

ИНДУЦИРОВАННОЕ ДАВЛЕНИЕМ ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРА ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В ТИТАНАТЕ СВИНЦА: СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ

С.Г. Джабаров^{*,**}, Д.П. Козленко^{*}, С.Е. Кичанов^{*}, А.И. Мамедов^{**},
Р.З. Мехтиева^{**}, Е.В. Лукин^{*}, Б.Н. Савенко^{*}, К. Лате^{***}

^{*}Объединенный институт ядерных исследований,
ул. Жолио-Кюри, 6, г. Дубна, 141980, Россия

^{**}Институт физики НАН Азербайджана,

пр. Г. Джавид, 33, г. Баку, AZ-1143, Азербайджан, sakin@jinr.ru

^{***}Helmholtz Centre Potsdam, Telegrafenberg, Potsdam, 14407, Germany

Кристаллическая структура титаната свинца PbTiO_3 исследована методом энергодисперсионной рентгеновской дифракции при давлениях 0–4 ГПа и в диапазоне температур 300–950К. При температуре $T = 747\text{К}$ наблюдается структурный фазовый переход из тетрагональной сегнетоэлектрической в кубическую параэлектрическую фазу. При приложении давления наблюдается значительное уменьшение температуры фазового перехода, а при давлениях $P \sim 2$ ГПа обнаружено изменение рода фазового перехода с первого на второй. В области низких давлений величина барического коэффициента $dT_c/dP = -20(3)$ К/ГПа, а при давлениях выше 2 ГПа увеличивается до $-113(5)$ К/ГПа.

УДК 537.9

ВВЕДЕНИЕ

Соединения со структурой типа перовскита проявляют целый ряд интересных физических явлений: сегнетоэлектричество, пьезоэлектрический эффект, пьезоэлектричество, структурные и магнитные фазовые переходы [1, 2], – изучение которых является одной из наиболее актуальных задач современной физики конденсированных сред. Кроме того, такие материалы находят широкое применение в современной электронике, что обуславливает необходимость тщательного изучения их кристаллической структуры и физических свойств.

Титанат свинца PbTiO_3 – один из наиболее известных и изученных сегнетоэлектриков со структурой типа перовскита [3, 4]. PbTiO_3 имеет высокую температуру фазового перехода сегнетоэлектрик–параэлектрик T_c [5, 6], а относительная простота кристаллической структуры делает его удобным модельным объектом для построения теоретических моделей сегнетоэлектрического состояния в ионных кристаллах [7–9]. Развитие сегнетоэлектрического эффекта в титанате свинца связано с искажениями кислородного октаэдра в тетрагональной кристаллической структуре с соответствующими изменениями в позициях атомов кислорода и титана [10]. При повышении температуры T_c до 763К наблюдается структурный фазовый переход сегнетоэлектрик–параэлектрик, связанный с переходом из тетрагональной в кубическую фазу с пространственной группой $\text{Pm}\bar{3}m$ [11–13]. Он является фазовым переходом первого рода [10].

Структурные изменения в титанате свинца при высоком давлении исследовались при фиксированной температуре методом рентгеновской дифракции [7, 8, 14]. Воздействие высокого давления приводит к существенному уменьшению температуры Кюри, а при $P \sim 11$ ГПа обнаружен переход второго рода сегнетоэлектрик – параэлектрик в PbTiO_3 при комнатной температуре [7, 8]. В работе [7] предполагается наличие критической точки на фазовой диаграмме титаната свинца, в которой происходит изменение типа фазового перехода с первого на второй род. Для изучения структурных механизмов изменения типа фазового перехода и нестабильности сегнетоэлектрической фазы при воздействии высоких давлений было проведено исследование кристаллической структуры соединения PbTiO_3 методом энергодисперсионной рентгеновской дифракции в диапазоне давлений 0–4 ГПа и температур 300–950К.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Керамические образцы титаната свинца PbTiO_3 получены стандартным методом твердофазной реакции из оксидов PbO и Ti_2O_5 с дополнительной продувкой кислородом в платино-

вых тиглях. Синтез проводился в два этапа: при температуре 1073К в течение суток и при температуре 1273К в течение 12 часов с промежуточным дроблением и прессованием в таблетки.

