

06,11

Критическое рассеяние синхротронного излучения в цирконате-титанате свинца с малой концентрацией титана

© Д.А. Андроникова^{1,2}, А.А. Босак³, Ю.А. Бронвальд^{1,2}, Р.Г. Бурковский^{1,3}, С.Б. Вахрушев^{1,4}, Н.Г. Леонтьев⁵, И.Н. Леонтьев⁶, А.К. Таганцев^{1,7}, А.В. Филимонов², Д.Ю. Чернышов^{2,8}

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

³ European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble, France

⁴ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

⁵ Азово-Черноморский инженерный институт Донского государственного аграрного университета, Зерноград, Россия

⁶ Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

⁷ Ceramics Laboratory, Swiss Federal Institute of Technology (EPFL), Lausanne, Switzerland

⁸ Swiss-Norwegian Beam Lines at ESRF, Grenoble, France

E-mail: andronikova.daria@gmail.com

(Поступила в Редакцию 4 июня 2015 г.)

Методом рассеяния синхротронного излучения исследовано диффузное рассеяние в монокристалле цирконата-титаната свинца с концентрацией титана 0.7 at.%. Измерения проводились как в окрестности центра зоны Бриллюэна, так и в M -точке. В параэлектрической фазе вблизи центра зоны Бриллюэна выявлено сильно анизотропное диффузное рассеяние, анизотропия диффузного рассеяния сходна с наблюдаемой ранее в чистом цирконате свинца. Температурная зависимость этого диффузного рассеяния имеет критический вид с температурой $T_c \approx 480$ К. Диффузное рассеяние в окрестности M -точки слабо зависит от температуры, причем эта зависимость имеет различный характер в M -точках с различными индексами.

Д.А. Андроникова благодарит за финансовую поддержку Правительство РФ (грант № 14.Б25.31.0025), С.Б. Вахрушев и Ю.А. Бронвальд благодарят РФФИ за финансовую поддержку в рамках научного проекта № 14-02-01208.

1. Введение

Цирконат-титанат свинца (ЦТС) является одним из самых известных сегнетоэлектриков. Популярность ЦТС можно объяснить его высокими пьезоэлектрическими показателями [1]. Интерес к ЦТС также вызван разнообразием свойств, которые он демонстрирует в зависимости от состава [2,3]. Данная особенность находит отражение в сложной фазовой диаграмме ЦТС [4]: в области высоких концентраций титана наблюдается только один фазовый переход в тетрагональную сегнетоэлектрическую фазу [5], в области высоких концентраций циркония картина фазовых переходов в ЦТС является более сложной. При концентрациях титана $0 < x < 0.05$ ЦТС ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$) испытывает два фазовых перехода: переход из параэлектрической фазы с симметрией кубического перовскита в промежуточную фазу, симметрия которой была определена как ромбоэдрическая [6], и переход из промежуточной фазы в антисегнетоэлектрическую орторомбическую фазу [7]. Переход в промежуточную фазу сопровождается возникновением сверхструктурных рефлексов M -типа, характеризующих-

ся волновым вектором $\mathbf{q}_M = (1/2 \ 1/2 \ 0)$ [8]. Фазовый переход в антисегнетоэлектрическую фазу, как и в чистом цирконате свинца, сопровождается возникновением сверхструктурных рефлексов Σ -типа $\mathbf{q}_\Sigma = (1/4 \ 1/4 \ 0)$ и R -типа $\mathbf{q}_R = (1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ [9]. При концентрациях титана $0.05 < x < 0.35$ существуют две ромбоэдрические фазы, различающиеся характером поворотов кислородных октаэдров [10]. Сообщалось [11–13], что при $x = 0.05–0.06$ наблюдается морфотропная фазовая граница между антисегнетоэлектрической орторомбической и сегнетоэлектрической низкотемпературной ромбоэдрической фазами.

