

# Концентрационный фазовый переход в твердых растворах $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света

© В.И. Торгашев, Ю.И. Юзюк, В.В. Леманов\*, С.А. Kuntscher\*\*

Ростовский государственный университет,  
344090 Ростов-на-Дону, Россия

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

\*\* 1. Physikalisches Institut, Universität Stuttgart,  
D-70550 Stuttgart, Germany

E-mail: victor@ip.rsu.ru

(Поступила в Редакцию 12 сентября 2005 г.)

Впервые на монокристаллических образцах твердых перовскитных растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  (составы:  $x = 0, 0.03, 0.04, 0.15, 0.23, 0.28, 0.34, 0.38, 0.40, 0.45$  и  $0.50$ ) получены поляризованные спектры комбинационного рассеяния света и ИК отражения в области частот  $6 < \nu < 1200 \text{ cm}^{-1}$  и температурах 290–620 К. Основное внимание уделено низкочастотной динамике решетки, где установлено аномальное концентрационное поведение фононного спектрального отклика при  $0.38 < x < 0.40$ . При комнатной температуре в области  $x > 0.40$  в твердых растворах  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  реализуется новое фазовое состояние, которое, вероятно, является полярным.

Работа проводилась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 04-02-16228), Научной программы „Развитие научного потенциала высшей школы“ (подпрограмма „Университеты России“, проект УР.01.01.270) и гранта Президента РФ НШ-2168.2003.2.

PACS: 78.30.Nv, 64.70.Kb, 63.20.Kr

## 1. Введение

Твердые растворы  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  (РСТ) для различных значений  $x$  показывают сложную структурную эволюцию, поскольку при комнатной температуре соединения, образующие твердые растворы ( $\text{CaTiO}_3$  и  $\text{PbTiO}_3$ ), имеют различную симметрию.

Титанат кальция при высоких температурах ( $T > 1580 \text{ K}$ ) характеризуется кубической пространственной группой  $Pm\bar{3}m-O_h^1$ . При понижении температуры  $\text{CaTiO}_3$  претерпевает последовательность антиферродисторсионных фазовых переходов (вероятно, например, последовательность  $Pm\bar{3}m \rightarrow I4/mcm \rightarrow Cmc$  (или  $Imma$ )  $\rightarrow Pnma$ ), температуры которых и симметрия ряда промежуточных фаз, однако, до сих пор установлены неоднозначно [1–4]. При  $T < 1380 \text{ K}$  структурные искажения стабилизируются в рамках ромбической симметрии  $Pnma-D_{2h}^{16}$  с параметрами ячейки  $a = 5.444 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.644 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.367 \text{ \AA}$  и с числом формульных единиц  $Z = 4$  [4,5]. Все низкосимметричные искажения обусловлены конденсацией мягких мод из R- и M-точек кубической зоны Бриллюэна и учетом вторичных параметров порядка [6].

Статическая диэлектрическая проницаемость в  $\text{CaTiO}_3$  при понижении температуры от комнатной до температуры жидкого гелия гиперболически растет от 170 до 330 [7], в области 40 К она насыщается, но кристалл так и не трансформируется в полярное фазовое состояние. С точки зрения динамической теории сегнетоэлектричества такое поведение статической

диэлектрической проницаемости предполагает наличие в  $\text{CaTiO}_3$  решеточной неустойчивости в виде полярной мягкой моды и „склонности“ к сегнетоэлектрическому фазовому переходу. В работах [8,9] действительно наблюдалось соответствующее температурное поведение фононных мод в инфракрасных спектрах отражения.

Титанат свинца при 763 К претерпевает фазовый переход  $Pm\bar{3}m \leftrightarrow P4mm$  [10]. Этот переход всесторонне изучен как модель для понимания механизмов сегнетоэлектрических фазовых переходов типа смещения [11–17]. Он обусловлен наличием неустойчивой фононной мягкой моды симметрии  $F_{1u}$  из центра зоны Бриллюэна кубической фазы [11–15]. В непосредственной окрестности точки Кюри, однако, имеет место слабое поведение типа „порядок–беспорядок“ [16,17]. Детальные исследования спектров комбинационного рассеяния [11] на монокристалле  $\text{PbTiO}_3$  позволили выполнить отнесение всех КР-активных мод в тетрагональной фазе и установить, что поведение наиболее низкочастотного поперечного фонона  $E(1TO)$  характерно для мягкой моды. Кроме того, Burns и Scott показали [11], что модель демпфированного осциллятора с частотно-независимым коэффициентом затухания хорошо описывает форму контура E-моды при всех температурах вплоть до  $T_c = 766 \text{ K}$ . Отнесение фонона  $A_1(1TO)$  впервые сделано в работе [17], но без объяснения его аномальной спектральной формы. Позже [13,18] вид  $A_1(1TO)$ -компоненты мягкой моды  $F_{1u}$  был детально исследован, в результате чего предложена модель с двухминимумным межатомным потенциалом, адекват-

но описывающая ее спектральный контур. Сравнительно недавно в результате тщательного анализа сделан вывод [19], что аномальная интенсивность рассеяния на наиболее низкочастотном мягком „подпике“ моды  $A_1(1TO)$  прямо не связана с ангармоничностью в двухминимумном потенциале, а обусловлена термодинамически стабильными дефектами решетки.

Твердые растворы РСТ обладают сильным пьезоэлектрическим эффектом, хорошими сегнетоэлектрическими и пироэлектрическими свойствами [20–22] как в объемном, так и в тонкопленочном вариантах, в связи с чем они находят разнообразное практическое применение [23–26]. Кроме того, добавки в титанат свинца таких элементов как стронций, барий или кальций существенно понижают температуру Кюри, что позволяет варьировать рабочий температурный диапазон электронных устройств. Поэтому исследование их свойств при изменении состава вызывает интерес как с практической, так и с фундаментальной точек зрения. Здесь остается еще много открытых вопросов. Так, при некоторых концентрациях  $x$  установлено релаксорное поведение [27]. С другой стороны, методом дифракции нейтронов показано, что структура  $(Ca_{0.5}Pb_{0.5})TiO_3$  орторомбически искажена за счет поворотов октаэдров и смещений ионов  $Pb^{2+}/Ca^{2+}$  из центральных перовскитных позиций, причем симметрия этого твердого раствора такая же, как и у титаната кальция  $Pnma-D_{2h}^{16}$  [28]. Согласно [29], для составов  $x = 0.9$  и  $0.8$  структура остается орторомбической, но твердый раствор становится псевдокубическим при  $x = 0.7$  и  $0.6$  (орторомбические искажения существенно уменьшаются) и тетрагональным для  $x < 0.5$ . В работе [30] проведены оптические исследования кристаллов РСТ и построена  $x-T$ -диаграмма для  $0 < x < 0.62$ . Обнаружено, что в области средних концентраций наблюдается довольно сложная картина фазовых состояний. Сложное концентрационное поведение системы твердых растворов РСТ на микроуровне недавно установлено для растворов с большим содержанием кальция методами ИК и субмиллиметровой спектроскопии [31].

