05

Критическая динамика ниобата калия-натрия в кубической фазе

© С.А. Реймерс[1–3], С.Б. Вахрушев[1,3], Ю.А. Бронвальд[1]

[1] ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия
[2] Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия
[3] Тихоокеанский государственный университет, Хабаровск, Россия
E-mail: serafim.reimers@yandex.ru

Поступило в Редакцию 12 августа 2026 г.
В окончательной редакции 2 сентября 2026 г.
Принято к публикации 3 сентября 2026 г.

Твердые растворы ниобатов калия и натрия относятся к числу перспективных бессвинцовых сегнетоэлектриков. Несмотря на активные исследования этих соединений, сохраняются противоречия в определении характера фазового перехода в них. Приведены результаты изучения диффузного рассеяния рентгеновского излучения в $Li_{0.02}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.98}NbO_3$ в кубической параэлектрической фазе. Для анализа результатов использована модель взаимодействующих поперечных акустической и оптической мод. Построены дисперсионные кривые, определены векторы поляризации возникающих смешанных мод. Показано, что наблюдаемая картина рассеяния полностью укладывается в модель критической динамики типа смещения.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, фазовые переходы, диффузное рассеяние, критическая динамика.

DOI: 10.61011/PJTF.2027.01.64120.20869

В последние годы актуальной является задача замены токсичных свинецсодержащих соединений в различных практически важных областях. Эта проблема особенно важна для пьезоэлектрических материалов, где доминирующую роль играют твердые растворы цирконата-титаната свинца. Одними из наиболее перспективных бессвинцовых пьезоэлектриков являются соединения на основе ниобата калия-натрия $K_{1-x}Na_xNbO_3$ (KNN), имеющие большие пьезокоэффициенты и высокую температуру Кюри [1–3].

Вопрос о характере фазовых переходов (ФП) в кубических перовскитоподобных сегнетоэлектриках, в частности в ниобатах щелочных металлов ($KNbO_3$, $NaNbO_3$ и их твердых растворах KNN), остается нерешенным, несмотря на длительное обсуждение. В [4] было описано интенсивное диффузное рассеяние (ДР) рентгеновского излучения в $KNbO_3$ и $BaTiO_3$, имеющее вид „светящихся плоскостей“. Это ДР было соотнесено с предположением, что все атомы Nb смещены в направлении $\{111\}$ из центра кислородного октаэдра. Корреляция этих смещений и определяет форму диффузного рассеяния. ФП в сегнетоэлектрическую фазу является переходом типа порядок–беспорядок. В опубликованной годом позже работе [5] было предложено альтернативное объяснение, связывающее наблюдаемое ДР с существованием сильно анизотропной мягкой поперечной оптической (ТО) фононной моды. Такой тип критической динамики соотносится с ФП типа смещения. В работе [6] на основе EXAFS-экспериментов было сделано утверждение о переходе порядок–беспорядок, однако при этом не учитывался неупругий вклад в рассеяние. Вопрос о характере критической динамики и виде фазового перехода продолжает обсуждаться до сих пор [7,8], однако однозначный ответ отсутствует. Сложность в интерпретации ДР связана с необходимостью учета не только рассеяния на мягкой ТО-моде или флуктуациях параметра порядка в восьмиямной модели (релаксационная мода), но и на акустических колебаниях. Более того, всегда присутствующее флексоэлектрическое взаимодействие приводит к взаимодействию ТО-моды с поперечными акустическими колебаниями (ТА-мода). Это взаимодействие приводит к существенной перенормировке дисперсионных кривых ТО- и ТА-мод, что многократно обсуждалось [9–12]. Количественно влияние межмодового взаимодействия на ДР было рассмотрено только в работе [12].

Нами был выполнен количественный анализ ДР в парафазе кристалла $Li_{0.02}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.98}NbO_3$ (KNN:Li) с целью установления применимости фононной модели для описания этого ДР.