Эксперименты по энергодисперсионной рентгеновской дифракции при высоких давлениях до 4,0 ГПа в температурном диапазоне 300–950К проводились с использованием гидравлического прессы высокого давления MAX80 [15], установленного на канале F2.1 источника DORIS-III (HASYLAB, DESY, г. 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 через термопару. Энергодисперсионный дифракционный спектр регистрировался полупроводниковым германиевым детектором с разрешением 153 эВ на энергии 5,9 кэВ и с 500 эВ на 122 кэВ с общим усредненным разрешением $\Delta d/d \approx 1\%$. Фиксированный угол Брэгга детектора в эксперименте составлял $9,093^\circ$, а время экспозиции ~ 5 мин.

Дифракционные спектры обрабатывались с помощью программы FullProf [16], основанной на стандартном методе Ритвельда [17].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Дифракционные спектры титаната свинца, полученные при высоком давлении и температурах, представлены на рис. 1. При нормальном давлении в диапазоне температур 300–747К дифракционные спектры соответствуют тетрагональной кристаллической структуре с симметрией $R4mm$ [6]. Значения параметров элементарной ячейки для этой фазы при нормальных условиях составили: $a = 3,903(6) \text{ \AA}$ и $c = 4,145(4) \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с результатами, полученными ранее [6, 12, 14]. При температуре $T_c = 747\text{K}$ наблюдались изменения в дифракционных спектрах (рис. 1), связанные со структурным переходом в кубическую фазу PbTiO_3 . Рассчитанное значение параметра элементарной ячейки для кубической фазы $a = 3,971(3) \text{ \AA}$ (при $T = 747\text{K}$).

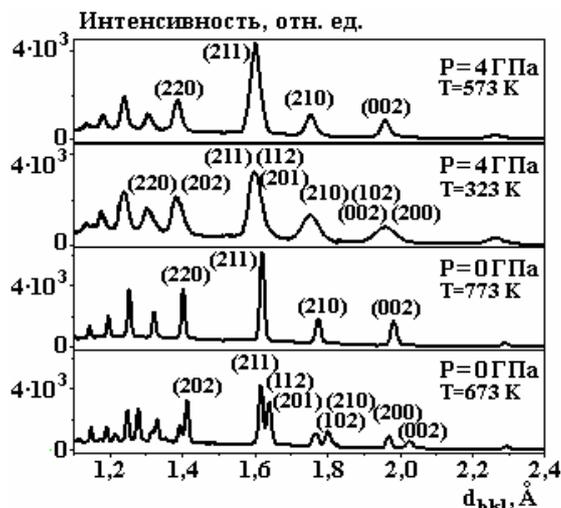


Рис. 1. Участки энергодисперсионных рентгеновских дифракционных спектров PbTiO_3 , полученные при нормальном давлении и температурах 673 и 773К (внизу), а также при высоком давлении $P = 4,0$ ГПа и температурах 573 и 323К (вверху)

Зависимость параметров элементарной ячейки PbTiO_3 от температуры при нормальном и высоком давлении представлена на рис. 2. При их интерполяции для параэлектрической кубической фазы использовались линейные функции, а в сегнетоэлектрической тетрагональной фазе – полиномы второго порядка.

Зависимость относительного объема элементарной ячейки от давления для тетрагональной и кубической фазы PbTiO_3 при температурах 300 и 773К приведена на рис. 3. Экспериментальные данные были интерполированы уравнением состояния Берча-Мурнагана третьей степени [18]:

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

где $x = V/V_0$ – относительное изменение объема элементарной ячейки, V_0 – объем элементарной ячейки при $P = 0$, а B_0 и B' – соответственно модуль всестороннего сжатия ($B_0 = -V(dP/dV)_T$) и его производная по давлению ($B' = (dB_0/dP)_T$). Полученные значения: для тетрагональной фазы PbTiO_3 – $B_0=90(8)$ ГПа, а для кубической фазы – $B_0 = 138(9)$ ГПа.

