

04,06

## Электродинамический отклик гетерофазного твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ в широком диапазоне частот

© Г.А. Командин<sup>1</sup>, О.Е. Породинков<sup>1</sup>, И.Е. Спектор<sup>1</sup>, Л.Д. Исхакова<sup>2</sup>, А.А. Буш<sup>3</sup>,  
К.Е. Каменцев<sup>3</sup>, Д.С. Серегин<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,  
Москва, Россия

<sup>2</sup> Научный центр волоконной оптики РАН,  
Москва, Россия

<sup>3</sup> Московский технологический университет (МИРЭА),  
Москва, Россия

E-mail: komandin@ran.gpi.ru

(Поступила в Редакцию 24 октября 2016 г.)

Диэлектрический отклик гетерофазной керамики  $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$  исследован в широком частотном диапазоне от 120 Hz до 100 THz с использованием импедансометрических радиочастотных методов и инфракрасной спектроскопии. Обсуждаются вопросы применения различных моделей дисперсии для анализа инфракрасных спектров разупорядоченных керамик, в которых высокие значения диэлектрической проницаемости формируются в микроволновом–терагерцевом диапазонах. Отмечено влияние низкочастотных релаксационных процессов на инфракрасный спектр и на формирование постоянного уровня диэлектрических потерь.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 16-02-00223, 15-02-04647) и проекта Министерства образования и науки РФ 2.734.2014/К.

DOI: 10.21883/FTT.2017.06.44479.393

### 1. Введение

Развитие технологии синтеза твердых растворов на основе структурного семейства перовскита открыло широкие возможности целенаправленного управления электродинамическими характеристиками, и в частности создания материалов с высокой диэлектрической проницаемостью. В этом ряду классические перовскиты  $\text{CaTiO}_3$  и  $\text{PbTiO}_3$  являются удобными объектами исследований, поскольку допускают формирование твердых растворов в большом интервале концентраций  $\text{Ca-Pb}$ . Крайние области фазовой диаграммы системы  $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$  (СРТ) подробно изучены с применением структурных, импедансометрических и спектроскопических методов [1–5]. В работе [6] методом субмиллиметровой и инфракрасной спектроскопии исследованы поведение мягких полярных мод и фазовые переходы в керамике СРТ с содержанием  $\text{Pb}$  до 40%, а также подробно рассмотрены корреляции представлений и симметричных типов для крайних составов  $\text{CaTiO}_3$  и  $\text{PbTiO}_3$ . В области средних концентраций  $\text{Ca-Pb}$  происходит разупорядочение в позиции  $A$  перовскита  $\text{ABO}_3$  и наклон октаэдров  $\text{TiO}_6$ , что формирует диэлектрический отклик релаксорного типа либо приводит к состоянию дипольного стекла [7]. Особенностью функции отклика разупорядоченных диэлектриков является наличие полосы поглощения на низкочастотном крае фоновой спектра. Интенсивность и положение этой полосы напрямую влияют на низкочастотную мягкую моду, в первую очередь через ангармонизм полярных

колебаний кристалла [8]. Мощная релаксационная полоса, присущая разупорядоченным твердым телам, может привести к трансформации всего колебательного спектра за счет сильного влияния дальнедействующих кулоновских сил.

Широкополосная диэлектрическая спектроскопия является эффективным методом исследования электродинамического отклика разупорядоченных твердых тел. Охват широкого частотного диапазона с применением взаимодополняющих методов открывает возможность комплексного анализа механизмов электродипольных возбуждений в материалах. Ярким примером применения этих методов являются работы по изучению титаната-цирконата свинца, в том числе в области морфотропной фазовой границы. В [9] показано, что именно в этой области достигаются максимальные для данных твердых растворов величины низкочастотной диэлектрической проницаемости.

Керамическим материалам в силу технологических особенностей синтеза присуща гетерофазность. В простейшем случае поры керамики могут рассматриваться как вторая фаза. Сложность фазовой диаграммы твердых растворов не исключает образования вторичных фаз, которые, обладая либо диэлектрическими [10], либо проводящими свойствами, могут радикальным образом трансформировать функцию диэлектрического отклика. Пристальное внимание к гетерофазным системам определяется практически значимой возможностью управлять величиной диэлектрической проницаемости [11]. Композитные многофазные материалы с сегнетоэлект-

рическим компонентом дают возможность существенно повысить порог электрического пробоя, что критически важно для энергонакопительных электронных элементов [12].

Исследуемый в настоящей работе образец керамического твердого раствора  $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$  в области средних значений  $x$  представляет собой гетерофазную среду, в которой наряду с порами существуют сегнетоэлектрическая тетрагональная фаза и неполярная орторомбическая фаза. Наличие примесной фазы в количестве даже нескольких процентов способно существенным образом повлиять на вид функции диэлектрического отклика в широком частотном диапазоне [13]. Гетерофазность керамических образцов представляет серьезную проблему не только для „интегральных“ методов, таких как, например, инфракрасная спектроскопия, но и для локальных способов измерения диэлектрического отклика. В работах [14,15] при исследовании колебательного спектра методом микрорамановского рассеяния было показано, что вид спектра комбинационного рассеяния света (КРС) сильно зависит от места фокусировки луча возбуждающего излучения на поверхности образца. Для керамических образцов нередки флуктуации состава не только в поверхностных слоях [14], но и в объеме керамики [13]. Очевидно, что вопрос о гомогенности структуры керамики является ключевым не только при обсуждении фазовой диаграммы твердых растворов СРТ [14,16], но и для адекватного моделирования их полярных характеристик.

