

Мягкие полярные моды и фазовые состояния твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$

© А.А. Волков, Г.А. Командин, Б.П. Горшунов, В.В. Леманов*, В.И. Торгашев**

Институт общей физики Российской академии наук,
117942 Москва, Россия

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

** Ростовский государственный университет,
Ростов-на-Дону, Россия

(Поступила в Редакцию 20 октября 2003 г.)

Исследованы диэлектрические спектры $\epsilon'(\nu)$ и $\epsilon''(\nu)$ керамических образцов $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0, 0.15, 0.2$ и 0.4) в области частот $\nu = 7-1000 \text{ см}^{-1}$ при температурах $5-300 \text{ К}$ методами ИК Фурье-спектроскопии и субмиллиметровой техники. В области низких частот установлена температурная эволюция полярных фононов. Результаты обсуждаются в рамках теории Ландау фазовых переходов второго рода для взаимодействующих мягких мод. Предполагается возможность существования одного (или нескольких) фазовых состояний в области промежуточных концентраций в твердых растворах $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$.

Авторы из ИОФ РАН благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку работы (грант № 03-02-16720). В ФТИ РАН работа проводилась при частичной финансовой поддержке по гранту президента РФ НШ-2168.2003.2 и программы Отделения физических наук РАН.

1. Введение

Титанат кальция (CaTiO_3) является родоначальником обширного семейства кристаллов со структурой перовскита, к которым относится множество соединений — сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики, высокотемпературные сверхпроводники, манганиты с колоссальным магнитосопротивлением и др. Структуру перовскита имеют классические сегнетоэлектрики BaTiO_3 , PbTiO_3 , KNbO_3 и потенциальные сегнетоэлектрики SrTiO_3 и KTaO_3 [1]. Диэлектрическая проницаемость (ϵ) последних, как и у нормальных сегнетоэлектриков, сильно зависит от температуры. Она растет при охлаждении до гигантских величин $\epsilon \sim 10^4$, но не имеет резкой пиковой аномалии. При низких температурах в районе 40 К $\epsilon(T)$ насыщается, а сегнетоэлектрический фазовый переход так и не происходит. Поэтому эти соединения классифицируются как „потенциальные сегнетоэлектрики“.

Динамическая теория кристаллической решетки связывает температурную расходимость диэлектрической проницаемости в перовскитах с понижением частоты полярной мягкой моды симметрии F_{1u} , существование которой уверенно подтверждается температурным поведением инфракрасных спектров поглощения и отражения. Считается, что в SrTiO_3 и KTaO_3 статические диэлектрические аномалии всецело определяются температурным поведением мягкой моды в соответствии с соотношением Лиддена—Сакса—Теллера [2]. Базовый перовскит (CaTiO_3) в этом отношении исследован сравнительно слабо. В CaTiO_3 диэлектрическая проницаемость изменяется в пределах от 170 до 330 при снижении температуры от комнатной до температуры жидкого гелия [3], т.е. не столь сильно, как в SrTiO_3 и KTaO_3 .

С точки зрения динамической теории сегнетоэлектричества это предполагает наличие в CaTiO_3 решеточной неустойчивости в виде полярной мягкой моды и его склонность к сегнетоэлектрическому фазовому переходу. В работе [4], по-видимому впервые, действительно наблюдалось соответствующее температурное поведение инфракрасных спектров отражения. Новые данные о мягкой моде в CaTiO_3 получены совсем недавно [5,6].

Примеси могут индуцировать переход в сегнетоэлектрическое состояние. Это явление детально изучено для $\text{SrTiO}_3:\text{Ca}$ [7], для SrTiO_3 , допированного другими примесями [8], а также для примесей Li и Nb в KTaO_3 [9]. Твердые растворы $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ до последнего времени изучались только со стороны PbTiO_3 ($x \geq 0.5$) [10–12]. В связи с этим исследование диэлектрических свойств и возможность индуцирования сегнетоэлектричества при варьировании состава в $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ со стороны CaTiO_3 вызывает интерес как с практической, так и фундаментальной точек зрения в рамках решения вопроса о микроскопических причинах неустойчивости этих твердых растворов относительно сегнетоэлектрических флуктуаций и их трансформации из потенциально сегнетоэлектрического состояния в реальное. Недавно положительный ответ на вопрос об индуцировании сегнетоэлектричества был получен в [13] при изучении диэлектрической проницаемости $\epsilon(\nu)$ в области частот $10 \text{ Hz} < \nu < 1 \text{ MHz}$ и петель гистерезиса. Установлено [13], что температура фазового перехода в сегнетоэлектрическое состояние линейно повышается при увеличении концентрации свинца и при $x > 0.28$ твердый раствор переходит в полярное состояние при $T > 0 \text{ К}$.

Кроме того, в работах [13,14] показано, что твердые растворы $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ обладают релаксорными свой-

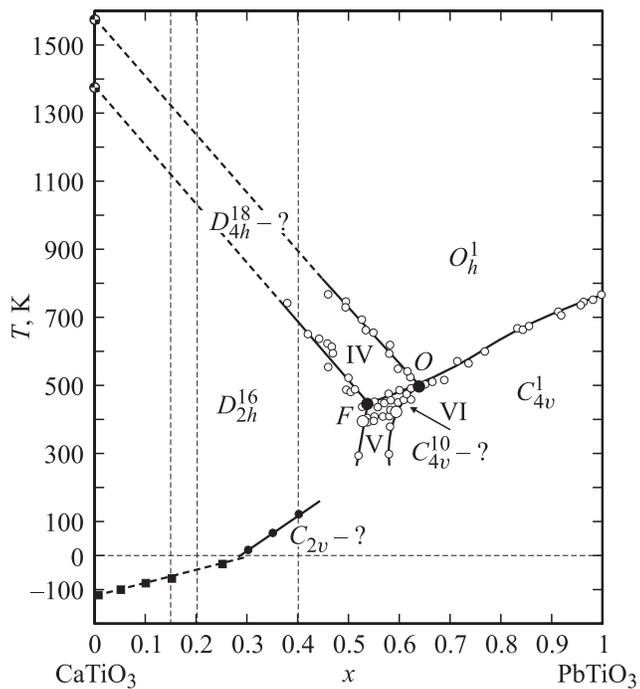


Рис. 1. Экспериментальная фазовая диаграмма системы твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$, построенная на основе оптических [17] (маленькие светлые кружки) и диэлектрических [13] (маленькие темные кружки и квадраты) данных. Сплошные линии фазовых переходов проведены по точкам, штриховые линии — их экстраполяция. Фазы IV и VI предположительно имеют тетрагональную структуру, а фаза V — орторомбическую. Мультифазные точки O и F , отмеченные большими темными кружками, — предполагаемые аналоги соответствующих точек на рис. 16 теоретической фазовой диаграммы. Большие светлые кружки — трехфазные точки, достоверность существования которых требует дополнительных исследований. Пунктирные вертикальные линии соответствуют образцам, изученным в настоящей работе.

ствами при некоторых концентрациях x . Так, при исследовании диэлектрического поведения керамик с малым содержанием Pb показано [13], что составы с $x < 0.3$ ведут себя аналогично чистому перовскиту, но при $x > 0.3$ в них установлена зависимость размытого максимума $\epsilon'(T)$ от частоты измерительного поля и несовпадение температур максимумов $\epsilon'(T_{\max})$ и $\epsilon''(T_{\max})$. В [14] методом дифракции нейтронов проведено исследование твердого раствора $(\text{Ca}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})\text{TiO}_3$ и сделан вывод, что структура орторомбически искажена за счет поворотов октаэдров и смещений ионов $\text{Pb}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ из центральных перовскитных позиций. Симметрия этого твердого раствора такая же, как и у титаната кальция: $Pnma-D_{2h}^{16}$ [15]. На основе изучения реальной и мнимой частей диэлектрического тензора авторы [14] пришли к заключению, что $(\text{Ca}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})\text{TiO}_3$ обладает релаксорными свойствами, связанными со структурной фрустрацией из-за поворотов TiO_6 -октаэдров в матрице CaTiO_3 . Для составов $x = 0.1$ и 0.2 структура остается

орторомбической, орторомбические искажения существенно уменьшаются при $x = 0.3$ и 0.4 (сингония точно не определена), а для $x > 0.5$ решетка тетрагональна, что установлено ТЕМ-исследованием соответствующих твердых растворов [16]. Не обнаружено свидетельств упорядочения атомов свинца и кальция для составов $x = 0.1$ и 0.2 , но частичное упорядочение происходит при $x = 0.3$ [16].

В работе [17] проведены оптические исследования кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ и построена $x-T$ -диаграмма для $0.38 < x < 1$. На рис. 1 эти данные приведены вместе с результатами работы [13]. Как видно, в области $0.5 < x < 0.7$ наблюдается несколько различных фазовых состояний.

Столь сложное концентрационное поведение системы твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ должно проявиться не только на макро-, но и на микроуровне. В связи с этим была поставлена задача исследовать поведение спектрального отклика этих твердых растворов методами ИК и субмиллиметровой спектроскопии. В настоящей работе приводятся результаты исследования диэлектрических спектров $\epsilon'(\nu)$ и $\epsilon''(\nu)$ керамических образцов $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0, 0.15, 0.2, 0.4$), измеренных в области частот $\nu = 7-1000 \text{ cm}^{-1}$ при температурах $5-300 \text{ K}$. В дальнейшем такие исследования предполагается провести для значений x от 0.4 до 1.0 , т.е. планируется исследовать всю систему твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$. Результаты работы обсуждаются в рамках теории фазовых переходов Ландау для взаимодействующих мягких мод. На основе теории построена адаптированная для этой системы твердых растворов фазовая диаграмма на плоскости $T-x$.

2. Эксперимент

Образцы изготавливались по стандартной керамической технологии [13]. В качестве исходных материалов использовались карбонат кальция (CaCO_3) марки ОСЧ 16-2, диоксид титана (TiO_2) марки ОСЧ 5-2 и окись свинца (PbO) марки ОСЧ 5-3. После прокаливания при температуре 1150°C в течение 20 часов образцы были окончательно спечены за 1 час при 1390°C в закрытых платиновых тиглях в атмосфере избытка оксида свинца. По данным рентгенографического анализа образцы были однофазными и обладали структурой перовскита. Все образцы имели плотность $0.92-0.95$ от теоретической рентгеновской.

На образцах в виде полированных таблеток диаметров 1 cm и толщиной от 0.05 до 0.3 mm измерялись субмиллиметровые спектры пропускания в диапазоне частот $3-18 \text{ cm}^{-1}$ при температурах $5-300 \text{ K}$ и спектры инфракрасного отражения в диапазоне $30-1000 \text{ cm}^{-1}$ при комнатной температуре. В первом случае использовался лабораторный ЛЮВ-спектрометр „Эпсилон“ (на основе лампы обратной волны) [18], во втором — инфракрасный Фурье-спектрометр „Bruker-113v“.