Важная информация о процессах, сопровождающих фазовые переходы в веществе, может быть получена из анализа диффузного рассеяния (ДР). Данный тип рассеяния обусловлен статическими и динамическими отклонениями кристаллической решетки от соответствующей модели, подразумевающей идеальную трансляционную симметрию. ДР, возникающее вследствие рассеяния на тепловых колебаниях решетки, называют термодиффузным рассеянием. Термодиффузное рассеяние, наблюдаемое в кристаллах, претерпевающих фа-

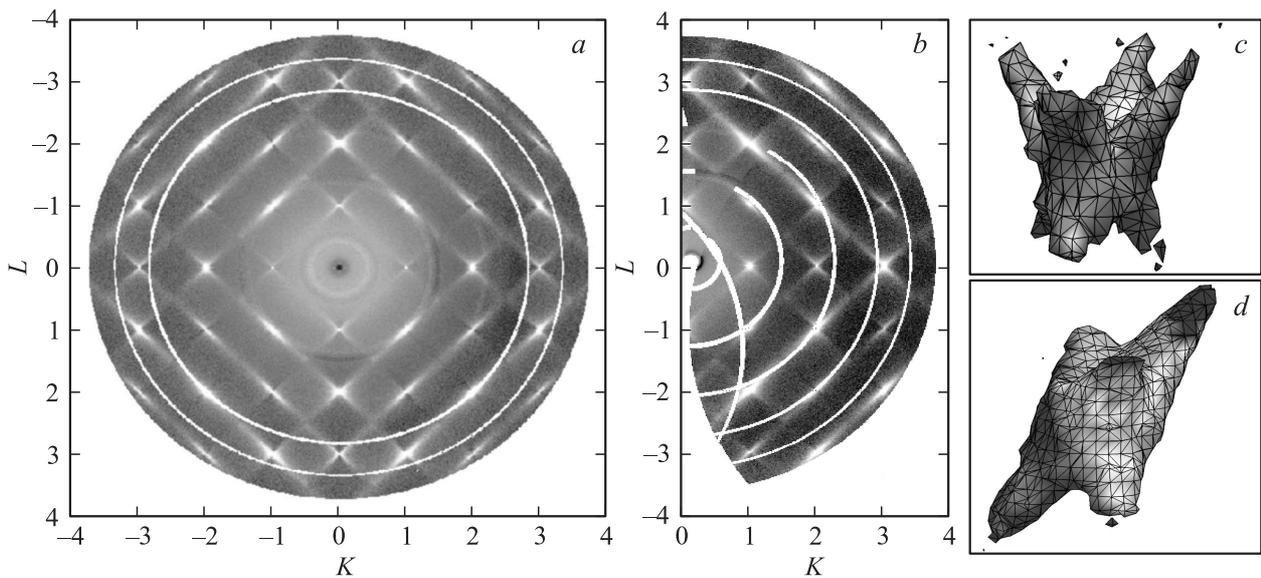


Рис. 1. Сечения обратного пространства плоскостями $(0KL)$ (*a*) и $(1KL)$ (*b*), а также трехмерное распределение интенсивности ДР в окрестности узлов $(00-1)$ (*c*) и $(0-13)$ (*d*) для температуры 533 К.

зовый переход, близкий ко второму роду, оказывается особенно сильным. В этом случае в ДР доминирует компонента, связанная с рассеянием на релевантном критическом возбуждении, и такое термодиффузное рассеяние обычно называется критическим. Анализ критического рассеяния позволяет получить прямую информацию о поведении обобщенной статической восприимчивости во всей зоне Бриллюэна [14–16]. Изучение ДР сыграло важную роль при исследовании характерных особенностей фазовых переходов в релаксорах [17–19].

С использованием метода электронной дифракции было показано, что ДР в ЦТС сильно зависит от концентрации титана [20–22]. В чистом титанате свинца $PbTiO_3$ наблюдается слабое ДР [18,19,23,24], хотя в чистом цирконате свинца $PbZrO_3$ в параэлектрической фазе наблюдается сильное анизотропное ДР [25–27]. Происхождение сильно анизотропного ДР при $x = 0$ было интерпретировано как следствие существования низкоэнергетического анизотропного поперечного акустического фонона. В подтверждение данного предположения было проведено моделирование формы ДР с использованием пятимодовой модели Вакса.

