

# Акустические свойства разупорядоченного релаксорного сегнетоэлектрика $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$

© А.И. Федосеев\*, С.Г. Лушников\*, С.Н. Гвасалия\*\*\*, С. Коджима\*\*\*

\* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

\*\* Лаборатория рассеяния нейтронов, Институт Пауля Шеррера, 5234 Виллиген, Швейцария

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

E-mail: fedoseev@mail.ioffe.ru

Представлены результаты исследования поведения акустических фононов в кристаллах релаксорного сегнетоэлектрика скандотанталата свинца  $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$  (PST) в окрестности размытого фазового перехода. Поведение продольных и поперечных акустических фононов в монокристалле PST изучалось с помощью рассеяния Мандельштама–Бриллюэна. Обнаружено аномальное поведение фононной подсистемы в окрестности  $T = 297$  К, что, возможно, связано с существованием фазового перехода. Анализ данных позволил получить значения упругих модулей  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  и  $C_{44}$  кубической фазы кристалла в широком температурном интервале.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 05-02-17822 и ВНШ-1514.2003.2.

PACS: 62.65.+k, 77.84.Dy

Кристаллы  $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$  (PST) принадлежат к большому семейству релаксорных перовскитоподобных сегнетоэлектриков [1]. Введение двух разновалентных ионов в  $B$ -подрешетку классического перовскита  $\text{ABO}_3$  принципиально меняет динамику кристаллической решетки: появляются неэргодичные состояния, несообразные фазы, сосуществуют как сегнетоэлектрические, так и магнитные фазовые переходы и т.д. Характерным признаком многих соединений этого класса кристаллов является широкий максимум диэлектрического отклика, растянутый на сотни градусов, который не связан со структурным фазовым переходом в сегнетоэлектрическую фазу. Такая аномалия получила название размытого фазового перехода [1], а позже в силу сильной зависимости от частоты дала название этому большому семейству перовскитоподобных кристаллов — релаксорные сегнетоэлектрики. Особенностью кристаллов PST является то, что, меняя степень упорядочения ионов Sc и Ta в  $B$ -подрешетке с помощью отжига, можно трансформировать динамику решетки от релаксорного поведения в разупорядоченном кристалле до классического сегнетоэлектрического в упорядоченном кристалле [2]. Далее будут обсуждаться только результаты исследований в разупорядоченных кристаллах PST (степень упорядочения в  $B$ -подрешетке  $S = 0.29$ ), где в диэлектрическом отклике обнаружена широкая частотно-зависимая аномалия в окрестности 280 К [3]. Динамика решетки кристаллов PST изучалась с помощью оптической [4–6] и нейтронной [7] спектроскопии, но целенаправленного анализа акустических свойств в окрестности размытого фазового перехода не проводилось.

В настоящей работе представлены результаты исследования температурного поведения акустических фононов в окрестности размытого фазового перехода с по-

мощью мандельштам-бриллюэновского рассеяния света (МБР) на монокристаллах PST из одной серии роста, вырезанных в форме плоскопараллельных пластин толщиной 2–3 мм перпендикулярно направлениям [100] и [111]. Погрешность в ориентации образца, проведенной с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2, не превышала  $1^\circ$ . В качестве источника возбуждения рассеянного света применялись ионный  $\text{Ag}^+$ -лазер с длиной волны  $\lambda = 514.5$  нм либо одночастотный твердотельный лазер фирмы „Coherent“ с  $\lambda = 532$  нм. Мощность излучения не превышала 100 мВт. Рассеянный свет анализировался с помощью 3 + 3-проходного интерферометра Фабри–Перо (тандем Дж. Сандеркока), снабженного оптическим микроскопом. В эксперименте использовалась  $180^\circ$  геометрия рассеяния света. Свободный спектральный интервал тандема составлял 75 GHz. При температурных измерениях образец монтировался в криостатной ячейке (THMS 6000), где температура плавно понижалась от 500 до 80 К, со стабилизацией  $\pm 1^\circ$  К. Результаты измерений воспроизводимы.