В настоящей работе приводятся результаты исследований поляризованных спектров комбинационного рассеяния света и диэлектрических спектров монокристаллических образцов РСТ (составы:  $x = 0, 0.03, 0.04, 0.15, 0.23, 0.28, 0.34, 0.38, 0.40, 0.45$  и  $0.50$ ) в области частот  $6 < \nu < 1200 \text{ cm}^{-1}$  и температурах  $290\text{--}620 \text{ K}$ . Результаты сравниваются с данными по спектрам КРС поликристаллических порошков близкого состава [32].

## 2. Техника эксперимента

Для роста кристаллов была применена методика, описанная в [30] для кристаллизации пластинчатых форм твердых растворов РСТ. Получены прозрачные пластины высокого оптического качества, максимального размера  $3 \times 4 \text{ mm}$  и толщиной от  $10$  до  $200 \mu\text{m}$ . Анализ состава монокристаллов проводился на растровом электронном микроскопе-микроанализаторе „Camebax-Micro“ с

применением стандартной методики введения поправок ZAF. Содержание посторонних примесей было меньше  $0.1\text{--}0.15 \text{ mol.}\%$ . По данным рентгенографического анализа образцы были однофазными. Образцы для исследований были естественно выращенными пластинками и не подвергались какой-либо механической обработке.

Спектры КРС возбуждались поляризованным излучением лазера марки „Coherent INNOVA 90  $Ar^+$  laser ( $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ )“ и анализировались спектрометром марки „Jobin Yvon T64000“, оборудованным CCD-ячейкой (charge coupled device). Поляризованные спектры получены в геометрии обратного рассеяния с использованием микроскопа, фокусирующего падающее на образец излучение, что позволило собирать данные по рассеянию с пятна диаметром около  $2 \mu\text{m}$ . Для высокотемпературных измерений применялась ячейка „Linkam TS 1500“ со стабильностью  $\pm 1.5 \text{ K}$ .

На кристалле РСТ45 (при  $x = 0.45$ ) субмиллиметровые спектры пропускания в диапазоне частот  $3\text{--}18 \text{ cm}^{-1}$  и спектры инфракрасного отражения в диапазоне  $30\text{--}10\,000 \text{ cm}^{-1}$  при комнатной температуре получены на лабораторном ЛОВ-спектрометре „Эпсилон“ (на основе лампы обратной волны) и инфракрасном Фурье-спектрометре „Bruker-113v“ соответственно. Методика этих экспериментов описана в работе [31].

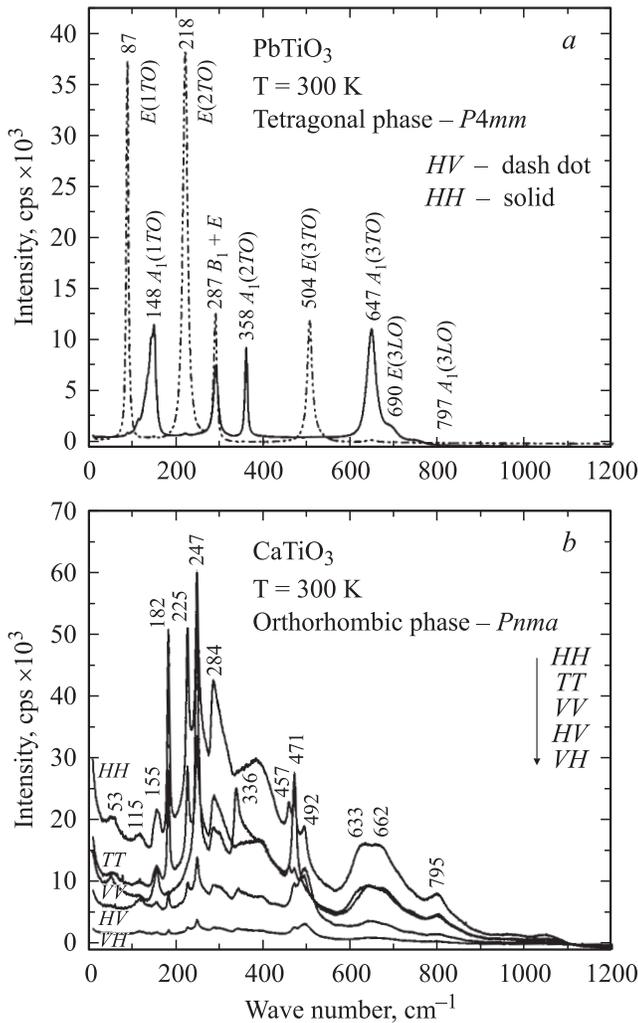
Для получения количественной информации о собственных параметрах индивидуальных фононов была использована модель аддитивных гармонических осцилляторов с затуханием. С помощью метода наименьших квадратов спектры подгонялись в соответствии с выражением

$$I(\nu) = I_{\text{ph}} + C \left( \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} + 1 \right) \times \left( \frac{\Delta\epsilon_r \nu \gamma_r}{\nu^2 + \gamma_r^2} + \sum_i \frac{\Delta\epsilon_i \nu_i^2 \nu \gamma_i}{(\nu_i^2 - \nu^2)^2 + \gamma_i^2 \nu^2} \right). \quad (1)$$

Здесь  $I_{\text{ph}}$  — постоянный фон,  $C$  — константа,  $\nu_i$  — собственная частота,  $\gamma_i$  — константа затухания,  $\Delta\epsilon_i \nu_i^2$  — сила осциллятора  $i$ -й моды,  $\gamma_r$  — обратное время релаксации,  $\Delta\epsilon_r$  — релаксационный вклад в статическую диэлектрическую проницаемость.

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Динамические свойства  $PbTiO_3$  и  $CaTiO_3$  при комнатной температуре. Поскольку исследования спектров КРС чистых монокристаллов  $CaTiO_3$  и  $PbTiO_3$  опубликованы ранее, сначала только суммируем основные результаты, для того чтобы гарантировать адекватность наших спектров с литературным аналогом и обеспечить последовательное объяснение особенностей спектров их растворов. Поляризованные спектры КРС, полученные на наших монокристаллах  $PbTiO_3$  и  $CaTiO_3$  при комнатной температуре, приведены на рис. 1. Эти спектры отражают существенные структурные различия обоих соединений.



**Рис. 1.** Поляризованные спектры комбинационного рассеяния света монокристаллов  $PbTiO_3$  (a) и  $CaTiO_3$  (b) при комнатной температуре. Отнесение мод для титаната свинца согласно [11,12]. Спектр орторомбического титаната кальция незначительно деполаризован из-за наличия в образце сложной доменной структуры.