Следует отметить, что, несмотря на то что ДР в морфотропной области ЦТС было подробно изучено [18,19,28], исследования как ДР, так и его температурной эволюции в области низких концентраций титана отсутствуют. Это побудило нас провести детальное исследование ДР в ЦТС с малой концентрацией титана методом рассеяния синхротронного излучения.

2. Эксперимент

Монокристаллы ЦТС были выращены в Ростовском государственном университете (Россия) по методике,

представленной в работе [29]. В рамках настоящей работы приводятся результаты, полученные на монокристалле ЦТС с концентрацией Ti 0.7 at.% (в настоящее время практически завершены исследования ДР в монокристаллах ЦТС с концентрациями 1.5 и 3.3 at.%). Форма монокристалла игольчатая, размер $1 \times 0.09 \times 0.09$ mm.

Эксперимент по рассеянию синхротронного излучения проводился на дифрактометре, установленном на Швейцарско-Норвежской линии Европейского центра синхротронного излучения (SNBL BM01A ESRF, Гренобль, Франция). Длина волны падающего излучения составляла 0.95 Å. Такой выбор длины волны диктовался минимизацией поглощения образцом падающего излучения. Регистрация рассеянного излучения производилась с помощью двумерного позиционно-чувствительного детектора Pilatus. Вращение образца вокруг оси $[100]$ осуществлялось с шагом 0.25° , время регистрации одной дифракционной картины составляло 1 s. Нагрев образца и контроль его температуры выполнялись с помощью нагревательной установки Cryostream.

Предварительная обработка данных выполнялась с помощью программного обеспечения SNBL Tool Box [30], матрица ориентации была определена с использованием программы CrysAlis [31]. Последующая обработка данных производилась с помощью программного пакета, разработанного в НОЦ „Физика нанокompозитных материалов электронной техники“ (Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого).

3. Результаты

В кубической параэлектрической фазе было обнаружено сильное анизотропное ДР. На рис. 1, *a* приведено сечение обратного пространства плоскостью $(0KL)$

для температуры 533 К (на несколько градусов выше температуры перехода в промежуточную фазу). Белые кольца на дифракционной картине возникают вследствие наличия нечувствительных к излучению швов на детекторе.

На основании полученных данных были выполнены трехмерные реконструкции распределения интенсивности ДР. Реконструкции ДР для узлов (0 0 -1) и (0 -1 3) даны на рис. 1, *c* и *d*, где приведены поверхности постоянной интенсивности ДР. Основной характерной особенностью наблюдаемой картины ДР является наличие полос сильной интенсивности вдоль направлений $\langle 110 \rangle$, погасающих в „радиальной конфигурации“, т.е. для направления приведенного волнового вектора $\mathbf{q} = \mathbf{Q} - \boldsymbol{\tau}$ (где \mathbf{Q} — вектор рассеяния, а $\boldsymbol{\tau}$ — вектор обратной решетки) вдоль вектора обратной решетки (таким образом в окрестности узлов $(hh0)$ наблюдается выраженное диффузное рассеяние в направлении $[1-10]$ и отсутствует рассеяние вдоль направления $[110]$).

В узлах типа $(h00)$ ДР имеет бабочкообразную форму, в узлах типа $(hh0)$ ДР сильно вытянуто в направлении, перпендикулярном вектору обратной решетки. Отсутствие ДР в продольных направлениях (вдоль вектора обратной решетки) свидетельствует о том, что основной вклад в ДР вносят волны поперечных смещений.

В распределении ДР наблюдаются темные и светлые квадратные участки. Секции высокой интенсивности расположены около рефлексов $(h00)$ в зоне приведенного волнового вектора, перпендикулярного вектору рассеяния. Для продольных направлений \mathbf{q} наблюдаются участки малой интенсивности. В окрестности симметричных узлов (hhl) яркие участки расположены симметрично. Такое распределение интенсивности ДР имеет место во всех плоскостях обратного пространства с целочисленными индексами. Для примера на рис. 1, *b* приведено сечение обратного пространства плоскостью $(1KL)$. Данная картина распределения ДР, называемая распределением типа „шахматной доски“, наблюдалась также и в чистом цирконате свинца [27] и была интерпретирована как следствие наличия низкочастотной поперечной свинцовой фононной моды, вклад которой в интенсивность неупругого рассеяния описывается множителем $|\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}|$, где \mathbf{e} — вектор поляризации волны (фонона), на которой происходит рассеяние.

