

# Полярные фононы и особенности сегнетоэлектрических состояний в титанате кадмия

© Б.П. Горшунов, А.В. Пронин, И. Куцков, А.А. Волков, 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,  
344090 Ростов-на-Дону, Россия

(Поступила в Редакцию 22 июня 2004 г.)

Методами ИК фурье-спектроскопии и субмиллиметровой техники впервые исследованы поляризованные спектры отражения  $R(\nu)$  и пропускания  $Tr(\nu)$  монокристаллических образцов  $CdTiO_3$  в области частот  $7 < \nu < 1000 \text{ см}^{-1}$  при температурах 5–300 К. Выполнен дисперсионный анализ модели аддитивных осцилляторов и вычислены диэлектрические спектры  $\epsilon'(\nu)$  и  $\epsilon''(\nu)$ . Проведено отнесение полярных мод по типам симметрии и определены их осцилляторные параметры (диэлектрические вклады, собственные частоты и константы затухания). Показано, что численные статические значения компонент тензора диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{11}$  и  $\epsilon_{33}$  практически полностью определяются суммарными диэлектрическими вкладами от фононов  $B_{3u}$ - и  $B_{1u}$ -типов симметрии соответственно. В области низких частот обнаружены линии с аномальным поведением их осцилляторных параметров, которое характерно для мягких сегнетоэлектрических мод. Обосновано существование в  $CdTiO_3$  при криогенных температурах нескольких разных полярных состояний со сменой направления вектора спонтанной поляризации.

Работа проводилась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 03-02-16720 и 04-02-16228), а также при частичной финансовой поддержке по грантам президента РФ НШ-2168.2003.2 и НШ-1415.2003.2.

## 1. Введение

Соединения со структурой перовскита вызывают неослабевающий интерес благодаря широкому разнообразию их свойств (диэлектрических, оптических, магнитных и т.д.), используемых во многих технических приложениях [1]. В последние годы в ряде допированных и нестехиометрических перовскитных составах были обнаружены новые явления и свойства, например, релаксорные состояния [2], колоссальное магнитосопротивление [3] и электрострикция [4]. Благодаря такому разнообразию свойств структурный тип перовскита считается одним из важнейших в прикладном материаловедении, а исследование свойств его представителей — весьма актуальной задачей.

Аномальные свойства перовскитов преимущественно обусловлены наличием разнообразных неустойчивостей их кристаллической решетки, приводящих к искажению структуры. Один из распространенных типов искажения структуры идеального кубического перовскита (пространственная группа  $Pm\bar{3}m$ ) связан с нестабильностью решетки относительно малых поворотов октаэдров двух видов, синфазных и антифазных для сопряженных октаэдров, описываемых фононными модами на границе зоны Бриллюэна [5]. В результате этих динамических неустойчивостей, их конкуренции и цепочки структурных фазовых превращений симметрия решетки понижается до ромбической [5]. Это один из наиболее представительных структурных типов (структурный тип  $GdFeO_3$ ) среди искаженных перовскитов [6].

Собственно сам минерал перовскит  $CaTiO_3$  ниже примерно 1380 К принадлежит к этому структурному типу [7]. Такие же искажения присущи и титанату кадмия ( $CdTiO_3$ ) [5,8].

Сегнетоэлектричество в  $CdTiO_3$  ниже 50 К было обнаружено Смоленским [9]. Позже аномальное диэлектрическое и оптическое поведение установлено в более широком интервале температур как на керамических образцах, так и на монокристаллах [10–14], полученных по разным технологиям.

Рентгеноструктурные исследования  $CdTiO_3$ , выполненные на монокристаллах [8] при комнатной температуре, показали, что данный представитель семейства перовскита имеет centrosymmetricкую структуру, описываемую пространственной группой  $Pnma$ . Недавно опубликованы результаты структурных исследований при криогенных температурах [15]. Установлено, что при 20 К структуру  $CdTiO_3$  можно удовлетворительно описать в рамках полярной пространственной группы  $P2_1ma$  со сдвигом атомов Ti по направлению к центру грани октаэдра  $TiO_6$ . Это не согласуется с предшествующими выводами тех же авторов, сообщивших в [10,11] о  $Pn2_1a$ -симметрии  $CdTiO_3$  ниже примерно 88 К.

Из-за отмеченных выше структурных неопределенностей и отсутствия детальных спектроскопических исследований динамики решетки (за исключением фрагментальных упоминаний в [10,16]) в настоящей работе приводятся результаты исследования спектров отражения  $R(\nu)$  и пропускания  $Tr(\nu)$  монокристалла  $CdTiO_3$ ,

измеренных в области частот  $\nu = 7\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  и температурном диапазоне  $5 < T < 300\text{ K}$ . Отметим, что в [10], где измерены спектры КР, не обнаружено каких-либо спектральных аномалий, связанных с фазовым переходом, а в [16] проведены спектральные ИК измерения только выше температуры фазового перехода.

## 2. Эксперимент

На образцах  $\text{CdTiO}_3$  в виде выращенных очень тонких пластин высокого оптического качества (методика роста и аттестация кристаллов описана в [17]) размером примерно  $3 \times 4\text{ mm}$  измерялись субмиллиметровые спектры пропускания в диапазоне частот  $7\text{--}32\text{ cm}^{-1}$  и спектры инфракрасного отражения в диапазоне  $30\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ . В первом случае использовался лабораторный ЛОВ-спектрометр „Эпсилон“ (на основе лампы обратной волны) [18], во втором — инфракрасный Фурье-спектрометр „Bruker-113v“.

Для получения количественной информации о параметрах мод была принята модель аддитивных осцилляторов [18], на основании которой выполнен соответствующий дисперсионный анализ согласно

$$\varepsilon(\nu, T) = \varepsilon_\infty(T) + \sum_i \frac{\Delta\varepsilon_i(T)\nu_i^2(T)}{\nu_i^2(T) - \nu^2 + i\gamma_i(T)\nu}, \quad (1)$$

$$R(\nu, T) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\nu, T)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\nu, T)} + 1} \right|^2. \quad (2)$$