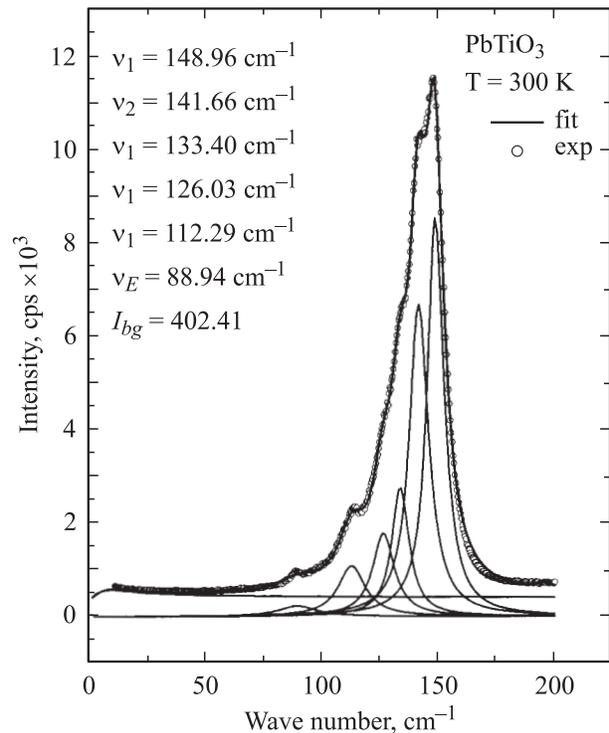
Отнесение мод для титаната свинца сделано согласно [11,12]. При комнатной температуре титанат свинца имеет примитивную тетрагональную ячейку с одной формульной единицей и кристаллической симметрией  $C_{4v}^1$ . Оптические фононные моды центра зоны Бриллюэна трансформируются согласно  $3A_1 + B_1 + 4E$ -типам симметрии. Три пары  $A_1 + E$ -фононов возникают из трех трижды вырожденных мод типа  $F_{1u}$  высокотемпературной кубической фазы. Одна  $E$ -мода и одна  $B_1$ -мода ведут свой генезис из неактивной ни в КРС, ни в ИК спектрах так называемой „скрытой моды“ („silent mode“) симметрии  $F_{2u}$ -парафазы.

Дальнействующие электростатические силы расщепляют все  $A_1 + E$ -моды на поперечные оптические (ТО) и продольные оптические (ЛО) компоненты в сегнетоэлектрической фазе. Наиболее низкочастотные

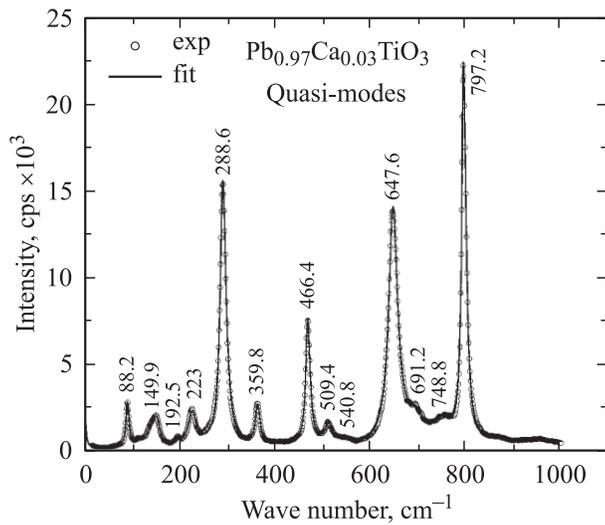
фононы  $E(1TO)$  и  $A_1(1TO)$  известны как мягкие моды, поскольку они происходят из мягкой моды  $F_{1u}(TO)$  кубической фазы [11–14]. Компонента  $A_1(1TO)$  мягкой моды имеет сложный контур, описание которого дано ранее [13,18,19], а для нашего образца  $PbTiO_3$  соответствующий вид контура приведен на рис. 2. С помощью выражения (1) осуществлено его разделение на составляющие, собственные частоты которых также приведены на рис. 2.

Отнесение фононов как ЛО, так и ТО моды [11,12] в сегнетоэлектрической фазе действительно в том случае, когда волновой вектор параллелен одному из главных направлений симметрии кристалла. Для фононов, распространяющихся между главными осями, моды  $A_1$  и  $E$  смешиваются, так что в спектрах наблюдаются „квазимоды“. Для различных направлений распространения эти „наклонные“ (oblique) фононы для титаната свинца были изучены ранее [13]. На рис. 3 приведены примеры таких мод, которые наблюдались в кристалле  $Pb_{0.97}Ca_{0.03}TiO_3$ . Этот же рисунок демонстрирует качество подгонки экспериментального материала моделью (1). Сравнение спектров  $PbTiO_3$ , приведенных на рис. 1–3, с литературными данными [11–13] позволяет прийти к выводу об их идентичности в пределах экспериментальной ошибки.

Ротационные (по механизму) фазовые искажения структуры, происходящие в  $CaTiO_3$  при высоких тем-



**Рис. 2.** Спектральный профиль мягкой моды  $A_1(1TO)$  в кристалле  $PbTiO_3$  при комнатной температуре и его разложение на аддитивные компоненты, демонстрирующее сильно ангармонический характер этого фонона. Приведены численные значения собственных частот индивидуальных контуров, полученные при подгонке эксперимента моделью (1).