Образец в форме тонкого стержня был вырезан из монокристалла KNN:Li, выращенного методом TSSG (выращивание из раствора-расплава с верхней затравкой) [13]. Образец был отполирован и протравлен в разбавленном растворе соляной кислоты для удаления нарушенного приповерхностного слоя. Качество образцов контролировалось с помощью поляризационного микроскопа. Регулировка температуры осуществлялась путем обдува потоком нагретого азота (GSB 1300 FMB Oxford heat blower). Образец был приклеен к кварцевому капилляру, который закреплялся в гониометре.

Измерения диффузного рассеяния были выполнены с использованием дифрактометра общего назначения на швейцарско-норвежской исследовательской станции BM01 в Европейском центре синхротронного излучения (ESRF). Использовался сагиттально фокусирующий монохроматор Si(111), длина волны $\lambda = 0.7346$ Å. Измерение интенсивности рассеян-

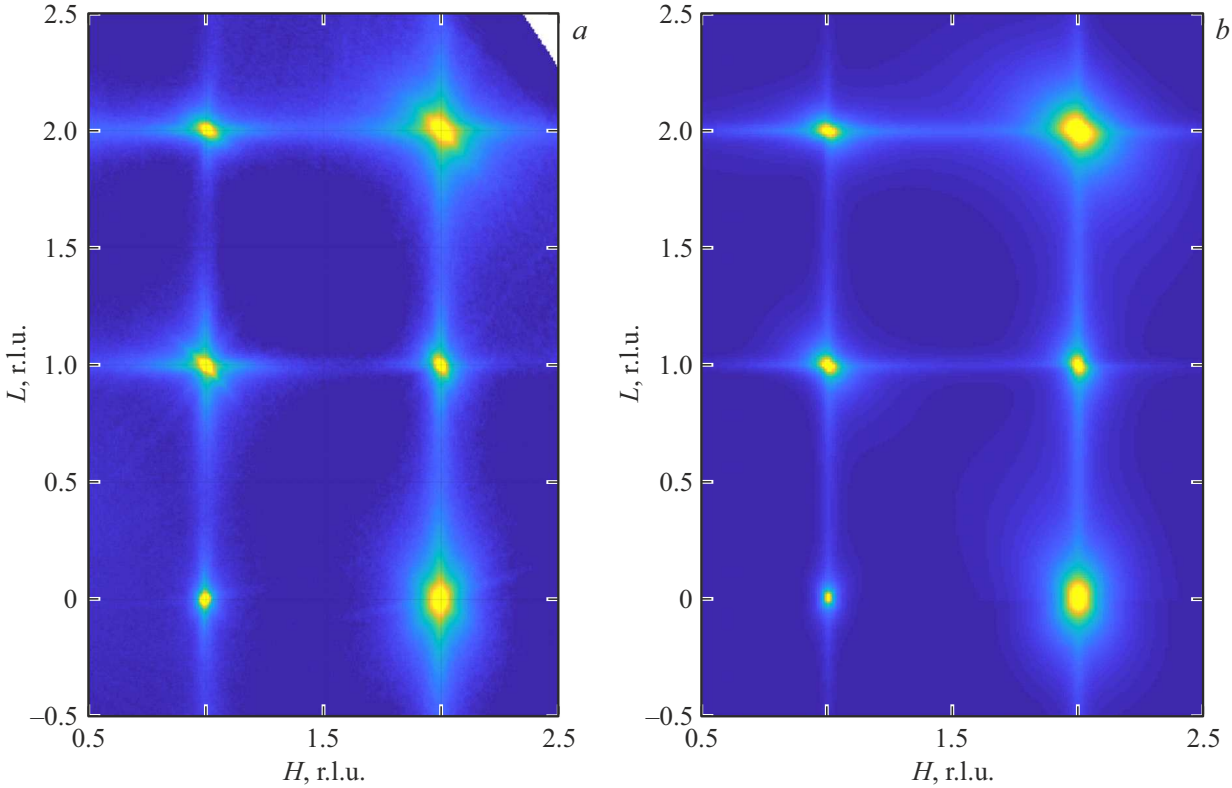


Рис. 1. Двумерное распределение интенсивности рассеяния в плоскости $h0l$. *a* — экспериментальные данные, *b* — модель.

