

УДК 538.913: 620.22-022.53

*А.П. Шаганов, С.Б. Вахрушев,
А.В. Филимонов, К. Овада (K. Ohwada)*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОГЕРЕНТНОГО СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛЯРНЫХ НАНООБЛАСТЕЙ В МОДЕЛЬНОМ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКЕ РЕЛАКСОРЕ PMNPT10

*A.P. Shaganov¹, S.B. Vakhrushev²,
A.V. Filimonov³, K. Ohwada⁴*

^{1,3} St. Petersburg State Polytechnical University
29 Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia.

² Ioffe Physical-Technical Institute
26 Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 194021, Russia.

⁴ Japan Atomic Energy Agency (JAEA) /SPRING-8

COHERENT X-RAY SCATTERING AS TECHNIQUE OF NANOREGIONS FORMATION STUDY IN MODEL PMNPT10 RELAXOR

В работе описывается метод диагностики нанонеоднородных материалов с использованием когерентного рентгеновского (синхротронного) излучения на примере модельного сегнетоэлектрика релаксора – магнониобата-титаната свинца (PMNPT10). Представлены результаты экспериментов по рассеянию синхротронного излучения на образцах PMNPT10, свидетельствующие о наличии в материале очагов поляризации как ниже, так и выше температуры фазового перехода. Также представлены результаты моделирования рассеяния на простейших двумерных решетках.

НАНОНЕОДНОРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК, РЕЛАКСОР, PMNPT10, ДИАГНОСТИКА, КОГЕРЕНТНОЕ РЕНТГЕНОВСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ.

The paper describes a method for nanoinhomogeneous materials diagnostics using coherent X-ray (synchrotron) radiation through the example of a model ferroelectric relaxor lead magnesium niobate-lead titanate (PMNPT10). The results of X-ray scattering experiments on PMNPT10 show the presence of foci of polarization in the material both below and above the phase transition temperature. The results of modeling of scattering by simple two-dimensional lattices also are presented.

NANOINHOMOGENEOUS MATERIALS, FERROELECTRIC RELAXOR, PMNPT10, DIAGNOSTICS, COHERENT X-RAY RADIATION.

Нанонеоднородные материалы являются перспективными практически во всех областях применения. В частности, сегодня практически все пьезо- и сегнетокерамики

изготавливаются из смешанных перовскитоподобных материалов, в которых наблюдается два типа мезоскопического ближнего порядка: композиционный, связанный с

самоорганизованным химическим упорядочением, и структурный, возникающий при фазовых переходах. Последний проявляется в формировании полярных нанодоменов и нанодоменов. Подобный мезоскопический ближний порядок существует в материалах с колоссальным магнитосопротивлением (CMR) и в мультиферроиках сложного состава. На сегодняшний день в мире накоплен большой объем фактических сведений, касающихся, в первую очередь, макроскопических свойств такого рода объектов. В то же время микроскопический механизм, происходящий в указанных выше системах, далеко не полностью изучен и понят. Так, хотя хорошо установлено, что формирование полярных нанодоменов в сегнетоэлектриках сложного состава является основой их необычных физических свойств, но четкое понимание того, с чем связано формирование этих областей и каким образом происходит их дальнейшая трансформация, отсутствует. Сложности в определении мезоскопической структуры и долговременной динамики связаны с тем, что рассматриваемые объекты чрезвычайно податливы к внешним воздействиям (что и является причиной их гигантских восприимчивостей). Как следствие, применение методов зондовой микроскопии оказывается не вполне эффективным. Наряду с этим, использование электронной микроскопии также неэффективно, поскольку под действием электронного пучка происходит изменение композиционного упорядочения. В последние годы для исследования нанодоменных сегнетоэлектриков успешно использовалась дифракция когерентного рентгеновского излучения [1–3]. Применение этой же самой методики для изучения самоорганизованных полярных нанодоменов требует развития методов анализа спекл-картин в незеркальной геометрии.

