

Изучение динамики фазовых превращений в кристалле $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ с помощью мандельштам-бриллюэновского рассеяния света

© А.И. Федосеев*, С.Г. Лушников*, С.Н. Гвасалия*^{***}, П.П. Сырников*, С. Коджима^{***}

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

** Laboratory for Neutron Scattering ETHZ & Paul-Scherrer Institute, Villigen, Switzerland

*** Institute of Materials Science, University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki, Japan

E-mail: fedoseev@mail.ioffe.ru

Приведены результаты исследований мандельштам-бриллюэновского рассеяния света в широком температурном интервале, охватывающем последовательно кубическую, тетрагональную и тригональную фазы в монокристалле $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$. В температурном диапазоне 820–300 К обнаружены квазиупругое рассеяние и искажение формы фононных спектров, указывающее на возможное существование взаимодействия между низкочастотной поперечной оптической и акустическими модами. Предполагается, что эти два наблюдаемых явления тесно взаимосвязаны.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ НШ-2682.2008.2.

PACS: 62.65.+k, 77.84.Dy

1. Введение

Натрий-висмутый титанат $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ (NBT) относится к числу сложных перовскитов типа $A'A''\text{BO}_3$, в которых А-подрешетка занята ионами разного сорта и разной валентности. Хотя кристаллы NBT известны давно [1], в последнее время они привлекают большое внимание исследователей как „экологически чистые“ соединения, свободные от ионов свинца, с уникальными для промышленности пьезоэлектрическими свойствами [2,3]. С научной точки зрения кристаллы NBT интересны тем, что испытывают „богатую“ последовательность фазовых переходов (ФП): при $T_1 \approx 820$ К из кубической фазы $Pm\bar{3}m$, $Z = 1$ в тетрагональную $P4bm$, $Z = 2$, при $T_2 \approx 593$ К в тригональную фазу $R3c$, $Z = 6$ и, наконец, при $T_3 \approx 473$ К в сегнетоэлектрическое состояние [4–6], демонстрируя при этом необычные, размытые на сотни градусов по температуре аномалии диэлектрических [7–12], акустических [13–14] и других макроскопических свойств. Подобные аномалии характерны для релаксорных сегнетоэлектриков типа $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) [15], поэтому кристаллы NBT также причисляют к релаксорам. В спектрах комбинационного рассеяния света (КРС) [16] была обнаружена передемпфированная мягкая мода, следы которой теряются при $T \sim 300$ К, т.е. далеко от температуры сегнетоэлектрического ФП. Передемпфированная мягкая мода была обнаружена также в экспериментах по ИК-спектроскопии в терагерцевом диапазоне частот [12]. При дальнейшем повышении температуры (начиная примерно с $T \sim 350$ К) в КРС обнаружена дополнительная релаксационная мода (квазиупругое рассеяние (QELS)) с максимумом интегральной интенсивности при $T \approx 650$ К. Наличие QELS указывает на существование кроссовера в температурном поведении динамики решетки кристалла NBT от

типа смещения к типу порядок–беспорядок. По данным рентгеновских исследований [17], в широкой области температур (783–813 К) около антиферродисторсионного ФП первого рода при T_1 наблюдается сосуществование кубической и тетрагональной фаз. Размытый ФП при $T_2 \approx 593$ К связывают с сосуществованием в диапазоне 530–690 К тетрагональной и тригональных фаз [6,18]. Существуют различные точки зрения на причины необычной динамики решетки NBT: конкурирующие взаимодействия сосуществующих фаз в указанных температурных диапазонах, флуктуации плотности полярных упорядоченных нанообластей сегнетоэлектрической, сегнетоэлектрической фаз в неполярной исходной кубической матрице, а также ангармонизм колебаний Na и/или Bi и их прыжки в этих нанопорядоченных областях при изменении температуры.

Наши последние прецизионные исследования мандельштам-бриллюэновского рассеяния света (МБР) в релаксорах $\text{PbMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ (PMT) [19] и PMN [20] позволили выявить ряд очень важных аспектов в динамике критических колебаний этих соединений: в широком диапазоне температур обнаружено квазиупругое рассеяние света в гигагерцевом диапазоне частот. Поэтому, приступая к аналогичным измерениям в кристалле NBT, мы также надеялись обнаружить и подробно изучить температурное поведение QELS с помощью МБР-оборудования, обладающего более высоким разрешением, чем то, что мы использовали для NBT прежде.

