался в цилиндрический контейнер из нитрида бора,

верхняя часть которого заполнялась образцом, а нижняя — NaCl для калибровки давления. Температура на образце создавалась с помощью графитового нагревателя и контролировалась термопарой. Энергодисперсионный дифракционный спектр регистрировался полупроводниковым германиевым детектором с разрешением 153 eV на энергии 5.9 keV и с разрешением 500 eV на 122 keV с общим средним разрешением $\Delta d/d \approx 1\%$. Фиксированный угол Брэгга детектора в эксперименте составлял 9.093° , а время экспозиции ~ 5 min.

Обработка рентгеновских дифракционных данных осуществлялась с помощью программы FullProf [13].

3. Результаты и обсуждение

Рентгеновские энергодисперсионные дифракционные спектры титаната свинца PbTiO_3 , полученные при различных температурах и давлениях, представлены на рис. 1.

При нормальном давлении в диапазоне температур 300–747 K дифракционные спектры соответствуют тетрагональной кристаллической структуре симметрии $P4mm$. Значения параметров элементарной ячейки в нормальных условиях составляют $a = 3.903(6)$ Å, $c = 4.145(4)$ Å, что хорошо согласуется с результатами, полученными ранее [6,11,14]. При температуре $T_C = 747$ K наблюдались значительные изменения в дифракционных спектрах (рис. 1, *a*), связанные со структурным переходом в кубическую фазу PbTiO_3 . Рассчитанное значение параметра элементарной ячейки для кубической фазы составило $a = 3.971(3)$ Å (при $T = 766$ K), что хорошо согласуется с результатами работы [14].

В экспериментах при высоких давлениях из-за градиента в распределении величины давления по объему образца в дифракционных спектрах PbTiO_3 наблюдалось уширение структурных пиков. Тем не менее структурный фазовый переход сегнетоэлектрик–параэлектрик можно зафиксировать по резкому уменьшению ширины структурного пика (211)/(112) на $d_{hkl} \sim 1.6$ Å в ~ 2.2 раза, связанному с исчезновением тетрагонального расщепления.

Зависимость параметров элементарной ячейки PbTiO_3 от температуры для нормального и высокого давления представлена на рис. 2. До их интерполяции в параэлектрической кубической фазе использовались линейные функции, а в сегнетоэлектрической тетрагональной фазе — полиномы второго порядка. Рассчитанное значение объемного коэффициента теплового расширения $\alpha = 1/V(dV/dT)_P$ для кубической фазы титаната свинца составило $\alpha = 3.987(5) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Зависимость объема элементарной ячейки для тетрагональной фазы носит нелинейный характер, и коэффициент температурного расширения для этой фазы представляется как $\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 T$, где $\alpha_0 = 1.92(3) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, а $\alpha_1 = -6(2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-2}$.

Рассчитанные значения параметров функции (1) для различных давлений

P, GPa	A	ν
0	0.0041(2)	0.44(7)
2.2	0.0067(2)	0.35(8)
4.0	0.0032(7)	0.87(5)

Квадрат параметра порядка, описывающего структурный фазовый переход в PbTiO_3 , определяется спонтанным напряжением $\eta = (c/a - 1)$ [5,9]. Температурная зависимость η при различных давлениях представлена на рис. 3. Для их интерполяции использовалась функция вида [15]

$$\eta(T) = A(T_C - T)^\nu. \quad (1)$$

Полученные при расчете значения параметров A и ν для различных давлений представлены в таблице. Воздействие давления приводит к увеличению показателя ν функции (1) примерно в 2 раза для значения давления 4 GPa. Данный факт указывает на постепенное изменение характера перехода с первого на второй род и согласуется с предсказаниями существования трикритической точки в PbTiO_3 в области высоких давлений [9]. В идеальном случае перехода второго рода ожидаемое значение показателя $\nu = 1$ (0.5 для параметра порядка) [16].

Барическая зависимость температуры перехода сегнетоэлектрик–параэлектрик титаната свинца представлена на рис. 4. Рассчитанное среднее значение барического коэффициента составляет $dT_C/dP = -65 \text{ K/GPa}$. Аппроксимация барической зависимости температуры перехода указывает на то, что при комнатной температуре переход в кубическую структуру произойдет при давлении $P = 8 \text{ GPa}$, что несколько меньше значения, полученного экспериментально в работах [6,7]. Это обстоятельство связано с тем, что аппроксимация данных выполнялась линейной функцией, а в работах [5,8] указывается на сложный характер барического поведения температуры перехода: в области низких давлений величина барического коэффициента составляет $dT_C/dP = -84(3) \text{ K/GPa}$, а при давлениях выше 2 GPa она уменьшается до $dT_C/dP = -50 \text{ K/GPa}$ [5]. Для диапазона давлений 0–4 GPa усредненное значение величины барического коэффициента равно $dT_C/dP \approx -62 \text{ K/GPa}$, что очень хорошо согласуется с рассчитанным нами значением.