Сегнетоэлектрики релаксоры

В середине 1950-х гг., в ходе систематического изучения свойств смешанных перовскитоподобных сегнетоэлектриков, в лаборатории Г.А. Смоленского были открыты соединения с принципиально новыми свойствами, которые назвали сегнетоэлек-

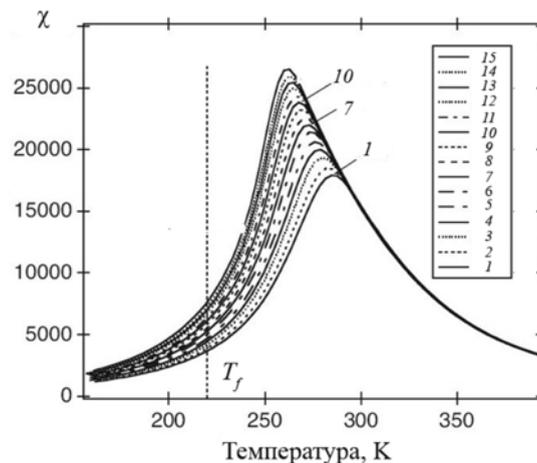


Рис. 1. Температурная характеристика диэлектрической проницаемости типичного релаксора при различных измерительных частотах, кГц:
 1000 (1), 500 (2), 200 (3), 100 (4), 50 (5), 20 (6), 10 (7), 5 (8), 2(9), 1 (10), 0,5 (11), 0,2 (12), 0,1 (13), 0,05 (14), 0,02 (15).
 Температура фазового перехода $T_f \approx 220$ К показана вертикальным пунктиром

триками с размытым фазовым переходом. В дальнейшем в ходе исследования этой новой группы материалов было показано, что практически все их свойства (диэлектрические, акустические и др.) существенно зависят от измерительной частоты в широкой частотной области от тера- до миллигерц.

Такая сильная частотная зависимость свойств указывает на важную роль релаксационных процессов с аномально широким спектром времен релаксации, и в связи с этим указанные соединения были названы релаксорами. В последние годы это название стало общепринятым. Помимо высокой частотной дисперсии, для релаксоров характерны также гигантские значения диэлектрической проницаемости при температурах вблизи точки максимума (рис. 1), и все они представляют собой отличные пьезоэлектрики. Видно, что при температурах, близких к комнатным, величина диэлектрической проницаемости достигает значений около 15000, а сама точка максимума лежит выше отметки 25000. Это в 30 раз больше, чем у воды, и почти в тысячу раз больше, чем у графита. Положение же точки максимума зависит от измерительной частоты.

Со времени открытия сегнетоэлектриков релаксоров интерес к этим структурам со стороны исследователей непрерывно растет. Прежде всего это связано с потребностью в таких материалах для нужд радио- и микроэлектроники, включая чипы для ЗУ, детекторы ИК-излучения, преобразователи, микроэлектронные механические системы [2] (MEMS), радиосвязь и т. п.

Большинство релаксоров являются кубическими перовскитоподобными кристаллами с общей формулой ABO_3 , при этом позиции А и В либо А или В заселены случайным (точнее говоря, почти случайным) образом различными и, как правило, неизоэлектронными ионами (рис. 2). Наиболее распространены и хорошо изучены соединения, в которых в позиции А находится свинец. Магнониобат свинца $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN) и твердые растворы на его основе (в первую очередь $PMN_{1-x}(PbTiO_3)_x$ – PMNPT) могут рассматриваться как модельные объекты для изучения поведения релаксоров в различных условиях.

Характер низкотемпературной фазы релаксоров зависит от конкретного материала и условий охлаждения. В чистом PMN ниже температуры фазового перехода $T_f \sim 250$ К формируется стеклоподобное

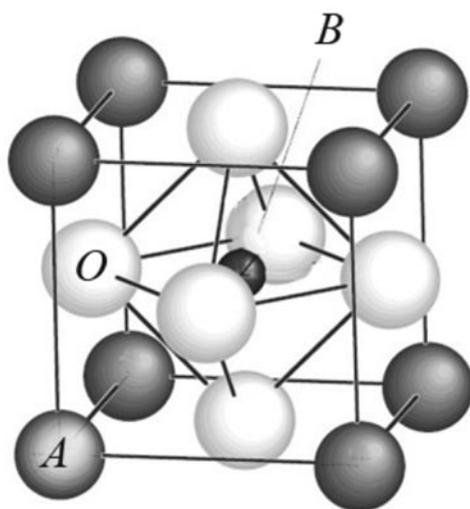


Рис. 2. Структура магнониобата свинца $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$; общая формула большинства релаксоров ABO_3 , здесь А = Pb, В = Nb/Mg, О = О

состояние поляризации [3]. Структура кристалла остается при этом кубической. Охлаждение в электрическом поле или допирование кристалла PMN классическим сегнетоэлектриком – титанатом свинца приводит к возникновению сегнетоэлектрического состояния, что подтверждается методами рентгеновского рассеяния [4] и атомно-силовой микроскопии [5].