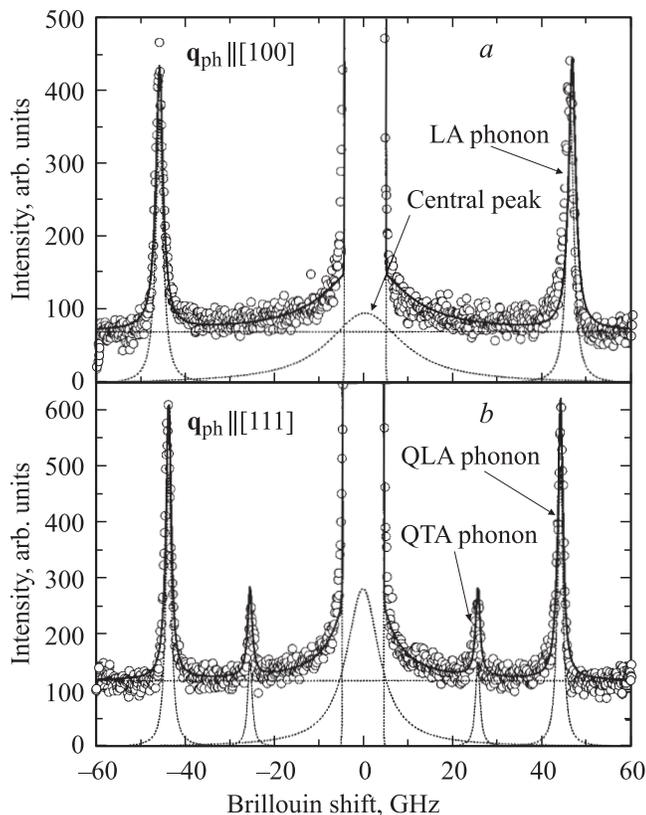
Примеры спектров, полученных при комнатной температуре, представлены на рис. 1. Как и ожидалось [8], для кубического кристалла при  $180^\circ$  геометрии рассеяния света для фононов с волновым вектором фонона  $\mathbf{q} \parallel [100]$  спектр МБР в PST содержит лишь чисто продольную компоненту (LA) (рис. 1, а), а при  $\mathbf{q} \parallel [111]$  в спектрах рассеяния наблюдаются квазипродольная (QLA) и квазипоперечная (QTA) компоненты (рис. 1, б). Экспериментальные спектры обрабатывались методом наименьших квадратов. В качестве подгоночной функции при расчетах контуров фононных линий использовалась функция Лоренца, для инструментальной функции интерферометра Фабри–Перо — функция Гаусса. На рис. 1 показано, что существует дополнительный вклад

на несмещенной частоте — квазиупругое рассеяние, которое описывалось функцией Лоренца и подробно обсуждалось в работе [6].