3.1. Профили ДР в окрестности центра зоны Бриллюэна. Было исследовано распределение интенсивности ДР вдоль полос сильного рассеяния. Для построения профилей суммировалась интенсивность ДР, лежащего внутри цилиндра радиусом 0.02 г.л.у., ось которого имеет направление вдоль $\langle 110 \rangle$. Центру цилиндра соответствует брэгговский рефлекс. Исследовалось ДР в окрестности узлов двух типов: симметричного рефлекса $(h0h)$ (и эквивалентных ему), так как в интенсивность данного рефлекса основной вклад вносят поперечные in-plane фононы, и несимметричного рефлекса $(h0l)$. На рис. 2 приведены профили интенсивности ДР в окрестности двух узлов: узла (-101) в направлении $[101]$ и узла (-102) в направлении $[101]$.

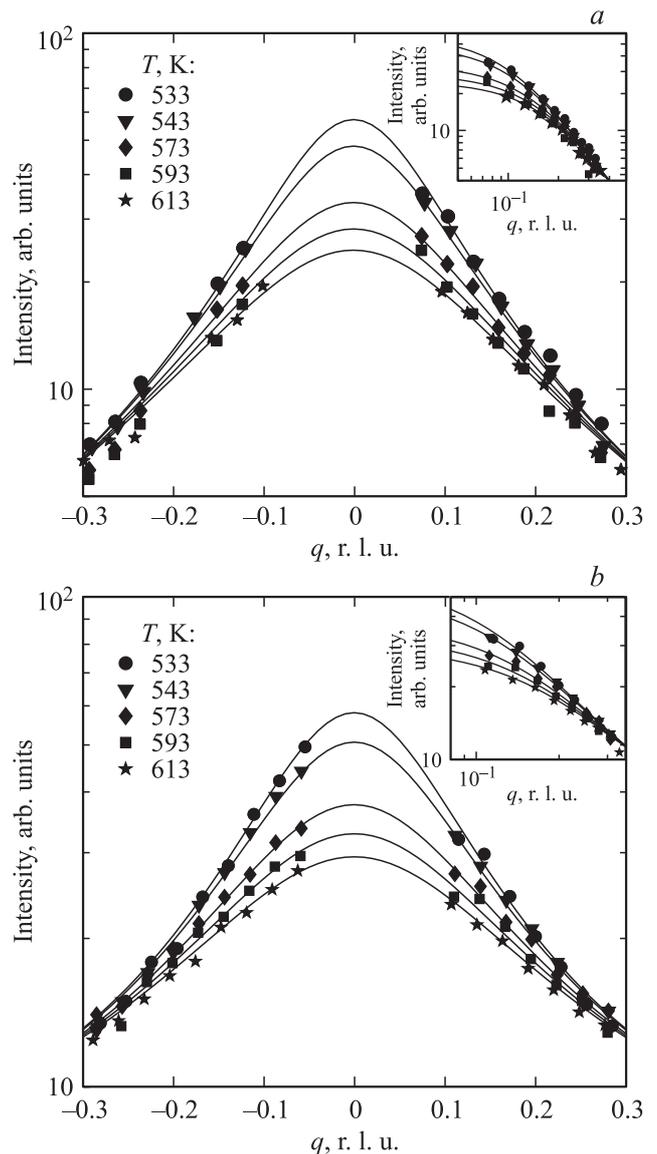


Рис. 2. Профили распределения интенсивности ДР в окрестности узлов (-101) (*a*) и (-102) (*b*). На вставке приведены профили в двойном логарифмическом масштабе.