Существуют релаксоры и с другими структурами, например такими как $[PbB'_{1/2}B''_{1/2}O_3]$, $[A'_{1/2}A''_{1/2}BO_3]$, $[Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6]$. Релаксоры могут встречаться как в монокристаллической, так и в поликристаллической форме.

Методика эксперимента и экспериментальная установка

Взаимодействие фотонов с объемом образца может быть описано с помощью томоновской функции электрон-фотонного взаимодействия $(d\sigma/d\Omega)_{\text{тн}}$ и функции рассеяния (динамического структурного фактора) $S(\mathbf{Q}, \omega)$. Для идеальной статической решетки последняя может быть определена следующим образом:

$$NS(\mathbf{Q}, \omega) = \sum_j |f_j(\mathbf{Q})|^2 + \sum_{j \neq j'} f_j^* f_{j'} \exp[-i\mathbf{Q}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})], \quad (1)$$

где f_j – атомный фактор атома, расположенного в точке с радиус-вектором \mathbf{r}_j ; $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$ – вектор, характеризующий разность волновых векторов падающей и рассеянной волн.

Если

$$\mathbf{Q} = (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}) \gg 1,$$

то интерференционный член выражения (1) при усреднении даст нуль. В этом случае амплитуды вероятности для различных альтернативных взаимодействий будут складываться некогерентно:

$$NS_{inc}(\mathbf{Q}) = \sum_j |f_j(\mathbf{Q})|^2.$$

Наличие в объеме материала каких-либо дефектов (вакансии, смещенные атомы, атомы замещения и т. п.) будет приводить к изменению динамического структурного фактора. Если определить среднее значение атомного фактора рас-

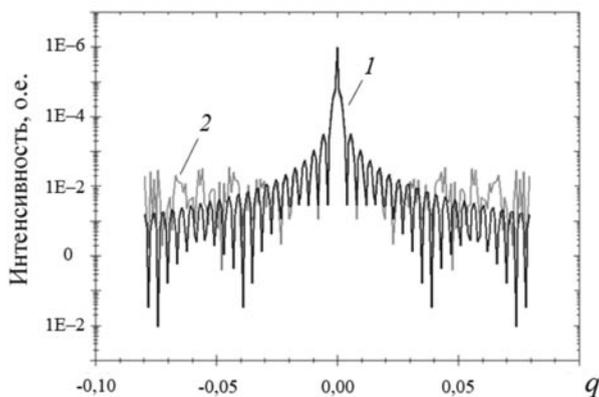


Рис. 3. Смоделированные спектры рассеяния рентгеновского излучения на одномерной решетке длиной в 10 тыс. атомов:

- 1 – идеальная решетка с атомным фактором $f = 1,0$;
- 2 – та же решетка, но 1 % ее атомов заменен на атомы с $f = 1,5$

сеяния как $\bar{f} = \frac{1}{N}(\sum f_j)$ и представить f_j в виде $f_j = \bar{f} + \delta f_j$, то получим выражение (1) в следующем виде:

$$\begin{aligned}
 NS(Q) &= \left| \sum_j f_j \exp(iQr_j) \right|^2 = \\
 &= |\bar{f}| \left(\frac{\sin \pi M |q_1|}{\sin \pi |q_1|} \right)^2 \left(\frac{\sin \pi M |q_2|}{\sin \pi |q_2|} \right)^2 + \\
 &+ 2 \operatorname{Re} \left[\bar{f}^* \sum_{ij} \delta f_j \exp[-iQ(r_j - r_i)] \right] + \\
 &+ \sum_{ij} \delta f_j^* \delta f_j \exp[-iQ(r_j - r_i)],
 \end{aligned}$$