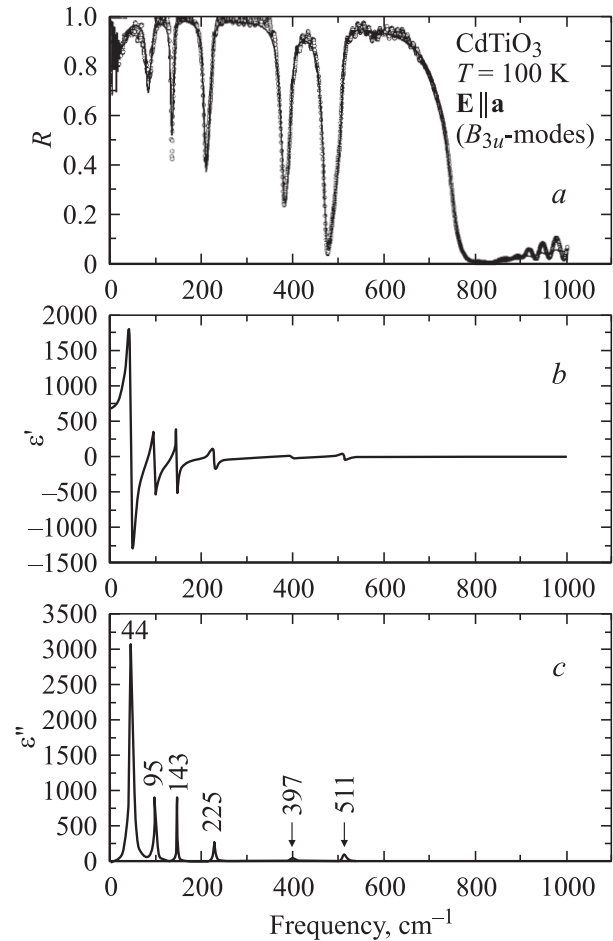
Здесь  $\varepsilon_\infty$  — высокочастотный диэлектрический вклад,  $\nu_i$  — собственная частота,  $\gamma_i$  — константа затухания,  $\Delta\varepsilon_i$  — диэлектрический вклад для каждой  $i$ -й моды.

## 3. Экспериментальные результаты

При комнатной температуре из-за centrosymmetrichности структуры  $\text{CdTiO}_3$  в ИК спектрах можно ожидать появление 25 полярных фоновых мод трех типов симметрии [17]

$$\Gamma_{\text{vib}} = 9B_{1u} + 7B_{2u} + 9B_{3u}. \quad (3)$$

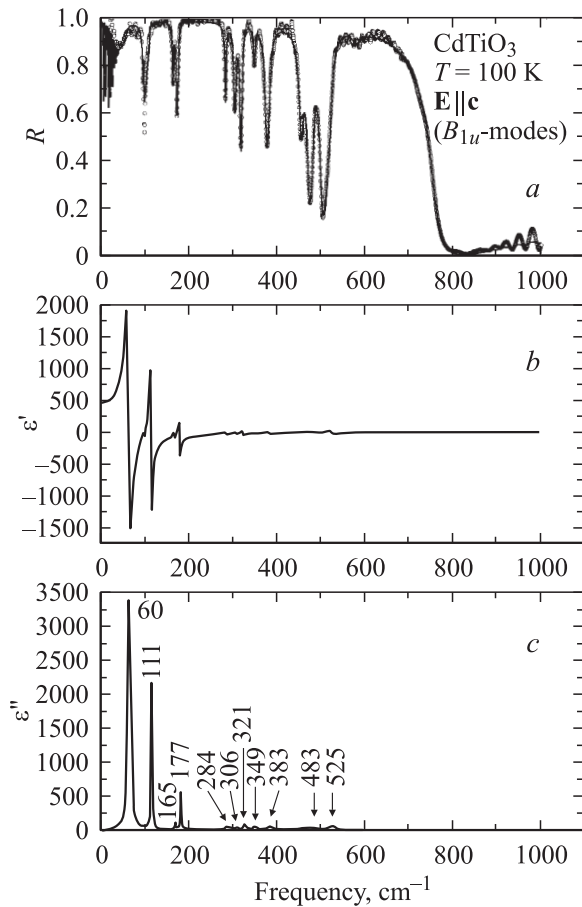
Все измерения по отражению света выполнены на монокристаллических пластинках толщиной  $40\text{ }\mu\text{m}$ , причем ось  $b$  элементарной ячейки была перпендикулярна плоскости образца. В силу этого геометрического ограничения можно было наблюдать только  $B_{1u}(\mathbf{E} \parallel \mathbf{c})$  и  $B_{3u}(\mathbf{E} \parallel \mathbf{a})$  фоновые моды. Спектры ИК отражения  $\text{CdTiO}_3$ , полученные при  $T = 100\text{ K}$  для двух направлений вектора  $\mathbf{E}$  возбуждающей электромагнитной волны относительно базиса ячейки, приведены на рис. 1 и 2. Оба спектра хорошо поляризованы и соответствуют  $B_{3u}$  (рис. 1) и  $B_{1u}$  (рис. 2) фоновым модам. В спектре при  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$  ( $B_{3u}$ -моды) отчетливо наблюдаются шесть линий (рис. 1), в то время как при  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  ( $B_{1u}$ -моды) число наблюдаемых резонансных особенностей в два



**Рис. 1.** ИК спектры отражения  $R(\nu)$  (a), действительной  $\varepsilon'(\nu)$  (b) и мнимой  $\varepsilon''(\nu)$  (c) диэлектрической проницаемости монокристалла  $\text{CdTiO}_3$  при 100 K для  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$  ( $B_{3u}$ -моды). Точки — эксперимент, сплошные линии — подгонка с помощью модели аддитивных осцилляторов. Приведены численные значения собственных частот фоновых мод  $B_{3u}$ -симметрии над пиками в спектре диэлектрических потерь  $\varepsilon''(\nu)$ .

раза больше (рис. 1), что превышает число ожидаемых согласно формуле (3). Отметим, однако, что интенсивность некоторых линий очень слабая. Поскольку численные значения собственных частот мод в обоих спектрах различны (см. таблицу), мы считаем, что в спектре при  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  в виде этих очень слабых особенностей могут наблюдаться моды  $B_{2u}$ -симметрии (не исследованные непосредственно в нашем эксперименте), благодаря присутствию в образце незначительных областей с доменной структурой, приводящей к некоторой деполяризации спектра.

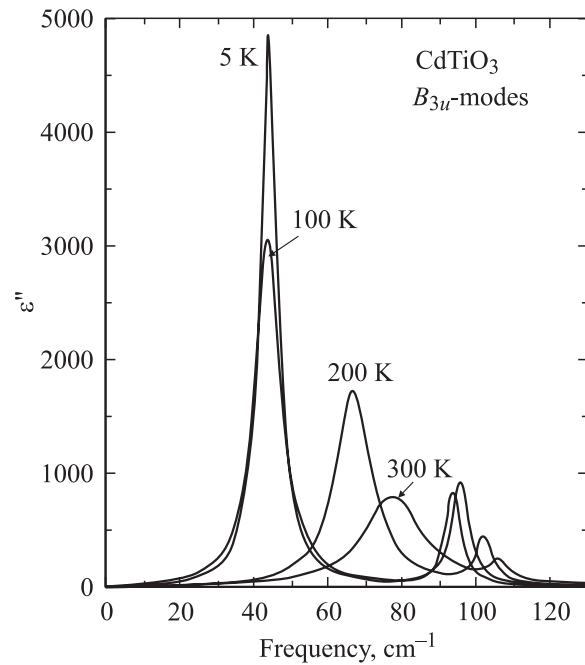
Ниже комнатной температуры наблюдаются сужение спектральных резонансов и сдвиги их частот в большинстве случаев к более высоким значениям. Но несколько низкочастотных линий демонстрируют заметное уменьшение собственной частоты при понижении температуры. Эти визуальные наблюдения подтверждены численным анализом.