Зависимости параметров элементарной ячейки от давления для тетрагональной и кубической фазы PbTiO_3 представлены на рис. 5, *a*. Линейные сжимаемости параметров элементарной ячейки $k_i = -(1/a_{i0})(da_i/dP)_T$ ($a_i = a, b$) для тетрагональной фазы равны $k_a = 0.00069(4)$, $k_c = 0.00883(5) \text{ GPa}^{-1}$ (при $T = 300 \text{ K}$) и $k_a = 0.0009(3) \text{ GPa}^{-1}$ для кубической фазы (при $T = 493 \text{ K}$).

Зависимость объема элементарной ячейки титаната свинца от давления представлена на рис. 5, *b*. Экспери-

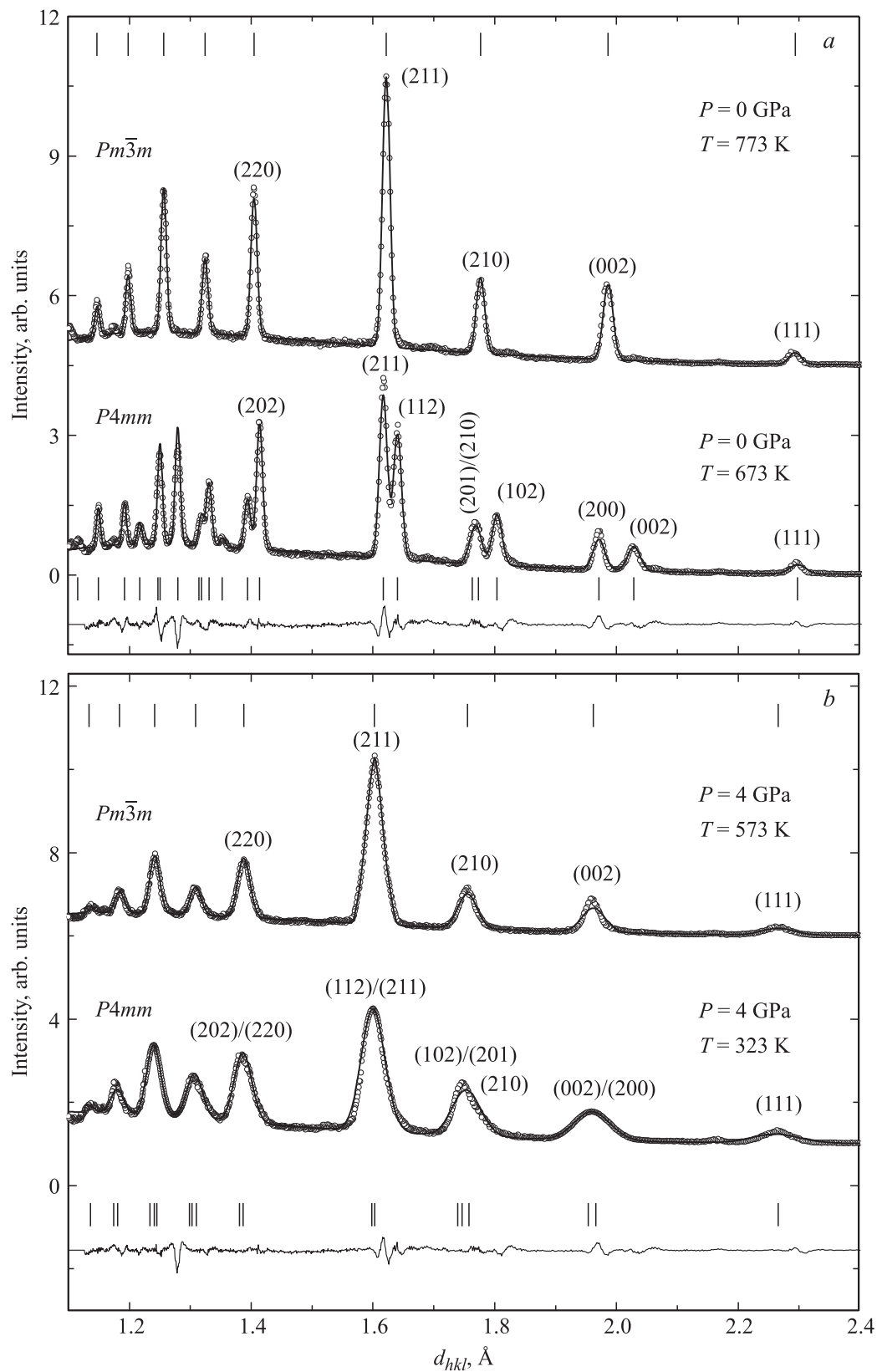


Рис. 1. Энергодисперсионные рентгеновские дифракционные спектры PbTiO_3 , измеренные при нормальном давлении и температурах $T = 673$ и 773 К (*a*) и при давлении 4 ГПа и температурах $T = 573$ и 323 К (*b*). Показаны экспериментальные точки, вычисленный профиль, разностная кривая (для тетрагональной фазы) и рассчитанные положения дифракционных пиков.