2. Методика измерений

МБР измерения на монокристаллах NBT проводились на двух типах образцов: 1) для стандартной 180° геометрии рассеяния света — в виде кубика с ребром

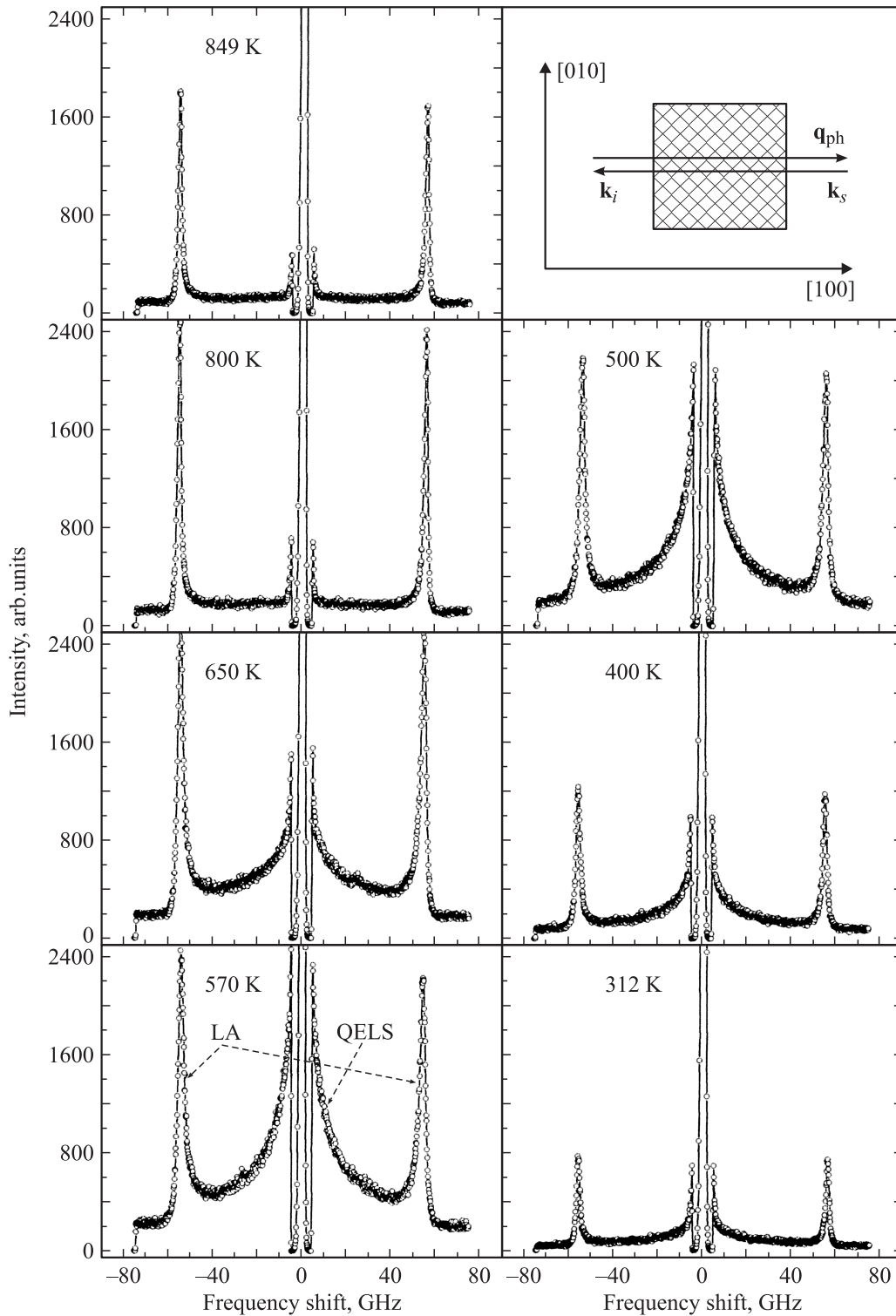


Рис. 1. Примеры спектров МБР кристалла NBT при нескольких температурах в диапазоне 300–850 К для 180° геометрии рассеяния света с $\mathbf{q}_{ph} \parallel [100]$ и FSR = 100 GHz.