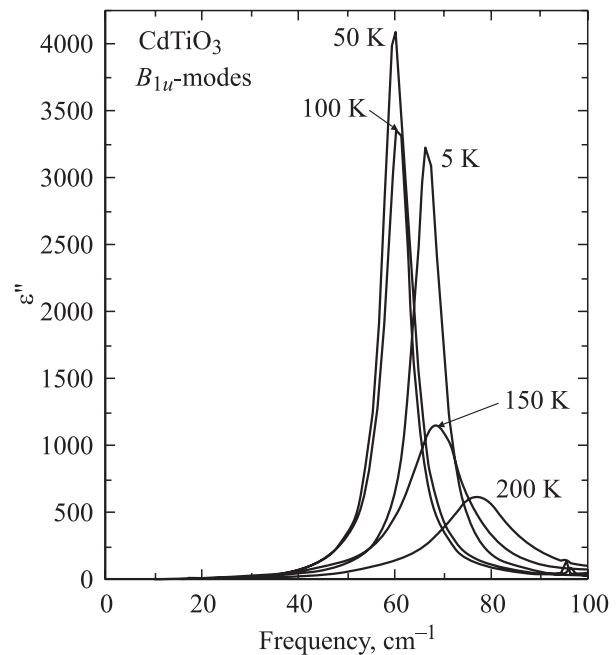
**Рис. 2.** Спектры отражения  $R(\nu)$  (a), действительной  $\epsilon'(\nu)$  (b) и мнимой  $\epsilon''(\nu)$  (c) диэлектрической проницаемости монокристалла  $\text{CdTiO}_3$  при 100 K для  $E \parallel c$  ( $B_{1u}$ -моды). Точки — эксперимент, сплошные линии — подгонка с помощью модели аддитивных осцилляторов. Приведены численные значения собственных частот фононных мод  $B_{1u}$ -симметрии над пиками в спектре диэлектрических потерь  $\epsilon''(\nu)$ .

Процедура подгонки экспериментальных спектров методом наименьших квадратов по (1)–(2) позволяет получить для каждой моды численные значения ее диэлектрического вклада ( $\Delta\epsilon_i$ ), собственной частоты ( $\nu_i$ ) и константы затухания ( $\gamma_i$ ). На рис. 1 и 2 в виде сплошных линий показаны модельные спектры отражения, полученные как результат такой процедуры. Осцилляторные параметры для каждой моды приведены в таблице. Как видно, модельный спектр очень хорошо аппроксимирует экспериментальный. Небольшие расхождения имеют место лишь вблизи слабых особенностей, что практически не влияет на численные значения осцилляторных параметров основных резонансов.

Используя полученные параметры для каждого осциллятора, мы восстановили согласно (1)–(2) диэлектрические функции  $\epsilon'(\nu)$  и  $\epsilon''(\nu)$ . При температуре 100 K для  $E \parallel a$  и  $E \parallel c$  они приведены на рис. 1 и 2. Эти спектры демонстрируют очевидное различие между низкочастотными и высокочастотными модами: первые существенно



**Рис. 3.** Температурная эволюция низкочастотной части спектра диэлектрических потерь  $\epsilon''(\nu)$  в  $\text{CdTiO}_3$  для  $E \parallel a$  ( $B_{3u}$ -моды). Интенсивная линия в области 40–80  $\text{cm}^{-1}$  — мягкая мода, при конденсации которой возникает сегнетоэлектрическое состояние с  $P_x \parallel a$  и симметрией полярной фазы —  $P2_1ma-C_{2v}^2$ . Две более высокочастотные линии смягчаются незначительно.



**Рис. 4.** Температурная эволюция низкочастотной части спектра диэлектрических потерь  $\epsilon''(\nu)$  для  $E \parallel c$  ( $B_{1u}$ -моды). Интенсивная низкочастотная линия демонстрирует лишь квази-мягкое поведение. Наличие и конденсация такой критической мягкой моды могло бы привести к существованию полярной фазы симметрии  $Pnm2_1-C_{2v}^7$ .

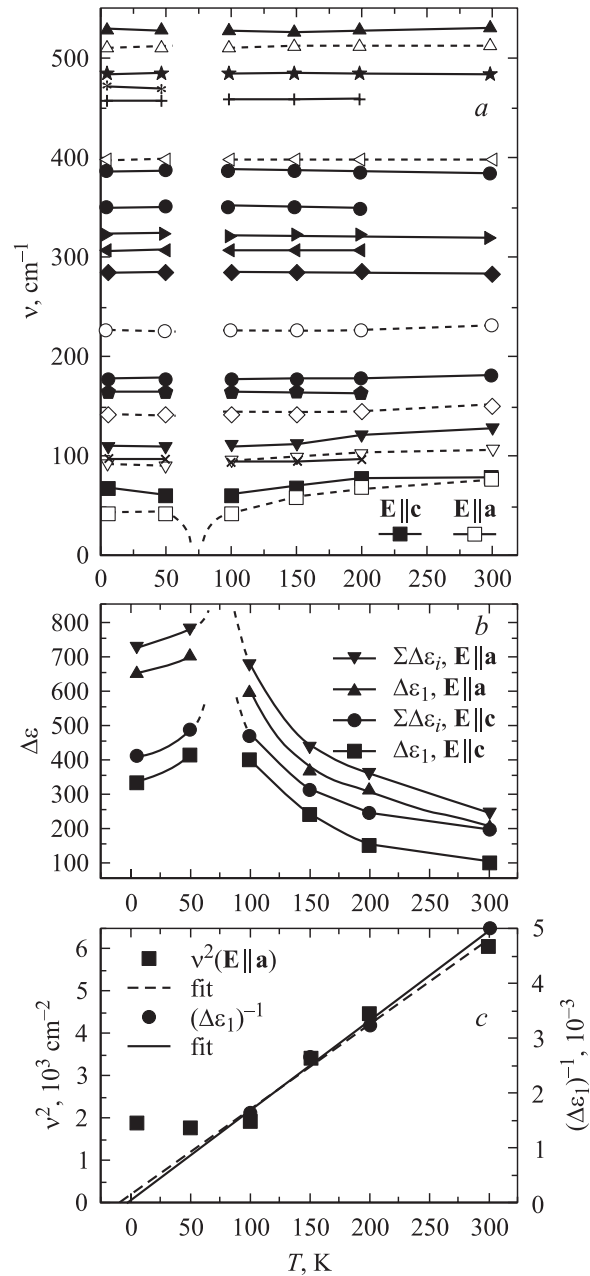
Параметры полярных фононов в CdTiO<sub>3</sub> при  $T = 100$  К