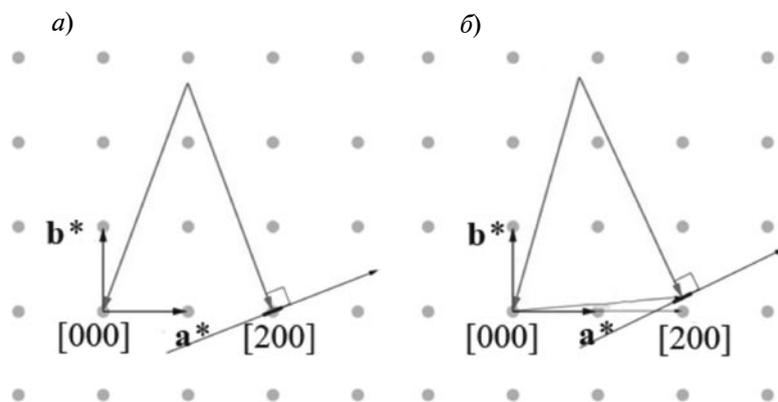


Рис. 4. Схема эксперимента по когерентному рассеянию синхротронного излучения на узле обратной решетки: «зеркальное» (брэгговское) (а) и «незеркальное» (диффузное) (б) виды рассеяния

где $M^2 = N$ (N – число атомов); q_1, q_2 – составляющие вектора Q .

В выражении (2) первое слагаемое описывает брэгговское рассеяние на упорядоченной структуре кристалла конечного размера, второе и третье – диффузное рассеяние, связанное с наличием в кристалле различного рода дефектов и неоднородностей. Для решеток с одинаковой структурой и одним межатомным расстоянием, но различным распределением дефектов, брэгговское рассеяние будет иметь одинаковый вид, в то время как картины диффузного рассеяния будут различаться. По этой причине для анализа распределения неоднородностей структуры требуется получение спекл-картин образца в режиме диффузного рассеяния. На рис. 3 представлены смоделированные спектры рассеяния на одномерной решетке длиной в 10 тыс. атомов, имеющей дефекты и с отсутствием дефектов.

Поскольку интенсивность брэгговского пика намного превышает интенсивность диффузной составляющей, в экспериментах по диффузному рассеянию когерентного излучения фиксируется не зеркальное (брэгговское) отражение пучка, а отражение в направлении, несколько смещенном относительно брэгговского. При этом образец поворачивается на угол в несколько сотых долей градуса относительно зеркального угла 2θ , и детектор фиксирует только диффузно рассеянное излучение (рис. 4). Для

тех же целей на пути зеркально отраженного пучка иногда устанавливают ловушку, препятствующую попаданию отраженного луча в детектор, но достаточно малую для пропускания излучения, рассеянного под большим углом.

Для исследования пространственного распределения поляризации в модельном релаксоре PMNPT10 были проведены опыты по рассеянию когерентного синхротронного излучения. Эксперименты по рассеянию были поставлены на 22-й линии синхротрона Spring-8 (Япония).

Схема эксперимента полностью аналогична представленной в работе [6]. На установке закрепляется монокристаллический образец, помещенный в криостат; излучение падает на образец и отражается в регистрирующую CCD-камеру. Изображение, регистрируемое камерой, оцифровывается и сохраняется на жестком диске ЭВМ в виде картинке размером 4000×2624 пикселя. Каждый пиксель соответствует точке $5,9 \times 5,9$ мкм. Расстояние от образца до CCD-камеры равно 1,3 м.

Измерения проводились поочередно при температурах, К: 370, 320, 300, 270, 250, 230, 200. Каждое измерение проводилось в двух

режимах: сначала исследовалось рассеяние непосредственно от узла обратной решетки [200], при этом камера регистрировала брэгговское отражение, затем образец поворачивался на $0,1$ град, и отражение уже носило диффузный характер (см. рис. 4). Так как интенсивность брэгговского пучка много выше диффузно рассеянного, время экспозиции для этих двух режимов существенно различно. Для регистрации картины в узле требовалось несколько минут, обычно не более десяти, а при повороте образца время экспозиции доходило до двух часов.