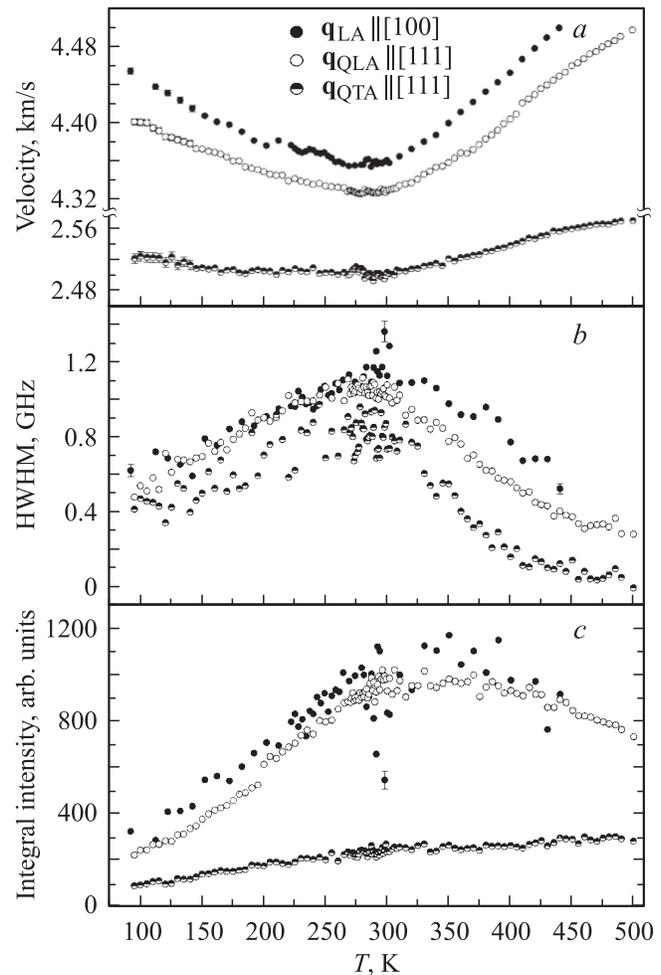
Скорость гиперзвуковых фононов ( $V$ ) в нашем эксперименте можно рассчитать из величины сдвига бриллюэновских компонент ( $\Delta\nu$ ) с помощью соотношения

$$V = \frac{\Delta\nu \cdot \lambda}{2 \cdot n}, \quad (1)$$

где  $n$  — показатель преломления. Для расчетов величины скоростей фононов при комнатной температуре было взято значение  $n = 2.7$ . Учет его температурного изменения проводился на основе данных о температурном поведении двупреломления в разупорядоченном кристалле PST [9]. В результате обработки экспериментальных спектров построены температурные зависимости поведения параметров соответствующих фононов: скорости, полуширины (полуширина на половине высоты соответствующей компоненты рассеяния — величина, пропорциональная затуханию фонона) и интегральной интенсивности (рис. 2). Хорошо видно, что скорость каждого из трех исследованных фононов (LA, QLA, QTA), плавно изменяясь в широком температурном диапазоне, образует размытую аномалию с минимумом около 280 К. Такое поведение скорости гиперзвуковых фононов характерно для релаксорных сегнетоэлектри-



**Рис. 1.** Примеры спектров МБР кристалла PST при комнатной температуре для двух фононных волновых векторов  $\mathbf{q}_{ph}$ .



**Рис. 2.** Температурные зависимости: скоростей (a), полуширин (b) и интегральных интенсивностей (c) (без учета нормировки на фактор Бозе-Эйнштейна) гиперзвуковых фононов в кристалле PST. Соответствие экспериментальных точек геометрии эксперимента указано на вставке к части a. Для наглядности в некоторых экспериментальных точках показана погрешность измерений.

ков [10–13]. Отличием представленных зависимостей от известных ранее являются слабые аномалии около 297 К, которые более отчетливо видны для фонона QTA (рис. 2a). Этим аномалиям скорости фононов соответствуют узкие аномалии в затухании, отчетливо наблюдаемые в случае фонона LA на фоне широкого максимума (рис. 2, b) и в интегральной интенсивности фононов LA и QLA (рис. 2, c). Очень интересно поведение интегральной интенсивности фононов в PST: интенсивность фононов LA и QLA растет с повышением температуры практически линейно, аномалия в окрестности 297 К, ожидаемая в случае фазового перехода, и далее неожиданное уменьшение с ростом температуры, в то время как интенсивность фонона TA испытывает только излом в указанной температурной области (рис. 2, c). Таким образом, в рассматриваемых температурных зависимостях на рис. 2 наблюдаются две