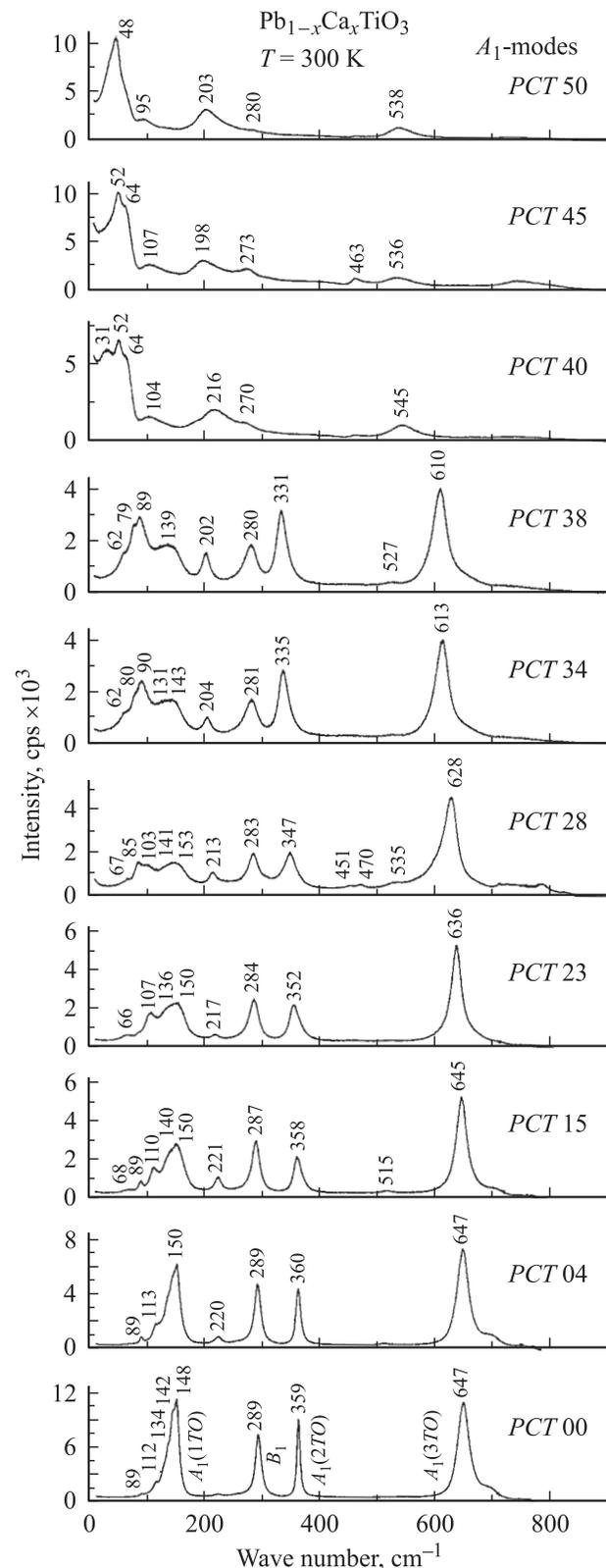


**Рис. 3.** Примеры подгонки моделью (1) поляризованных спектров КРС, соответствующих наклонным (oblique) фоновым модам в монокристалле  $\text{Pb}_{0.97}\text{Ca}_{0.03}\text{TiO}_3$ . Очевидно, что имеет место хорошее совпадение экспериментальных значений (кружки) и результатов подгонки (сплошные линии) суммой аддитивных осцилляторов.

пературах, приводят к свертке зоны Бриллюэна и „перевоску“ фононов из точек  $R$ ,  $M$  и  $X$  кубической решетки в центр зоны орторомбической решетки [31], при этом происходит обогащение спектра  $\Gamma$ -точки  $D_{2h}^{16}$ -фазы  $\text{CaTiO}_3$  новыми линиями относительно спектра идеального перовскита. Из соответствующих корреляций типов симметрии [31] следует, что все КР-активные фононы в  $\text{CaTiO}_3$  ведут свое происхождение из мод границ зоны Бриллюэна кубической фазы. В результате, при комнатной температуре можно ожидать 24 линии в спектре КРС с разбиением по типам симметрии  $7 \cdot A_g + 5 \cdot B_{1g} + 7 \cdot B_{2g} + 5 \cdot B_{3g}$  и 25 полярных фононов  $9B_{1u} + 7 \cdot B_{2u} + 9 \cdot B_{3u}$ , которые активны только в спектрах ИК-поглощения из-за centrosymmetry кристалла („правило альтернативного запрета“).

На рис. 1, *b* приведены поляризованные спектры титаната кальция, полученные при комнатной температуре и в различных геометриях рассеяния. Спектры незначительно деполаризованы из-за наличия в образце сложной доменной структуры. Очевидна доминанта плотности фононных состояний, на фоне которой спектр первого порядка представлен узкими линиями. Рамановский отклик нашего монокристалла  $\text{CaTiO}_3$  похож на аналогичный монокристаллический спектр  $\text{CaTiO}_3$ , приведенный в работе [9], и несколько отличен (особенно в низкочастотной области) от спектров, полученных на поликристаллах [32–34].

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  $\text{cm}^{-1}$   $153i$  [35] и  $140i$  [36]. Это значит, что, если бы в кубическом титанате кальция ротаци-



**Рис. 4.** Концентрационная эволюция рамановского спектрального отклика, соответствующего модам  $A_1$ -типа в кристаллах твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ . Наблюдается резкое изменение характера спектрального распределения при переходе от кристалла  $\text{Pb}_{0.62}\text{Ca}_{0.38}\text{TiO}_3$  к кристаллу  $\text{Pb}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{TiO}_3$ , что отражает наличие концентрационного фазового перехода в диапазоне  $0.38 < x < 0.40$ .

онные фазовые переходы отсутствовали, он был бы сегнетоэлектриком с довольно высокой температурой сегнетоэлектрического фазового перехода. Те же расчеты [36] для ромбической фазы дают частоту мягкой моды около  $90\text{ cm}^{-1}$ . Основываясь на псевдопотенциальных расчетах [36], можно провести отнесение резонансных пиков первого порядка для нашего образца  $CaTiO_3$ . Предварительно, однако, отметим, что поскольку кристаллографическая ориентация домена, от которого был получен микрорамановский отклик, точно не определена, на данном этапе можно однозначно отделить друг от друга только пары типов ( $A_g$  и  $B_{2g}$ ) и ( $B_{1g}$  и  $B_{3g}$ ). Аналогичная трудность возникла в изоструктурном  $CdTiO_3$  [37]. Теория дает для четырнадцати мод  $A_g + B_{2g}$  значения частот 100, 139, 225, 268, 314, 446,  $533\text{ cm}^{-1}$  и 137, 162, 195, 346, 431, 469,  $774\text{ cm}^{-1}$  соответственно. Анализ эксперимента для трех параллельных геометрий рассеяния (HH, TT, VV) и одной скрещенной (HV) предполагает следующее соответствие для этих типов [155(149), 225(229), 247(252), 284(289), 471(470), 633(613), 662(668)] и [155(140,163), 182(185), 336(343), 457(459), 492(496), 795(797)]. В круглых скобках приведены значения при 10 К. Спектры, соответствующие модам  $B_{1g}$ - и  $B_{3g}$ -симметрии, малы по интенсивности и в данной работе не обсуждаются, поскольку для их отнесения требуется более тщательное исследование. Но очевидно, что соответствие расчетных (методом псевдопотенциала [36]) и экспериментальных частот неудовлетворительное, особенно для полносимметричных мод.

3.2. Спектры КР смешанных кристаллов  $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ : концентрационный фазовый переход. Рис. 4 и 5 демонстрируют спектральную эволюцию рамановского отклика, соответствующего модам  $A_1$ - и  $E$ -типов в кристаллах твердых растворов  $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ . Как видно, вплоть до  $x = 0.38$  вид спектров в целом остается неизменным, однако меняются численные значения осцилляторных параметров: собственные частоты  $\nu_i$  большинства мод уменьшаются, а константы затухания  $\gamma_i$  растут (графики последних не приведены) по мере увеличения  $x$ .

При переходе от кристалла  $Pb_{0.62}Ca_{0.38}TiO_3$  к кристаллу  $Pb_{0.6}Ca_{0.4}TiO_3$  наблюдается резкое изменение характера спектрального распределения как на высоких (рис. 4 и 5), так особенно и на низких частотах (рис. 6). На рис. 7 представлены концентрационные зависимости собственных частот поперечных фононов при 300 К. Практически все моды демонстрируют незначительное смягчение по мере увеличения  $x$ , за исключением моды  $E(3TO)$ , которая с ростом  $x$  ужесточается. В области  $x \approx 0.4$  имеют место скачки частот, особенно существенные для низкочастотных фононов. Очевидно, что такая трансформация отражает наличие концентрационного фазового перехода (скорее всего, первого рода) в диапазоне  $0.38 < x < 0.40$ . Сравнивая наши результаты с полученными на керамических образцах [32], приходим к выводу лишь о некотором качественном соответствии вида спектральных откликов для области концентраций