ного пучка производилось с помощью двумерного позиционно-чувствительного детектора типа Mar345 размером 15×15 cm, расположенного на расстоянии 25 cm от образца, дифракционные кадры регистрировались в пошаговом режиме вращения с шагом 0.1°. Предварительная трехмерная реконструкция обратного пространства выполнялась с использованием программного обеспечения CrysAlisPro [14]. Последующие реконструкции отдельных областей обратного пространства выполнялись в программной среде MATLAB.

На рис. 1, *a* показана экспериментальная картина ДР в KNN:Li в плоскости $(h0l)$ при 723 K. Хорошо видны узкие полосы ДР, являющиеся результатом пересечения „светящихся плоскостей", перпендикулярных направлениям типа $\{100\}$, с плоскостью рассеяния.

Для количественного анализа были построены одномерные сечения через центры узлов обратной решетки (рис. 2) и в их окрестности (рис. 3). Точками показаны данные эксперимента, сплошной линией — результаты модельного расчета.

Для описания ДР мы использовали модель, представленную в работах [9,12], исходящую из предположения, что ДР связано с наиболее низкими фононными модами. Таким образом, получается упрощенный гамильтониан, учитывающий три акустические (две поперечные (TA) и одна продольная (LA)) и две поперечные оптические (TO) моды:

$$H^{(5)} = \frac{1}{2}\Sigma_q \left[\dot{\mathbf{u}}_{-q}\dot{\mathbf{u}}_q + \mathbf{u}_{-q}\hat{A}(q)\mathbf{u}_q + \dot{\mathbf{x}}_{-q}\dot{\mathbf{x}}_q + \omega_0^2\mathbf{x}_{-q}\mathbf{x}_q + \mathbf{x}_{-q}\hat{S}(q)\mathbf{x}_q + 2\mathbf{u}_{-q}\hat{V}(q)\mathbf{x}_q\right]. \quad (1)$$

Здесь u_1, u_2, u_3 и x_1, x_2 (компоненты векторов $\mathbf{u}$ и $\mathbf{x}$) — нормальные координаты для акустических и оптических мод соответственно в системе отсчета $(X'Y'Z')$ с осью Z', параллельной приведенному волновому вектору $\mathbf{q}$; $\hat{A}$, $\hat{S}$, $\hat{V}$ — тензоры; $\hat{A}(q) = q^2(A_a g^a + A_l g^l + A_t g^t)$ определяет скорость звука, находится из модуля упругости (c_{11}, c_{12}, c_{44}); $\hat{S}(q) = q^2(S_a g^a + S_t g^t)$ определяет кривизну поперечной оптической моды; $\hat{V}(q) = q^2(V_a g^a + V_t g^t)$ определяет взаимодействие поперечных акустической и оптической ветвей; ω_0^2 — квадрат частоты мягкой TO-моды в центре зоны Бриллюэна; $g^t_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} - n_\alpha n_\beta$; $g^l_{\alpha\beta} = n_\alpha n_\beta$; $g^a_{\alpha\beta} = \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} n_\gamma n_\delta$, где $\mathbf{n} = \mathbf{q}/q$ — единичный вектор в направлении $\mathbf{q}$, а $\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}$ — тензорный инвариант по отношению к операциям симметрии кубической точечной группы, такой, что $\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} = 1$ при $\alpha = \beta = \gamma = \delta$ и $\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} = 0$ во всех остальных случаях.