Описание распределения ДР было выполнено в рамках теории среднего поля [32,33] с помощью следующего выражения:

$$I(q, T) = \frac{AT}{q^2 + \chi_0(T - T_c)} + I_{\text{bck}}, \quad (1)$$

где A — температурно-независимый параметр, T — температура, T_c — критическая температура, q — приведенный волновой вектор, I_{bck} — интенсивность фона. Член $\chi_0(T - T_c)$ равен квадрату обратной корреляционной длины флуктуаций параметра порядка. Параметры $T_c = 486.5 \pm 4.1$ К, $\chi_0 = 2.3 \cdot 10^{-4} \pm 0.21 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, $A = 11.6 \cdot 10^{-4} \pm 0.37 \cdot 10^{-4}$ были определены методом наименьших квадратов с помощью аппроксимации профилей для всех температур одновременно, что позволило существенно увеличить статистику. Значения данных

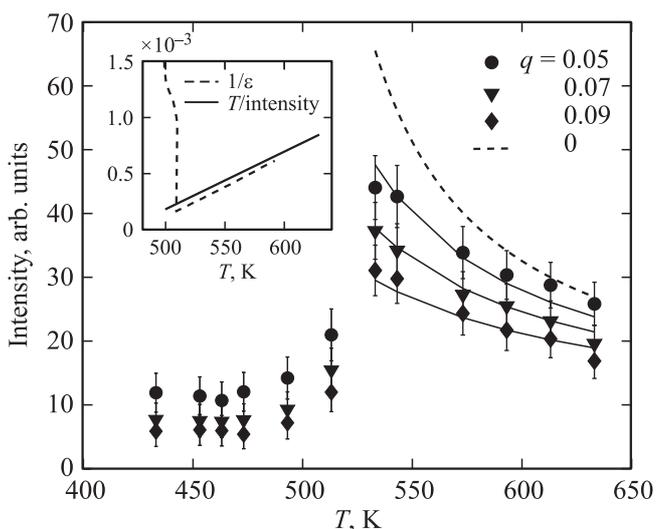


Рис. 3. Температурная зависимость ДР для нескольких точек зоны Бриллюэна вдоль направления $[101]$ в окрестности узла (-101) . Сплошные линии — результаты расчета. На вставке приведена зависимость обратной интенсивности ДР, нормированной на температуру, для $q = 0$ (сплошная линия), штриховая линия — обратная диэлектрическая проницаемость, взятая из известных результатов для ЦТС с 1 at.% титана [35].

параметров, определенные при анализе ДР вблизи двух различных узлов, совпадали в пределах статистических ошибок.

Профили ДР, рассчитанные с использованием полученных параметров, показаны сплошными линиями на рис. 2. На вставках к рисункам приведена зависимость интенсивности от волнового вектора в двойном логарифмическом масштабе. Интенсивность ДР спадает как $1/q^2$ при больших значениях q .

3.2. Температурная зависимость ДР. Диффузионное рассеяние в исследованном монокристалле ЦТС в окрестности центра зоны Бриллюэна является сильно температурно-зависимым. На рис. 3 приведена температурная зависимость ДР для нескольких точек зоны Бриллюэна вдоль направления $[101]$ в окрестности узла (-101) . Интенсивность ДР критически возрастает при подходе к температуре фазового перехода в соответствии с выражением (1). После перехода в промежуточную фазу интенсивность резко уменьшается, однако имеет ненулевые значения. Резкое изменение интенсивности при переходе в промежуточную фазу свидетельствует о том, что фазовый переход является переходом первого рода.

Схожее температурное поведение демонстрирует диэлектрическая проницаемость [34]. На вставке к рис. 3 построена зависимость обратной интенсивности ДР, нормированной на температуру, рассчитанная с использованием выражения (1) для $q = 0$. Для сравнения приведена зависимость обратной диэлектрической проницаемости, полученная для ЦТС со схожим составом (1% титана) [35].

3.3. ДР в M -точке. На рис. 4, *a* представлен срез обратного пространства плоскостью $(0.5KL)$. В районе M -точки зоны Бриллюэна с координатами $(h + 1/2k + 1/20)$ наблюдаются пятна ДР, которые имеют расщепления в самой M -точке. Вдоль направления $M-R$ наблюдаются полосы ДР.