Для получения количественной информации о параметрах фононных линий проведен дисперсионный анализ в рамках модели аддитивных осцилляторов с затуханием. Для описания спектров $\epsilon'(v)$, $\epsilon''(v)$ и $R(v)$ использовались следующие формулы с подгонкой по методу наименьших квадратов:

$$\epsilon'(v) = \epsilon_\infty + \sum_i \frac{\Delta\epsilon_i v_i^2 (v_i^2 - v^2)}{(v_i^2 - v^2)^2 + \gamma_i^2 v^2}, \quad (1)$$

$$\epsilon''(v) = \sum_i \frac{\Delta\epsilon_i v_i^2 \gamma_i v}{(v_i^2 - v^2)^2 + \gamma_i^2 v^2}, \quad (2)$$

$$R(v) = \left| \frac{\sqrt{\epsilon(v)} - 1}{\sqrt{\epsilon(v)} + 1} \right|^2. \quad (3)$$

Здесь ϵ_∞ — высокочастотный диэлектрический вклад, v_i — собственная частота, γ_i — константа затухания, $\Delta\epsilon_i$ — диэлектрический вклад с $\Delta\epsilon_i v_i^2 = f_i$ в качестве силы осциллятора для каждой моды.

3. Кристаллическая структура и фактор-групповой анализ

Титанат кальция при температурах $T > 1580$ К обладает идеальной кубической перовскитной структурой с пространственной группой $Pm\bar{3}m-O_h^1$. При понижении температуры CaTiO_3 претерпевает последовательность фазовых переходов, температуры которых и симметрия реализующихся фаз, однако, до сих пор установлены неоднозначно [19,20]. Предполагается, что последовательность фаз такая же, как в SrZrO_3 : $Pm\bar{3}m \rightarrow I4/m\bar{c}m \rightarrow Cmc2 \rightarrow Pnma$ [21]. При $T < 1380$ К структурное искажение стабилизируется и описывается ромбической ячейкой с параметрами $a = 5.444$, $b = 7.644$ и $c = 5.367$ Å и симметрией $Pnma-D_{2h}^{16}$ (рис. 2, a) [15,22]. Отклонения от кубической структуры малы и параметр приведенной ячейки ($a/\sqrt{2}$, $b/2$, $c/\sqrt{2}$) равен 3.82 Å. Элементарная ячейка содержит четыре формульных единицы и, таким образом, в ромбическом титанате кальция реализуется 60 колебательных степеней свободы.

Исходя из ромбической структуры CaTiO_3 , Кохрен и Зиа нашли, что искажение кубической перовскитной ячейки требует для своего описания участия трех мягких мод (из M -, R - и X -точек) [23]. Последующий анализ показал, однако, что наблюдаемые смещения атомов могут быть получены при участии всего лишь двух мягких мод из M - и R -точек кубической зоны Бриллюэна, а моды из X -точек следует рассматривать как вторичные параметры порядка [24,25]. На рис. 2, b показана трансформация первой зоны Бриллюэна при этих искажениях. В результате высокотемпературных фазовых переходов происходит обогащение спектра Γ -точки D_{2h}^{16} -фазы CaTiO_3 новыми линиями относительно спектра идеального перовскита. Снимается вырождение с трехкратно вырожденных мод центра зоны Бриллюэна

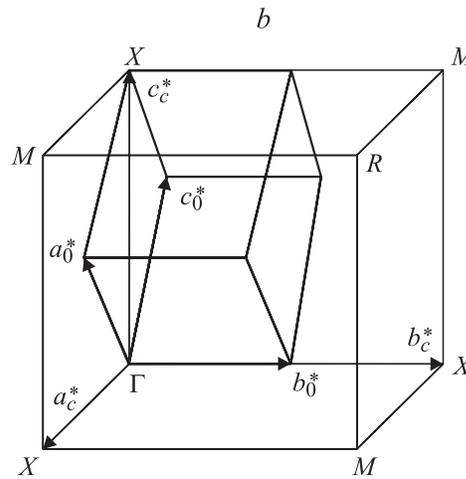
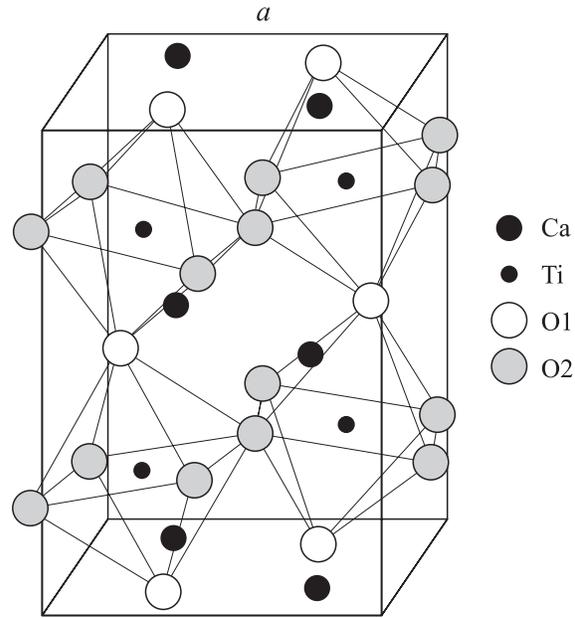


Рис. 2. Элементарная ячейка орторомбического CaTiO_3 (a) и зоны Бриллюэна простой кубической Γ_c и орторомбической Γ_o ячеек (b). Точки M , R , X кубической ячейки „перемещаются“ в центр зоны Бриллюэна орторомбической ячейки в результате антиферродисторсионного фазового перехода $Pm\bar{3}m \rightarrow Pnma$.

кубической фазы и в результате свертки зоны (folding) происходит переброс мод из граничных M -, R - и X -точек в центр зоны (рис. 2, b). На рис. 3 приведены соответствующие корреляции представлений. Там же для полноты картины даны корреляции симметричных типов для случая фазового перехода в PbTiO_3 .

В ряде работ для титаната кальция были проведены расчеты частоты мягкой моды из первых принципов. Оказалось, что для кубического титаната кальция частота полярной мягкой моды при $T = 0$ является мнимой и составляет (в cm^{-1}) $153i$ [27] и $140i$ [28]. Это означает, что, если бы титанат кальция был кубическим, он являлся бы сегнетоэлектриком с довольно высокой

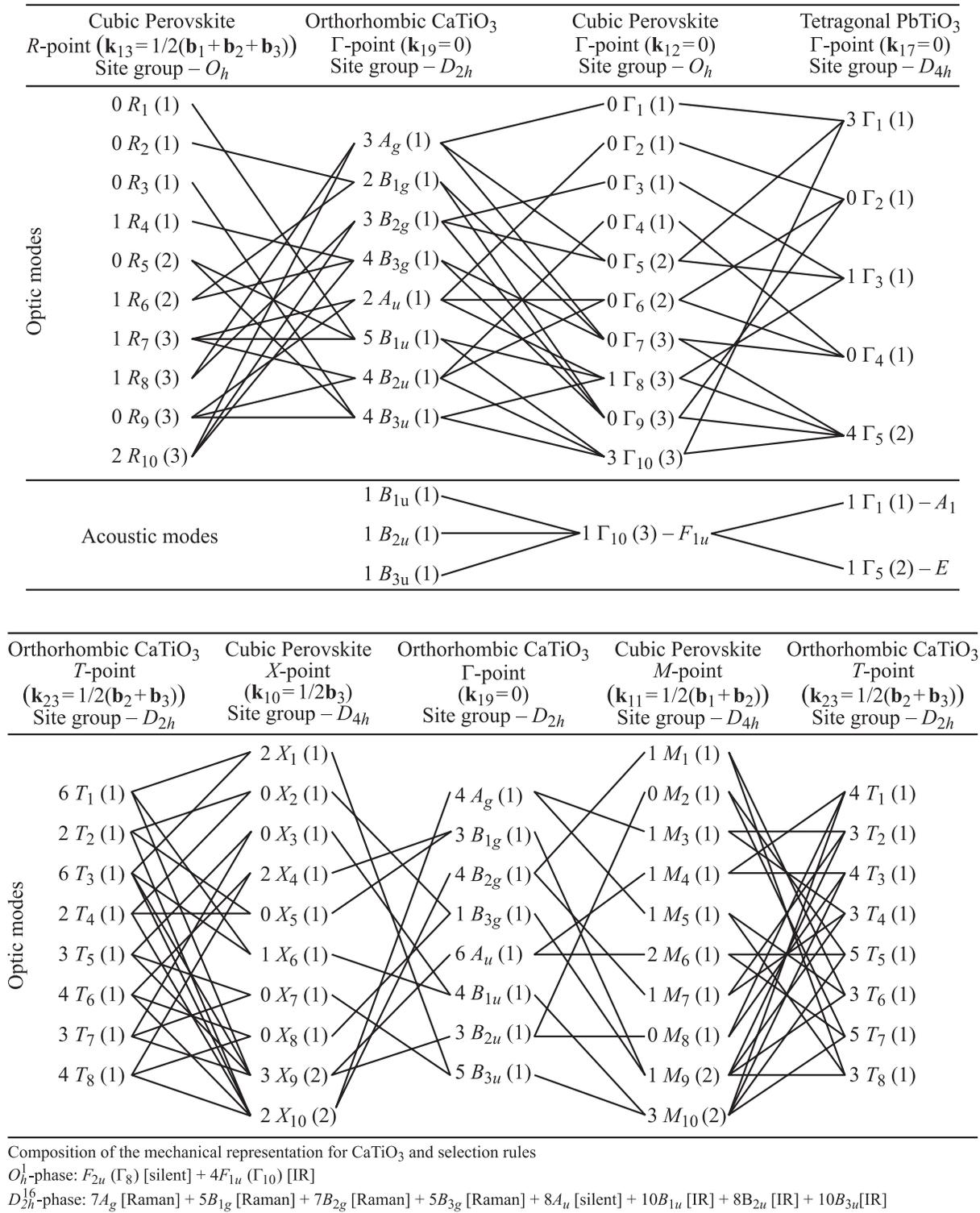


Рис. 3. Состав механических представлений и корреляционные диаграммы для симметричных типов $Pm\bar{3}m$ -кубического перовскита, тетрагональной $P4mm$ -фазы PbTiO_3 и орторомбической $Pnma$ -фазы CaTiO_3 . Обозначения представлений в соответствии с [26]. Числа перед символом неприводимого представления показывают, сколько раз оно входит в механическое представление, а числа после символа в скобках определяют размерность малого неприводимого представления. Акустические и оптические моды разъединены. Внизу для большей наглядности приведен состав механических представлений для центров зон Бриллюэна кубической и ромбической фаз CaTiO_3 , причем для кубической фазы даны обозначения представлений как в спектроскопической символике, так и в символике [26]; в скобках после символа неприводимого представления указана активность мод (Raman — в комбинационном рассеянии; IR — в инфракрасном поглощении; silent — неактивная ни в одном из этих явлений).