Цель настоящей работы состоит в экспериментальном исследовании особенностей формирования диэлектрического отклика гетерофазной керамики, сформированной из полярных и неполярных областей, в широкой частотной области. Одним из основных аспектов работы является определение пределов применимости аддитивной и факторизованной моделей дисперсии для получения функции диэлектрического отклика.

## 2. Приготовление и характеристика образцов, экспериментальные и расчетные методики

2.1. Синтез образцов. Керамические образцы твердого раствора  $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$  были синтезированы по стандартной керамической технологии [17]. Для их синтеза использовались карбонат кальция ( $\text{CaCO}_3$ ) марки ОСЧ 16-2, диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ) ОСЧ 5-2 и окись свинца ( $\text{PbO}$ ) ОСЧ 5-3. Предварительное прокаливание проводилось при температуре  $1150^\circ\text{C}$  в течение 20 ч. После этого образцы окончательно спекались в закрытых платиновых тиглях за 1 ч при температуре  $1390^\circ\text{C}$ .

2.2. Исследование морфологии и структуры образцов. Микроструктура полученных керамик исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа (JSM-5910LV, JEOL) в отраженных электронах в режиме Z-контраста. Распределение элементов

изучено методом рентгеноспектрального энергодисперсионного анализа с использованием аналитической системы AZtecENERGY (Oxford Instruments). Рентгенографическое исследование образцов выполнено с помощью порошкового рентгеновского дифрактометра BrukerD2 Phaser на  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Обработка результатов рентгенофазового анализа, уточнение параметров элементарных ячеек, микронапряжений в образцах и количественный фазовый анализ выполнялись с помощью программных комплексов DIFFRAC<sup>plus</sup> (EVA и TOPAS 4.2).

2.3. Диэлектрические измерения. Частотно-температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  получены на измерителе иммитанса E7-20. Температурная эволюция этих величин измерена в области 100–600 К на частотах 120 Hz, 1, 10, 100 kHz и 1 MHz. На анализаторе импеданса E4991B (Keysight) зарегистрированы спектры  $\epsilon'(\nu)$  и  $\text{tg } \delta(\nu)$  в диапазоне  $10^6$ – $10^8$  Hz при комнатной температуре.

Измерения исходных для анализа спектров отражения в терагерцевом (THz)–инфракрасном (IR) диапазоне выполнены на субмиллиметровом ЛОВ-спектрометре „Эпсилон“ (ЛОВ — лампа обратной волны) [18] ( $10$ – $40 \text{ cm}^{-1}$ ) и инфракрасном Фурье-спектрометре „BrukerIFS-113v“ ( $30$ – $4000 \text{ cm}^{-1}$ ). Необходимость измерения спектров отражения продиктована высоким поглощением исследуемых образцов в THz-области.

2.4. Моделирование спектров и обработка результатов измерений. Расчет спектров комплексной диэлектрической проницаемости и оптической проводимости выполнен путем анализа экспериментальных спектров отражения, измеренных в THz–IR-диапазоне, с применением стандартных дисперсионных моделей.

Параметры IR-активных колебаний определены по аддитивной модели Друде–Лоренца с тремя подгруппными параметрами

$$\epsilon^*(\nu) = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^N \frac{\Delta\epsilon_j \nu_{j\text{TO}}^2}{\nu_{j\text{TO}}^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_{j\text{TO}}}, \quad (1)$$

где  $\nu_j$  — собственная частота осциллятора,  $\Delta\epsilon_j$  — диэлектрический вклад в статическую проницаемость,  $\gamma_j$  — затухание  $j$ -го осциллятора,  $\epsilon_\infty$  — высокочастотная диэлектрическая проницаемость.

Подгонка расчетного спектра к экспериментальным данным заключалась в минимизации среднеквадратичного отклонения модельного спектра от экспериментального путем подбора параметров дисперсионной модели при расчете спектра отражения в приближении полубесконечного слоя

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

При описании спектров отражения перовскитов в рамках модели классического осциллятора (1) есть

области частот, в которых остается существенное различие между модельным и экспериментальным спектрами. Оно имеет принципиальный характер и является проявлением сильного ангармонизма колебаний решетки. Одним из решений этой проблемы является введение комплексной константы связи  $\alpha + i\delta$  между парой классических осцилляторов, которая позволяет учесть перенормировку собственных частот, определяемую через действительную часть константы  $\alpha$ , и деформацию формы контуров этих взаимодействующих осцилляторов, описываемую мнимой частью константы  $\delta$  [19]:

$$\begin{aligned} \varepsilon^*(\nu) = & \frac{\Delta\varepsilon_1\nu_1(\nu_2^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_2) + \Delta\varepsilon_2\nu_2(\nu_1^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_1) -}{(v_1^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_1)(v_2^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_2) - (\alpha + i\nu\delta)^2} \cdot \\ & - 2\sqrt{\Delta\varepsilon_1\nu_1\Delta\varepsilon_2\nu_2}(\alpha + i\nu\delta). \end{aligned} \quad (3)$$

Другой подход базируется на использовании факторизованных моделей дисперсии, учитывающих расщепление фононных частот на поперечную и продольную составляющие. В модели Куросавы [20] без учета затухания продольных оптических (ЛО) и поперечных оптических (ТО) мод выражение для диэлектрической проницаемости имеет вид

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon_\infty \prod_{j=1}^N \frac{\nu_{j\text{ЛО}}^2 - \nu^2}{\nu_{j\text{ТО}}^2 - \nu^2}. \quad (4)$$

Применение этой модели позволяет определить частоты продольных  $\nu_{j\text{ЛО}}$  и поперечных  $\nu_{j\text{ТО}}$  оптических фононов без их взаимного соответствия, поскольку перестановки сомножителей в произведении

$$\varepsilon(\nu) = \frac{\nu_{2\text{ЛО}}^2 - \nu^2}{\nu_{1\text{ТО}}^2 - \nu^2} \times \frac{\nu_{1\text{ЛО}}^2 - \nu^2}{\nu_{2\text{ТО}}^2 - \nu^2} \times \dots$$

общий вид расчетного спектра диэлектрического отклика не изменяют.