аномалии. В первом случае широкая аномалия имеет экстремум в районе 280 К и наблюдается для всех исследованных акустических фононов. Во втором случае „резкая“ аномалия наблюдается в узком интервале температур в окрестности  $T = 297$  К. Широкий максимум затухания и минимум скорости хорошо соответствуют поведению диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  [3]. Дополнительная аномалия, скорее, имеет критическую природу и возможно связана с фазовым переходом, не наблюдаемым в диэлектрическом отклике. Удивительно точно поведению акустических фононов в PST в исследуемом диапазоне температур соответствуют эволюция квазиупругого рассеяния света [6] и температурная зависимость отклонения сегнетоэлектрического вклада в показатель преломления  $(d(\delta n^p(T))/dT)$  [9]. Можно предположить существование двух различных механизмов, ответственных за динамику решетки в PST. Один механизм обусловлен динамикой полярных нанодоменов и определяет релаксационную аномалию, в том числе и в температурной эволюции акустических фононов, а другой связан со структурной нестабильностью кристаллической решетки.

В кристаллах кубической симметрии в используемой нами геометрии эксперимента скорость фононов LA с  $\mathbf{q} \parallel [100]$  определяется выражением

$$\rho V_{\text{LA}}^2 = C_{11}, \quad (2)$$

в то время как для  $\mathbf{q} \parallel [111]$

$$\rho V_{\text{QLA}}^2 = 1/3 \cdot (C_{11} + 2 \cdot C_{12} + 4 \cdot C_{44}),$$

$$\rho V_{\text{QTA}}^2 = 1/3 \cdot (C_{11} - C_{12} + C_{44}), \quad (3)$$

где  $\rho = 9.22 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  — расчетная рентгеноструктурная плотность кристалла PST. Используя выражения (1)–(3), мы рассчитали значения всех трех упругих констант тензора упругости PST и построили их температурные зависимости (рис. 3, *a*).

Сравним полученные температурные зависимости упругих констант PST с имеющимися результатами для кристалла  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  — PMN [10]. Температурное поведение упругих констант  $C_{11}$  и  $C_{44}$  в кристаллах PST и PMN подобно, но температурные зависимости упругой константы  $C_{12}$  для обсуждаемых кристаллов качественно различны. Вместо максимума  $C_{12}(T)$ , имевшего место в PMN в окрестности размытого фазового перехода, в кристалле PST наблюдается минимум этой постоянной. В то же время значения  $C_{11}$  в PST несколько больше, а  $C_{44}$  наоборот немного меньше по сравнению с соответствующими значениями в кристалле PMN.

Интересно сопоставить другие упругие характеристики кристаллов PMN и PST. С этой целью мы рассчитали температурные изменения параметра Коши и фактора анизотропии кристалла PST (рис. 3, *b*). Параметр Коши, характеризующий симметрию сил взаимодействия между ионами кристаллической решетки, в кристалле