$B_{3u}$ -моды ( $\epsilon_\infty = 5.74$ )			$B_{1u}$ -моды ( $\epsilon_\infty = 5.74$ )		
$\Delta_i$	$\nu_i, \text{cm}^{-1}$	$\gamma_i, \text{cm}^{-1}$	$\Delta_i$	$\nu_i, \text{cm}^{-1}$	$\gamma_i, \text{cm}^{-1}$
593.9	43.8	8.45	396.6	60.6	7.08
55.1	95.5	5.77	0.4	95.8	0.50
14.4	143.2	2.27	56.4	111.4	2.83
			1.5	164.8	3.09
			7.2	177.1	2.43
7.7	225.3	6.05	0.26	283.9	3.23
			0.34	305.9	5.95
			0.70	321.5	3.76
			0.09	349.5	4.81
			0.57	383.4	9.23
0.95	387.1	11.99	0.07	458.0	10.34
			0.22	483.3	9.90
1.2	511.0	7.18	0.84	525.5	9.61
0.01	579.7	33.32	0.02	582.3	21.6

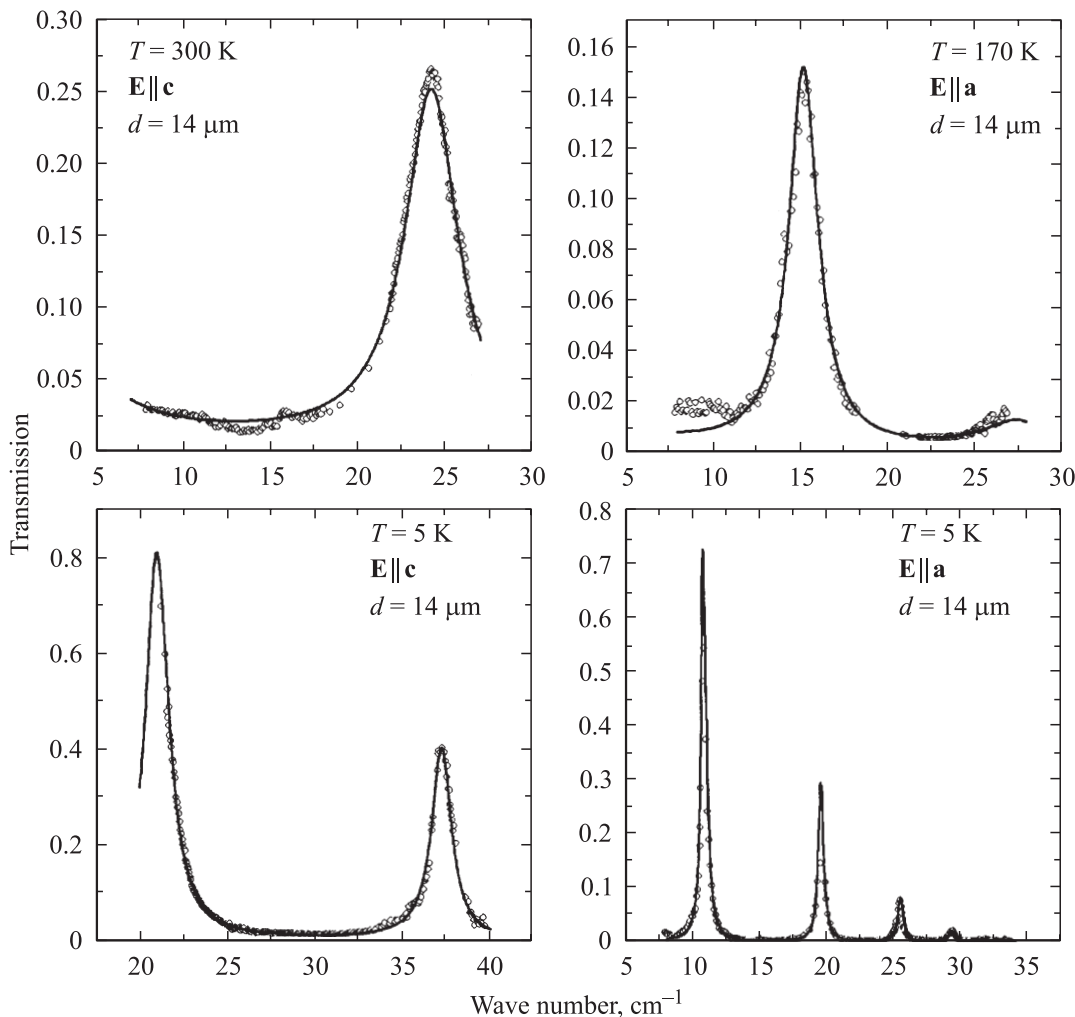
более интенсивны по сравнению со вторыми, т.е. именно они вносят основной диэлектрический вклад в статическое значение диэлектрической проницаемости. Более того, в основном только низкочастотные резонансы показывают заметное изменение своих осцилляторных параметров с температурой. В качестве примера на рис. 3 и 4 демонстрируется температурная эволюция спектров мнимой части диэлектрической проницаемости в низкочастотной области. Очевидно имеет место существенное смягчение наиболее низкочастотных линий в обоих спектрах вплоть до примерно 80 К, но при температурах ниже 50 К частоты этих резонансов начинают расти. Отметим, что самая низкочастотная  $B_{3u}$ -мода (рис. 3) имеет все атрибуты мягкой сегнетоэлектрической моды, в то время как аналогичная  $B_{1u}$ -мода существенно более жесткая (рис. 4).

Температурные зависимости осцилляторных параметров всех мод, полученные в результате подгонки спектров ИК отражения, показаны на рис. 5. Видно, что моды в области выше  $200 \text{ cm}^{-1}$  демонстрируют лишь едва заметные частотные сдвиги. Кроме того, на рис. 5, *b* показаны графики температурных зависимостей суммарных ( $\Sigma_i \Delta \epsilon_i$ ) диэлектрических вкладов от всех мод каждого типа симметрии и вкладов только от самых низкочастотных мод ( $\Delta \epsilon_1$ ). Очевиден вывод, что ход этих зависимостей определяют именно наиболее низкочастотные моды. Для того чтобы еще больше подчеркнуть это утверждение, на рис. 5, *c* сравнивается обратный диэлектрический вклад  $[\Delta \epsilon_1(T)]^{-1}$  от самой низкочастотной  $B_{3u}$ -мягкой моды с поведением квадрата ее собственной частоты  $\nu_1^2(T)$ . Практическое совпадение графиков свидетельствует о том, что температурное поведение диэлектрического вклада обусловлено исклю-

чительно вариацией собственной частоты моды, а не ее силы осциллятора (равной  $f_i = \Delta \epsilon_i \nu_i^2$ ). Заканчивая описание FIR-спектров отражения, мы должны отметить, что в температурном интервале 50–100 К поведение



**Рис. 5.** Температурные зависимости осцилляторных параметров фононных мод в CdTiO<sub>3</sub>, полученные в результате проведенного дисперсионного анализа ИК спектров отражения. *a* — температурные зависимости собственных частот фононных мод: светлые значки — моды  $B_{3u}$ -симметрии, темные значки — моды  $B_{1u}$ -симметрии. *b* — температурные зависимости суммарных ( $\Sigma_i \Delta \epsilon_i$ ) и индивидуальных ( $\Delta \epsilon_1$ , наиболее низкочастотных) диэлектрических вкладов от  $B_{3u}$ - и  $B_{1u}$ -фононных мод. *c* — температурные зависимости квадрата частоты (квадраты и штриховая линия) мягкой  $B_{3u}$ -моды и обратного значения ее диэлектрического вклада  $(\Delta \epsilon_1)^{-1}$  (кружки и сплошная линия).



