

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

На правах рукописи

Андроникова Дарья Александровна

**Фазовые переходы в чистом
и допированном цирконате свинца**

01.04.07 — Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д.ф.-м.н. Вахрушев С.Б.

Санкт-Петербург — 2018

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Обзор литературы	10
1.1 Основные представления о сегнетоэлектрических и антисегнетоэлектрических фазовых переходах	10
1.1.1 Сегнетоэлектрические и антисегнетоэлектрические структурные фазовые переходы	10
1.1.2 Критическая динамика кристаллической решетки при сегнетоэлектрических и антисегнетоэлектрических фазовых переходах	11
1.1.3 Взаимодействие мод в перовскитах. Модель Вакса	16
1.2 Структура и свойства цирконата свинца и цирконата-титанат свинца	19
1.2.1 Структура кубического перовскита	19
1.2.2 Фазовая диаграмма твердых растворов цирконата свинца и титаната свинца	20
1.2.3 Антисегнетоэлектрическая фаза	23
1.2.4 Промежуточная фаза	24
1.2.5 Исследования критической динамики кристаллической решетки в чистом и в допированном цирконате свинца	25
1.3 Выводы по первой главе	28
Глава 2. Методы и объекты исследований	29
2.1 Неупругое рассеяние синхротронного излучения	29
2.2 Диффузное рассеяние синхротронного излучения	33
2.3 Объекты исследования	34
Глава 3. Результаты исследования фазовых переходов в цирконате свинца и цирконате-титанате свинца	35
3.1 Цирконат свинца	35
3.1.1 Последовательность фазовых переходов в ЦС	35
3.1.2 Диффузное рассеяние синхротронного излучения в параэлектрической фазе	38

3.1.3	Критическая динамика кристаллической решетки в центре зоны Бриллюэна в ЦС	42
3.1.4	Критическая динамика кристаллической решетки на границе зоны Бриллюэна	54
3.1.5	Параметризация низкоэнергетических возбуждений кристаллической решетки в ЦС с помощью модели Вакса	58
3.1.6	Обсуждение результатов и промежуточные выводы	63
3.2	Цирконат свинца, допированный титаном	66
3.2.1	Последовательность фазовых переходов в ЦТС	66
3.2.2	Особенности структуры промежуточной фазы	70
3.2.3	Диффузное рассеяние в монокристаллах ЦТС	77
3.2.4	Неупругое рассеяние синхротронного излучения	83
3.2.5	Несоразмерная неустойчивость на границе ЗБ	92
3.2.6	Обсуждение результатов и промежуточные выводы	100
	Заключение	102
	Список публикаций по теме диссертации	104
	Используемые сокращения	106
	Литература	107

Введение

Актуальность

Цирконат свинца PbZrO_3 (ЦС) является одним из самых известных антисегнетоэлектриков. Интерес к цирконату свинца обусловлен как его перспективностью с точки зрения прикладной физики, так и существованием нерешенных задач в области фундаментальной физики. Твердые растворы цирконата свинца и титаната свинца ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$) занимают более 70% рынка пьезоматериалов [1]. Можно отметить рост интереса к антисегнетоэлектрическим материалам как к перспективным материалам для создания энергонезависимой памяти и систем хранения энергии [2, 3, 4].

Несмотря на технологическую важность и продолжительную историю изучения цирконата свинца, вопрос о природе антисегнетоэлектрического состояния в этих соединениях все еще вызывает споры [5]. При этом, являясь достаточно подробно исследованными в области концентраций, близких к морфотропной фазовой границе, твердые растворы цирконата свинца и титаната свинца до сих пор является мало исследованным в области низких концентраций титана. Цирконат свинца и его твердые растворы могут рассматриваться как модельные системы с взаимодействующими параметрами порядка.

В последнее время появились новые возможности в исследовании фазовых переходов в чистом и допированном цирконате свинца. Это связано как с развитием технологий получения образцов, которые позволяют выращивать высококачественные монокристаллы, так и совершенствованием экспериментального оборудования. В частности, произошел существенный прогресс в развитии неразрушающих методик исследования структуры и атомной динамики, использующих синхротронное излучение.

Задача изучения микроскопической природы фазовых переходов в цирконате свинца и в соединениях на его основе в области концентраций существования антисегнетоэлектрической фазы является несомненно актуальной. Эта актуальность определяется как научной значимостью проблемы фазовых переходов в системах с взаимодействующими параметрами порядка, так и перспективами практического применения антисегнетоэлектрических материалов.

Цель работы

Выявление микроскопического механизма фазовых переходов в цирконате свинца и твердых растворах на его основе в области существования антисегнетоэлектрической фазы.

Поставленные задачи

1. Экспериментальное исследование предпереходной динамики кристаллической решетки, установление вида фононных дисперсионных поверхностей и прослеживание их температурной эволюции.
2. Анализ формы фононных дисперсионных поверхностей в рамках модели взаимодействующих мод с учетом флексоэлектрического взаимодействия.
3. Изучение и модельное описание диффузного рассеяния рентгеновского излучения.
4. Выявление фононных мод, релевантных фазовым переходам, изучение их взаимодействия с некритическими степенями свободы.
5. Экспериментальное исследование диффузного и неупругого рассеяния вблизи перехода в промежуточную сегнетоэлектрическую фазу, установление природы несоразмерной модуляции.

Научная новизна

Все результаты, полученные в данной работе, являются новыми. Впервые проведены исследования критической динамики кристаллической решетки в монокристаллах цирконата свинца и цирконата-титаната свинца при ненулевых волновых векторах и прослежено ее температурное развитие при подходе к структурному фазовому переходу. На основании результатов исследования критической динамики кристаллической решетки ЦС впервые построена непротиворечивая модель, описывающая антисегнетоэлектрический фазовый переход как результат конденсации одной мягкой моды в центре зоны Бриллюэна.

Впервые методом дифракции синхротронного излучения исследована промежуточная сегнетоэлектрическая фаза, реализующаяся в цирконате-титанате свинца с концентрацией титана до 4%, что позволило получить принципиально новую информацию о модулированной структуре данной фазы. Впервые обнаружены отражения высших порядков в окрестности сверхструктурных рефлексов М-типа с координатами $(\frac{1}{2}+h \frac{1}{2}+k \ 1)$ и точек в центре зоны Бриллюэна.

Впервые с использованием метода диффузного рассеяния синхротронного излучения определены параметры предпереходных критических процессов, развивающихся в параэлектрической фазе цирконата-титаната свинца. Впервые продемонстрирована связь асимметричного максимума в интенсивности диффузного рассеяния на границе зоны Бриллюэна с центральным пиком в спектрах неупругого рассеяния.

Научная и практическая значимость работы

Полученные результаты вносят вклад в понимание микроскопических механизмов, участвующих в формировании антисегнетоэлектрического состояния в функциональных материалах на основе перовскитоподобных антисегнетоэлектриков. Выявленные особенности процессов микроскопической перестройки структуры в цирконате свинца и в твердых растворах цирконата-титаната свинца, в частности, ведущая роль сегнетоактивной поперечной оптической фононной ветви в развитии фазового перехода в антисегнетоэлектрическую фазу, наличие несоразмерного фазового перехода в цирконате-титанате свинца с низким содержанием титана, могут быть использованы при создании материалов с заданными физическими свойствами. Разработанные методы анализа предпереходных процессов могут быть использованы при изучении поведения других антисегнетоэлектрических и родственных им материалов.

Апробация работы

Основные результаты исследования докладывались на всероссийских и международных конференциях: European Material Research Society Conference, EMRS 2018 (Варшава, Польша, 2018); The 31th European Crystallographic Meeting (Овьедо, Испания, 2018); 14th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity, RCBJSF-2018 (Санкт-Петербург, Россия, 2018); 51-я Школа ПИЯФ по Физике Конденсированного Состояния, 12-17 марта 2018, (Санкт-Петербург, Россия, 2018); 21я Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков ВКС-2017 (Казань, Россия, 2017); 13th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity and International Workshop on Relaxor Ferroelectrics (Мацзэ, Япония, 2016); Workshop on the Triple-Axis Neutron Spectrometry (Гренобль, Франция, 2016); 50-я Школа ПИЯФ по Физике Конденсированного (Санкт-Петербург, Россия, 2016); Физика А.СПб, Международная конференция. (Санкт-Петербург, Россия, 2015); The Second Russia-China Workshop on Dielectric and Ferroelectric Materials (Воронеж, Россия, 2015); The 29th European Crystallographic Meeting (Ровинь, Хорватия, 2015); Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков ВКС-2014 (Красноярск, Россия, 2014); Первая международная научная конференция «Наука будущего» (Санкт-Петербург, Россия, 2014); Всероссийская молодежная научная конференция «Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование» (Благовещенск, Россия, 2014); International Workshop on Relaxor Ferroelectrics (Стирин, Чехия, 2014); Российская молодежная конференция по физике и астрономии Физика А.СПб, (Санкт-Петербург, Россия, 2014).

Публикации

По результатам исследований опубликовано 24 печатных работы, из них 8 — статьи в рецензируемых журналах и 16 — тезисы докладов.

Положения, выносимые на защиту

1. В цирконате свинца и твердых растворах на его основе в параэлектрической фазе существует плоский участок дисперсионной кривой для поперечных акустических фононов, распространяющихся в направлении $[110]$ и поляризованных в $[1\bar{1}0]$, смягчающийся как целое при приближении к температуре антисегнетоэлектрического фазового перехода.
2. Смягчение поперечной оптической фононной ветви, проявляющееся в критическом росте диэлектрической проницаемости, инициирует понижение частоты плоской части дисперсионной кривой поперечной акустической моды, вероятным механизмом данного процесса является флексоэлектрическое взаимодействие. Смягчение поперечной акустической моды приводит к фазовому переходу первого рода в антисегнетоэлектрическую фазу. Сегнетоэлектрический фазовый переход подавляется положительным биквадратичным взаимодействием поляризации и антисегнетоэлектрического параметра порядка.
3. Отрицательное биквадратичное взаимодействие антисегнетоэлектрического параметра порядка и параметра порядка, связанного с антифазными разворотами кислородных октаэдров, вызывает триггерный переход, приводящий к удвоению элементарной ячейки в антисегнетоэлектрической фазе цирконата свинца и твердых растворов на его основе.
4. Трехмерное распределение интенсивности диффузного рассеяния в свинецсодержащих кристаллах со структурой перовскита может быть описано моделью, учитывающей только низкочастотную фононную динамику.
5. Для характеристики несоразмерного фазового перехода в твердых растворах $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ с $x \leq 0.04$ достаточно двух лучей звезды волнового вектора $q = (\frac{1}{2}-\delta, \frac{1}{2}-\delta, \delta)$, где $\delta=0.017$. В результате данного фазового перехода возникает набор сверхструктурных отражений первого порядка, описываемый волновыми векторами $q_1 = (-\frac{1}{2}+\delta, \delta, -\frac{1}{2}+\delta)$ и $q_2 = (\delta, -\frac{1}{2}+\delta, -\frac{1}{2}+\delta)$, а также сверхструктурные отражения второго порядка и отражения в М-точках зоны Бриллюэна, волновые векторы которых могут быть получены комбинацией введенных векторов q_1, q_2 .

Личный вклад автора

Личный вклад соискателя заключается в планировании и проведении экспериментальных исследований, анализе полученных результатов, формулировке основных идей, развитых в диссертационной работе. Все результаты диссертационной работы получены автором лично, либо при его непосредственном участии.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы и списка публикация по теме диссертации. Работа содержит 114 страниц, 65 рисунков и 3 таблицы. Список литературы включает 95 наименований.

Первая глава носит обзорный характер. Введены понятия сегнетоэлектрического и антисегнетоэлектрического фазовых переходов, рассмотрен феноменологический подход к описанию фазовых переходов в сегнетоэлектриках и родственных материалах, описана концепция мягкой моды, обсуждается вопрос взаимодействия фононных мод, описана модель расчета низкочастотной динамики кристаллической решетки с учетом межмодового взаимодействия. Проведен анализ современного представления о структуре и свойствах цирконата свинца и цирконата-титаната свинца.

Вторая глава содержит информацию о используемых в рамках данной работы экспериментальных методах и исследуемых объектах, приведены схемы экспериментальных установок, описана методология обработки полученных экспериментальных результатов.

В третьей главе изложены основные результаты, полученные при исследовании фазовых переходов в цирконате свинца и твердых растворах на его основе. Глава состоит из двух частей.

В первой части третьей главы приведены результаты исследования структуры и динамики кристаллической решетки в цирконате свинца. Описана реализуемая в цирконате свинца последовательность фазовых переходов, охарактеризовано диффузное рассеяние, наблюдаемое в окрестности центра зоны Бриллюэна в параэлектрической фазе, установлена связь наблюдаемого диффузного рассеяния со смягчением моды в центре зоны Бриллюэна, которое проявляется в виде критического роста диэлектрической проницаемости. На основании анализа атомной динамики решетки в параэлектрической фазе показано, что TA in-plane фононная ветвь в направлении [110] имеет низкую энергию, сильно анизотропна (вдоль [110] направления в дисперсионной поверхности TA in-plane фонона наблюдается ярко выраженный минимум) и испытывает равномерное в широком интервале волновых векторов смягчение при понижении температуры. Установлено, что динамический отклик на поперечной оптической фононной ветви на конечных волновых векторах проявляется в виде суммы фононных резонансов, положение которых практически не зависит от температуры, и центрального пика, интенсивность которого критически возрастает при приближении к температуре фазового перехода. Проведено моделирование низкочастотной динамики кристаллической решетки с использованием пятимодовой модели Вакса. Показано, что в рамках данной модели может быть проведено описание трехмерного распределения интенсивности диффузного рассеяния в окрестности центра зоны Бриллюэна. Предложена концепция, согласно которой сегнето-активная оптическая мода посредством флексоэлектрического межмодового взаимодействия с поперечно поляризованными акустическими фононами приводит к развитию структурной неустойчивости и индуцирует фазовый переход первого рода в антисегнетоэлектрическое

состояние.

Во второй части третьей главы приведены результаты исследования предпереходных процессов в монокристаллах цирконата-титаната свинца с концентрацией титана до 4%. Проведен подробный анализ системы сверхструктурных отражений, возникающей в промежуточной фазе цирконата титаната свинца. Впервые описаны отражения высших порядков в окрестности М и Г точек зоны Бриллюэна. Предложена система несоразмерных волновых векторов для описания наблюдаемой картины распределения сверхструктурных отражений. Показано, что наблюдаемая система отражений является результатом несоразмерного фазового перехода по каналу перехода, включающего два волновых вектора. На основании анализа диффузного рассеяния и предпереходной динамики кристаллической решетки установлено, что в параэлектрической фазе существуют две разделенные критические области: в центре зоны Бриллюэна и на границе зоны Бриллюэна в окрестности М точки. Продемонстрирована связь асимметричного максимума в интенсивности диффузного рассеяния на границе зоны Бриллюэна с центральным пиком в спектрах неупругого рассеяния, наблюдаемого с одной стороны границы зоны Бриллюэна. Предположительно, такая картина обусловлена взаимодействием фононной моды, связанной с развитием поворотов кислородных октаэдров, и ТА моды на границе зоны Бриллюэна.

В заключении перечислены основные результаты работы.

Глава 1

Обзор литературы

1.1 Основные представления о сегнетоэлектрических и антисегнетоэлектрических фазовых переходах

1.1.1 Сегнетоэлектрические и антисегнетоэлектрические структурные фазовые переходы

Сегнетоэлектриками (СЭ) называют вещества, которые при определенной температуре в отсутствие электрического поля демонстрируют ненулевые значения электрической поляризации. Сегнетоэлектрические свойства материалов возникают вследствие структурного фазового перехода (ФП). В окрестности СЭ ФП часто наблюдается рост значений диэлектрической проницаемости по закону Кюри-Вейса: $\epsilon = C/(T-T_c)$, где T_c - температура Кюри. Отличительной особенностью сегнетоэлектрической фазы является наличие петель гистерезиса в зависимости поляризации от электрического поля, отражающее возможность переориентации вектора поляризации при приложении внешнего электрического поля. Такие свойства СЭ материалов, как пьезоэлектрический эффект, высокие значения диэлектрической проницаемости в области ФП, а также существование спонтанной поляризации и возможность ее переориентации делают СЭ материалы востребованными в широкой области применений [1].

К антисегнетоэлектрикам относят вещества, фазовый переход в которых не приводит к возникновению спонтанной поляризации, хотя и сопровождается сильным ростом диэлектрической проницаемости. Зависимость поляризации от приложенного электрического поля для антисегнетоэлектриков имеет характерный вид двойных петель гистерезиса.

Основной теорией, описывающей структурные ФП, является феноменологическая теория Ландау. Согласно данной теории вблизи точки перехода свободная энергия может быть разложена в ряд по степеням параметра порядка η :

$$F = F_0 + \frac{1}{2}a\eta^2 + \frac{1}{4}b\eta^4 + \frac{1}{6}c\eta^6 + \dots, \quad (1.1)$$

где F_0 - свободная энергия для случая $\eta = 0$. Величины a , b и c вообще говоря зависят от температуры, но простые примеры ФП первого и второго рода можно описать, считая b и c от температуры не зависящими. Предполагается, что вблизи границы устойчивости

T_0 коэффициент меняет знак при температуре T_0 , которая в случае переходов второго рода совпадает с температурой фазового перехода. В случае перехода второго рода $b > 0$, разложение 1.1 можно ограничить четвертой степенью. При ФП первого рода $b < 0$, необходим учет как минимум члена шестой степени. Устойчивость фазы обеспечивается выполнением следующих условий:

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = 0, \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} > 0 \quad (1.2)$$

Восприимчивость системы определяется как $\chi = \frac{\partial \eta}{\partial E}$.

Для феноменологического описания АСЭ ФП была предложена модель с двумя параметрами порядка η_a и η_b , соответствующим поляризации двух подрешеток, смещенных относительно друг друга антипараллельно. Однако данная модель неправильно описывает поведение диэлектрической проницаемости в антисегнетоэлектриках типа смещения [6]. На сегодняшний день переход в АСЭ фазу рассматривается как следствие биквадратичного взаимодействия поляризации и неполярного параметра порядка [7].

1.1.2 Критическая динамика кристаллической решетки при сегнетоэлектрических и антисегнетоэлектрических фазовых переходах

Сегнетоэлектрический ФП типа смещения часто может быть связан с конденсацией одной из мод колебаний кристаллической решетки, называемой мягкой [8]. Согласно концепции мягкой моды, статические смещения атомов при ФП в низкосимметричную фазу представляют собой замороженные смещения колебательной моды, отвечающей мягкому фонону [9]. Параметром порядка при таком переходе является статическая компонента собственного вектора мягкого фонона.

В случае СЭ, структурный фазовый переход возникает в результате конденсации мягкой моды в центре зоны Бриллюэна (ЗБ). В случае ФП первого рода смягчение (понижение энергии) моды может быть незначительным. Смягчение моды при конечных волновых векторах приводит к антиферродисторсионному структурному переходу. Одному из распространенных случаев антиферродисторсионного ФП соответствует случай конденсации мягкой моды на границе ЗБ, такой ФП сопровождается удвоением элементарной ячейки.

Согласно классической теории фазовых переходов типа смещения, основанной на концепции мягкой моды [10], динамическая восприимчивость системы, связанная с критическим возбуждением, описывается выражением для простого затухающего осциллятора [11]:

$$\chi(\omega) = \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma}, \quad (1.3)$$

где ω_0 - частота мягкого фонона, Γ - затухание. Величина Γ предполагается слабо зависящей от температуры. Частота в рамках данной концепции имеет критическую температурную зависимость:

$$\omega_0^2 = a(T - T_C) \quad (1.4)$$

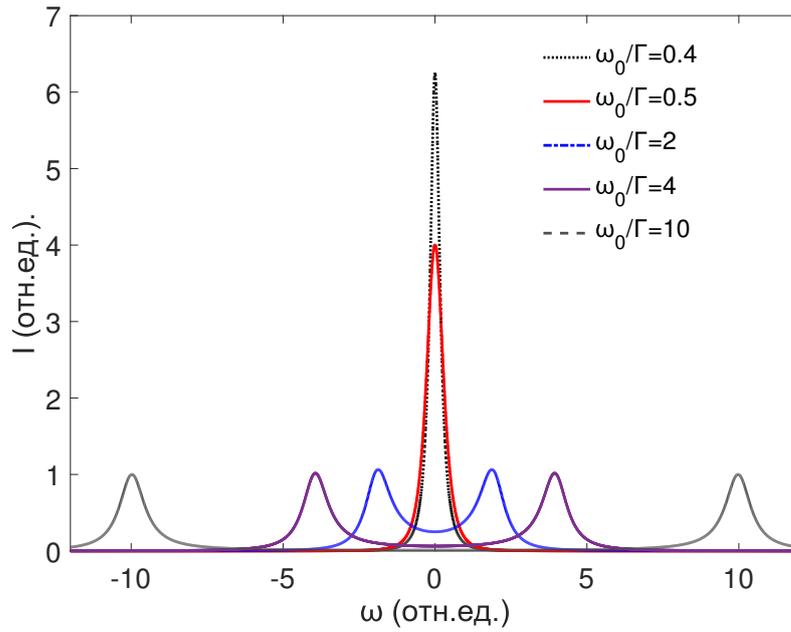


Рисунок 1.1. Спектральная плотность рассеяния в случае одного гармонического затухающего осциллятора, полученная для нескольких значений ω_0 , $\Gamma = 1$.

Согласно флуктуационно-диссипационной теореме [10], при условии $k_B T \gg \pi\omega$, спектральная плотность интенсивности определяется мнимой частью динамической восприимчивости:

$$I(\omega) \propto \frac{k_B T}{\pi\omega} \chi''(\omega) \quad (1.5)$$

С учетом 1.3 спектральная плотность интенсивности будет иметь вид:

$$I(\omega) \propto \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma\omega_0^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2\omega^2} \quad (1.6)$$

На рисунке 1.1 приведена спектральная плотность, рассчитанная для различных значений ω_0 . При условии $\omega_0^2 \gg \Gamma^2/2$, в спектре наблюдаются два фоновых резонанса с максимумами при частотах $\omega_{max} = \pm\sqrt{\omega_0^2 - \Gamma^2/2}$ и полушириной на полувысоте $\Gamma_{max} = \Gamma/2$. Пока условие $\omega_0 \gg \Gamma$ выполняется, при понижении частоты ω_0 будет оставаться постоянной как ширина фоновых резонансов на половине высоты, равная Γ , так и их высота $I_{max}(\omega = \omega_0) \approx \frac{I_1}{\pi\Gamma}$. Спектральная плотность в окрестности данных резонансов может быть описана как:

$$I(\omega) \propto \frac{I_1}{4\pi} \frac{\Gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2/4} \quad (1.7)$$

При частотах $\omega_0 \ll \Gamma$ в спектре будет наблюдаться один резонанс в окрестности нулевых частот, так называемый центральный пик. Спектральная плотность в окрестности центрального пика будет иметь вид:

$$I_{cp}(\omega) \propto \frac{I_1}{\pi} \frac{\Gamma\omega_0^2}{(\omega_0)^4 + \omega^2\Gamma^2} \quad (1.8)$$

Высота центрального будет расти при уменьшении ω_0 , $I_{cp}(\omega = 0) \approx \frac{I_1}{\pi} \frac{\Gamma}{(\omega_0)^2}$, в то время как его полуширина на полувысоте будет уменьшаться: $\Gamma_{cp} = \frac{(\omega_0)^2}{2\Gamma}$

Феноменологическое описание спектральной плотности с учетом взаимодействия затухающего осциллятора с релаксирующей степенью свободы

Приведенное рассмотрение, несмотря на его упрощенный характер, достаточно хорошо описывает случаи рассеяния на однокомпонентном параметре порядка. Отклонение от предложенной картины динамического отклика на мягкой моде впервые было описано в SrTiO₃ [11], где в спектрах неупругого рассеяния нейтронов наряду с сильно зависящим от температуры центральным пиком, могут наблюдаться боковые компоненты, которые первоначально смягчаются в соответствии с теорией мягкой моды, но при температуре на несколько градусов выше T_c выходят на насыщение.

Такой вид спектра может быть описан полуфеноменологически с учетом дисперсионной зависимости коэффициента затухания Γ и частоты колебания ω_0 . Согласно простой модели, предложенной впервые в работе [12], к дисперсии может приводить взаимодействие параметра порядка η и некоторой другой релаксирующей компоненты ξ . Уравнения движения для η и ξ :

$$m\ddot{\eta} + \gamma_h\dot{\eta} + \varphi_\eta\eta + \varphi_{\eta\xi}\xi = h(t) \quad (1.9)$$

$$\gamma_\xi\dot{\xi} + \varphi_\xi\xi + \varphi_{\eta\xi}\eta = g(t) = 0 \quad (1.10)$$

Колебание η будет характеризоваться коэффициентом затухания $\Gamma_\eta = \gamma_\eta/m$ и частотой $\omega_\eta = \sqrt{\varphi_\eta/m}$. Компонента ξ характеризуется "частотой" (обратным временем релаксации) $\omega_\xi = \varphi_\xi/\gamma_\xi$. Линейная связь компонент η и ξ задается коэффициентом связи $\delta^2 = \frac{\varphi_{\eta\xi}^2}{m\varphi_\xi}$. Обобщенная восприимчивость χ_η будет иметь вид, аналогичный 1.5:

$$\chi_\eta(\omega) \propto \frac{1}{\omega_0^2(\omega) - \omega^2 - i\omega\Gamma_0(\omega)}, \quad (1.11)$$

где Γ и ω_0 являются зависящими от частоты:

$$\omega_0^2(\omega) = \omega_\eta^2 - \frac{\omega_\xi^2\delta^2}{\omega_\xi^2 + \omega^2}; \Gamma_0(\omega) = \Gamma_\eta + \frac{\omega_\xi\delta^2}{\omega_\xi^2 + \omega^2}; \quad (1.12)$$

Так как выражение 1.11 полностью аналогично выражению 1.3, спектральная плотность может быть получена заменой ω_0 на $\omega_0(\omega)$ и Γ_0 на $\Gamma_0(\omega)$ в выражении 1.6. В случае, когда частота ω_ξ выше частоты колебаний η , т.е. $\omega_\xi \gg \omega_\eta$, при уменьшении частоты ω_η спектральная плотность рассеяния будет вести себя аналогично ранее рассмотренному случаю одного гармонического осциллятора (см. рис.1.1). Т.е. в случае большой частоты ω_ξ релаксационная природа ξ не проявляется в спектре флуктуаций η , т.к. переменная ξ «успевает подстраиваться» под медленные изменения η .

В обратном случае, когда $\omega_\xi \ll \omega_\eta$, быстрые колебания η «подстраиваются» под медленное изменение ξ , и в спектрах помимо фоновых резонансов возникает центральный пик. В [13] было показано, что спектральная плотность в таком случае состоит из двух компонент: центрального пика, форма которого описывается функцией Лоренца, и боковых фоновых резонансов, описываемых функцией затухающего гармонического осциллятора. Интегральная

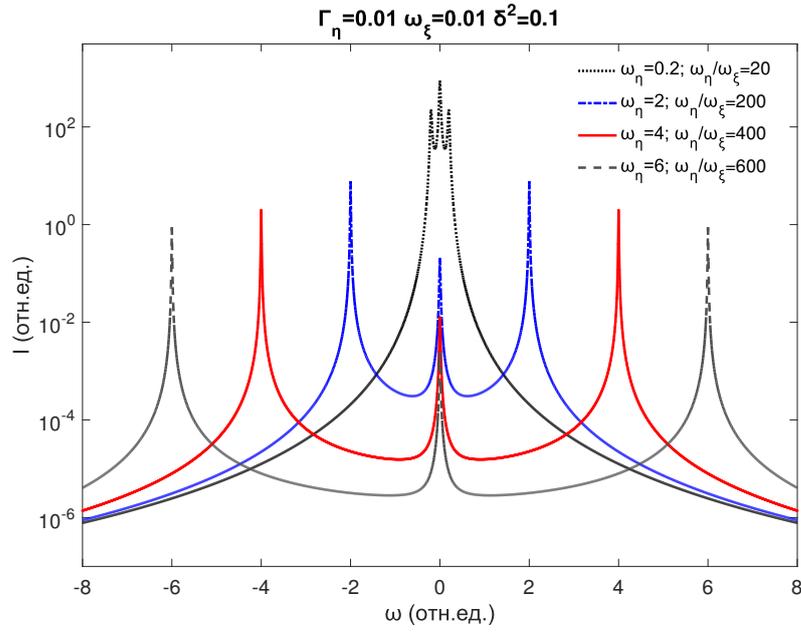


Рисунок 1.2. Спектральная плотность рассеяния на гармоническом затухающем осцилляторе, взаимодействующем с релаксационной степенью свободы, полученная для нескольких значений ω_η .

интенсивность спектральной плотности будет определяться перенормированной частотой $\omega_* = \omega_\eta^2 - \delta^2$. Учитывая введенное разделение на две компоненты, интегральная интенсивность спектра $I_{total} = I_{cp} + I_{sb}$ следующим образом зависит от частот ω_* и ω_η^2 .

$$\frac{1}{\omega_*^2} = \frac{\delta^2}{\omega_*^2 \omega_\eta^2} + \frac{1}{\omega_\eta^2} \quad (1.13)$$

В результате, картина развития неустойчивости, связанной с мягким фоном, существенно видоизменяется. При приближении к неустойчивости с понижением частоты ω_η будет происходить увеличение интенсивности фоновых резонансов (как $1/\omega_\eta^2$), при этом интенсивность центральной компоненты будет расти еще быстрее (как $1/\omega_\eta^4$ при $\omega_\eta^2 \geq \delta^2$). Таким образом, возрастание полной флуктуации вблизи T_c происходит за счет центрального пика, доля которого в общей интенсивности стремится к единице.

На рисунке 1.2 проиллюстрирована такая ситуация для различных значений ω_η . Если константа затухания Γ_0 достаточно мала, то даже при $\omega_\eta = 0$ в спектре рассеяния будут наблюдаться боковые компоненты. Это связано с тем, что неустойчивость решетки будет возникать при $\omega_* \rightarrow 0$, а не при $\omega_\eta \rightarrow 0$.

Наличие линейной связи колебаний η с некоторыми релаксационными колебаниями будет приводить к сдвигу температуры фазового переход. В случае температурной зависимости частоты а ω_η : $\omega_\eta^2 = a(T - T_c)$, $a > 0$, температура ФР T_{c^*} будет выше температуры ФП в отсутствие взаимодействия T_c :

$$T_{c^*} = T_c + \frac{\delta^2}{a} \quad (1.14)$$

Хотя приведенное феноменологическое рассмотрение дает достаточно хорошее описание

спектров рассеяния, вопросом остается природа релаксационных колебаний, составляющая основу проблемы центрального пика. В качестве релаксационной степени свободы могут выступать дефекты, температура, прыжковые моды. Например, центральная компонента, обнаруженная в спектрах неупругого рассеяния нейтронного излучения NaNO_2 [14], связана с медленными движениями NO_2 группы, чье упорядочение приводит к формированию СЭ фазы.

Феноменологическое описание спектральной плотности с учетом взаимодействия двух затухающих осцилляторов

Аналогичным образом может быть проведено рассмотрение взаимодействия двух затухающих осцилляторов. Необходимость учета линейной связи двух колебательных компонент была впервые выявлена в работе [15], где было показано, что удовлетворительное описание спектров отражения в BaTiO_3 , SrTiO_3 и CaTiO_3 не может быть достигнуто с использованием модели невзаимодействующих осцилляторов. Была предложена модель, включающая в себя два взаимодействующих гармонических осциллятора:

$$m\ddot{\eta} + \gamma_h\dot{\eta} + \varphi_\eta\eta + \varphi_{\eta\xi}\xi = h(t) \quad (1.15)$$

$$m_\xi\ddot{\xi} + \gamma_\xi\dot{\xi} + \varphi_\xi\xi + \varphi_{\eta\xi}\eta = g(t) = 0 \quad (1.16)$$

γ_η и γ_ξ характеризуют константы затухания колебаний η и ξ соответственно: $\Gamma_\eta = \frac{\gamma_\eta}{m_\eta}$; $\Gamma_\xi = \frac{\gamma_\xi}{m_\xi}$; Через φ_η и φ_ξ определяются собственные частоты колебаний: $\omega_\eta^2 = \frac{\varphi_\eta}{m_\eta}$; $\omega_\xi^2 = \frac{\varphi_\xi}{m_\xi}$. Параметр $\varphi_{\eta\xi}$ характеризует коэффициент линейной связи двух колебаний: $\omega_{\eta\xi}^4 = \frac{\varphi_{\eta\xi}^2}{m_\eta m_\xi}$.

Проведя операции, аналогичные только что описанным для случая взаимодействия осциллятора с релаксационной степенью свободы, обобщенную восприимчивость $\chi_\eta(\omega)$ можно привести к виду 1.11 введением следующих обозначений:

$$\Gamma_0(\omega) = \Gamma_\eta + \frac{\omega_{\eta\xi}^4 \Gamma_\xi}{(\omega^2 - \omega_\xi^2) + \omega^2 \Gamma_\xi^2}; \omega_0(\omega) = \omega_\eta^2 + \frac{\omega_{\eta\xi}^4 (\omega^2 - \omega_\xi^2)}{(\omega^2 - \omega_\xi^2) + \omega^2 \Gamma_\xi^2} \quad (1.17)$$

Как видно, учет взаимодействия осцилляторов приводит к появлению частотной зависимости коэффициента затухания и перенормировке частоты. Можно рассчитать перенормированные частоты колебаний η и ξ , положив для простоты $\Gamma_\eta = \Gamma_\xi = 0$:

$$\omega_\pm^2 = \omega_\eta^2 + \omega_\xi^2 \pm \sqrt{(\omega_\eta^2 - \omega_\xi^2)^2 + 4\omega_{\eta\xi}^4} \quad (1.18)$$

На рисунке 1.1.2 приведены температурные зависимости частот ω_\pm^2 для случая, когда мода, соответствующая колебанию η , является мягкой, т.е. имеет температурную зависимость, описываемую 1.4. Как видно, взаимодействие колебаний приводит к "расталкиванию" мод при температуре T_{cr} , при которой частоты ω_η и ω_ξ равны.

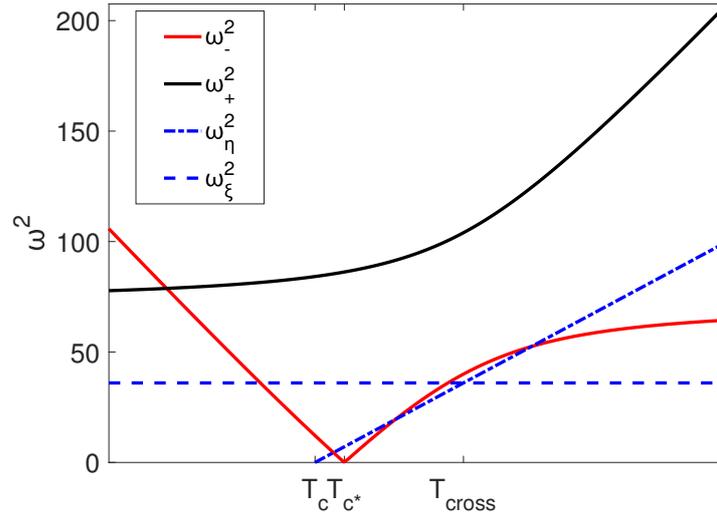


Рисунок 1.3. Температурная зависимость перенумерованных частот ω_{\pm}^2 в случае, когда колебания η являются мягкими.

Как и в предыдущем случае ФП будет происходить при температуре, больше чем T_c . При условии, что единственным температурно-зависящим параметром является частота колебания ω_{η}^2 , получим:

$$T_{c^*} = T_c + \frac{\omega_{\eta}^4}{a\omega_{\xi}^2} \quad (1.19)$$

1.1.3 Взаимодействие мод в перовскитах. Модель Вакса

В работе [16] было показано, что в KTaO_3 помимо смягчающейся при понижении температуры поперечной оптической (ТО) фононной ветви, смягчение испытывает также и поперечная акустическая (ТА) фононная ветвь. Температурную зависимость низкочастотной части спектра удалось параметризовать в рамках квазигармонического приближения с учетом оптико-акустического взаимодействия.

В работе [17] было отмечено, что для удовлетворительного описания критической динамики в случае ФП типа смещения достаточно учесть 5 наиболее низколежащих мод (3 акустические и 2 поперечные оптические). При этом в случае слабого ангармонизма спектр этих пяти мод при малых волновых векторах может быть описан всего лишь шестью параметрами. В [18] путем разложения по степеням волнового вектора \mathbf{q} вблизи центра ЗБ был получен следующий Гамильтониан, учитывающий три акустические, две оптические фононные ветви и взаимодействие между ними:

$$H^{(5)} = \frac{1}{2} \sum_q [\dot{\mathbf{u}}_{-q} \dot{\mathbf{u}}_q + \mathbf{u}_{-q} \hat{A}(\mathbf{q}) \mathbf{u}_q + \dot{\mathbf{x}}_{-q} \dot{\mathbf{x}}_q + \lambda \mathbf{x}_{-q} \mathbf{x}_q + \mathbf{x}_{-q} \hat{S}(\mathbf{q}) \mathbf{x}_q + 2\mathbf{u}_{-q} \hat{V}(\mathbf{q}) \mathbf{x}_q], \quad (1.20)$$

где \mathbf{u}_q , \mathbf{x}_q - нормальные координаты трех акустических и двух оптических мод соответственно. Через λ обозначен квадрат частоты оптической мягкой моды в центре ЗБ. В рамках квазигармонического приближения параметр λ является единственным параметром, зависящим

от температуры в данной модели. Тензор $\widehat{A}(\mathbf{q})$ описывает дисперсию акустической фононной ветви при отсутствии взаимодействия, $\widehat{S}(\mathbf{q})$ - дисперсию оптической фононной ветви, а тензор $\widehat{V}(\mathbf{q})$ соответствуют вкладу акусто-оптического взаимодействий. Данные тензоры были разложены в окрестности малых \mathbf{q} с учетом кубической и зеркальной симметрий:

$$\widehat{A}(\mathbf{q}) = q^2(A_a g^a + A_l g^l + A_t g^t); \quad (1.21)$$

$$\widehat{S}(\mathbf{q}) = q^2(S_a g^a + S_t g^t); \quad (1.22)$$

$$\widehat{V}(\mathbf{q}) = q^2(V_a g^a + V_t g^t). \quad (1.23)$$

Здесь тензоры g зависят только от направления $\mathbf{n} = \mathbf{k}/k$:

$$g_{\alpha\beta}^t = \delta_{\alpha\beta} - n_\alpha n_\beta; \quad (1.24)$$

$$g_{\alpha\beta}^l = n_\alpha n_\beta; \quad (1.25)$$

$$g_{\alpha\beta}^a = \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} n_\gamma n_\delta, \quad (1.26)$$

где $\delta_{\alpha\beta}$ -символ Кронекера, а $\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}$ - тензорный инвариант с учетом кубической симметрии, который равен 1 когда все его индексы совпадают, и нулю во всех остальных случаях.

Величины A_i, S_i, V_i являются константами. Индексами l, t, a обозначены продольная, поперечная и анизотропные части тензоров. Например, A_a характеризует степень анизотропности упругости. Величины S_l и V_l опущены, т.к. рассматриваются только поперечные оптические ветви.

Параметры тензора \widehat{A} , характеризующего дисперсию акустической фононной ветви, можно выразить через упругие модули:

$$A_t = \frac{1}{\rho} c_{44}; \quad (1.27)$$

$$A_l = \frac{1}{\rho} (c_{12} + 2c_{44}); \quad (1.28)$$

$$A_a = \frac{1}{\rho} (c_{11} - c_{12} - 2c_{44}), \quad (1.29)$$

где ρ — плотность.

С учетом разложений 1.21,1.22,1.23 Гамильтониан может быть представлен в виде матрицы, собственные значения которой дают квадраты частот мод:

$$H^{(5)}(\mathbf{q}) = H_{is}(|q|, \lambda, S_t, A_t, V_t, A_l) + H_{anis}(\mathbf{q}, S_a, A_a, V_a). \quad (1.30)$$

Изотропная часть матрицы (1.30) имеет вид:

$$H_{is} = \begin{pmatrix} \lambda + S_t q^2 & 0 & V_t q^2 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda + S_t q^2 & 0 & V_t q^2 & 0 \\ V_t q^2 & 0 & A_t q^2 & 0 & 0 \\ 0 & V_t q^2 & 0 & A_t q^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & A_l q^2 \end{pmatrix} \quad (1.31)$$

Анизотропная часть:

$$H_{anis} = q^2 \begin{pmatrix} S_a h_{11} & S_a h_{12} & V_a h_{11} & V_a h_{12} & V_a h_{13} \\ S_a h_{12} & S_a h_{22} & V_a h_{12} & V_a h_{22} & V_a h_{23} \\ V_a h_{11} & V_a h_{12} & A_a h_{11} & A_a h_{12} & A_a h_{13} \\ V_a h_{12} & V_a h_{22} & A_a h_{12} & A_a h_{22} & A_a h_{23} \\ V_a h_{23} & V_a h_{23} & A_a h_{33} & A_a h_{23} & A_a h_{33} \end{pmatrix}, \quad (1.32)$$

где

$$\begin{aligned} h_{11} &= \frac{2n_2^2 n_3^2}{n_\perp^2}, & h_{12} &= \frac{n_1 n_2 n_3}{n_\perp^2} (n_3^2 - n_2^2), \\ h_{22} &= 2n_1^2 (n_\perp^2 - \frac{n_2^2 n_3^2}{n_\perp^2}), & h_{13} &= \frac{n_2 n_3}{n_\perp} (n_2^2 - n_3^2), \\ h_{33} &= n_1^4 + n_2^4 + n_3^4. & h_{23} &= \frac{n_1}{n_\perp} (n_1^2 n_\perp^2 - n_2^4 - n_3^4), \end{aligned}$$

$$\text{и } n_\perp^2 = n_2^2 + n_3^2$$

Собственные вектора данного Гамильтониана определяют вектора поляризации перенормированных мод в терминах собственных векторов возбуждений в центре ЗБ, где взаимодействие отсутствует. Смещения \mathbf{x} и \mathbf{y} в кубической системе координат кристалла будут выражаться через собственные вектора Гамильтониана с учетом матрицы трансформации $M(\mathbf{n})$:

$$M(\mathbf{n}) = \begin{pmatrix} 0 & n_\perp & n_1 \\ -n_3/n_1 & -\frac{n_1 n_2}{n_\perp} & n_2 \\ -\frac{n_2}{n_\perp} & -\frac{n_1 n_3}{n_\perp} & n_1 \end{pmatrix} \quad (1.33)$$

В качестве примера параметризации низкоэнергетичного спектра можно привести работу [19], в которой с помощью модели Вакса были описаны фононные дисперсионные кривые ТА и ТО фононов в виртуальном сегнетоэлектрике КТaO₃. В работе [19] упругие модули были известны из рассеяния Бриллюэна, зависящая от температуры λ взята из результатов комбинационного рассеяния света (рамановского рассеяния света), а 4 варьируемых параметра S_t, S_a, V_t, V_a были вычислены при аппроксимации экспериментальных данных. В результате в широком температурном интервале для КТО было получено точное описание низкочастотного спектра ($E < 8$ мэВ) в центральной части зоны Бриллюэна ($|\mathbf{q}| < 0.25$ г.л.у.), что подтвердило предположение о том, что низкая температурно зависимая частота акустической моды обусловлена взаимодействием со смягчающейся оптической модой.

Важной особенностью ТА и ТО фононов, обнаруженных в КТО в работе [19], является их сильная анизотропия. Вдоль $\langle 100 \rangle$ направления наблюдаются "долины" (участки с низкой энергией) в дисперсионных поверхностях ТА и ТО фононов. С помощью модели Вакса удалось с высокой точностью воспроизвести данную анизотропию.

1.2 Структура и свойства цирконата свинца и цирконата-титанат свинца

1.2.1 Структура кубического перовскита

Твердые растворы цирконата свинца и титаната свинца при высоких температурах имеют структуру кубического перовскита. На рисунке 1.4, а) представлена элементарная ячейка кубического перовскита, состоящая из катиона А, находящегося в начале координат, в центре находится катион В, на гранях располагаются три атома кислорода. Структура перовскита может быть представлена как сеть связанных BO_6 октаэдров, а разупорядочения в структуре перовскита могут быть описаны в терминах поворотов кислородных октаэдров, смещений катионов и искажений кислородных октаэдров. Смещения катионов могут быть как параллельными, так и антипараллельными. Конденсация моды, характеризуемой антипараллельными смещениями, приводит к кратному увеличению объема элементарной ячейки. В этом случае в дифракционных картинах должно наблюдаться возникновение дополнительных отражений, которые называют сверхструктурными отражениями. При индексации дифракционных картин в псевдокубических координатах данные отражения будут иметь нецелочисленные индексы. Для именования сверхструктурных рефлексов различных типов обычно используют обозначения точек высокой симметрии зоны Бриллюэна соответствующей симметрии. Зона Бриллюэна (ЗБ) для пространственной группы $Pm\bar{3}m$ представлена на рисунке 1.4, б) [20].