температурой сегнетоэлектрического фазового перехода. Те же расчеты [28] для ромбической фазы дают частоту мягкой моды около 90 cm^{-1} . В этом случае сегнетоэлектрический фазовый переход должен отсутствовать, что и имеет место.

4. Субмиллиметровые и инфракрасные спектры

4.1. Титанат кальция. На рис. 4 представлены субмиллиметровые спектры пропускания $Tr(\nu)$ керамического плоскопараллельного образца CaTiO_3 толщиной $d = 0.245 \text{ mm}$. Они представляют собой типичные для прозрачных образцов осциллирующие кривые, свидетельствующие о происходящей в образце интерференции плоских монохроматических волн электромагнитного излучения (эффект Фабри–Перо). В этих условиях максимумы пропускания при изменении частоты излучения возникают всякий раз, когда целое число полуволн в образце укладывается на его толщине

$$m(\lambda/2) = nd,$$

где m — номер интерференционного максимума, λ — длина волны излучения, n — коэффициент преломления. Положения пиков пропускания $Tr(\nu)$ на частотной шкале и расстояния между ними определяются величиной коэффициента преломления $n(\nu)$, а значения $Tr(\nu)$ в максимумах и размах осцилляций зависят от величины коэффициента экстинкции $k(\nu)$ (мнимая часть

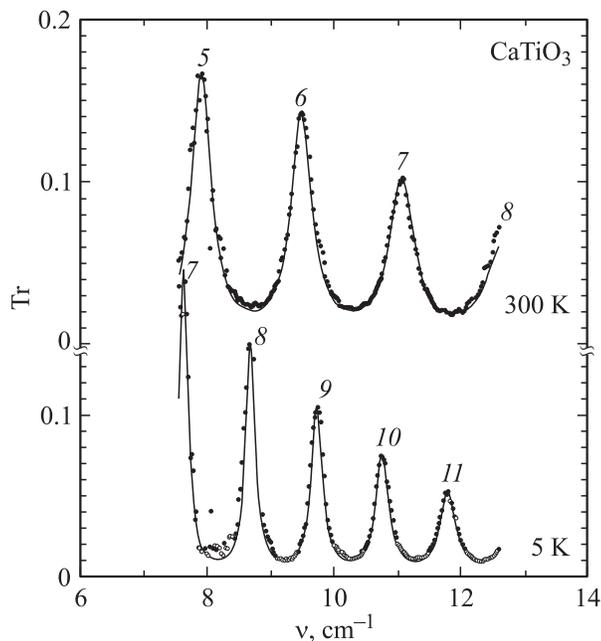


Рис. 4. Субмиллиметровые спектры пропускания керамической пластинки CaTiO_3 толщиной $d = 0.245 \text{ mm}$ при 5 и 300 К. Точки — эксперимент, линии — расчет по френелевской формуле пропускания плоского диэлектрического слоя с параметрами ϵ' и ϵ'' , представленными на рис. 8. Цифрами обозначены номера пиков m .

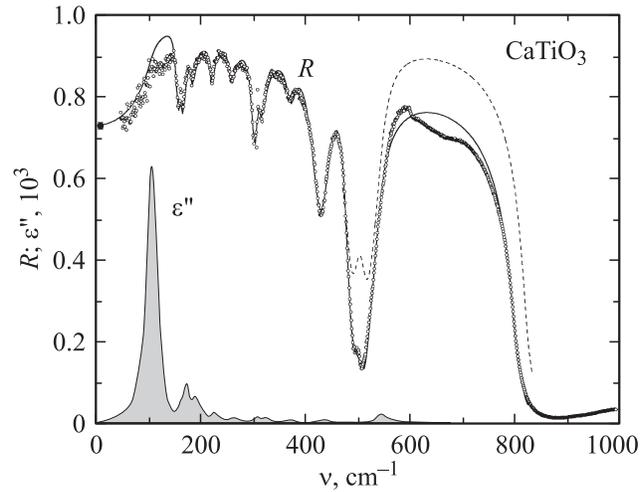


Рис. 5. Инфракрасный спектр отражения $R(\nu)$ керамического образца CaTiO_3 при 295 К и рассчитанный на его основе метод дисперсионного анализа спектр поглощения $\epsilon''(\nu)$. Точки в спектре $R(\nu)$ — эксперимент, сплошная и штриховая линии — модельное описание тринадцатью осцилляторами соответственно с учетом и без учета связи двух крайних из них по частоте. Темный кружок — привязочное значение R , рассчитанное на основе субмиллиметровых данных по ϵ' и ϵ'' .

показателя преломления). Сжатие интерференционной „гармошки“ на рис. 4 при охлаждении образца означает, что при низких температурах происходит увеличение показателя преломления. При этом показатель преломления не зависит от частоты ни при 295 К, ни при 5 К, на что указывает эквидистантное по частоте расположение пиков при обеих температурах.

Сплошные линии на рис. 4 дают описание экспериментальной зависимости $Tr(\nu)$ с помощью френелевской формулы для пропускания плоского диэлектрического слоя. Такая процедура путем подгонки позволяет определить зависимости действительной и мнимой частей показателя преломления $n(\nu, T)$ и $k(\nu, T)$, действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости $\epsilon'(\nu, T)$, $\epsilon''(\nu, T)$ и коэффициента отражения $R(\nu, T)$ [18].

На рис. 5 представлены спектры инфракрасного отражения $R(\nu)$. Сплошной линией показан результат дисперсионного анализа, выполненного методом наименьших квадратов согласно (1)–(3). Спектр $R(\nu)$ смоделирован суммой тринадцати гармонических осцилляторов (согласно фактор-групповому анализу (рис. 3) в ИК спектре должны наблюдаться 25 линий симметрии $9B_{1u} + 7B_{2u} + 9B_{3u}$, наблюдаемое их число меньше, возможное объяснение см. в [6]). Все осцилляторы считались независимыми и учитывалась только связь первого осциллятора с последним (сплошная линия на рис. 5). При этом использовалась мнимая связь δ_{1-13} , которая традиционно используется для случая перовскитов [29]. Как видно из рис. 5, учет такой связи существен на частотах выше 500 cm^{-1} . Полученные подгонкой значения параметров приведены в табл. 1.

Таблица 1. Частоты ν_i , диэлектрические вклады $\Delta\epsilon_i$ и затухания γ_i ИК-активных мод в CaTiO_3 , полученные методом дисперсионного анализа спектра отражения $R(\nu)$, приведенного на рис. 5.

i	ν_i, cm^{-1}	$\Delta\epsilon_i$	γ_i, cm^{-1}
1	108.7	140 ± 2	19.6
2	170.6	10.10	16.2
3	187.3	2.70	10.1
4	223.0	1.40	8.5
5	252.5	1.90	56.3
6	260.9	0.40	14.5
7	307.0	0.40	11.7
8	312.4	0.10	19.7
9	323.5	0.90	25.4
10	373.2	0.40	30.2
11	441.3	0.80	43.7
12	449.1	0.20	24.7
13	541.6	1.30	27.4

Примечание. Точность определения ν_i и γ_i составляет $\pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\epsilon_i$ для $i = 2-13$, ± 0.05 . Температура комнатная. Связь между первым и тринадцатым осциллятором $\delta_{1-13} = 63 \pm 3$, $\epsilon_\infty = 5.20 \pm 0.05$.

Известная трудность отражательной ИК-спектроскопии состоит в недостаточной точности измерения спектров отражения $R(\nu)$ на низких частотах, ниже примерно 100 cm^{-1} . Мы исключили это обстоятельство, введя в расчеты с высоким весом точное привязочное значение $R = 0.73 \pm 0.01$ на низкой частоте (черный кружок слева на рис. 5), рассчитанное из субмиллиметровых данных по n и k . В нижней части рис. 5 приведен модельный спектр поглощения, составленный из тринадцати осцилляторов, отвечающий экспериментальному спектру $R(\nu)$. Рисунок иллюстрирует сложную и неочевидную связь между спектрами отражения $R(\nu)$ и поглощения $\epsilon''(\nu)$: резким и большим по величине изменением R на высоких частотах соответствуют лишь слабые флуктуации ϵ'' , в то время как на низких частотах гораздо меньшей дисперсии $R(\nu)$ отвечает мощный решеточный пик.

Из табл. 1 следует, что основной вклад в статическую диэлектрическую проницаемость ϵ_0 вносит всего лишь одна самая низкочастотная мода, диэлектрический вклад которой составляет $\Delta\epsilon \approx 140$. Остальные двенадцать колебаний совместно с ϵ_∞ дают значение около 26, т.е. $\sim 15\%$ общей величины. Предполагая, что наблюдаемые температурные изменения $\epsilon'(T)$ и $\epsilon''(T)$ в субмиллиметровом диапазоне обусловлены температурной эволюцией именно этой, самой мощной (назовем ее мягкой) моды (с частотой Ω_M), т.е. пренебрегая температурными изменениями остальных вкладов, получаем для вклада мягкой моды $\Delta\epsilon$ следующую температурную зависимость: $\Delta\epsilon(T) = \epsilon'(T) - 26$. Она представлена на рис. 6 черными точками. Считаем далее, что сила осциллятора мягкой моды $f(T) = \Delta\epsilon(T)\Omega_M^2(T)$, как и ϵ_∞ , не зависит от температуры, что эквивалентно предположению о выполнении соотношения Лиддена–Сакса–Теллера.

В пользу такого предположения свидетельствует практически полное совпадение субмиллиметровых значений диэлектрической проницаемости ϵ' со статической диэлектрической проницаемостью ϵ_0 , измеренной на низких частотах [13] и, следовательно, отсутствие дополнительных к мягкой моде более низкочастотных

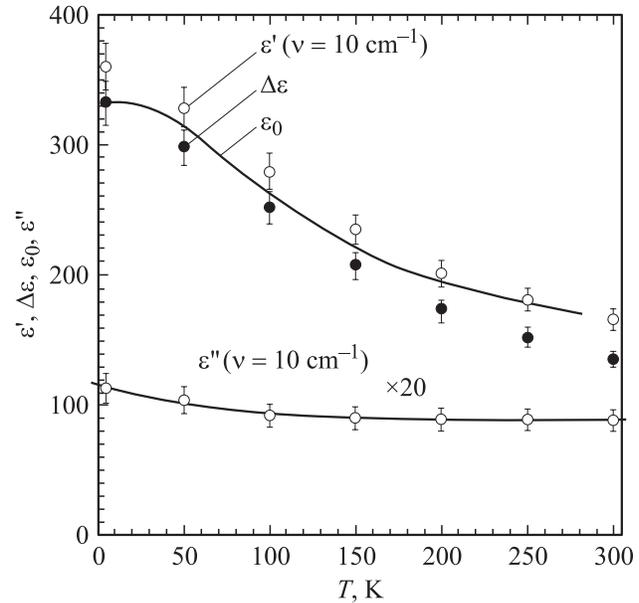


Рис. 6. Температурные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости ϵ' и ϵ'' в CaTiO_3 . Светлые точки — данные субмиллиметровых измерений для $\nu = 10 \text{ cm}^{-1}$, темные точки — расчетный диэлектрический вклад мягкой моды $\Delta\epsilon$, сплошная линия — статическая диэлектрическая проницаемость [13].