При значительном расщеплении частот продольных и поперечных оптических фононов нет основания считать, что скорости распада фононов будут одинаковыми для продольной и поперечной фононных ветвей. Поэтому вполне разумно полагать, что и константы затуханий для ЛО- и ТО-фононов также будут различны. Это учтено в четырехпараметрической факторизованной модели дисперсии с двумя дополнительными по отношению к выражению (1) параметрами (частотой  $\nu_{j\text{ЛО}}$  и затуханием  $\gamma_{j\text{ЛО}}$  продольных фононов [21,22]):

$$\varepsilon^*(\nu) = \varepsilon_\infty \prod_{j=1}^N \frac{\nu_{j\text{ЛО}}^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_{j\text{ЛО}}}{\nu_{j\text{ТО}}^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_{j\text{ТО}}}. \quad (5)$$

Между комплексными диэлектрической проницаемостью и динамической проводимостью существует однозначная связь, которая следует из материальных уравнений Максвелла. Действительная часть проводимости

характеризует диэлектрические потери, определяемые токами смещения при переполаризации диэлектрика во внешнем переменном поле частоты  $\nu$ , и связана с мнимой частью диэлектрической проницаемости соотношением

$$\sigma'(\nu) = 2\pi\nu\varepsilon''(\nu), \quad (6)$$

а площадь под спектром проводимости (спектральный вес) пропорциональна квадрату заряда Борна  $q$  соответствующего электродипольного возбуждения

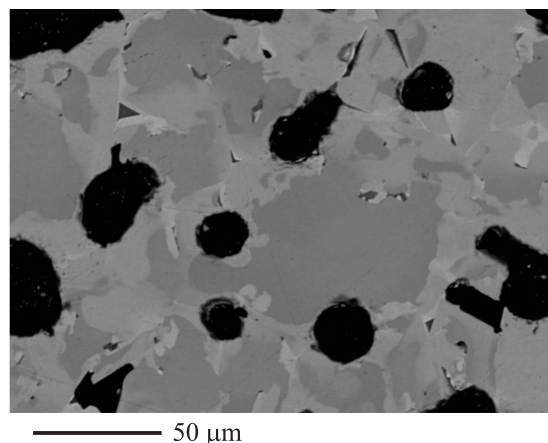
$$\int_0^\infty \sigma'(\nu)d\nu = \frac{\pi}{2} \sum_j \frac{(q_j)^2}{M_j}, \quad (7)$$

где  $M_j$  — приведенная масса. Таким образом, площадь под контуром  $j$ -го колебания в спектре проводимости пропорциональна квадрату величины его борновского заряда.

### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

В результате исследования морфологии и микроструктуры синтезированного образца керамики СРТ было установлено, что образец не гомогенен по составу и представляет собой смесь двух фаз твердых растворов различной структуры. Эта негомогенность связана с сосуществованием в нем твердых растворов  $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$  с различными величинами  $x$ : 0.62 и 0.56. На микрофотографии поверхности образца этим фазам соответствуют области с разной окраской (рис. 1).

Определено, что светло-серые участки соответствуют тетрагональной фазе  $P4mm$  состава  $\text{Ca}_{0.38}\text{Pb}_{0.62}\text{TiO}_3$ , темно-серые — орторомбической фазе  $Pbnm$  состава  $\text{Ca}_{0.44}\text{Pb}_{0.56}\text{TiO}_3$ , а черные участки — дефекты на



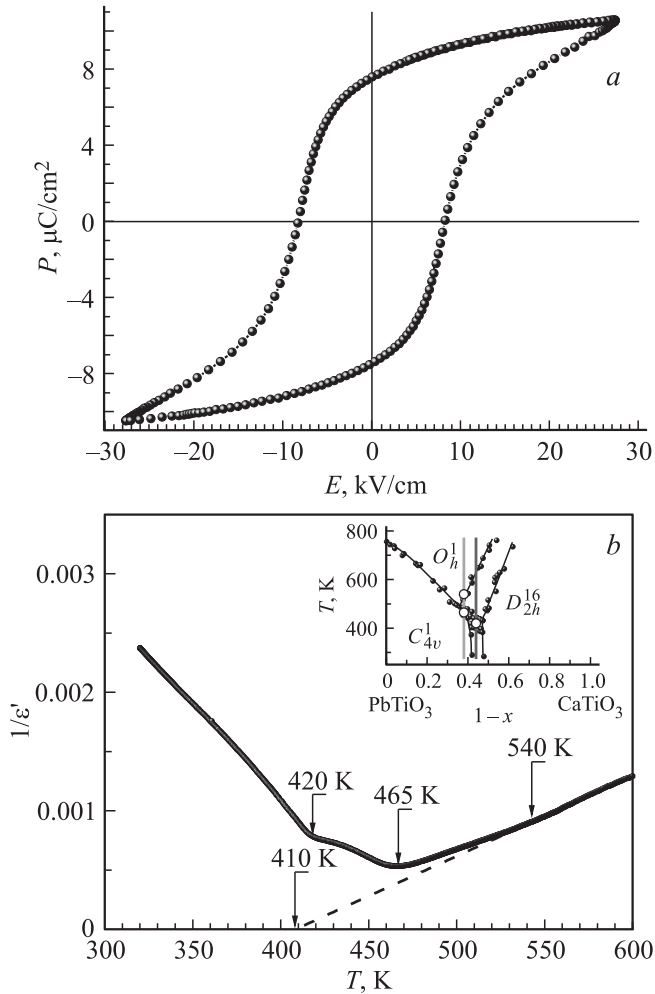
**Рис. 1.** Изображение керамики  $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ , полученное методом сканирующей электронной микроскопии в Z-контрасте. Светло-серые участки — тетрагональная фаза  $P4mm$  состава  $\text{Ca}_{0.38}\text{Pb}_{0.62}\text{TiO}_3$ , темно-серые участки — орторомбическая фаза  $Pbnm$  состава  $\text{Ca}_{0.44}\text{Pb}_{0.56}\text{TiO}_3$ , черные участки — дефекты (поры).