Экспериментальные данные и метод их обработки

На рис. 5 представлены спекл-картины образца PMNPT10 при различных температурах, полученные в экспериментах по когерентному рассеянию синхротронного излучения. Анализ изменения этих картин позволяет проследить температурную эволюцию распределения неоднородностей в образце. Для учета шумовой составляющей на спекл-изображениях в ходе эксперимента дополнительно замеряются картины теплых токов регистрирующей CCD-камеры

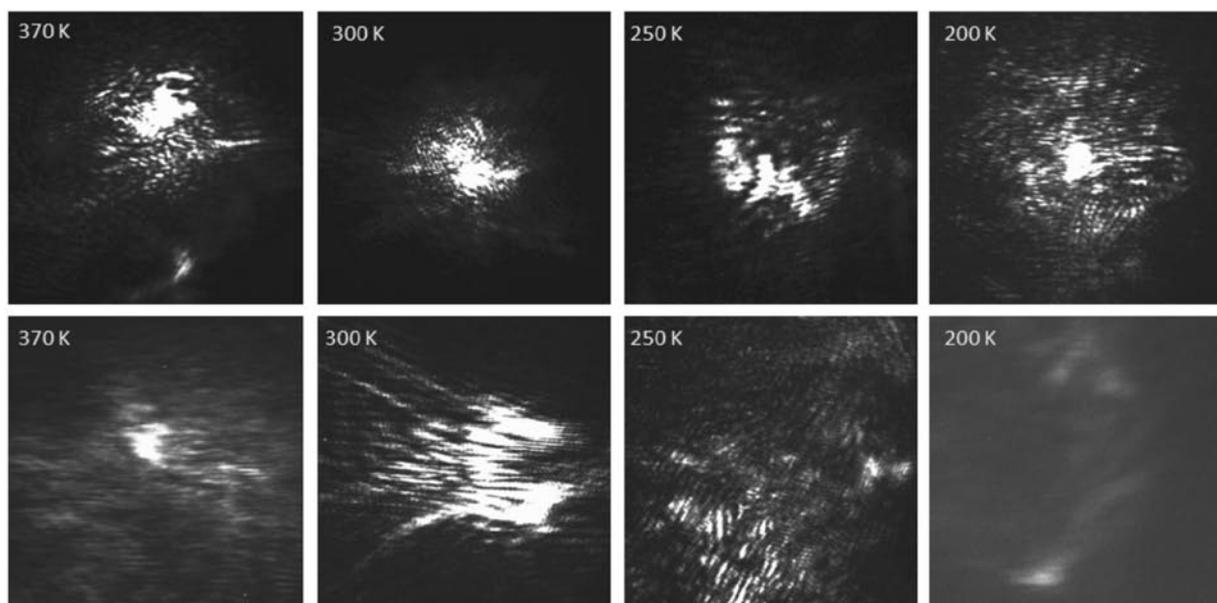


Рис. 5. Спекл-картины образца PMNPT10, полученные при различных температурах и двух видах когерентного рассеяния синхротронного излучения ($\lambda = 1,4 \text{ \AA}$): брэгговское (верхний ряд картин) и диффузное (нижний ряд)

для различных времен экспозиции. Полученные фоновые изображения следует вычитать из спекл-картин, полученных при соответствующих временах экспозиции образца. Кроме фоновых токов, в ССD присутствуют и индуцированные шумы. Последние появляются вследствие эмиссии тока из неосвещаемых ячеек ССD-камеры, расположенных по соседству с освещаемой, при попадании рентгеновского кванта в камеру. В результате вокруг засвеченных областей появляется шумовой ореол, для борьбы с которым используется метод простейшей редукции по заданному уровню. Для описания распределения поляризации в объеме образца рассчитывается вещественная автокорреляционная функция комплексного коэффициента пропускания [5, 7]. Она вычисляется как [5, 6]:

$$\gamma(\mathbf{r}) = \frac{F(I(\mathbf{q}))}{F(I_{sp}(\mathbf{q}))},$$

где F – оператор Фурье-преобразования; $I(\mathbf{q})$ – интенсивность картины дифракции когерентного рентгеновского излучения вдоль направления \mathbf{q} ; $I_{sp}(\mathbf{q})$ – интенсивность картины дифракции, получаемой при идеальном зеркальном отражении.