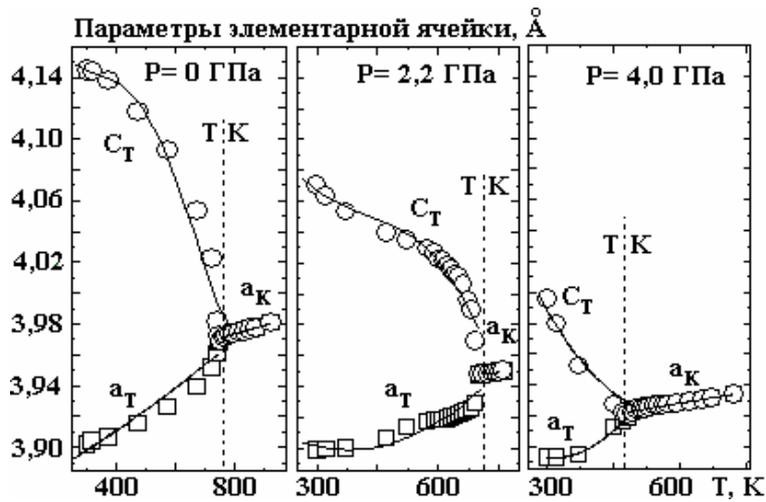


Рис. 2. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки тетрагональной и кубической фазы титаната свинца при нормальном (2,2 ГПа) и высоком (4,0 ГПа) давлении. Сплошные линии – интерполяция экспериментальных данных линейными функциями и полиномами второго порядка

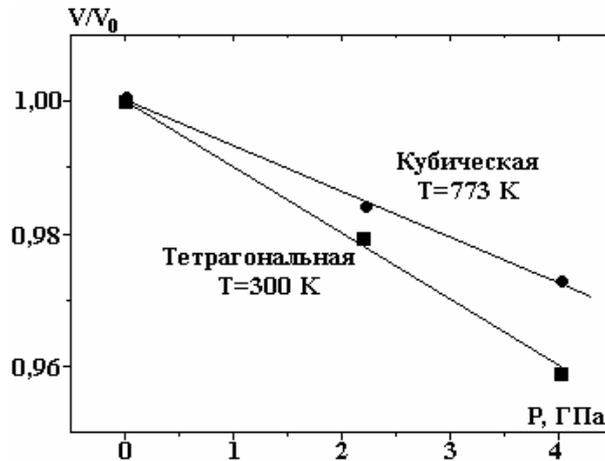


Рис. 3. Зависимость относительного объема элементарной ячейки от давления $PbTiO_3$ для тетрагональной (при комнатной температуре) и кубической (при $T = 773$ K) фазы. Сплошные линии – интерполяции экспериментальных данных уравнением Берча-Мурнагана

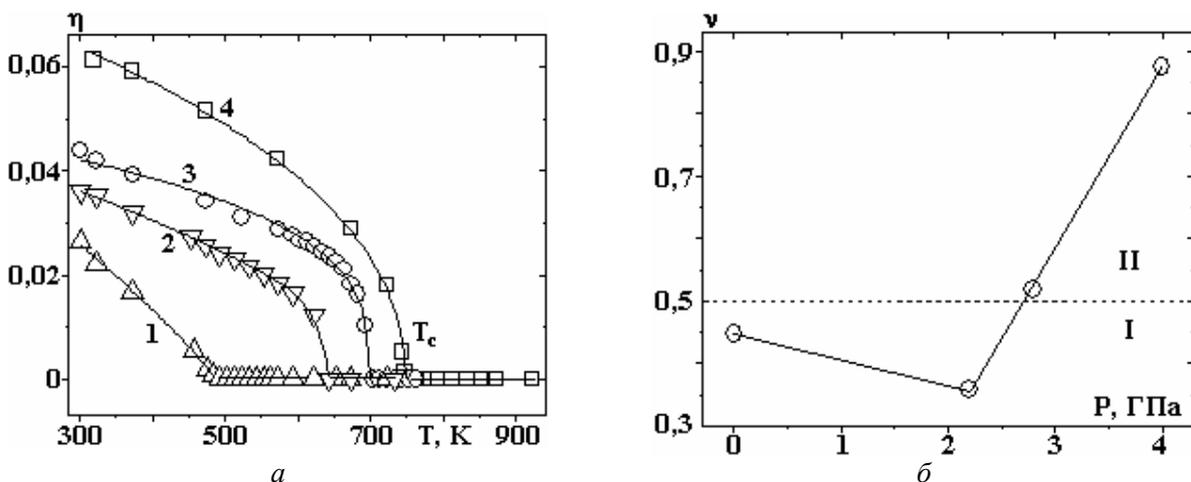


Рис. 4. Температурная зависимость величины спонтанного напряжения η при различных давлениях. $P, ГПа$: 1 – 4,0; 2 – 2,8; 3 – 2,2; 4 – 0. Экспериментальные данные интерполировались уравнением из работы [22] (а); барическая зависимость показателя степени ν (б)