Упрощенно данный гамильтониан можно записать как сумму изотропной и анизотропной частей

$$H^{(5)}(\mathbf{q}) = H_{is}(|\mathbf{q}|, \omega_0^2, S_t, A_t, V_t, A_l) + H_{anis}(\mathbf{q}, S_a, A_a, V_a), \quad (2)$$

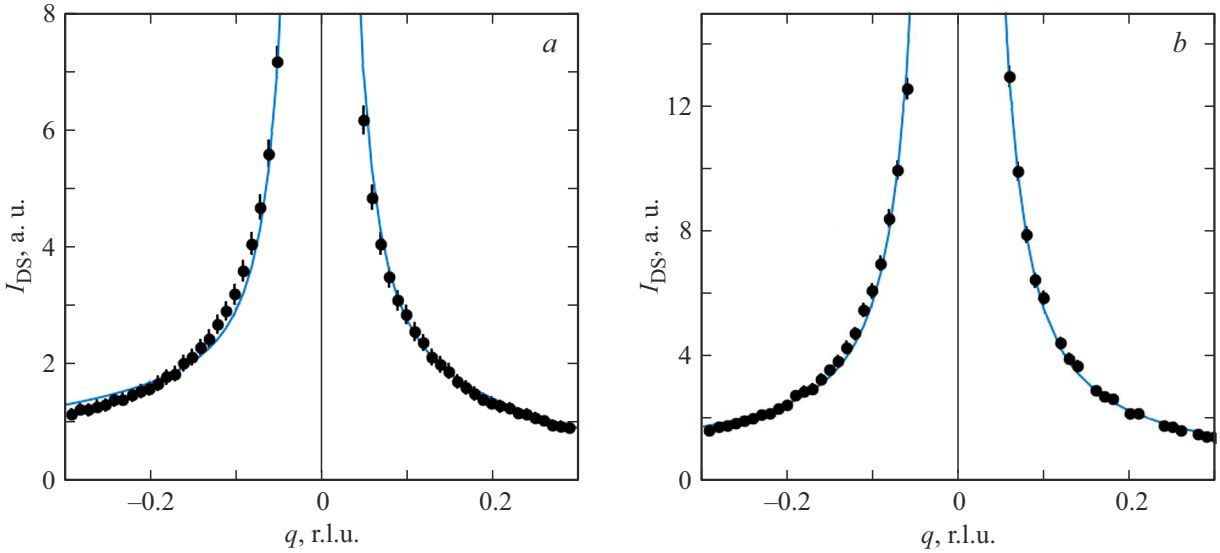


Рис. 2. Одномерные зависимости интенсивности ДР от приведенного волнового вектора $I_{DS}(q)$ для сечений, проходящих через центр разных узлов обратной решетки. *a* — $\mathbf{Q} = (1 + q\ 0\ 1)$, *b* — $\mathbf{Q} = (2\ 0\ 2 + q)$.