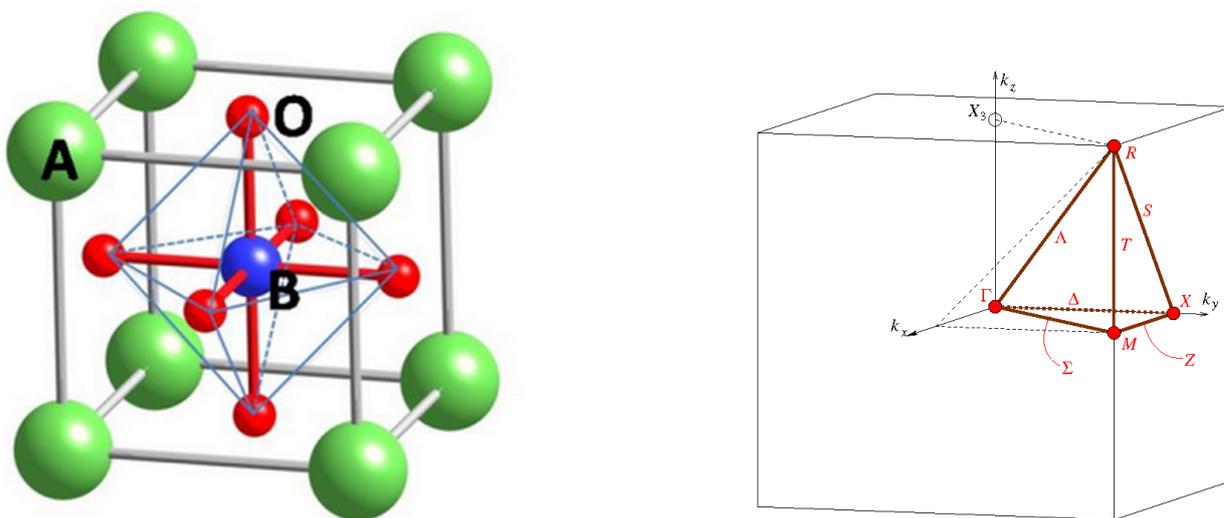


Рисунок 1.4. а) Элементарная ячейка кубического перовскита. б) Зона Бриллюэна для пространственной группы $Pm\bar{3}m$ [20]

Следствием поворотов октаэдров в перовскитоподобных кристаллах является удвоение элементарной ячейки как минимум двух направлениях, т.к. при повороте одного октаэдра соседний вынужден повернуться в противоположном направлении. Повороты октаэдров характеризуют углами наклона относительно каждой оси и характером поворота октаэдров в

соседних слоях [21]. Если кислородные октаэдры в двух соседних слоях поворачиваются в одну сторону (в фазе), то в данном направлении удвоения периода не происходит. На дифракционных картинах такое упорядочение сопровождается возникновением сверхструктурных рефлексов М типа $Q_M = (\frac{1}{2} + h \frac{1}{2} + k \ l)$, h,k,l, - индексы Миллера.

Если в соседних слоях октаэдры поворачиваются противоположно друг другу (противофазное вращение кислородных октаэдров), то в направлении поворотной оси происходит увеличение периода в два раза. В результате элементарная ячейка оказывается увеличенной в два раза во всех трех направлениях, что сопровождается возникновением сверхструктурных рефлексов R типа $Q_R = (\frac{1}{2} + h \frac{1}{2} + k \ \frac{1}{2} + l)$.

1.2.2 Фазовая диаграмма твердых растворов цирконата свинца и титаната свинца

На рисунке 1.5 представлена наиболее распространенная фазовая диаграмма цирконата-титаната свинца (ЦТС), полученная на поликристаллических образцах и опубликованная в [22]. В дальнейшем в ряде работ было проведено уточнение данной фазовой диаграммы как с использованием керамических образцов ЦТС [23, 24, 25], так и с использованием монокристаллов ЦТС [26]. Как видно из рисунка 1.5 в зависимости от концентрации титана ЦТС может проявлять как сегнетоэлектрические, так и антисегнетоэлектрические свойства. В связи с тем, что в данной работе исследуются образцы цирконата свинца с малой добавкой титана, ниже будут разобраны особенности фазовой диаграммы только в области малых концентраций Ti.

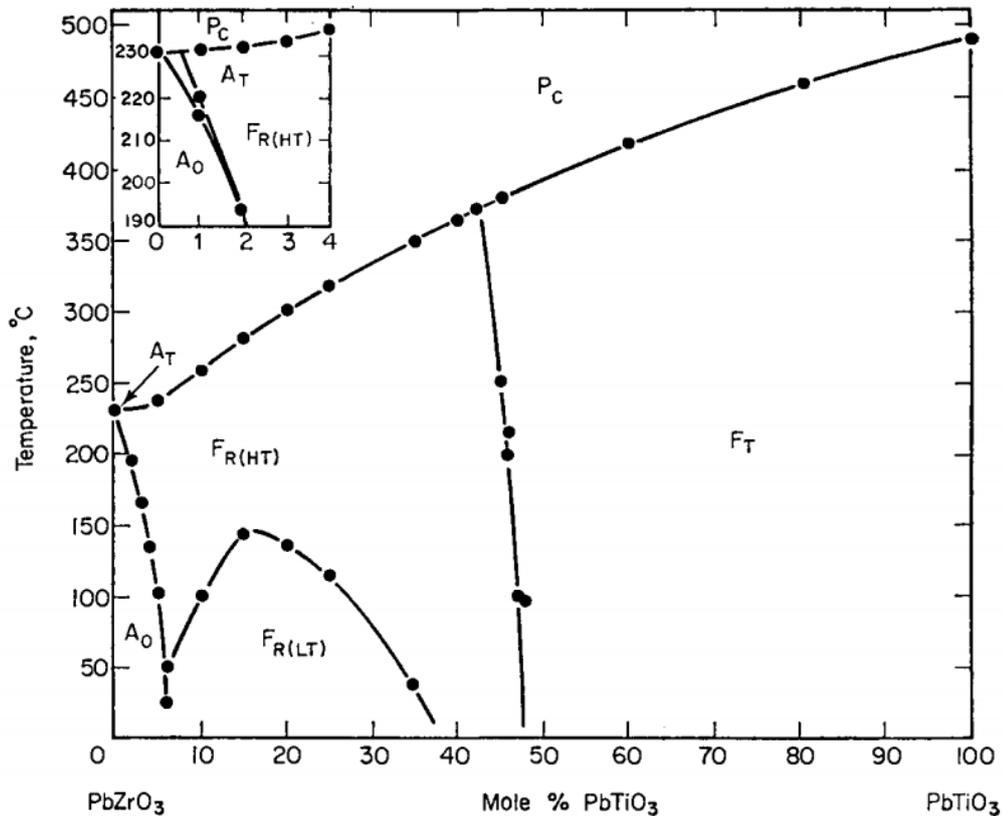


Рисунок 1.5. Фазовая диаграмма твердых растворов цирконата свинца и титаната свинца, полученная на керамических образцах [22].

При высоких температурах ЦТС имеет симметрию кубического перовскита и является параэлектриком. Пространственная группа параэлектрической фазы $R\bar{3}m$. Как показано в работе [27], структура параэлектрической фазы является сильно разупорядоченной. Для чистого цирконата свинца (ЦС) показано [27], что атомы свинца разупорядочены относительно 12 положений в направлениях $\langle 110 \rangle$. Также методом дифракции электронов было установлено существование упорядоченных софазных и противофазных вращений кислородных октаэдров в параэлектрической фазе ЦТС [28].

При охлаждении из параэлектрической фазы в чистом ЦС реализуется фазовый переход в антисегнетоэлектрическую (АСЭ) фазу. При небольшой добавке сегнетоактивного титана между параэлектрической и АСЭ фазами стабилизируется промежуточная фаза [29]. Согласно ряду работ промежуточная фаза наблюдается и в чистом кристаллическом ЦС [30, 31, 32, 33, 34]. В работе [33] существование промежуточной фазы зависело от способа приготовления образцов, в работе [34] промежуточная фаза была обнаружена только в керамическом ЦС, в монокристаллических образцах ЦС промежуточной фазы обнаружено не было. Температурный диапазон существования промежуточной фазы в ЦС: 230-233С [35] или 233-235С [36] при нагреве и 232-227 [35] или 235-228 [36] при охлаждении. При увеличении концентрации титана диапазон существования промежуточной фазы увеличивается.

Как переход в промежуточную фазу, так и переход в АСЭ фазу, являются переходами

первого рода [33, 37]. В согласии с данным фактом, как показано в [38], в окрестности ФП наблюдаются области сосуществования фаз, причем область сосуществования промежуточной и АСЭ фаз увеличивается при увеличении концентрации титана.

В области концентраций титана 5-6% в фазовой диаграмме ЦТС существует морфотропная фазовая граница, разделяющая АСЭ и низкотемпературную ромбоэдрическую фазу ($F_{R(LT)}$). В работе [39] в окрестности данной морфотропной фазовой границы были зарегистрированы высокие значения электромеханических свойств. Также эта область фазовой диаграммы отличается наличием трикритической точки: при увеличении концентрации титана тип ФП переходов меняется с первого на второй [40, 41, 42] в области концентраций титана 6%.

В работах [26, 43] было проведено уточнение фазовой диаграммы ЦТС в области малых концентраций титана на основании анализа оптических свойства монокристаллов ЦТС. На рисунке 1.6 представлена фазовая диаграмма, построенная на основании результатов, приведенных в работе [26]. Было обнаружено сосуществование двух дополнительных фаз (I и II) в промежутке между ромбоэдрической промежуточной и АСЭ фазами, причем одна из фаз (II) наблюдалась только в режиме охлаждения. Авторы предположили, что фаза I является той же фазой, что и антисегнетоэлектрическая фаза, описанная в работе [44]. О существовании дополнительной фазы между промежуточной и АСЭ сообщалось в работе [45], в которой методом электронной дифракции были обнаружено существование несоразмерных сверхструктурных рефлексов типа $\frac{1}{x}\{110\}$ в узком интервале температур.

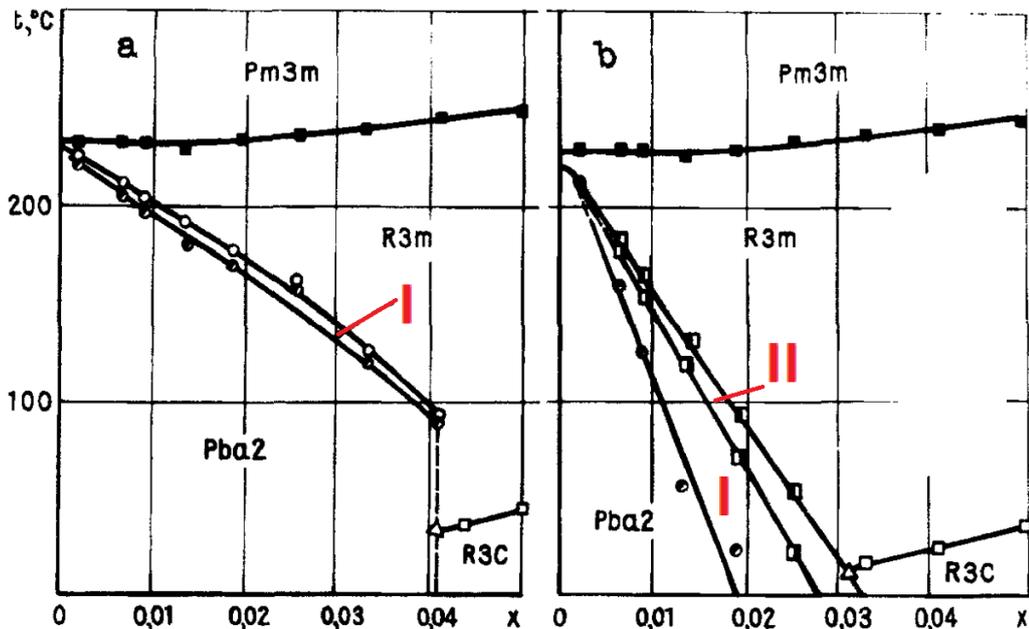


Рисунок 1.6. Фазовые диаграммы твердых растворов цирконата свинца и титаната свинца в области малых концентраций титана, полученные на монокристаллических образцах ЦТС в режиме а) нагрева и б) охлаждения [43].

1.2.3 Антисегнетоэлектрическая фаза

Структура низкотемпературной фазы ЦС на основании результатов дифракции нейтронов была определена как орторомбическая с пространственной группой $R\bar{3}m$ [31], являющейся центросимметричной. Параметры элементарной ячейки: $a = 5.889 \text{ \AA}$, $b = 11.784 \text{ \AA}$, $c = 8.226 \text{ \AA}$ при температуре 297 К [46], что соответствует $\sqrt{2}a$, $2\sqrt{2}a$ и $2a$, где a - постоянная ячейки кубической параэлектрической фазы.

Антисегнетоэлектрический характер данной фазы был установлен [47] на основании измерения зависимости поляризации от электрического поля, имеющего вид двойных петель гистерезиса. Критическое поле, при котором происходит переход из АСЭ в СЭ состояние, как было показано в [47], зависит от температуры и от качества образцов и варьируется от 23кВ/см до 30 кВ/см. Как было показано в [48], критическое поле для монокристаллов ЦС хорошего качества имеет гораздо более высокие значение, равное 220кВ/см.

Структура АСЭ фазы характеризуется наличием антипараллельных смещений ионов свинца вдоль орторомбической a оси, величина смещений составляет 0.2 \AA [49]. Данные смещения соответствуют моде Σ_3 [8], схематичное представление атомных смещений в данной моде приведено на рисунке 1.7. Наряду с антипараллельными смещениями, сообщается [49] о наличии малых смещений ионов свинца вдоль оси c , метод парных корреляционных функций показал [50], что данные смещения имеют локальный характер, дальний порядок отсутствует. Каркас ZrO_6 октаэдров в АСЭ представляет собой сильно разупорядоченную систему поворотов типа $a^-a^-c^0$ [46]. Показано [36], что смещения атомов кислорода в ab плоскости АСЭ фазы могут быть описаны как сумма модуляций, связанных с модами Σ_3 , R_{25}^x и R_{25}^y .

Переход в АСЭ фазу сопровождается возникновением ряда сверхструктурных рефлексов, описываемых волновыми векторами [51, 36, 52]: $\mathbf{q}_\Sigma = (\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)$; $\mathbf{q}_R = (\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$; $\mathbf{q}_X = (\frac{1}{2} 0 0)$; $\mathbf{q}_P = (\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2})$. На основании температурной зависимости интенсивностей соответствующих сверхструктурных рефлексов показано [36], что первичным параметрам порядка соответствуют модуляции с волновыми векторами \mathbf{q}_Σ и \mathbf{q}_R , связанные с конденсацией мод Σ_3 и R_{25}^x и R_{25}^y . Остальные наблюдаемые в АСЭ фазе сверхструктурные рефлексы представляют собой гармоники второго порядка от первичных параметров порядка.

В работе [33] с использованием результатов дифракции рентгеновских лучей на монокристаллах ЦС была прослежена температурная эволюция постоянной ячейки в АСЭ, промежуточной и кубической фазах, а также проанализирована температурная зависимость смещений ионов свинца и угла поворота кислородных октаэдров - двух параметров порядка АСЭ фазы. Показано, что температура $T_c = 472 \text{ К}$ (температура, при которой обращается в ноль коэффициент при второй степени параметра порядка в разложении свободной энергии), определенная из температурной зависимости смещений ионов свинца, совпадает с температурой Кюри, полученной из температурной зависимости диэлектрической проницаемости. Аналогичная температура $T_c = 473 \text{ К}$ была получена в [37] при анализе температурной зависимости интенсивностей сверхструктурных рефлексов Q_M типа. Совпадение температур

T_c может указывать на возможную связь антисегнетоэлектрической моды, характеризующейся антипараллельными смещениями атомов свинца, и сегнетоэлектрической мягкой моды, проявляющейся в температурной зависимости диэлектрической проницаемости.

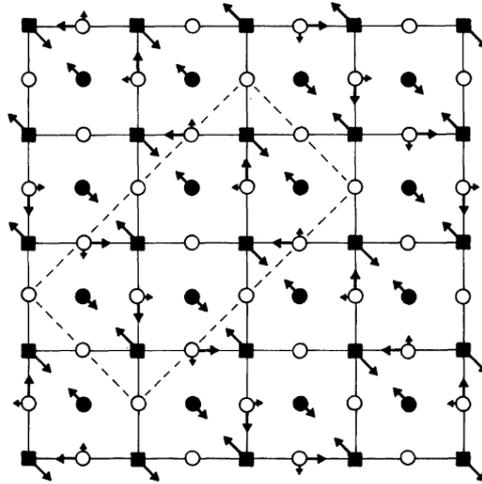


Рисунок 1.7. Схематическое представление антипараллельных смещений ионов свинца (квадраты) в антисегнетоэлектрической фазе ЦС [36]. Белые круги обозначают атомы кислорода, лежащие в одной плоскости с ионами свинца, черные круги - атомы кислорода, лежащие в плоскости циркония.

1.2.4 Промежуточная фаза

Структура промежуточной фазы была определена как ромбоэдрическая [53, 54, 45] с параметрами ячейки $a=4.143 \text{ \AA}$, $\alpha=89^\circ 51'$ при 473K [53, 54].

С использованием метода генерации второй гармоники в ЦТС с концентрацией титана 1% было показано, что промежуточная фаза является нецентросимметричной [55]. В [35, 28] в промежуточной фазе ЦС были получены петли гистерезиса в зависимости поляризации от электрического поля, что позволило установить сегнетоэлектрический характер данной фазы. Максимальное значение поляризации в промежуточной фазе ЦС составило около $24 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [35]. В работе [38] была исследована температурная зависимость спонтанной поляризации в промежуточной фазе ЦТС с концентрацией титана 1% с максимальным значением около $12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

На основании результатов структурных исследований, а также рентгеновской спектроскопии на краю поглощения (EXAFS), возникновение сегнетоэлектричества в промежуточной фазе ЦС было объяснено упорядочением атомов свинца вдоль полярной оси, направление которой перпендикулярно антисегнетоэлектрическим смещениям в АСЭ фазе [56]. В работах [57, 58] утверждается, что промежуточная фаза является сегнетиэлектрической, т.к. характеризуется как сегнетоэлектрическими смещениями вдоль $[100]$ направления, соответствующими моде Γ_{15} , так и антисегнетоэлектрическими смещениями M_5 в плоскости $(100)_p$.

Дифракция электронов позволила установить, что переход в промежуточную фазу со-

проводится возникновением сверхструктурных рефлексов Q_M типа [45, 28, 59]. Появление данных рефлексов было объяснено как результат конденсации M_3 моды, соответствующей поворотам кислородных октаэдров [45, 28, 59, 60]. В работе [61] сверхструктурные рефлексы Q_M типа связаны с рассеянием на антипараллельных смещениях ионов свинца.

В ряде работ [61, 57, 58] на основании анализа картин дифракции электронов сообщалось о существовании дополнительных сверхструктурных рефлексов в окрестности рефлексов Q_M типа. В работе [62] было показано, что M точки расщеплены, с направлением расщепления $\langle 111 \rangle$. Данные спутанные рефлексы были описаны волновым вектором $q_I = \frac{1}{140}(2\bar{3}3)$. Темнопольная микроскопия [57, 34] показала, что в прямом пространстве данным расщеплением соответствуют система полос, расстояние между которыми соответствует обратной величине q_I . Было показано, что периодичность несоразмерной модуляции зависит от температуры и от концентрации титаната свинца. Промежуточная фаза, характеризующаяся несоразмерными модуляциями, наблюдается в ЦТС при концентрациях титана меньше 5% [63].

В литературе встречается несколько вариантов интерпретации природы данных спутантов. В работе [59] спутанные рефлексы связывают с модуляцией угла вращения кислородных октаэдров в моде M_3 . В работе [61] утверждается, что сверхструктурные отражения возникают только вследствие рассеяния на поверхности, что было опровергнуто в [57]. Авторы работ [61] связывают их возникновение с рассеянием на антифазных границах в сетке смещений ионов свинца. В работе [57] утверждается, что промежуточная фаза характеризуется существованием антипараллельных антисегнетоэлектрических смещений, соответствующих моде M_5 , и кислородных смещений, соответствующих моде M_3 . Несоразмерным параметром порядка, ответственным за возникновение спутантов, согласно концепции, предложенной в [57], являются модуляции углов поворота кислородных октаэдров.

В работах [64, 65, 66] был проведен ряд измерений диэлектрической проницаемости и модуля упругости в керамических образцах ЦТС в области малых концентраций титана. Основываясь на результатах диэлектрических измерений и измерений модуля упругости предложена концепция кооперативной связи полярной моды, и моды, связанной с поворотами кислородных октаэдров.

1.2.5 Исследования критической динамики кристаллической решетки в чистом и в допированном цирконате свинца

Диэлектрические свойства в чистом и допированном ЦС были исследованы в ряде работ [67, 68, 69]. Как было обнаружено, в параэлектрической фазе вблизи температуры ФП диэлектрическая проницаемость демонстрирует заметный рост в соответствии с законом Кюри-Вейса. Температура Кюри, определенная из данной зависимости, составляет $T_c = 472.1 \pm 0.05$ К, что совпадает со значениями, приведенными в [37]. Постоянная $C = (1.54 \pm 0.2) \cdot 10^3$ К. На рисунке 1.8 показана полученная для ЦС температурная зависимость диэлектрической про-

нищаемости [70]. Для случая ЦТС с малыми концентрациями титана диэлектрические измерения также указывают на критический рост диэлектрической проницаемости в области ФП [26, 71]. В области температур, соответствующих ФП АСЭ фаза - промежуточная фаза наблюдается сильный температурный гистерезис. В работе [69] вблизи точки ФП в параэлектрической фазе было обнаружено отклонение зависимости диэлектрической проницаемости от закона Кюри-Вейса.

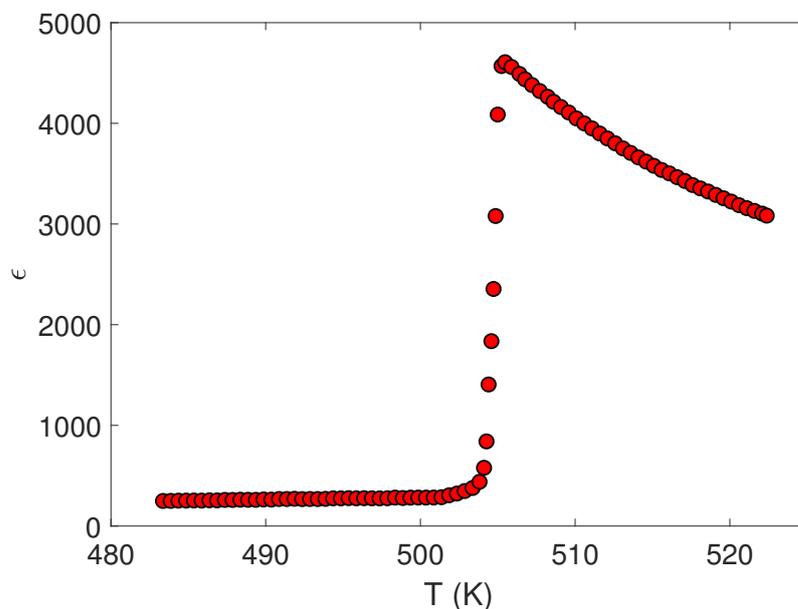


Рисунок 1.8. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для ЦС, полученная в режиме при частоте 10^3 Гц [70].

Анализ частотной зависимости диэлектрической проницаемости показал существование сильной дисперсии в области низких частот [70]. Определенная в результате величина релаксации сильно различается в параэлектрической и АСЭ фазах, что указывает на прямую связь наблюдаемой релаксации с предпереходными процессами, сопровождающими структурный ФП. Авторы [70] предположили, что данный эффект может быть связан с коррелированными движениями в свинцовой подрешетке.

В серии работ [72, 69, 73] было прослежено изменение спектров рамановского рассеяния света для трех фаз в ЦС и в ЦТС с концентрацией титана 0.8%. В параэлектрической фазе было обнаружено влияние поляризации на центральную компоненту Рамановского спектра. Данные наблюдения, с учетом отклонения зависимости диэлектрической проницаемости от закона Кюри-Вейса в области близко к ФП, были объяснены наличием полярных регионов (локальных диполей), возникающих вследствие локального нарушения симметрии ионами титана, играющими роль дефектов [69].

Методом инфракрасной спектроскопии [74] было проведено исследование динамики кристаллической решетки во всех реализуемых фазах ЦС. Было обнаружено около 30 полярных мод, начиная с температуры 350 К в ИК спектрах становится заметным вклад от центральной моды. Частоты фононов и центральной моды были рассчитаны с помощью модели, учитыва-

ющей дисперсионную зависимость диэлектрической проницаемости. На рисунке 1.9 приведены температурные эволюции частот наблюдаемых мод. В параэлектрической фазе заметное смягчение частоты обнаружено для двух мод - центральной (наблюдаемой в виде центрального пика) и оптической полярной моды (обозначена как SM на рисунке 1.9). Оценка вклада каждой моды в величину диэлектрической проницаемости указывает на то, что критический рост диэлектрической проницаемости не может быть описан учетом только мягкой полярной SM моды, т.к. основной вклад в диэлектрическую проницаемость обеспечивает центральная мода. Авторы предполагают, что данный центральный пик может быть связан с прыжковой свинцовой модой.

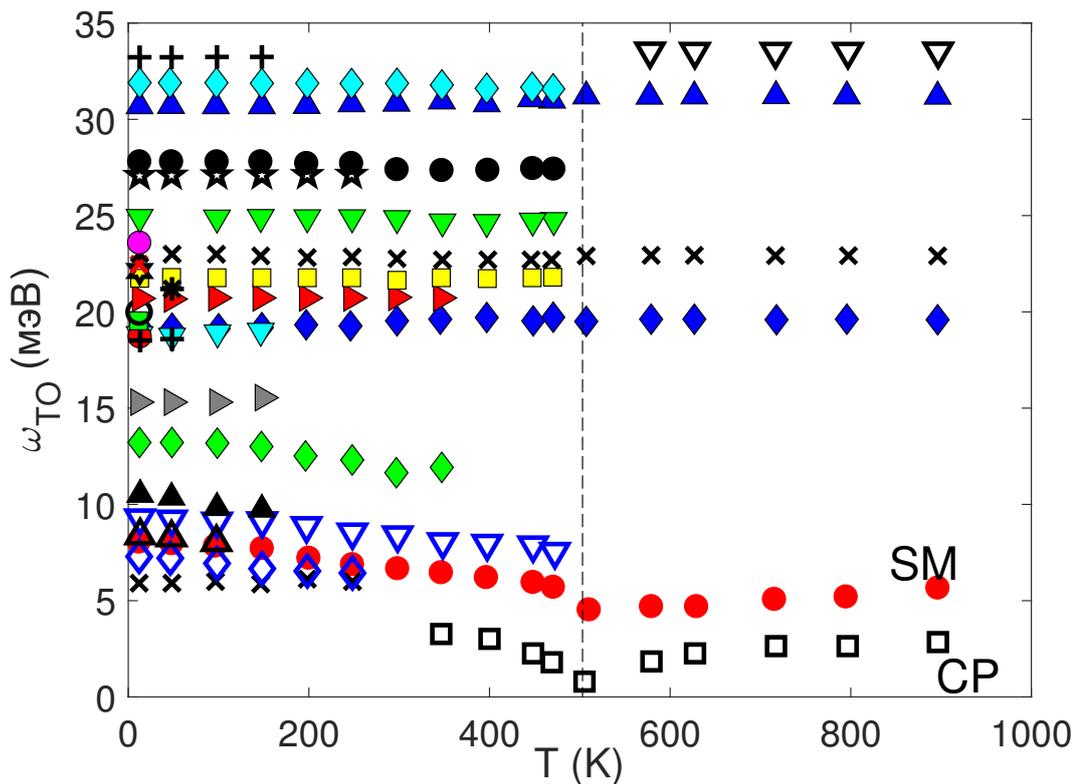


Рисунок 1.9. Температурная эволюция полярных оптических частот, полученных в параэлектрической фазе методом инфракрасной спектроскопии в ЦС (адаптировано на основании результатов, представленных в [74]).

Диффузное рассеяние также может предоставить ценную информацию о динамике кристаллической решетки. Как было показано в [52, 75], картины рассеяния в параэлектрической фазе характеризуются наличием сильного диффузного рассеяния. В работе [52] наблюдались стержни высокой интенсивности в направлениях $\langle 110 \rangle$ и были связаны либо с существованием полярных нанокластеров либо с предпереходным упорядочением. В работе [75] моделирование анизотропии ДР с использованием результатов теории функционала плотности и оболочечной модели показало, что сильное ДР, наблюдаемое в $\langle 110 \rangle$ направлениях, связано с низкочастотной свинцовой модой. ДР, наблюдаемое на границе ЗБ, связано с кислородной модой. Было показано, что особенность ДР на границе ЗБ, проявляющаяся в виде наклонов

полос ДР, может быть объяснено наличием взаимодействия между этими двумя модами.

1.3 Выводы по первой главе

Согласно имеющимся в литературе данным, переход в АСЭ фазу в чистом цирконате свинца сопровождается возникновением двух параметров порядка: антисегнетоэлектрического параметра порядка, связанного с антипараллельными смещениями ионов свинца и "тилтингового" параметра порядка, связанного с разворотами кислородных октаэдров. Наряду с этим наблюдается критический рост диэлектрической проницаемости, указывающий на существование мягкой моды в центре Зоны Бриллюэна. Возникновение антисегнетоэлектрического параметра порядка сопровождается появлением сверхструктурных рефлексов в Σ точке ЗБ. Возникновение "тилтингового" параметра порядка приводит к появлению сверхструктурных отражений в R-точках зоны Бриллюэна

Таким образом, ФП в ЦС характеризуется комбинацией статических искажений, описываемых двумя различными волновыми векторами (q_{Σ} и q_R) и динамической неустойчивостью в центре Зоны Бриллюэна. Маловероятной кажется ситуация, что все три моды конденсируются при близких критических температурах. В таком случае возникает вопрос, какая из этих мод отвечает за ФП в АСЭ фазу?

Ситуация усложняется при рассмотрении ФП в допированном ЦС. При небольшой добавке титана стабилизируется промежуточная сегнетоэлектрическая фаза. Структура данной фазы является модулированной и характеризуется "несоразмерным" волновым вектором (здесь и далее под несоразмерным мы подразумеваем волновой вектор не совпадающий с высокосимметричными точками ЗБ). На данный момент в литературе отсутствует однозначное объяснение микроскопической природы данной фазы, однако предполагается, что она обусловлена как наличием антипараллельных смещений ионов свинца, так и смещениями атомов кислорода, соответствующими софазным поворотам кислородных октаэдров.

Таким образом, к моменту написания диссертации, отсутствовало однозначное непротиворечивое понимание микроскопического механизма фазовых переходов в ЦС и ЦТС. Это связано с недостатком информации о предпереходных процессах и температурной эволюции структуры на различных пространственных масштабах. Нами было проведено комплексное исследование: динамических предпереходных процессов, изменения средней структуры кристалла (дальний порядок) и корреляции атомных смещений на конечных расстояниях. Для этого использовались методы неупругого рассеяния синхротронного излучения, Брэгговской дифракции и диффузного рассеяния.

Глава 2

Методы и объекты исследований

К базовым методам исследования структурных ФП относятся методы упругого и неупругого рассеяния нейтронного или рентгеновского излучения. Упругое рассеяние позволяет получить информацию о структуре образца, с помощью неупругого рассеяния исследуются тепловые колебания кристаллической решетки, характеризующиеся ненулевым волновым вектором, а диффузное рассеяние дает информацию о виде статистической и динамической корреляционных функций ионных смещений.

Все приведенные в рамках данной работы результаты получены с использованием методов, основанных на рассеянии синхротронного излучения. Такой выбор связан с тем, что исследуемые образцы ЦС и ЦТС имеют малый размер ($0.1 \cdot 0.1 \cdot 1 \text{ мм}^3$), что делает затруднительным их исследование с помощью нейтронного рассеяния ввиду малой светосилы нейтронных источников.

Все описанные ниже эксперименты проводились с использованием оборудования международного центра общего пользования Европейский источник синхротронного излучения (ESRF), Франция, и синхротронного источника Японского Института Атомной энергетики SPring-8, Япония. Время для проведения экспериментов было выделено на конкурсной основе.

2.1 Неупругое рассеяние синхротронного излучения

Исследование динамики кристаллической решетки было проведено с использованием метода неупругого рассеяния синхротронного излучения (НРСИ).

В эксперименте по НРСИ на образец падает монохроматичное излучение с заданной энергией E_i и волновым вектором \mathbf{k}_i , рассеянное неупруго излучение будет иметь отличные от E_i энергии. Спектральная составляющая рассеянного излучения анализируется, на основании чего становится известной информация об энергии возбуждений в кристалле, их временах жизни.

Пусть падающее на образец излучение имеет импульс \mathbf{k}_i и поляризацию ε_i , а рассеянное излучение — импульс \mathbf{k}_f и поляризацию ε_f , Интенсивность неупруго рассеянного синхротрон-

ного излучения тогда определяется следующим образом:

$$I_{in}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{\mathbf{k}_f}{\mathbf{k}_i} r_e^2 |\varepsilon_1^* \cdot \varepsilon_2|^2 S(\mathbf{Q}, \omega), \quad (2.1)$$

где r_e — классический радиус электрона, $r_e = e^2/m_e c^2$; $S(\mathbf{Q}, \omega)$ — структурный динамический фактор. Для случая однофононного рассеяния динамический структурный фактор имеет вид [76]:

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \sum_j \frac{1}{\omega_j(\mathbf{q})} \langle n(E_j) + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \rangle F_{in}(\mathbf{Q}) \delta(E \pm E_j(\mathbf{q})). \quad (2.2)$$

Суммирование ведется по всем фононным модам с частотами ω_j в кристалле. Величина динамического структурного фактора определяется через фактор заселенности Бозе-Эйнштейна, большее значение которого соответствует случаю рождения фонона, меньшее — уничтожению, и неупругий структурный фактор $F_{in}(\mathbf{Q})$:

$$F_{in}(\mathbf{Q}) = \left| \sum_d \frac{f_d(\mathbf{Q})}{\sqrt{2M_d}} e^{-W_d(\mathbf{Q})} |\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_j^d(\mathbf{q})| e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_d} \right|^2, \quad (2.3)$$

где суммирование ведется по всем атомам в элементарной ячейке, M_d — масса атома, e^{-W_d} — фактор Дебая-Уоллера, r_d — положения атомов d в элементарной ячейке, $\mathbf{e}_j^d(\mathbf{q})$ — собственный вектор фонона с волновым вектором \mathbf{q} атома d моды j , $f_d(\mathbf{Q})$ — атомный форм-фактор, который определяет вклад в рассеяние от каждого атома. Компонента $|\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_j^d(\mathbf{q})|$ в выражении 2.3 определяет правила наблюдаемости фононов с определенной поляризацией, характеризуемой $\mathbf{e}_j^d(\mathbf{q})$.

Техническая реализация метода неупругого рассеяния СИ

Энергия СИ при длинах волн, близких к межатомным расстояниям в кристаллах, имеет величину порядка кэВ (12.39 КэВ для $\lambda = 1 \text{ \AA}$). Т.к. в рамках данного метода исследуются возбуждения фононной решетки, имеющие величину десятков мэВ, основной проблемой при реализации метода НРСИ является достижение необходимого спектрального разрешения. Высокая монохроматичность пучка достигается за счет использования геометрии обратного рассеяния, которая позволяет практически избавиться от вклада расходимости в спектральное разрешение, т.к.:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta d}{d} + ctg(\theta)\Delta\theta, \quad (2.4)$$

где d — межплоскостное расстояние кристалла-монохроматора. В геометрии обратного рассеяния угол падения $\theta \approx 90^\circ$, в результате чего удается достичь разрешения $\Delta E/E \propto 10^{-8}$.

На рисунке 2.1 представлена схема спектрометра обратного рассеяния ID28, установленного на синхротронном источнике ESRF. Синхротронное излучение сначала попадает на премонохроматор (pre-Monoch), где из пучка выделяются фотоны с энергиями, лежащими в определенном интервале. Использование премонохроматора позволяет снять часть тепловой нагрузки с главного монохроматора. На монохроматоре (Backscattering Monochromator)

излучение с высокой точностью монохроматизируется. Монохроматизация осуществляется кристаллом-монохроматором, от которого отражаются только фотоны с длиной волны, соответствующей закону Вульфа-Брэгга. В качестве такого монохроматора используют монокристаллы кремния, так как их удается получить с необходимой степенью совершенства. После монохроматора пучок фокусируется до точки размером примерно $300 \times 500 \mu\text{m}$. Поток, рассеянный на образце (Sample), сканируют по энергии с помощью сферических кристаллоанализаторов (Spherical Analyzers), работа которых основана на том же принципе, что и кристалл-монохроматор. После анализатора интенсивность пучка определяется детектором (Detectors). Для увеличения количества регистрируемых одновременно спектров НРСИ вместо одного кристалла-анализатора используется набор анализаторов и соответствующих им детекторов.

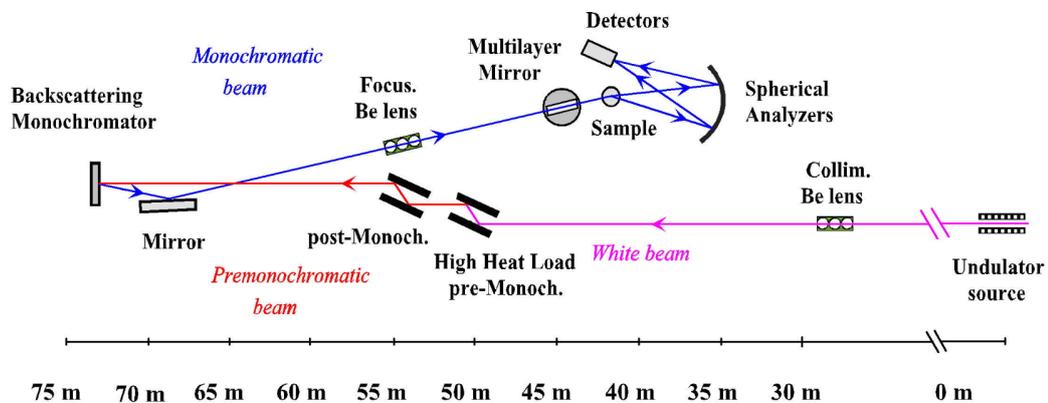


Рисунок 2.1. Схематичное изображение спектрометра обратного рассеяния ID28 (ESRF) [77]. Детальное описание см. в тексте.

В рамках данной работы было проведено несколько экспериментов по исследованию динамики кристаллической решетки в монокристаллах ЦС и ЦТС. При этом использовались три различных спектрометра обратного рассеяния: BL35XU и BL43LXU на синхротронном источнике SPring-8 и спектрометр ID28, установленный на синхротронном источнике ESRF. Схема работы всех спектрометров одинакова. Технические детали данных экспериментов приведены в таблице 2.1

образцы	спектрометр	источник	монокроматор	E_i	ΔE	N_a
ЦС	BL35XU	SPring-8	Si(11 11 11)	21.748 КэВ	1.5 мэВ	12
ЦТС1.1	BL43LXU	SPring-8	Si(11 11 11)	21.748 КэВ	1.5 мэВ	23
ЦТС0.7, ЦТС1.5	ID28	ESRF	Si(11 11 11)	21.747 КэВ	1.5 мэВ	9

Таблица 2.1. Технические детали экспериментов по неупругому рассеянию синхротронного излучения. Приведены: информация об исследуемых образцах; используемом спектрометре обратного рассеяния и синхротронном источнике, на котором он установлен; отражении, на которое настроен монокроматор; энергии падающего излучения E_i и энергетическом разрешении ΔE (полуширина на полувысоте); о количестве анализаторов (N_a). ЦТС0.7, ЦТС1.1 и ЦТС1.5 - цирконат-титанат свинца с концентрацией титана 0.7%, 1.1% и 1.5% соответственно.

Нагрев образца на спектрометре обратного рассеяния ID28 осуществлялся через его обдув струей горячего газа (азота) с использованием нагревательной установки Cryostream, обеспечивающей точность поддержания температуры в 1 К.

Обработка экспериментальных данных

В результате экспериментов был получен набор спектров НРСИ для различных точек обратного пространства для различных температур. Получаемые спектры НРСИ характеризовались наличием симметричных фононных резонансов, а также центральной компонентой (центральным пиком) при нулевых переданных энергиях. Примеры получаемых спектров НРСИ приведены на рисунке 3.7.

Описание энергии и ширины фононных резонансов проводилось функцией гармонического затухающего осциллятора, умноженной на фактор заселенности Бозе-Эйнштейна [78]:

$$I_{DHO}(\omega) = \frac{\omega}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}} \frac{F_{ph}\Gamma}{(\omega_{ph} - \omega)^2 + \omega^2\Gamma^2}, \quad (2.5)$$

где ω_{ph} - энергия фонона, Γ - константа затухания фонона, F_{ph} - структурный фактор.

Форма центрального пика описывалась функцией Лоренца:

$$I_{cp}(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{F_{cp}^2 \Gamma_{cp}^2}{\omega^2 + \Gamma_{cp}^2}, \quad (2.6)$$

где Γ_{cp} - константа затухания центрального пика, F_{cp} - структурный фактор.

Аппроксимация спектров осуществлялась методом наименьших квадратов с использованием пакета прикладных программ MATLAB. Для учета спектрального разрешения прибора, аппроксимация спектров НРСИ производилась выражениями 2.5 и 2.6, свернутыми с функцией приборного разрешения.

2.2 Диффузное рассеяние синхротронного излучения

В случае отклонения кристаллической структуры от идеальной, интенсивность брэгговских рефлексов будет падать вследствие перераспределения рассеянного излучения по углам. Рассеяние, наблюдаемое вне брэгговских рефлексов, называют диффузным рассеянием (ДР). Причинами отклонения кристаллической структуры от идеальной могут служить [79]: тепловые колебания атомов, составляющих кристаллическую решетку, химическое разупорядочение в растворах и композитах, случайные разупорядочения в решетке, наличие дефектов кристаллической решетки и т.д.

В данной работе анализируется ДР, возникающее вследствие флуктуаций параметра порядка, развивающихся в процессе структурного фазового перехода (называемое также термодиффузным рассеянием). Отклонения атомов от положения их равновесия в таком случае будут описываться с помощью формализма фононных мод. Симметрия фононных мод будет находить отражение в симметричном расположении ДР.

Интенсивность термодиффузного рассеяния может быть определена через интенсивность НРСИ 2.1:

$$I(\mathbf{Q}) = \int I_{in}(\mathbf{Q}, \omega) d\omega \quad (2.7)$$

Детали экспериментов по регистрации упругого и диффузного рассеяния синхротронного излучения

Регистрация ДР рассеяния, а также картин дифракции в ЦС и ЦТС, осуществлялась с использованием дифрактометра Швейцарско-Норвежской линии SNBL синхротронного источника ESRF [80], а также дифрактометра, установленного на линии ID28. На обеих установках для регистрации рассеянного излучения использовался детектор PILATUS2M. Секционная структура данного детектора приводит к тому, что в регистрируемых картинах рассеяния возникают области обратного пространства, в которых отсутствует информация о интенсивности рассеянного излучения. Измерение ДР в ЦС было проведено с использованием детектора MAR345. Нагрев образца осуществлялся посредством обдува струей горячего газа (азота) с использованием нагревательной установки Cryostream, обеспечивающей точность поддержания температуры в 1 К.

На дифрактометре SNBL падающее излучение характеризовалось длиной волны $\lambda = 0.95 \text{ \AA}$. На дифрактометре линии ID28 падающее излучение имело длину волны 0.6968 \AA .

Обработка экспериментальных данных

В результате экспериментов были получены двумерные картины рассеяния. Предварительная обработка результатов производилась в программе CrysAlis. Индексация наблюдаемых отражений производилась в псевдокубических координатах, с a^* - параметр обратной псевдокубической ячейки. Восстановление распределения интенсивности, заключающееся в

расчете координат интенсивности рассеянного излучения в обратном пространстве, производилось с применением специализированного программного обеспечения, позволяющего получать трёхмерные объемные распределения интенсивности рассеяния, их двумерные сечения плоскостями и одномерные профили в произвольных направлениях. Подробное описание процесса восстановления интенсивности, а также деталей работы программы, дано в [81]. Построение картин доменных расщеплений брэгговских рефлексов в координатах ω - 2θ использовалась программа *pi-map* [81].