ментальные данные были аппроксимированы уравнением состояния Берча–Мурнагана [17]

$$P = \frac{3}{2} B_0 (x^{-7/3} - x^{-5/3}) \left[1 + \frac{3}{4} (B' - 4)(x^{-2/3} - 1) \right], \quad (2)$$

где $x = (V/V_0)$ — относительное изменение объема, V_0 — объем элементарной ячейки при $P = 0$, B_0 и B' — эмпирические параметры, имеющие смысл модуля всестороннего сжатия в состоянии равновесия и его первой производной по давлению. Их рассчитанные значения: $B_0 = 90(8)$ GPa, $B' = 4$ для тетрагональной фазы

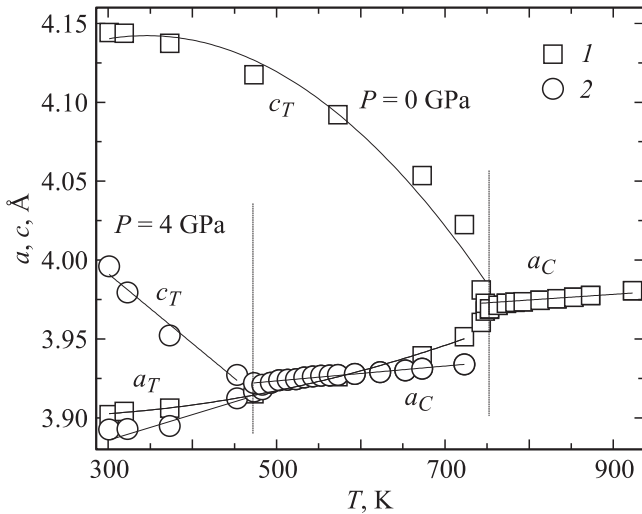


Рис. 2. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки тетрагональной (a_T , c_T) и кубической (a_C) фазы титана свинца при нормальном (1) и (2) высоком давлении. Сплошные линии — интерполяция экспериментальных данных линейными функциями и полиномами второго порядка.

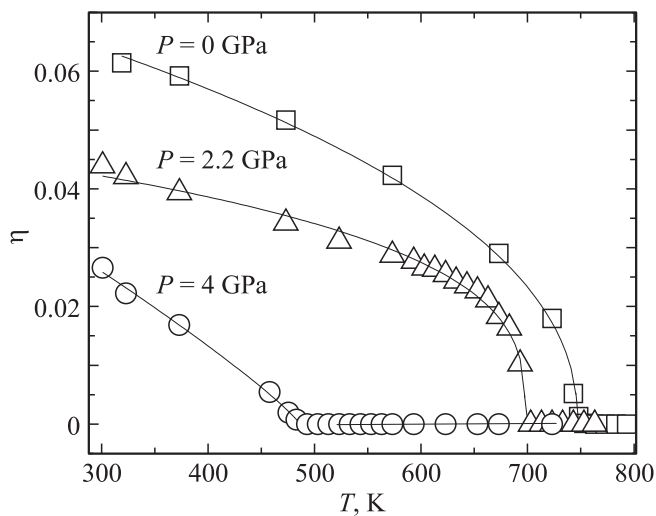


Рис. 3. Зависимость величины спонтанного напряжения η от температуры для титаната свинца при различных давлениях. Сплошные линии — интерполяция экспериментальных данных функцией (1).

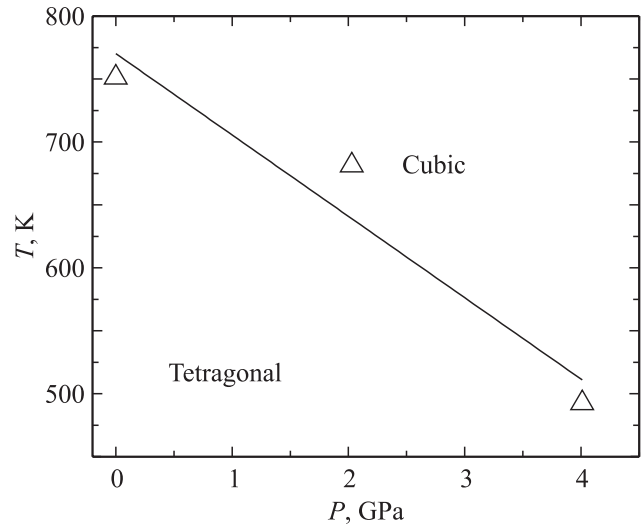


Рис. 4. Зависимость температуры фазового перехода сегнетоэлектрик–параэлектрик в PbTiO₃ от давления. Сплошная линия — линейная интерполяция экспериментальных данных.