**Таблица 1.** Уточненные параметры элементарных ячеек керамики СРТ (площадь дефектов 13.1%)

Состав	Пространственная группа	Параметры ячейки, Å			V, Å <sup>3</sup>
		a	b	c	
Ca <sub>0.38</sub> Pb <sub>0.62</sub> TiO <sub>3</sub>	<i>P4mm</i>	3.8869(2)	3.8869(2)	3.9623(2)	59.86
Ca <sub>0.44</sub> Pb <sub>0.56</sub> TiO <sub>3</sub>	<i>Pbmm</i>	5.5807(4)	5.5018(4)	7.8004(8)	239.5

поверхности керамики. Съемка при наклоне столика микроскопа на 40° дала возможность интерпретировать эти дефекты как неперколированные пустоты в массе образца, вскрытые при его полировке. Элементный состав фаз и уточненные параметры элементарных ячеек приведены в табл. 1.

Предполагаемое в [23] наличие сегнетоэлектрического состояния в тетрагональной фазе керамики Ca<sub>0.38</sub>Pb<sub>0.62</sub>TiO<sub>3</sub> при температурах ниже ~ 400 К было



**Рис. 2.** Петля гистерезиса сегнетоэлектрической фазы Ca<sub>0.38</sub>Pb<sub>0.62</sub>TiO<sub>3</sub> гетерофазной керамики (Ca,Pb)TiO<sub>3</sub>, измеренная методом Тауэра–Сойера на частоте 50 Hz (a), и температурная эволюция обратной диэлектрической проницаемости 1/ε'(T) на частоте 120 Hz (b). На вставке — фазовая диаграмма твердых растворов СРТ [23].

экспериментально установлено путем измерения петель гистерезиса при комнатной температуре и по температурной зависимости обратной диэлектрической проницаемости 1/ε'(T). На рис. 2 приведены результаты этих низкочастотных измерений, из которых следует, что данная керамика является сегнетоэлектриком с поляризацией ~ 7–7.5 μC/cm<sup>2</sup> и коэрцитивным полем порядка 8 kV/cm. Исходя из температурной эволюции обратной диэлектрической проницаемости 1/ε'(T) температура Кюри оценена в ~ 410 К. Согласно фазовой диаграмме [23], приведенной на вставке к рис. 2, керамика состава Ca<sub>0.38</sub>Pb<sub>0.62</sub>TiO<sub>3</sub> претерпевает два структурных фазовых перехода, отмеченных светлыми кружками на вертикальной серой линии. Этим фазовым переходам соответствуют аномалии функции 1/ε'(T) при температурах 465 и 540 К, а провал при 420 К совпадает с температурой структурного перехода из тетрагональной фазы в орторомбическую в зернах состава Ca<sub>0.44</sub>Pb<sub>0.56</sub>TiO<sub>3</sub>. Для этого состава, отмеченного на фазовой диаграмме вертикальной темной линией, сегнетоэлектрическое состояние не реализуется.