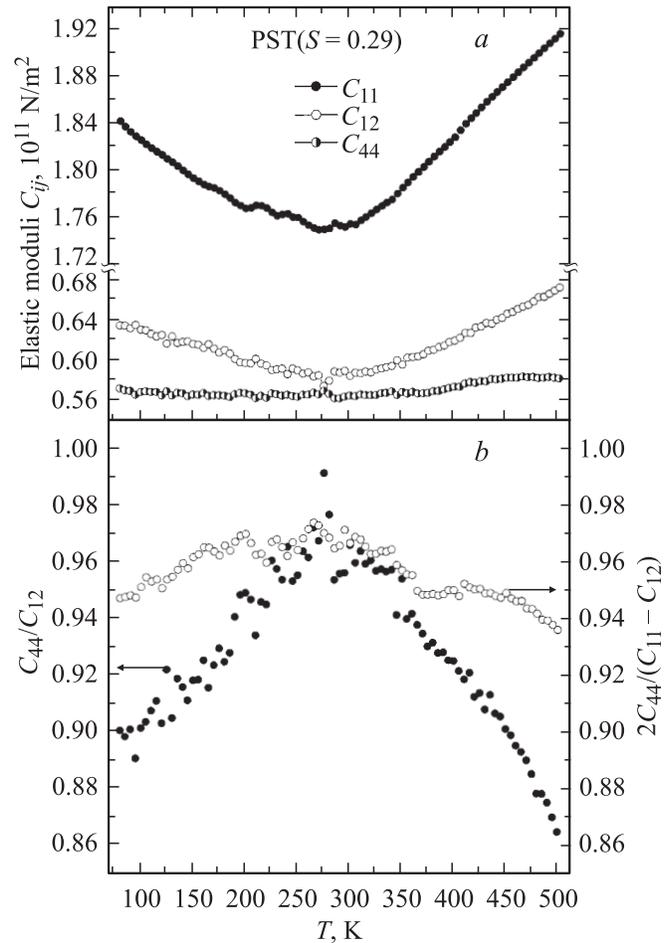


Рис. 3. Температурные зависимости: *a* — упругих модулей, *b* — параметра Коши (темные кружки) и фактора анизотропии (светлые кружки) кубического кристалла PST ( $S = 0.29$ ).

PMN достигает значения 1 в районе 400 К и остается таковым вплоть до 250 К [10], а в PST в окрестности размытого фазового перехода на фоне куполообразной температурной зависимости параметра Коши наблюдается его резкий пик около 280 К, но значения 1 он так и не достигает. Более сложная картина с температурной зависимостью фактора анизотропии, характеризующего анизотропию упругих свойств монокристаллов. Если предполагать, что в рассматриваемых кристаллах характер упругих свойств определяется в основном ионным взаимодействием, то в PST довольно высокая степень изотропизации во всем исследуемом интервале температур ( $0.93 < A < 0.96$ ), и в области размытого фазового перехода она возрастает. В PMN в этой же области температур наблюдается понижение степени изотропизации, а изменение фактора анизотропии более существенно ( $1 < A < 1.7$ ).

Таким образом, с помощью МБР света найдены аномалии в температурной зависимости скорости, затухания и интегральной интенсивности акустических фононов в кристалле PST. Предполагается существование двух ме-

ханизмов, ответственных за аномалии в окрестности размытого фазового перехода. Определены все три упругие константы PST и построены температурные зависимости основных упругих характеристик кристалла.

## Список литературы

- [1] 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). 521 с.
- [2] F. Chu, N. Setter, A.K. Tagantsev. *J. Appl. Phys.* **74**, 5129 (1993).
- [3] J.-H. Ko, F.M. Jiang, S. Kojima, T.A. Shaplygina, S.G. Lushnikov. *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 5449 (2001).
- [4] U. Bismayer, V. Devarajan, P. Groves. *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 6977 (1989).
- [5] И.Г. Синий, Т.А. Смирнова. *ФТТ* **30**, 3, 823 (1988).
- [6] S.G. Lushnikov, F.M. Jiang, S. Kojima. *Sol. Stat. Commun.* **122**, 129 (2002).
- [7] S.N. Gvasaliya, S.G. Lushnikov, I.G. Siny, I.L. Sashin, T.A. Shaplygina, R. Blinc. *Physica B* **276–278**, 485 (2000); С.Г. Лушников, С.Н. Гвасалия, Е.А. Рогачева, И.Г. Синий. *Кристаллография* **45**, 3, 509 (2000).
- [8] R. Vacher, L. Boyer. *Phys. Rev. B* **6**, 639 (1972).
- [9] O.Yu. Korshunov, P.A. Markovin, R.V. Pisarev. *Ferroelectrics Lett.* **13**, 137 (1992).
- [10] Г.А. Смоленский, С.Д. Прохорова, И.Г. Синий, Е.О. Чернышова. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **41**, 3, 611 (1977).
- [11] M.H. Kuok, S.C. Ng, H.J. Fan et al. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1727 (2001).
- [12] H.J. Fan, M.H. Kuok, S.C. Ng. *J. Appl. Phys.* **91**, 2262 (2002).
- [13] J.-H. Ko, S. Kojima, S.G. Lushnikov. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4128 (2003); S.G. Lushnikov, J.-H. Ko, Seiji Kojima. *Ferroelectrics* **303**, 801 (2004).