На практике $I_{sp}(\mathbf{q})$ является по сути аппаратной функцией, обусловленной последовательной дифракцией пучка на кристалле и на выходной щели. Размер щели сопоставим с длиной пространственной когерентности пучка. Аппаратная функция может быть получена при рассеянии синхротронного излучения на образце, имеющем температуру, значительно превышающую температуру фазового перехода, или (как вариант) при рассеянии на «идеальном» монокристалле [5]. Получаемая вещественная автокорреляционная функция содержит в себе информацию об амплитудной составляющей Фурье-спектра искомой функции $\tau(\mathbf{r})$ [5, 6], но его частотная со-

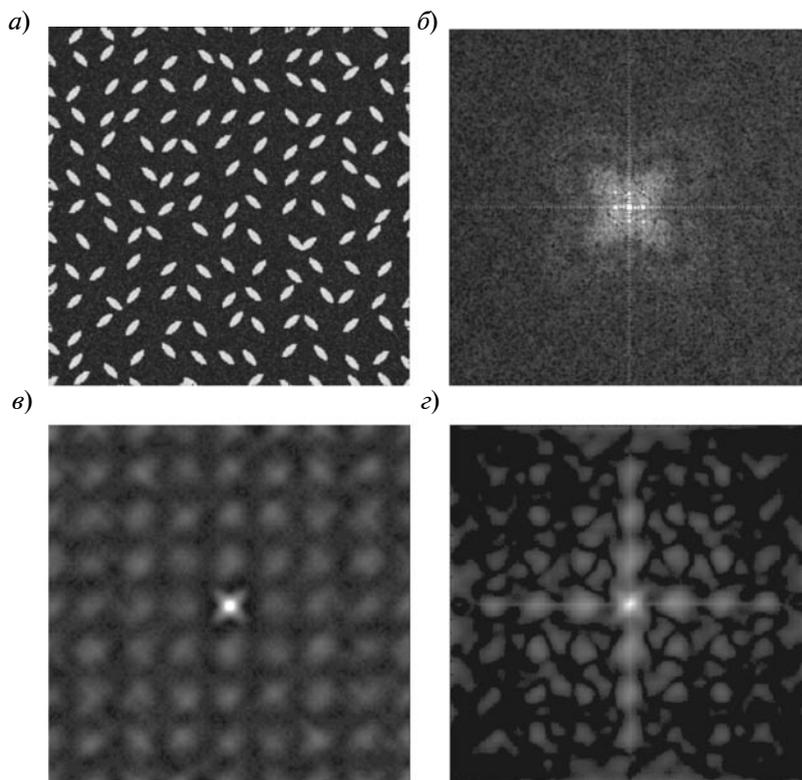


Рис. 6. Результаты моделирования рассеяния синхротронного излучения на простейшей двумерной кристаллической решетке, содержащей 200×200 двухатомных ячеек: карта атомных смещений (белым цветом выделены поляризованные области) (а); картина рассеяния на узле [200] (б); автокорреляционная функция, рассчитанная по кристаллографическим данным (в) и через Фурье-преобразование картины рассеяния (г)