около 6 mm и гранями, перпендикулярными осям четвертого порядка кубической фазы; образец использовался ранее в измерениях по комбинационному рассеянию света [16]; 2) для $90^\circ A$ -геометрии — в виде пластинки толщиной ≈ 1 mm с плоскостью, перпендикулярной

направлению $[100]$ кубической фазы. Схемы геометрий рассеяния света в наших экспериментах представлены на вставках к рис. 1 и 2. При 180° геометрии измерений образцы монтировались в ячейке (THMS 6000), где температура понижалась от 870 до 80 К с шагом ~ 10 К

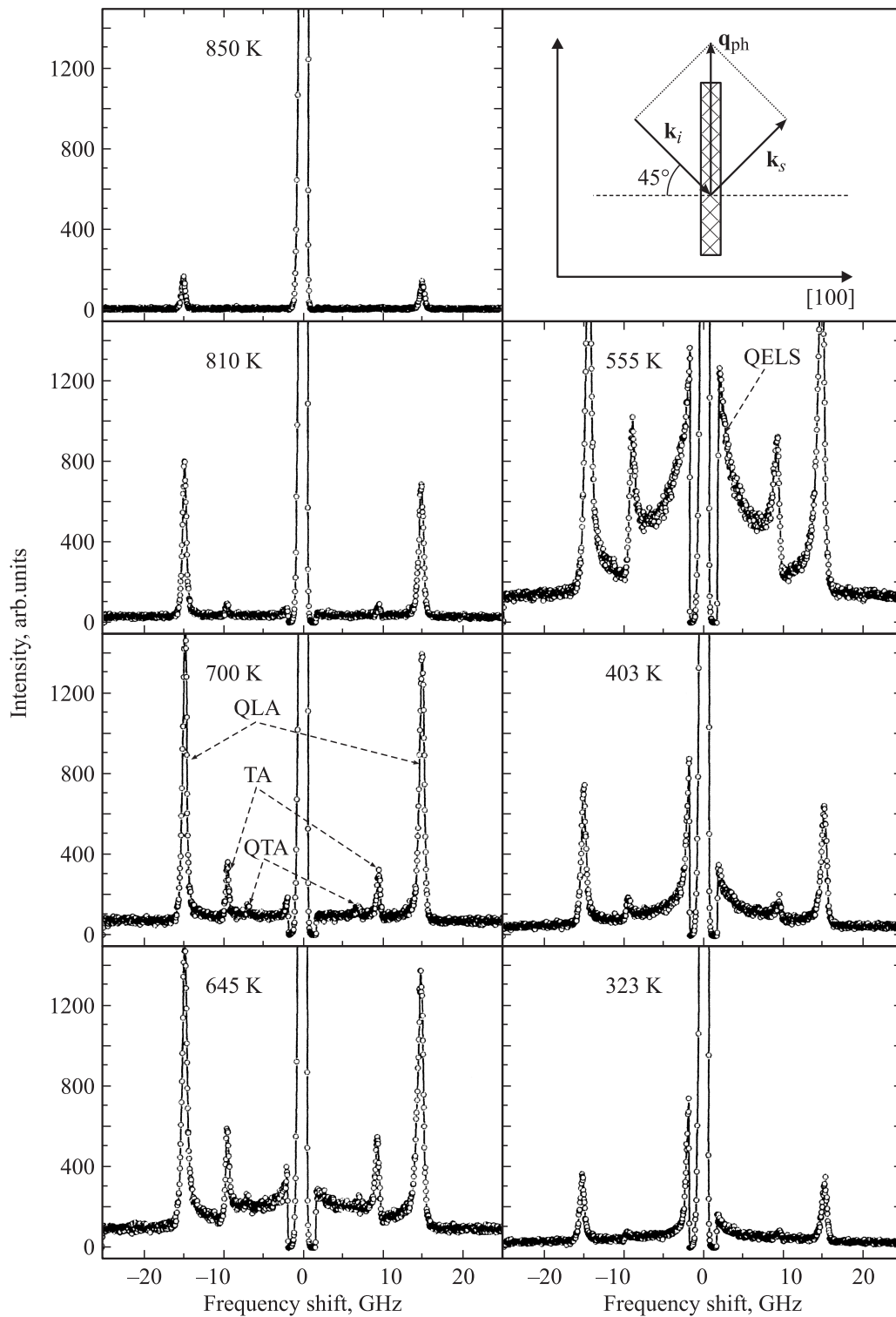


Рис. 2. Примеры спектров МБР кристалла NBT при нескольких температурах в диапазоне 300–850 К для 90°A -геометрии рассеяния света с $\mathbf{q}_{\text{ph}} \parallel [100]$ и $\text{FSR} = 30 \text{ GHz}$.

и стабилизацией в пределах $\pm 0.1 \text{ K}$. В 90°A -геометрии экспериментов использовались самодельная печь и оптический криостат, в которых изменение температуры с той же точностью и в том же температурном диапазоне контролировалось цифровым температурным контролле-

ром (SI9650/Lakeshore331) и гелиевым рефрижератором замкнутого цикла (RMC LTS-22) соответственно. В качестве источника возбуждения рассеянного света применялся одночастотный твердотельный лазер фирмы „Coherent“ с длиной волны $\lambda_0 = 532 \text{ nm}$. Мощность

излучения не превышала 100 мВт. Рассеянный свет анализировался с помощью (3 + 3)-проходного интерферометра Фабри–Перо (тандем Сандеркока), снабженного оптическим микроскопом. Для наиболее полного анализа температурного поведения QELS в кристалле NBT мы использовали целый набор свободных спектральных интервалов интерферометра (FSR): 6, 12, 30, 75, 100, 200, 300, 800 GHz.