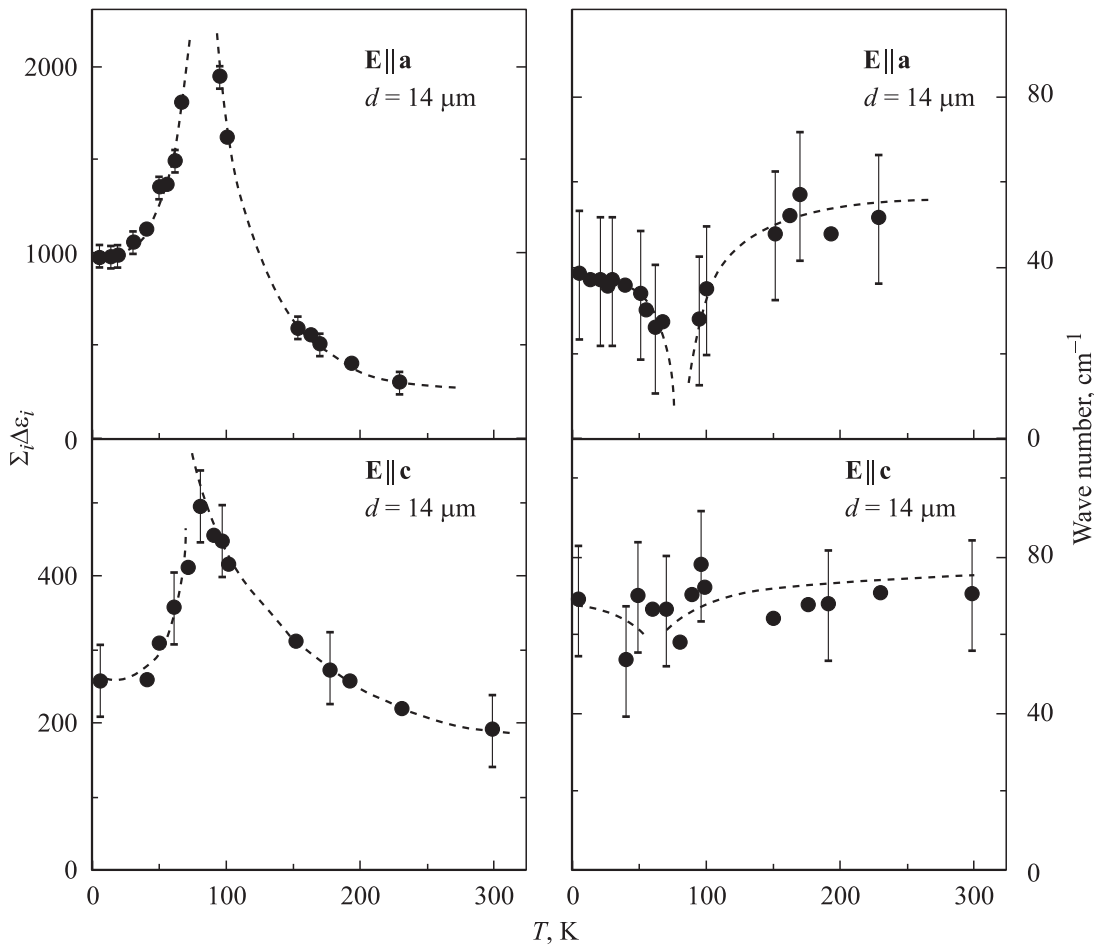
**Рис. 6.** Субмиллиметровые спектры пропускания монокристаллической плоскопараллельной пластинки  $\text{CdTiO}_3$  (кружки) толщиной  $d = 14 \mu\text{m}$  (вдоль  $b$ -оси элементарной ячейки) при разных температурах. В спектрах с  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$  активны  $B_{3u}$ -моды, в спектрах с  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  активны  $B_{1u}$ -моды. Подгонка спектров (сплошные линии) выполнена с использованием формул Френеля для диэлектрического слоя со значениями  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ , взятыми из рис. 1 и 2. Обращаем внимание на различия масштабов на всех четырех частях рисунка.

мягких мод не было определено количественно точно, поскольку их частоты опускались ниже аппаратных возможностей Фурье-спектрометра „Bruker-113v“. Именно поэтому на графиках рис. 5 показан разрыв в температурных зависимостях.

Более надежная количественная информация о динамическом поведении мягкой моды в  $\text{CdTiO}_3$  была получена из субмиллиметровых спектров пропускания  $\text{Tr}(\nu)$ , измеренных в области частот  $7\text{--}32 \text{ cm}^{-1}$  на очень тонкой плоскопараллельной пластинке толщиной  $d = 14 \mu\text{m}$ . На рис. 6 демонстрируются типичные спектры для двух поляризационных направлений, выделяющих моды  $B_{3u}$ - и  $B_{1u}$ -типов симметрии. Положения пиков пропускания  $\text{Tr}(\nu)$  на частотной шкале и расстояние между ними определяются величиной показателя преломления  $n(\nu)$ , а значения  $\text{Tr}(\nu)$  в максимумах — величиной коэффициента экстинкции  $k(\nu)$  (мнимая часть показателя преломления).

Сплошные линии на рис. 6 дают описание экспериментальной зависимости  $\text{Tr}(\nu)$  с помощью формул Френеля 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. 7 приведены графики температурных вкладов собственных частот мод и диэлектрических вкладов, полученные в результате описанной выше процедуры для субмиллиметровых спектров при  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  и  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ . Хотя низкотемпературный диэлектрический вклад для  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ , оцененный из субмиллиметровых спектров, несколько выше аналогичной оценки из спектров отражения ( $\Sigma_i \Delta \epsilon_i \approx 1000$  при 5 К из субмиллиметровых спектров и около  $\Sigma_i \Delta \epsilon_i \approx 800$  из спектров отражения), следует признать неплохое их согласие, если учесть



**Рис. 7.** Температурные зависимости суммарных ( $\Sigma_i \Delta \epsilon_i$ ) диэлектрических вкладов в диапазоне частот  $7\text{--}32\text{ cm}^{-1}$  и собственных частот самых низкочастотных фоновых мод в  $\text{CdTiO}_3$ , полученные в результате проведенного дисперсионного анализа субмиллиметровых спектров пропускания. В спектрах при  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$  активны  $B_{3u}$ -моды, в спектрах при  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  активны  $B_{1u}$ -моды. Очевидно, что мода  $B_{1u}$ -симметрии демонстрирует лишь квазимягкое поведение, ее частота и диэлектрический вклад численно согласуется с аналогичными значениями, полученными из спектров отражения. С другой стороны,  $B_{3u}$ -мода демонстрирует типичное температурное поведение мягкой сегнетоэлектрической моды вблизи фазового перехода первого рода. Обращаем внимание на то, что частота этой моды понижается до значения менее  $20\text{ cm}^{-1}$  уже при  $90\text{ K}$ . Приблизиться ближе к точке Кюри экспериментально не удалось из-за очень сильного поглощения излучения в образце.