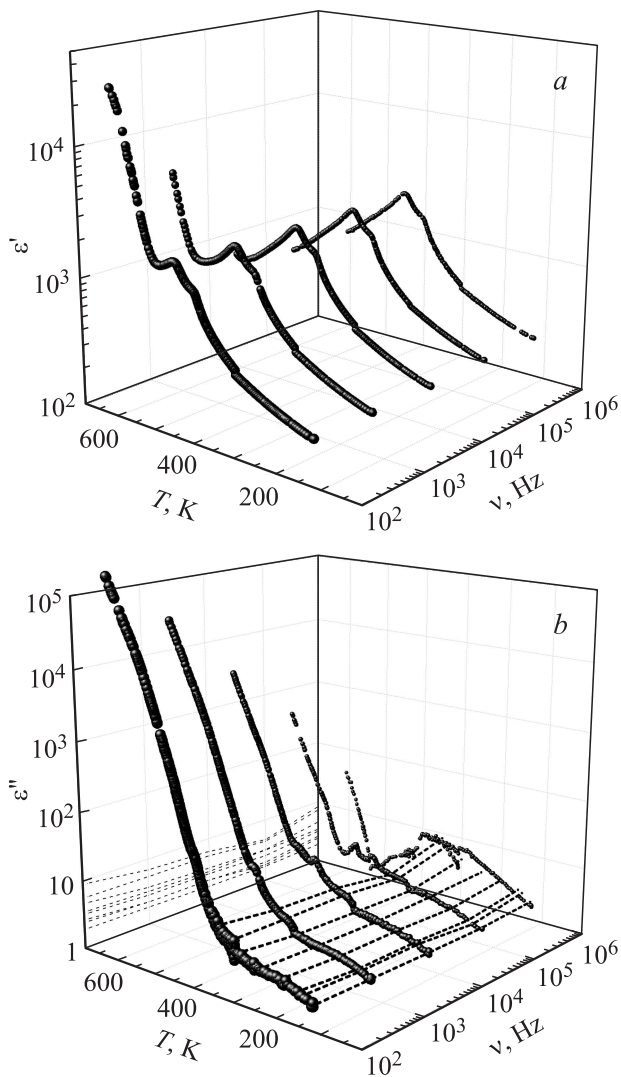
На рис. 3 представлено низкочастотное поведение ε' и ε'' в координатах (ν, T). Температурная стабильность локальных максимумов диэлектрической проницаемости в области частот 10<sup>2</sup>–10<sup>6</sup> Hz (рис. 3, a) является свидетельством неизменности соотношения фаз в соответствующем температурном диапазоне. Из этого следует, что данная керамика релаксорными свойствами не обладает [24]. Этот вывод можно отнести и к каждой фазе в отдельности. Диэлектрические потери ε'' практически не имеют дисперсии в указанном диапазоне частот при температурах ниже 400 К. На рис. 3, b они показаны для наглядности штриховыми линиями.

На рис. 4 приведен экспериментальный спектр отражения исследуемого образца керамики СРТ при средних концентрациях Ca и Pb, измеренный в THz–IR-диапазоне. Вид этого спектра существенно отличается от аналогичных спектров данной системы твердых растворов при концентрациях Ca и Pb вблизи краев фазовой диаграммы [6,25]. Необычность поведения заключается в отсутствии дисперсии во всем THz-диапазоне. Кроме того, в отличие от спектров большинства диэлектриков величина коэффициента отражения в THz-области превосходит максимальные значения, достигаемые в частотной области фоновых полос. Данный экспериментальный спектр отражения демонстрирует особенности, характерные для сильно разупорядоченных

**Таблица 2.** Параметры дисперсионного моделирования спектра отражения керамики СРТ ( $\epsilon_\infty = 4.55$ )

Осциллятор	Аддитивная модель				Факторизованная модель				
	$\nu_{\text{TO}}, \text{cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_j$	$\gamma_{\text{TO}}, \text{cm}^{-1}$	$\delta, \text{cm}^{-2}$	$\nu_{\text{TO}}, \text{cm}^{-1}$	$\gamma_{\text{TO}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{LO}}, \text{cm}^{-1}$	$\gamma_{\text{LO}}, \text{cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_j$
L1	41.5	136	50						
L2	61	30	35	109	72.1	122.7	548	134	175
L3	555	0.87	45		92	46	89	19	19.9
L4	124	11.5	56	-8.6	200	78	162	74	15.1
L5	212	12.2	88		293	86	280	103	2.07
L6	271	5.2	118	23	503	46	461	23	0.8
L7	526	0.42	64		569	90	751.7	110	0.35
L8	365	0.14	61		403.6	50	403.0	55	0.02
$\Sigma\Delta\epsilon_j$		196.33							213.24

Примечание.  $\delta$  — мнимая часть константы связи.



**Рис. 3.** Температурные зависимости действительной  $\epsilon'(T)$  (a) и мнимой  $\epsilon''(T)$  (b) частей комплексной диэлектрической проницаемости керамики  $(\text{Ca,Pb})\text{TiO}_3$ , измеренные на частотах 0.12, 1, 10, 100 и 1000 kHz. Штриховые линии и их проекция на плоскость частота– $\epsilon''$  показывают область постоянных потерь.

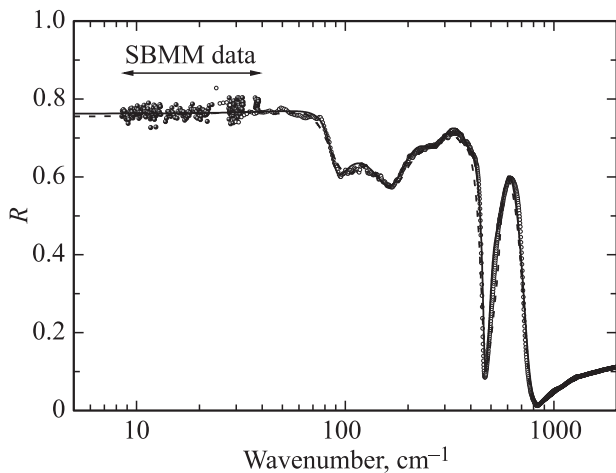
систем. В качестве аналогий можно привести примеры релаксора  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  [26,27] и лантан-боргерманатных и силикатных стекол, эквивалентных по составу сегнетоэлектрическим кристаллам [28]. Можно предположить, что такое поведение спектра отражения обусловлено наличием в спектре мощной полосы поглощения, охватывающей широкий частотный диапазон. Ввиду того что параметры низкочастотных мягких мод являются критическими величинами, непосредственно связанными со структурными неустойчивостями решетки, их адекватное определение является ключевой задачей, поскольку эти параметры непосредственно влияют на достоверность последующих выводов относительно трансформации функции отклика при структурных фазовых переходах. В кубическом перовските теоретико-групповой анализ предсказывает три  $F_{1u}$ -моды, активные в IR-спектрах. Понижение симметрии при структурных фазовых переходах приводит к расщеплению  $F_{1u}$ -мод и обогащению спектра новыми линиями по сравнению со спектром идеального перовскита.