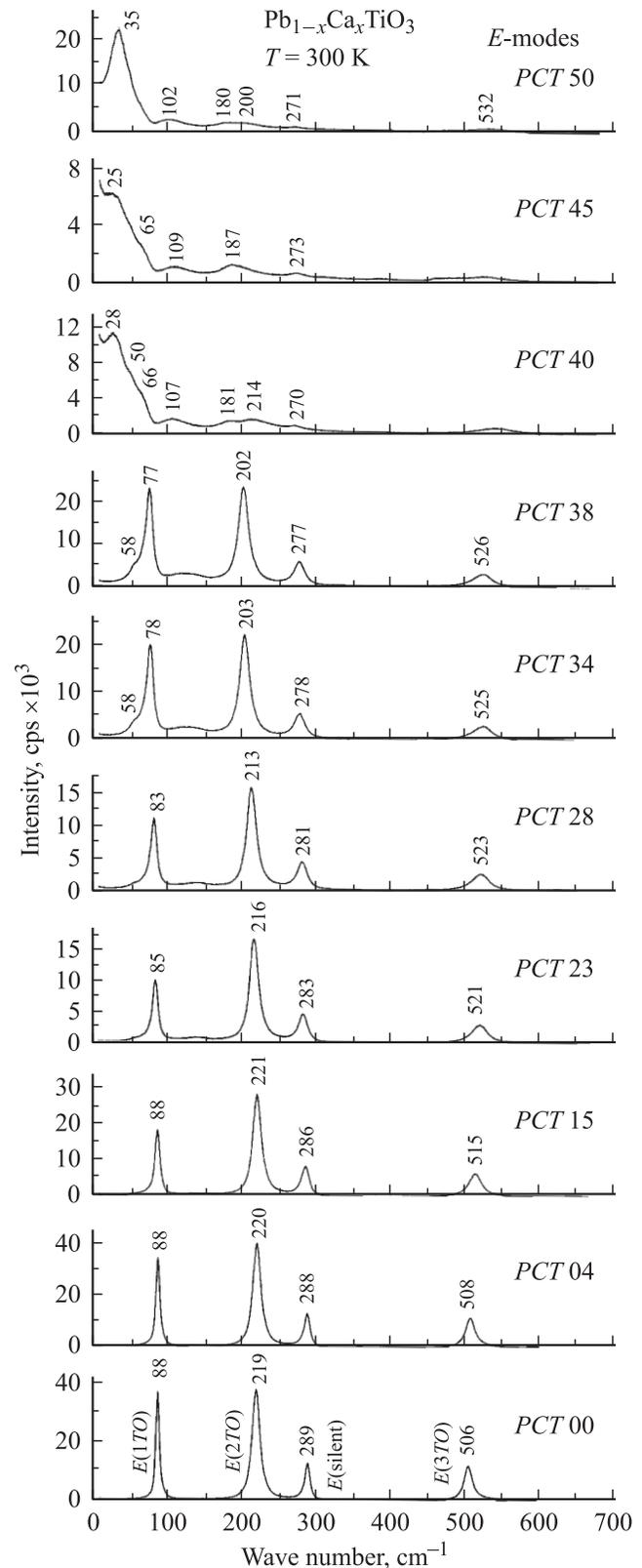
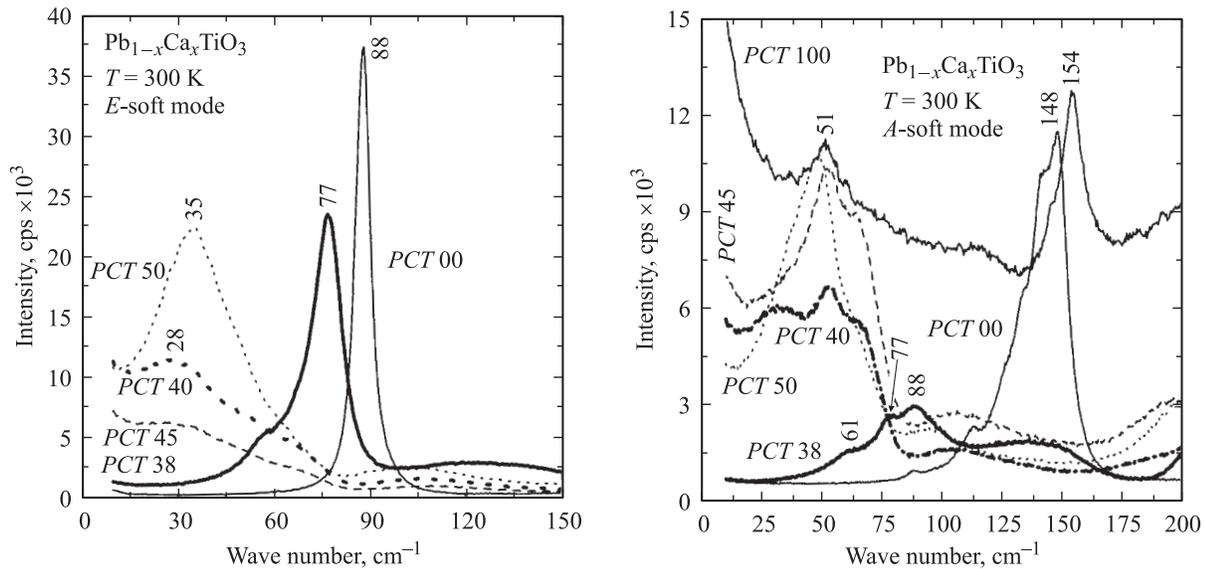
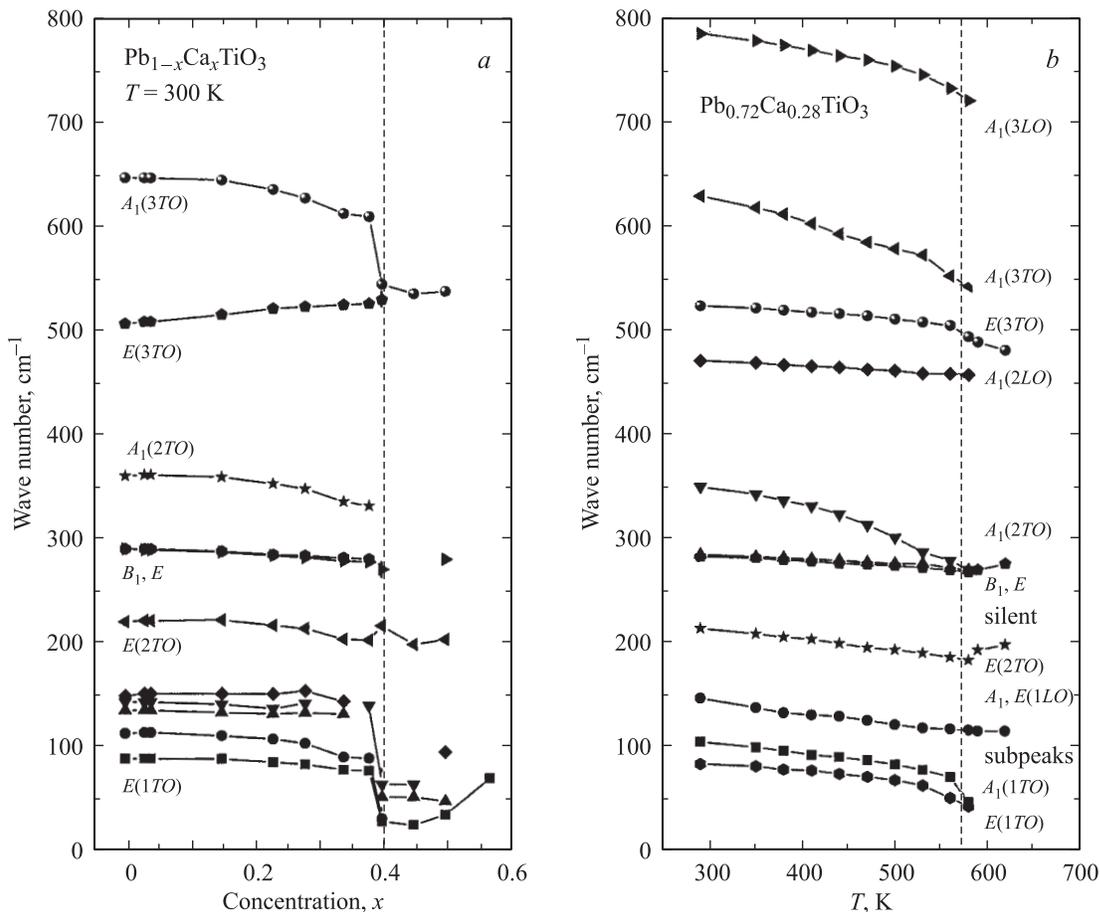