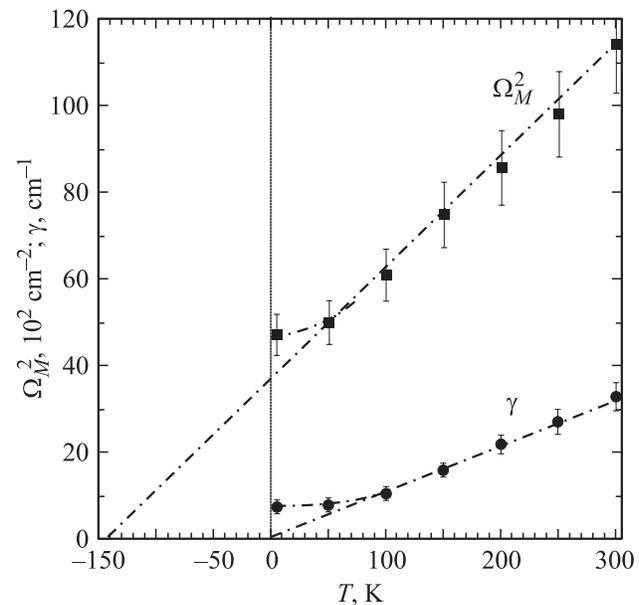


Рис. 7. Температурные зависимости частоты и затухания мягкой моды в керамическом образце CaTiO_3 , полученные подгонкой осцилляторной модели под эксперимент (рис. 5).

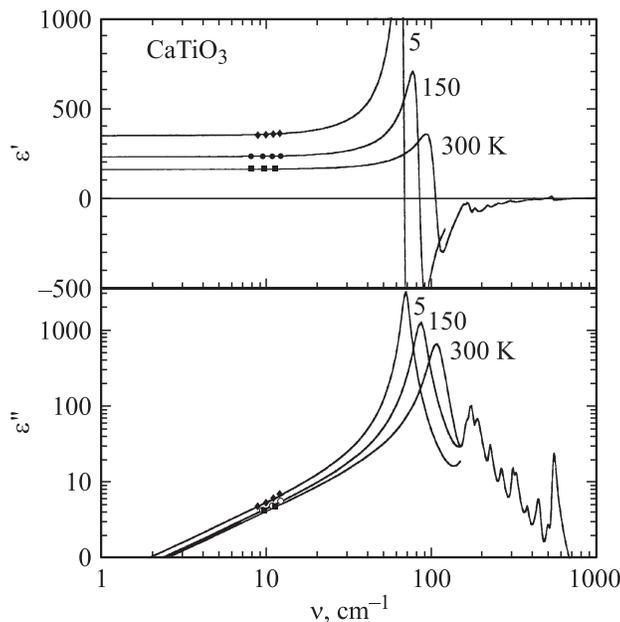


Рис. 8. Частотно-температурная панорама $\epsilon'(ν, T)$ и $\epsilon''(ν, T)$ мягкой моды в CaTiO_3 . Точки — эксперимент (рис. 4), линии — модельный расчет по тринадцати осцилляторам с параметрами, приведенными в табл. 1.

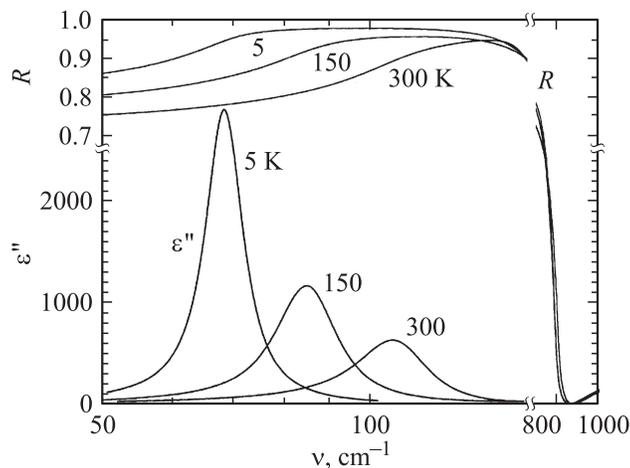


Рис. 9. Сопоставление спектров $R(ν)$ и $\epsilon''(ν)$ при разных температурах для CaTiO_3 .

возбуждений. По известным при комнатной температуре значениям $\Delta\epsilon$ и Ω_M (табл. 1) определяем привязочное значение силы осциллятора при комнатной температуре: $f = 1.7 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$; с этим постоянным значением f по зависимости $\Delta\epsilon(T)$ рассчитываем температурную зависимость частоты мягкой моды $\Omega_M(T)$, рис. 7.

Из полученных описанным способом зависимостей $\Delta\epsilon(T)$ и $\Omega_M(T)$ определялась температурная зависимость затухания мягкой моды $\gamma(T)$. Для этой цели в фиксированных по температуре точках при заданных $\Delta\epsilon$ и Ω_M с помощью лоренцианов моделировались частотные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon'(ν)$

и $\epsilon''(ν)$ с такими γ , которые обеспечивали прохождение расчетных низкочастотных хвостов линий $\epsilon'(ν)$ и $\epsilon''(ν)$ через экспериментальные значения ϵ' и ϵ'' , измеренные в субмиллиметровом диапазоне (рис. 8). Полученная таким образом температурная зависимость затухания $\gamma(T)$ представлена на рис. 7.

Приведенные на рис. 8 данные представляют собой полную частотно-температурную панораму поведения мягкой моды в CaTiO_3 , сконструированную описанным выше способом. Здесь следует отметить, что, поскольку частота мягкой моды низка, а интенсивность велика, наблюдение мягкой моды традиционным методом ИК-отражения представляется весьма проблематичным. На рис. 9 приведено сопоставление спектров поглощения, обусловленных мягкой модой с соответствующими спектрами коэффициента отражения. Видно, что грандиозные частотно-температурные преобразования мягкой моды совсем слабо выражены в спектрах отражения. Для успешного извлечения из таких спектров параметров мягкой моды требуются высокие точности (не хуже 1%) абсолютных измерений коэффициента отражения по всему спектру.

4.2. Твердые растворы $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$. При измерениях образцов твердых растворов использована аналогичная пункту 4.1 процедура. На рис. 10 и 11 приведены наборы спектров, измеренных в настоящей работе: спектры инфракрасного отражения (для частот выше 20 cm^{-1}), субмиллиметрового пропускания и фазы (на вставках ниже 20 cm^{-1}) на примере образцов $x = 0.15$ и 0.4 для разных температур. Спектры действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости в низкочастотной области спектра приведены на рис. 12, 13.

Спектры отражения представляют картину, типичную для перовскитов и похожи на спектры чистого CaTiO_3 (см. п. 4.1, а также [4–6,30]). В образцах $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ (как и в CaTiO_3) только три самые низкочастотные моды вносят основной вклад в макроскопическое диэлектрическое поведение образцов. Совокупный вклад в $\epsilon_0 = \epsilon_\infty + \sum_i \Delta\epsilon_i$ от остальных ($i > 3$) высокочастотных линий не превышает 15%. Обращает на себя внимание принципиально разное температурное поведение спектров для образца с малым содержанием свинца ($x = 0.15$) и образца с $x = 0.4$. Для первого из них частотный диапазон ниже $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ может быть удовлетворительно охарактеризован тремя линиями (обозначенными на рис. 12 M_1, M_2, M_3). При 300 К экстраполированное из спектров для образца $x = 0.15$ статическое значение $\epsilon_0 \approx 250$, оно постепенно возрастает и достигает примерно в 3 раза большего значения при 5 К. Как видно из рис. 12, этот рост обусловлен одновременным смягчением всех трех указанных линий. С другой стороны, в образце с $x = 0.4$ температурное поведение линий совсем другое: только самая низкочастотная мода M_1 относительно неустойчива по температуре, причем температурная зависимость моды не является монотонной (рис. 13). Сначала по мере понижения температуры мода

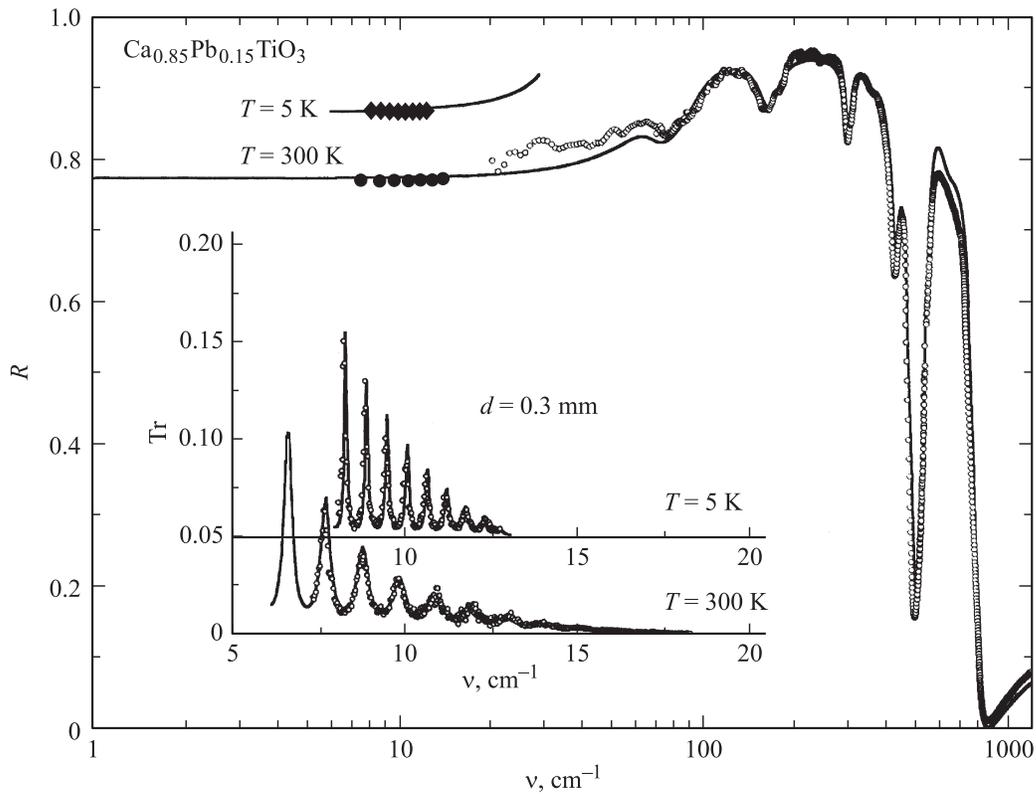


Рис. 10. Спектры отражения $R(\nu)$ и пропускания $Tr(\nu)$ (на вставке) при 5 и 300 К образца $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ с $x = 0.15$. Точки — эксперимент, линии — подгонка в рамках модели аддитивных осцилляторов (1)–(3). Толщина образца $d = 0.3$ мм.