большую ошибку, возникающую при получении значений собственных частот мод путем экстраполяции хвостов спектров отражения в область низких частот. Это позволяет сделать вывод об отсутствии „подфононных“ возбуждений (центральных пиков или релаксаций) в спектрах  $\text{CdTiO}_3$  в исследованном температурном и спектральном диапазонах.

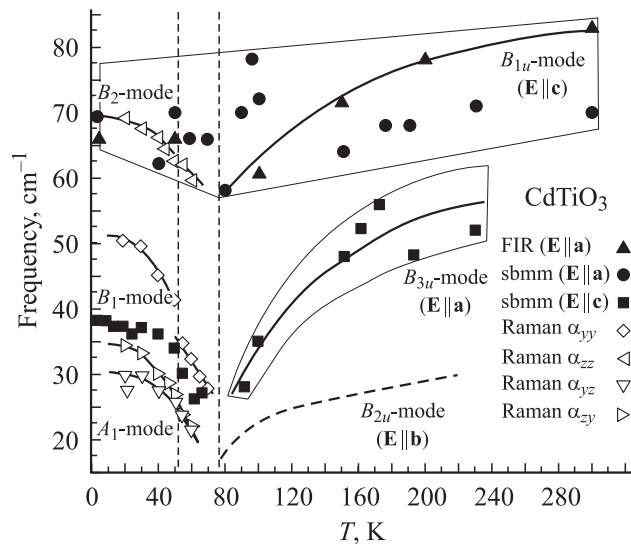
#### 4. Сводка экспериментальных результатов и их обсуждение

В недавних ИК спектроскопических исследованиях титаната кальция  $\text{CaTiO}_3$  и расчетах его динамики решетки [19] было установлено, что наиболее низкочастотными в спектрах являются три линии с симметриями  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$ ,  $B_{3u}$ , которые происходят от полярного трижды вырожденного фона симметрии  $F_{1u}$  центра зоны Брилле

люэна кубической модификации. Естественно предположить, благодаря близости структур  $\text{CaTiO}_3$  и  $\text{CdTiO}_3$  [8], что такая же ситуация имеет место и в  $\text{CdTiO}_3$ .

Если в титанате кадмия происходят фазовые переходы в полярные состояния, то в этих случаях моды  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$ ,  $B_{3u}$ , ранее только ИК активные, должны активизироваться и в спектрах КРС. Действительно, это имеет место в кристалле  $\text{CdTiO}_3$  [17], в отличие от выводов, сделанных ранее в [10].

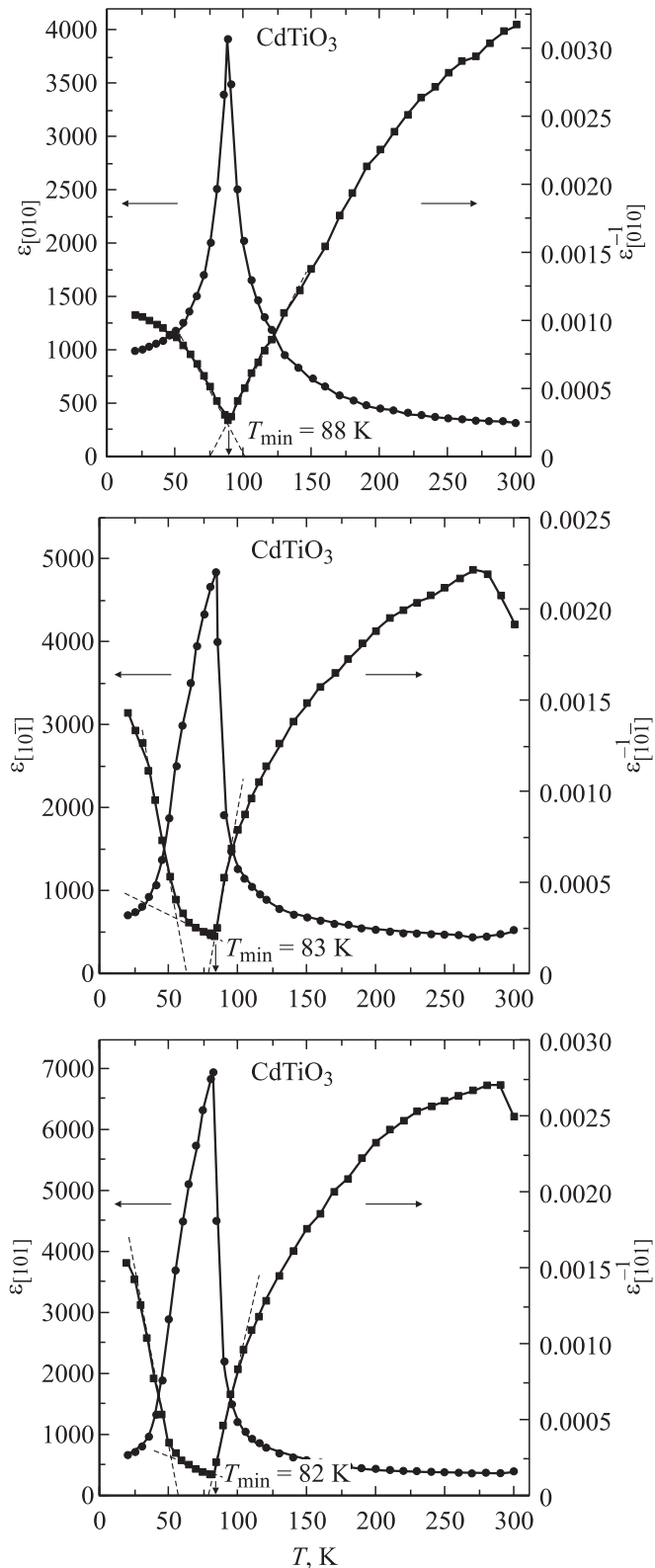
На рис. 8 приведены сведенные воедино данные по низкотемпературному поведению частот мягких мод в КРС и ИК спектрах. В низкочастотных ИК спектрах обнаружены две линии  $B_{1u}$ - и  $B_{3u}$ -симметрий с аномальным температурным поведением, а в спектрах КРС таких линий три. Мы относим эти линии к „осколкам“  $F_{1u}$  трехкратновырожденной наиболее низкочастотной полярной моды кубической фазы. Все линии претерпе-