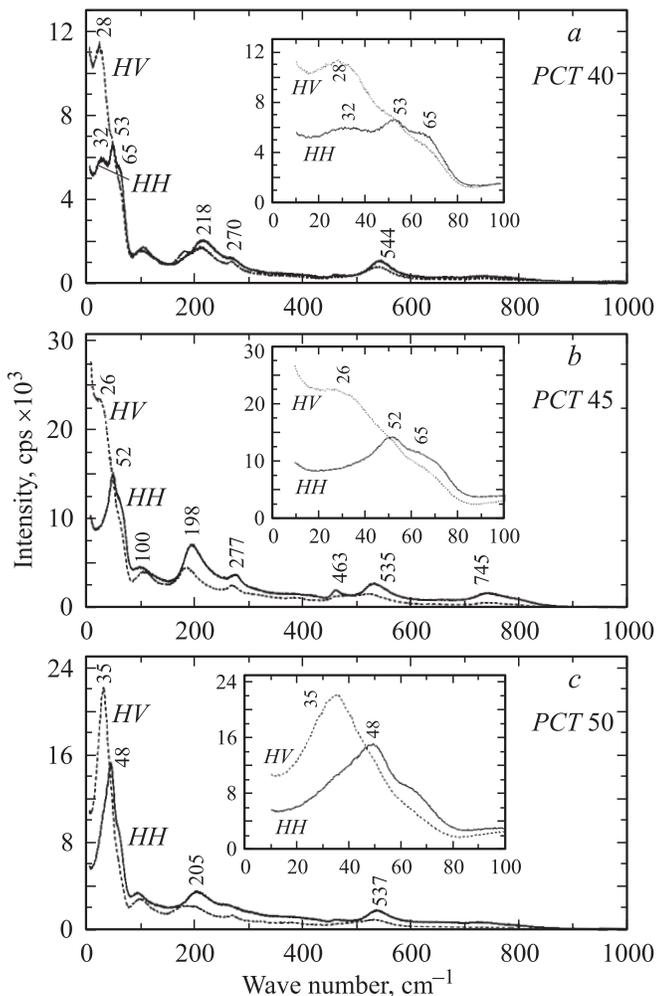
Рис. 5. Концентрационная эволюция рамановского спектрального отклика, соответствующего модам  $E$ -типа в кристаллах твердых растворов  $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ . Очевидна кардинальная трансформация спектрального распределения при переходе от кристалла  $Pb_{0.62}Ca_{0.38}TiO_3$  к кристаллу  $Pb_{0.6}Ca_{0.4}TiO_3$ .



**Рис. 6.** Эволюция рамановского спектрального отклика при комнатной температуре, соответствующего мягким модам в кристаллах твердых растворов PCT вблизи концентрационного фазового перехода в диапазоне  $0.38 < x < 0.40$ . Для сравнения приведены спектры чистого титаната свинца и титаната кальция (тонкие сплошные линии). Очевидно резкое изменение характера спектрального распределения при переходе от кристалла  $\text{Pb}_{0.62}\text{Ca}_{0.38}\text{TiO}_3$  к кристаллу  $\text{Pb}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{TiO}_3$  (жирные линии).



**Рис. 7.** Сравнение поведения собственных частот фоновых мод в кристаллах твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ . *a* — концентрационные зависимости при 300 К собственных частот поперечных фононов (разные символы). Штриховая линия при  $x \approx 0.39$  отмечает фазовый переход. *b* — температурные зависимости собственных частот фоновых мод в кристалле  $\text{Pb}_{0.72}\text{Ca}_{0.28}\text{TiO}_3$  (тип мод указан справа от соответствующей кривой). В кубической фазе (точка фазового перехода отмечена вертикальной штриховой линией) КРС первого порядка запрещено правилами отбора, поэтому приведенные значения частот соответствуют максимумам плотности фоновых состояний в соответствующих частотных диапазонах.



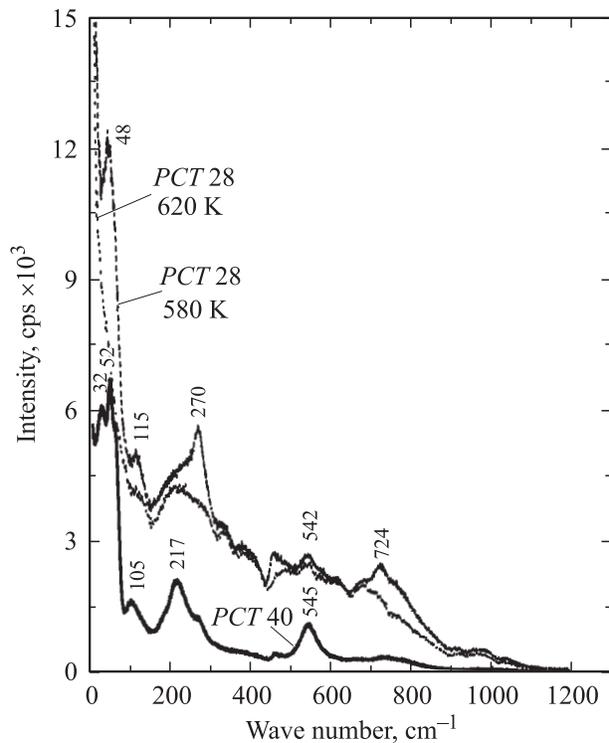
**Рис. 8.** Поляризованные спектры комбинационного рассеяния света трех монокристаллов твердых растворов  $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$  при комнатной температуре для двух взаимно ортогональных геометрий рассеяния:  $Pb_{0.6}Ca_{0.4}TiO_3$  (a),  $Pb_{0.55}Ca_{0.45}TiO_3$  (b) и  $Pb_{0.5}Ca_{0.5}TiO_3$  (c). Вставки демонстрируют вид спектрального распределения в низкочастотной области.