2.3 Объекты исследования

Объектами исследования служили монокристаллические образцы ЦС (PbZrO_3) и ЦТС ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$) с концентрацией титана 0.7%, 1.1%, 1.5%, 3.3% и 4%, обозначаемые в дальнейшем как ЦТС0.7, ЦТС1.1, ЦТС1.5, ЦТС3.3 и ЦТС4 соответственно.

Монокристалл ЦС был предоставлен группой под руководством Roleder К. Кристалл был получен методом выращивания из расплава [82].

Монокристаллы ЦТС были предоставлены группой под руководством Леонтьева И.Н. (Южный Федеральный Университет). Количественное распределение Ti и Zr определялось с использованием микрозондового рентгеновского анализатора [83]. Было установлено, что области с однородным химическим составом не превышают площади 0.25 мм^2 .

Подготовка образцов для проведения экспериментов по регистрации СИ включала: ориентацию (сопоставление кристаллографических направлений с гранями кристалла) с использованием лабораторного дифрактометра SuperNova, вырезание образцов необходимой формы, уменьшение их размера до необходимого с точки зрения минимизации поглощения образцом падающего излучения, травление (с целью снятия поверхностных напряжений) и монтирование на держатель. Получаемые образцы имели форму иголки с характерными размерами $0.05 \cdot 0.05 \cdot 0.1 \text{ мм}^3$.

Глава 3

Результаты исследования фазовых переходов в цирконате свинца и цирконате-титанате свинца

3.1 Цирконат свинца

3.1.1 Последовательность фазовых переходов в ЦС

Для характеристики последовательности ФП, реализуемых в ЦС, была проведена серия экспериментов по рассеянию СИ на монокристалле ЦС в широком диапазоне температуры в режимах охлаждения и нагрева. На рисунке 3.1 приведены срезы обратного пространства плоскостями $(hk0)$ и $(hk1.5)$ в параэлектрической, промежуточной и антисегнетоэлектрической фазах.

Как было отмечено ранее, ФП из параэлектрической в промежуточную фазу и далее в АСЭ фазу сопровождаются изменением объема элементарной ячейки, кратным объему ячейки в кубической фазе. Это приводит к появлению сверхструктурных рефлексов на дифракционных картинах. Здесь и далее индексация дифракционных пиков будет производиться в псевдокубических координатах. Как следствие, сверхструктурные рефлекссы, возникающие вследствие увеличения элементарной кубической ячейки, будут иметь нецелочисленные индексы. Так, дифракционные картины в АСЭ фазе характеризуются наличием сверхструктурных рефлекссов Σ -типа с координатами $Q_{\Sigma} = (\frac{1}{4}+h \frac{1}{4}+k \ 1)$, возникающих вследствие антипараллельных смещений ионов свинца, а также наличием сверхструктурных рефлекссов R-типа с координатами $Q_R = (\frac{1}{2}+h \ \frac{1}{2}+k \ \frac{1}{2}+1)$, возникающих вследствие антифазных вращений кислородных октаэдров.

В промежуточной фазе возникают сверхструктурные рефлекссы M-типа с координатами $Q_M = (\frac{1}{2}+h \ \frac{1}{2}+k \ 1)$. В окрестности Q_M точек на рисунке 3.1, б) можно заметить несколько рефлекссов. По-видимому, это сателлитные рефлекссы, существование которых было обнаружено в цирконате-титанате свинца в работе [28]. В связи с тем, что в ЦС промежуточная фаза наблюдается в очень узком интервале температур, описание данных сателлитных рефлекссов удобнее производить на основе результатов, полученных для ЦТС, где область стабильности данной фазы гораздо шире. Такое рассмотрение будет проведено в разделе 3.2.2.

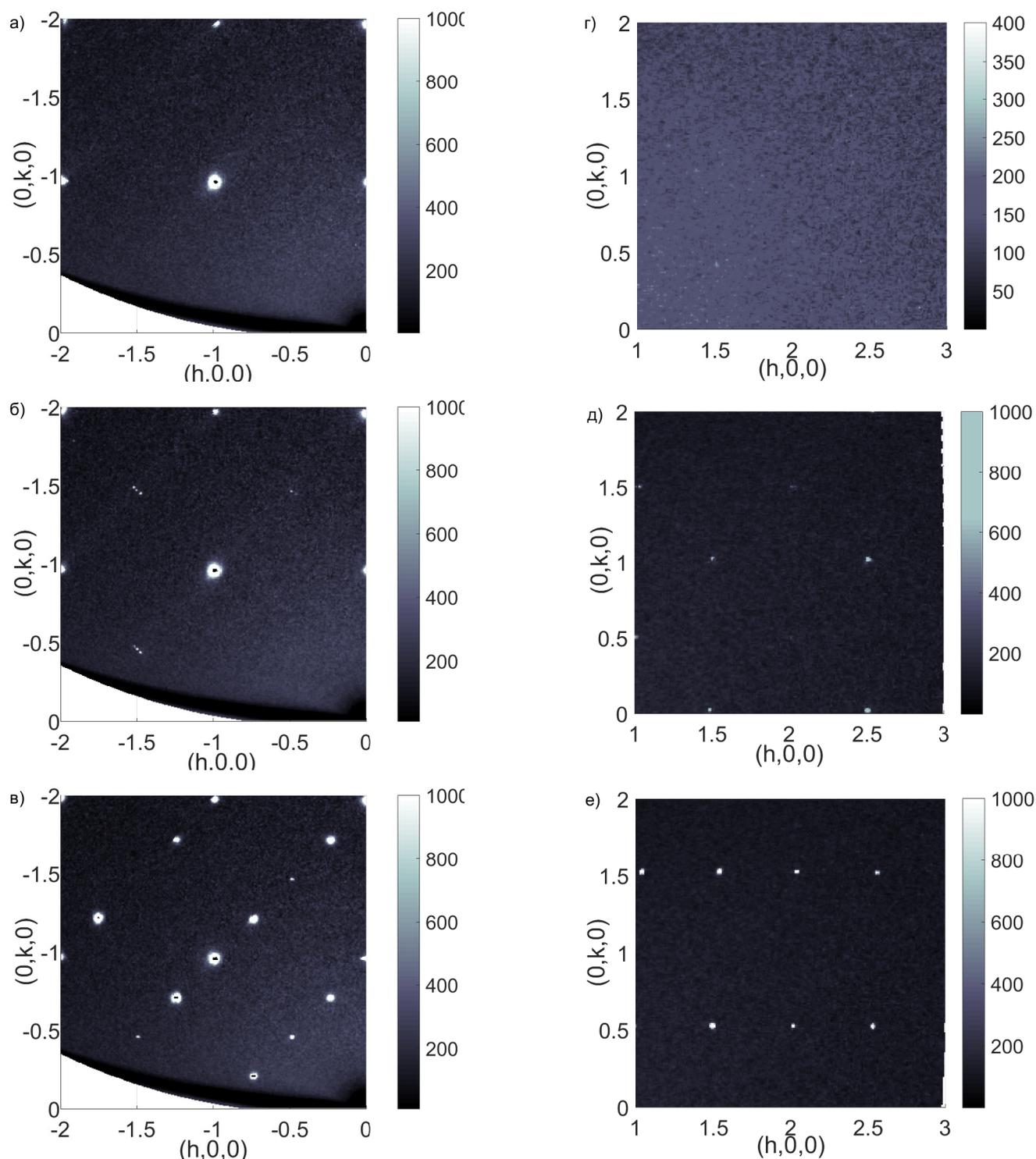


Рисунок 3.1. Срезы обратного пространства плоскостями $(hk0)$ и $(hk1.5)$, полученные в режиме охлаждения в ЦС при различных температурах: а) и г) 523 К (параэлектрическая фаза); б) и д) 463 К (промежуточная фаза); в) и е) 300 К (АСЭ фаза). Цветовая шкала отображает значения интенсивности в относительных единицах.

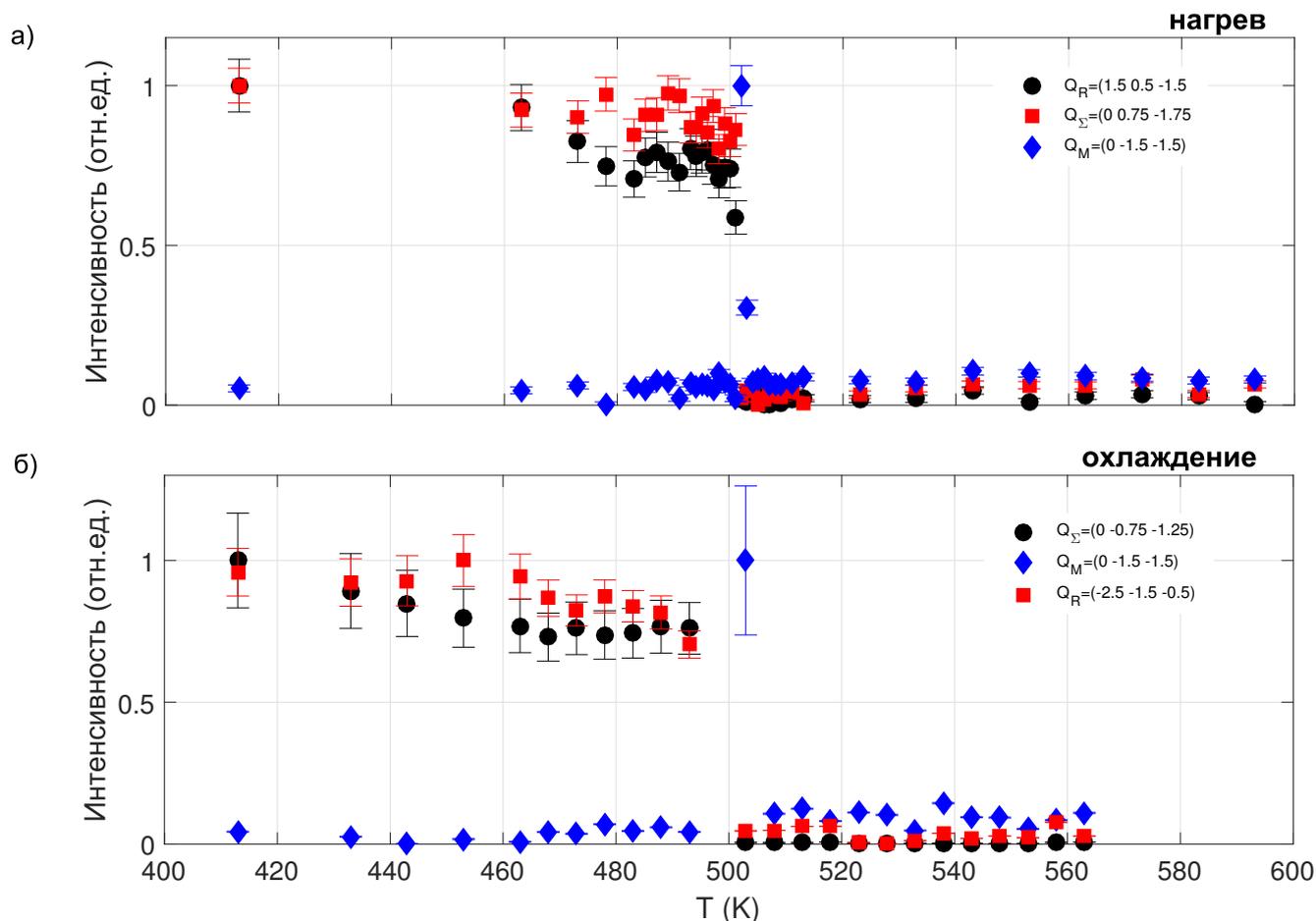


Рисунок 3.2. Температурные зависимости интегральной интенсивности сверхструктурных рефлексов в точках $Q_M = (0 \ -1.5 \ -1.5)$, $Q_\Sigma = (0 \ 0.75 \ -1.75)$, $Q_R = (-2.5 \ -1.5 \ -0.5)$, полученные в режиме а) нагрева и б) охлаждения.

На рисунке 3.2 представлена температурная зависимость интенсивностей сверхструктурных рефлексов Σ -, R- и M-типов для случаев нагрева и охлаждения, рассчитанных как интегральная интенсивность рассеянного излучения в небольшом объеме в окрестности данных сверхструктур рефлексов. Резкий рост интенсивностей при ФП указывает на то, что два фазовых перехода, наблюдаемые в ЦС, являются переходами первого рода. Определено, что ФП из АСЭ в промежуточную фазу в режиме нагрева происходит при температуре 502 К, область существования промежуточной фазы в режиме нагрева составляет 2 градуса. В режиме охлаждения температурный шаг в окрестности ФП в АСЭ фазу составлял 5 градусов, в связи с чем на основании имеющихся данных оказывается невозможным ответить на вопрос о величине температурного гистерезиса, ожидаемого для случая ФП первого рода.

3.1.2 Диффузное рассеяние синхротронного излучения в параэлектрической фазе

Отличительной особенностью дифракционных картин в параэлектрической фазе является наличие сильного анизотропного ДР. На рисунке 3.3 приведены срезы обратного пространства плоскостями $(hk0)$ и $(hk0.5)$, полученные при температуре 533 К.

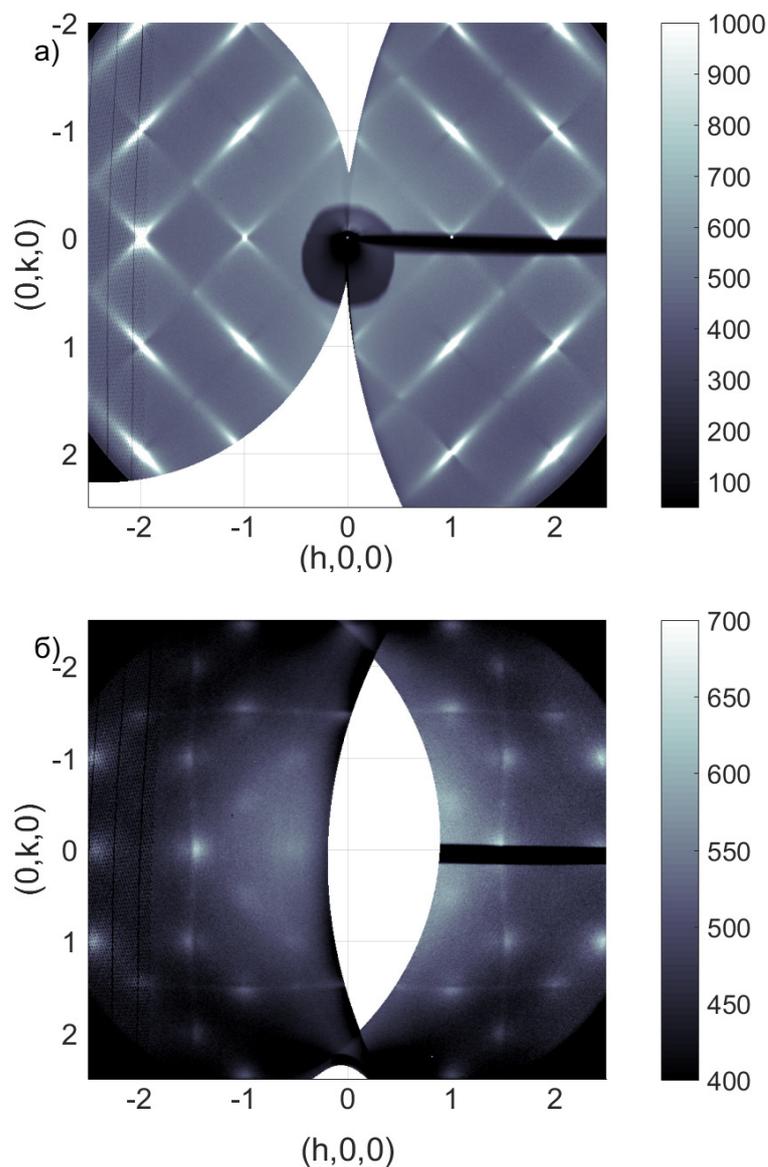


Рисунок 3.3. Сечения обратного пространства плоскостями а) $(hk0)$ и б) $(hk0.5)$ в параэлектрической фазе при температуре 533 К. Цветовая шкала отображает значения интенсивности в относительных единицах.

В окрестности центра ЗБ ДР имеет форму стержней в направлении $\langle 110 \rangle$ (см. рисунок 3.3, а)). Детальный вид ДР зависит от индексов Миллера. На рисунке 3.4 приведено трехмерное распределение ДР в координатах обратного пространства в окрестности двух узлов, ДР представлено с помощью поверхности равной интенсивности. В окрестности уз-

ла $\bar{2}00$ наблюдаются восемь лучей в направлениях $[101], [10\bar{1}], [110]$ и $[1\bar{1}0]$. Лучи $[011]$ и $[0\bar{1}\bar{1}]$, т.е. лучи, лежащие в плоскости, перпендикулярной вектору рассеяния Q (out-of-plane геометрия), отсутствуют. В окрестности узла $\bar{2}10$ ДР наблюдается в виде шести лучей в направлениях $[101], [10\bar{1}], [110]$. При этом отсутствуют (или очень слабы) компоненты ДР в out-of-plane направлениях $[011]$ и $[0\bar{1}\bar{1}]$, а также компонента в $[1\bar{1}0]$ направлении, которое практически параллельно Q . В узлах более низкой симметрии распределение интенсивности имеет более сложный вид.

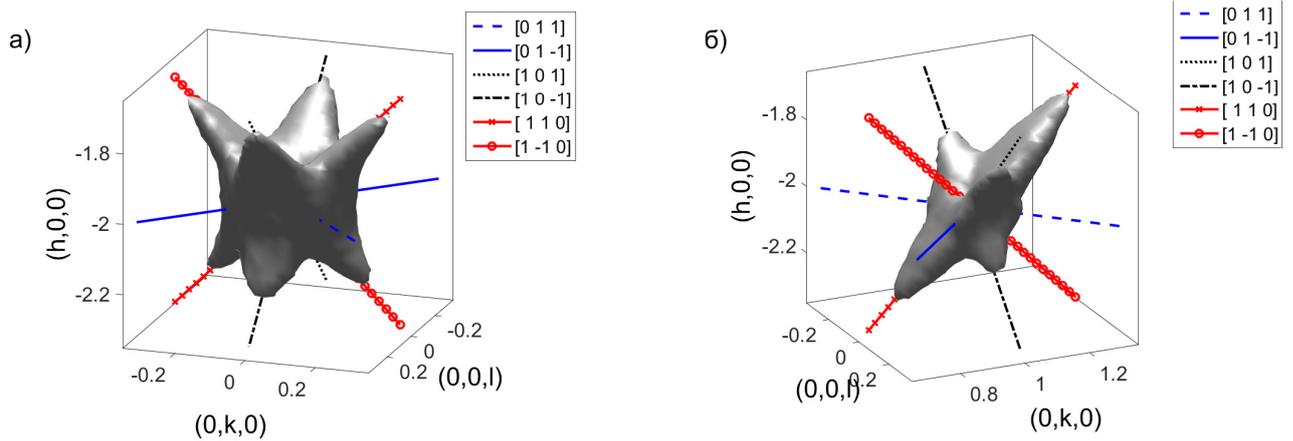


Рисунок 3.4. Трехмерное распределение интенсивности ДР (изоинтенсивные поверхности) в координатах обратного пространства в окрестности узлов а) $\bar{2}00$ и б) $\bar{2}10$ для температуры 533 К. Линиями обозначены направления типа $\langle 110 \rangle$.

Если предположить, что наблюдаемая картина связана с распространяющимися или замороженными смещениями, то на основании выражения 2.3 можно сделать вывод, что указанное ДР обусловлено волной, характеризуемой направлением волнового вектора типа $[110]$ и поперечной in-plane поляризацией $[1\bar{1}0]$.

На рисунке 3.5 приведен профиль интенсивности ДР вдоль направления $[110]$ в окрестности узла $1\bar{1}0$ для нескольких температур в параэлектрической фазе. ДР имеет максимум при $q = 0$. Интенсивность ДР зависит от температуры и растет при приближении к температуре ФП.

Температурная эволюция картины рассеяния описывалась формулой:

$$I(q, T) = I_{Bragg} + \frac{aT}{q^2 + \kappa_0(T - T_c)} + I_{bck}, \quad (3.1)$$

где I_{Bragg} — брэгговская компонента, а второй член описывает критическое рассеяние в рамках приближения среднего поля, где a — температурно-независимый параметр, T — температура, T_c — критическая температура, q — приведенный волновой вектор, I_{bck} — интенсивность фона, описываемая как $I_{bck} = c_1q + c_2$. Величина $\kappa_0(T - T_c)$ — квадрат обратной корреляционной длины флуктуаций параметра порядка. Разрешение нашего эксперимента было недостаточно высоким, чтобы адекватно описать брэгговскую компоненту, поэтому при ал-

проксимации экспериментальных результатов мы исключали из рассмотрения центральную часть.

Детально была проанализирована температурная эволюция интенсивности ДР в окрестностях узла 110. В этом случае в процесс подгонки включались области $-0.3 < q < -0.09$ и $0.09 < q < 0.3$, т.е. без учета центральной части и компонент ДР на границе ЗБ. Хорошая статистическая точность достигалась совместной обработкой данных, полученных при 4 температурах. В результате аппроксимации профилей ДР в окрестности узла $1\bar{1}0$ с использованием выражения 3.1 методом наименьших квадратов были получены следующие параметры: $a = (4.715 \pm 0.508) \cdot 10^{-5}$; $\kappa_0 = (3.077 \pm 0.178) \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-2} \text{ K}^{-1}$; $T_c = 484 \pm 6 \text{ K}$ при величинах квадрата невязки 0.0292 и коэффициента детерминации $R^2 = 0.9917$. Результаты аппроксимации обозначены на рисунке 3.5 сплошными черными линиями.

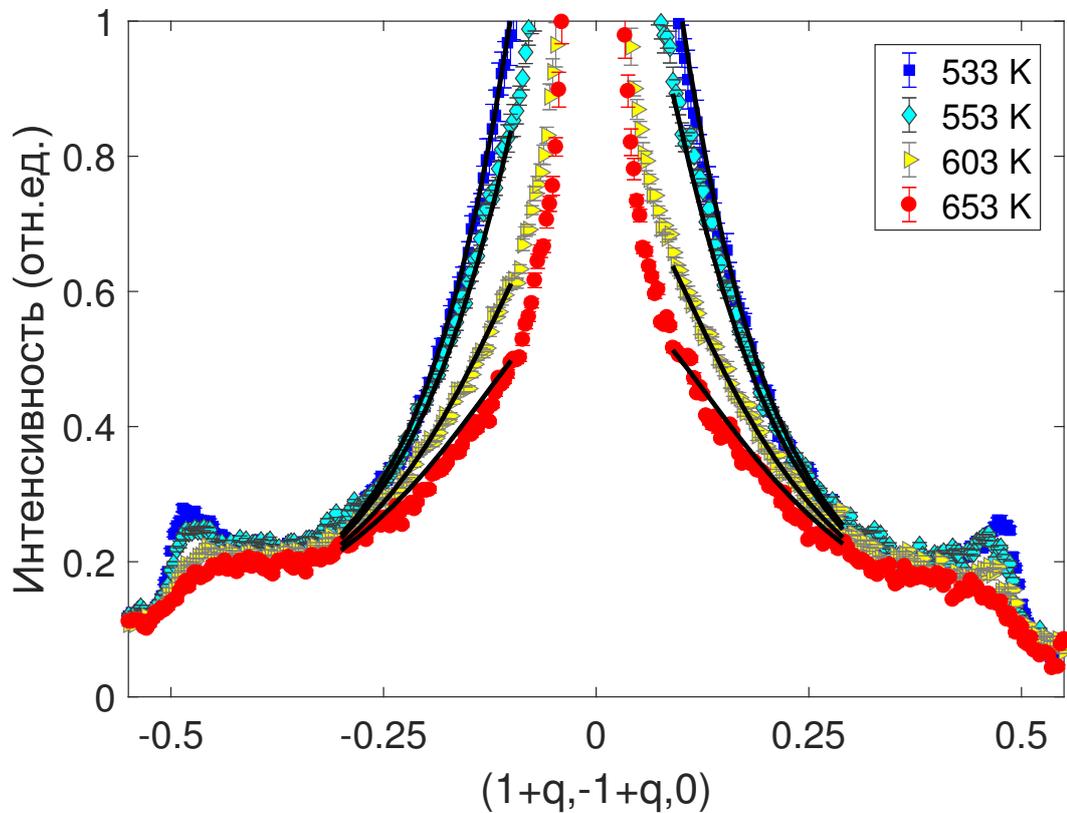


Рисунок 3.5. Распределение интенсивности ДР вдоль направления $[110]$ в окрестности узла $1\bar{1}0$ ($Q=(1+q \ -1+q \ 0)$). Экспериментальные точки — символы, линии — результат аппроксимации выражением 3.1.

На рисунке 3.6, а) показана температурная эволюция ДР в окрестности узла $1\bar{1}0$. Символами обозначены экспериментальные точки, линиями показана интенсивность ДР, рассчитанная в рамках теории среднего поля. Интенсивность ДР, экстраполированная в точку $q = 0$ (центр ЗБ) критически возрастает при подходе к температуре ФП в промежуточную фазу.

На рисунке 3.6, б) приведено сравнение температурных зависимостей обратной пиковой ($q = 0$) интенсивности ДР и обратной диэлектрической проницаемости, взятой из работы [70]. Видно, что критическая температура T_c , определяемая из температурной эволюции ДР, близ-

ка к критической температуре, описывающей температурную зависимость диэлектрической проницаемости вблизи ФП: $T_c = 484.4$ К, $T_{ce} = 472.1$ К. Сходство температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и интенсивности ДР позволяет связать наблюдаемое в центре ЗБ ДР с критическими флуктуациями поляризации.

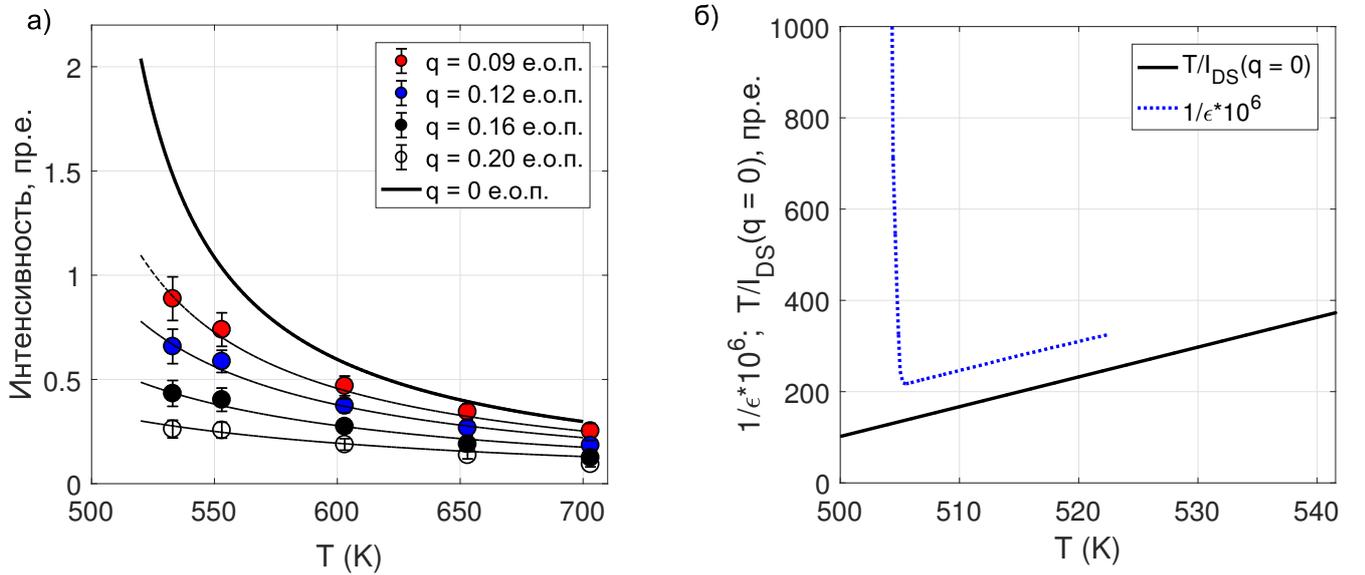


Рисунок 3.6. а) Температурная эволюция интенсивности ДР в направлении $[110]$ для различных значений волнового вектора q ($Q = (1 + q -1 + q 0)$). Точками обозначены экспериментально полученное значение интенсивности ДР, штриховые линии — расчет с использованием выражения 3.1, сплошная линия — рассчитанная температурная зависимость пиковой интенсивности ДР ($q = 0$). б) Сравнение температурных зависимостей обратной пиковой (при $q = 0$) интенсивности ДР и обратной диэлектрической проницаемости, взятой из работы [70].

Помимо стержней в направлениях $\langle 110 \rangle$ в параэлектрической фазе ЦС наблюдаются полосы ДР, соединяющие Q_M и Q_R точки (называемые в дальнейшем MR полосами). На рисунке 3.3, б) приведено сечение обратного пространства плоскостью $(hk0.5)$. В окрестности Q_M точек наблюдаются пятна ДР, смещенные относительно границы ЗБ и имеющие асимметричную форму. Данные пятна соединены между собой стержнями ДР, которые также проходят и через Q_R точки. На рисунке 3.3, б) наблюдаются полосы ДР, в направлениях $[q \pm 1.5 0.5]$ и $[\pm 1.5 q 0.5]$ и отсутствуют полосы в направлениях $[q \pm 0.5 0.5]$ и $[\pm 0.5 q 0.5]$. Таким образом, распределение MR полос ДР соответствует правилам погасания при рассеянии на системе кислородных октаэдров [21]. Наблюдаемая картина соответствует ситуации отсутствия дальнего порядка в разворотах кислородных октаэдрах, с наличием как параллельных, так и антипараллельных корреляций.

Профиль интенсивности ДР в направлении $[110]$ (см. рисунок 3.5) отражает несимметричное распределение интенсивности ДР в окрестности M-точки: при $q \approx \pm 0.47$ наблюдается слабый пик ДР, интенсивность которого растет при приближении к температуре ФП. Стоит

отметить, что в точке обратного пространства, соответствующей М-точке ЗБ ($q = 0.5$) интенсивность ДР резко падает и слабо зависит от температуры. Можно предположить, что ДР вблизи Q_M связано с возникновением сверхструктурных рефлексов Q_M -типа в промежуточной сегнетоэлектрической фазе. С учетом того, что добавление сегнетоактивного титана в ЦС приводит к стабилизации промежуточной фазы, разумным видится провести более подробное рассмотрение особенностей ДР на границе ЗБ на основе результатов, полученных для цирконата-титаната свинца.

3.1.3 Критическая динамика кристаллической решетки в центре зоны Бриллюэна в ЦС

Спектры неупругого рассеяния в ЦС в центре зоны Бриллюэна

Для характеристики критической динамики были выполнены эксперименты по неупругому рассеянию синхротронного излучения (НРСИ) в ЦС. Измерения были проведены в широком интервале температур в параэлектрической фазе в режиме охлаждения (780 - 550 К), и при температуре 470 К, соответствующей АСЭ фазе.

Были исследованы низколежащие акустические и оптические фононы в высокосимметричных направлениях. Исходя из выражения для неупругого структурного фактора 2.3 был выбран набор узлов обратной решетки, в окрестностях которых проводились измерения спектров НРСИ. Например, для исследования фононов, распространяющихся вдоль $\langle 110 \rangle$ направления и имеющих поперечную поляризацию в плоскости распространения фонона (так называемые in-plane фононы), регистрация спектров НРСИ производилась в точках обратного пространства $Q = (3-q \ 2+q \ 0)$ и $Q = (4 \ q \ q)$. В таблице 3.1.3 приведено перечисление всех кристаллографических направлений, в которых были измерены спектры НРСИ, а также указаны поляризации фононов, обеспечивающих доминирующий вклад в спектры в данных точках обратного пространства.

Было проведено сравнение формы спектров, полученных в различных кристаллографических направлениях для фононов с различной поляризацией, и было показано, что наименьшей энергией обладают ТА фононы, распространяющиеся в направлении $[110]$ и поляризованные в направлении $[1-10]$ (in-plane поляризация).

На рисунке 3.7 приведены спектры НРСИ, соответствующие рассеянию на поперечном in-plane (а), поперечном out-of-plane (б) и продольно поляризованном фононах (в), распространяющихся в направлении $\langle 110 \rangle$, а также рассеянию на поперечно поляризованном фононе, распространяющемся в направлении $\langle 010 \rangle$ (г). Все сравниваемые спектры получены при температуре 700К.

Каждый из приведенных спектров состоит из нескольких пиков при ненулевых энергиях, соответствующих рассеянию на фононах. Фононные резонансы при положительной переданной энергии соответствуют случаю возбуждения фонона (Стоксова компонента), а при отрицательной переданной энергии - уничтожению фонона (анти-Стоксова компонента).

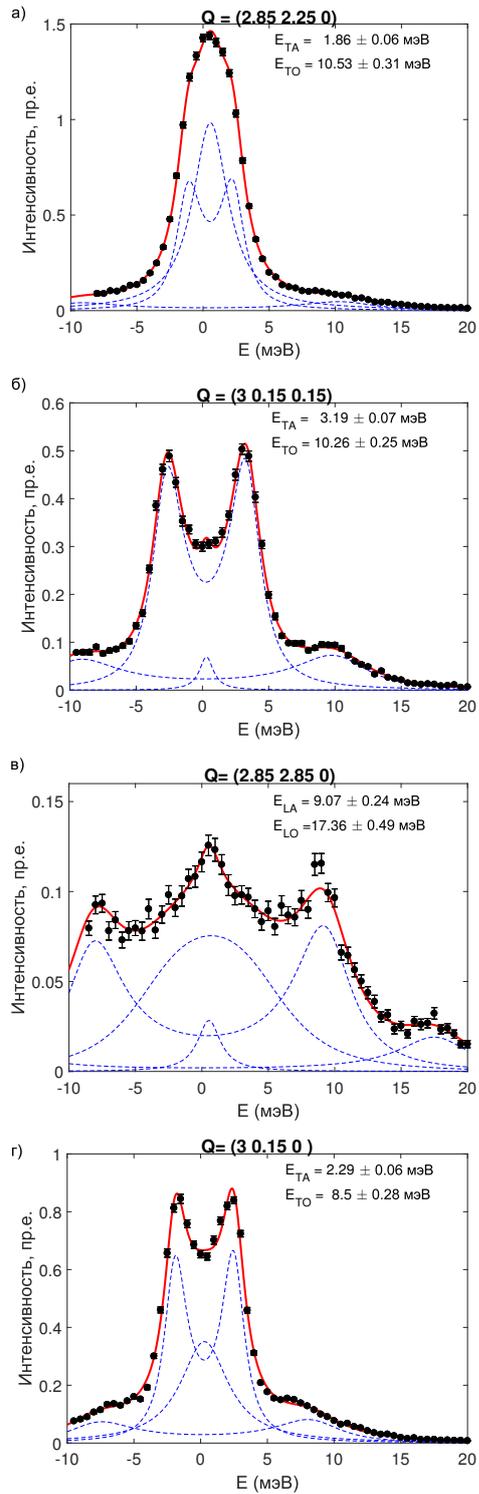


Рисунок 3.7. Спектры НРСИ в различных точках обратного пространства, фонновые резонансы в которых соответствуют фононам а) распространяющимся в направлении $[-110]$ и имеющим поперечную in-plane поляризацию, $Q = (2.85 \ 2.15 \ 0)$; б) распространяющимся в направлении $[011]$ и имеющим поперечную out-of-plane поляризацию, $Q = (3 \ 0.15 \ 0.15)$; в) распространяющимся в направлении $[-1-10]$ и имеющим продольную поляризацию, $Q = (2.85 \ 2.85 \ 0)$. г) распространяющимся в направлении $[010]$ и имеющим поперечную поляризацию, $Q = (3 \ 0.15 \ 0)$. Все спектры получены в параэлектрической фазе при температуре 700К. Черными точками указаны экспериментальные данные, синие штриховые линии соответствуют вкладом отдельных спектральных компонент, красная линия - результирующая кривая аппроксимации.

направление	Q	поляризация
Σ $\bar{1}10$	$(3-q \ 2+q \ 0)$ $(4-q \ q \ 0)$	поперечная in-plane
Σ 011	$(4 \ q \ q)$	поперечная out-of-plane
Σ $\bar{1}10$	$(3-q \ 3+q \ 0)$	продольная
Γ $0.5 \ 0.5 \ 1$	$(3.5 \ 0.5 \ q)$	поперечная
Δ $0\bar{1}0$	$(3 \ q \ 0)$ $(4 \ q \ 0)$	поперечная in-plane
λ $\bar{1}11$	$(3-q \ 2+q \ q)$	поперечная

Таблица 3.1. Кристаллографические направления (греческими буквами приведены обозначения данных направлений в соответствии с [84]) и точки обратного пространства (Q), в окрестности которых производилась регистрация НРСИ в ЦС, с указанием поляризации фононов, имеющих доминирующий вклад в спектры в данных точках обратного пространства

Низкоэнергетический фонон мы будем ассоциировать с рассеянием на акустическом фононе, высокоэнергетический - с рассеянием на оптическом фононе. В некоторых спектрах наблюдается ярко выраженная компонента при нулевой переданной энергии (центральный пик). Возможные причины возникновения центрального пика в спектрах неупругого рассеяния сегнетоэлектрических материалов обсуждалась в разделе 1.1.2.

Наблюдаемые спектры аппроксимировались суммой спектральных компонент, соответствующих фононным резонансам, описываемым выражением для гармонического осциллятора (см. выражение 2.5), свернутым с функцией разрешения спектрометра, центрального пика, описываемого функцией Лоренца, также свернутой с функцией разрешения спектрометра, и также фона, который полагался постоянным в пределах анализируемых областей.

Для каждого спектра аппроксимация выполнялась независимым образом. Примеры аппроксимации спектров НРСИ показаны на рисунке 3.7. Пунктирными линиями обозначены различные компоненты аппроксимирующей функции, сплошной красной линией обозначена суммарная интенсивность спектра неупругого рассеяния.

Обнаружено, что при $q = 0.15$ энергии ТО in-plane и out-of-plane фононов, распространяющихся в направлениях $\langle 110 \rangle$, довольно близки при температуре 700К: $E_{\text{ТО in-plane}} = 10.53 \pm 0.31$ мэВ, $E_{\text{ТО out-of-plane}} = 10.26 \pm 0.25$ мэВ. В то же время энергии ТА фононов заметно отличаются: $E_{\text{ТА in-plane}} = 1.86 \pm 0.06$ мэВ, $E_{\text{ТА out-of-plane}} = 3.19 \pm 0.07$ мэВ.

Продольные акустические и оптические фононы имеют гораздо более высокую энергию по сравнению с поперечными фононами: $E_{\text{ЛА}} = 9.07 \pm 0.24$ мэВ и $E_{\text{ЛО}} = 17.36 \pm 0.49$ мэВ. Стоит также обратить внимание на разницу центральных пиков в спектрах а) и б) рисунка 3.7: в случае рассеяния на in-plane фононах в спектрах наблюдается сильный центральный пик, при этом при рассеянии на out-of-plane фононах центральный пик практически отсутствует.

Сравнение энергий поперечных in-plane фононов, распространяющихся в направлениях Σ и Δ показывает, что энергия ТА фонона в Δ направлении значительно выше энергии фонона в Σ направлении ($E_{TA\Delta} = 2.29 \pm 0.06$ мэВ), в то время как энергия ТО фонона в Δ направлении немного ниже, чем в Σ направлении: $E_{T\Delta} = 8.5 \pm 0.28$ мэВ.

На рисунке 3.8 приведены спектры, полученные в направлениях $\langle 111 \rangle$ и $\langle 010 \rangle$ при температуре 550К для точек обратного пространства с близкой величиной $|q|$. Для сравнения приведен спектр рассеяния на поперечных in-plane фононах, полученный в Σ направлении при той же температуре. Сравнение энергий акустических фононов показывает, что наименьшей энергией опять обладает ТА in-plane фонон в направлении $[110]$: $E_{TA \langle 111 \rangle} = 2.08 \pm 0.12$ мэВ; $E_{TA \langle 010 \rangle} = 2.19 \pm 0.05$ мэВ; $E_{TA \text{ in-plane } \langle 110 \rangle} = 1.07 \pm 0.08$ мэВ.

На рисунке 3.9 приведено сравнение дисперсионных зависимостей ТА фононов, распространяющихся в Σ , Δ и λ направлениях при температуре 550К. Для Σ направления приведены дисперсионные зависимости для ТА in-plane и ТА out-of-plane фононов. Как видно, наименьшую энергию при данной температуре имеют ТА in-plane поляризованные фононы. Линией обозначены рассчитанные как $C|q|$ начальные участки дисперсионных кривых ТА фононов в направлении $\langle 110 \rangle$ с использованием значений скоростей звука C , полученных из результатов Бриллюэновского рассеяния [85]. Энергии ТА фононов лежат гораздо ниже рассчитанных значений.

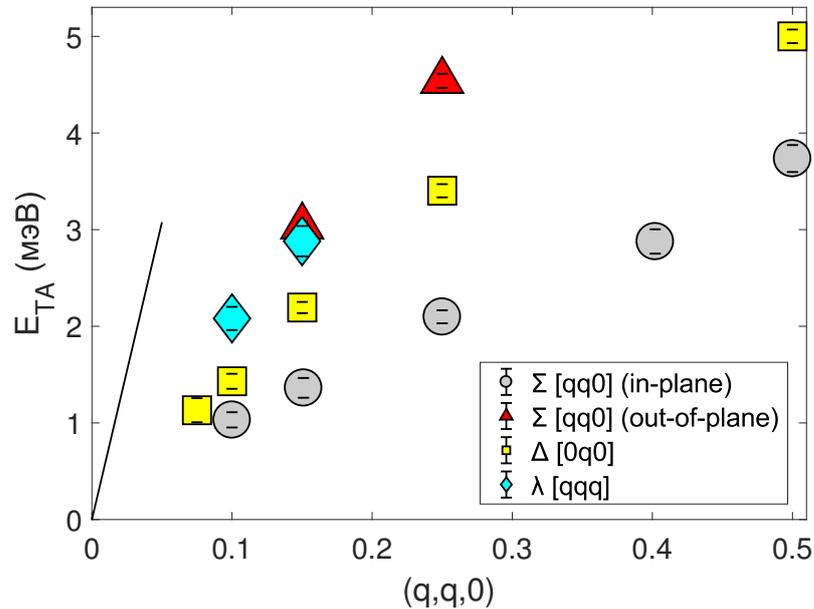


Рисунок 3.9. Фононные дисперсионные зависимости для поперечных фононов, распространяющихся в Σ , Δ и λ направлениях при температуре 550К. Для Σ направления приведены дисперсионные зависимости для ТА in-plane (серые круги) и ТА out-of-plane фононов (красные треугольники). Прямая - скорость звука в Σ направлении, рассчитанная на основе результатов Бриллюэновского рассеяния, приведенных в [85]

На рисунке 3.10 приведены дисперсионные кривые для поперечных акустических и оптических фононов, распространяющихся во всех исследованных направлениях, полученные

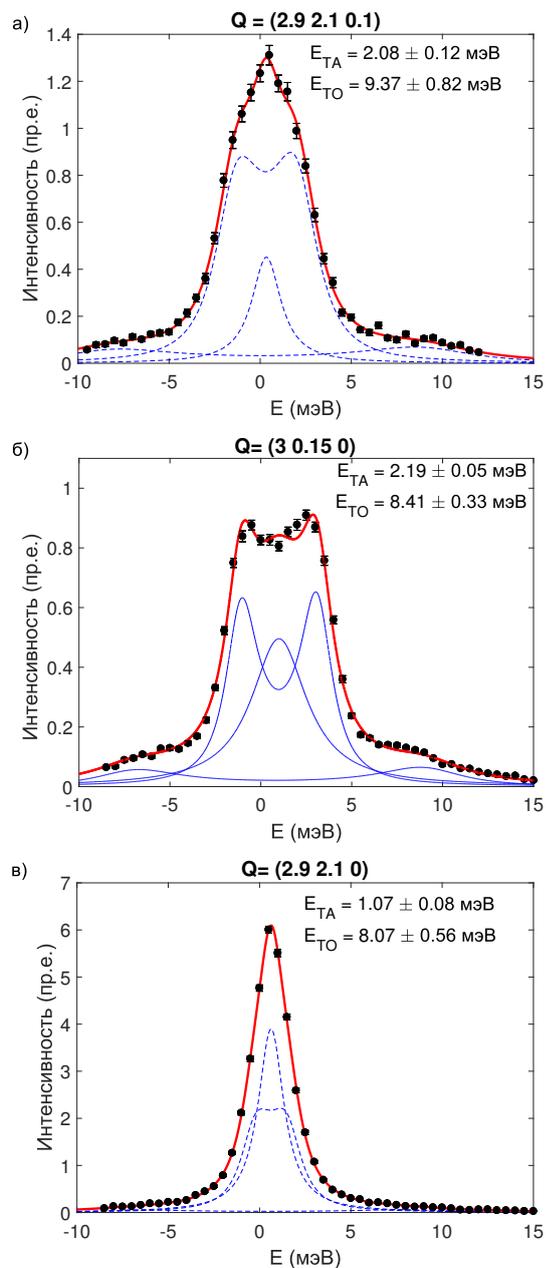


Рисунок 3.8. Спектры НРСИ в различных точках обратного пространства, соответствующие рассеянию на фонах, распространяющихся в различных направлениях: а) в направлении $[\bar{1}11]$, $Q = (2.9 \ 0.1 \ 0.1)$, $|q| = 0.17^*$; б) в направлении $[010]$, $Q = (3 \ 0.15 \ 0)$, $|q| = 0.15^*$; в) в направлении $[1\bar{1}0]$, фононы имеют поперечную in-plane поляризацию, $Q = (2.9 \ 2.1 \ 0)$, $|q| = 0.14^*$. Все спектры получены при температуре 550К. Черными точками указаны экспериментальные данные, синие штриховые линии соответствуют вкладам отдельных спектральных компонент, красная линия - результирующая кривая аппроксимации.