В работе [19] установлено, что квадрат величины спонтанной поляризации P_s прямо пропорционален величине спонтанного напряжения $\eta = c/a - 1$ для тетрагональной фазы титаната свинца и, согласно теории Ландау для фазовых переходов [20, 21], является параметром порядка,

значение которого зависит от характера фазового перехода. Экспериментальные данные по температурной зависимости спонтанного напряжения для различных давлений анализировались с помощью функции вида $\eta(T)=A(T_C-T)^\nu$ [22], где T_C – температура Кюри, ν – вышеупомянутый параметр порядка, а A – подгоночный коэффициент (рис. 4,а). При высоком давлении наблюдается увеличение показателя степени ν функции (рис. 4,б), что и указывает на изменение характера перехода с 1-го на 2-й род [21]. Изменение характера фазового перехода приводит к изменению барического поведения точки Кюри T_C (рис. 5). Видно, что критическая точка на фазовой диаграмме, в которой наблюдается излом барического поведения T_C , соответствует значениям давления $P \sim 2,5$ ГПа и температуры $T \sim 720$ К. В области низких давлений величина барического коэффициента $dT_C/dP = -20(3)$ К/ГПа, а при давлениях выше 2 ГПа она увеличивается до $-113(5)$ К/ГПа.

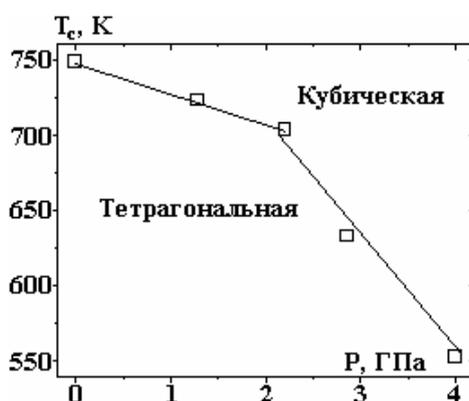


Рис. 5. Зависимость температуры фазового перехода сегнетоэлектрик-параэлектрик T_C в $PbTiO_3$ от давления. Сплошная линия – линейная интерполяция экспериментальных данных

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе установлено, что высокое давление приводит к заметному уменьшению температуры перехода из тетрагональной сегнетоэлектрической в кубическую параэлектрическую фазу, причем в области низких давлений барический коэффициент $dT_C/dP = -20(3)$ К/ГПа, а при давлениях $P > 2$ ГПа этот коэффициент увеличивается до $-113(5)$ К/ГПа. Это может быть связано с изменением рода фазового перехода сегнетоэлектрик-параэлектрик при высоком давлении с первого на второй, что подтверждается изменением характера поведения температурной зависимости спонтанного напряжения под высоким давлением.

Работа выполнена при поддержке гранта МД-696.2010.2, гранта РФФИ № 09-02-00311-а, госконтрактов № 02.740.11.0542 и № 16.518.11.7029 в рамках Федеральных целевых программ «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы» и «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы».

ЛИТЕРАТУРА

1. Rabe K., Ahn Ch.H., Triscone J.-M. *Physics of ferroelectrics a modern perspective*. Springer, 2007. 390 p.
2. Topolov V.Yu., Bowen Ch.R. *Electromechanical properties in composites based on ferroelectrics*. Springer, 2009. 202 p.
3. Лайнс М., Гласс А. *Сегнетоэлектрики и родственные им материалы*. М.: Мир, 1981. 736 с.
4. Иона Ф., Ширане Д. *Сегнетоэлектрические кристаллы*. М.: Мир, 1965. 556 с.
5. Shirane D., Hoshino S., Suzuki K. X-Ray Study of the Phase Transition in Lead Titanate. *Physical Review*. 1950, **80**, 1105–1106.
6. Shirane G., Pepinsky R., Frazer B.C. X-ray and Neutron Diffraction Study of Ferroelectric $PbTiO_3$. *Acta Crystallographica*. 1956, **9**, 131–140.
7. Ramirez R., Lapena M.F., Gonzalo J.A. Pressure Dependence of Free-energy Expansion Coefficient in $PbTiO_3$ and $BaTiO_3$ and Tricritical-point Behavior. *Physical Review B*. 1990, **42**(4), 2604–2606.
8. Samara G.A. Pressure and Temperature Dependence of the Dielectric Properties and Phase Transitions of the Ferroelectric Perovskites: $PbTiO_3$ and $BaTiO_3$. *Ferroelectrics*. 1971, **2**, 277–289.
9. Jaouen N., Dhaussy A.C., Itie J.P., Rogalev A., Marinel S., Joly Y. High-pressure Dependent Ferroelectric Phase Transition in Lead Titanate. *Physical Review B*. 2007, **75**, 224115.