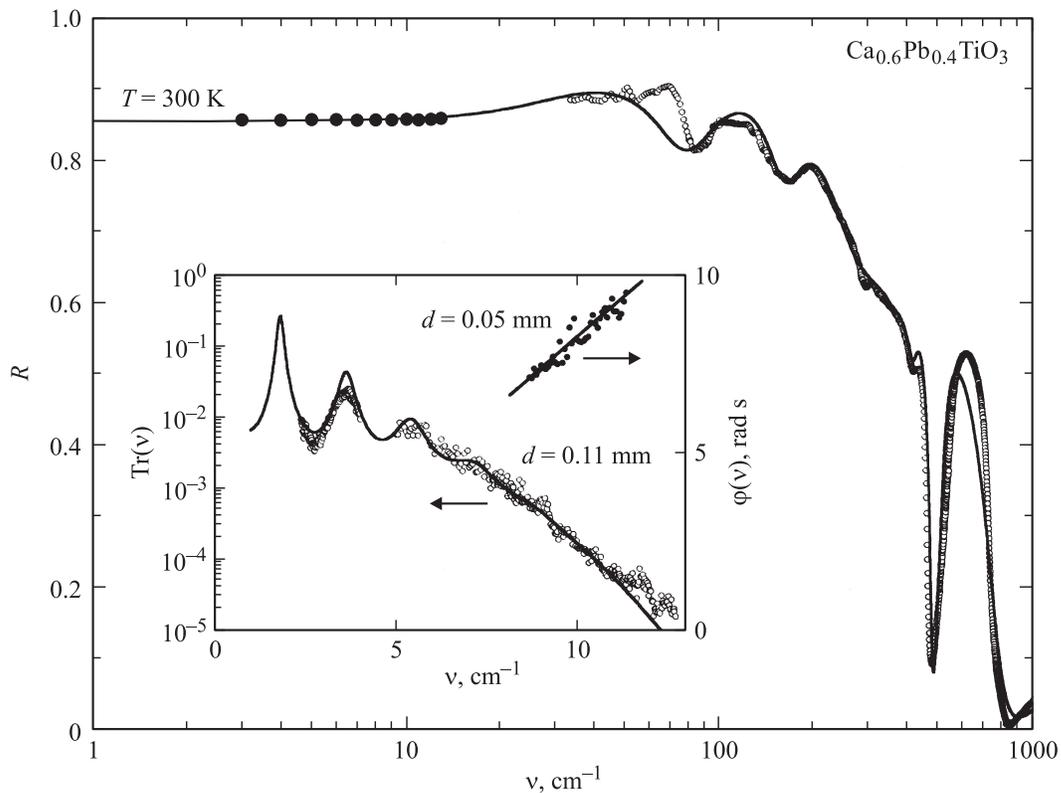


Рис. 11. Спектры отражения $R(\nu)$, пропускания $Tr(\nu)$ и фазового сдвига $\varphi(\nu)$ (на вставке) при 300 К образцов $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ разной толщины с $x = 0.4$. Точки — эксперимент, линии — подгонка в рамках модели аддитивных осцилляторов (1)–(3).

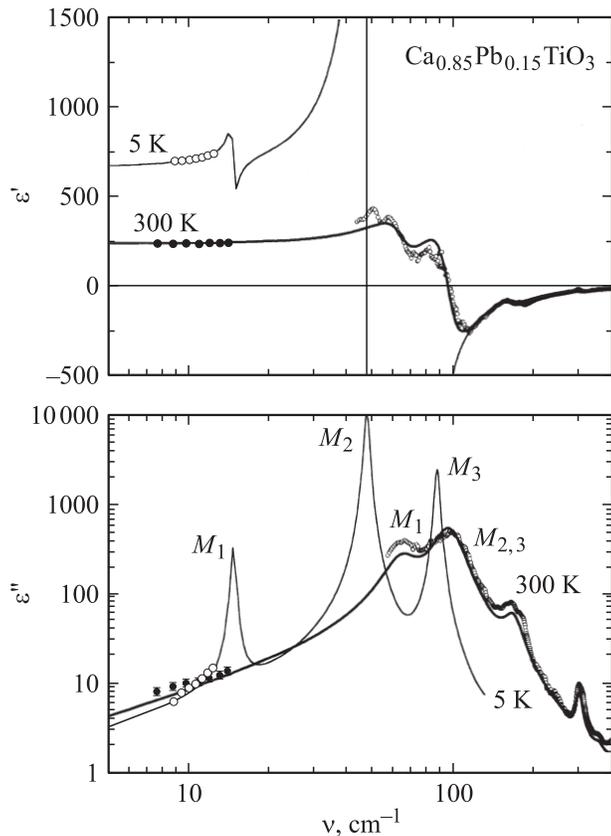


Рис. 12. Спектры действительной $\epsilon'(\nu)$ и мнимой $\epsilon''(\nu)$ частот диэлектрической проницаемости образца $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ с $x = 0.15$. Точки — эксперимент, линии — подгонка в рамках модели аддитивных осцилляторов в соответствии с (1)–(3). M_1, M_2, M_3 — три самые низкочастотные линии в спектрах.

смягчается, но ниже $\sim 180\text{ K}$ опять начинает ужесточаться, при этом статический диэлектрический вклад при высокой и низкой температурах примерно одинаков ($\epsilon_0 \approx 650$). Отметим еще одно, на наш взгляд, важное различие, заключающееся в очень большой ширине моды M_1 в образце $x = 0.4$ по сравнению с образцами с малым содержанием свинца (ср. рис. 12 и 13). При этом ее контур сохраняет резонансный характер передемпфированного осциллятора (отрицательное $\epsilon'(\nu)$ на высоких частотах). Приведенное качественное описание иллюстрируют рис. 14 и 15.

На рис. 14 показано температурное поведение квадратов частот мод M_1, M_2, M_3 при $x = 0, 0.15, 0.2$ и 0.4 . Для образцов с низким содержанием свинца смягчаются все три резонанса (но M_3 незначительно), что характерно для обычного температурного поведения мягких мод. Определенно все три моды связаны друг с другом. Для образцов $x = 0, 0.15$ и 0.2 температурно-концентрационная эволюция мягких мод M_1, M_2, M_3 и статической диэлектрической проницаемости ϵ_0 из [13] согласованы в соответствии с соотношением Лиддена–Теллера (синхронное изменение частот мягких мод и обратной статической проницаемости). Температура перехода в полярное состояние, однако, все еще

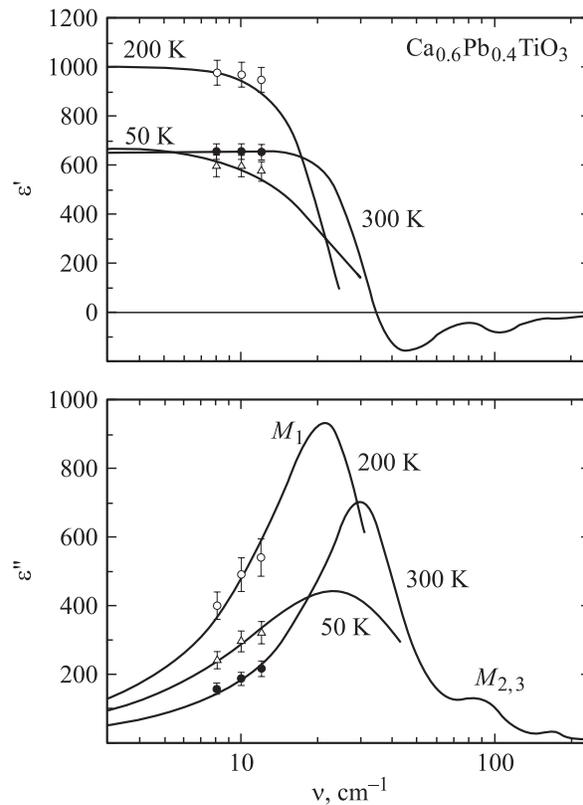


Рис. 13. Спектры действительной $\epsilon'(\nu)$ и мнимой $\epsilon''(\nu)$ частот диэлектрической проницаемости образца $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ с $x = 0.4$ при разных температурах. Точки — эксперимент, линии — подгонка в рамках модели аддитивных осцилляторов в соответствии с (1)–(3). $M_1, M_{2,3}$ — две самые низкочастотные линии в спектрах.

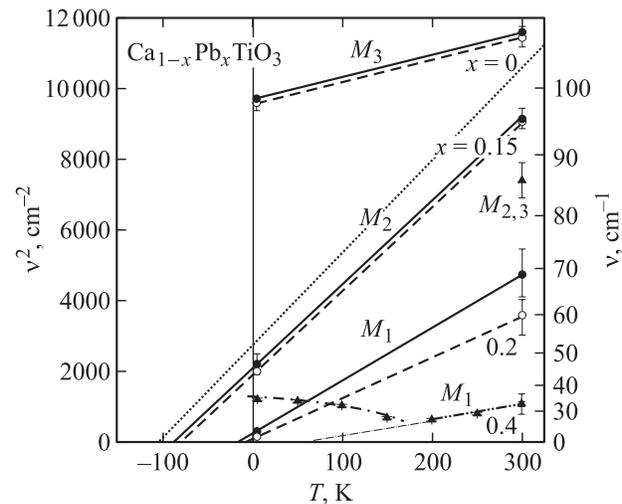


Рис. 14. Температурное поведение частот низкочастотных мод в твердых растворах $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$. M_1, M_2, M_3 — три самые низкочастотные линии в спектрах. $x = 0.15$ (темные кружки и сплошные линии), $x = 0.2$ (светлые кружки и штриховые линии), $x = 0.4$ (треугольники и штрихпунктирные линии). Правая шкала для частоты — нелинейная, дублирует основную, приводится для удобства. Пунктирная прямая, исходящая из $T_0 = -105\text{ K}$, демонстрирует для сравнения температурное поведение мягкой моды в чистом CaTiO_3 из [16].