в результате обработки спектров НРСИ (рассмотрение спектров НРСИ на границе зоны Бриллюэна будет проведено позднее), соответствующих температуре 550К. Круглые символы обозначают энергию акустических фононов, квадраты - оптических. Энергия ТА in-plane фонона в направлении $\langle 110 \rangle$ является наименьшей по сравнению с энергиями ТА фононов в другом направлении. Линиями обозначены рассчитанные как $C|q|$ начальные участки дисперсионных кривых ТА фононов с использованием значений скорости звука C , полученной из результатов Бриллюэновского рассеяния [85].

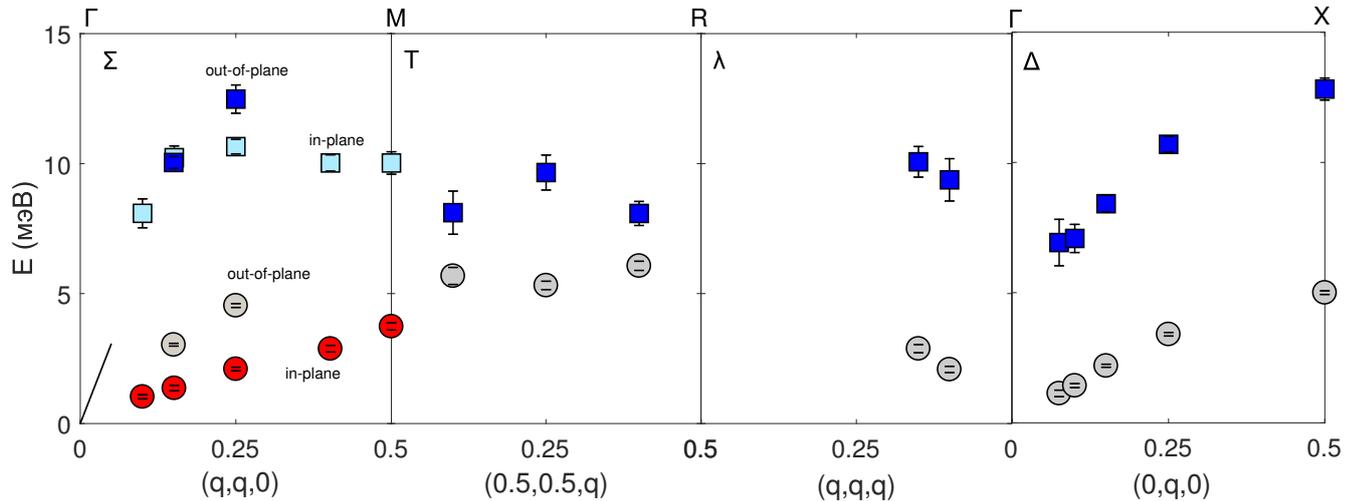


Рисунок 3.10. Дисперсионные фононные кривые для поперечных акустического (круглые символы) и оптического (квадратные символы) фононов для направлений Σ , T , λ и Δ в ЦС при температуре 550К. Линией обозначено рассчитанное значение наклона дисперсионной кривой в окрестности центра ЗБ на основе скорости звука при 550К, полученной из результатов Бриллюэновского рассеяния [85].

В результате были проанализированы низкоэнергетичные возбуждения в различных кристаллографических направлениях в окрестности центра ЗБ. Показано, что спектры, соответствующие рассеянию на поперечных in-plane поляризованных фононах с вектором распространения вдоль $\langle 110 \rangle$ характеризуются двумя особенностями: наименьшей энергией акустического фонона (по сравнению с фононами с иной поляризацией и распространяющихся в них направлениях, а также в сравнении со скоростью звука, полученной из результатов Бриллюэновского рассеяния) и центральным пиком высокой интенсивности. Данное предположение хорошо согласуется с наблюдениями, сделанными на основе анализа анизотропии ДР: в разделе 3.1.2 было сделано предположение, что возникновение сильно анизотропного ДР в параэлектрической фазе может быть обусловлено волной смещений, распространяющейся в направлении волнового вектора типа $[110]$ и поперечной "in-plane" поляризацией $([1-10])$.

Анизотропия ТА in-plane фонона

Благодаря мультианализаторной системе спектрометра обратного рассеяния была получена информация о виде спектров в окрестности $\langle 110 \rangle$ направления. На рисунке 3.11 представлены два спектра, зарегистрированные соседними анализаторами. Спектр а) соответствует точке обратного пространства, лежащей на линии $[-110]$, спектр б) соответствует точке, немного сдвинутой относительно данного направления. Спектр б) выбран таким образом, чтобы длина волнового вектора $|q|$ совпадала с длиной волнового вектора для спектра а). ТА фонон в направлении $[-110]$ имеет энергию $E_{\text{ТА in-plane } \langle 110 \rangle} = 2.15 \pm 0.12$ мэВ. В соседней точке, не лежащей на линии $[-110]$, энергия ТА фонона примерно на 1 мэВ выше и составляет $E_{\text{ТА in-plane}} = 3.05 \pm 0.17$ мэВ. Наряду с резким изменением энергии ТА фонона, при отклонении от высокосимметричного направления интенсивность центрального пика резко падает. Энергия ТО фонона не испытывает сильного изменения при отклонении от высокосимметричного направления $[-110]$.

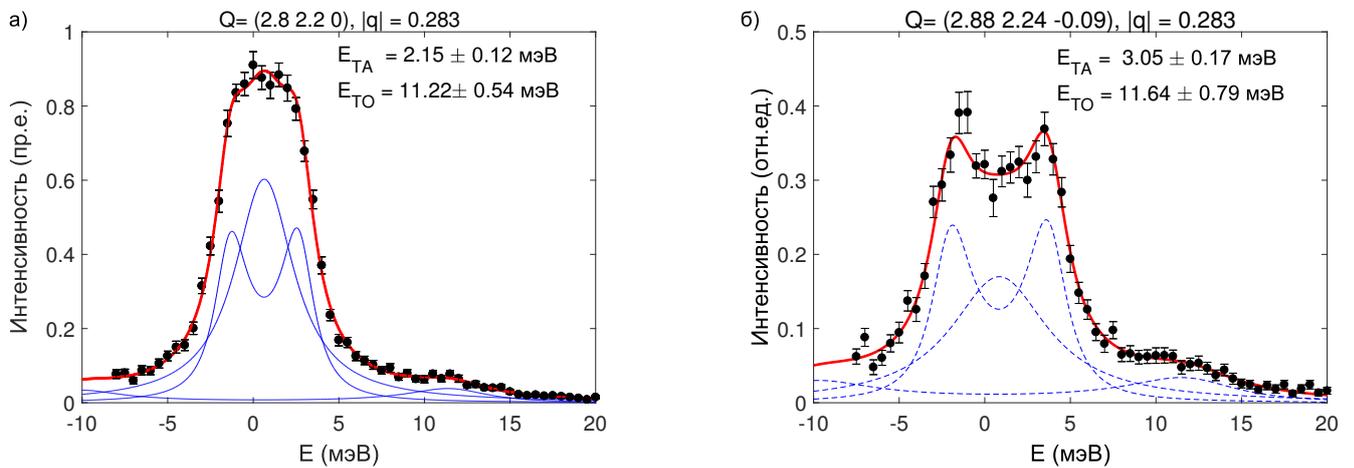


Рисунок 3.11. Спектры НРСИ в различных точках обратного пространства: (а) вдоль $[-110]$ направления, $Q = (2.8 \ 2.2 \ 0)$; (б) чуть поодаль от $[-110]$ направления, $Q = (2.88 \ 2.24 \ -0.09)$. Спектры получены при температуре 780К.

На рисунке 3.12 приведена фоновая дисперсионная поверхность для ТА in-plane фонона при температуре 780К. Энергии ТА фононов получены в результате аппроксимации спектров НРСИ в точках обратного пространства в окрестности узла 320. Точками обозначены экспериментальные данные, поверхность проведена через экспериментальные точки для наглядности и получена через аппроксимацию экспериментальных точек полиномом пятой степени.

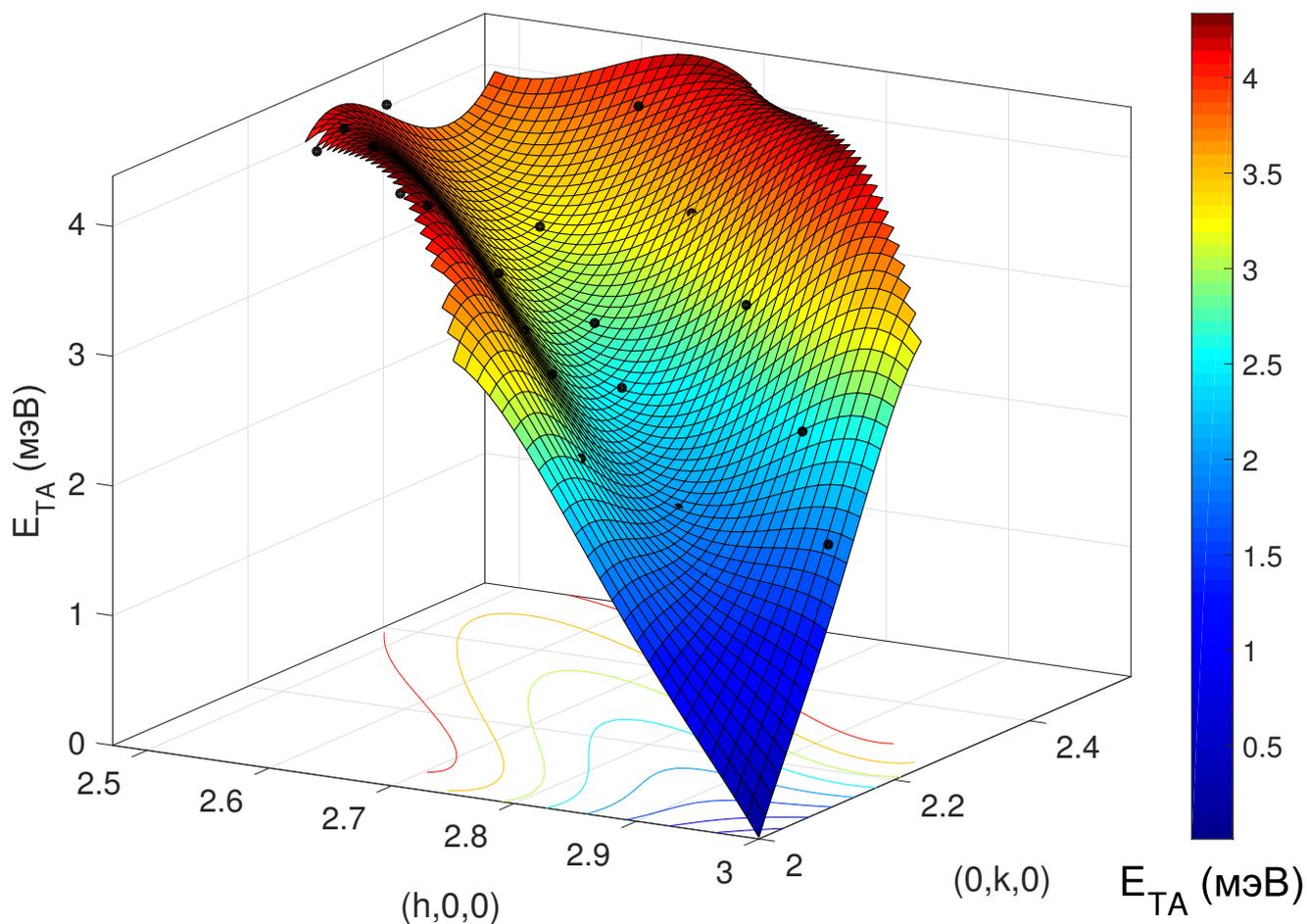


Рисунок 3.12. Дисперсионная поверхность для TA in-plane фонона в направлении $[-110]$, полученная в ЦС при температуре 780 К. Точками обозначены экспериментальные результаты, для наглядности через экспериментальные точки проведена поверхность.

Согласно полученной дисперсионной поверхности энергия TA in-plane фонона сильно анизотропна: при небольшом отклонении от высокосимметричного Σ направления энергия фонона резко возрастает. Как следствие, вдоль $\langle 110 \rangle$ направления наблюдается долина в дисперсионной поверхности. Анизотропия энергии TA in-plane фонона совпадает с анизотропией в распределении интенсивности ДР, наблюдаемой в параэлектрической фазе.

Рисунок 3.12 также иллюстрирует разницу энергий TA фононов, распространяющихся в Σ и Δ направлениях: энергия TA фононов в Δ направлении примерно на 2 мэВ выше энергии фононов в Σ направлении. Таким образом, на основании результатов НРСИ показано, что наименьшей энергией обладают TA in-plane фононы, распространяющиеся в $\langle 110 \rangle$ направлениях. В дальнейшем основное внимание при анализе особенностей критической динамики кристаллической решетки будет уделено детальному рассмотрению спектров НРСИ в направлении $\langle 110 \rangle$.

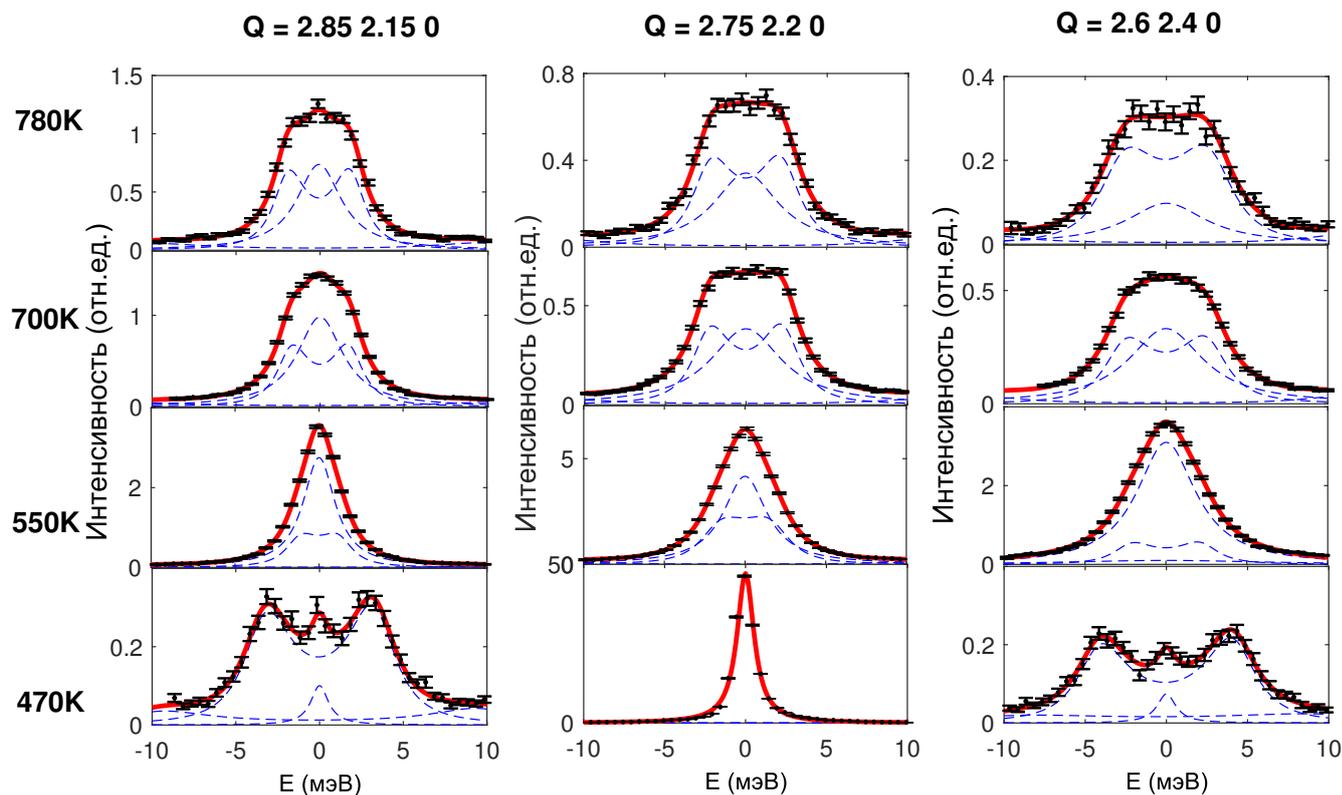


Рисунок 3.13. Спектры неупругого рассеяния в различных точках обратного пространства лежащих на линии $[1 -1 0]$ в окрестности узла $Q = (3 2 0)$ при различных температурах в параэлектрической (780K, 700K, 550K) и АСЭ (470K) фазах.

Температурная зависимость ТА и ТО in-plane фононов в направлении $\langle 110 \rangle$

На рисунке 3.13 приведены примеры спектров НРСИ, полученные в точках $Q = (3-q 2+q 0)$ при различных температурах. Спектры демонстрируют заметную температурную эволюцию при охлаждении из параэлектрической фазы. В области существования параэлектрической фазы при охлаждении наблюдается смещение ТА фононных резонансов в область низких энергий, а также возрастание интенсивности центрального пика. В АСЭ фазе (470K) энергия ТА фононных резонансов возрастает, а интенсивность центрального пика резко уменьшается. В точке $Q = (2.75 2.25 0)$ в АСЭ фазе центральный пик в спектрах НРСИ связан с упругим рассеянием на сверхструктурном рефлексе Σ типа.

На рисунке 3.14 приведены дисперсионные кривые для ТА и ТО in-plane фононов для различных температур в параэлектрической и АСЭ фазах. Обнаружено, что ТА фононная ветвь испытывает равномерное смягчение (понижение энергии) во всех q в направлении $\langle 110 \rangle$ при приближении к температуре ФП из параэлектрической в АСЭ фазу. При переходе в АСЭ энергия ТА фонона резко возрастает. На рисунке 3.15 приведена температурная зависимость ТА in-plane фонона в нескольких точках вдоль $\langle 110 \rangle$ направления, иллюстрирующая одинаковый характер смягчения ТА фонона во всех q .

Дисперсия ТО in-plane фонона при малых q практически не зависит от температуры. На рисунке 3.14, б) приведены энергии ТО фонона как в параэлектрической, так и в АСЭ фазе,

которые с точностью до погрешности совпадают.

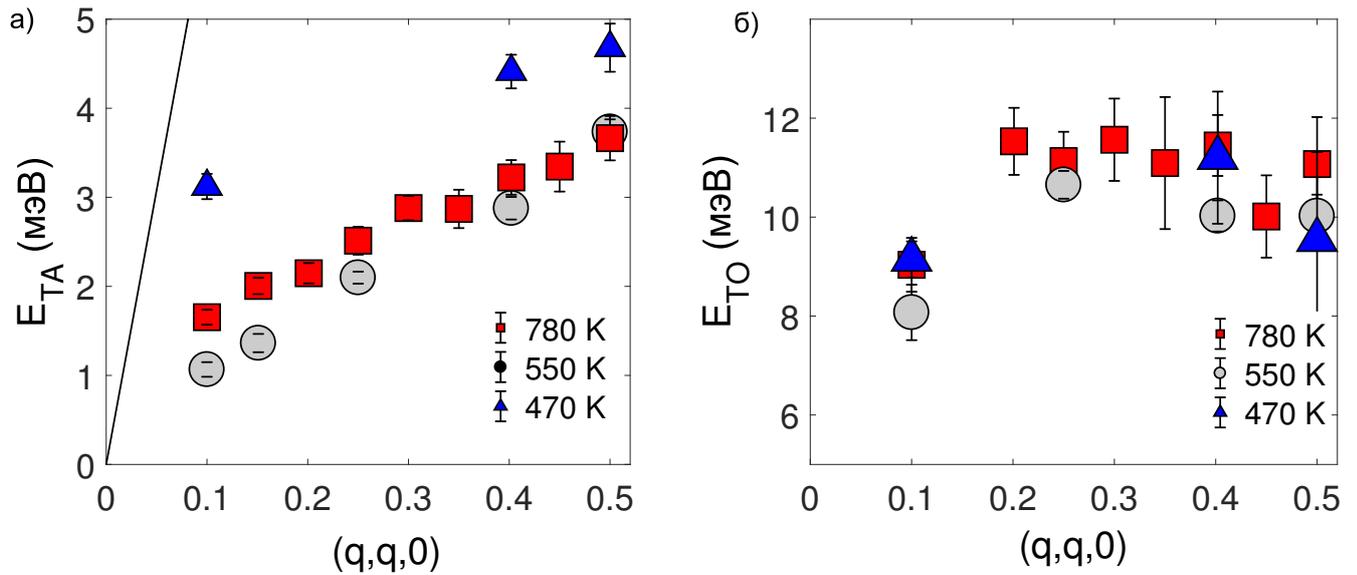


Рисунок 3.14. Дисперсионные фононные кривые для (а) ТА и (б) ТО in-plane фононов, распространяющихся в направлении $\langle 110 \rangle$, для различных температур в параэлектрической и АСЭ (470К) фазах. Символами обозначены экспериментальные значения, линия - рассчитанный наклон дисперсионной кривой ТА фононов в окрестности центра ЗБ с использованием величины скорости звука при 550К, полученной из результатов Бриллюэновского рассеяния [85].

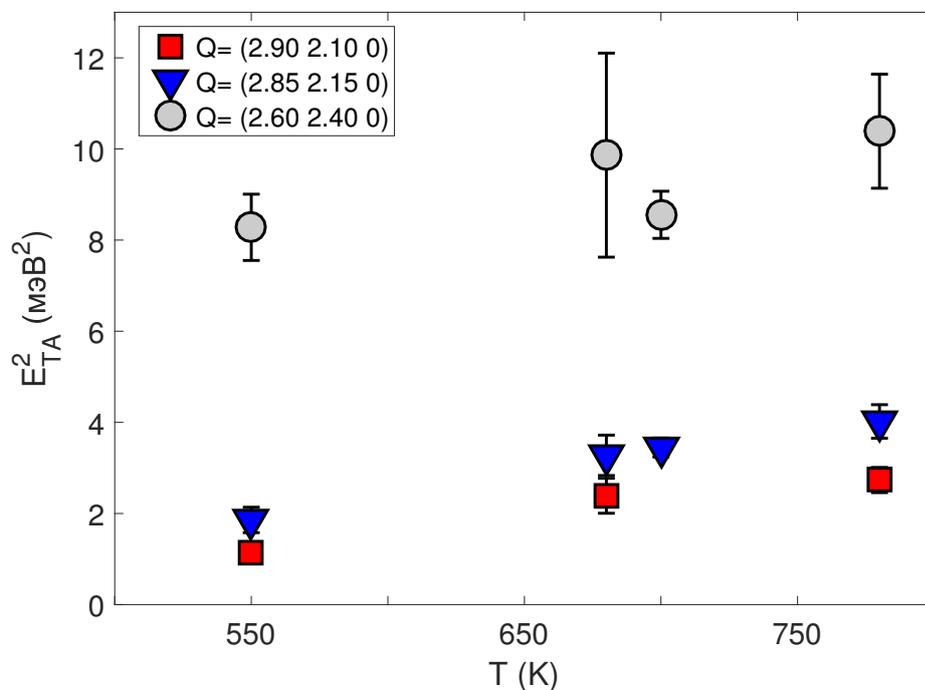


Рисунок 3.15. Температурная зависимость квадрата энергии ТА in-plane фонона в точках $Q = (3-q, 2+q, 0)$ с различными значениями q .

С точки зрения концепции мягкой моды, сильный рост диэлектрической проницаемости

при приближении к температуре ФП связан со смягчением ТО фононной ветви. В случае ЦС мы наблюдаем слабое смягчение ТА ветви и полное отсутствие какой-либо температурной зависимости энергии ТО ветви при ненулевых волновых векторах. Возникает вопрос, какой динамический процесс может быть ассоциирован с критическим ростом диэлектрической проницаемости вблизи температуры ФП? Спектроскопия ИК излучения [74] указывает на то, что зависящий от температуры центральный пик, наблюдаемый в спектрах ИК поглощения, ответственен за критический рост диэлектрической проницаемости.

Центральный пик

Согласно проведенному анализу температурной эволюции спектров НРСИ, интенсивность центрального пика явно зависит от температуры. Также стоит отметить, что центральный пик в спектрах НРСИ является анизотропным: в Σ направлении наблюдается максимум интенсивности центрального пика, при отклонении от направления $\langle 110 \rangle$ интенсивность центрального пика резко спадает.

На рисунке 3.16 приведена температурная зависимость интенсивности центрального пика и его ширины. Интенсивность центрального пика критически возрастает при приближении к температуре ФП, а его ширина - уменьшается. Можно предположить, что центральный пик вносит основной вклад в температурную зависимость спектров НРСИ в ЦС. В таком случае температурная зависимость интенсивности центрального пика может быть описана выражением для критического рассеяния 3.1.

Температура Кюри была взята из диэлектрических результатов $T_c = 472\text{K}$ [47]. Результат описания температурной зависимости интенсивности центрального пика выражением 3.1 приведен на рисунке 3.16, а) сплошной линией.

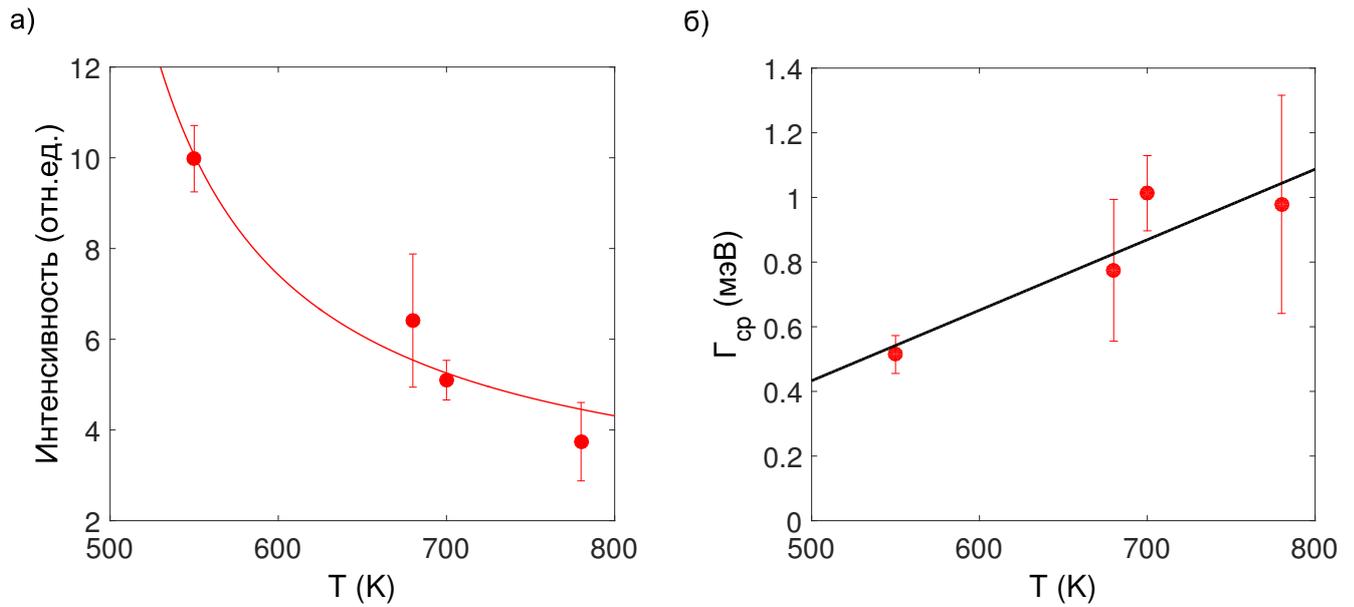


Рисунок 3.16. Температурная зависимость интенсивности центрального пика (а) и его ширины (б) для точки $Q = (2.85 \ 2.15 \ 0)$. Символами обозначены экспериментальные точки, красная линия - результат аппроксимации выражением 3.1.

В разделе 1.1.2 рассматривался случай взаимодействия мягкой моды с независимой от температуры релаксационной степенью свободы, приводящего к существенной перенормировке частоты ТО моды. В результате, наблюдаемый в спектрах фоннный резонанс, соответствующий ТО фону, будет практически температурно-независимым, в то время как интенсивность центрального пика критически зависит от температуры. Удовлетворительное описание температурной зависимости интенсивности центрального пика выражением 3.1 с использованием критической температуры, взятой из температурной зависимости диэлектрической проницаемости, указывает на то, что центральный пик в действительности является проявлением сегнетоэлектрической неустойчивости, приводящей к критической температурной зависимости диэлектрической проницаемости.

Открытым остается вопрос о микроскопической природе релаксационной степени свободы, взаимодействующей с мягкой модой. Можно предположить, что данная релаксационная степень свободы связана с прыжковой модой, возникающей вследствие перескоков ионов свинца в многоямном потенциале. Как было показано в нескольких работах [86, 87], в свинец-содержащих перовскитах нередки случаи, когда свинец стремится сместиться из высокосимметричной позиции. Однако, даже если в ЦС обсуждаемая релаксационная мода является прыжковой модой, данная прыжковая мода не является причиной ФП, а лишь приводит к перенормировке критической динамики решетки.

3.1.4 Критическая динамика кристаллической решетки на границе зоны Бриллюэна

На рисунке 3.17, а) приведены спектры НРСИ, полученные в точке $Q_M = (2.5 \ 2.5 \ 0)$ при двух температурах в параэлектрической фазе. Видно, что понижение температуры приводит к росту интенсивности центрального пика, при этом энергия ТА фонона остается практически неизменной ($E_{TA}(T=550K) = 3.74 \pm 0.14$ мэВ в сравнении с $E_{TA}(T=700K) = 3.61 \pm 0.08$ мэВ).

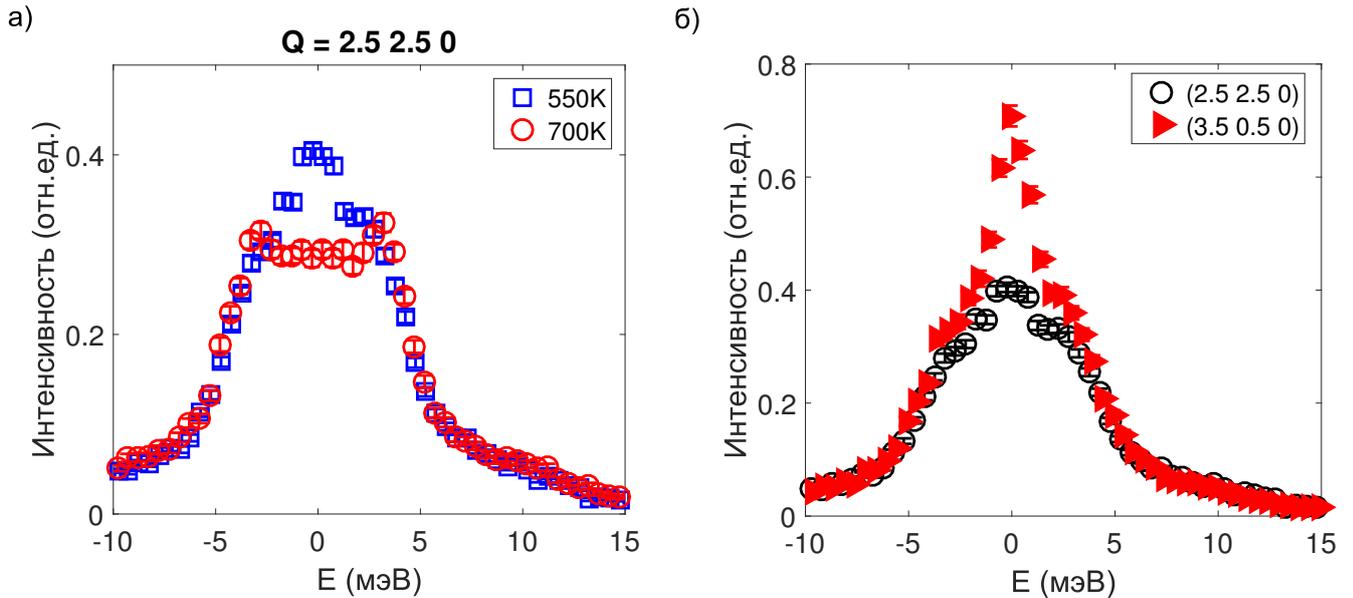


Рисунок 3.17. а) Спектры НРСИ в точке $Q_M = (2.5 \ 2.5 \ 0)$, полученные при температурах 550К (синие квадраты) и 700К (красные круги); б) Сравнение спектров НРСИ, полученных в симметричной Q_M точке с координатами $Q_M = (2.5 \ 2.5 \ 0)$ (черные круги) и несимметричной точке $Q_M = (3.5 \ 0.5 \ 0)$ (красные треугольники) при температуре 550К.

Как обсуждалось в [21], в случае рассеяния на перовскитоподобной структуре можно выделить два типа сверхструктур в Q_M точках обратного пространства: симметричную и несимметричную. В симметричных сверхструктурах Q_M -типа отсутствует вклад от рассеяния на кислородных октаэдрах, в несимметричной вклад в рассеяние дают все атомы решетки. В таком случае, сравнения картины рассеяния в симметричной и несимметричной Q_M точках мы можем выделить вклад от кислородных октаэдров.

На рисунке 3.17, б) приведены два спектра НРСИ, полученные при одной температуре в симметричной ($Q_M = (2.5 \ 2.5 \ 0)$) и несимметричной ($Q_M = (3.5 \ 0.5 \ 0)$) точках (интенсивности нормированы на фон). Главное отличие спектров в симметричной и несимметричной Q_M точках - наличие сильного центрального пика в несимметричной Q_M точке (частоты ТА фононов, как и частоты ТО фононов, отличаются меньше чем на 0.006%). Отсутствие сильного центрального пика в симметричной Q_M точке указывает на связь центрального пика,

наблюдаемого в несимметричной Q_M точке, с коррелированными поворотами кислородных октаэдров.

К сожалению, для ЦС не была прослежена температурная зависимость спектров НРСИ в несимметричной Q_M -точке. Отличия температурных зависимостей низкоэнергетических колебаний в симметричной и несимметричной Q_M -точках будут проанализированы в следующем разделе на примере ЦТС с концентрацией титана 0.7 и 1.5%.

На рисунке 3.18 приведены спектры НРСИ, полученные в R точке ЗБ с координатами $Q_R = (3.5 \ 0.5 \ 0.5)$ при различных температурах в параэлектрической фазе. При приближении к температуре ФП наблюдается небольшой рост интенсивности центрального пика, энергии акустических фононов и оптических фононов при охлаждении меняются незначительно. Таким образом, практически вся зависящая от температуры часть спектра НРСИ соответствует центральному пику.

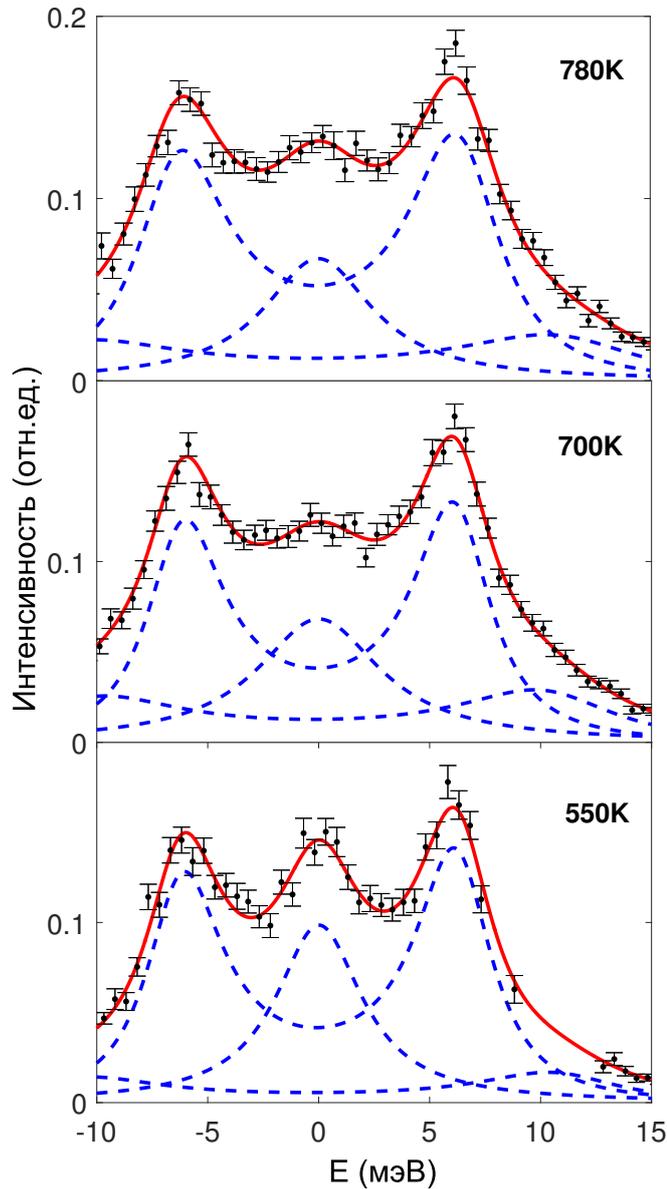


Рисунок 3.18. Спектры НРСИ в точке $Q_R = (3.5 \ 0.5 \ 0.5)$, полученные при нескольких температурах в параэлектрической фазе.

Можно предположить, что возникновение центрального пика в спектрах НРСИ в R точке ЗБ, как и в случае центрального пика, наблюдаемого в окрестности центра ЗБ, связано с наличием смягчающейся фонной ветви и ее связью с релаксационной степенью свободы. В таком случае можно оценить энергии "невозмущенной" фонной ветви ω_0^2 через энергию фоннного резонанса, полученную из спектров (ω_∞), и интегральные интенсивности центрального пика I_{cp} и всего спектра I_{total} :

$$\omega_0^2 = \omega_\infty^2 (1 - I_{cp}/I_{total}) \quad (3.2)$$

Для температуры 780K частота фона составляет $\omega_\infty = 6.6 \pm 0.3$ мэВ, а отношение интенсивностей $I_{cp}/I_{total} = 0.72 \pm 0.03$. Полученная частота "невозмущенного" фона $\omega_0^2 = 3.5 \pm 0.35$ мэВ гораздо выше частоты ТА фона, наблюдаемого в $\langle 110 \rangle$ направлении ($E_{TA} = 1.63 \pm 0.07$ мэВ при $T = 780K$).

На рисунке 3.19 показана температурная зависимость обратной интенсивности центрального пика в точке $Q_R = (3.5 \ 0.5 \ 0.5)$. Экстраполяция данной зависимости дает критическую температуру примерно 150К, что гораздо ниже температуры перехода в АСЭ фазу $T_c = 503\text{К}$.

Низкая критическая температура предпереходного процесса, ассоциированного со смягчающейся модой в R точке, а также высокая энергия "невозмущенного" мягкого фонона по сравнению с частотой TA фонона в Σ направлении указывают, что данный предпереходный процесс не может являться ответственным за ФП в антисегнетоэлектрическую фазу.

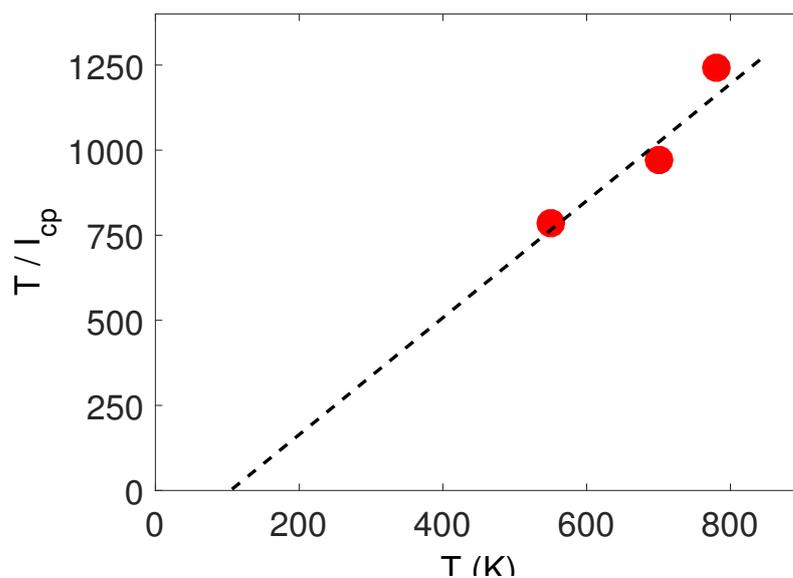


Рисунок 3.19. Температурная зависимость обратной интенсивности центрального пика в точке $Q_R = (3.5 \ 0.5 \ 0.5)$, умноженной на температуру.

3.1.5 Параметризация низкоэнергетических возбуждений кристаллической решетки в ЦС с помощью модели Вакса

Расчет фононных дисперсионных ветвей

В результате исследования динамики кристаллической решетки в ЦС методом НРСИ было обнаружено, что в ПЭ фазе энергия ТА in-plane фонона в направлении $\langle 110 \rangle$ является сильно анизотропной, аномально низкой (по сравнению с энергией, типичной для перовскитоподобный сегнетоэлектриков, в сравнении со скоростью звука), а также испытывает слабое смягчение при приближении к температуре ФП. Мягкая сегнетоэлектрическая фононная ветвь наблюдается в спектрах НРСИ в виде практически не зависящих от температуры фононных резонансов и центрального пика, интенсивность которого критически возрастает при приближении к температуре ФП. Ситуация со смягчающимися не только оптическими, но и акустическими фононными ветвями встречалась в ряде перовскитоподобных сегнетоэлектриков (см. например [16, 19]). Для объяснения такого поведения низкочастотных решеточных возбуждений была использована идея о взаимодействующих ТО и ТА модах, где ТО фононная ветвь "давит" акустическую.

С целью проверки, может ли в случае ЦС энергия и температурная зависимость ТА фононной ветви быть контролируемой ТО фононной ветвью, была проведена параметризация низкоэнергетических фононных ветвей с помощью пятимодой модели, предложенной Ваксом [18]. Данная модель основана на выделении пяти наиболее низкоэнергетических возбуждений ($2TA+LA+2TO$). В соответствии с формулой Лиддена-Закса-Таллера [9], LO мода имеет частоту намного больше, чем ТО, и может быть исключена из рассмотрения. Эта модель позволяет описать энергию пяти низкоэнергетических фононных ветвей с использованием восьми параметров: A_l , A_t , A_a , S_t , S_a , V_t , V_a и λ . Под λ обозначен квадрат частоты мягкой оптической моды при $\mathbf{q} = 0$, который в рамках квазигармонического приближения является единственным температурно-зависимым параметром из всех восьми. Вследствие того, что выражение 1.20 получено путем разложения Гамильтониана по степеням q , корректное описание дисперсии фононов достигается только при малых волновых векторах q .