С использованием аддитивной и факторизованной моделей дисперсии были определены параметры функции диэлектрического отклика керамики СРТ, ответственные за формирование данного спектра отражения. Полученные данные представлены в табл. 2.

Расчет спектра отражения по аддитивной трехпараметрической модели (1) во всем рабочем диапазоне частот потребовал введения дополнительного низкочастотного добротного осциллятора L2, сильно связанного (3) с высокочастотной ТО-модой L3 с частотой  $555 \text{ cm}^{-1}$ . Это позволило смоделировать резонанс на краю релаксационной полосы и обеспечить минимальные отклонения экспериментального и модельного спектров, показанных на рис. 4.

Четырехпараметрическая модель (5) в силу мультипликативного характера и введения дополнительного параметра (затухания продольной моды) дала возможность смоделировать спектр отражения без привлечения дополнительного параметра ангармонизма — комплексного коэффициента связи между фононами. В то же время для применения этой модели требуется указание





**Рис. 4.** Спектры отражения керамики СРТ в THz–IR-диапазоне. Темные точки — субмиллиметровые (SBMM) измерения, светлые — инфракрасные измерения, сплошная линия — расчет по четырехпараметрической модели (5), штриховая — расчет по трехпараметрической модели с учетом взаимодействия осцилляторов (3).

однозначной ассоциации между индивидуальными LO- и TO-фононами.

Анализ собственных векторов, выполненный в [29], показывает, что однозначного соответствия между продольными и поперечными модами в структуре перовскита не существует. Величины корреляций между продольными и поперечными модами в кубических перовскитах были определены через расчет элементов матрицы  $c_{ij} = \langle \xi_i^{\text{TO}} | M | \xi_j^{\text{LO}} \rangle$ , где  $\xi_i$  — собственный вектор IR-активной моды,  $M = M_m \delta_{mn}$  — матрица масс. Следующий принципиальный вывод работы [29] заключается в том, что аномально большие эффективные заряды мягких мод  $Z_j^* = \sum_m \sqrt{M_m} Z_m^* \xi_m^{\text{TO}}$  приводят к гигантскому LO–TO-расщеплению в приближении невзаимодействующих собственных векторов. Для перовскитов большая величина эффективного заряда присуща нескольким модам. Вследствие этого они сильно перемешаны из-за влияния кулоновского взаимодействия. Таким образом, любая модель, устанавливающая взаимно однозначное соответствие между LO- и TO-фононами, будет далека от истинного положения дел.

Выводы, сделанные в работе [29], напрямую затрагивают методику определения параметров дисперсионных моделей и расчета по ним спектров диэлектрического отклика. Для установления связи между LO- и TO-фононами необходимо учитывать частотную зависимость функции затухания. Поскольку затухание должно быть положительной величиной, в приближении несмешанных LO- и TO-мод  $\gamma_{\text{LO}} > \gamma_{\text{TO}}$ . Таким образом, полярная связь с максимальной корреляцией между переторможенной мягкой TO-модой  $\nu_{\text{TO}} \approx 72 \text{ cm}^{-1}$  с константой затухания  $\gamma_{\text{TO}} \approx 122 \text{ cm}^{-1}$  и продольным высокочастотным фононом на частоте  $\nu_{\text{LO}} = 89 \text{ cm}^{-1}$  с

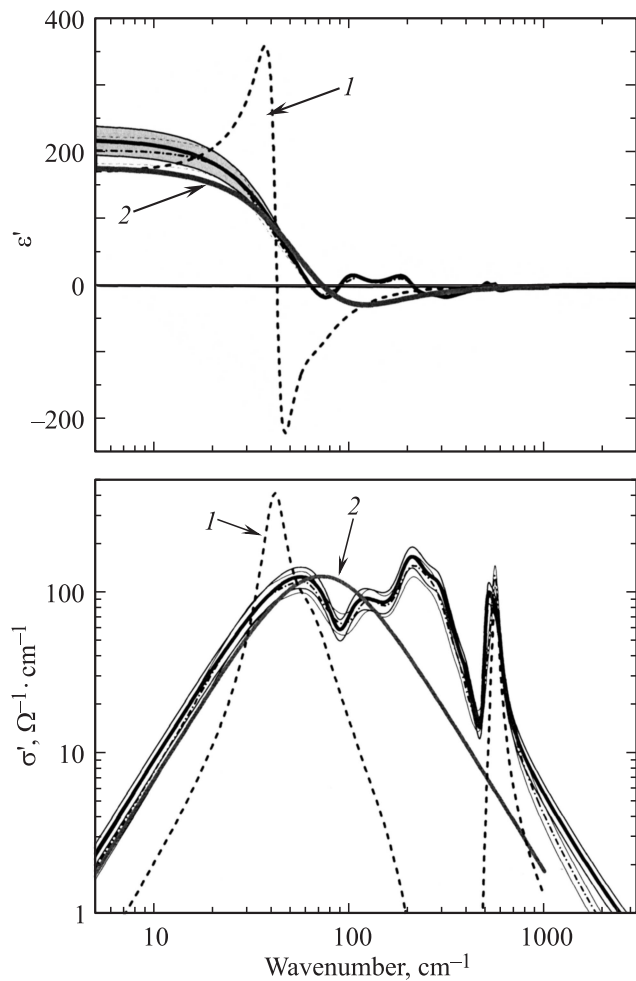
$\gamma_{\text{LO}} = 19 \text{ cm}^{-1}$ , строго говоря, не удовлетворяет этому условию.