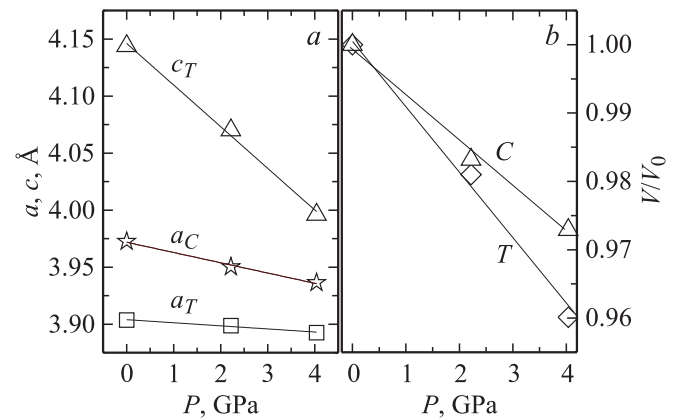


Рис. 5. а) Барические зависимости параметров элементарной ячейки PbTiO₃ тетрагональной (a_T , c_T) и кубической (a_C) фазы, интерполированные линейными функциями. б) Зависимость относительного объема элементарной ячейки для кубической (C) и тетрагональной (T) фаз от давления, интерполированная уравнением состояния Берча–Мурнагана. Данные для кубической фазы представлены при $T = 773$ К, для тетрагональной — при комнатной температуре.

и $B_0 = 138(9)$ GPa, $B' = 4$ для кубической фазы при температуре $T = 773$ К. Полученные значения модулей всестороннего сжатия хорошо согласуются с данными работы [8].

4. Заключение

В настоящей работе установлено, что высокое давление приводит к заметному уменьшению температуры перехода из тетрагональной сегнетоэлектрической в кубическую параэлектрическую фазу со средним барическим коэффициентом $dT_C/dP = -65$ K/GPa. Изме-

ние поведения температурной зависимости спонтанного напряжения под давлением подтверждает гипотезу о наличии трикритической точки на P – T -фазовой диаграмме PbTiO_3 и указывает на постепенное изменение характера фазового перехода с первого рода на второй при воздействии давления.

Список литературы

- [1] G. Shirane, R. Pepinsky, B.C. Frazer. *Acta Cryst.* **9**, 131 (1956).
- [2] A.M. Glazer, S.A. Mabud. *Acta Cryst.* **В 34**, 1065 (1978).
- [3] Ф. Иона, Д. Ширане. Сегнетоэлектрические кристаллы. Мир, М. (1965). 556 с.
- [4] J.A. Sajurio, E. Lopez-Cruz, G. Burns. *Solid State Commun.* **48**, 221 (1983).
- [5] R.J. Nelmes, A. Katrusiaki. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19**, 725 (1986).
- [6] A. Sani, M. Hanfland, D. Levy. *J. Solid State Chem.* **167**, 446 (2002).
- [7] A. Sani, M. Hanfland, D. Levy. *J. Phys.: Cond. Matter* **14**, 10 601 (2002).
- [8] G.A. Samara. *Ferroelectrics* **2**, 277 (1971).
- [9] R. Ramirez, M.F. Lapena, J.A. Gonzalo. *Phys. Rev. B* **42**, 4, 2604 (1990).
- [10] J. Frantti, Y. Fujioka, R.M. Nieminen. *J. Phys. Chem. Lett.* **В 111**, 4287 (2007).
- [11] В.Г. Гавриляченко, В.Д. Комаров, А.В. Лейдерман, Е.Г. Фесенко. *ФТТ* **40**, 8, 1546 (1998).
- [12] P. Zinn, J. Lauterjung, R. Wirth. *Z. Krist.* **212**, 691 (1997).
- [13] J. Rodriguez-Carvajal. *Physica B* **192**, 55 (1993).
- [14] G. Shirane, S. Hoshino, K. Suzuki. *Phys. Rev.* **80**, 1105 (1950).
- [15] S.P. Singh, R. Ranjan, A. Senyshyn, D. Trots, H. Boysen. *J. Phys.: Cond. Matter* **21**, 375 902 (2009).
- [16] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. Наука, М. (1995). 304 с.
- [17] F.J. Birch. *J. Geophys. Res.* **91**, 4949 (1986).