$x < 0.40$  и о принципиальном различии для  $x > 0.40$ . Далее приведем доказательства, что реализующееся фазовое состояние (или состояния) не отвечает ни кубической симметрии [20,32], ни симметрии  $Pnm-D_{2h}^{16}$ , как утверждается в [28].

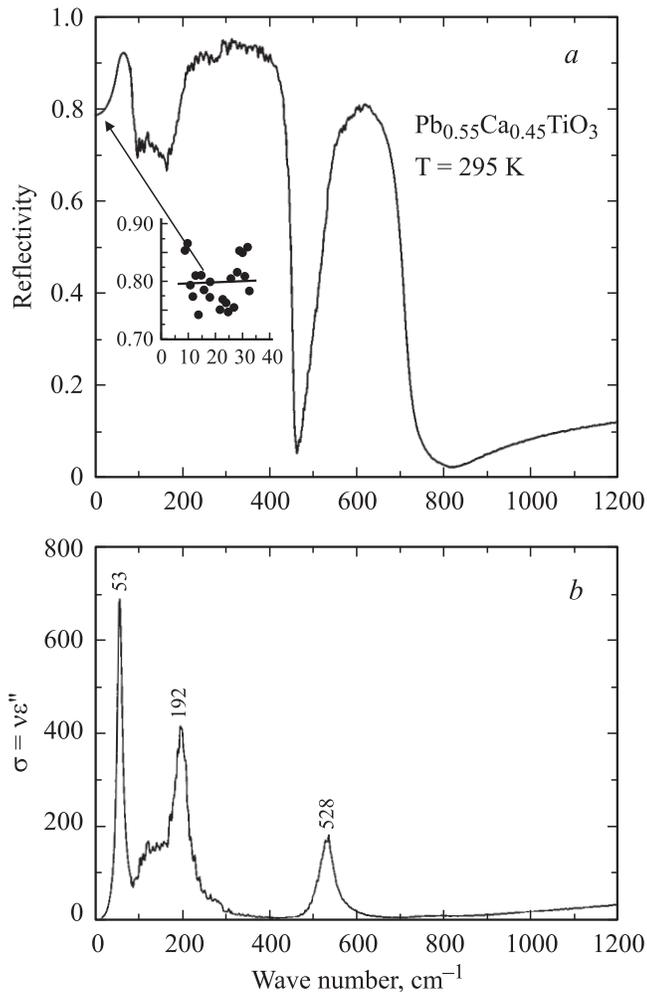
На рис. 8 приведен вид фонованого спектрального отклика КРС для растворов трех составов с  $x \geq 0.40$ . В каждом случае в качестве примеров взяты спектры для двух взаимно ортогональных поляризаций рассеянного света. Очевидно, что спектры хорошо поляризованы, хотя линии существенно уширены и перекрыты. Для большей наглядности приведены вставки со спектрами на низких частотах. Из сравнения спектров рис. 8 со спектрами титаната кальция (рис. 1) можно сделать вывод, что такое спектральное распределение не соответствует группе симметрии  $Pnma-D_{2h}^{16}$ , как определено в [28] для состава  $Pb_{0.5}Ca_{0.5}TiO_3$ . Кроме того, для доказательства

того, что данный вид спектров не соответствует и кубической симметрии, на рис. 9 сравниваются спектральные распределения в кристаллах твердых растворов  $Pb_{0.72}Ca_{0.28}TiO_3$  вблизи температуры фазового перехода из тетрагонального в кубическое состояние (этот фазовый переход первого рода наблюдается при  $T_c \approx 585$  К, о чем свидетельствует скачкообразное исчезновение мягкой моды при  $48\text{ cm}^{-1}$ ) со спектром КРС монокристалла  $Pb_{0.6}Ca_{0.4}TiO_3$  при комнатной температуре. Совершенно очевидно, что выше температуры фазового перехода все линии первого порядка (на рис. 9 они маркированы численными значениями собственных частот фононов) исчезают из спектров. В кубической фазе первого порядка запрещено правилами отбора, поэтому приведенный спектр при 620 К отражает плотность фоновых состояний кубической парафазы, при этом в спектрах наблюдается сильный хвост рэлеевского рассеяния, что свидетельствует о существенном вкладе компоненты типа порядок-беспорядок в спектральный отклик на низких частотах, аналогично чистому  $PbTiO_3$  [16,17]. Как видно из рис. 9, спектр кубической фазы существенно отличается от спектра кристалла  $Pb_{0.6}Ca_{0.4}TiO_3$ , в котором линии первого порядка доминируют в спектре, особенно в области низких частот.

Еще одним доказательством того, что фазовые состояния для промежуточных составов с  $x \geq 0.4$  не являются ни кубическими, ни орторомбическими с цен-



**Рис. 9.** Сравнение вида спектральных распределений в кристаллах твердых растворов  $Pb_{0.72}Ca_{0.28}TiO_3$  вблизи температуры фазового перехода из тетрагонального в кубическое состояние со спектром КРС монокристалла  $Pb_{0.6}Ca_{0.4}TiO_3$  при комнатной температуре.



**Рис. 10.** Инфракрасный спектр отражения  $R(\nu)$  в диапазоне  $30 \leq \nu \leq 1200 \text{ cm}^{-1}$  от монокристаллической пластинки  $\text{Pb}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{TiO}_3$  при 295 К (а) и рассчитанный на его основе методом Крамерс-Кронига диэлектрический спектр оптической проводимости  $\sigma = \nu\epsilon''(\nu)$  (б). Вставка — привязочные значения  $R$ , полученные на основе прямых измерений в субмиллиметровом диапазоне методом ЛОВ-спектроскопии.

тросимметричной группой  $Pnma-D_{2h}^{16}$ , могут служить спектры ИК отражения, измеренные при 295 К и приведенные на рис. 10 для кристалла  $\text{Pb}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{TiO}_3$ . Сравнение осцилляторных параметров (главным образом собственных частот) фоновых мод, полученных из инфракрасных спектров отражения  $R(\nu)$  и рассчитанных по методу Крамерс-Кронига диэлектрических спектров  $\epsilon'(\nu)$  и  $\sigma = \nu\epsilon''(\nu)$  от монокристаллической пластинки  $\text{Pb}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{TiO}_3$  при 295 К с одной стороны (рис. 10.), и собственных частот КР активных фононов с другой (рис. 8), позволяет прийти к выводу об их совпадении в пределах точности эксперимента. На этом основании мы считаем, что фаза образца состава  $\text{Pb}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{TiO}_3$  при комнатной температуре не обладает центром симметрии, а следовательно, может быть полярной (из-за снятия „правила альтернативного запрета“).

Наконец отметим отличия концентрационного и температурного (на примере состава  $\text{Pb}_{0.72}\text{Ca}_{0.28}\text{TiO}_3$ ) поведения осцилляторных параметров (рис. 7). Во-первых, в отличие от концентрационной зависимости имеет место „слияние“ частот  $A_1(2TO)$  и „silent“ мод вблизи температурного фазового перехода при  $T_c \approx 585 \text{ K}$  (рис. 7, b). Во-вторых, по мере приближения к концентрационному фазовому переходу при  $x \approx 0.40$  частота моды  $E(3TO)$  увеличивается, тогда как при температурном фазовом переходе в кубическое фазовое состояние она уменьшается (ср. рис. 7, a и b).