Дискуссия об ассоциации продольных и поперечных IR-активных мод ведется достаточно давно. Следует отметить работы [30,31] о „вставных“ модах, а также работу [32] об „инвертированных“ фононах. Эта проблема всплывает и неявно, как например в работе по керамике титаната стронция [33].

Смысл дискуссии сводится к обсуждению возможности возбуждения вставных мод с  $\nu_{\text{TO}} > \nu_{\text{LO}}$ . По сути же вопрос заключается в том, почему использование факторизованной модели дает такое решение. При внимательном анализе табл. 2 легко видеть, что частотная последовательность TO- и LO-мод для колебательного спектра в целом полностью соответствует каноническим представлениям. Для всех без исключения случаев эта последовательность не противоречит результатам изучения неупругого рассеяния нейтронов, а когда допустимо по правилам отбора, и данным по КРС. При моделировании IR-спектров учитывается кулоновское взаимодействие, определяющее TO–LO-расщепление, что является принципиальным отличием методов IR-спектроскопии от нейтронных и КРС. Поэтому, на наш взгляд, реализуются случаи, когда при дисперсионном анализе IR-спектров материалов с большой силой осцилляторов  $f = \Delta \epsilon \nu^2$  применение модели (5) дает решение со „вставными“ модами. Для них условие положительности диэлектрических потерь  $\epsilon''(\nu) > 0$  определило ассоциацию LO-моды с TO-модой на большей частоте. Колебания слабой моды следует рассматривать с учетом внешнего сильного поля моды с большим диэлектрическим вкладом при условии линейной зависимости собственных векторов этих колебаний.

Принципиальным аспектом проблемы определения функции отклика является то, насколько адекватно аддитивная и факторизованная модели описывают отклик сильно ангармоничной многомодовой системы. Существенные различия собственных частот  $\nu_{\text{TO}}$  поперечных фононов, полученных подгонкой факторизованной модели и моделью классического осциллятора, обусловлены значительной разницей затуханий продольных  $\gamma_{\text{LO}}$  и поперечных  $\gamma_{\text{TO}}$  мод. Результат моделирования показан на рис. 5.

Линия 1 в спектрах  $\epsilon'(\nu)$  и  $\sigma'(\nu)$ , рассчитанная с использованием выражений (1) и (3), предполагает отклик резонансного типа для низкочастотной полосы, тогда как данная полоса имеет релаксационный вид (линия 2). Применение модели классического гармонического осциллятора для описания систем с доминирующим вкладом низкочастотной релаксации приводит к неприемлемым ошибкам. Факторизованная модель в большей степени соответствует физическому смыслу задачи. Более того, заложенная в этой модели возможность управлять однозначной ассоциацией продольных и поперечных мод позволяет получить решение, удовлетворяющее исходным положениям теории колебаний решетки. К ним относятся величины эффективных зарядов



**Рис. 5.** Спектры диэлектрической проницаемости и динамической проводимости, рассчитанные по параметрам дисперсионного моделирования: сплошная линия — четырехпараметрическая модель, штрихпунктир — трехпараметрическая модель. Область погрешности спектров  $\epsilon'(\nu)$  — 10%,  $\sigma'(\nu)$  — 15%. 1 — контуры взаимодействующих резонансов, 2 — контур релаксационной полосы.

IR-активных мод, взаимодействия собственных векторов и соотношения частот и затуханий ассоциированных LO- и TO-фононов.

На рис. 6 показаны широкодиапазонные панорамные спектры диэлектрического отклика, сшитые из результатов импедансометрических и оптических измерений.

Суммирование диэлектрических вкладов IR-активных процессов дает величины  $\Sigma\Delta\epsilon_j + \epsilon_\infty \approx 201$  для аддитивной и

$$\epsilon_{\text{THz}} = \epsilon_\infty \prod_{j=1}^N \frac{\nu_{j\text{LO}}^2}{\nu_{j\text{TO}}^2} \approx 218$$

для факторизованных моделей. Этой величины диэлектрическая проницаемость достигает в миллиметровом диапазоне длин волн. Зная величину низкочастотной проницаемости из импедансометрических измерений, можно оценить вклад релаксационных процессов