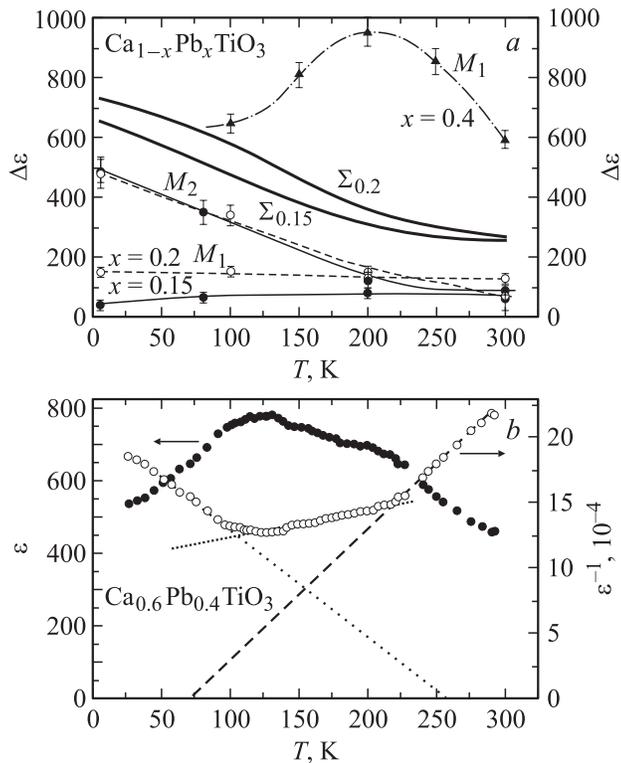


Рис. 15. Температурное поведение осцилляторных параметров низкочастотных мод в твердых растворах $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$. M_1, M_2, M_3 — три самые низкочастотные линии в спектрах. a — диэлектрический вклад $\Delta\epsilon(T)$ для мод M_1 и M_2 . Обозначения те же, что на рис. 14. $\Sigma_{0.15}$ и $\Sigma_{0.2}$ — суммарные диэлектрические вклады от трех самых низкочастотных мод в образцах $x = 0.15$ и 0.2 соответственно. b — температурное поведение $\epsilon(T)$ и $\epsilon^{-1}(T)$ в образце $x = 0.4$ при частоте измерительного поля 1 кГц. Штриховые и пунктирные прямые на $\epsilon^{-1}(T)$ имитируют линейные участки с поведением по закону Кюри–Вейсса.

отрицательна, как следует из экстраполяции зависимостей для мод M_1 и M_2 , но выше по сравнению с чистым CaTiO_3 (экстраполированное значение $T_0 = -142$ К в настоящей работе (рис. 7) и $T_0 = -110$ К в работе [6]). Это не выполняется для образца $x = 0.4$. Здесь вариация частоты моды M_1 с температурой немонотонна и указывает на возможность фазовых переходов при $T_c > 70$ К. При этом моды M_2 и M_3 неразличимы (их частоты, вероятно, очень близки, и мы их обозначили как $M_{2,3}$) и практически не зависят от температуры.

На рис. 15, a приведены температурные зависимости диэлектрических вкладов резонансов. Для образцов с $x < 0.3$ имеет место неплохая корреляция на количественном уровне статических из [13] и суммарных динамических значений $\epsilon_0 = \epsilon_\infty + \Sigma_i \Delta\epsilon_i$ ($i = 3$) настоящей работы во всем температурном диапазоне. С другой стороны, для $x = 0.4$ диэлектрический вклад от моды M_1 достигает максимума ($\epsilon(T) \sim 950$) вблизи 180 К, что близко к высокотемпературному максимуму низкочастотной диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$, график

которой показан на рис. 15, b . При этом отметим, что линейная экстраполяция высокотемпературной части зависимости $\nu^2(T)$ для этой линии (рис. 14) и аналогичной экстраполяции для зависимости низкочастотной $\epsilon^{-1}(T)$, показанной на рис. 15, b , дают примерно одну и ту же температуру (~ 70 К). То же самое имеет место для экстраполируемых участков обеих зависимостей при обращении в нуль вблизи 250 К. Отсутствие „двугорбности“ на графике $\Delta\epsilon(T)$ (рис. 15), скорее всего, обусловлено большим шагом ΔT , выбранным при получении спектров. Таким образом, и для образца $x = 0.4$ имеет место корреляция между статическими и динамическими данными. Небольшое количественное расхождение может быть связано с тем, что статические и спектроскопические измерения проводились на разных образцах (но изготовленных по

Таблица 2. Численные значения осцилляторных параметров для трех самых низкочастотных мод M_1, M_2, M_3 в твердых растворах $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ при 5 и 300 К

Образец	T, K	Мода	Осцилляторные параметры				Суммарные диэлектрические вклады
			ν, cm^{-1}	$\Delta\epsilon$	γ, cm^{-1}		
$x = 0$	300	1	81	24.5	60	$\Sigma\Delta\epsilon_M = 138.3$	
		2	106	90.0	21	$\Sigma\Delta\epsilon_{IR} = 22.3$	
		3	130	23.8	17	$\epsilon_\infty = 5$	
	5	1	66.2	131.1	17.0	$\Sigma\Delta\epsilon_M = 392.1$	
		2	73.4	210.4	13.5	$\Sigma\Delta\epsilon_{IR} = 22.3$	
		3	107.8	50.6	13.2	$\epsilon_\infty = 5$	
$x = 0.15$	300	1	69	88	60	$\Sigma\Delta\epsilon_M = 233$	
		2	95	60	21	$\Sigma\Delta\epsilon_{IR} = 7.3$	
		3	105	85	17	$\epsilon_\infty = 5$	
	5	1	18.2	41.5	60	$\Sigma\Delta\epsilon_M = 657.2$	
		2	47	491.0	21	$\Sigma\Delta\epsilon_{IR} = 7.3$	
		3	87	124.7	17	$\epsilon_\infty = 5$	
$x = 0.20$	300	1	59	126.3	9	$\Sigma\Delta\epsilon_M = 261.9$	
		2	95	66.8	36	$\Sigma\Delta\epsilon_{IR} = 8.1$	
		3	107	68.8	107	$\epsilon_\infty = 5$	
	5	1	15.6	151.7	0.9	$\Sigma\Delta\epsilon_M = 731.2$	
		2	41.0	480.0	4.2	$\Sigma\Delta\epsilon_{IR} = 8.1$	
		3	97.0	99.5	35.0	$\epsilon_\infty = 5$	
$x = 0.4$	300	1	33	512	35	$\Sigma\Delta\epsilon_M = 595$	
		2,3	89	83	34	$\Sigma\Delta\epsilon_{IR} = 13.8$	
	5	1	29	643	20.0	$\Sigma\Delta\epsilon_M = 686$	
			87	43	21.0	$\Sigma\Delta\epsilon_{IR} = 13.8$	
		2,3					$\epsilon_\infty = 5$

Примечание. ν — резонансная частота; $\Delta\epsilon$ — диэлектрический вклад; γ — константа затухания; ϵ_∞ — высокочастотная (электронная) диэлектрическая проницаемость; $\Sigma\Delta\epsilon_M$ — суммарный диэлектрический вклад в статическую проницаемость от мод M_1, M_2, M_3 ; $\Sigma\Delta\epsilon_{IR}$ — то же от всех остальных более высокочастотных мод.

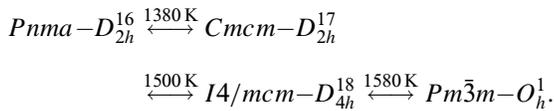
одинаковой технологии). При этом для $x = 0.4$, где затруднено образование твердого раствора, возможна определенная невоспроизводимость образцов. Наконец, отметим некую аналогию (наличие двух максимумов, но „инверсных“ по интенсивности на шкале температур) в поведении $\varepsilon(T)$ в образце $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ с $x = 0.4$ и в керамиках [31] и кристаллах CdTiO_3 [32].

В табл. 2 для разных составов $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ приведены осцилляторные параметры для трех самых низкочастотных линий при 5 и 300 К, полученных в результате описанной подгонки спектров.

5. Обсуждение результатов и фазовая диаграмма твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$

Для понимания экспериментальных результатов рассмотрим простую модель в рамках феноменологической теории Ландау.

Перовскит CaTiO_3 является кубическим (симметрия $Pm\bar{3}m-O_h^1$) выше 1580 К и претерпевает последовательность из трех фазовых переходов [15]



Эти высокотемпературные фазовые переходы описываются как результат искажений из-за неустойчивости трехкратно вырожденных фононных мод в R - и M -точках зоны Бриллюэна. Собственные векторы указанных мод характеризует „чистое“ вращение октаэдров TiO_6 (синфазное или антифазное для сопряженных октаэдров, рис. 2, a) относительно разных осей перовскитной ячейки [33]. Фаза симметрии $I4/mcm-D_{4h}^{18}$ реализуется, когда конденсируется только одна компонента трехкратно вырожденной моды из R -точки. Дополнительная конденсация одной компоненты неустойчивой M -моды приводит к ФП в орторомбические $Cmc-D_{2h}^{17}$ и $Pnma-D_{2h}^{16}$ фазы, при этом в последнем случае конденсируется еще одна компонента R -моды. Ситуация становится более сложной, когда к вращениям добавляются смещения ионов Ti из их октаэдрических позиций, за которые ответственна мода симметрии F_{1u} из центра зоны Бриллюэна. Недавнов в [34] с помощью метода теории групп выполнен анализ структурных искажений, возникающих при учете всех трех указанных выше мягких мод. В результате авторы работы [34] получили список из 60 низкосимметричных фаз. Отметим, что в [34] приведены не все симметрично допустимые искажения, которых, как можно показать, 92, но рассмотрение этого вопроса не является целью данной статьи. Для нас важно то, что сегнетоэлектрические фазы $Pmc2_1-C_{2v}^2$, $Pmn2_1-C_{2v}^7$ и $Pna2_1-C_{2v}^9$ реализуются из $Pnma-D_{2h}^{16}$ -фазы, когда дополнительно конденсируются одна или две компоненты (но равной амплитуды) трехкратновырожденной F_{1u} -моды [34].

Таблица 3. Некоторые немодельные решения (однопараметрические для каждой отдельной моды) уравнений состояния для параметра порядка, преобразующегося по приводимому представлению $M_5 \oplus R_8 \oplus \Gamma_{10}$ пространственной группы симметрии $Pm\bar{3}m-O_h^1$

№	Параметр порядка			Пространственная группа и ее номер
	M_5	R_8	Γ_{10}	
1	m_100	000	000	$P4/mbm-D_{4h}^5$ (N 127)
2	000	r_100	000	$I4/mcm-D_{4h}^{18}$ (N 140)
3	000	000	g_100	$P4mm-C_{4v}^1$ (N 99)
4	$00m_3$	$0r_2r_2$	000	$Pnma-D_{2h}^{16}$ (N 62)
	$00m_3$	$00r_3$	000	$Cmc-D_{2h}^{17}$ (N 63)
5	m_100	000	$00g_3$	$P4bm-C_{4v}^2$ (N 100)
6	000	r_100	g_100	$I4cm-C_{4v}^{10}$ (N 108)
7	m_100	r_1-r_10	g_1-g_10	$Pmc2_1-C_{2v}^2$ (N 26)
	$00m_3$	$0r_2r_2$	$0g_2g_2$	$Pmn2_1-C_{2v}^7$ (N 31)
	$00m_3$	$0r_2r_2$	g_100	$Pna2_1-C_{2v}^9$ (N 33)

Примечание. Номера представлений — согласно [26]. Столбец, озаглавленный „параметр порядка“, определяет вид параметра порядка и разделен на три столбца, в которых приведены сконденсировавшиеся при соответствующем фазовом переходе компоненты трехкратно вырожденных мод перовскита: M_5 (m_i), R_8 (r_i) и Γ_{10} (g_i) соответственно. Пространственные группы записаны в символикe Германа–Могена и Шёнфлиса. Их номера приведены согласно Интернациональным таблицам для кристаллографии.