Из восьми параметров, используемых в модели, четыре были получены из независимых экспериментов. Квадрат частоты релевантной оптической моды при $\mathbf{q} = 0$ λ и ее температурная зависимость взяты из результатов ИК спектроскопии в ЦС [74]. Параметры, описывающие акустическую дисперсию, были рассчитаны из упругих модулей, определенных в результате эксперимента по Бриллюэновскому рассеянию света в ЦС [85]: $c_{11} = 194$ ГПа, $c_{12} = 61$ ГПа, $c_{44} = 71$ ГПа. Хотя в работе [85] было показано, что скорость звука для ТА ветви в направлении $[110]$ является температурно зависимой в параэлектрической фазе, в моделировании мы считали константы упругости не зависящими от температуры, т.к. изменение скорости звука в промежутке температур $[T_c+50 \text{ } T_c+130]$ составляет 3.4%, в то время как изменение энергии ТА in-plane ветви в интервале температур $[T_c+50 \text{ } T_c+130]$ составляет 25-30% (см. рисунок 3.15). Плотность цирконата свинца $\rho = 8$ г/см³, постоянная решетки

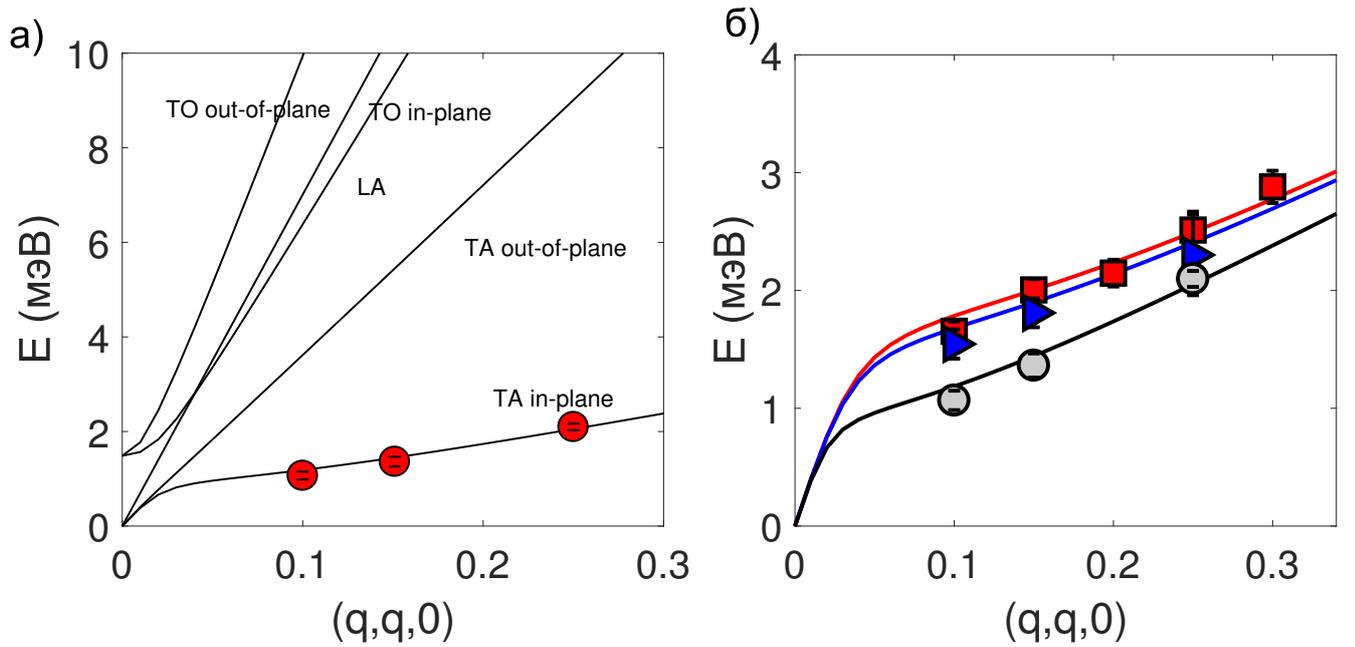


Рисунок 3.20. а) Дисперсионные фоновые кривые для пяти низкоэнергетических мод, распространяющихся в направлении $[110]$, рассчитанные с помощью модели Вакса для температуры 550К. б) Дисперсионные фоновые зависимости для TA in-plane фонона в направлении $[110]$, полученные экспериментально и с применением пятимодовой модели Вакса. Линии - результат расчета, точки - экспериментально полученные значения.

$a = 0.416$ нм [33]. В результате были определены следующие величины: $A_t = 2512$ мэВ²/rлu²; $A_t = 879$ мэВ²/rлu²; $A_a = -111$ мэВ²/rлu².

Параметры S_a и V_a сильно коррелированы и наше рассмотрение было ограничено случаем изотропного межмодового взаимодействия ($V_a = 0$). В итоге осталось 3 неизвестных параметра (S_a , S_t и V_t). Вследствие взаимодействия мягкой ТО ветви с неким релаксационным процессом из спектров НРСИ можно определить только перенормированную частоту ТО фононов. В результате, определение параметров S_a , S_t , контролирующих дисперсию оптического фонона, затруднено. Для S_t в качестве стартового значения была взята величина S_t , полученная для РbTiO₃[88]: $S_t = 4330$ мэВ²г.л.у.². Методом наименьших квадратов с использованием энергии ТА фоновой ветви этот параметр был уточнен, а также получены величины других двух. В итоге были определены следующие значения: $S_a = -6863$, $S_t = 4604$, $V_t = 955.4$.

На рисунке 3.20, а) приведены полученные с помощью модели Вакса фоновые дисперсионные кривые для температуры 550К. Там же отмечены частоты ТА in-plane ветвь, показывающие хорошее совпадение рассчитанных частот с полученными экспериментально.

Параметризация моделью Вакса с учетом всего одного зависящего от температуры параметра позволила воспроизвести смягчение ТА in-plane фоновой ветви. Результат расчета энергии ТА ветвей с применением пятимодовой модели Вакса до волновых векторов $q < 0.3$ г.л.у для различных температур в параэлектрической фазе и его сравнение с эксперимен-

тально полученными результатами приведено на рисунке 3.20, б). Таким образом, показано, что температурная зависимость ТА in-plane ветви может быть описана через межмодовое взаимодействие ТА фонона с мягким ТО фононом.

С помощью модели Вакса удалось также качественно описать анизотропию ТА in-plane фонона (см. рис. 3.21). Рассчитанная с помощью модели Вакса дисперсионная поверхность ТА фонона имеет ярко выраженный минимум вдоль направления $\langle 110 \rangle$. Сравнение с экспериментально полученной дисперсионной поверхностью ТА фонона показывает, что в расчете на основе модели Вакса частоты ТА фонона в окрестности $\langle 110 \rangle$ сильно завышены, что может быть объяснено необходимостью учета в разложении более высоких степеней приведенного волнового вектора q .

Похожий минимум вдоль $\langle 110 \rangle$ направления наблюдается в дисперсионной поверхности ТО фонона (рис. 3.21, б)), что указывает на то, что анизотропия ТА фонона может являться следствием межмодового взаимодействия с сильно анизотропной мягкой ТО фоновой ветвью. К сожалению, мы не обладаем информацией о "истинной" частоте и анизотропии ТО фоновой ветви. Перенормированная частота ТО фонона, наблюдаемая в спектрах НРСИ, не имеет заметной анизотропии, однако центральный пик является сильно анизотропным и его интенсивность заметно спадает при небольшом отклонении от $[110]$ направления.

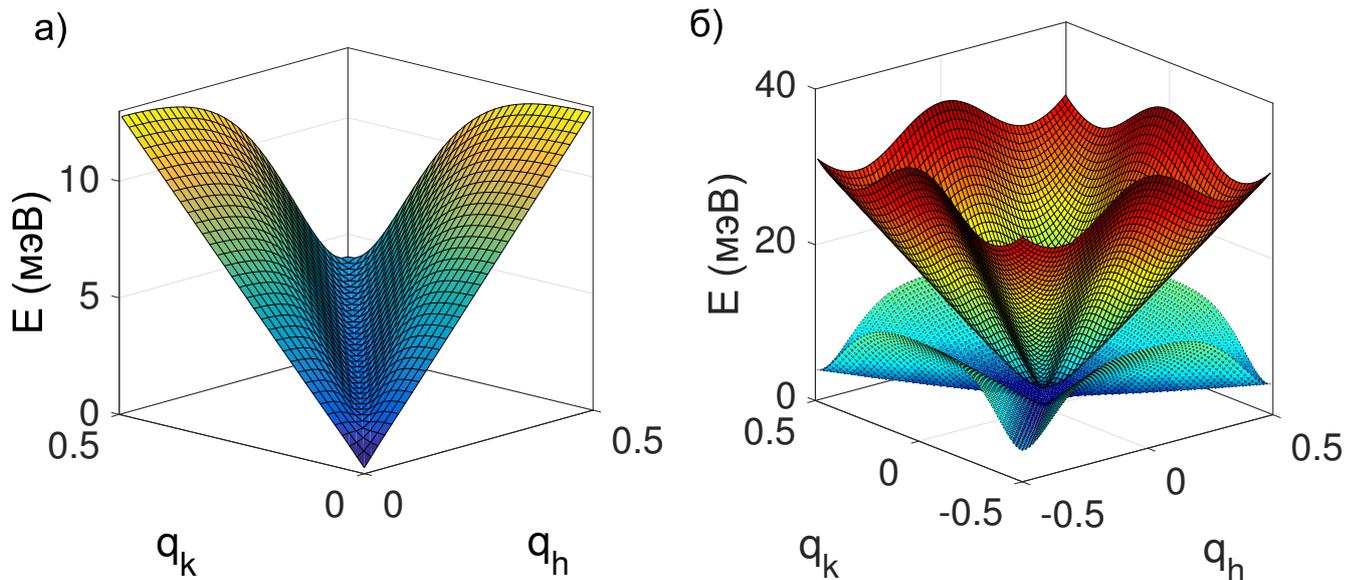


Рисунок 3.21. Вычисленная с помощью пятимодовой модели Вакса (а) дисперсионная поверхность ТА in-plane фононов в одной четверти зоны Бриллюэна; (б) дисперсионные поверхности ТА in-plane и ТО in-plane фононов для температуры 780К.

Расчет интенсивности ДР с помощью модели Вакса

Полученную с помощью модели Вакса информацию о энергиях низкоэнергетических фоновых возбуждений и их векторах поляризации можно использовать для моделирования анизотропии ДР рассеяния, наблюдаемой в параэлектрической фазе ЦС. Основываясь на температурной зависимости ДР можно прийти к выводу что данное ДР по большей части

является термодиффузным, то есть возникает вследствие рассеяния на фононах. Согласно выражению 2.2, наибольший вклад в термодиффузное рассеяние будут вносить фононы с наименьшей энергией. В таком случае, использование модели Вакса, учитывающей пять низкоэнергетических фононных ветвей, должно дать адекватное описание распределения интенсивности ДР.

Для расчета интенсивности ДР использовалось выражение:

$$I(\mathbf{Q}) \propto T \sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^2 \frac{1}{\omega_i^2} |\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_{i,j}(q)|, \quad (3.3)$$

где T - температура, ω_i - частота одной из пяти мод, $\mathbf{e}_{i,j}$ - вектор поляризации моды i , индекс j описывает вклад от оптической и акустической ветви.

На рисунке 3.22 представлено экспериментально полученное распределение ДР в окрестности двух узлов (012) и (00-2) при температуре 550 К, а также распределение интенсивности ДР, рассчитанное на основе энергий и собственных векторов, полученных с помощью модели Вакса. Как видно из рисунка, модель воспроизводит все основные особенности ДР во всей зоне Бриллюэна: максимумы вдоль $\langle 110 \rangle$ направлений, провалы в продольных направлениях ($\mathbf{Q} \parallel \mathbf{q}$), а также спад интенсивности ДР при отходе от центра ЗБ.

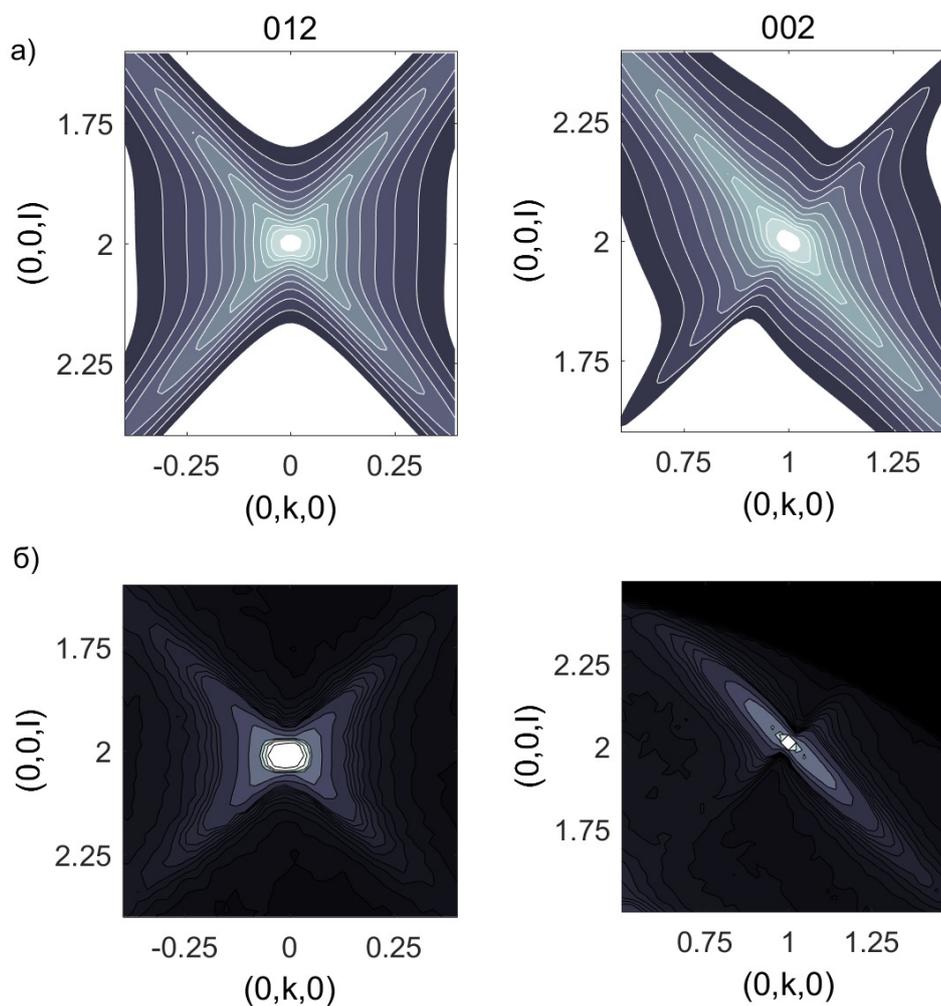


Рисунок 3.22. Распределение интенсивности ДР в окрестности узлов 002 и 012, а) рассчитанное с применением пятимодовой модели Вакса, б) полученное экспериментально в параэлектрической фазе ЦС при температуре 513К.

Полученное качественное воспроизведение анизотропии ДР позволяет сделать вывод, что основной вклад в интенсивность ДР действительно вносят ТА и ТО фононы, распространяющиеся в направлениях $\langle 110 \rangle$.

3.1.6 Обсуждение результатов и промежуточные выводы

Проведено исследование ФП в ЦС методами дифракции, диффузного и неупругого рассеяния СИ. Регистрация дифракционных картин в широком интервале температур подтвердила, что в ЦС реализуется следующая последовательность ФП: параэлектрическая фаза - промежуточная - антисегнетоэлектрическая фаза. Анализ температурных зависимостей интенсивностей сверхструктурных рефлексов позволил определить температуры возникновения наблюдаемых фаз.

Установлено, что параэлектрическая фаза характеризуется сильно анизотропным, зависящим от температуры диффузным рассеянием. В окрестности центра ЗБ высокая интенсивность ДР наблюдается в направлениях $\langle 110 \rangle$ с максимумом в Γ -точке ЗБ. Температурная зависимость интенсивности ДР в окрестности центра ЗБ хорошо согласуется с температурной зависимостью диэлектрической проницаемости, что указывает на связь наблюдаемого ДР с флуктуациями поляризации, ответственными за рост диэлектрической проницаемости при приближении к ФП в АСЭ фазу.

Показано, что на границе ЗБ в окрестности М точки ДР также зависит от температуры и, вероятно, связано с существованием мягких возбуждений, приводящих к возникновению сверхструктурных рефлексов Q_M типа в промежуточной фазе.

В результате изучения динамики кристаллической решетки методом НРСИ был установлен ряд важных особенностей низкоэнергетических возбуждений в параэлектрической фазе ЦС:

- В направлении $\langle 110 \rangle$ ТА in-plane фонон имеет аномально низкую энергию (по сравнению с энергиями фононов в других направлениях и в сравнении со скоростью звука);
- ТА in-plane фононная ветвь испытывает равномерное смягчение для большого интервала волновых векторов вдоль $\langle 110 \rangle$ направления;
- Положения фононных резонансов ТО ветви в $\langle 110 \rangle$ направлении практически не зависят от температуры;
- Для волновых векторов в направлении $\langle 110 \rangle$ наблюдается центральный пик, интенсивность которого критически возрастает при приближении к температуре ФП;
- В М-точке ЗБ наблюдается центральный пик, интенсивность которого отличается для случаев регистрации спектров в симметричной и несимметричной Q_M точках обратного пространства: в несимметричной точке интенсивность центрального гораздо сильнее, чем в симметричной.

Отсутствие температурной зависимости ТО фонона, ожидаемой исходя из соотношения Лиддена-Сакса-Теллера, можно объяснить тем, что смягчение сегнетоэлектрической моды проявляется в виде центрального пика. Как было показано в [11], такой вид мягкой ТО ветви может быть обусловлен наличием дополнительной релаксационной степени свободы. В

таким случае, температурная зависимость интенсивности центрального пика должна отражать смягчение сегнетоэлектрической мягкой ветви. Было показано, что рост интенсивности центрального пика описывается критической зависимостью с температурой $T_c = 472\text{K}$, соответствующей температуре Кюри-Вейса, извлеченной из диэлектрических данных.

Температурная зависимость и малая величина энергий ТА фонона может быть объяснена наличием межмодового взаимодействия между ТА и ТО ветвью. В силу того, что пьезоэлектрическое взаимодействие запрещено в силу симметрии параэлектрической фазы, можно предположить, что связь ТА и ТО мод возникает в силу флексоэлектрического взаимодействия [89]. В результате смягчающаяся ТО фононная ветвь "давит" акустическую ветвь. В случае, если ТО фононная ветвь достаточно сильно давит на акустическую, энергия ТА фонона при каком-либо волновом векторе может стать равной 0, что индуцирует ФП в модулированную фазу. В случае ФП первого рода энергия ТА фонона не обязательно должна иметь нулевые значения при каком-либо q , достаточно ее значительного понижения. Таким образом, следствием межмодового взаимодействия может являться возникновение неустойчивости в произвольной точке ЗБ, в том числе, описываемой несоразмерным волновым вектором, что может приводить к возникновению несоразмерной фазы.

В случае ЦС вследствие процессов переброса (Umklapp процессы) вместо перехода в несоразмерно модулированную фазу происходит ФП непосредственно в АСЭ фазу с модуляцией, характеризуемой соразмерным волновым вектором $q_\Sigma = (\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)$. Учет процессов переброса приводит к возникновению в разложении свободной энергии Umklapp компоненты, за счет которой точка $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)$ становится выделенной - достаточно высокое значение Umklapp компоненты приведет к соразмерному ФП. Такая ситуация может быть представлена как несоразмерный ФП, идущий непосредственно в lock-in фазу без формирования несоразмерной фазы.

Таким образом, слабое смягчение ТА фононной ветви при понижении температуры совместимо с ФП первого рода, приводящим к формированию модулированной структуры с соразмерным волновым вектором $q_\Sigma = (\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)$. Смягчение ТА фононной ветви вызвано смягчением сегнетоэлектрической фононной ветви в центре ЗБ, но сегнетоэлектрическая нестабильность при этом не приводит к формированию устойчивого сегнетоэлектрического состояния.

Механизм подавления сегнетоэлектрической нестабильности можно объяснить в рамках модели с двумя конкурирующими параметрами порядка. В случае ЦС этими двумя модами будут являться полярная сегнетоэлектрическая мода в центре ЗБ, параметром порядка которой служит поляризация P , и мода Σ_3 с комплексным параметром порядка $A_k = \rho \exp(i\varphi)$. Разложение свободной энергии в такой двухмодовой модели может быть записано как:

$$F(P, A_k) = \frac{1}{2}A(T - T_0)P^2 + \frac{1}{2}\delta_{P1}(P_1^2 + P_2^2)\rho^2 + \frac{1}{2}\delta_{P3}P_3^2\rho^2 + F_{A_k}, \quad (3.4)$$

где F_{A_k} - разложение свободной энергии по параметру порядка A_k , а константы δ_{P1} и δ_{P2} определяют отталкивающее биквадратичное взаимодействие между сегнетоэлектрическим P и структурным A_k параметрами порядка. Найдя параметр порядка P_i через условие $\frac{\partial F}{\partial P_i} =$

E_i (где E_i - компонента вектора электрического поля) можно рассчитать восприимчивость данной системы как $\chi_{ii} = \frac{\partial P_i}{\partial E_i}$. В параэлектрической фазе (т.е. при $\rho = 0$) восприимчивость будет соответствовать закону Кюри-Вейса:

$$\chi \propto \frac{1}{T - T_0}. \quad (3.5)$$

В АСЭ фазе, в которой параметр порядка A_k имеет ненулевую величину $\rho_0 \exp(ik_\Sigma x + i\varphi)$, тензор восприимчивости будет определяться компонентами:

$$\chi_{ii} = \frac{1}{A(T - T_0) + \delta_{Pi}\rho_0^2}. \quad (3.6)$$

Выражение 3.6 соответствует случаю роста восприимчивости при антисегнетоэлектрическом фазовом переходе при условии увеличения знаменателя при уменьшении температуры. Это возможно, если рост параметра порядка ρ_0 при понижении температуры будет иметь доминирующий вклад в знаменатель. Такое поведение гарантировано при условии достаточной величины констант взаимодействия δ_{P1} и δ_{P2} . В таком случае, сегнетоэлектрическая неустойчивость, являющаяся движущей силой к появлению структурного параметра порядка A_k , не приводит к формированию сегнетоэлектрического состояния, а подавляется этим же структурным параметром порядка.

Возникновение параметра порядка, связанного с R точкой ЗБ и характеризующего повороты кислородных октаэдров, может быть индуцировано параметром порядка A_k за счет притягивающего биквадратичного взаимодействия. Разложение свободной энергии, учитывающее вращения кислородных октаэдров и их взаимодействие со структурным параметром порядка ФП A_k , в случае $\mathbf{q} = \mathbf{q}_\Sigma$ будет иметь вид:

$$F_\Phi = \frac{1}{2}\alpha_\Phi \Phi^2 + \frac{1}{2}\delta_{\Phi_1}(\Phi_1^2 + \Phi_2^2)\rho^2 + \frac{1}{2}\delta_{\Phi_3}\Phi_3^2\rho^2 + F_{A_{k_\Sigma}} + \text{более высокие степени по } \Phi, \quad (3.7)$$

где $F_{A_{k_\Sigma}}$ - функция только параметра порядка A_k . Если по крайней мере одна из констант взаимодействия δ_{Φ_1} или δ_{Φ_3} отрицательна, возникновение антисегнетоэлектрического параметра порядка ρ_0 может индуцировать появление параметра порядка Φ . В случае ЦС согласно [33] $\Phi_1 = \Phi_2 \neq 0$ и $\Phi_3 = 0$. В таком случае возникновение параметра порядка, соответствующего вращениям кислородных октаэдров, будет происходить при $\delta_{\Phi_1} < 0$ и $\alpha_\Phi + \delta_{\Phi_1}\rho_0 < 0$ в точке ФП. Таким образом, согласно данной концепции, повороты кислородных октаэдров в ЦС могут быть вызваны антиполярными смещениями ионов свинца через притягивающее биквадратичное взаимодействие мод. Такое объяснение согласуется с выводами работы [90], в которых на основании расчетов из первых принципов предполагается кооперация между Σ и R модами.

3.2 Цирконат свинца, допированный титаном

3.2.1 Последовательность фазовых переходов в ЦТС

Для уточнения последовательности ФП, реализуемых в ЦТС с малой добавкой титана, была проведена серия дифракционных экспериментов на монокристаллах ЦТС с концентрациями титана 0.7%, 1.5%, 3.3% и 4%. С целью определения температур ФП и сингонии соответствующих фаз были построены карты рассеяния в координатах ω - 2θ для различных брэгговских рефлексов. На рисунке 3.23 приведены ω - 2θ карты для отражений $\bar{2}00$, $\bar{2}20$ и $\bar{2}2\bar{2}$ при температурах, соответствующих параэлектрической, промежуточной и антисегнетоэлектрической фазам. Характер расщеплений каждого рефлекса определяется сингонией соответствующей фазы и отражает факт существования полидоменной конфигурации в данной фазе и относительную вероятность заселения доменов.

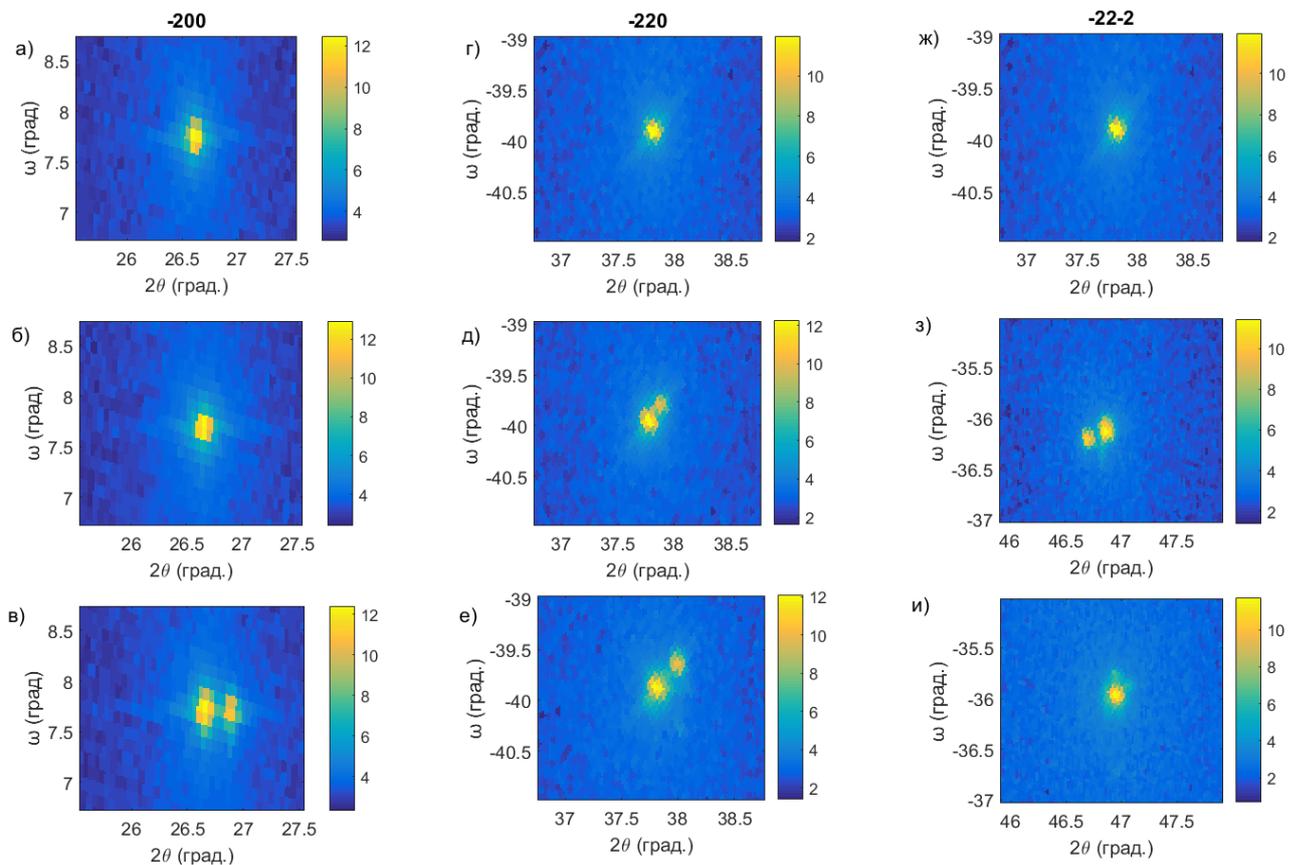


Рисунок 3.23. Распределение интенсивности в координатах ω - 2θ в окрестности узлов $\bar{2}00$, $\bar{2}20$ и $\bar{2}2\bar{2}$ в параэлектрической фазе при температуре 533 К (а), г), ж) соответственно), в промежуточной фазе при температуре 503 К (б), д) и з) соответственно) и в антисегнетоэлектрической фазе при 453 К (в), е) и и) соответственно).

На рисунке 3.24 показана температурная зависимость положений нескольких Брэгговских рефлексов в ЦТС0.7 в зависимости от угла 2θ для режима охлаждения. Профиль зависимости интенсивности от угла 2θ рассчитывался из полученных ω - 2θ карт интегрированием по

углу ω .

Полученные результаты подтверждают, что в ЦТС0.7 реализуются два ФП. Параэлектрическая фаза характеризуется отсутствием доменных расщеплений для всех рефлексов. Температура перехода из параэлектрической в промежуточную фазу составляет 517 К. При данной температуре происходит сдвиг положений рефлексов, а также доменное расщепление некоторых рефлексов. В промежуточной фазе наблюдается расщепление узлов $\bar{2}20$ и $\bar{2}2\bar{2}$ по углу 2θ и отсутствует доменное расщепление узла $\bar{2}00$, что характерно для ромбоэдрической сингонии.

ФП в АСЭ фазу происходит при температуре 480 К. Сингония АСЭ фазы — орторомбическая (ромбическая), для которой характерно расщепление всех брэгговских пиков кроме пиков с координатами типа hhh по углу 2θ . Согласно температурной зависимости доменных расщеплений узла $\bar{2}2\bar{2}$ (см. рисунок 3.24, в)) промежуточная и АСЭ фазы сосуществуют в интервале температур 480–454 К.

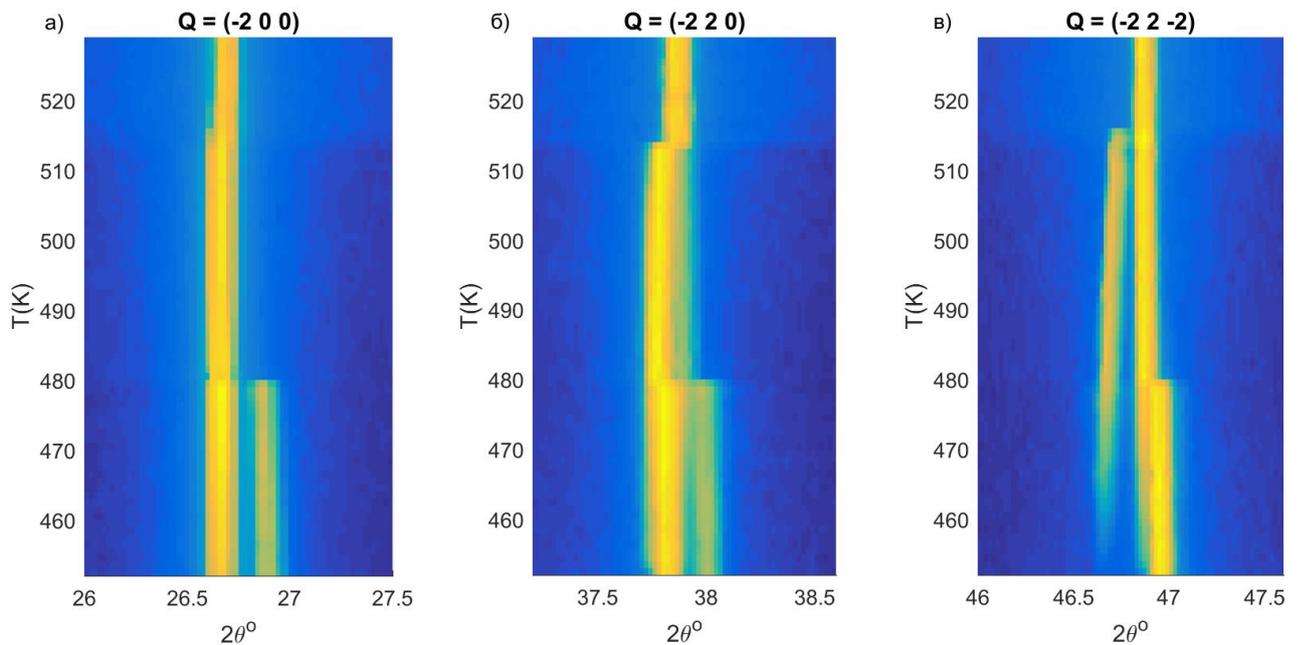


Рисунок 3.24. Температурная зависимость доменных расщеплений брэгговских рефлексов с координатами а) $Q = (-2\ 0\ 0)$, б) $Q = (-2\ 2\ 0)$ и в) $Q = (-2\ 2\ -2)$ в кристалле ЦТС0.7, полученная в режиме охлаждения.

Нами были подробно проанализированы картины рассеяния в координатах обратного пространства при различных температурах. На рисунке 3.25 представлены сечения обратного пространства плоскостями $(hk0)$ и $(hk0.5)$ для параэлектрической, промежуточной и антисегнетоэлектрической фаз, реализуемых в ЦТС0.7. При охлаждении из ПЭ фазы сначала происходит переход в промежуточную фазу (рисунок 3.25(б)), сопровождающийся возникновением сверхструктурных отражений в точках Q_M . В окрестности Q_M рефлексов наблюдается семейство сателлитных рефлексов. О существовании сателлитных рефлексов в окрестности Q_M точки промежуточной фазы сообщалась в работах [61, 33]. Более подробно

вопрос структуры промежуточной фазы будет разобран в следующем разделе. Отметим, что для сверхструктурных рефлексов Q_M типа не выполняются законы погасания, характерные для сверхструктурных рефлексов, возникающих вследствие поворотов кислородных октаэдров [21]: сверхструктурные рефлексы наблюдаются как в симметричных (например, точка $Q_M=(-1.5 -1.5 0)$), так и в несимметричных (например, $Q_M=(-0.5 -1.5 0)$) Q_M точках.

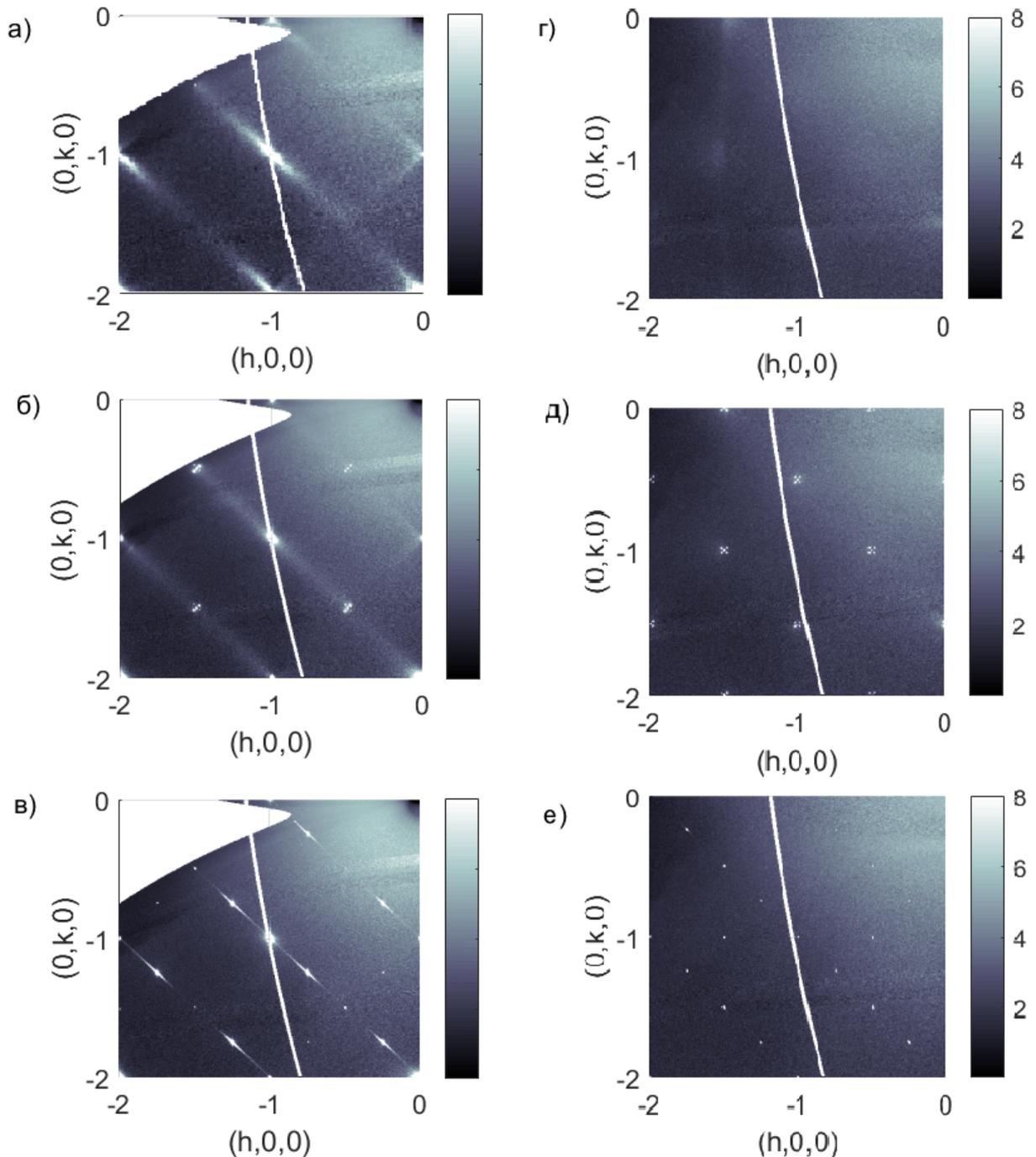


Рисунок 3.25. Сечения обратного пространства плоскостями $(hk0)$ и $(hk0.5)$ при температурах 533 К (а) и г) соответственно), 513 К (б) и д) соответственно) и 433 К (в) и е) соответственно).

Переход в АСЭ фазу сопровождается исчезновением отражений Q_M типа и появлением сверхструктурных рефлексов Σ -типа, описываемыми волновым вектором $Q_\Sigma = (\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)$, R-типа

$Q_R = (\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ и сверхструктурных рефлексов $Q_P = (\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2})$. Как было показано в работе [36] сверхструктурные рефлексы Q_P типа могут быть описаны комбинацией векторов Q_R и Q_P .

В АСЭ фазе в окрестности некоторых Q_Σ рефлексов встречаются тонкие линии высокой интенсивности. Направление данных линий и их форма указывает на то, что они возникают вследствие рассеяния на антифазных доменных границах в антипараллельных смещениях ионов свинца [91].

Для уточнения температур возникновения кристаллических фаз, а также получения информации о температурной эволюции структурных параметров порядка промежуточной и АСЭ фазах, были прослежены температурные зависимости интенсивностей сверхструктурных рефлексов. На рисунке 3.26 приведена зависимость интенсивности от температуры для сверхструктурных рефлексов Q_M и Q_Σ типа, полученные в режиме охлаждения и нагрева для монокристалла ЦТС4. Интенсивность всех сверхструктурных рефлексов возрастает скачком, что указывает на то, что все наблюдающиеся ФП являются переходами первого рода. Об этом свидетельствует и большой температурный гистерезис.

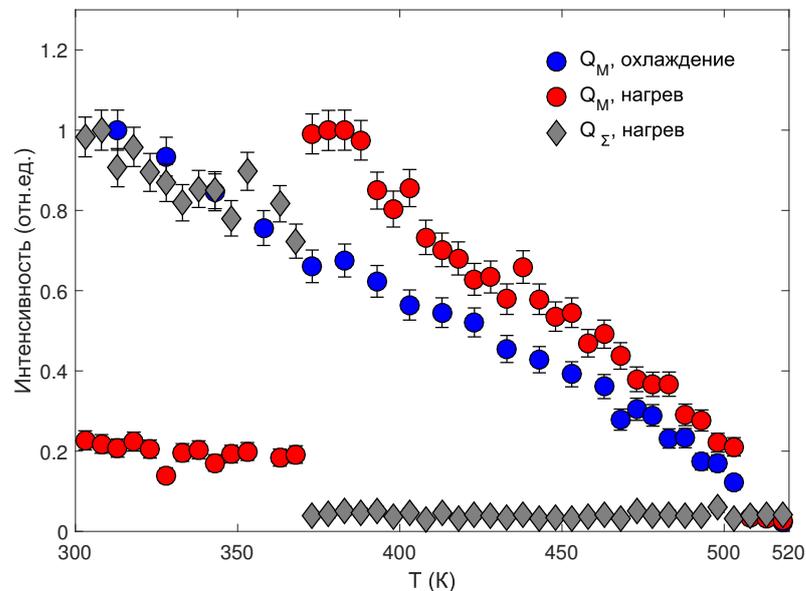


Рисунок 3.26. Температурные зависимости интенсивностей сверхструктурных рефлексов $Q_M = (0 \ 2.5 \ 1.5)$ и $Q_\Sigma = (0 \ 1.25 \ 1.75)$ в ЦТС4, полученные в режимах нагрева и охлаждения.

В итоге для монокристаллов ЦТС с концентрациями титана 0.7%, 1.5%, 3.3% и 4% были определены температуры фазовых переходов. В ЦТС0.7 при охлаждении ФП происходят при температурах 515 К и 480 К, при нагреве — 485 К и 519 К. В ЦТС1.5 при охлаждении температуры ФП — 513 К и 440 К, при нагреве — 460 К и 523 К. В ЦТС3.3 в режиме нагрева: 523 К и 395 К, в режиме охлаждения: 518 К и 315 К. В ЦТС4: 518 К и 368 К (режим нагрева), 513 К и 293 К — режим охлаждения. Полученные температуры и величины температурного гистерезиса достаточно хорошо совпадают с приведенными в работе [92] для аналогичных монокристаллов ЦТС.

3.2.2 Особенности структуры промежуточной фазы

Основной особенностью структуры промежуточной фазы является наличие спутниковых рефлексов в окрестности Q_M сверхструктурных отражений. Хотя сверхструктурные отражения в окрестности Q_M точки наблюдались неоднократно, подробная информация о распределении данных спутников и их природе в литературе отсутствует. Это может быть связано с тем, что ранее данные спутниковые рефлексы исследовались только с помощью дифракции электронов [61, 33]. На основе результатов рассеяния высокоинтенсивного СИ, была получена принципиально новая информация о особенностях структуры данной фазы.

Спутниковые рефлексы в окрестности Q_M и Q_Γ точек

Для выяснения детальной картины распределения спутниковых рефлексов в окрестности брэгговских отражений были построены трехмерные карты распределения интенсивности рентгеновского излучения вблизи Q_M и Q_Γ точек в промежуточной фазе (см. рисунок 3.27). Штриховыми линиями показаны направления семейства $\langle 111 \rangle$. В окрестности $Q_M = (0 \ 0.5 \ 1.5)$ (см. рисунок 3.27, а)) в общем случае наблюдается восемь спутников, равноудаленных от М-точки на расстояние δ в направлениях $\langle 111 \rangle$. Данные спутники в дальнейшем будут называться спутниками первого порядка. Наряду с этим в некоторых направлениях на расстоянии 2δ наблюдаются спутники второго порядка. В окрестности Γ точки ЗБ наблюдаются только спутники второго порядка (см. рисунок 3.27, б)). Данная картина рассеяния была получена в режиме нагрева из АСЭ фазы. В режиме охлаждения из параэлектрической фазы была получена такая конфигурация, при которой спутники наблюдаются не во всех направлениях типа $\langle 111 \rangle$. Можно предположить, что спутники, соответствующие разным направлениям, относятся к различным доменам, и что в режиме охлаждения реализуется меньшее количество доменов.

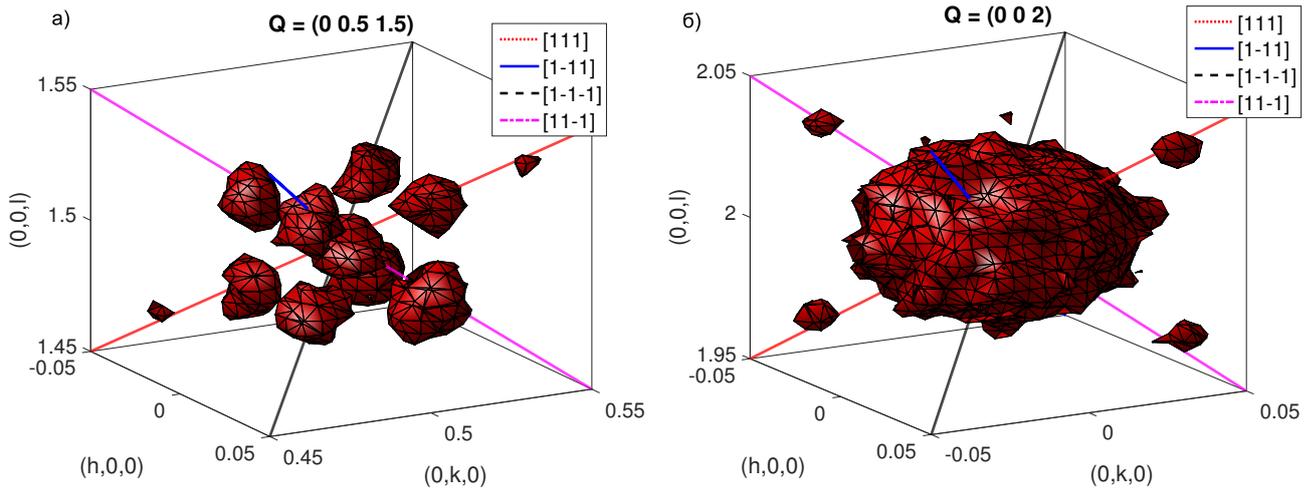


Рисунок 3.27. Трехмерное распределение интенсивности СИ (изоинтенсивные поверхности) в координатах обратного пространства в окрестности $Q_M = (0 \ 0.5 \ 1.5)$ и $Q_\Gamma = (0 \ 0 \ 2)$ рефлексов в промежуточной фазе в ЦТС0.7. Линиями показаны различные направления семейства $\langle 111 \rangle$.