3. Результаты исследований

Прежде всего следует отметить, что по рентгеноструктурным данным [6,17,18] отношение параметров ячейки в NBT изменяется весьма значительно при фазовых переходах, $a/c = 0.999$ при T_1 , снижаясь до 0.998 при T_2 . Поэтому описание его акустических свойств при температурах выше комнатной, которые нас интересуют, можно вести в псевдокубическом приближении.

Примеры спектров, полученных при различных температурах, представлены на рис. 1 и 2. Как и ожидалось [21], для кубического кристалла при 180° геометрии эксперимента с $\mathbf{q}_{ph} \parallel [100]$ спектр МБР в NBT содержит лишь чисто продольную компоненту (LA) (рис. 1), а при 90° -геометрии рассеяния с $\mathbf{q}_{ph} \parallel (100)$ — одну квазипродольную (QLA), одну квазипоперечную (QTA) и одну чисто поперечную (TA) фоновые моды, которые видны на рис. 2. Полученные спектры обрабатывались методом наименьших квадратов. В качестве подгоночных функций при расчетах контуров фоновых линий использовалась функция Лоренца, для возбуждающей линии — функция Гаусса.

При подробном анализе оказалось, что при снижении температуры ниже T_1 в МБР-спектрах нарастает искажение формы фоновых мод от симметричного вида функции Лоренца, которое можно наглядно проследить по представленным на рис. 1 и 2 спектрам. Наиболее ярко искажения проявляются при $T \sim 560$ К. При дальнейшем понижении температуры искажение спектров и становится практически незаметным в области комнатных температур. Подобный эффект наблюдался, например, в МБР-экспериментах в окрестности фазового перехода ($6/mmm \leftrightarrow 222$) при $T_0 = 222$ К в случае гексагонального BaTiO_3 в работе [22], где авторы связывали эти искажения с взаимодействием акустических фононов с низкочастотной поперечной оптической модой. Мы предполагаем, что искажения формы фоновых линий в спектрах МБР кристалла NBT также связаны с ангармоническими эффектами. Как хорошо видно из рис. 1 и 2, одновременно с искажением фоновых мод в МБР-спектрах NBT изменяется вклад квазиупругого рассеяния на несмещенной частоте, что указывает на тесную взаимосвязь этих явлений. Анализ QELS в NBT проводился с помощью функции Лоренца. На рис. 3 приведена температурная зависимость интегральной интенсивности QELS для 90° -геометрии рассеяния света в NBT. Хорошо видно, что эта зависимость размыта

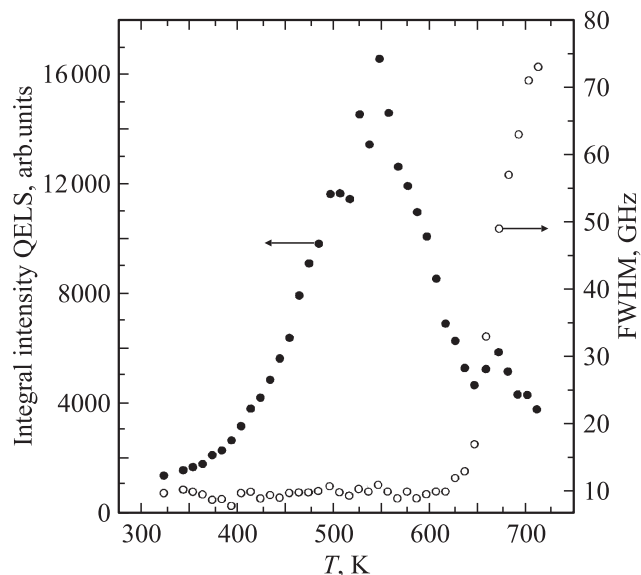


Рис. 3. Температурные зависимости интегральной интенсивности QELS и полной ширины на полувысоте (FWHM) функции Лоренца, описывающей QELS, при 90° -геометрии эксперимента.