Было исследовано распределение ДР в окрестности M -точки $(h + 1/2k + 1/20)$. При этом были рассмотрены как симметричные M -точки ($h = k$), так и несимметричные ($h \pm k$). На рис. 4, *b* приведен профиль ДР для симметричной M -точки $(0 - 1.5 - 1.5)$ вдоль направления $[01-1]$, значению $q = 0$ соответствует точка $(0 - 1.5 - 1.5)$. ДР в окрестности M -точки имеет сим-

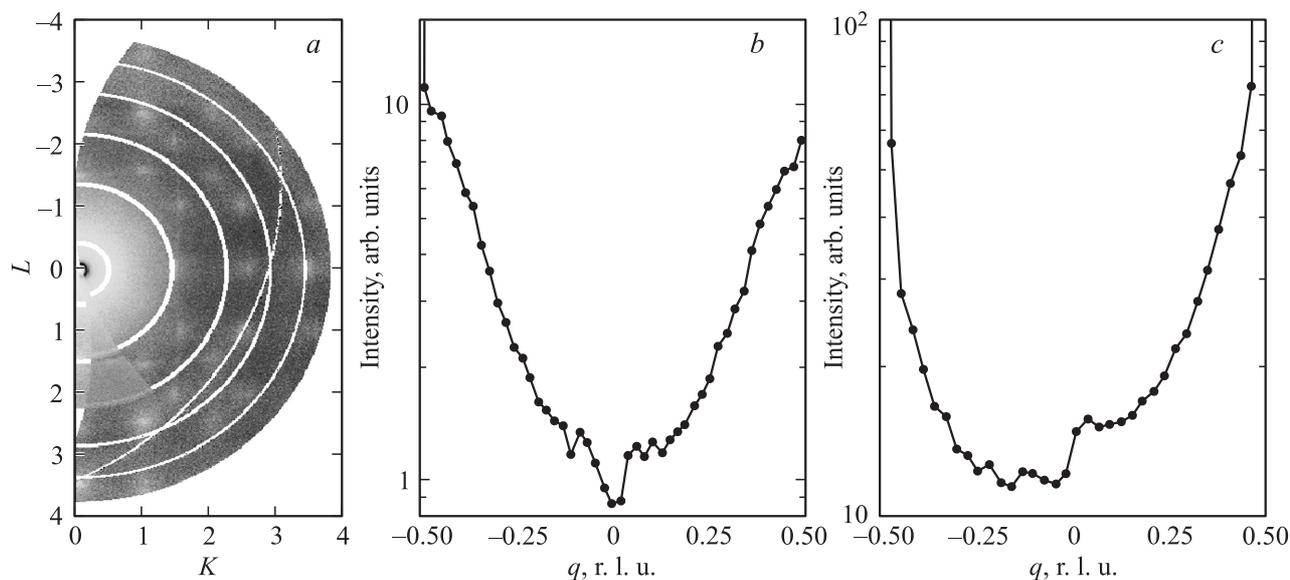


Рис. 4. Сечение обратного пространства плоскостью $(0.5KL)$ (*a*) и профили распределения интенсивности диффузного рассеяния в окрестности точек $(0 - 1.5 - 1.5)$ (*b*) и $(0 - 1.5 - 0.5)$ (*c*) для температуры 533 К.

метричное распределение, непосредственно в M -точке наблюдается заметный провал в интенсивности ДР. Температурная зависимость ДР в M -точке отсутствует.

Для несимметричной M -точки ($0 - 1.5 - 0.5$) профиль распределения интенсивности приведен на рис. 4, с. Вблизи M -точки наблюдается слабый рост интенсивности, однако в самой M -точке ($q = 0$) интенсивность ДР резко падает. Подобный профиль распределения интенсивности ДР в окрестности несимметричной M -точки наблюдался ранее в чистом цирконате свинца [27].

Таким образом, хотя фазовый переход при 513 К в исследованном нами монокристалле сопровождается возникновением сверхструктурных отражений, характеризующихся вектором $\mathbf{q}_M = (1/2 \ 1/2 \ 0)$, ДР в окрестности этой точки не демонстрирует заметного роста при приближении к температуре фазового перехода.