Стоит отметить, что о существовании спутников второго порядка как в окрестности М точки, так и в окрестности центра ЗБ, ранее не сообщалось. Возможно это связано со слабой интенсивностью спутников второго порядка, что делает затруднительным наблюдение их методом дифракции электронов.

Для определения положения спутников были построены проходящие через М и Г точки одномерные профили распределения интенсивности в направлениях $\langle 111 \rangle$. На рисунке 3.28 приведены одномерные профили интенсивности в четырех направлениях типа $\langle 111 \rangle$ в окрестности точки $Q_M = (0 \ 0.5 \ 1.5)$ при температуре 513 К. Данные профили проходят через М-точку и через спутники первого и второго порядка. Все спутники первого порядка равноудалены от Q_M точки на расстояние $\delta = 0.0176 \pm 0.001 a^*$ (определено на основании аппроксимации формы одномерных профилей спутничных рефлексов функцией Гаусса). Спутники второго порядка наблюдаются только в некоторых направлениях (например на рисунке 3.28 спутники второго порядка существуют только в $[111]$ направлении). Спутники второго порядка как в окрестности Q_M точек, так и в окрестности центра ЗБ расположены на расстояниях 2δ .

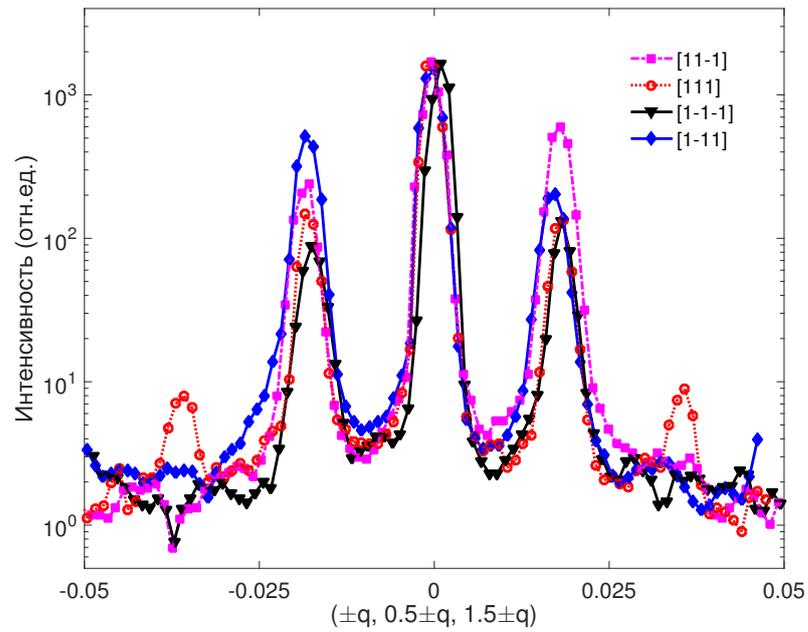


Рисунок 3.28. Одномерные профили интенсивности СИ в четырех направлениях типа $\langle 111 \rangle$ в окрестности точки $Q_M = (0 \ 0.5 \ 1.5)$ при температуре 513 К.

Нами не было обнаружено зависимости расстояния δ от температуры или от концентрации титана. Сравнение одномерных профилей интенсивностей в окрестности Q_M в направлениях $\langle 111 \rangle$, полученных на монокристаллах ЦТС с концентрацией титана 0.7% и 1.5% приведено на рисунке 3.29.

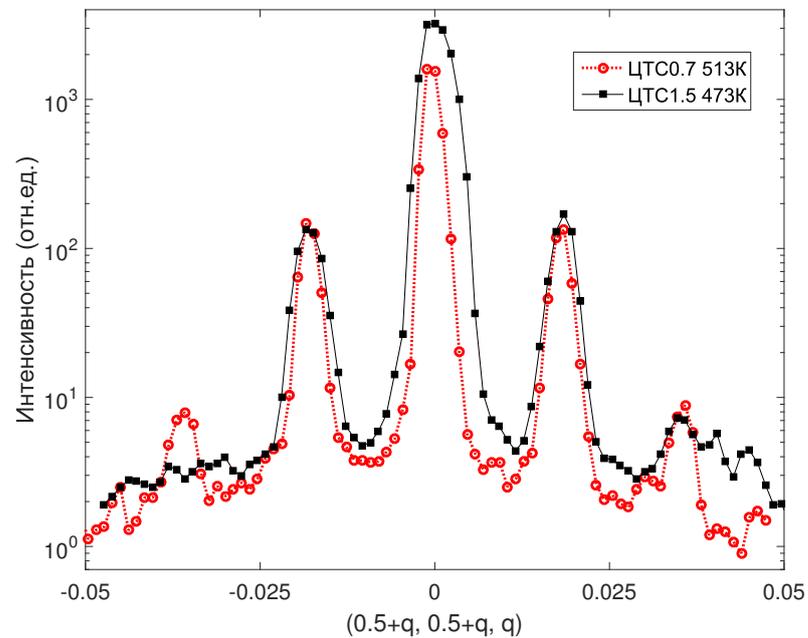


Рисунок 3.29. Одномерные профили интенсивности СИ вдоль линий $[\frac{1}{2}+q \ \frac{1}{2}+q]$, полученные для монокристаллов ЦТС0.7 и ЦТС1.5.

Система несоизмерных волновых векторов для описания картины распределения сателлитных рефлексов в промежуточной фазе

Было обнаружено, что в промежуточной фазе при охлаждении из параэлектрической фазы пропадают (или очень слабы) сателлитные отражения в определенных направлениях, что можно связать с уменьшением количества реализуемых доменов. На рисунке 3.30 приведены трехмерные распределения интенсивности СИ в окрестности Q_M точек разного типа в промежуточной фазе. Оказалось, что характер распределения сателлитных рефлексов различен для Q_M точек различного типа. В окрестности точек с координатами типа $Q_M = (\frac{1}{2} + h \frac{1}{2} + k \ 1)$ сателлиты первого порядка наблюдаются в направлениях $[1\bar{1}1]$ и $[1\bar{1}\bar{1}]$. Сателлиты второго порядка заметны только в $[111]$ направлении. В окрестности М точек с координатами $Q_M = (\frac{1}{2} + h \ k \ \frac{1}{2} + 1)$ сателлиты первого порядка наблюдаются в направлениях $[111]$ и $[11\bar{1}]$, сателлиты второго порядка — в направлении $[1\bar{1}\bar{1}]$. В окрестности М точек с координатами $Q_M = (0 \ \frac{1}{2} + k \ \frac{1}{2} + 1)$ сателлиты второго порядка не наблюдаются, сателлиты первого порядка заметны в направлениях $[111]$ и $[1\bar{1}\bar{1}]$. В окрестности Г точек ЗБ сателлитные рефлекссы второго порядка были обнаружены только в направлениях $[111]$ и $[1\bar{1}\bar{1}]$ (см. рисунок 3.31).

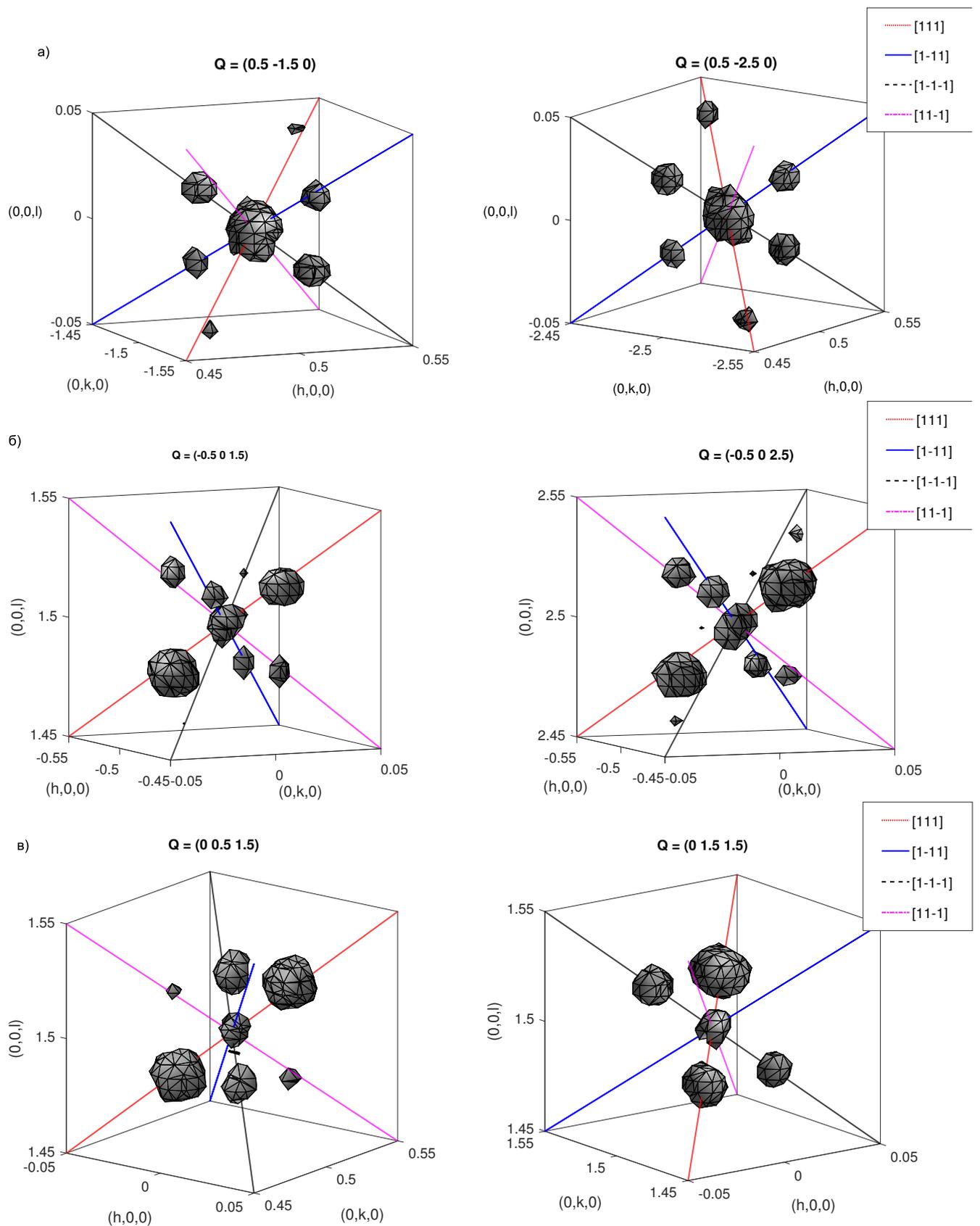


Рисунок 3.30. Трехмерное распределение интенсивности СИ (изоинтенсивные поверхности) в окрестности Q_M точек различного типа: а) $Q_M = (\frac{1}{2} + h \frac{1}{2} + k l)$; б) $Q_M = (\frac{1}{2} + h k \frac{1}{2} + l)$; в) $Q_M = (h \frac{1}{2} + k \frac{1}{2} l)$ в промежуточной фазе ЦТС1.5 ($T = 473\text{K}$). Линиями показаны различные направления семейства $\langle 111 \rangle$.

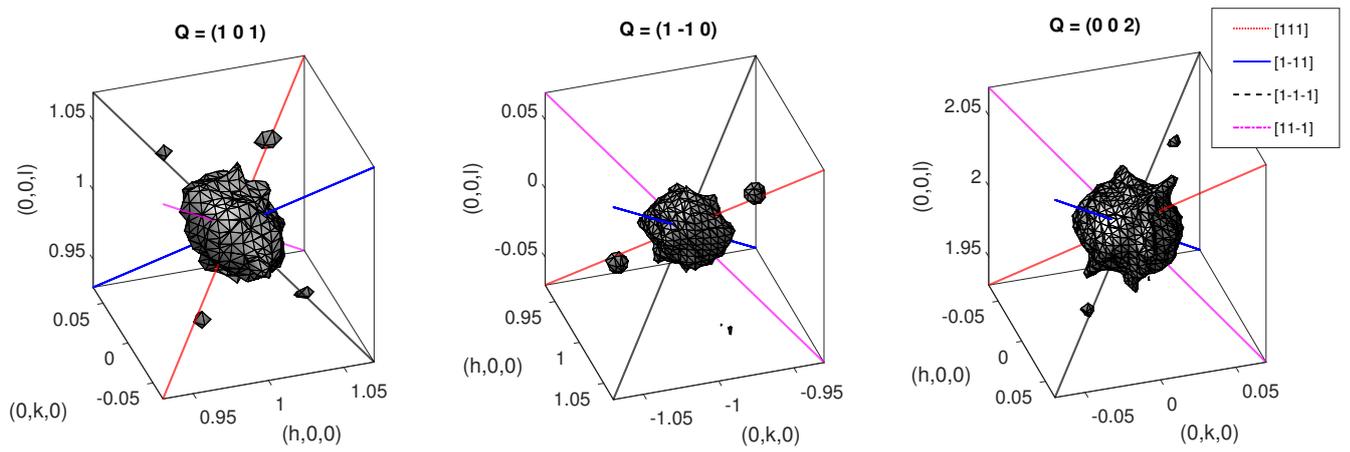


Рисунок 3.31. Трехмерное распределение интенсивности СИ (поверхностей равной интенсивности) в координатах обратного пространства в окрестности Q_{Γ} точек с координатами $Q_{\Gamma} = (1\ 0\ 1)$, $Q_{\Gamma} = (1\ -1\ 0)$ и $Q_{\Gamma} = (0\ 0\ 2)$ в промежуточной фазе ЦТС1.5 ($T = 473\ \text{K}$). Линиями показаны различные направления семейства $\langle 111 \rangle$.

Сателлитные отражения имеют различную интенсивность в зависимости от направления, в котором они наблюдаются: сателлиты первого порядка в направлении $[111]$ имеют наибольшую интенсивность, в направлении $[1\bar{1}\bar{1}]$ — наименьшую. Отметим также, что сверхструктурные отражения в М точках ЗБ имеют разную интенсивность: наиболее сильные отражения наблюдаются в точках типа $Q_M = (\frac{1}{2}+h\ \frac{1}{2}+k\ 1)$, наиболее слабые в $Q_M = (0\ \frac{1}{2}+k\ \frac{1}{2}+1)$.

Положения сателлитных рефлексов первого порядка можно описать волновым вектором типа $q^1 = (\frac{1}{2}-\delta, \frac{1}{2}-\delta, \delta)$. Данному волновому вектору в пространственной группе $Rm\bar{3}m$ соответствует 24-х компонентная звезда. Описание положения сателлитов второго порядка, наблюдающихся в окрестности М точки, может быть проведено с использованием вектора $q^2 = (\frac{1}{2}-2\delta, \frac{1}{2}-2\delta, 2\delta)$, для сателлитных рефлексов в окрестности Γ точки — $q^2 = (2\delta, 2\delta, 2\delta)$. В таблице 3.2 приведены волновые вектора, описывающие положения всех наблюдаемых сателлитных рефлексов, сверхструктурные рефлексы сгруппированы в соответствии с направлениями их сдвига относительно М точки.

направление	сателлиты 1 ^{го} порядка	сателлиты 2 ^{го} порядка
[111]	$q_1^1 = (-\frac{1}{2}+\delta, \delta, -\frac{1}{2}+\delta)$ $q_2^1 = (\delta, -\frac{1}{2}+\delta, -\frac{1}{2}+\delta)$	$q_1^2 = (-\frac{1}{2}+2\delta, -\frac{1}{2}+2\delta, 2\delta)$ $q_2^2 = (2\delta, 2\delta, 2\delta)$
[1 $\bar{1}\bar{1}$]	$q_3^1 = (-\frac{1}{2}+\delta, \frac{1}{2}-\delta, -\delta)$ $q_4^1 = (\delta, \frac{1}{2}-\delta, \frac{1}{2}-\delta)$	$q_3^2 = (-\frac{1}{2}+2\delta, -2\delta, \frac{1}{2}-2\delta)$ $q_4^2 = (2\delta, -2\delta, -2\delta)$
[1 $\bar{1}\bar{1}$]	$q_5^1 = (-\frac{1}{2}+\delta, \frac{1}{2}-\delta, \delta)$ $q_6^1 = (-\frac{1}{2}+\delta, -\delta, -\frac{1}{2}+\delta)$	
[11 $\bar{1}$]	$q_7^1 = (-\frac{1}{2}+\delta, \delta, \frac{1}{2}-\delta)$ $q_8^1 = (\delta, -\frac{1}{2}+\delta, \frac{1}{2}-\delta, -\frac{1}{2}+\delta)$	

Таблица 3.2. Система волновых векторов, описывающая распределение сателлитных рефлексов первого и второго порядка, наблюдаемых в направлениях [111] и [1 $\bar{1}\bar{1}$] в промежуточной фазе ЦТС1.5, режим охлаждения. Верхний индекс обозначает порядок сателлитного рефлекса, с помощью нижнего индекса вектора пронумерованы по порядку.

Таким образом, для описания положения всех сверхструктурных рефлексов в промежуточной фазе необходимо введение 15 волновых векторов (8 для сателлитов первого порядка, 4 для сателлитов второго порядка и 3 для сверхструктурных рефлексов М-типа).

Можно показать, что для наблюдаемой картины сверхструктурных отражений достаточно введения всего 8 волновых векторов: $q_1^1, q_2^1, q_3^1, q_4^1, q_5^1, q_6^1, q_7^1, q_8^1$. Если предположить, что сателлиты в одном направлении соответствуют одному домену, то тогда для описания данного домена достаточно всего 2 волновых вектора. Так, волновые вектора q_1^2 и q_2^2 , описывающие сателлитные рефлексы второго порядка в направлении [111], могут быть получены комбинацией волновых векторов q_1^1 и q_2^1 :

$$q_1^2 = q_1^1 + q_2^1$$

$$q_2^2 = 2q_1^1 = 2q_2^1.$$

Кроме того, положение Q_M точки может быть описано с использованием только векторов q_1^1 и q_2^1 : $q_{M_1} = (\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \ 0) = q_2^1 - q_1^1$. М-точки остальных типов могут быть получены с помощью волновых векторов q_3^1 и q_4^1 (М-точка типа $(\frac{1}{2}+h, k, \frac{1}{2}+l)$) и q_5^1 и q_6^1 (М-точка типа $(h, \frac{1}{2}+k, \frac{1}{2}+l)$). Следовательно, возникновение Q_M точек в таком рассмотрении, может быть описан как эффект второго порядка. В таком случае правила погасания, характерные для рассеяния на поворотах кислородных октаэдров, могут не выполняться.

Такое рассмотрение может объяснить различия в интенсивностях сверхструктурных отражений. Наиболее интенсивные сателлиты первого порядка в направлении [111] (q_1^1 и q_2^1) дают вклад в М-точки типа $(\frac{1}{2}+h \ \frac{1}{2}+k \ l)$, имеющие наибольшую интенсивность среди всех М-точек, а также в сателлиты второго порядка в направлении [111]. Сателлиты первого порядка в [1 $\bar{1}\bar{1}$] и [11 $\bar{1}$] направлениях имеют малую интенсивность, как следствие, сателлиты второго порядка в данных направлениях не наблюдаются.

Таким образом показано, что положения сателлитных рефлексов могут быть описаны 24-лучевой звездой волнового вектора $q_i = (\delta, \frac{1}{2}-\delta, -\frac{1}{2}\delta)$, где $\delta \approx 0.0176 a^*$. При этом для реализации наблюдаемой структуры следует предположить, что канал перехода состоит из комбинации двух векторов соответствующей звезды, например $q_1^1 = (-\frac{1}{2}+\delta, \delta, -\frac{1}{2}+\delta)$ и $q_2^1 = (\delta, -\frac{1}{2}+\delta, -\frac{1}{2}+\delta)$.

Наблюдаемая квазикубическая дифракционная картина обусловлена сосуществованием большого числа структурных доменов. Для более детальной расшифровки структуры необходимо контролируемое получение монокристаллов образцов или образцов с уменьшенным числом доменов, что является задачей дальнейших исследований. При этом выше уже отмечалось, что при переходе в промежуточную фазу из параэлектрической наблюдаемая картина была менее симметричной, что указывает на меньшее число присутствующих доменов.

3.2.3 Диффузное рассеяние в монокристаллах ЦТС

На рисунке 3.32 приведены сечения обратного пространства плоскостями $(hk0)$ и $(hk0.5)$, полученные в параэлектрической фазе ЦТС1.5 при температуре 513 К (прямо над переходом в промежуточную фазу). В плоскости $(hk0)$ наблюдается сильное ДР в направлениях $\langle 110 \rangle$ с максимумом интенсивности в точке $q = 0$. В плоскости $(hk0.5)$ ДР имеет форму полос, соединяющих Q_M и Q_R точки ЗБ.

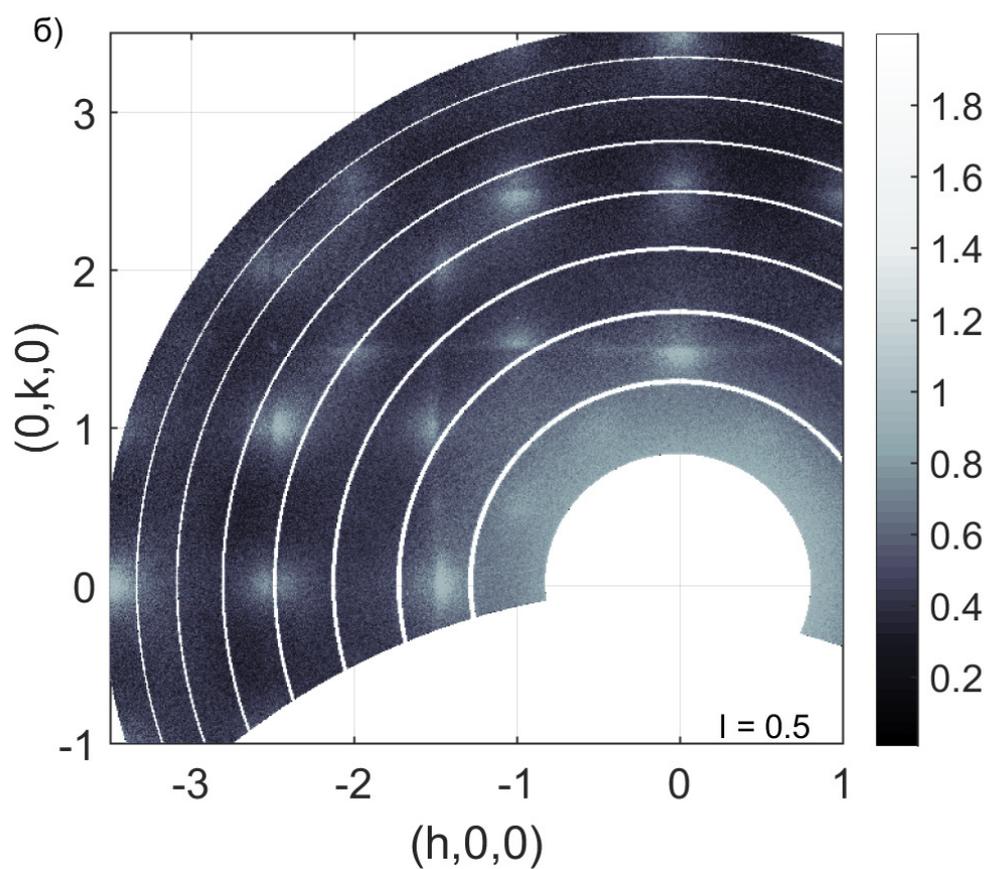
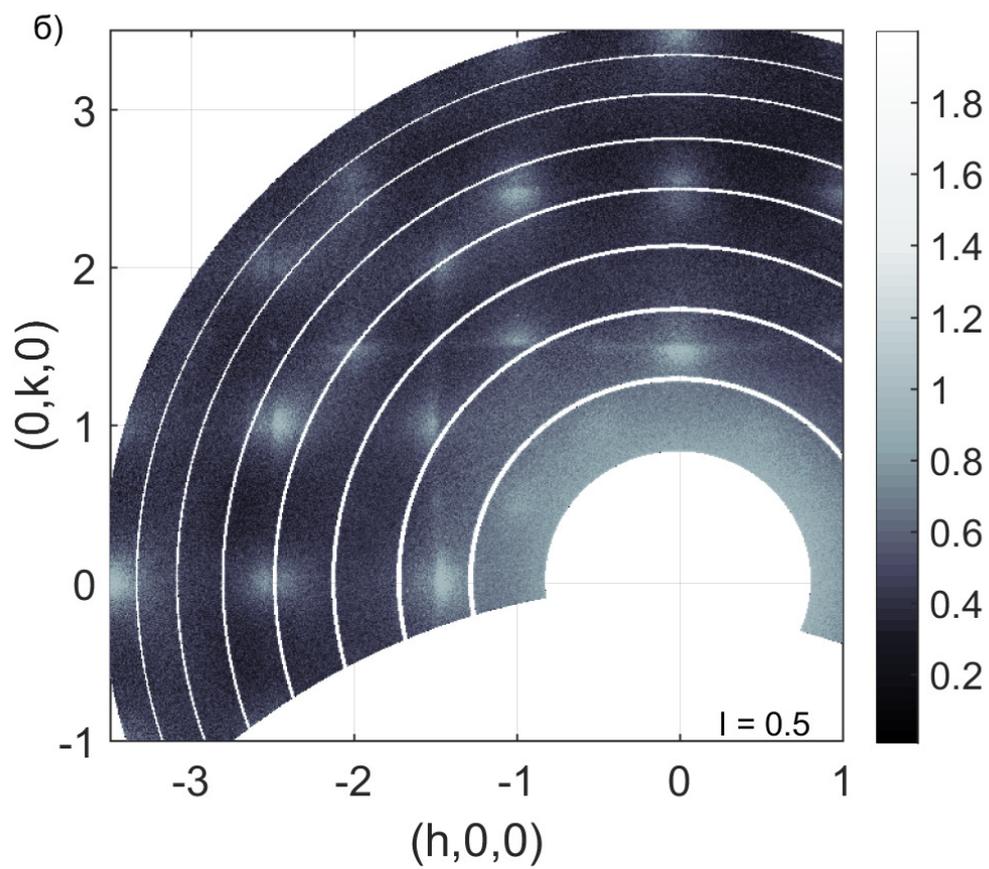


Рисунок 3.32. Сечения обратного пространства плоскостями а) $(hk0)$ и б) $(hk0.5)$ в параэлектрической фазе ЦТС1.5 ($T = 508$ К). Цветовая шкала представляет величину интенсивности в относительных единицах.

Для анализа анизотропии ДР было восстановлено трехмерное распределение интенсивности ДР в окрестности узлов $00\bar{2}$ и $\bar{1}01$ в параэлектрической фазе (см. рисунок 3.33). Анизотропия распределения интенсивности ДР аналогична описанной в чистом ЦС: в окрестности узлов типа $h00$ отсутствуют out-of-plane стержни (лежащие в плоскости, перпендикулярной \mathbf{Q}), в окрестности узлов типа $hh0$ отсутствуют как out-of-plane стержни, так и стержни, направление которых параллельно \mathbf{Q} . В чистом ЦС, как было показано в разделе 3.1.5, анизотропия ДР в окрестности центра ЗБ может быть описана моделью, учитывающей только пять низкоэнергетичных фоновых ветви, причем доминирующий вклад в интенсивность ДР дает ТА in-plane фоновая ветвь.

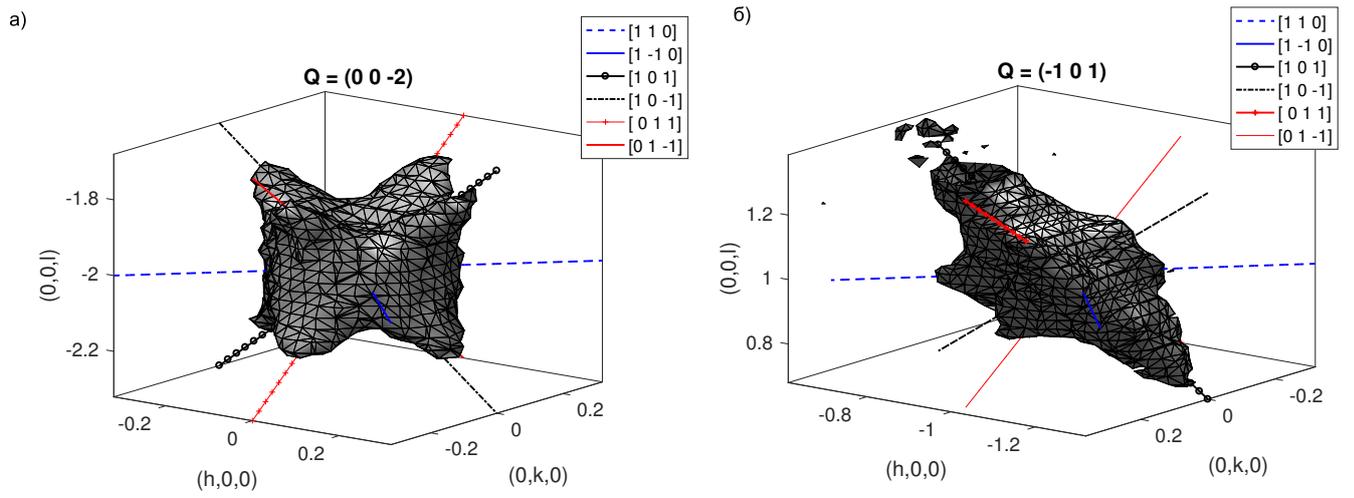


Рисунок 3.33. Трехмерное распределение интенсивности СИ (интенсивностных поверхностей) в координатах обратного пространства в окрестности узлов а) $00\bar{2}$ и б) $\bar{1}01$ в параэлектрической фазе в ЦТС0.7, $T = 533$ К. Линиями показаны различные направления семейства $\langle 110 \rangle$.

Полосы, соединяющие Q_M и Q_R точки (MR-полосы) имеют такое же распределение, как и в чистом ЦС: отсутствуют полосы, проходящие через симметричные Q_M и Q_R точки. На основании формы MR-полос, а также учитывая характер их распределения, можно предположить их связь с параллельными и антипараллельными корреляциями в системе кислородных октаэдров. Особенности ДР на границе ЗБ будут рассмотрены в разделе 3.2.5.

С целью анализа формы и температурной зависимости ДР в окрестности центра ЗБ были построены одномерные профили распределения интенсивности в направлениях $\langle 110 \rangle$. На рисунке 3.34 приведена температурная эволюция профилей интенсивности ДР вдоль направления $[101]$ в окрестности узлов $\bar{1}01$ и $\bar{1}02$ в ЦТС0.7. Интенсивность ДР в параэлектрической фазе является зависящей от температуры и возрастает при приближении к температуре ФП в промежуточную фазу.

На рисунке 3.35 распределение ДР в окрестности узла $\bar{1}01$ представлено в двойном логарифмическом масштабе. При больших значениях q профиль ДР хорошо описывается степенной зависимостью $I = I_0 q^2$ (аппроксимирующая кривая на рисунке 3.35 обозначена сплошной

линией). Такой характер зависимости от волнового вектора соответствует корреляционной функции Орнштейна-Цернике [93]. Описание формы и температурной зависимости ДР, следовательно, может быть произведено выражением 3.1 в рамках приближения среднего поля. Аппроксимация производилась одновременно для всех температур методом наименьших квадратов. Из рассмотрения исключалась брэгговская компонента, а также ДР при волновых векторах $q > 0.3$. При описании профиля ДР вблизи узла $\bar{1}01$ были получены следующие величины: критическая температура $T_c = 486.5 \pm 4.1$ К, коэффициент, определяющий квадрат обратного радиуса корреляции $\kappa_0 = (2.3 \pm 0.21) \cdot 10^{-4} \cdot \text{Å}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, $A = (11.6 \pm 0.37) \cdot 10^{-4}$. Параметры аппроксимации, полученные для узла $\bar{1}02$, с точностью до статистических ошибок совпали с результатами для узла $\bar{1}01$. Аппроксимирующие кривые показаны на рисунке 3.34 сплошными линиями.

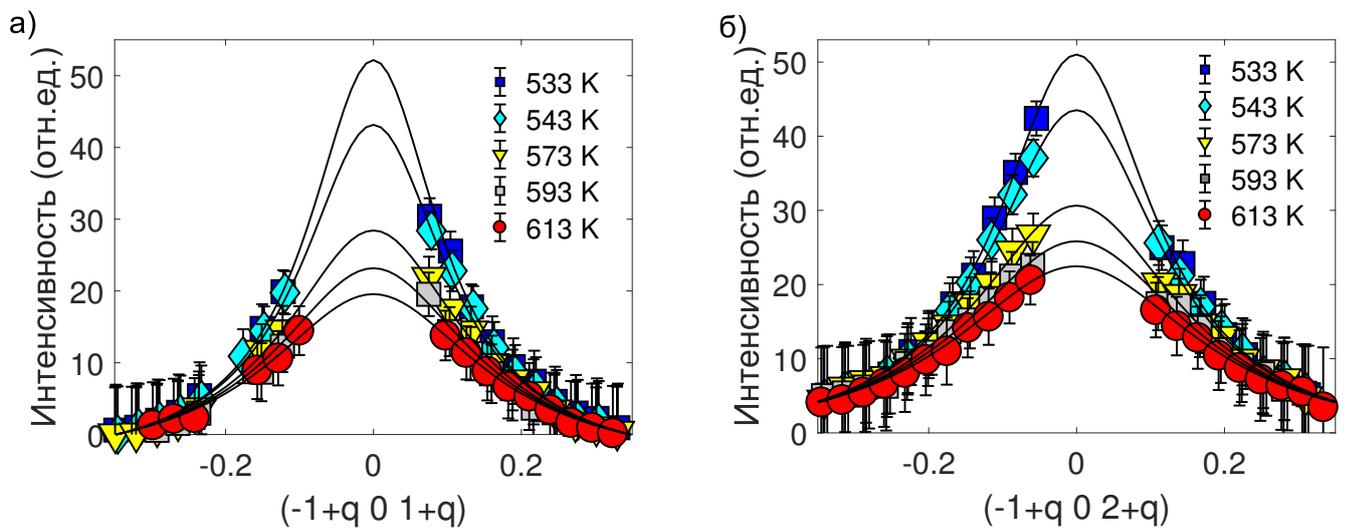


Рисунок 3.34. Распределение интенсивности ДР в направлении $[101]$ в окрестности узлов а) $\bar{1}01$ и б) $\bar{1}02$ при различных температурах в параэлектрической фазе ЦТС0.7. Экспериментальные точки — символы, линии — результат аппроксимации выражением 3.1.

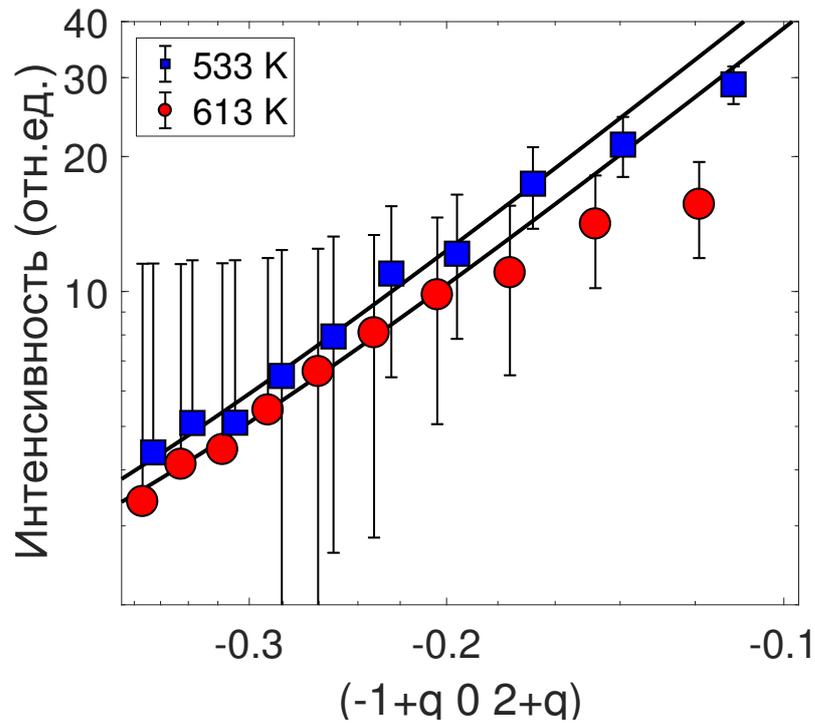


Рисунок 3.35. Распределение интенсивности ДР в двойном логарифмическом масштабе направлении [101] в окрестности узла $\bar{1}01$ при различных температурах в параэлектрической фазе ЦТС0.7. Символы — экспериментальные точки, линии — результат аппроксимации экспериментальных точек степенной зависимостью $I = I_0 q^2$.

На рисунке 3.36 приведена температурная эволюция интенсивности ДР в некоторых точках q вдоль направления [101] в окрестности узла $\bar{1}01$. Сплошными линиями показана рассчитанная с помощью выражения 3.1 интенсивность ДР с учетом определенных из аппроксимации параметров A , T_c и κ_0 . Пунктирной линией обозначена рассчитанная температурная зависимость пиковой интенсивности ДР. Как видно, пиковая интенсивность ДР критически возрастает при приближении к температуре ФП в промежуточную фазу. В промежуточной фазе интенсивность ДР резко падает, что соответствует картине перехода первого рода, но сохраняет ненулевые значения. При переходе в антисегнетоэлектрическую фазу ДР практически полностью исчезает.

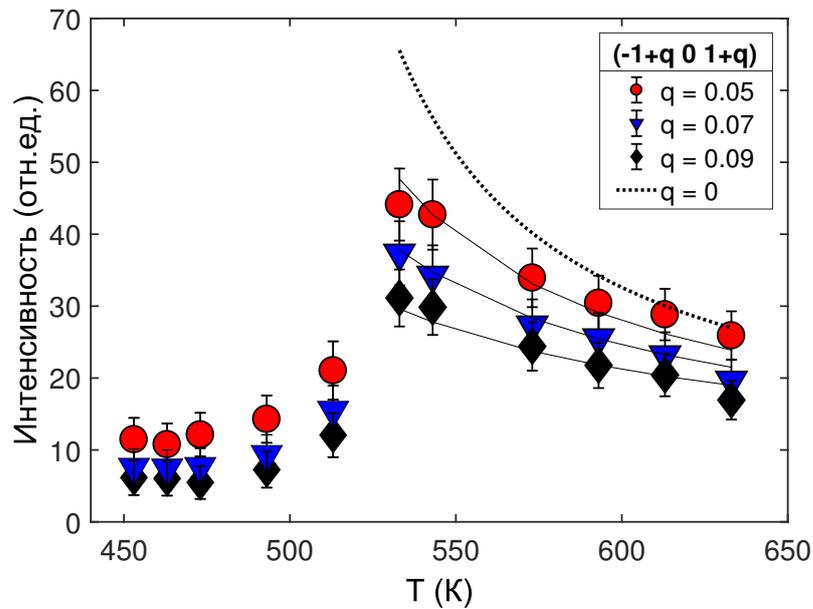


Рисунок 3.36. Температурная зависимость интенсивности ДР для ЦТС0.7 в окрестности узла $\bar{1}01$ вдоль направления $[101]$ для различных значений приведенного волнового вектора. Символами обозначены экспериментальные результаты, сплошные линии — результат расчета с помощью выражения 3.1 с учетом определенных из аппроксимации параметров A , T_c и κ_0 , штриховой линией приведен результат расчета для $q = 0$.

Было проведено сравнение температурной зависимости интенсивности ДР центре ЗБ с температурной зависимостью диэлектрической проницаемости. На рисунке 3.37 приведено сравнение рассчитанной для $q = 0$ обратной интенсивности ДР, умноженной на температуру, и обратной диэлектрической проницаемости для ЦТС1, взятой из [73]. Интенсивность ДР имеет весьма схожую температурную зависимость с диэлектрической проницаемостью. Это подтверждается близостью соответствующих критических температур: температура Кюри в ЦТС1, определенная из температурной зависимости диэлектрической проницаемости, равна $T_c = 479.9$ К, критическая температура, описывающая рост интенсивности ДР при приближении к ФП — $T_c = 486.5 \pm 4.1$ К. На основании сходства температурного поведения ДР и диэлектрической проницаемости можно сделать вывод о связи ДР в центре ЗБ с критическими флуктуациями сегнетоэлектрического параметра, проявляющимися в росте диэлектрической проницаемости при приближении к температуре ФП.

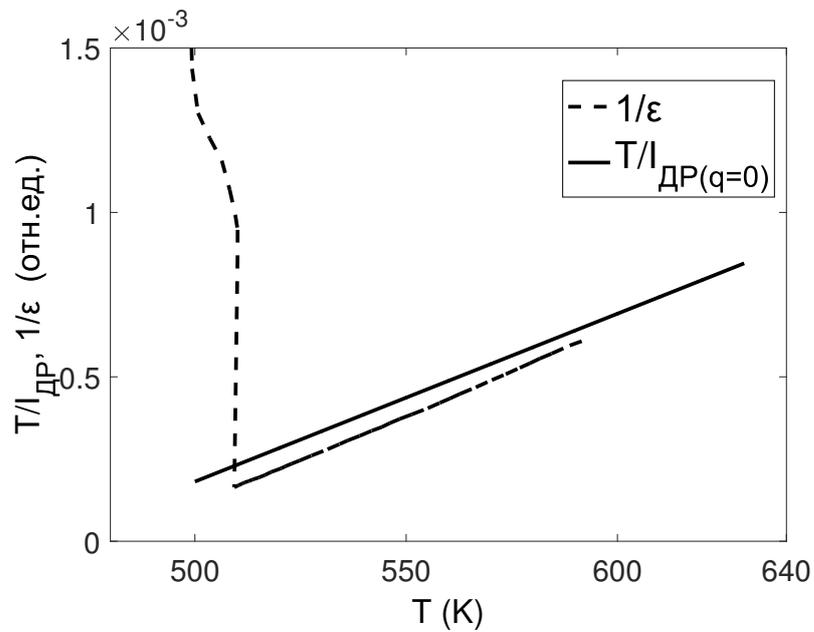


Рисунок 3.37. Сравнение температурной зависимости нормированной на температуру пиковой ($q = 0$) обратной интенсивности ДР в центре ЗБ, рассчитанной с помощью выражения 3.1 (сплошная линия) и обратной диэлектрической проницаемости (штриховая линия), взятой из [73].

3.2.4 Неупругое рассеяние синхротронного излучения

В результате эксперимента по неупругому рассеянию СИ были получены спектры НРСИ в монокристаллах ЦТС0.7, ЦТС1.1 и ЦТС1.5. Основное внимание было уделено регистрации спектров в направлении $\langle 110 \rangle$ в окрестности узла 200.

На рисунке 3.38 приведены спектры НРСИ в ЦТС0.7 для нескольких точек обратного пространства для различных температур. Во всех спектрах наблюдается центральная компонента (центральный пик) и фоновые резонансы, соответствующие рассеянию на ТА и ТО фононах. Аппроксимация фоновых резонансов проводилась функцией затухающего гармонического осциллятора (см. выражение 2.5), свернутого с функцией разрешения, центрального пика — сверткой функции разрешения и функции Лоренца. Рисунок 3.38 иллюстрирует температурную эволюцию спектров НРСИ: в точках $Q = (1.9 - 0.1 0)$, $Q = (1.8 - 0.2 0)$ при понижении температуры происходит постепенный сдвиг ТА фоновых резонансов в область низких энергий и рост интенсивности центрального пика. В промежуточной фазе (483 К) положение ТА фоновых резонансов резко смещается в область высоких энергий. В точке $Q = (1.5 - 0.5 0)$ наблюдается менее выраженное смещение положений фоновых резонансов при охлаждении, интенсивность центрального пика при этом сильно возрастает.