10. Sani A., Hanfland M., Levy D. The Equation of State of PbTiO_3 up to 37 GPa: a Synchrotron x-ray Powder Diffraction Study. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2002, **14**, 10601–10604.
11. Sani A., Hanfland M., Levy D. Pressure and Temperature Dependence of the Ferroelectric-paraelectric Phase Transition in PbTiO_3 . *Journal of Solid State Chemistry*. 2002, **167**, 446–452.
12. Гавриляченко В.Г., Комаров В.Д., Лейдерман А.В., Фесенко Е.Г. Размерный эффект в изометрических кристаллах PbTiO_3 . *Физика твердого тела*. 1998, **40**, 8, 1546–1547.
13. Glazer A.M., Mabud S.A. Powder Profile Refinement of Lead Zirconate Titanate at Several Temperatures. II. Pure PbTiO_3 . *Acta Crystallographica B*. 1978, **34**, 1065–1070.
14. Джабаров С.Г., Кичанов С.Е., Козленко Д.П., Мамедов А.И., Лукин Е.В., Савенко Б.Н., Лате К. Структурные изменения в PbTiO_3 при высоком давлении и температуре. *Сборник трудов «45-я школа ПИЯФ РАН по физике конденсированного состояния», Гатчина*. 2011, 35.
15. Zinn P., Lauterjung J., Wirth R., Hinze E. Kinetic and Microstructural Studies of the Crystallisation of Coesite from Quartz at High Pressure. *Zeitschrift für Kristallographie*. 1997, **212**, 691–698.
16. Rodriguez-Carvajal J. Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction. *Physica B*. 1993, **192**, 55–69.
17. Rietveld H.M. Line Profiles of Neutron Powder-diffraction Peaks for Structure Refinement. *Acta Crystallographica*. 1967, **22**, 151–152.
18. Birch F.J. Equation of State and Thermodynamic Parameters of NaCl to 300 kbar in the High-temperature Domain. *Journal of Geophysical Research*. 1986, **91**, 4949–4954.
19. Tingting Qi, Ilya Grinberg, Andrew M. Rappe. Correlations between Tetragonality, Polarization, and ionic Displacement in PbTiO_3 -derived Ferroelectric Perovskite Solid Solutions. *Physical Review B*. 2010, **82**, 134113.
20. Martin T. Dove. Theory of Displacive Phase Transitions in Minerals. *American Mineralogist*. 1997, **82**, 213–244.
21. Александров К.С., Анистратов А.Т., Безносиков Б.В., Федосеева Н.В. Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений ABX_3 , Наука, 1981, 262 с.
22. Singh S.P., Ranjan R., Senyshyn A., Trots D., Boysen H. Structural Phase Transition Study of the Morphotropic Phase Boundary Compositions of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-PbTiO}_3$. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2009, **21**, 375902.

Поступила 12.09.11

После доработки 26.10.11

Summary

The crystal structure of lead titanate PbTiO_3 have been studied by means of energy-dispersive X-ray diffraction in pressure range 0–4 GPa and in the temperature range 300–950 K. At temperature $T = 747$ K the structure phase transition from ferroelectric tetragonal to paraelectric cubic phase was observed. A significant decrease in phase transition temperature was found when pressure was applied, and at pressure $P \sim 2$ GPa the change of phase transition type from the first order to the second one was observed. In the low pressure range the value of baric coefficient, dT_c/dP , amounts to $-20(3)$ K/GPa but at pressure higher than 2 GPa it increases to $dT_c/dP = -113(5)$ K/GPa.