4. Заключение

Методом рассеяния синхротронного излучения исследован монокристалл ЦТС с концентрацией Ti 0.7 at.%. В параэлектрической фазе обнаружено сильное анизотропное ДР в окрестности узлов обратной решетки, аналогичное наблюдавшемуся ранее в PbZrO₃ [25–27]. В некоторых областях обратного пространства выявлено чередование областей сильной и слабой интенсивности, напоминающее шахматную доску. Основной особенностью наблюдаемой картины ДР является наличие полос сильного ДР вдоль направлений $\langle 110 \rangle$, погасающих в „радиальной конфигурации“, что указывает на связь ДР с поперечными волнами смещений (поперечными фононами).

Было проанализировано распределение интенсивности ДР вдоль этих полос, в направлениях $\langle 110 \rangle$. Показано, что наблюдаемая зависимость $I(q)$ имеет лоренцеву форму, что соответствует закону Орнштейна–Цернике. При анализе температурной зависимости интенсивности ДР показано, что при приближении к температуре перехода в промежуточную фазу интенсивность ДР возрастает. Ниже температуры перехода $T_i = 520$ К интенсивность ДР резко падает. Это подтверждает, что фазовый переход в промежуточную фазу является переходом первого рода. Зависимость интенсивности от волнового вектора и температуры была аппроксимирована в рамках теории среднего поля. Была определена критическая температура T_c , которая хорошо согласуется с диэлектрическими данными, имеющимися для ЦТС близкого состава (1 at.% титана). Согласие температурной зависимости интенсивности ДР с поведением диэлектрической проницаемости указывает на прямую связь ДР с релевантным критическим возбуждением. Был определен радиус корреляции флуктуаций параметра порядка, его величина при температуре 510 К равна 14 Å.

Особое внимание было уделено ДР в M -точке. В несимметричных M -точках наблюдается провал в распределении ДР, причем интенсивность в самой M -точке не демонстрирует заметной температурной зависимости.

В несимметричных M -точках вблизи M -точки наблюдается слабый рост интенсивности, однако в самой M -точке интенсивность ДР резко падает. Таким образом, нам не удалось выявить критической моды атомных смещений (фононной или релаксационной), ответственной за формирование M -сверхструктуры. Это может быть объяснено выраженным первым родом перехода и удаленностью критической температуры T_c от температуры перехода T_i ($T_c \ll T_i$) или малым структурным фактором (если критическая мода является чисто кислородной).