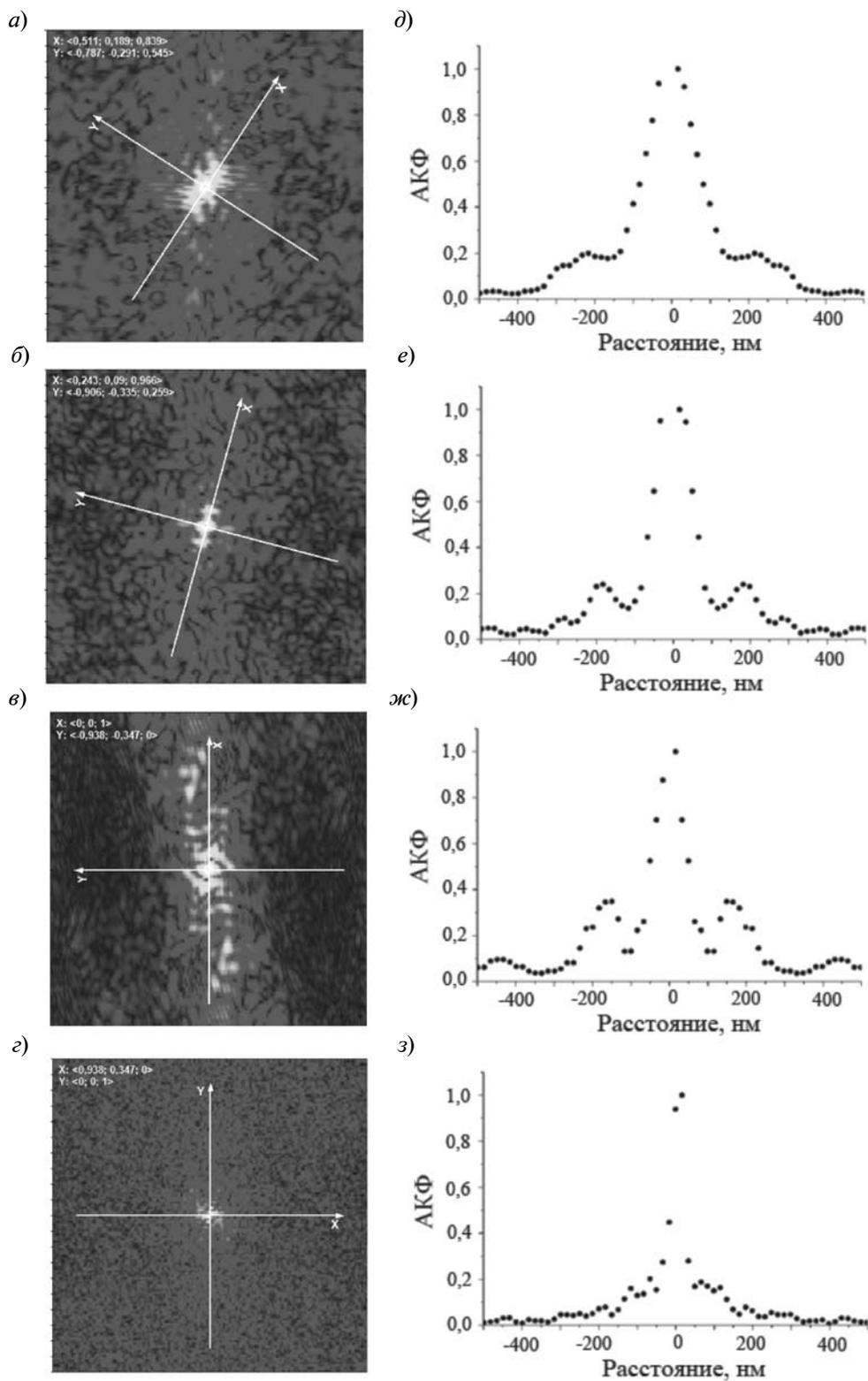


Рис. 7. Графическое представление вещественных автокорреляционных функций (а–г) образца PMNPT10 при различных температурах T и их срезы вдоль указанных направлений X (д–з) для случаев брэгговского (д, е) и диффузного (ж, з) рассеяния.
 $T = 370$ К (а, д), 300 К (в, ж), 230 К (г, з), 200 К (б, е)

ставляющая остается неизвестной. По этой причине невозможно полностью восстановить вид функции комплексного пропускания, однако можно частично восстановить ее частотный спектр.

На рис. 6 представлены результаты моделирования рассеяния на простейшей двумерной кристаллической решетке 200×200 двухатомных ячеек. На рис. 6, а представлено распределение поляризации. Вне полярных областей поляризация имеет нормальное распределение (шум), а внутри них она направлена перпендикулярно оси эллипса нанорегиона с нормально распределенными величинами ее отклонения от среднего значения и угла поляризации. Моделирование демонстрирует хорошее совпадение автокорреляционных функций, рассчитанных непосредственно из известной кристаллической решетки и через Фурье-преобразование картины рассеяния (рис. 6, в, г).

Нами были определены вещественные АКФ образца PMNPT10 для всех исследуе-

мых температур в брэгговской и диффузной конфигурациях (рис. 7).

Расстояния между экстремумами пространственной автокорреляционной функции связаны с характерными расстояниями в доменной структуре образца, однако определить какие-либо количественные характеристики этой структуры по виду корреляционной функции крайне затруднительно ввиду сложного характера ее поведения. В связи с этим проще рассматривать одномерные срезы автокорреляционной функции вдоль некоторых выбранных направлений.