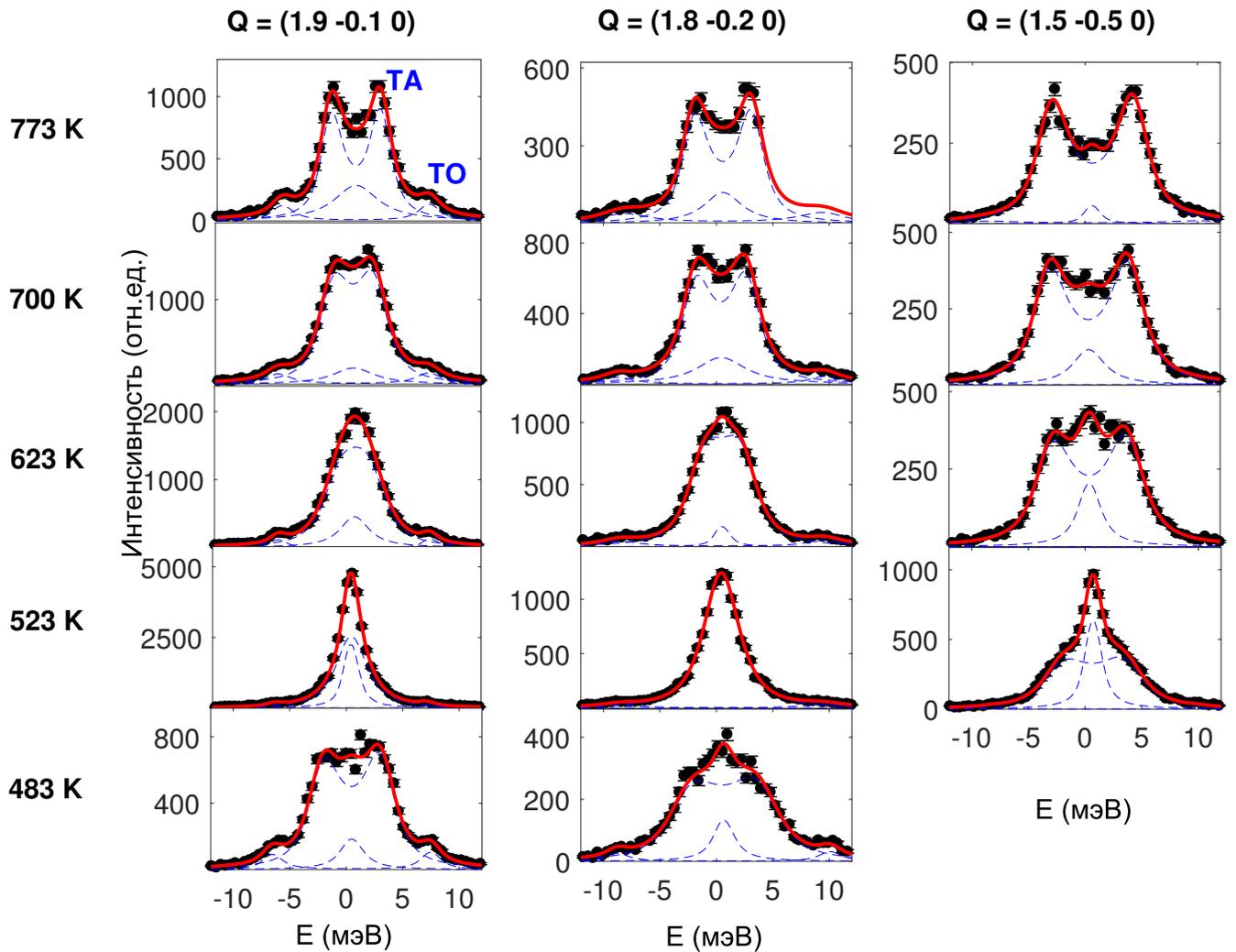
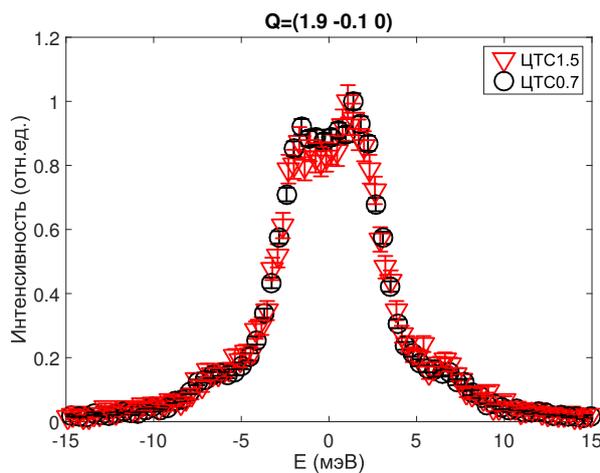


Рисунок 3.38. Спектры НРСИ в точках $Q = (1.9 -0.1 0)$, $Q = (1.8 -0.2 0)$ и $Q = (1.5 -0.5 0)$ для различных температур в высокотемпературной и промежуточной фазах в монокристалле ЦТС0.7. Черными кругами отмечены экспериментально полученные точки, линии - результат аппроксимации (синие пунктирные линии — фоновные резонансы для ТА и ТО фононов, красная сплошная линия — результирующая интенсивность).

Сравнение результатов НРСИ для ЦТС с различной концентрацией не выявило отличий в форме спектров и их температурной зависимости. Для иллюстрации на рисунке 3.39 приведено сравнение спектров НРСИ, полученных в окрестности Γ -точки ЗБ и на границе ЗБ для монокристаллов ЦТС0.7 и ЦТС1.1 для близких температур (для удобства сравнения интенсивность нормирована). Сравнение показывает, что с точностью до нормировочного коэффициента спектры совпадают. В дальнейшем в процессе анализа особенностей критической динамики кристаллической решетки нами будут использованы результаты НРСИ, полученные на монокристаллах ЦТС с различной концентрацией титана (0.7%, 1.1% и 1.5%) без обсуждения влияния концентрации титана на динамику кристаллической решетки.

а)



б)

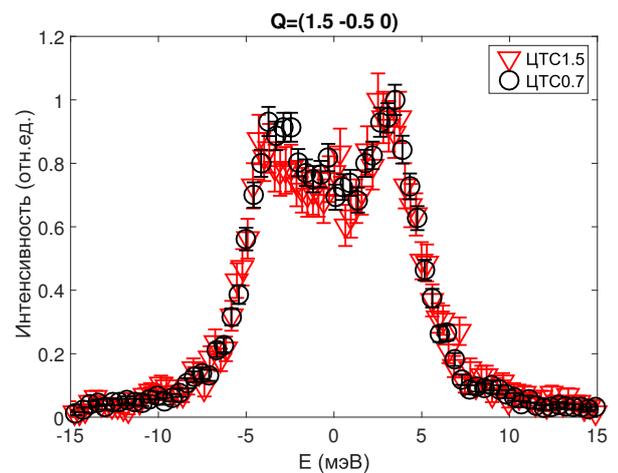
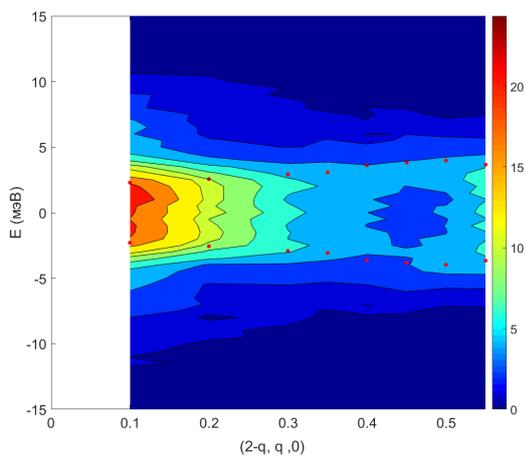


Рисунок 3.39. Сравнение спектров НРСИ, полученных на монокристаллах ЦТС0.7 и ЦТС1.5 в точках а) $Q = (1.9 -0.1 0)$ и б) $Q = (1.5 -0.5 0)$ при близких температурах (693 К для ЦТС1.5 и 700 К для ЦТС0.7).

На рисунке 3.40 приведены спектры НРСИ для различных векторов q вдоль направления $[1\bar{1}0]$ в ЦТС1.5, представленные в виде контурных карт. Сплошные линии — линии изоинтенсивностей, точками обозначены энергии ТА in-plane фонона, определенные в результате аппроксимации соответствующих спектров. При температуре 693 К вклад центральных пиков в интегральную интенсивность спектров НРСИ достаточно мал, поэтому видны в основном фоновые резонансы. При температуре 518 К, чуть большей, чем температура ФП в промежуточную фазу, центральный пик имеет доминирующий вклад в спектрах НРСИ (см. рисунок 3.40, б)). Карта спектров НРСИ при температуре 518 отличается наличием двух разделенных критических областей в центре ЗБ и на границе ЗБ. Область в центре ЗБ характеризуется центральным пиком с максимумом интенсивности в центре ЗБ, данный центральный пик наблюдается при волновых векторах $q < 0.35$.

В окрестности границы ЗБ существует иной центральный пик. Для уточнения положения максимума данного центрального пика была проведена регистрация спектров НРСИ в нескольких точках соседней ЗБ (в окрестности узла 110). Полученная контурная карта спектров НРСИ для ЦТС1.1 при температуре 600 К приведена на рисунке 3.41. Как показывает анализ спектров НРСИ, распределение интенсивности центрального пика в окрестности границы ЗБ асимметрично. Максимум интенсивности центрального пика, наблюдаемого в окрестности границы ЗБ, смещен относительно М-точки ЗБ и наблюдается при волновых векторах $q \approx 0.05$. Стоит отметить, что похожее распределение со смещенным относительно границы ЗБ максимумом наблюдалось для интенсивности ДР в ЦС (см. рисунок 3.3).

а)



б)

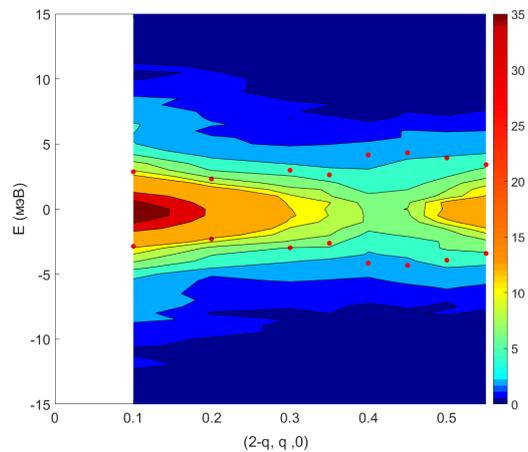


Рисунок 3.40. Контурные карты спектров НРСИ в координатах переданная энергия - переданный волновой вектор, полученные для температур 693 К (а) и 518 К (б) в ЦТС1.5. Сплошные линии — линии изоинтенсивностей, точками обозначены энергии ТА in-plane фонона, определенные в результате аппроксимации соответствующих спектров.

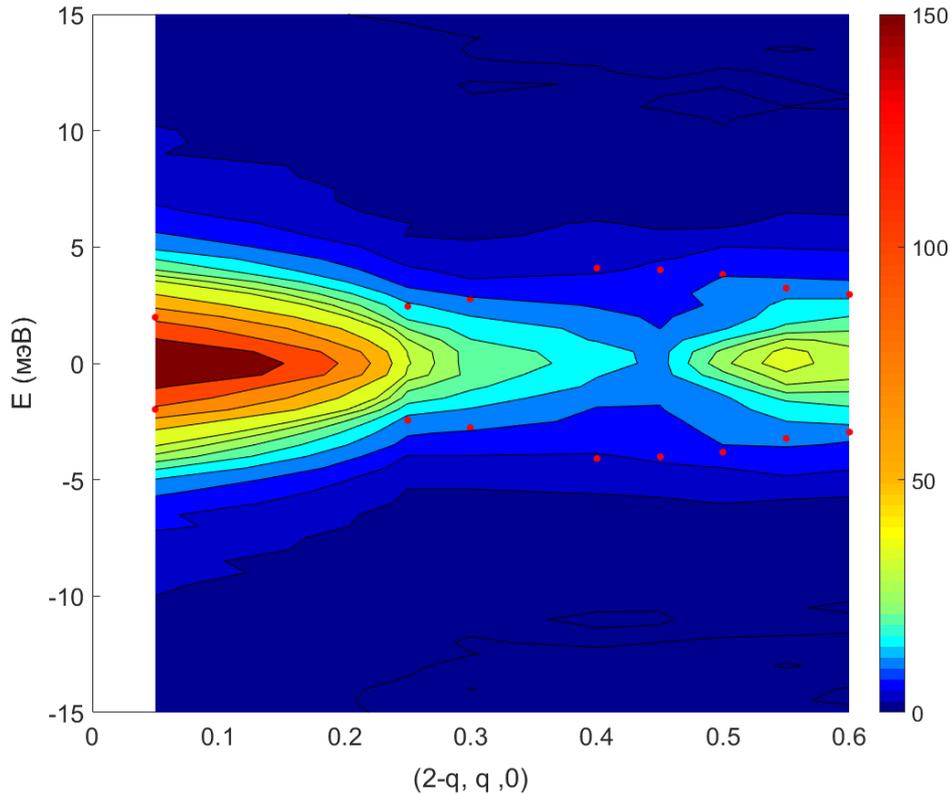


Рисунок 3.41. Контурная карта спектров НРСИ в координатах переданная энергия - приведенный волновой вектор, полученная для температуры 600 К в ЦТС1.1. Сплошные линии — линии изоинтенсивностей, точками обозначены энергии ТА in-plane фонона, определенные в результате аппроксимации соответствующих спектров. Зависимость интенсивности от волнового вектора получена путем интерполяции на основе известных спектров.

На основании того, что центральный пик, наблюдаемый в центре ЗБ, является зависящим от температуры, и, по-видимому, обеспечивает доминирующий вклад в температурную зависимость интегральной интенсивности спектров НРСИ, его температурную зависимость можно описать в рамках приближения среднего поля (выражение 3.1). Аппроксимация проводилась методом наименьших квадратов, результат показан на рисунке 3.42 сплошной линией. Согласно результатам аппроксимации критический рост интенсивности центрального пика характеризуется температурой $T_c = 494.5$ К. Полученное значение критической температуры для центрального пика хорошо согласуется с критической температурой, определенной из анализа ДР в центре ЗБ.

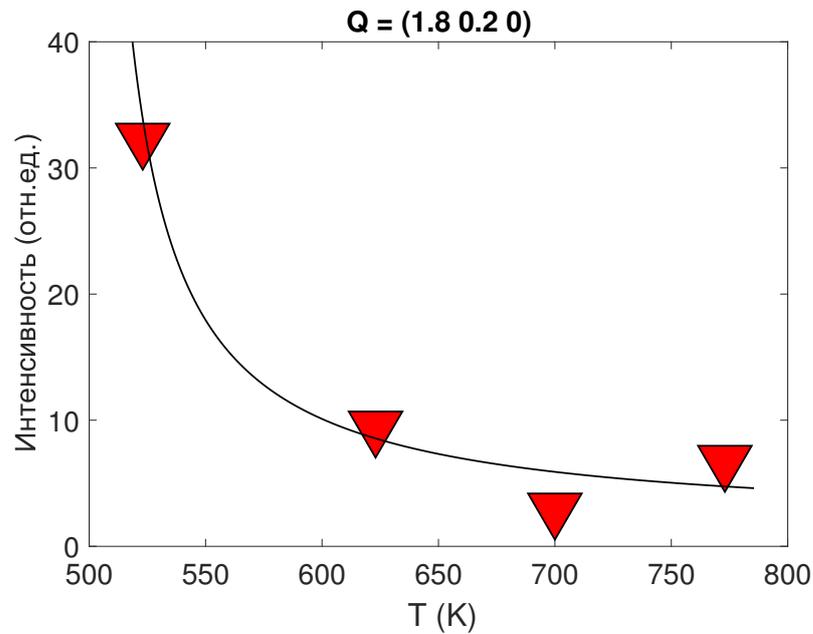


Рисунок 3.42. Температурная зависимость интенсивности центрального пика в точке $Q=(1.8\ 0.2\ 0)$ в параэлектрической фазе ЦТС0.7. Символы — экспериментальные значения, линия — результат аппроксимации выражением 3.1.

Таким образом, на основании данных ДР и НРСИ можно сделать вывод, что в параэлектрической фазе ЦТС можно выделить две критические области: одну в центре ЗБ ($q < 0.4$), другую — на границе. Область в центре ЗБ отражает процессы, связанные с критическими флуктуациями поляризации и, как следствие, с сегнетоэлектрической мягкой модой в центре ЗБ. Область на границе ЗБ, по-видимому, отражает процессы, обуславливающие возникновение сверхструктурных отражений в окрестности Γ - и M -точек ЗБ в промежуточной фазе.

ТА и ТО in-plane фононы в направлении $[110]$

В результате анализа спектров НРСИ была получена информация об энергиях ТА и ТО фононов. На рисунке 3.43 приведена дисперсионная поверхность ТА in-plane фоннов в окрестности узла 200. Черными кружками обозначены точки обратного пространства, в которых было произведено измерение спектров НРСИ. Цветом обозначена энергия ТА in-plane фонона. Интерполяция экспериментальных данных произведена с применением встроенной функции программного пакета MATLAB. Вдоль направлений $[110]$ и $[1\bar{1}0]$ наблюдаются выраженные минимумы в энергии ТА фонона, при отклонении от данных направлений энергия ТА фонона резко возрастает. Из рисунка 3.43 также видно, что, как и в случае ЦС, энергия ТА in-plane фонона, распространяющегося в направлении $[100]$ гораздо выше энергии фононов в направлении $[110]$. Таким образом, в параэлектрической фазе ЦТС, как и в чистом ЦС, энергия ТА in-plane фононов сильно анизотропна и минимальна в направлениях $\langle 110 \rangle$.

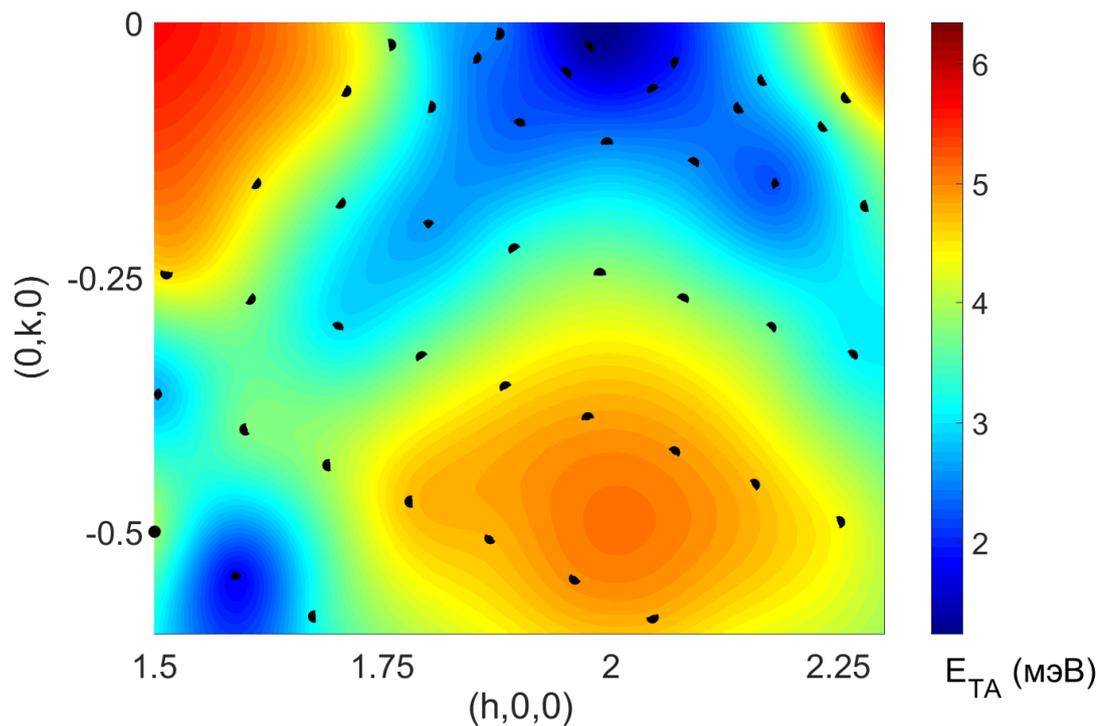


Рисунок 3.43. Дисперсионная поверхность ТА фонона в в окрестности 200 рефлекса в ЦТС0.7 при температуре 700К. Круглыми символами обозначены точки обратного пространства, в которых было произведено измерение спектров НРСИ. Цветом обозначена энергия ТА in-plane фонона. Интерполяция экспериментальных данных произведена с применением встроенной функции программного пакета matlab.

Для ТА и ТО фононов, распространяющихся в направлениях $\langle 110 \rangle$, были построены фоновые дисперсионные кривые для различных температур. На рисунке 3.44 приведена дисперсия ТА in-plane фонона, полученная для направления $[1\bar{1}0]$. ТА in-plane фононы, как и в случае ЦС, имеют низкую энергию, которая понижается при приближении к температуре ФП в промежуточную фазу из параэлектрической. Важным отличием дисперсии ТА фононов, полученной в ЦТС, от дисперсии ТА фононов, наблюдаемой в чистом ЦС, является наличие перегиба в области волновых векторов $q \approx 0.2 - 0.3$.

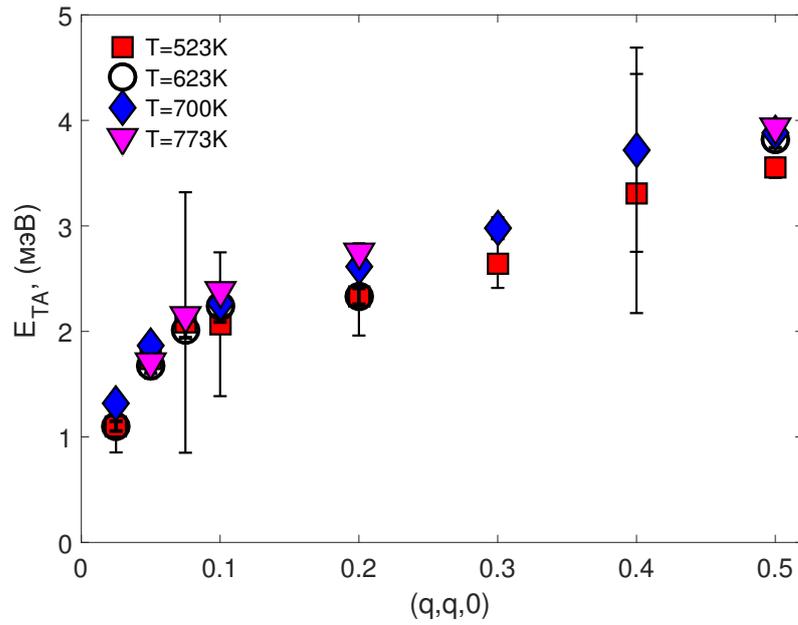


Рисунок 3.44. Дисперсионная зависимость энергии TA in-plane фононов в направлении [110] в ЦТС0.7 при различных температурах.

Было проведено сравнение дисперсионных кривых для TA in-plane фонона в ЦТС с различной концентрацией титана (0.7% и 1.5%) при близких температурах (рисунок 3.45). Показано, что увеличение концентрации титана в два раза не привело к заметному изменению энергии TA in-plane фононов, а также к изменению формы дисперсионной зависимости.

Наличие перегиба в дисперсионной кривой можно связать с развитием неустойчивости при конечных волновых векторах, приводящей к конденсации фононной ветви в соответствующей точке ЗБ. В случае ЦТС мы не видим понижения энергии TA фонона в какой-либо точке ЗБ до нуля, смягчение TA in-plane фононной ветви происходит равномерно практически во всей ЗБ. К возникновению перегиба в фононной дисперсионной кривой может приводить межмодовое взаимодействие мягкой оптической и акустической фононных ветвей. Как было показано в [16] для $KTaO_3$, перегиб в дисперсионной зависимости TA фононной ветви может быть описан в рамках квазигармонического приближения, учитывающего взаимодействие смягчающейся ТО и TA фононных ветвей.

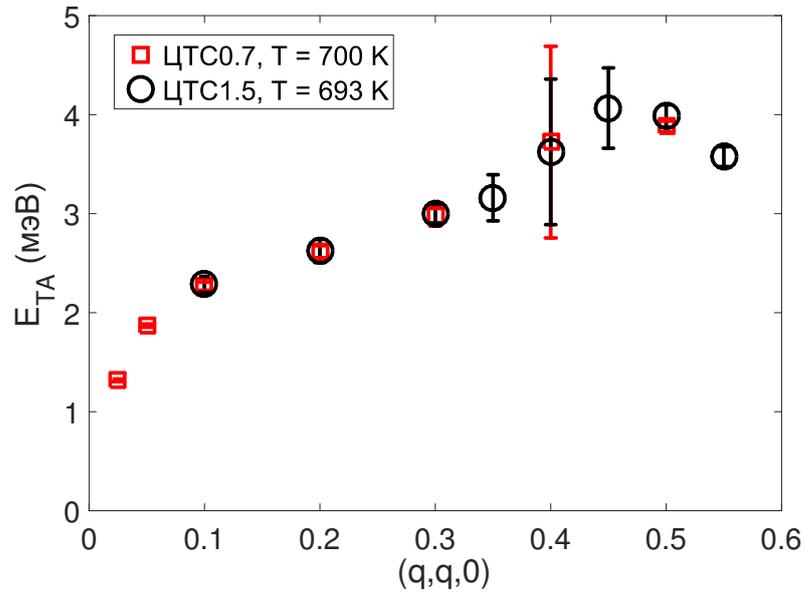
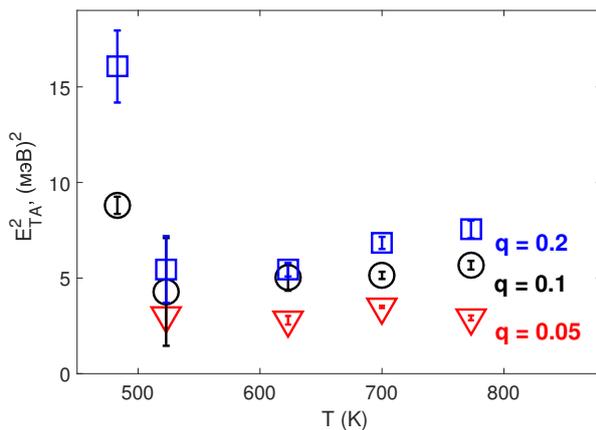


Рисунок 3.45. Дисперсионная зависимость энергии ТА in-plane фонона в направлении $[1\bar{1}0]$, полученная в окрестности 200 рефлекса для ЦТС0.7 при температуре 700 К и ЦТС1.5 при температуре 693 К.

На рисунке 3.46, а) приведена температурная зависимость квадрата энергии ТА in-plane фонона для нескольких волновых векторов вдоль $[110]$ направления. Энергия ТА фонона испытывает слабое смягчение при приближении к ФП в промежуточную фазу, после перехода энергия ТА фононы резко возрастает. Наряду со смягчением энергии возрастает ширина ТА in-plane фонона (см. рисунок 3.46,б)).

а)



б)

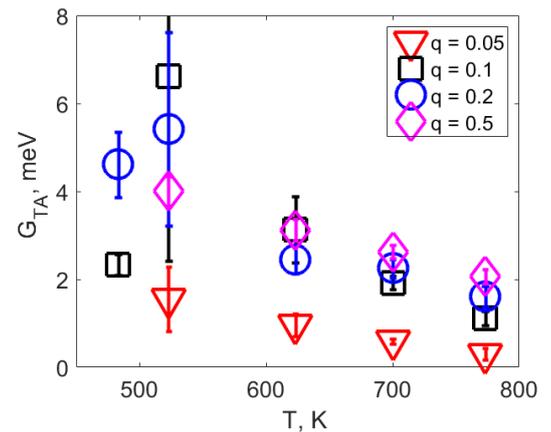


Рисунок 3.46. а) Температурная зависимость квадрата энергии ТА in-plane фонона; б) температурная зависимость ширины ТА in-plane фононных резонансов для нескольких точек $(2-q \ q \ 0)$, где $q=0.05, 0.1, 0.2$.

Как и в случае чистого ЦС, в ЦТС с малой концентрацией титана нами не было обна-

ружено заметной температурной зависимости энергии ТО in-plane фононов в направлениях $\langle 110 \rangle$ вблизи центра ЗБ. На рисунке 3.47 приведена дисперсионная зависимость ТО in-plane фонона, распространяющегося в направлении $[110]$. Как видно, энергия ТО фонона вблизи центра ЗБ от температуры не зависит и при переходе в промежуточную фазу (температура 483 К) не испытывает заметного изменения. При больших значениях приведенного волнового вектора оптический фонон становится плохо разрешенным, поэтому определение точных значений энергии ТО фонона при $q=0.4$ было затруднено.

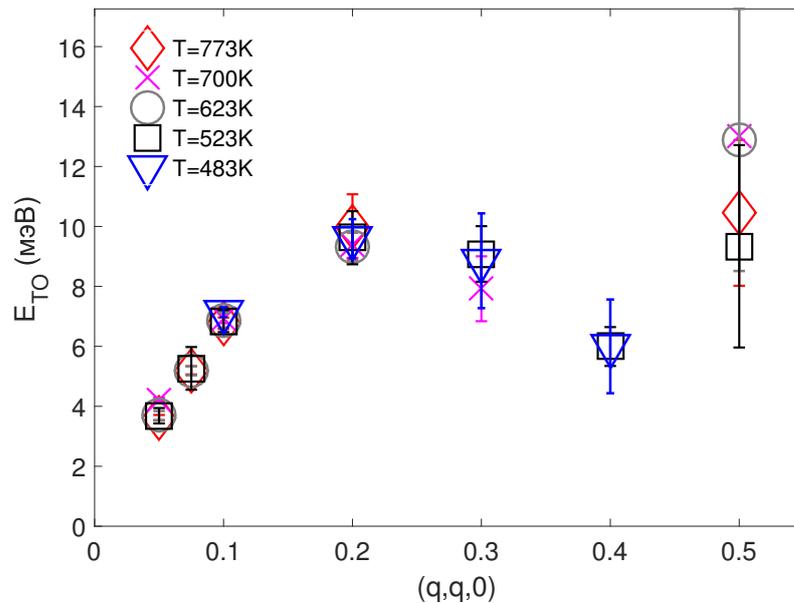


Рисунок 3.47. Дисперсионная зависимость энергии ТО in-plane фонона в направлении $[1\bar{1}0]$, полученная в окрестности 200 рефлекса для ЦТС0.7 при различных температурах.

3.2.5 Несоразмерная неустойчивость на границе ЗБ

ДР синхротронного излучения

Анализ спектров НРСИ в ЦТС показал, что в окрестности границы зоны Бриллюэна существует центральный пик, максимум которого смещен относительно М-точки ЗБ. С целью выяснения особенностей критической динамики решетки в данной области было проведено детальное рассмотрение ДР и НРСИ на границе ЗБ.

Для выделения вклада кислородных смещений в наблюдаемое на границе ЗБ ДР нами было проведено рассмотрение симметричных и несимметричных Q_M и Q_R точек в отдельности. На рисунках 3.48,а) и 3.49,а) приведены одномерные профили распределения интенсивности ДР вдоль направлений $\langle 110 \rangle$ в окрестностях симметричной и несимметричной Q_M точек в ЦТС0.7 при различных температурах в параэлектрической фазе. Сравнение профилей показывает, что характер анизотропии ДР сильно различается в Q_M точках разного типа. В окрестности несимметричной Q_M точки наблюдается небольшой максимум в интенсивности ДР, положение которого смещено относительно границы ЗБ на величину $q_{inc} \approx 0.03$. Интенсивность ДР в области q_{inc} зависит от температуры и растет при приближении к температуре

ФП в промежуточную фазу. В самой Q_M точке ($q=0$ на рисунке 3.48) интенсивность ДР резко спадает.

На рисунке 3.48,б) приведены температурные зависимости интенсивности ДР в точках $(-1.47 \ 0.53 \ 0)$ и $(-1.53 \ 0.47 \ 0)$ в окрестности несимметричной Q_M точки. Хотя данные точки равноудалены от М-точки ЗБ, интенсивность и температурная эволюция ДР в них сильно различны. В точке $q = -0.03$, близкой к локальному максимуму, интенсивность ДР возрастает при приближении температуры в точке ФП. С другой стороны от границы ЗБ ($q>0$) интенсивность ДР слаба и не зависит от температуры. Таким образом, в окрестности несимметричной Q_M точки наблюдается асимметричное ДР с локальным максимумом в области q_{inc} . Интенсивность ДР в данной области растет при приближении к температуре ФП.

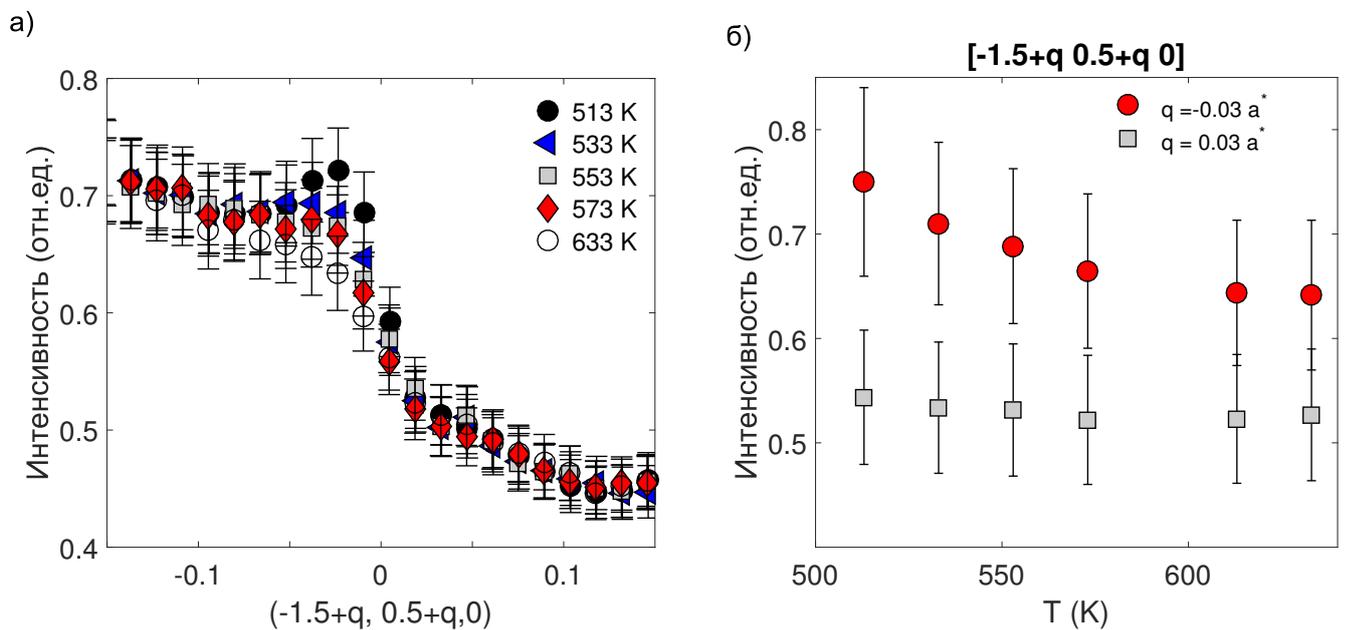


Рисунок 3.48. а) Распределение интенсивности ДР в окрестности несимметричной Q_M точки вдоль линии $[1.5+q \ 0.5-q \ 0]$. б) Температурная зависимость интенсивности ДР в точках $Q = (-1.47 \ 0.53 \ 0)$ и $Q = (-1.53 \ 0.47 \ 0)$ в окрестности несимметричной Q_M точки. Данные приведены для ЦТС0.7.

В окрестности симметричной Q_M точки ДР не имеет выраженных максимумов, непосредственно в М-точке ($q=0$ на рисунке 3.49, а)) наблюдается резкий спад интенсивности ДР. Зависимость интенсивности ДР от температуры слабо выражена как в самой М-точке, так и в ее окрестностях (см. рисунок 3.49, б)).

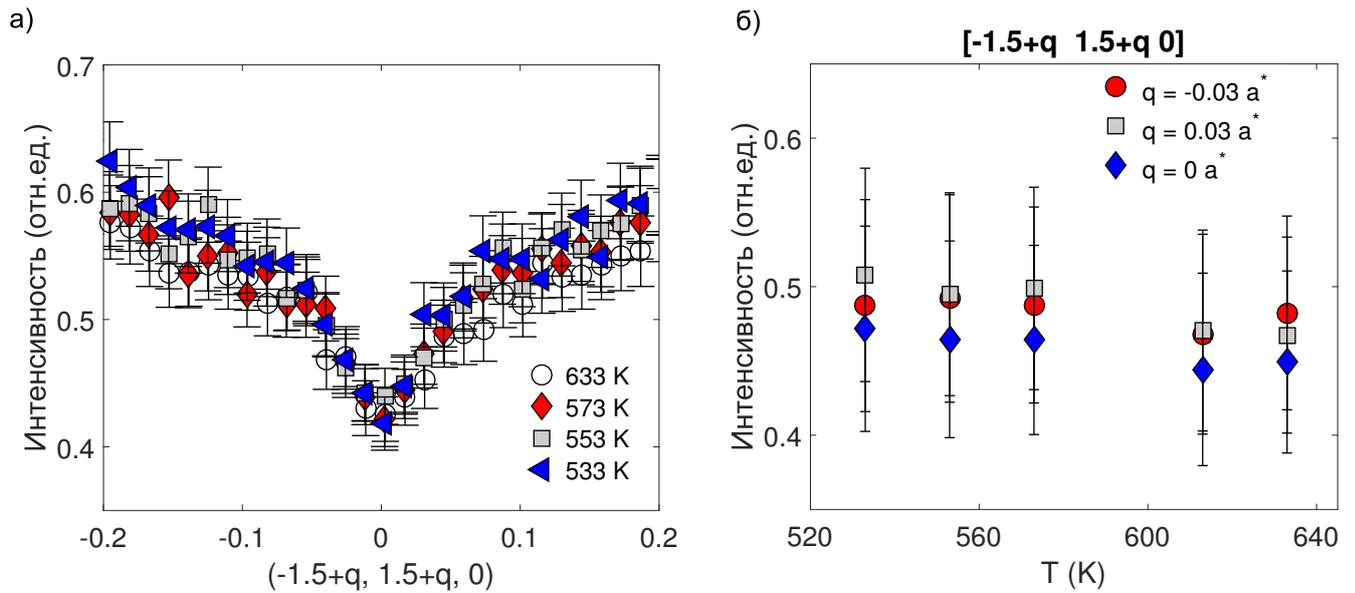


Рисунок 3.49. а) Распределение интенсивности ДР в окрестности симметричной Q_M точки вдоль линии $[1.5+q, 1.5-q, 0]$. б) Температурная зависимость интенсивности ДР в точках $(-1.47, 1.53, 0)$ и $(-1.53, 1.47, 0)$ в окрестности симметричной Q_M точки. Данные приведены для ЦТС0.7.

Таким образом, в симметричной Q_M точке, в которой вклад в ДР от моды, соответствующей разворотам кислородных октаэдров, отсутствует, ДР распределено симметрично и не демонстрирует выраженной температурной зависимости. В несимметричной Q_M точке, где вклад в интенсивность ДР могут давать все моды, наблюдается зависящее от температуры асимметричное ДР.

Как уже упоминалось, MR-полосы диффузного рассеяния, соединяющие M- и R-точки ЗБ, являются следствием наличия коррелированных параллельных и антипараллельных разворотов кислородных октаэдров в параэлектрической фазе. Для более детального анализа формы данных полос была проведено рассмотрение анизотропии ДР в окрестностях R- и M-точек ЗБ. На рисунке 3.50 приведено распределение интенсивности ДР в плоскости $(-1.5+q, 0.5+q, l)$. Данная плоскость проходит через MR-полосу (пунктирная белая линия) и через $[110]$ стержни ДР, соединяющие Γ - и M-точки (наблюдаются при $l=0$). Т.е. точки с $q = \pm 0.5$ и $l = 0$ соответствуют двум брэгговским узлам (Γ -точкам). Точки с $q = 0$ и $l = \pm 0.5$ соответствуют Q_R точкам, точка с $q = 0$ и $l = 0$ является Q_M точкой. Для представления интенсивности ДР был использован метод, впервые предложенный в [94]. Интенсивность согласно данному методу перенормируется по правилу $\sin^2(A + BI)$, в котором параметры A и B подбираются с точки зрения наглядности.

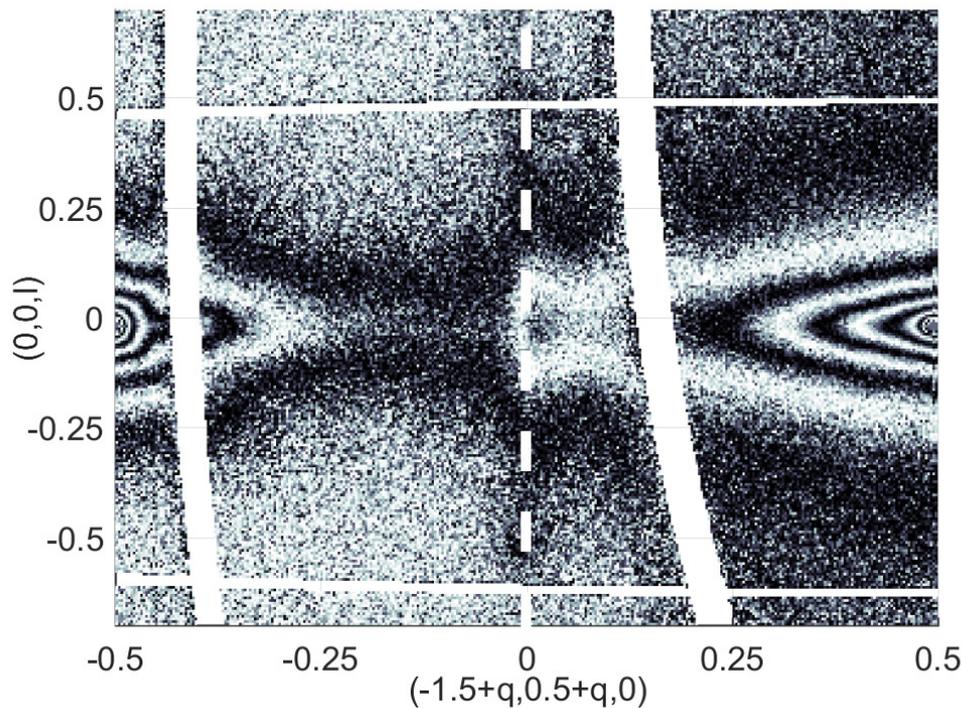


Рисунок 3.50. Распределение интенсивности ДР в плоскости $(1.5+q, 0.5+q, l)$ в параэлектрической фазе (533 К) ЦТС4.

Рисунок 3.50 иллюстрирует асимметрию распределения ДР в окрестности границы ЗБ. MR-полоса при движении от R-точки к M-точке асимметрично расширяется (относительно границы ЗБ). При этом интенсивность ДР увеличивается при приближении к $[110]$ стержню. Максимум ДР в окрестности границы ЗБ смещен относительно M-точки и расположен при $q \approx 0.03$ ($l=0$).

Для анализа температурной зависимости ДР в области данного максимума были построены одномерные профили ДР вдоль линии $[-1.47, 0.53, q]$ (см. рисунок 3.51). Для описания формы и температурной зависимости интенсивности было использовано выражение 3.1. Аппроксимация проводилась для всех температур в параэлектрической фазе (на рисунке 3.51 представлены только три из них), результат аппроксимации показан сплошной линией. Критическая температура, определенная в результате аппроксимации, равна $T_c = 368 \pm 9$ К, что гораздо ниже как температуры ФП, так и критических температур, определенных для ДР и центрального пика в окрестности центра ЗБ.

В результате аппроксимации также был определен радиус корреляции флуктуаций соответствующего параметра порядка. Для температуры 513 К $r_c \approx 7$ постоянных ячеек. Данный результат находится в хорошем согласии с величиной в 8 постоянных ячейки, определенной в [95] при 523 К и характеризующей протяженность области, в которой наблюдается параллельные повороты кислородных октаэдров.

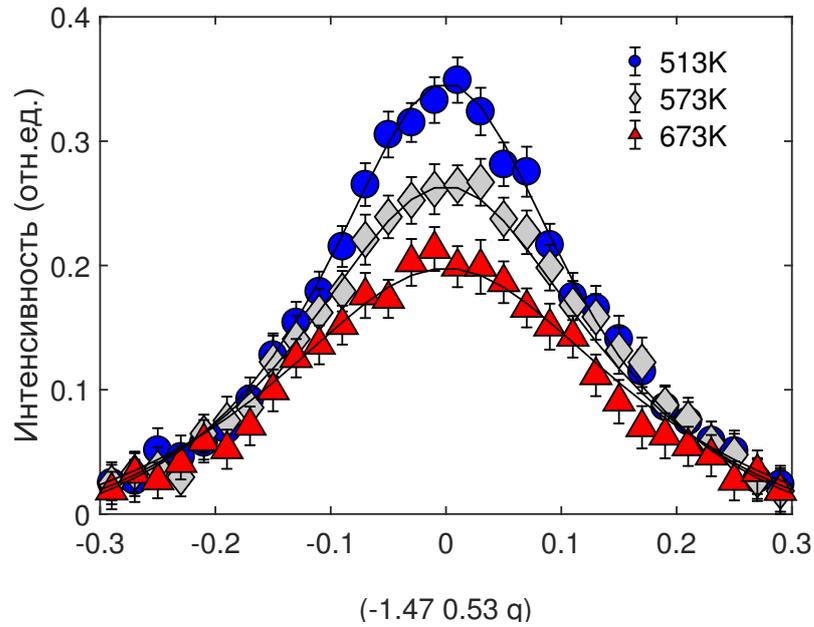


Рисунок 3.51. Распределение интенсивности ДР на границе ЗБ вдоль линии $[-1.47 \ 0.53 \ q]$, приведенное для нескольких температур в параэлектрической фазе ЦТС4. Символы — экспериментальные точки, линии — результат аппроксимации одномерных профилей в рамках теории среднего поля.