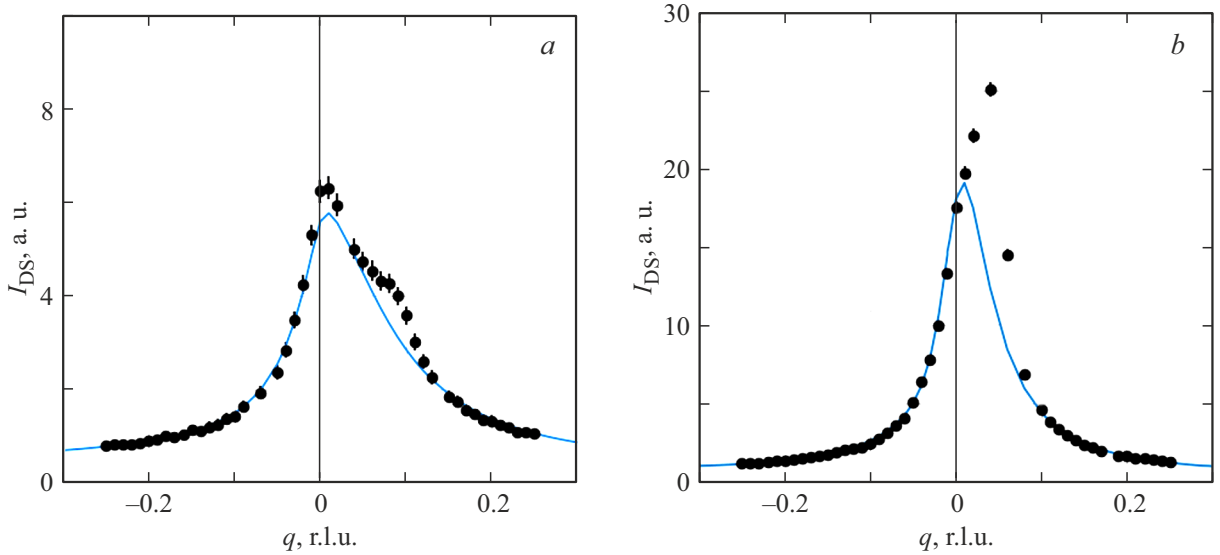


Рис. 3. Одномерные зависимости интенсивности ДР $I_{DS}(q)$ для сечений, проходящих в окрестности узла (2 0 2). *a* — $\mathbf{Q} = (1.9\ 0\ 2 + q)$, *b* — $\mathbf{Q} = (1.95\ 0\ 2 + q)$.

где представлены все варьируемые параметры модели.

Из решения динамической задачи с гамильтонианом (2) находятся частоты и собственные векторы перенормированных колебательных мод кристаллической решетки. Эти векторы $\mathbf{pv}'$ приводятся в системе координат $(X'Y'Z')$ и могут быть переведены в собственные векторы смешанных мод $\mathbf{pv}$, представленные в декартовой системе координат, привязанной к осям кристалла. Векторы $\mathbf{pv}$ определяют направление смещений и вклад акустической (1) и оптической (2) мод в векторы поляризации перенормированных мод. Собственные векторы неперенормированной акустической моды $e_i^{(1)}$ определяются из условия равенства смещений всех атомов в элементарной ячейке, а для собственных векторов оптической моды $e_i^{(2)}$ используется модель Слэйтера [15], предполагающая смещение центрального катиона (Nb^{5+}) относительно жесткого кислородного октаэдра, центр масс при этом остается несмещенным. При расчетах атомы K, Na и Li заменялись виртуальным атомом *A* с массой $m = 0.49m_K + 0.49m_{Na} + 0.02m_{Li}$ и атомным формфактором $f_A(Q) = 0.49f_K(Q) + 0.49f_{Na}(Q) + 0.02f_{Li}(Q)$. Атомные формфакторы определяются в соответствии с работой [16]. Полные векторы смещений $v_{\lambda n\alpha}(\mathbf{q}) = pv_{\lambda 1\alpha}(\mathbf{q})e_{n\alpha}^{(1)} + pv_{\lambda 2\alpha}(\mathbf{q})e_{n\alpha}^{(2)}$ учитывают вклад

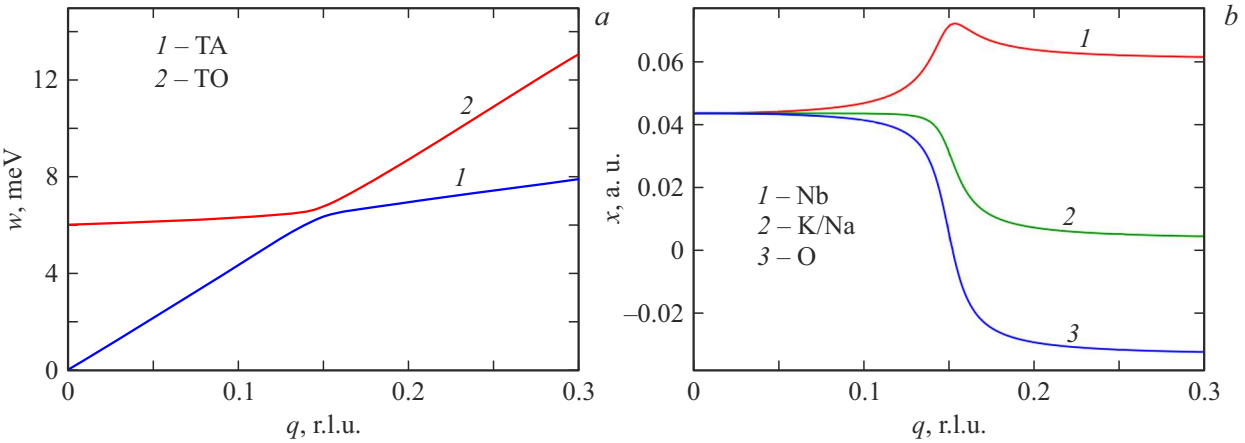


Рис. 4. Дисперсионные кривые для низших поперечных акустической и оптической ветвей (a) и величины ионных смещений для низшей фононной моды (b).