Далее придерживаемся идеологии термодинамической теории Ландау для переходов второго рода, основное положение которой — допущение возможности разложить неравновесный потенциал $\Phi(\eta)$ в ряд по степеням „малого“ параметра η (параметра порядка) с обрывом ряда на невысоких степенях разложения. В нашем случае параметр порядка должен быть составлен из базисных функций представлений, соответствующих модам смещений M_5 , R_8 и Γ_{10} (F_{1u}). (Здесь использована нумерация неприводимых представлений по Ковалеву [26]). В силу трехкратного вырождения каждой из мод (M_5 , R_8 и Γ_{10}) параметр порядка η является девятимерным $[(m_1, m_2, m_3)(r_1, r_2, r_3)(g_1, g_2, g_3)]$. Решениями уравнений состояния для фаз, указанных выше (и нескольких других), являются векторы в пространстве представлений, они приведены в табл. 3 и аналогичны соответствующим векторам из [34]. В силу однопараметричности этих безмодельных решений для каждой из мод соответствующий эффективный термодинамический потенциал Ландау можно записать в „изотропном“ виде с биквадратичными взаимодействиями между модами (т.е. пренебречь трехкратным вырождением мод и необходимостью введения в потенциал слагаемых, обеспечивающих анизотропию взаимодействий)

$$\Phi = \alpha_2 m^2 + \alpha_4 m^4 + \beta_2 r^2 + \beta_4 r^4 + \gamma_2 g^2 + \gamma_4 g^4 - \delta_{22} m^2 r^2 - \varepsilon_{22} m^2 g^2 - \eta_{22} r^2 g^2 + \dots \quad (4)$$

Потенциал (4) является функцией компонент трех (теперь невырожденных) мод m , r и g и ограничен 4-й степенью инвариантов по „чистым“ модам и их биквадратичными взаимодействиями. Греческими буквами обозначены константы потенциала, в общем случае зависящие от внешних условий (температуры, давления, состава кристалла и т.д.). Здесь мы считаем, что взаимодействие между модами понижает энергию системы, т.е. $\delta_{22} > 0$, $\varepsilon_{22} > 0$, $\eta_{22} > 0$. Кроме того, будем полагать (как обычно в теории Ландау), что только константы α_2 , β_2 , γ_2 при квадратичных слагаемых являются линейными функциями температуры и концентрации

$$\alpha_2 = \alpha_{mT}(T - T_M) + \alpha_{mx}(x - x_M),$$

$$\beta_2 = \beta_{rT}(T - T_R) + \beta_{rx}(x - x_R),$$

$$\gamma_2 = \gamma_{gT}(T - T_\Gamma) + \gamma_{gx}(x - x_\Gamma).$$

Уравнения состояния модели (4): $\partial\Phi/\partial m = \partial\Phi/\partial r = \partial\Phi/\partial g = 0$ допускают следующие восемь решений:

0) $m = r = g = 0$;

1) $m \neq 0, r = 0, g = 0$ $m^2 = -\frac{\alpha_2}{2\alpha_4}$;

2) $m = 0, r \neq 0, g = 0$ $r^2 = -\frac{\beta_2}{2\beta_4}$;

3) $m = 0, r = 0, g \neq 0$ $g^2 = -\frac{\gamma_2}{2\gamma_4}$;

4) $m \neq 0, r \neq 0, g = 0$ $m^2 = -\frac{\beta_2\delta_{22} + 2\beta_4\alpha_2}{4\alpha_4\beta_4 - \delta_{22}^2}$, $r^2 = -\frac{\alpha_2\delta_{22} + 2\alpha_4\beta_2}{4\alpha_4\beta_4 - \delta_{22}^2}$;

5) $m \neq 0, r = 0, g \neq 0$ $m^2 = -\frac{\gamma_2\varepsilon_{22} + 2\gamma_4\alpha_2}{4\alpha_4\gamma_4 - \varepsilon_{22}^2}$, $g^2 = -\frac{\alpha_2\varepsilon_{22} + 2\alpha_4\gamma_2}{4\alpha_4\gamma_4 - \varepsilon_{22}^2}$;

6) $m = 0, r \neq 0, g \neq 0$ $r^2 = -\frac{\gamma_2\eta_{22} + 2\gamma_4\beta_2}{4\beta_4\gamma_4 - \eta_{22}^2}$, $g^2 = -\frac{\beta_2\eta_{22} + 2\beta_4\gamma_2}{4\beta_4\gamma_4 - \eta_{22}^2}$;

7) $m \neq 0, r \neq 0, g \neq 0$:

$$m^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{(4\beta_4\gamma_4 - \eta_{22}^2)\alpha_2 + (2\gamma_4\delta_{22} + \varepsilon_{22}\eta_{22})\beta_2 + (2\beta_4\varepsilon_{22} + \delta_{22}\eta_{22})\gamma_2}{\delta_{22}\varepsilon_{22}\eta_{22} - (4\alpha_4\beta_4 - \delta_{22}^2)\gamma_4 + \alpha_4\eta_{22}^2 + \beta_4\varepsilon_{22}^2},$$

$$r^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{(4\alpha_4\gamma_4 - \varepsilon_{22}^2)\beta_2 + (2\gamma_4\delta_{22} + \varepsilon_{22}\eta_{22})\alpha_2 + (2\alpha_4\eta_{22} + \delta_{22}\varepsilon_{22})\gamma_2}{\delta_{22}\varepsilon_{22}\eta_{22} - (4\alpha_4\beta_4 - \delta_{22}^2)\gamma_4 + \alpha_4\eta_{22}^2 + \beta_4\varepsilon_{22}^2},$$

$$g^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{(4\alpha_4\beta_4 - \delta_{22}^2)\gamma_2 + (2\alpha_4\eta_{22} + \varepsilon_{22}\delta_{22})\beta_2 + (2\beta_4\varepsilon_{22} + \delta_{22}\eta_{22})\alpha_2}{\delta_{22}\varepsilon_{22}\eta_{22} - (4\alpha_4\beta_4 - \delta_{22}^2)\gamma_4 + \alpha_4\eta_{22}^2 + \beta_4\varepsilon_{22}^2}. \quad (5)$$

Соответствие между этими решениями и немодельными решениями из табл. 3 очевидно, за исключением фаз D_{2h}^{17} и D_{2h}^{16} , с одной стороны, и полярных орторомбических

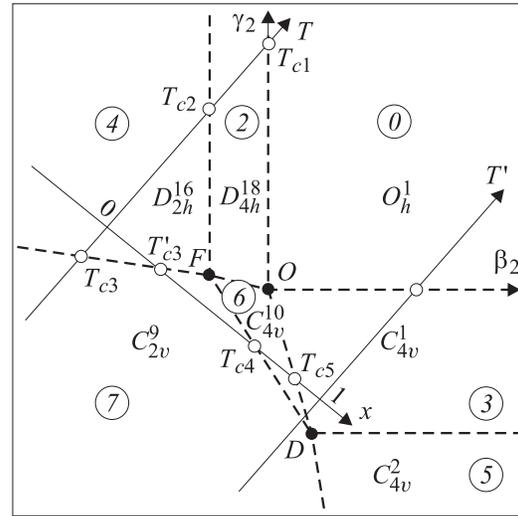


Рис. 16. Сечение плоскостью $(\beta_2\gamma_2)$ диаграммы фазовых состояний для модели (4). Пронумерованные кружки соответствуют решениям уравнений состояния (5), а группы симметрии фаз — табл. 3. Штриховые линии — фазовые переходы второго рода. Сплошные линии — оси T и x с началом координат в точке $(x = 0, T = 0\text{ K})$. Константы потенциала: $\alpha_4 > 0$, $\beta_4 > 0$, $\gamma_4 > 0$, $\delta_{22} > 0$, $\varepsilon_{22} > 0$, $\eta_{22} > 0$.

фаз C_{2v}^2 , C_{2v}^7 и C_{2v}^9 — с другой, которые в модели (4) „неразличимы“. Поскольку до настоящего времени симметрия полярных фаз не определена, данный факт не делает некорректным предложенный вид потенциала. То же самое можно сказать о двух ромбических фазах D_{2h}^{17} и D_{2h}^{16} , наличие первой из которых достоверно не доказано [15]. Отметим, однако, что разная область устойчивости последних фаз обеспечивается добавлением в (4) слагаемых как шестой степени, так и слагаемых, описывающих анизотропию взаимодействий.

Анализируя положительную определенность соответствующего гессиана и проверяя действительность корней уравнений состояния (5), мы получили фазовую диаграмму, одно из сечений которой показано на рис. 16. Оси x и T на рис. 16 являются прямыми в силу сделанных выше предположений. Плоскость $x-T$ наложена на плоскость $\beta_2-\gamma_2$ так, чтобы отразить наиболее существенные качественные детали экспериментальной ситуации.

1) Наличие двух (или трех) высокотемпературных фазовых переходов при T_{c1} $O_h^1 \leftrightarrow D_{4h}^{18}$ и при T_{c2} в фазу D_{2h}^{16} (напомним, что в данной модели область существования фазы D_{2h}^{17} совпадает с D_{2h}^{16} и далее как отдельная не рассматривается).