На рисунке 3.52 построена зависимость от температуры интенсивности ДР в точке $Q_R=(0.5 \ 0.5 \ -1.5)$. Согласно полученной зависимости, интенсивность ДР в R-точке ЗБ не демонстрирует какой-либо заметной температурной эволюции в параэлектрической фазе. Отметим, что в промежуточной фазе нами не было обнаружено ни MR-полос, ни какого-либо заметного ДР в окрестности R-точки (см. рисунок 3.25, на котором приведены сечения обратного пространства плоскостью $(hk0.5)$ для различных фаз).

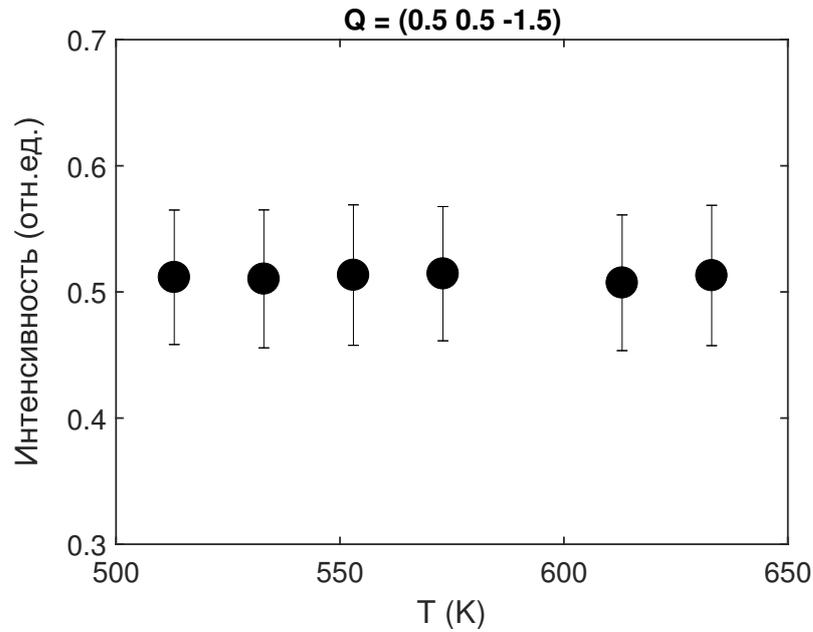


Рисунок 3.52. Температурная зависимость интенсивности ДР в точке $Q_R=(0.5 \ 0.5 \ -1.5)$ в параэлектрической фазе ЦТС4.

Неупругое рассеяние синхротронного излучения

Результаты НРСИ были использованы для анализа различия динамического отклика в симметричной и несимметричной Q_M точках. На рисунке 3.53 приведена температурная эволюция спектров НРСИ в окрестности несимметричной Q_M точки ($Q = (1.55 \ -0.45 \ 0)$ и $Q = (1.45 \ -0.55 \ 0)$) и в симметричной точке $Q_M=(0 \ 1.5 \ -1.5)$ в параэлектрической фазе ЦТС1.5. В виду того, что в окрестности несимметричной Q_M точки динамический отклик с разных сторон от М-точки различается и с учетом недостаточного пространственного разрешения можно ожидать, что в спектрах НРСИ в самой Q_M точке будет наблюдаться вклад от обеих областей. Поэтому мы не стали рассматривать спектры НРСИ непосредственно в несимметричной Q_M точке.

Во всех приведенных спектрах НРСИ наблюдаются фоновые резонансы, положение которых при охлаждении смещается в область низких энергий, а также центральный пик, интенсивность которого растет. Стоит отметить, что в окрестности несимметричной Q_M точки центральный пик имеет гораздо большую интенсивность по сравнению с центральным пиком в симметричной точке. Характер роста интенсивности центрального пика в симметричной и несимметричной Q_M точках существенно различен. В несимметричной точке наблюдается постепенный рост интенсивности. В симметричной точке при понижении температуры интенсивность центрального пика слабо меняется во всем температурном диапазоне за исключением ближайшей к ФП температуры (518 К), при которой интенсивность центрального пика возрастает скачком. Природа возникновения такой температурной эволюции динамического отклика в симметричной Q_M точке неизвестна и требует дальнейших исследований.

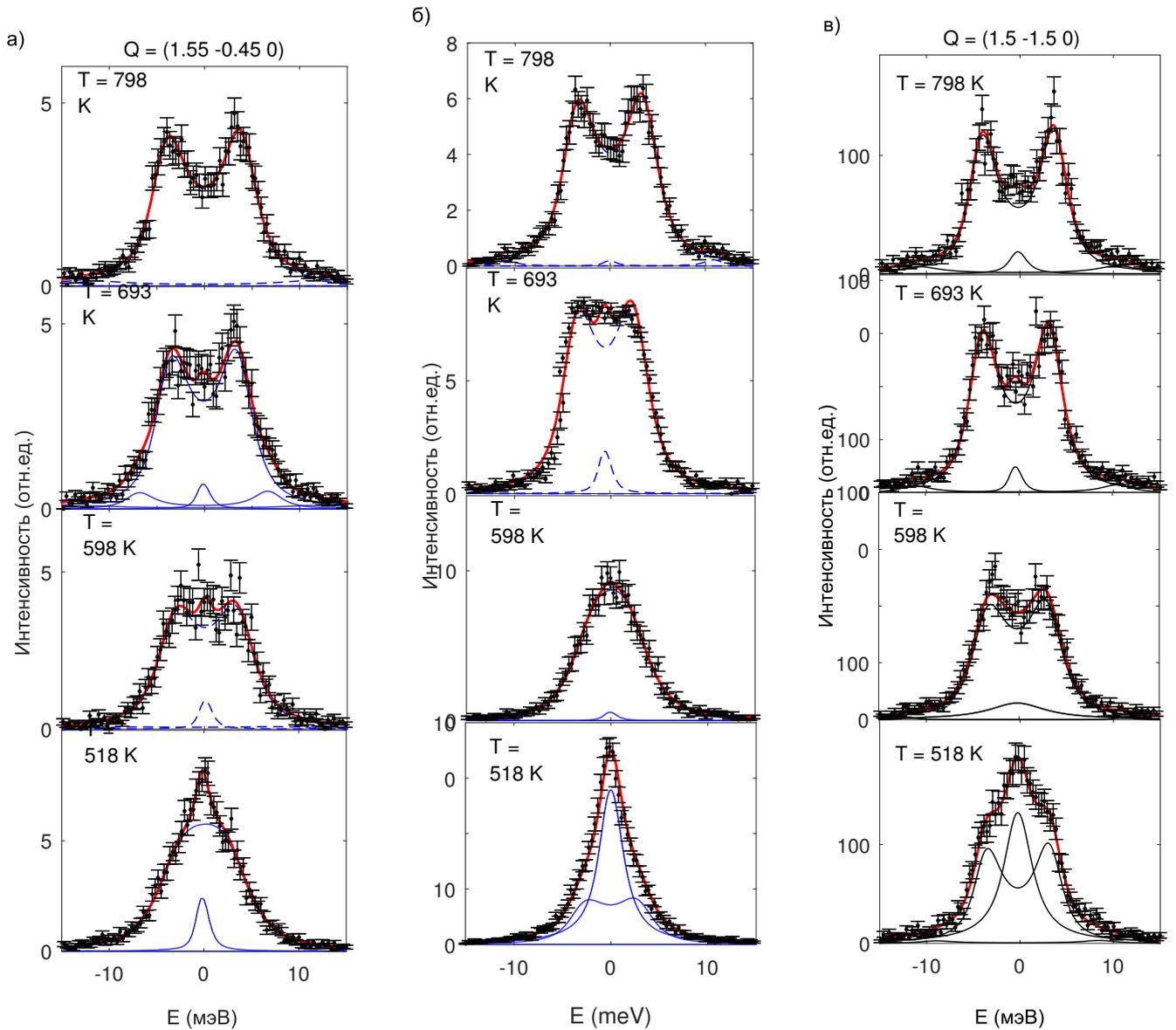


Рисунок 3.53. Температурная эволюция спектров НРСИ в окрестности несимметричной Q_M точки (а) $Q = (1.55 -0.45 0)$ и б) $Q = (1.45 -0.55 0)$ и в симметричной точке $Q_M = (0 1.5 -1.5)$ в параэлектрической фазе ЦТС1.5.

На рисунке 3.54 приведены спектры НРСИ, полученные для двух точек, лежащих на MR-полосе. Положение выбранных точек смещено относительно границы ЗБ в область, характеризующую большей интенсивностью MR-полосы. Для сравнения на рисунке 3.54 также приведены спектры НРСИ в точке $Q = (-1.45 0.55 0)$, близкой к области локального максимума ДР.

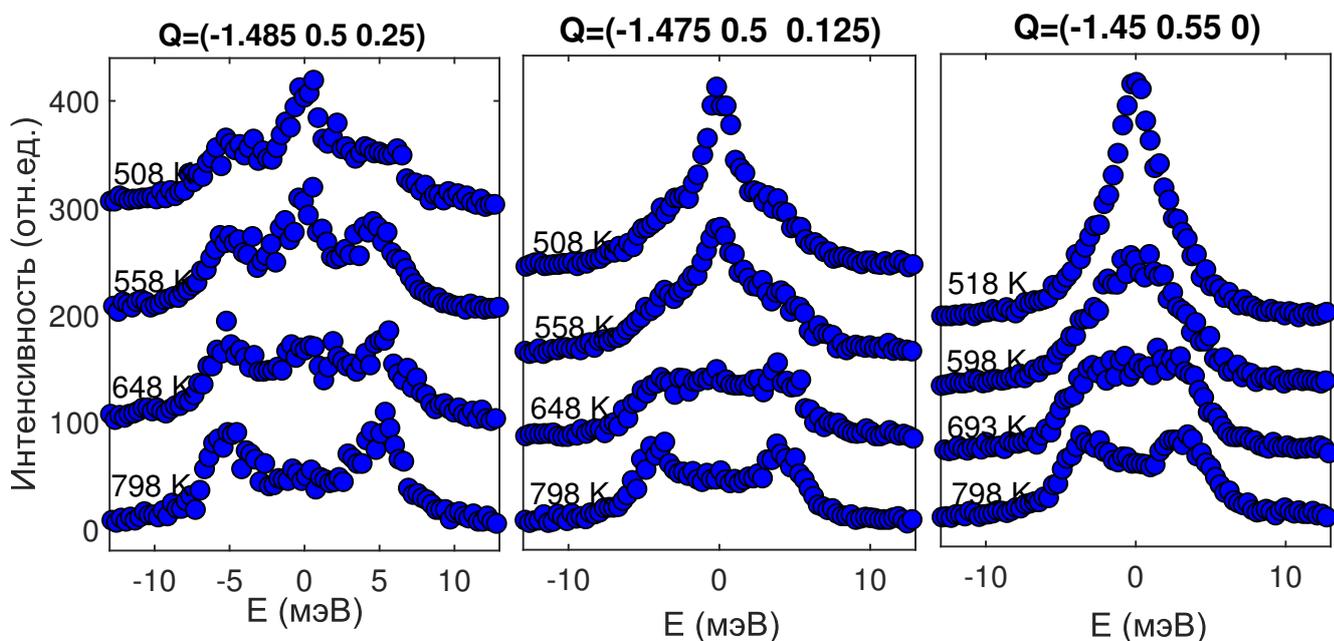


Рисунок 3.54. Спектры НРСИ для нескольких точек на границе ЗБ: $Q = (-1.485 \ 0.5 \ 0.25)$, $Q = (-1.475 \ 0.5 \ 0.125)$, $Q = (-1.45 \ 0.55 \ 0)$, полученные при нескольких температурах в параллельной электрической фазе ЦТС1.5.

При изменении температуры положения фоновых резонансов практически не сдвигаются. Основной вклад в температурную зависимость спектров НРСИ вносит центральный пик, интенсивность которого возрастает при понижении температуры. Температурная зависимость интенсивности центрального пика в данных точках приведена на рисунке 3.55. Интенсивность центрального пика критически растет при приближении к температуре ФП.

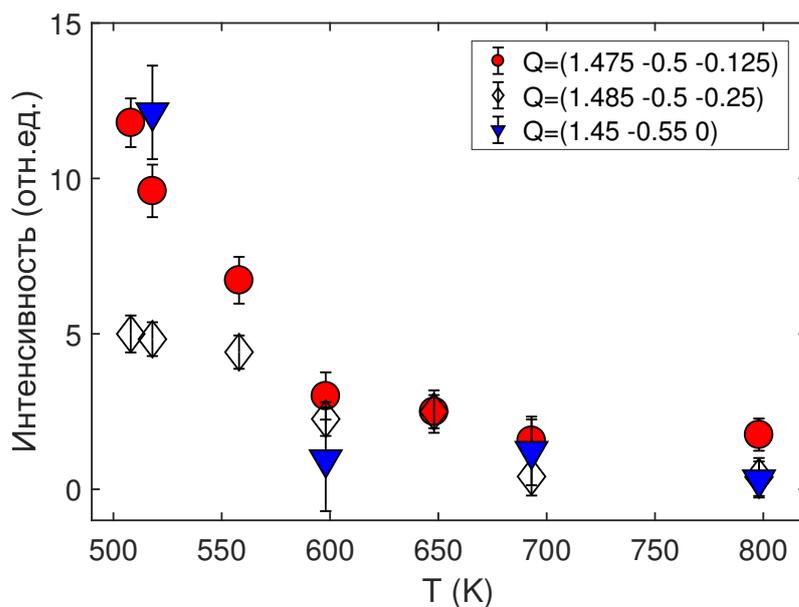


Рисунок 3.55. Температурная зависимость интенсивности центрального пика для точек $Q = (-1.485 \ 0.5 \ 0.25)$, $Q = (-1.475 \ 0.5 \ 0.125)$, $Q = (-1.45 \ 0.55 \ 0)$

3.2.6 Обсуждение результатов и промежуточные выводы

Методами упругого и неупругого рассеяния СИ проведен анализ фазовых переход в ЦТС с концентрацией титана до 4%.

Использование высокоинтенсивного СИ позволило получить принципиально новую информацию о деталях структуры промежуточной фазы. Обнаружено, что система сверхструктурных отражений, возникающая в промежуточной фазе, характеризуется наличием сателлитных рефлексов первого и второго порядка в окрестности М-точек ЗБ и второго порядка в окрестности Г-точек ЗБ. В режиме охлаждения из параэлектрической фазы количество наблюдаемых сверхструктурных отражений сокращается, что может соответствовать меньшему числу реализовавшихся доменных состояний. Показано, что сверхструктурные отражения, соответствующие одному домену, могут быть описаны с помощью двух волновых векторов, например, $q_1^1 = (-\frac{1}{2} + \delta, \delta, -\frac{1}{2} + \delta)$ и $q_2^1 = (\delta, -\frac{1}{2} + \delta, -\frac{1}{2} + \delta)$. Комбинация данных волновых векторов описывает положение как сателлитов второго порядка, так и М-точки. Таким образом, наблюдаемая картина сверхструктурных отражений является результатом несоразмерного фазового перехода по каналу перехода, включающего два волновых вектора, например q_1^1 и q_2^1 .

Показано, что в ЦТС, как и в ЦС, ТА in-plane фононы в Σ -направлении имеют низкую энергию, анизотропны и испытывают смягчение при приближении к температуре ФП. Дисперсионная зависимость, полученная для монокристаллов ЦТС0.7 и ЦТС1.5, характеризуется наличием перегиба в области $q \approx 0.3$. Данный перегиб может являться следствием наличия межмодового взаимодействия ТА и ТО фононных ветвей.

На основании анализа ДР и предпереходной динамики кристаллической решетки установлено, что в параэлектрической фазе существуют две разделенные критические области: в центре ЗБ и на границе ЗБ в окрестности М-точки. Область в центре ЗБ отражает процессы, связанные со смягчением сегнетоэлектрической мягкой моды и проявляющиеся в виде критически зависящих от температуры ДР и центрального пика в спектрах НРСИ. Область в окрестности границы ЗБ характеризуется асимметричным распределением ДР с максимумом при $q_i \approx 0.03$. Рост интенсивности ДР в данной области описывается критической температурой $T_c = 368$ К. Можно предположить, что асимметричное ДР на границе ЗБ, критически зависящее от температуры, имеет прямую связь центральным пиком в спектрах НРСИ, наблюдающимся с одной стороны от границы ЗБ.

Анализ картин рассеяния в окрестности симметричной и несимметричной Q_M точек установил, что зависящее от температуры ДР в окрестности границы ЗБ не может быть объяснено только учетом конденсации моды, связанной с антипараллельными ионными смещениями. Асимметричный вид распределения ДР в окрестности границы ЗБ, а также смещенный относительно М-точки максимум ДР указывает на то, что данное ДР не может быть обусловлено только конденсацией моды, связанной с поворотами кислородных октаэдров. В итоге, для объяснения природы возникающего в окрестности границы ЗБ и характеризующегося несо-

размерным волновым вектором ДР необходимо предположить взаимодействие кислородной и свинцовой мод.

Следовательно, в параэлектрической фазе сосуществует два типа флуктуаций: полярные флуктуации в центре ЗБ и флуктуации несоразмерно модулированного параметра порядка на границе ЗБ. Для объяснения несоразмерного фазового перехода в промежуточную фазу можно предположить биквадратичную связь соответствующих параметров порядка, при которой сегнетоэлектрические флуктуации индуцируют несоразмерную неустойчивость. Данный механизм проявляется в виде межмодового взаимодействия моды, связанной с развитием поворотом кислородных октаэдров, и ТА моды на границе ЗБ.

Заключение

Основные выводы и результаты работы:

1. В цирконате свинца и цирконате-титанате свинца с концентрацией титана до 1.5% в параэлектрической фазе обнаружено, что TA in-plane фононная ветвь в направлении [110] имеет низкую энергию, сильно анизотропна (вдоль [110] направления в дисперсионной поверхности TA in-plane фонона наблюдается ярко выраженный минимум) и испытывает равномерное в широком интервале волновых векторов смягчение при понижении температуры.
2. Показано, что динамический отклик на поперечной оптической фононной ветви на конечных волновых векторах проявляется в виде суммы фононных резонансов, положение которых практически не зависит от температуры, и центрального пика, интенсивность которого критически возрастает при приближении к температуре фазового перехода.
3. Разработана модель, описывающая трехмерное распределение интенсивности диффузного рассеяния в свинецсодержащих кристаллах со структурой перовскита.
4. Охарактеризовано критическое диффузное рассеяние, наблюдаемое в окрестности центра зоны Бриллюэна. Показано, что диффузное рассеяние, экстраполированное в центр зоны Бриллюэна, может быть связано с полярными ионными смещениями, определяющими диэлектрическую проницаемость кристалла.
5. Показано, что флексоэлектрическое взаимодействие сегнетоактивной оптической моды и поперечно поляризованных акустических фононов приводит к развитию структурной неустойчивости и индуцирует фазовый переход первого рода в антисегнетоэлектрическое состояние.
6. Проведен подробный анализ системы сверхструктурных отражений, возникающей в промежуточной фазе ЦТС. Впервые обнаружены отражения высших порядков в окрестности $Q_M = (\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1)$ точек и точек в центре зоны Бриллюэна. Показано, что наблюдаемая система отражений описывается волновым вектором $\mathbf{q} = (\frac{1}{2}-\delta \frac{1}{2}-\delta \delta)$, где $\delta=0.0176$, и является результатом несоразмерного фазового перехода по каналу перехода, включающего волновые вектора $\mathbf{q}_1 = (\frac{1}{2}-\delta -\delta \frac{1}{2}-\delta)$, $\mathbf{q}_2 = (-\delta \frac{1}{2}-\delta \frac{1}{2}-\delta)$.

7. Впервые продемонстрирована связь асимметричного максимума в интенсивности диффузного рассеяния на границе зоны Бриллюэна с центральным пиком в спектрах неупругого рассеяния, наблюдаемого с одной стороны границы зоны Бриллюэна. Предположительно, такая картина обусловлена взаимодействием фононной моды, связанной с развитием поворотов кислородных октаэдров, и ТА моды на границе зоны Бриллюэна.

Список публикаций по теме диссертации

1. Tagantsev A. K. et al. The origin of antiferroelectricity in PbZrO_3 / K. Tagantsev, K. Vaideeswaran, S. B. Vakhrushev, 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 communications. – 2013. – Т. 4. – С. ncomms3229.
2. Burkovsky R. G. et al. Lattice dynamics and antiferroelectricity in PbZrO_3 tested by x-ray and Brillouin light scattering / 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, Jae-Hyeon Ko // Physical Review B. – 2014. – Т. 90. – №. 14. – С. 144301.
3. Андроникова Д. А. и др. Критическое рассеяние синхротронного излучения в цирконате титанате свинца с малой концентрацией титана / Андроникова Д.А., Босак А.А., Бронвальд Ю.А., Бурковский Р.Г., Вахрушев С.Б., Леонтьев Н.Г., Леонтьев И.Н., Таганцев А.К., Филимонов А.В. Чернышов Д.Ю. // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57. – №. 12. – С. 80-85.
4. Andreeva N. V. et al. Domain structures and correlated out-of-plane and in-plane polarization reorientations in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.96}\text{Ti}_{0.04})\text{O}_3$ single crystal via piezoresponse force microscopy / N. V. Andreeva, N. A. Pertsev, **D. Andronikova**, A. V. Filimonov, N. G. Leontiev, I. N. Leontyev, S. B. Vakhrushev // AIP Advances. – 2016. – Т. 6. – №. 9. – С. 095211.
5. **Andronikova D. A.** et al. Pre-transitional evolution of central peaks and transverse acoustic phonon branch in single crystal lead zirconate titanate with Ti concentration 0.7% / D. A. Andronikova, I. A. Bronwald, R. G. Burkovsky, I. N. Leontiev, N. G. Leontiev, A. A. Bosak, A. V. Filimonov, S. B. Vakhrushev // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2016. – Т. 769. – №. 1. – С. 012070.
6. **Andronikova D. A.** et al. Phonon dispersion calculations using the Vaks model in antiferroelectric lead zirconate / D. A. Andronikova, R. G. Burkovsky, A. V. Filimonov, A. K. Tagantsev, S. B. Vakhrushev // Journal of Advanced Dielectrics. – 2015. – Т. 5. – №. 02. – С. 1550016.

7. Дмитриев В.П. / Кристаллография с использованием синхротронного излучения: эксперименты российских пользователей на дифракционной станции BM01 ESRF /В. П. Дмитриев Д. Ю. Чернышов, В. А. Дядькин, И. П. Макарова, И. Н. Леонтьев, **Д. А. Андроникова**, Ю. А. Бронвальд, Р. Г. Бурковский, С. Б. Вахрушев, А. В. Филимонов, С.В. Григорьев // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.- 2018.- № 5. - с. 3–17
8. Андроникова Д. А. и др. Моделирование структурной неустойчивости в цирконате свинца /Д.А. Андроникова, Р.Г. Бурковский, С.Б. Вахрушев, А.В. Филимонов // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки. – 2014. – №. 4 (206).

Используемые сокращения

АСЭ - антисегнетоэлектрический

ЗБ - зона Бриллюэна

НРСИ - неупругое рассеяние синхротронного излучения

отн.ед. - относительные единицы

СИ - синхротронное излучение

ФП - фазовые переходы

ЦС - цирконат свинца

ЦТС - цирконат-титанат свинца

ЦТС0.7, ЦТС1.5, ЦТС3.3, ЦТС4 - цирконат-титанат свинца с концентрацией титана 0.7%, 1.5%, 3.3%, 4% соответственно

Литература

- [1] Haertling Gene H. Ferroelectric ceramics: history and technology // Journal of the American Ceramic Society. — 1999. — Vol. 82, no. 4. — P. 797–818.
- [2] Rabe Karin M. Antiferroelectricity in oxides: a reexamination // Functional metal oxides: new science and novel applications. — 2013. — P. 221–244.
- [3] Hao Xihong. A review on the dielectric materials for high energy-storage application // Journal of Advanced Dielectrics. — 2013. — Vol. 3, no. 01. — P. 1330001.
- [4] Ferroelectric translational antiphase boundaries in nonpolar materials / Xian-Kui Wei, Alexander K Tagantsev, Alexander Kvasov et al. // Nature communications. — 2014. — Vol. 5. — P. 3031.
- [5] Multiple soft-mode vibrations of lead zirconate / J Hlinka, T Ostapchuk, E Buixaderas et al. // Physical review letters. — 2014. — Vol. 112, no. 19. — P. 197601.
- [6] Леванюк АП, Струков БА. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. — 1983.
- [7] Cross LE. VII. A thermodynamic treatment of ferroelectricity and antiferroelectricity in pseudo-cubic dielectrics // Philosophical Magazine. — 1956. — Vol. 1, no. 1. — P. 76–92.
- [8] Cochran W, Zia A. Structure and dynamics of perovskite-type crystals // physica status solidi (b). — 1968. — Vol. 25, no. 1. — P. 273–283.
- [9] Блинц Р, Жекш Б. Сегнетоэлектрики и анти-сегнетоэлектрики: Динамика решетки: Пер. с англ. — Мир, 1975.
- [10] Брус Аластар, Каули Роджер, Аксенов В Л. Структурные фазовые переходы. — Мир, 1984.
- [11] Гинзбург Виталий Лазаревич. Рассеяние света вблизи точек фазовых переходов в твердом теле // Успехи физических наук. — 1962. — Vol. 77, no. 8. — P. 621–638.
- [12] Мандельштам И, Леонтович М.А. К теории поглощения звука в жидкостях // ЖЭТФ. — 1937. — Vol. 7. — P. 438.

- [13] Critical Neutron Scattering in SrTiO_3 and KMnF_3 / SM Shapiro, JD Axe, G Shirane, T Riste // *Physical Review B*. — 1972. — Vol. 6, no. 11. — P. 4332.
- [14] Sakurai J, RA Cowley, Dolling G. Crystal dynamics and the ferroelectric phase transition of sodium nitrite // *Journal of the Physical Society of Japan*. — 1970. — Vol. 28, no. 6. — P. 1426–1445.
- [15] Barker Jr AS, Hopfield JJ. Coupled-Optical-Phonon-Mode Theory of the Infrared Dispersion in BaTiO_3 , SrTiO_3 , and KTaO_3 // *Physical Review*. — 1964. — Vol. 135, no. 6A. — P. A1732.
- [16] Axe JD, Harada J, Shirane G. Anomalous acoustic dispersion in centrosymmetric crystals with soft optic phonons // *Physical Review B*. — 1970. — Vol. 1, no. 3. — P. 1227.
- [17] Vaks VG. Phase transitions of the displacement type in ferroelectrics // *Soviet Phys.—JETP*. — 1968. — Vol. 27. — P. 486–494.
- [18] Vaks VG. Introduction to the microscopic theory of ferroelectrics. — 1973.
- [19] Low energy phonon spectrum and its parameterization in pure KTaO_3 below 80 K / E Farhi, AK Tagantsev, R Currat et al. // *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*. — 2000. — Vol. 15, no. 4. — P. 615–623.
- [20] Brillouin-zone database on the Bilbao Crystallographic Server / Mois I Aroyo, Danel Orobengoa, Gemma de la Flor et al. // *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*. — 2014. — Vol. 70, no. 2. — P. 126–137.
- [21] Glazer AM. Simple ways of determining perovskite structures // *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*. — 1975. — Vol. 31, no. 6. — P. 756–762.
- [22] Jaffe Bernard, Cook WR, Jaffe Hans. *Piezoelectric Ceramics* // Academic, New York. — 1971. — P. 135.
- [23] The PZT system ($\text{PbTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$, $0 \leq x \leq 1.0$): The real phase diagram of solid solutions (room temperature)(Part 2) / IN Andryushina, LA Reznichenko, LA Shilkina et al. // *Ceramics International*. — 2013. — Vol. 39, no. 2. — P. 1285–1292.
- [24] The PZT system ($\text{PbTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$, $0 \leq x \leq 1.0$): High temperature X-ray diffraction studies. Complete xT phase diagram of real solid solutions (Part 3) / IN Andryushina, LA Reznichenko, LA Shilkina et al. // *Ceramics International*. — 2013. — Vol. 39, no. 3. — P. 2889–2901.
- [25] Asada T, Koyama Y. La-induced conversion between the ferroelectric and antiferroelectric incommensurate phases in $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$ // *Physical Review B*. — 2004. — Vol. 69, no. 10. — P. 104108.

- [26] Леонтьев НГ, Фесенко ОЕ, Смотрakov ВГ. Уточненная фазовая T, x-диаграмма кристаллов $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ // Физика твердого тела. — 1983. — Vol. 25, no. 7. — P. 1958–1963.
- [27] High-energy SR powder diffraction evidence of multisite disorder of Pb atom in cubic phase of $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ / Yoshihiro Kuroiwa, Yoshihiro Terado, Su Jae Kim et al. // Japanese journal of applied physics. — 2005. — Vol. 44, no. 9S. — P. 7151.
- [28] Viehland Dwight. Transmission electron microscopy study of high-Zr-content lead zirconate titanate // Physical Review B. — 1995. — Vol. 52, no. 2. — P. 778.
- [29] Barnett Harold M. Evidence for a New Phase Boundary in the Ferroelectric Lead Zirconate-Lead Titanate System // Journal of Applied Physics. — 1962. — Vol. 33, no. 4. — P. 1606–1606.
- [30] Weirauch Donald F, Tennery Victor J. Isothermal phase transitions in ceramic lead zirconate // Journal of the American Ceramic Society. — 1970. — Vol. 53, no. 5. — P. 229–232.
- [31] Tanaka Michiyoshi, Saito Ryuichi, Tsuzuki Kaoru. Electron microscopic studies on domain structure of PbZrO_3 // Japanese Journal of Applied Physics. — 1982. — Vol. 21, no. 2R. — P. 291.
- [32] The S-type domain and twin boundaries in plate-like PbZrO_3 crystals having complicated twinned structures / LE Balyunis, V Yu Topolov, Ibrahima Sory Bah, AV Turik // Journal of Physics: Condensed Matter. — 1993. — Vol. 5, no. 9. — P. 1419.
- [33] Whatmore RW, Glazer AM. Structural phase transitions in lead zirconate // Journal of Physics C: Solid State Physics. — 1979. — Vol. 12, no. 8. — P. 1505.
- [34] Liu Hongbo. Origin of the intermediate phase in lead zirconate, PbZrO_3 // Journal of the American Ceramic Society. — 2018. — Vol. 101, no. 11. — P. 5281–5286.
- [35] Scott BA, Burns Gerald. Crystal growth and observation of the ferroelectric phase of PbZrO_3 // Journal of the American Ceramic Society. — 1972. — Vol. 55, no. 7. — P. 331–333.
- [36] Fujishita Hideshi, Hoshino Sadao. A study of structural phase transitions in antiferroelectric PbZrO_3 by neutron diffraction // Journal of the Physical Society of Japan. — 1984. — Vol. 53, no. 1. — P. 226–234.
- [37] Fujishita Hideshi, Tanaka Sounosuke. Antiferroelectric phase transition and order parameters of PbZrO_3 // Ferroelectrics. — 2001. — Vol. 258, no. 1. — P. 37–46.
- [38] Diffuse phase transitions in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ solid solutions with up to 3% Ti content / J Hańderek, J Kwapuliński, M Pawełczyk, Z Ujma // Phase Transitions: A Multinational Journal. — 1985. — Vol. 6, no. 1. — P. 35–42.

- [39] Ghosh Anirban, Damjanovic Dragan. Antiferroelectric–ferroelectric phase boundary enhances polarization extension in rhombohedral $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ // *Applied Physics Letters*. — 2011. — Vol. 99, no. 23. — P. 232906.
- [40] Clarke R, Glazer AM. Critical phenomena in ferroelectric crystals of lead zirconate titanate // *Ferroelectrics*. — 1976. — Vol. 14, no. 1. — P. 695–697.
- [41] Whatmore RW, Clarke R, Glazer AM. Tricritical behaviour in $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ solid solutions // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. — 1978. — Vol. 11, no. 14. — P. 3089.
- [42] Roleder Krystian. Electrostrictive properties of $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ solid solutions near the tricritical point // *Ferroelectrics letters section*. — 1984. — Vol. 2, no. 2. — P. 63–67.
- [43] Fesenko OE, Smotrakov VG, Leontiev NG. Phase Tx diagram of $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ crystals // *Ferroelectrics letters section*. — 1984. — Vol. 2, no. 1. — P. 33–36.
- [44] Sawaguchi Etsuro. Ferroelectricity versus antiferroelectricity in the solid solutions of PbZrO_3 and PbTiO_3 // *Journal of the physical society of Japan*. — 1953. — Vol. 8, no. 5. — P. 615–629.
- [45] Ferroelectric Domains and Incommensuration in the Intermediate Phase Region of Lead Zirconate / Zhengkui Xu, Xunhu Dai, Dwight Viehland et al. // *Journal of the American Ceramic Society*. — 1995. — Vol. 78. — P. 2220–2224.
- [46] Glazer AM, Roleder K, Dec J. Structure and disorder in single-crystal lead zirconate, PbZrO_3 // *Acta Crystallographica Section B*. — 1993. — Vol. 49, no. 5. — P. 846–852.
- [47] Shirane Gen, Sawaguchi Etsuro, Takagi Yutaka. Dielectric properties of lead zirconate // *Physical Review*. — 1951. — Vol. 84, no. 3. — P. 476.
- [48] Fesenko OE, Kolesova RV, Sindeyev Yu G. The structural phase transitions in lead zirconate in super-high electric fields // *Ferroelectrics*. — 1978. — Vol. 20, no. 1. — P. 177–178.
- [49] Sawaguchi Etsuro, Maniwa H, Hoshino Sadao. Antiferroelectric structure of lead zirconate // *Physical Review*. — 1951. — Vol. 83, no. 5. — P. 1078.
- [50] Teslic S, Egami T, Viehland D. Structural instabilities in PZT // *Ferroelectrics*. — 1997. — Vol. 194, no. 1. — P. 271–285.
- [51] Haas C. Phase transitions in ferroelectric and antiferroelectric crystals // *Physical Review*. — 1965. — Vol. 140, no. 3A. — P. A863.
- [52] Transmission electron microscopy studies of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.99}\text{Ti}_{0.01})\text{O}_3$ single crystals / N Menguy, C Caranoni, B Hilczer et al. // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. — 1999. — Vol. 60, no. 5. — P. 625–629.

- [53] Shirane Gen, Hoshino Sadao. Crystal Structure of the Ferroelectric Phase in PbZrO_3 Containing Ba or Ti // *Physical Review*. — 1952. — Vol. 86, no. 2. — P. 248.
- [54] Tennery Victor J. High-Temperature Phase Transitions in PbZrO_3 // *Journal of the American Ceramic Society*. — 1966. — Vol. 49, no. 9. — P. 483–486.
- [55] Catching the intermediate phase in PZT 99/1 single crystals / Elena Buixaderas, Tetyana Ostapchuk, Jan Kroupa et al. // *Phase Transitions*. — 2014. — Vol. 87, no. 10-11. — P. 1105–1113.
- [56] An x-ray diffraction and EXAFS study of the electric-field-induced ferroelectric phase / VA Shuvaeva, M Yu Antipin, OE Fesenko, Yu T Struchkov // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 1996. — Vol. 8, no. 11. — P. 1615.
- [57] Watanabe S, Koyama Y. Roles of ferroelectricity, antiferroelectricity, and rotational displacement in the ferroelectric incommensurate phase of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ // *Physical Review B*. — 2001. — Vol. 63, no. 13. — P. 134103.
- [58] Watanabe S, Koyama Y. Features of the incommensurate phase in $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ // *Physical Review B*. — 2002. — Vol. 66, no. 13. — P. 134102.
- [59] Dai Xunhu, Xu Zhengkui, Viehland Dwight. Effect of oxygen octahedron rotations on the phase stability, transformational characteristics, and polarization behavior in the lead zirconate titanate crystalline solution series // *Journal of the American Ceramic Society*. — 1995. — Vol. 78, no. 10. — P. 2815–2827.
- [60] Evidence of M-type oxygen octahedral rotations in the high-temperature rhombohedral ferroelectric phase region of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ / Z Xu, Xunhu Dai, Jie-Fang Li, Dwight Viehland // *Applied physics letters*. — 1995. — Vol. 66, no. 22. — P. 2963–2965.
- [61] A TEM and neutron diffraction study of the local structure in the rhombohedral phase of lead zirconate titanate / J Ricote, DL Corker, RW Whatmore et al. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 1998. — Vol. 10, no. 8. — P. 1767.
- [62] Incommensurately Modulated Structures in Zr-rich PZT: Periodic Nanodomains, Reciprocal Configuration, and Nucleation / Zhengqian Fu, Xuefeng Chen, Ping Lu et al. // *Crystal Growth & Design*. — 2018. — Vol. 18, no. 8. — P. 4395–4402.
- [63] Asada T, Koyama Y. Coexistence of ferroelectricity and antiferroelectricity in lead zirconate titanate // *Physical Review B*. — 2004. — Vol. 70, no. 10. — P. 104105.
- [64] Splitting of the transition to the antiferroelectric state in $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ into polar and antiferrodistortive components / F Cordero, F Craciun, F Trequattrini et al. // *Physical Review B*. — 2013. — Vol. 88, no. 9. — P. 094107.

- [65] Effects of coupling between octahedral tilting and polar modes on the phase diagram of the ferroelectric perovskites $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ and $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ / F Cordero, F Craciun, F Trequattrini, C Galassi // *Phase Transitions*. — 2014. — Vol. 87, no. 3. — P. 255–270.
- [66] Piezoelectric softening in ferroelectrics: Ferroelectric versus antiferroelectric $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ / F Cordero, F Craciun, F Trequattrini, C Galassi // *Physical Review B*. — 2016. — Vol. 93, no. 17. — P. 174111.
- [67] Microwave dielectric properties of antiferroelectric lead zirconate / Michael T Lanagan, JH Kim, Sei-Joo Jang, Robert E Newnham // *Journal of the American Ceramic Society*. — 1988. — Vol. 71, no. 4. — P. 311–316.
- [68] Belov AA, Jeong Y-H, Kang KY. Anomalous thermal hysteresis in the dielectric constant of PbZrO_3 // *Journal of the Korean Physical Society*. — 1998. — Vol. 32, no. SUPPL. 1.
- [69] Raman scattering in $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ single crystals with low Ti content and a study of the Ti influence / K Roleder, GE Kugel, MD Fontana et al. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 1989. — Vol. 1, no. 12. — P. 2257.
- [70] Behaviour of a polar relaxation mode around the phase transition point in the antiferroelectric single crystal / K Roleder, M Maglione, MD Fontana, J Dec // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 1996. — Vol. 8, no. 49. — P. 10669.
- [71] Yamamoto Takashi. Crystallographic, Dielectric and Piezoelectric Properties of PbZrO_3 – PbTiO_3 System by Phenomenological Thermodynamics // *Japanese journal of applied physics*. — 1998. — Vol. 37, no. 11R. — P. 6041.
- [72] The first evidence of two phase transitions in PbZrO_3 crystals derived from simultaneous raman and dielectric measurements / K Roleder, GE Kugel, J Handerek et al. // *Ferroelectrics*. — 1988. — Vol. 80, no. 1. — P. 161–164.
- [73] Antiferroelectric and ferroelectric phase transitions of the displacive and order-disorder type in PbZrO_3 and $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ single crystals / K Roleder, I Jankowska-Sumara, GE Kugel et al. // *Phase Transitions: A Multinational Journal*. — 2000. — Vol. 71, no. 4. — P. 287–306.
- [74] Polar phonons and central mode in antiferroelectric PbZrO_3 ceramics / T Ostapchuk, J Petzelt, V Zelezny et al. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2001. — Vol. 13, no. 11. — P. 2677.
- [75] Atomistic modeling of diffuse scattering in cubic PbZrO_3 / M Pasciak, Thomas Richard Welberry, AP Heerdegen et al. // *Phase Transitions*. — 2015. — Vol. 88, no. 3. — P. 273–282.
- [76] Krisch M, Sette F. Inelastic x-ray scattering from phonons *Light Scattering in Solids: Novel Materials and Techniques Topics in Applied Physics*. — 2007.

- [77] ID28 - inelastic scattering. — <https://www.esrf.eu/home/UsersAndScience/Experiments/EMD/ID28.htm>
- [78] Dorner B. Coherent inelastic neutron scattering in lattice dynamics // Springer Tracts In Modern Physics. — 1982. — Vol. 93. — P. 1–94.
- [79] Kassan-Ogly FA, Naish VE. The immanent chaotization of crystal structures and the resulting diffuse scattering. I. Mathematical scheme and physical models // Acta Crystallographica Section B. — 1986. — Vol. 42, no. 4. — P. 297–306.
- [80] BM01 AND BM31 - The Swiss-Norwegian beamlines. — <https://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/CRG/BM01>.
- [81] Бронвальд Ю.А. Развитие модулированных и полярных фаз в соединениях на основе перовскитных антисегнетоэлектриков. — 2018.
- [82] The origin of antiferroelectricity in PbZrO_3 / AK Tagantsev, K Vaideeswaran, SB Vakhrushev et al. // Nature communications. — 2013. — Vol. 4. — P. ncomms3229.
- [83] Leont'ev NG, Fesenko OE, Smotrakov VG. Refined T-x phase diagram of $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ crystals. // SOV. PHYS. SOL. ST. — 1983. — Vol. 25, no. 7. — P. 1130–1132.
- [84] Brillouin-zone database on the Bilbao Crystallographic Server / Mois I Aroyo, Danel Orobengoa, Gemma de la Flor et al. // Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances. — 2014. — Vol. 70, no. 2. — P. 126–137.
- [85] Lattice dynamics and antiferroelectricity in PbZrO_3 tested by x-ray and Brillouin light scattering / RG Burkovsky, AK Tagantsev, K Vaideeswaran et al. // Physical Review B. — 2014. — Vol. 90, no. 14. — P. 144301.
- [86] The high-temperature structure of lead magnoniobate / S Vakhrushev, S Zhukov, G Fetisov, V Chernyshov // Journal of Physics: Condensed Matter. — 1994. — Vol. 6, no. 22. — P. 4021. — Access mode: <http://stacks.iop.org/0953-8984/6/i=22/a=001>.
- [87] Teslic S, Egami T. Atomic structure of PbZrO_3 determined by pulsed neutron diffraction // Acta Crystallographica Section B. — 1998. — Vol. 54, no. 6. — P. 750–765.
- [88] Lattice dynamics of cubic PbTiO_3 by inelastic neutron scattering / M Kempa, J Hlinka, J Kulda et al. // Phase Transitions. — 2006. — Vol. 79, no. 6-7. — P. 351–359.
- [89] Zubko Pavlo, Catalan Gustau, Tagantsev Alexander K. Flexoelectric effect in solids // Annual Review of Materials Research. — 2013. — Vol. 43.
- [90] Waghmare Umesh V, Rabe Karin M. Lattice instabilities, anharmonicity and phase transitions in PbZrO_3 from first principles // Ferroelectrics. — 1997. — Vol. 194, no. 1. — P. 135–147.

- [91] X-Ray Scattering by Antiphase Ferroelectric Domain Walls in the Antiferroelectric Phase of the $\text{PbZr}_{0.985}\text{Ti}_{0.015}\text{O}_3$ / Sergej Vakhrushev, Daria A Andronikova, Dmitry Y Chernyshov et al. // *Internet of Things, Smart Spaces, and Next Generation Networks and Systems*. — Springer, 2018. — P. 683–690.
- [92] Composition-structure-properties dependences in solid solutions on the basis of lead-zirconate-titanate and sodium niobate / EG Fesenko, A Ya Dantsiger, LA Resnitchenko, MF Kupriyanov // *Ferroelectrics*. — 1982. — Vol. 41, no. 1. — P. 137–142.
- [93] Изюмов Ю А, Озеров Р П, Найш В Е. Нейтронография магнетиков. — Атомиздат, 1981.
- [94] Chernyshov Dmitry, Dyadkin Vadim, Bosak Alexeï. Diffuse scattering in lead-based relaxors: synchrotron experiments, data, and models // *Phase Transitions*. — 2015. — Vol. 88, no. 3. — P. 264–272.
- [95] A neutron diffuse scattering study of PbZrO_3 and Zr-rich $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ / Nan Zhang, Marek Paściak, AM Glazer et al. // *Journal of Applied Crystallography*. — 2015. — Vol. 48, no. 6. — P. 1637–1644.