Итак, в результате проведенных исследований было получено однозначное подтверждение существования полярных нанодоменов выше температуры фазового перехода и упорядоченной нанодоменной структуры ниже этой температуры.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Филимонов, А.В.** Ужесточение мягкой моды в эпитаксиальных тонких пленках сегнетоэлектриков релаксоров [Текст] / А.В. Филимонов, Р.Г. Бурковский, Ю.А. Бронвальд [и др.] // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки, 2012. – № 2. – С. 41–49.
2. **Александров, С.Е.** Сегнетоэлектрики-релаксоры как материалы для ИК фотоприемников [Текст] / С.Е. Александров, Г.А. Гаврилов // ЖТФ. – 2004. – № 74. – С. 72–76.
3. **Vakhrushev, S.** Synchrotron X-ray scattering study of lead magnoniobate relaxor ferroelectric crystals [Text] / S. Vakhrushev, A. Naberezhnov, S. Sinha // Phys. Chem. Solids. – 1996. – Vol. 57. – № 10. – P. 1517–1523.
4. **Egami, T.** Local atomic structure of relaxor ferroelectric solids determined by pulsed neutron

and X-ray scattering [Text] / T. Egami, S. Teslic, W. Dmowski, D. Viehland, S. Vakhrushev / *Ferroelectrics*. – 1997. – Vol. 199. – P. 103–113.

5. **Shvartsman, V.** Domain structure of $0.8\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.2\text{PbTiO}_3$ studied by piezoresponse force microscopy [Text] / V. Shvartsman, A. Kholkin, S. Vakhrushev, A. Naberezhnov / *Phys. Rev.* – 2004. – Vol. 69. – P. 014102 (5 p.).

6. **Шаганов, А.П.** Формирование полярных нанодоменов и нанодоменов в одноосных релаксорах SBN-61 / А.П. Шаганов, А.В. Филимонов, Е.Ю. Королева, А.Э. Фотиади // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. – 2012. – № 3. – С. 15–21.

7. **Tai, R.Z.** Picosecond view of microscopic-scale polarization clusters in paraelectric BaTiO_3 [Text] / R.Z. Tai, K. Namikawa, A. Sawada [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – Vol. 93. – P. 087601 (4 p.).

REFERENCES

1. **Filimonov A.V., Burkovskii R.G., Bronwald Yu.A., Vakhrushev S.B., Shaganov A.P., Fotiadi A.E.** Tightening of the soft mode in epitaxial thin films of relaxor ferroelectric materials. *St.-Petersburg State Polytechnical University Journal: Physics and mathematics*, 2012. – № 2 (146). – S. 41–49. (rus)
2. **Aleksandrov S.E., Gavrilov G.A.** Segnetoelek-

triki-relaksory kak materialy dlia IK fotopriemnikov. *Technical Physics*, 2004. – № 74. – S. 72–76. (rus)

3. **Vakhrushev S., Naberezhnov A., Sinha S.** Synchrotron X-ray scattering study of lead magnoniobate relaxor ferroelectric crystals. *Phys. Chem. Solids*, 1996. – Vol. 57. – № 10. – P. 1517–1523.



4. Egami T., Teslic S., Dmowski W., Viehland D., Vakhrushev S. Local atomic structure of relaxor ferroelectric solids determined by pulsed neutron and X-ray scattering. *Ferroelectrics*, 1997. – Vol. 199. – P. 103–113.

5. Shvartsman V., Kholkin A., Vakhrushev S., Naberezhnov A. Domain structure of $0.8\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.2\text{PbTiO}_3$ studied by piezoresponse force microscopy. *Phys. Rev.*, 2004. – Vol. 69. – P. 014102 (5 p.).

6. Shaganov A.P., Filimonov A.V., Koroleva E.Yu., Fotiadi A.E. The formation of polar nano-regions and nanodomains in SBN-61 single-axis relaxors. *St.-Petersburg State Polytechnical University Journal: Physics and mathematics*, 2012. – № 3 (153). – S. 15–21. (rus)

7. Tai R.Z., Namikawa K., Sawada A. et al. Picosecond view of microscopic-scale polarization clusters in paraelectric BaTiO_3 . *Phys. Rev. Lett.*, 2004. – Vol. 93. – P. 087601 (4 p.).

ШАГАНОВ Антон Павлович – ассистент кафедры физической электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
shaganovanton@gmail.com

ВАХРУШЕВ Сергей Борисович – доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией нейтронных исследований Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН.

194021, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
s.vakhrushev@mail.ioffe.ru

ФИЛИМОНОВ Алексей Владимирович – доктор физико-математических наук, доцент кафедры физической электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
filimonov@rphf.spbstu.ru

ОВАДА Кенжи (OHWADA Kenji) – Ph.D, научный сотрудник (inventor) отдела физики конденсированного состояния Японского агентства по атомной энергии (JAEA)/Spring-8.

1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun Hyogo 679-5198 Japan
ohwada@spring8.or.jp