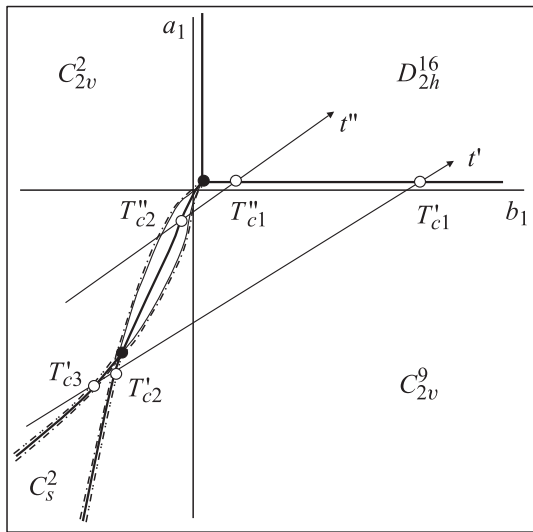
**Рис. 8.** Компиляция из ИК и КРС [17] результатов температурного поведения собственных частот самых низкочастотных фононных мод в CdTiO<sub>3</sub>. Штриховой линией показано гипотетическое поведение частоты мягкой моды B<sub>2u</sub>, не изучавшейся в данной работе. Разные значки определяют тип эксперимента, из которого получены данные. Широкие полосы соответствуют максимальным ошибкам в определении частот мод, учтенным по всем экспериментам. Очевидно согласованное (в пределах экспериментальной ошибки) поведение ИК и КР мод при низких температурах. Вертикальные штриховые прямые выделяют температуры, при которых имеет место сингулярное поведение фононных мод. Симметрия мод при 5 К соответствует C<sub>2v</sub><sup>2</sup> группе симметрии этой полярной фазы.

вают anomальное температурное поведение в области 50–80 К, где также обнаружены аномалии в поведении оптических и диэлектрических констант CdTiO<sub>3</sub> [10–14]. Мы связываем эти аномалии со структурными фазовыми переходами в полярные состояния и с понижением симметрии по крайней мере до класса C<sub>2v</sub>. Теперь полярные моды становятся КР активными, что и зафиксировано в спектрах КРС [17]. Небольшие различия (максимум до 5 см<sup>-1</sup>) между частотами линии 30 см<sup>-1</sup> в спектрах yz и zy (рис. 8) при температурах ниже 50 К, вероятно, обусловлены своеобразием сложной доменной структуры сегнетоэлектрических фаз или многофазностью образца, а также наличием поляритонных эффектов. В ИК спектрах из-за геометрических ограничений формы образца (тонкие пластинки) не удалось исследовать фононы B<sub>2u</sub>-симметрии. Но из диэлектрических измерений [11] очевидно следует, что одна из фононных мод этой симметрии должна быть мягкой. На рис. 8 штриховая линия отражает ее предполагаемое поведение в P<sub>nta</sub>-фазе.

Для большей убедительности мы провели анализ диэлектрических измерений [11]. Температурные зависимости  $\epsilon(T)$  и  $\epsilon^{-1}(T)$  по данным [11] демонстрирует рис. 9. Во-первых, очевидно наличие кюри-вейссовского поведения диэлектрической проницаемо-



**Рис. 9.** Температурные зависимости  $\epsilon(T)$  и  $\epsilon^{-1}(T)$  в монокристалле CdTiO<sub>3</sub> вдоль трех ортогональных направлений орторомбической элементарной ячейки, полученные из диэлектрических измерений на частоте 10 kHz [11]. Отметим 5–6 К сдвиг максимума  $\epsilon_{[010]}$  относительно  $\epsilon_{[101]}$  для диэлектрических откликов. Штриховые линии показывают аппроксимации согласно закону Кюри-Вейсса.



**Рис. 10.** Фазовая диаграмма, соответствующая модели (4), и два качественно различных термодинамических пути ( $t'$  и  $t''$ ), иллюстрирующие разные последовательности фазовых переходов в полярные состояния. Коэффициент  $a_1 \sim v_1^2$  для мягкой моды  $B_{2u}$ -симметрии, коэффициент  $b_1 \sim v_1^2$  для мягкой моды  $B_{3u}$ -симметрии. Наклонные пути предполагают, что обе моды — критические. Выбранное расположение путей соответствует ситуации, когда  $B_{2u}$ -мода конденсируется первой.

сти вдоль оси  $b$  ( $\varepsilon_{[010]}^{-1}(T)$ ) в температурном интервале 88–200 К. Во-вторых, вдоль направлений  $a$  и  $c$  поведение проницаемости  $\varepsilon_{[101]}(T)$  и  $\varepsilon_{[-101]}(T)$  более сложное (закон Кюри-Вейсса выполняется в очень узком температурном интервале), причем минимум зависимости  $\varepsilon_{[-101]}^{-1}(T)$  сдвинут приблизительно на 5–6 К в сторону более низких температур по сравнению с  $\varepsilon_{[010]}^{-1}(T)$ . В-третьих, на зависимостях  $\varepsilon_{[101]}(T)$  и  $\varepsilon_{[-101]}(T)$  имеет место резкий излом примерно при 60 К. Последний факт коррелирует с результатами исследований спектров КРС [17], где также обнаружены две особые точки в этом температурном интервале. То, что абсолютные значения особых точек в наших измерениях и полученных из данных диэлектрических измерений [11] несколько различаются, просто объяснить разной технологией роста кристаллов. Таким образом, имеющиеся экспериментальные факты позволяют выдвинуть гипотезу (см. также [12,13]) о многоступенчатом характере перехода  $\text{CdTiO}_3$  в разные полярные состояния.

Поскольку  $B_{1u}$ -мода смягчается незначительно (рис. 8), ее можно считать не критичной. С другой стороны, моды симметрий  $B_{2u}$  и  $B_{3u}$  должны быть рассмотрены как критические степени свободы, которые и обуславливают фазовые переходы в полярные состояния. В этом случае локальные сингулярности вблизи сегнетоэлектрических фазовых переходов в  $\text{CdTiO}_3$  можно рассмотреть в рамках моделей с двумя однокомпонентными параметрами порядка. Конденсация полярной моды симметрии  $B_{2u}$  приводит к понижению симметрии кристалла до группы  $C_{2v}^9$  с возникновением спонтанной

поляризации  $P_y(\mathbf{P}_s \parallel \mathbf{b})$ , тогда как конденсация  $B_{3u}$ -моды должна обеспечить симметрию  $C_{2v}^2$  сегнетоэлектрической фазы с  $P_x(\mathbf{P}_s \parallel \mathbf{a})$  соответственно. Эффективный потенциал Ландау в этом случае имеет следующий вид:

$$\Phi_1 = a_1 P_y^2 + a_2 P_y^4 + a_3 P_y^6 + b_1 P_x^2 + b_2 P_x^4 + b_3 P_x^6 + \gamma P_y^2 P_x^2. \quad (4)$$

Здесь коэффициенты  $a_i, b_i$  и  $\gamma$  — перенормированные константы истинного многокомпонентного потенциала кубической перовскитной фазы, свойства которого будут рассмотрены в следующей статье. В выражении (4), вводя члены шестой степени по поляризациям, мы допускаем возможность фазовых переходов первого рода, что следует как из спектроскопических данных [17], так и из диэлектрических измерений [11].