Список литературы

- [1] G.H. Haertling. J. Am. Ceram. Soc. **82**, 797 (1999).
- [2] I. Grinberg, V.R. Cooper, A.M. Rappe. Nature **419**, 909 (2002).
- [3] F. Cordero, F. Trequattrini, F. Craciun, C. Galassi. J. Phys.: Condens. Matter **23**, 415 901, (2011).
- [4] B. Jaffe, W.J. Cook, jr, H. Jaffe. Piezoelectric ceramics. Academic Press, London (1971). 317 p.
- [5] G. Shirane, S. Hoshino. Phys. Rev. **86**, 248 (1952).
- [6] Z. Xu, X. Dai, D. Viehland, D.A. Payne, Z. Li, Y. Jiang. J. Am. Ceram. Soc. **78**, 2220 (1995).
- [7] Н.Г. Леонтьев, А.В. Лейдерман, И.Н. Леонтьев, О.Е. Фесенкою ФТТ **40**, 1324 (1998).
- [8] D. Viehland. Phys. Rev. B **52**, 778 (1995).
- [9] H. Fujishita, S. Hoshino. J. Phys. Soc. Jpn. **53**, 226 (1984).
- [10] A.M. Glazer, S.A. Mabud. Acta Cryst. B **34**, 1060 (1978).
- [11] О.Е. Фесенко, В.Г. Смотраков, Н.Г. Леонтьев. Изв. АН СССР. Сер. физ. **47**, 643 (1983).
- [12] M.D. Glinchuk, R.O. Kuzian. J. Korean Phys. Soc. **32**, S121 (1998).
- [13] A. Ghosh, D. Damjanovic. Appl. Phys. Lett. **99**, 23 (2011).
- [14] R. Xu, T.C. Chiang. Z. Krist. **220**, 1009 (2005).
- [15] A. Bosak, D. Chernyshov. Acta Cryst. A **64**, 598 (2008).
- [16] М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981). 736 с.
- [17] R.A. Cowley, S.N. Gvasaliya, S.G. Lushnikov, B. Roessli, G.M. Rotaru. Adv. Phys. **60**, 229 (2011).
- [18] P.M. Gehring, H. Hiraka, C. Stock, S.H. Lee, W. Chen, Z.G. Ye, S.B. Vakhruhev, Z. Chowdhuri. Phys. Rev. **B79**, 224 109 (2009).
- [19] D. Chernyshov, V. Dyadkin, A. Bosak. Phase Trans. **88**, 264 (2015).
- [20] A.M. Glazer, P.A. Thomas, K.Z. Baba-Kishi, G.K.H. Pang, C.W. Tai. Phys. Rev. B **70**, 184 123 (2004).
- [21] K.Z. Baba-Kishi, T.R. Welberry, R.L. Withers. J. Appl. Cryst. **41**, 930 (2008).
- [22] T.R. Welberry, D.J. Goossens, R.L. Withers, K.Z. Baba-Kishi. Met. Mater. Trans. A **41**, 1110 (2010).
- [23] Y. Kuroiwa, Y. Terado, S.J. Kim, A. Sawada, Y. Yamamura, S. Aoyagi, E. Nishibori, M. Sakata, M. Takata. Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 7151 (2005).
- [24] B.D. Chapman, E.A. Stern, S.W. Han, J.O. Cross, G.T. Seidler, V. Gavrilychenko, R.V. Vedrinskii, V.L. Kraizman. Phys. Rev. B **71**, 020 102 (2005).
- [25] A.K. Tagantsev, K. Vaideeswaran, S.B. Vakhruhev, A.V. Filimonov, R.G. Burkovsky, A. Shaganov, D. Andronikova, A.I. Rudskoy, A.Q.R. Baron, H. Uchiyama, D. Chernyshov, A. Bosak, Z. Ujma, K. Roleder, A. Majchrowski, J.H. Ko, N. Setter. Nature Commun. **4**, 2229 (2013).

- [26] R.G. Burkovsky, A.K. Tagantsev, K. Vaideeswaran, N. Setter, S.B. Vakhrushev, A.V. Filimonov, A. Shaganov, D. Andronikova, A.I. Rudskoy, A.Q.R. Baron, H. Uchiyama, D. Chernyshov, Z. Ujma, K. Roleder, A. Majchrowski, J.H. Ko. *Phys. Rev. B* **90**, 144 301 (2014).
- [27] M. Paściak, T.R. Welberry, A.P. Heerdegen, V. Laguta, T. Ostapchuk, S. Leoni, J. Hlinka. *Phase Trans.* **88**, 273 (2015).
- [28] R.G. Burkovsky, A.V. Filimonov, A.I. Rudskoy, K. Hirota, M. Matsuura, S.B. Vakhrushev. *Phys. Rev. B* **85**, 094 108 (2012).
- [29] Н.Г. Леонтьев, В.Г. Смотряков, Е.Г. Фесенко. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **18**, 449 (1982).
- [30] V. Dyadkin. SNBL Tool Box. Swiss-Norwegian Beam Lines at ESRF, Grenoble, France (2014).
- [31] CrysAlis.Oxford Diffraction, Ltd, Abingdon, England (2006).
- [32] А. Брус, Р. Каули. *Структурные фазовые переходы*. Мир, М. (1984). 408 с.
- [33] А.И. Изюмов, Н.А. Черноплеков. *Нейтроны и твердое тело*. Энергоатомиздат, М. (1983). Т. 3. 328 с.
- [34] K. Roleder, G.E. Kugel, M.D. Fontana, J. Handerek, S. Lahlou, C. Carabatos-Nedelec. *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 2257 (1989).
- [35] K. Roleder, I. Jankowska-Sumara, G.E. Kugel, M. Maglione, M.D. Fontana, J. Dec. *Phase Trans.* **71**, 287 (2000).