акустических и оптических колебаний в перенормированные моды.

Интегральная по энергии интенсивность диффузного рассеяния в высокотемпературном приближении ($k_BT \gg \hbar\omega$) может быть описана формулой

$$I(\mathbf{Q}) = I_0 \Sigma_{\lambda=1}^{5} F_\lambda^2(\mathbf{Q}, \mathbf{q}) \frac{T}{\omega_\lambda^2(\mathbf{q})} + Bg, \qquad (3)$$

где $\omega_\lambda^2(q)$ — квадрат частоты перенормированной моды λ, равный соответствующему собственному значению гамильтониана $H^{(5)}(q)$; I_0 — шкальный множитель; T — температура; Bg — фон; $F_\lambda(Q, q)$ — структурный фактор, рассчитываемый согласно формуле

$$F_\lambda(\mathbf{Q}, \mathbf{q}) = \Sigma_{n=1}^{5} \frac{f_n}{\sqrt{m_n}} \left(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{v}_{\lambda n}(\mathbf{q})\right) e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_n}, \qquad (4)$$

где n — номер атома, $n = 1$ соответствует составному атому A.

Обработка данных проводилась в рамках описанной выше модели с помощью пакета IMinuit [17], параметры определены методом наименьших квадратов. Одновременно анализировались данные, полученные в окрестности пяти узлов обратной решетки (1 0 1), (1 0 0), (2 0 2), (3 0 0) и (2 0 1), имеющих разные структурные факторы. Всего в анализ было включено девять сканов. Из них пять проходили через узлы обратной решетки, а четыре были смещены от узлов обратной решетки на $0.05a^*$ и $0.1a^*$ (здесь и далее a^* — параметр ячейки обратной решетки) в направлении, перпендикулярном направлению сканирования. Таким образом, учитывалось 2D-распределение диффузного рассеяния.

Для уменьшения влияния экспериментальных погрешностей для каждого набора данных было проведено усреднение эквивалентных направлений. Компоненты модуля упругости c_{11} и c_{44} были взяты из работы [18].

На рис. 3 показаны одномерные сечения $\mathbf{Q} = (1.9\ \ 0\ \ 2 + \mathrm{q})$ (a) и $\mathbf{Q} = (1.95\ \ 0\ \ 2 + \mathrm{q})$ (b). Справа от основного наблюдается паразитный пик, обусловленный вкладом рассеяния на не полностью удаленной части поврежденной при механической обработке поверхности. В рамках представленной модели этот вклад не учитывался.

Проведенные расчеты позволили получить дисперсионные кривые для TA- и TO-мод (рис. 4, a) для KNN:Li в кубической фазе ($T = 723$ K), их форма качественно согласуется с данными, приведенными в работе [19] для $KNbO_3$.

Видно, что при $q \approx 0.15a^*$ акустическая и оптическая ветви меняются местами, при этом ниже точки антикроссинга возникает смешанная мода, включающая акустические и оптические смещения. Это можно видеть из q-зависимости смещений для низшей фононной ветви, показанной на рис. 4, b. При $q = 0$ смещения равны, что соответствует акустической моде, при увеличении q амплитуды смещений плавно изменяются, при этом в районе точки антикроссинга картина меняется резко. При $q \geq 0.15a^*$ направления смещений O и Nb противоположны, а смещения K/Na незначительны, при этом доминируют смещения ионов Nb, что в значительной степени согласуется с восьмиямной моделью.

На рис. 1, b приведена рассчитанная двумерная карта интенсивности ДР в плоскости $h0l$. Видно хорошее сходство модели с экспериментальными данными.