по температуре подобно температурной зависимости диэлектрической аномалии $\epsilon(T)$ [8], однако с максимумом при $T \approx 550$ К, что на ~ 50 К ниже температуры максимума $\epsilon(T)$ ($T_0 \approx 600$ К). Возможной причиной этого является гистерезис температурного поведения QELS. Заметим, что наши измерения проводились в режиме охлаждения. Измерения КРС [16], выполненные в режиме нагрева, дают максимум интегральной интенсивности QELS, напротив, на ~ 50 К выше T_0 . По данным, приведенным на рис. 3, удалось проследить за изменением QELS только до 710 К из-за значительного уширения этой моды, которое стало более чем вдвое превышать используемый $\text{FSR} = 30$ GHz в этом диапазоне температур. Использование больших значений FSR показало, что QELS существует вплоть до T_1 . Обращаем внимание также на то, что QELS практически не удается выделить из спектра при комнатной температуре, где исчезает также и искажение формы фоновых мод. Это еще раз указывает на тесную взаимосвязь QELS и искажения формы линий акустических фононов в NBT.

4. Заключение

Таким образом, в ходе наших МБР-исследований мы смогли обнаружить квазиупругое рассеяние света в кристалле NBT в температурном диапазоне 300–820 К. Из искажения формы фоновых линий в спектрах МБР в том же температурном диапазоне можно сделать предположение о существовании сильной связи между низкочастотной поперечной оптической и акустическими модами.

Список литературы

- [1] Г.А. Смоленский, В.А. Исупов, А.И. Аграновская, Н.Н. Крайник. ФТТ **2**, 2982 (1960).
- [2] С.М. Емельянов, И.П. Раевский, В.Г. Смотраков, Ф.И. Савенко. ФТТ **26**, 1897 (1984).
- [3] K. Roleder, I. Franke, A.M. Glazer, P.A. Thomas, S. Miga, J. Suchanicz. J. Phys.: Cond. Matter **14**, 5399 (2002).
- [4] С.Б. Вахрушев, Б.Е. Квятковский, Н.М. Окунева, Э.Л. Плаченова, П.П. Сырников. Письма в ЖЭТФ **35**, 111 (1982).
- [5] С.В. Вахрушев, Б.Е. Квятковский, Р.С. Малышева, Н.М. Окунева, П.П. Сырников. ФТТ **27**, 737 (1985).
- [6] G.O. Jones, P.A. Thomas. Acta Cryst. B **58**, 168 (2002).
- [7] K. Sakata, Y. Masuda. Ferroelectrics **7**, 347 (1974).
- [8] I.P. Pronin, P.P. Syrnikov, V.A. Isupov, V.M. Egorov, N.V. Zaitseva. Ferroelectrics **25**, 395 (1980).
- [9] K. Roleder, J. Suchanicz, A. Kania. Ferroelectrics **89**, 1 (1989).
- [10] J. Suchanicz, W.S. Ptak. Ferroelectrics Lett. **12**, 71 (1990).
- [11] C.-S. Tu, I.G. Siny, V.H. Schmidt. Phys. Rev. B **49**, 11 550 (1994).
- [12] J. Petzelt, S. Kamba, J. Fabry, D. Noujni, V. Porokhonsky, A. Pashkin, I. Franke, K. Roleder, J. Suchanicz, R. Klein, G.E. Kugel. J. Phys.: Cond. Matter **16**, 2719 (2004).
- [13] I.G. Siny, C.-S. Tu, V.H. Schmidt. Phys. Rev. B **51**, 5659 (1995).
- [14] J. Suchanicz. J. Mater. Sci. **37**, 489 (2002).
- [15] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, А.И. Соколов, Н.К. Юшин. Физика сегнетоэлектрических явлений. Наука, Л. (1985). 396 с.
- [16] I.G. Siny, E. Husson, J.M. Beny, S.G. Lushnikov, E.A. Rogacheva, P.P. Syrnikov. Ferroelectrics **248**, 57 (2000).
- [17] G.O. Jones, P.A. Thomas. Acta Cryst. B **56**, 426 (2002).
- [18] J. Suchanicz, J. Kwapulinski. Ferroelectrics **165**, 249 (1995).
- [19] S.G. Lushnikov, A.I. Fedoseev, S.N. Gvasaliya, J.-H. Ko, S. Kojima. J. Phys.: Cond. Matter **19**, 49 (2007).
- [20] S.G. Lushnikov, A.I. Fedoseev, S.N. Gvasaliya, S. Kojima. Phys. Rev. B **77**, 104 122 (2008).
- [21] R. Vacher, L. Boyer. Phys. Rev. B **6**, 639 (1972).
- [22] M. Yamaguchi, M. Watanabe, K. Inoue, Y. Akishige, T. Yagi. Phys. Rev. Lett. **75**, 1399 (1995).