Подробный анализ модели (4) был выполнен в [20], в настоящей работе на рис. 10 адаптируется одна из фазовых диаграмм, возможных в нашей ситуации. Имеется две возможности понижения симметрии из орторомбической  $D_{2h}^{16}$ -фазы с изменением направления вектора поляризации. Вдоль термодинамического пути  $t'$ , показанного на рис. 10, при одновременном смягчении мод  $B_{2u}$  и  $B_{3u}$  фазовым переходом первого рода при  $T_{C1'}$  (примерно при 78 К, согласно нашим данным) мы попадаем в фазу  $C_{2v}^9$  ( $P_y \neq 0$ ) при конденсации смещений, обусловленных модой  $B_{2u}$ . Далее в результате каскада из двух фазовых переходов первого рода при  $T_{C2'}$  и  $T_{C3'}$  с промежуточной моноклинной фазой симметрии  $C_s^2$  ( $P_{xy} \neq 0$ ; здесь сконденсировались смещения от обеих мод) в фазе с симметрией  $C_{2v}^2$  ( $P_x \neq 0$ ) следует изменение направления вектора спонтанной поляризации до  $\mathbf{P}_x \parallel \mathbf{a}$ . Изменение  $P_y$  на  $P_x$  может также произойти непосредственно вдоль термодинамического пути  $t''$  в точке  $T_{C2''}$  фазового перехода первого рода с достаточно большой областью сосуществования обоих полярных состояний ( $C_{2v}^9$  и  $C_{2v}^2$ ). Наклонные (относительно координатных осей) термодинамические пути на фазовой диаграмме означают, что обе моды считаются мягкими, причем мода  $B_{2u}$  конденсируется первой (она „более“ мягкая, чем мода  $B_{3u}$ -симметрии).

Очевидно, что предложенная модель согласует между собой все экспериментальные результаты [11,17], в том числе и „противоречивые“ рентгеноструктурные [10,15]. Но для того чтобы однозначно сказать, какая из возможностей (путь  $t'$  или  $t''$ ) реализуется в  $\text{CdTiO}_3$ , необходимо очень тщательно исследовать область температур 50–90 К.

## 5. Выводы

1) Впервые исследованы поляризованные ИК спектры кристалла  $\text{CdTiO}_3$  в температурном диапазоне 5–300 К. Выполнена симметричная идентификация линий и получено адекватное соответствие с предсказаниями факторгруппового анализа и спектрами КРС [17] в рамках пространственной группы  $Pnma-D_{2h}^{16}$ . Сделан вывод о достоверности указанной симметрии для  $\text{CdTiO}_3$  в интервале температур от 78 до 300 К.



2) Методом дисперсионного анализа определены осцилляторные параметры (диэлектрические вклады, частоты и константы затухания) всех экспериментально наблюдаемых полярных мод и установлено их температурное поведение.

3) ИК спектроскопическое исследование динамического поведения кристалла  $\text{CdTiO}_3$  в интервале температур 5–300 К установило количественную корреляцию с результатами квазистатических измерений  $\varepsilon(\nu, T)$  в области килогерцевых частот [11–13], что позволило сделать вывод об отсутствии в этом кристалле „подфононных“ низкочастотных возбуждений (центрального пика).

4) При низкотемпературных исследованиях ИК спектров обнаружена мягкая мода  $B_{3u}$ -симметрии, конденсация которой должна приводить к  $C_{2v}^2$  полярной группе симметрии. Этот факт коррелирует с рентгеноструктурными результатами [15], а наряду с данными по спектрам КРС [17] и диэлектрическими измерениями [11] он позволяет предположить многоступенчатую трансформацию структуры  $\text{CdTiO}_3$  в разные полярные состояния с симметриями  $Pna2_1-C_{2v}^9$  и  $Pmc2_1-C_{2v}^2$  со сменой направления вектора спонтанной поляризации.

5) Область температур между 50 и 90 К требует проведения тщательных дополнительных исследований, поскольку получено косвенное свидетельство о сложном динамическом поведении  $\text{CdTiO}_3$  в этом температурном интервале. По крайней мере наш предварительный анализ экспериментальных данных в модели двух взаимодействующих полярных мод допускает существование еще одной промежуточной между  $Pna2_1-C_{2v}^9$  и  $Pmc2_1-C_{2v}^2$  полярной фазы моноклинной симметрии  $Pb-C_s^2$  в этом узком температурном интервале.

## 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] G.A. Samara. J. Phys. Condens. Matter **15**, R367 (2003).
- [3] A.P. Ramirez. J. Phys. Condens. Matter **9**, 8171 (1997).
- [4] S.E. Park, T.R. Shroud. J. Appl. Phys. **82**, 1804 (1997).
- [5] В.Б. Широков, В.И. Торгашев. Кристаллография **49**, 25 (2004).
- [6] N.W. Thomas. Acta Crystallogr. B **52**, 16 (1996).
- [7] B.J. Kennedy, C.J. Howard, B.C. Chakoumakos. J. Phys. Condens. Matter **11**, 1479 (1999).
- [8] S. Sasaki, C.T. Prewitt, J.D. Bass, W.A. Schulze. Acta Crystallogr. C **43**, 1668 (1987).
- [9] Г.А. Смоленский. ДАН СССР **70**, 405 (1950).
- [10] P.-H. Sun, T. Nakamura, Y.J. Shan, Y. Inaguma, M. Itoh. Ferroelectrics **217**, 137 (1998).
- [11] Y.J. Shan, H. Mori, H. Imoto, M. Itoh. Ferroelectrics **270**, 381 (2002).
- [12] M.E. Guzhva, V.V. Lemanov, P.A. Markovin, T.A. Shuplygina. Ferroelectrics **218**, 93 (1998).
- [13] М.Е. Гужва, В.В. Леманов, П.А. Марковин. ФТТ **43**, 2058 (2001).

- [14] H. El-Mallah, B.E. Watts, B. Wanklyn. Phase Transitions **9**, 235 (1987).
- [15] Y.J. Shan, H. Mori, K. Tezuka, H. Imoto, M. Itoh. Ferroelectrics **284**, 107 (2003).
- [16] А.С. Князев, Ю.М. Поплавко, В.П. Захаров. ФТТ **16**, 2215 (1974).
- [17] В.И. Торгашев, Ю.И. Юзюк, В.В. Леманов, И.Е. Спектор. ФТТ. **47**, 2, 324 (2005).
- [18] A.A. Volkov, Yu.G. Goncharov, G.V. Kozlov, S.P. Lebedev, A.M. Prokhorov. Infrared Phys. **25**, 369 (1985).
- [19] 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).
- [20] Ю.М. Гуфан, Е.С. Ларин. ФТТ **22**, 463 (1980).