Таким образом, в результате проведенного анализа получено количественное описание диффузного рассеяния в KNN:Li в рамках модели взаимодействующих TA- и TO-колебаний. Показано, что описание экспериментальных данных не требует привлечения предположения, что динамика имеет характер порядок–беспорядок. Векторы поляризации резко меняются в точке антикроссинга, ниже которой возникает смешанная акустооптическая

мода. При $q > 0.2$ доминируют смещения ниобия, при противоположном направлении — смещения кислорода.

Благодарности

Авторы благодарят ESRF за предоставление синхротронного времени (пропозал A01-2-829, линия BM01, SNBL), а также Д.Ю. Чернышова и А.А. Босака за помощь при проведении эксперимента.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FEME-2024-0005).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, M. Nakamura, Nature, **432**, 84 (2004). DOI: 10.1038/nature03028
[2] G.-S. Lee, J.-S. Kim, S.-H. Kim, S. Kwak, B. Kim, I.-S. Kim, S. Nahm, Micromachines, **15** (3), 325 (2024). DOI: 10.3390/mi15030325
[3] A. Gupta, J. Kolte, P.P. Bhadauria, Trans. Indian Ceram. Soc., **84** (4), 283 (2025). DOI: 10.1080/0371750X.2025.2599099
[4] R. Comes, M. Lambert, A. Guinier, Solid State Commun., **6** (10), 715 (1968). DOI: 10.1016/0038-1098(68)90571-1
[5] A. Hüller, Solid State Commun., **7** (8), 589 (1969). DOI: 10.1016/0038-1098(69)90623-1
[6] V.A. Shuvaeva, K. Yanagi, K. Yagi, K. Sakaue, H. Terauchi, Solid State Commun., **106** (6), 335 (1998). DOI: 10.1016/S0038-1098(98)00060-X
[7] M. Ivliev, K. Andryushin, J. Adv. Dielectr., **15** (2), 2450019 (2025). DOI: 10.1142/S2010135X2450019X
[8] Y. Zhang, X. Shi, S.H. Sung, C. Li, H. Huang, P. Yu, I. El Baggari, Sci. Adv., **11** (36), eadx9804 (2025). DOI: 10.1126/sciadv.adx9804
[9] В.Г. Вакс, ЖЭТФ, **54** (3), 910 (1968). [V.G. Vaks, JETP, **27** (3), 486 (1968).]
[10] J.D. Axe, J. Harada, G. Shirane, Phys. Rev. B, **1** (3), 1227 (1970). DOI: 10.1103/PhysRevB.1.1227
[11] A.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, Nat. Commun., **4** (1), 2229 (2013). DOI: 10.1038/ncomms3229
[12] S.B. Vakhrushev, S.A. Reimers, Iu.A. Bronwald, St. Petersburg State Polytech. Univ. J. Physics and Mathematics, **18** (3), 9 (2025). DOI: 10.18721/JPM.18301
[13] M. Davis, N. Klein, D. Damjanovic, N. Setter, A. Gross, V. Wesemann, S. Vernay, D. Rytz, Appl. Phys. Lett., **90** (6), 062904 (2007). DOI: 10.1063/1.2472524
[14] *CrysAlis PRO* (Agilent Technologies, Yarnton, Oxfordshire, England, 2011).
[15] J. Harada, J.D. Axe, G. Shirane, Acta Cryst., **26** (6), 608 (1970). DOI: 10.1107/S0567739470001547
[16] *Atomic form factors (Graz Center of Physics)* [Электронный ресурс]. http://lampx.tugraz.at/~hadley/ss1/crystaldiffraction/atomicformfactors/formfactors.php
[17] F. James, M. Roos, Comput. Phys. Commun., **10** (6), 343 (1975). DOI: 10.1016/0010-4655(75)90039-9
[18] S. Kojima, S. Tsukada, Y. Noguchi, Ferroelectrics, **586** (1), 2 (2022). DOI: 10.1080/00150193.2021.2014256
[19] M. Holma, H. Chen, J. Phys. Chem. Solids, **57** (10), 1465 (1996). DOI: 10.1016/0022-3697(96)00014-5