2) Положение оси концентраций x выбрано так, что фазовый переход при T_{c3} для $x = 0$ (чистый CaTiO_3) в одну из полярных фаз реализуется при отрицательных температурах. По мере увеличения концентрации свинца температура перехода растет линейно с концентрацией (линия $T_{c3}-T'_{c3}$ фазовых переходов 2-го рода на рис. 16 является прямой, что соответствует линейной зависимости $T_0^B \sim (x - x_c)$, экспериментально установленной

в [13]), сдвигается к области положительных температур и наконец при $T > T'_{c3}$ фазовый переход в полярное сегнетоэлектрическое состояние реализуется при $T > 0\text{K}$. В какую из трех возможных низкосимметричных C_{2v} фаз переходят твердые растворы, на основании наших спектроскопических данных сказать нельзя из-за невозможности проведения поляризационных измерений на керамических образцах. На рис. 16 в качестве полярной приведена фаза симметрии C_{2v}^9 в предположении, что неустойчива B_{2u} -мода (напомним, что в D_{2h}^{16} -фазе трехкратно вырожденная $\Gamma_{10}(F_{1u})$ мода перовскита расщеплена на три компоненты $B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$). С другой стороны, в нашем эксперименте в образцах с $x = 0.15$ и 0.2 обнаружены две существенно мягкие линии (M_1 и M_2). Это может свидетельствовать о возможности последовательности, по крайней мере, из двух фазовых переходов в разные полярные фазы со сменой направления вектора поляризации. В этом случае модель (4) должна быть усложнена учетом трехкратного вырождения моды F_{1u} . Вблизи концентрации $x \approx 0.3$ на диаграмме (рис. 1 настоящей работы и рис. 3 из [13]) должна присутствовать тройная точка и клиновидная область для моноклинной фазы, разделяющей две C_{2v} -фазы разной симметрии.

3) При дальнейшем увеличении концентрации свинца между T_{c4} и T_{c5} „вклинивается“ тетрагональная сегнетоэлектрическая фаза с симметрией C_{4v}^{10} . Наличием промежуточной фазы можно обосновать вид спектральной плотности образца с $x = 0.4$. Как уже отмечалось, его спектр в области низких частот представлен широкой линией M_1 . С одной стороны, данный факт „допускает“ вывод, что этот образец можно охарактеризовать как релаксор (сильная низкочастотная дисперсия). Но с другой стороны, для этих концентраций можно ожидать присутствия еще нескольких фаз, отличающихся как от перовскитной D_{2h}^{16} , так и от C_{4v}^{10} -полярной фазы титаната свинца (рис. 1). Из нашей простой модели следует, что эти две фазы должна разделять фаза C_{4v}^{10} (на рис. 1 ей может соответствовать область фазы VI) или ее подгруппы более низкой симметрии C_{2v}^{20} или C_{2v}^{22} с такой же мультиплицированной элементарной ячейкой, как и у перовскита, т.е. в 4 раза большей, чем в PbTiO_3 . Наличие промежуточной фазы (или нескольких фаз) позволяет „сгладить“ фрустрацию для направлений вектора поляризации. В силу тетрагональности этой фазы полярная $\Gamma_{10}(F_{1u})$ мода кубического перовскита здесь расщепляется на дублет $A_1 + E$ ($\Gamma_1 + \Gamma_5$ на рис. 3 в обозначениях [26]). Как следует из рис. 13, именно две линии при $x = 0.4$ присутствуют в спектре (M_1 и $M_{2,3}$). Интересно отметить, что численное значение частоты линии $M_{2,3}$ весьма близко значению мягкого поперечного фонона в PbTiO_3 [35,36], тогда как частота линии M_1 ближе к самой низкочастотной моде перовскита. Возможно этот своеобразный „кроссовер“ и облегчает (на микроскопическом уровне) переход твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ от ромбической упаковки атомов в CaTiO_3 к тетрагональной в PbTiO_3 с уменьшением объема ячейки в 4 раза.

Дальнейшее обсуждение, по нашему мнению, может быть существенно плодотворнее при тщательном исследовании образцов в более широкой области концентраций при x от 0.3 до 1.0. Проведение таких исследований, как уже отмечалось, планируется в ближайшем будущем. Безусловно, модель (4) при этом должна быть расширена с помощью учета многомерности взаимодействующих мод, а также учета более высоких степеней разложения потенциала.

6. Выводы

ИК-спектроскопическое исследование динамического поведения твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ со стороны CaTiO_3 установило аналогию на количественном уровне со статическими результатами [13], что позволяет сделать вывод об отсутствии в этой системе дополнительных к мягким модам низкочастотных возбуждений (центрального пика), т.е. не обнаружено каких-либо фактов, которые могли бы свидетельствовать о „переходе“ исследованных растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ в релаксорное состояние.

Динамическое поведение твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ в области низких оптических частот принципиально разное. Спектр образцов с $x < 0.3$ качественно похож на спектр орторомбического перовскита. По мере увеличения концентрации свинца спектр „смягчается“, что свидетельствует о приближении температуры фазовых переходов в сегнетоэлектрическое состояние. Данный факт коррелирует с результатами макроскопических измерений $\epsilon(T)$ на низких частотах и выводом [13] о „трансформации“ сегнетоэлектричества от „потенциального“ (для $x < 0.28$) к реальному (для $x > 0.28$) по мере увеличения концентрации свинца. Важно отметить разницу между спектральной картиной в области низких частот в чистом перовските CaTiO_3 и в $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$. В первом из них расщепление на три компоненты полярной моды F_{1u} незначительно, тогда как в твердых растворах отчетливо визуализируются три компоненты, две из которых существенно мягкие. Данный факт может свидетельствовать о каскаде по крайней мере из двух (или трех) потенциальных фазовых переходов в полярные фазы с разными направлениями векторов спонтанной поляризации. Спектр образцов с $x = 0.4$ отличается кардинальным образом. В нем в области низких частот доминирует мощная широкая резонансная линия с немонотонной температурной эволюцией, предполагающая возможность наличия нескольких фазовых переходов (вероятно, первого рода) пока невыясненной природы. Предложена простая феноменологическая модель биквадратично взаимодействующих мягких мод из центра и границы зоны Бриллюэна кубической фазы. Она позволила обосновать повышение температуры фазового перехода в одну из полярных фаз по мере увеличения концентрации свинца, причем температура перехода T_{c3} как функция x подчиняется линейной зависимости. Кроме того, рассмотренная модель позволила выдвинуть гипотезу о

возможном существовании одного (или нескольких) фазовых состояний в области промежуточных концентраций. Наличие такой промежуточной фазы (или фаз) может „сглаживать“ фрустрацию при установлении преимущественного направления поляризации в твердых растворах $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$.

Список литературы

- [1] M.E. Lines, A.M. Glass. Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. Clarendon Press, Oxford (1977). [М.Е. Лайнс, А.М. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981)].
- [2] R.A. Lyddane, R.G. Sachs, E. Teller. Phys. Rev. **59**, 673 (1941).
- [3] V.V. Lemanov, A.V. Sotnikov, E.P. Smirnova, M. Weihnacht, R. Kunze. Solid State Commun. **110**, 611 (1999).
- [4] А.С. Князев, Ю.М. Поплавко, В.А. Захаров, В.В. Алексеев. ФТТ **15**, 3006 (1973).
- [5] V. Železhy, M.F. Limonov, D. Usvyat, V.V. Lemanov, J. Petzelt, A.A. Volkov. Ferroelectrics **272**, 113 (2002).
- [6] V. Železhy', E. Cockayne, J. Petzelt, M.F. Limonov, D. Usvyat, V.V. Lemanov, A.A. Volkov. Phys. Rev. B **66**, 224 303 (2002).
- [7] J.G. Bednorz, K.A. Müller. Phys. Rev. Lett. **52**, 2289 (1984).
- [8] V.V. Lemanov. Ferroelectrics **226**, 133 (1999).
- [9] B.E. Vugmeister, M.D. Glinchuk. Rev. Mod. Phys. **62**, 993 (1990).
- [10] E. Sawaguchi, M.L. Charters. J. Am. Ceram. Soc. **42**, 157 (1959).
- [11] T. Yamamoto, M. Saho, K. Okazaki, E. Goo. Jpn. J. Appl. Phys. **26**, 2, 57 (1987).
- [12] B. Jiménez, R. Jiménez. Phys. Rev. B **66**, 014 104 (2002).
- [13] V.V. Lemanov, A.V. Sotnikov, E.P. Smirnova, M. Weihnacht. Appl. Phys. Lett. **81**, 886 (2002).
- [14] R. Ranjan, N. Singh, D. Pandey, V. Siruguri, P.S.R. Krishna, S.K. Paranjpe, A. Banerjee. Appl. Phys. Lett. **70**, 3221 (1997).
- [15] B.J. Kennedy, C.J. Howard, B.C. Chakoumakos. J. Phys.: Condens. Matter **11**, 1479 (1999).
- [16] R. Ganesh, E. Goo. J. Am. Ceram. Soc. **80**, 653 (1997).
- [17] В.В. Еремкин, В.Г. Смотраков, Л.Е. Балюнис, С.И. Шевцова, А.Т. Козаков. Кристаллография **39**, 155 (1994).
- [18] A.A. Volkov, Yu.G. Goncharov, G.V. Kozlov, S.P. Lebedev, A.M. Prokhorov. Infrared Physics **25**, 369 (1985).
- [19] T. Vogt, W.W. Schmahl. Europhys. Lett. **24**, 281 (1993).
- [20] T. Matsui, H. Shigematsu, Y. Arita, Y. Hanajiri, N. Nakamitsu, T. Nagasaki. J. Nucl. Mater. **247**, 72 (1997).
- [21] M. Ahtee, A. Glaser, A. Hewat. Acta Cryst. B **34**, 752 (1978).
- [22] H.F. Kay, P.C. Bailey. Acta Cryst. **10**, 219 (1957).
- [23] W. Cochran, A. Zia. Phys. Stat. Sol. **25**, 273 (1968).
- [24] C. Darlington. Phys Stat. Sol (b) **66**, 231 (1976).
- [25] K.S. Aleksandrov. Ferroelectrics **14**, 801 (1976).
- [26] О.В. Ковалев. Неприводимые представления пространственных групп. Изд-во АН УССР, Киев (1961). 153 с.
- [27] W. Zhong, R.D. King-Smith, D. Vanderbilt. Phys. Rev. Lett. **72**, 3618 (1994).
- [28] E. Cockayne, B.P. Burton. Phys. Rev. B **62**, 3735 (2000).
- [29] A.S. Barker, jr. Ferroelectricity / Ed. by E.F. Weller. Elsevier Publishing (1967).
- [30] С.Н. Perry, B.N. Khanna, G. Rupprecht. Phys. Rev. **135**, A408 (1964).
- [31] М.Е. Гужва, В.В. Леманов, П.А. Марковин. ФТТ **43**, 2958 (2001).
- [32] Y.J. Shan, H. Mori, H. Imoto, M. Itoh. Ferroelectrics **270**, 381 (2002).
- [33] A.M. Glaser. Acta Cryst. B **28**, 3384 (1972); ibid. A **31**, 756 (1975).
- [34] H.T. Stokes, E.H. Kisi, D.M. Hatch, C.J. Howard. Acta Cryst. B **58**, 934 (2002).
- [35] G. Burns, B.A. Scott. Phys. Rev. B **7**, 3088 (1973).
- [36] I. Fedorov, J. Petzelt, V. Zelezny, G.A. Komandin, A.A. Volkov, K. Brooks, Y. Huang, N. Setter. J. Phys. Condens. Matter **7**, 4313 (1995).