Приведенные выше факты явно свидетельствуют о том, что при комнатной температуре фазовые состояния образцов с  $x \geq 0.4$  не являются кубическими, а имеют более низкую симметрию, но отличную от тетрагональной структуры титаната свинца и centrosymmetricной структуры титаната кальция, что определено противоречит выводам некоторых работ, в частности [29,32].

На основании оптических исследований [30] сделано предположение о существовании нескольких различных фаз в области средних концентраций со сложной фазовой диаграммой. Согласно [30], фаза с  $x \geq 0.4$  при комнатной температуре является сегнетоэлектрической, (что согласуется с наличием в ней петель диэлектрического гистерезиса [20,21]) и с нашими динамическими данными. В следующей работе будут тщательно исследованы спектры кристалла  $\text{Pb}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{TiO}_3$  и проанализирован возможный состав фазовых состояний.

## 4. Выводы

Динамическое поведение твердых растворов РСТ в области фоновых оптических частот впервые изучено на монокристаллических образцах. Спектр кристаллов с  $0 < x < 0.4$  качественно похож на спектр тетрагонального  $\text{PbTiO}_3$ . Спектр образцов с  $x \geq 0.4$  отличается кардинальным образом. В нем в области низких частот доминирует мощная структурированная резонансная линия, частота которой в пределах точности эксперимента совпадает с ИК аналогом, что предполагает вероятный полярный характер нового фазового состояния. Данный факт противоречит ранее сделанным выводам о кубической симметрии [20,32] твердых растворов РСТ в области средних концентраций. Мы не обнаружили в фоновых спектральных откликах кристаллов исследованных составов каких-либо свидетельств о релаксорном фазовом состоянии наших образцов.

## Список литературы

- [1] T. Vogt, W.W. Schmahl. Europhys. Lett. **24**, 281 (1993).
- [2] T. Matsui, H. Shigematsu, Y. Arita, Y. Hanajiti, N. Nakamitsu, T. Nagasaki. Journal of Nuclear Materials **247**, 72 (1997).
- [3] M. Ahtee, A. Glaser, A. Hewat. Acta Crystallogr. B **34**, 752 (1978).
- [4] B.J. Kennedy, C.J. Howard, B.C. Chakoumakos. J. Phys.: Condens. Matter **11**, 1479 (1999).

- [5] H.F. Kay, P.C. Bailey. *Acta Cryst.* **10**, 219 (1957).
- [6] W. Cochran, A. Zia. *Phys. Stat. Sol.* **25**, 273 (1968).
- [7] V.V. Lemanov, A.V. Sotnikov, E.P. Smirnova, M. Weihnacht, R. Kunze. *Solid State Commun.* **110**, 611 (1999).
- [8] А.С. Князев, Ю.М. Поплавко, В.П. Захаров, В.В. Алексеев. *ФТТ* **15**, 3006 (1973).
- [9] V. Zelezny, E. Cockayne, J. Petzelt, M.F. Limonov, D.E. Usvyat, V.V. Lemanov, A.A. Volkov. *Phys. Rev. B* **66**, 224 303 (2002).
- [10] G. Shirane, S. Hoshino, K. Suzuki. *Phys. Rev.* **80**, 1105 (1950).
- [11] G. Burns, B.A. Scott. *Phys. Rev. Lett.* **25**, 167 (1970).
- [12] G. Burns, B.A. Scott. *Phys. Rev. B* **7**, 3088 (1973).
- [13] C.M. Foster, Z. Li, M. Grimsditch, S.-K. Chan, D.J. Lam. *Phys. Rev. B* **48**, 10 160 (1993).
- [14] G. Shirane, J.D. Axe, J. Harada, J.P. Remeika. *Phys. Rev. B* **2**, 155 (1970).
- [15] J.A. Sanjurjo, E. Lopez-Cruz, G. Burns. *Phys. Rev. B* **28**, 7260 (1983).
- [16] N. Sicron, B. Ravel, Y. Yacoby, E.A. Stern, F. Dogan, J.J. Rehr. *Phys. Rev. B* **50**, 13 168 (1994).
- [17] M.D. Fontana, H. Idrissi, G.E. Kugel, K. Wojcik. *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 8695 (1991).
- [18] S.M. Cho, H.M. Jang. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3014 (2000).
- [19] S.M. Cho, H.M. Jang, T.Y. Kim. *Phys. Rev. B* **64**, 014 103 (2001).
- [20] E. Sawaguchi, M.J. Charters. *J. Am. Ceram. Soc.* **42**, 157 (1959).
- [21] T. Yamamoto, M. Saho, K. Okazaki, E. Goo. *Jpn. J. Appl. Phys.* **26-2**, Suppl. 57 (1987).
- [22] B. Jiménez, R. Jiménez. *Phys. Rev. B* **66**, 014 104 (2002).
- [23] A. Seifert, P. Muralt, N. Setter. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2409 (1998).
- [24] S.G. Moorthy, S. Balakumar, F.J. Kumar, C. Subramanian, P. Ramasamy. *Mater. Chem. Phys.* **57**, 281 (1999).
- [25] X.G. Tang, A.L. Ding, H.Q. Li, D. Mo. *J. Non-Cryst. Solids* **297**, 67 (2002).
- [26] R. Poyato, M.L. Calzada, L. Pardo. *J. Appl. Phys.* **93**, 4081 (2003).
- [27] V.V. Lemanov, A.V. Sotnikov, E.P. Smirnova, M. Weihnacht. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 886 (2002).
- [28] R. Ranjan, N. Singh, D. Pandey, V. Siruguri, P.S.R. Krishna, S.K. Paranjpe, A. Banerjee. *Appl. Phys. Lett.* **70**, 3221 (1997).
- [29] R. Ganesh, E. Goo. *J. Am. Ceram. Soc.* **80**, 653 (1997).
- [30] В.В. Еремкин, В.Г. Смотряков, Л.Е. Балюнис, С.И. Шевцова, А.Т. Козаков. *Кристаллография* **39**, 155 (1994).
- [31] А.А. Волков, Г.А. Командин, Б.П. Горшунов, В.В. Леманов, В.И. Торгашев. *ФТТ* **46**, 899 (2004).
- [32] S.-Y. Kuo, C.-T. Li, W.-F. Hsieh. *Phys. Rev. B* **69**, 184 104 (2004).
- [33] U. Balachandran, N.G. Eror. *Solid State Commun.* **44**, 815 (1982).
- [34] P. Gillet, F. Guyot, G.D. Price, B. Tournerie, A. Le Cleach. *Phys. Chem. Minerals* **20**, 159 (1993).
- [35] W. Zhong, R.D. King-Smith, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3618 (1994).
- [36] E. Cockayne, V.P. Burton. *Phys. Rev. B* **62**, 3735 (2000).
- [37] В.И. Торгашев, Ю.И. Юзюк, В.Б. Широков, В.В. Леманов, И.Е. Спектор. *ФТТ* **47**, 324 (2005).