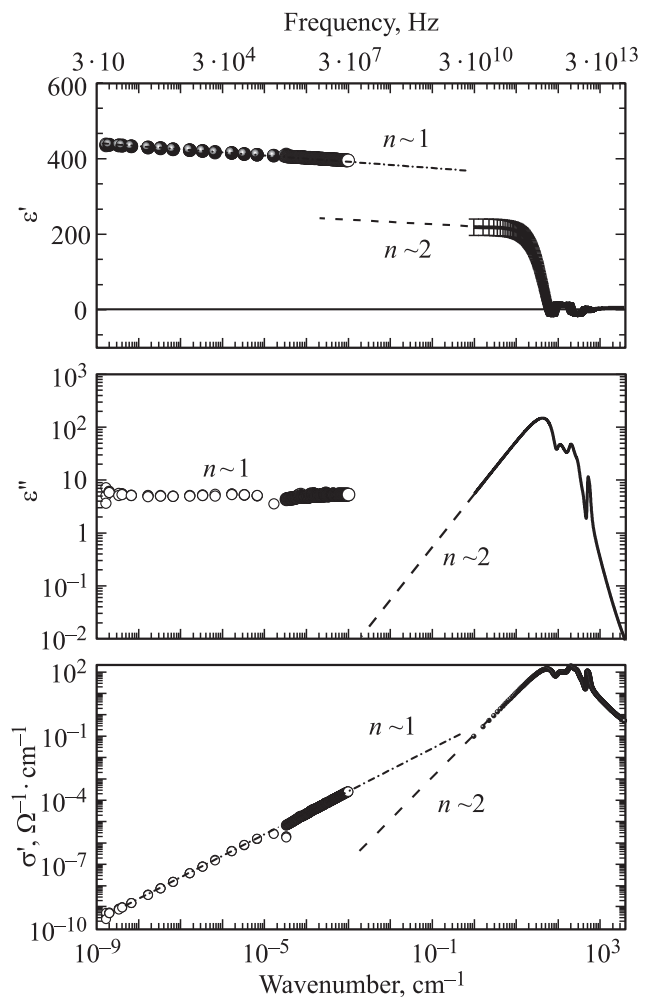
$\Delta\epsilon_{\text{rel}} \approx 220$ , что сопоставимо с суммарным диэлектрическим вкладом IR-активных механизмов. Монотонное увеличение  $\epsilon'$  с понижением частоты в полном соответствии с соотношениями Крамерса–Кронига коррелирует с зарегистрированным постоянным уровнем диэлектрических потерь  $\epsilon''(\nu)$ .

Теория, развитая в [34] для фононов, предсказывает зависимость диэлектрических потерь от частоты для фононного вклада вида  $\epsilon''(\nu) \approx \nu$ . На рис. 6 экстраполяция вклада фононных потерь на низкие частоты показана штриховой линией.

Феноменологические теории связывают постоянные потери (nearly constant loss, NCL) с нестабильностью решетки, обуславливающей прыжковую проводимость. Зависимость комплексной динамической проводимости от частоты дается выражением [35]

$$\sigma^*(\nu) = \sigma_0 [1 + (i\nu/\nu_{\text{rel}})^n], \quad (8)$$

где  $\nu_{\text{rel}}$  — частота релаксации,  $0 < n \leq 1$  — подгоночная константа.



**Рис. 6.** Широкополосные спектры диэлектрической проницаемости и динамической проводимости, построенные на основе результатов импедансометрической, субмиллиметровой и инфракрасной спектроскопии.

Для низких температур, много меньших энергии активации прыжковой проводимости, независимость диэлектрических потерь от частоты  $\varepsilon''(\nu) \approx A(T)$  задает прямую пропорциональную зависимость действительной части динамической проводимости от частоты  $\sigma'(\nu) = 2\pi\nu\varepsilon''(\nu) \approx A(T)\nu$ . Выражение для динамической проводимости расширяется до

$$\sigma^*(\nu) = \sigma_0[1 + (i\nu/\nu_{\text{rel}})^n] + A\nu. \quad (9)$$

Спектр проводимости, показанный на рис. 6, позволяет положить, что в статическом пределе величина  $\sigma_0$  и соответственно первое слагаемое пренебрежимо малы, и частотная зависимость проводимости определяется вторым членом. Физический смысл NCL определен как релаксационное движение ионов ниже энергии активации прыжковой проводимости [36–39].

Разупорядочение, обусловленное в том числе и гетерофазностью образца, приводит к случайному распределению величины барьеров между локальными минимумами потенциала. Это приводит к уширению полосы релаксационного отклика, который модельно представлен [40] в виде распределения частот дебаевских релаксаций  $T(\Omega)$  вида

$$\varepsilon^*(\nu) = \varepsilon_\infty + \varepsilon_{\text{phonons}}^* + \int_0^\infty \frac{T(\Omega)}{\Omega + i\nu} d\Omega. \quad (10)$$

Обе концепции базируются на одинаковом механизме, предполагающем перескоки ионов между минимумами, разделенными неравновысокими барьерами.

Морфологической особенностью исследуемой керамики является ее гетерофазность. Эффективная диэлектрическая проницаемость гетерофазных систем рассматривается на основе теории эффективной среды Лихтенекера–Бруггемана [41,42]. Применение данного подхода предполагает экспериментальное определение эффективной диэлектрической проницаемости образца, что сделано в настоящей работе. В том случае, если известны диэлектрические параметры и относительный объем  $V_i$  ( $\sum_i V_i = 1$ ) каждой фазы, можно было бы рассчитать коэффициент  $\eta$ , определяющий влияние деполяризации и морфологии образца на эффективную диэлектрическую проницаемость среды

$$\varepsilon_m = \left( \sum_{i=1}^N V_i \varepsilon_i^\eta \right)^{1/\eta}. \quad (11)$$

Для решения этой задачи требуется синтезировать монофазные образцы твердых растворов керамики СРТ соответствующих составов, что требует проведения дополнительных исследований.

#### 4. Заключение

В завершение анализа диэлектрического отклика гетерофазной керамики (Ca,Pb)TiO<sub>3</sub> можно сделать следующие выводы. Показано, что в многомоновых системах с

высокой степенью разупорядочения и сильной поляризацией факторизованная четырехпараметрическая модель дисперсии дает решение, коррелирующее с результатами теоретико-группового анализа с учетом полярной связи волновых векторов продольных и поперечных оптических колебаний. Полученное решение позволило рассчитать спектры эффективной комплексной диэлектрической проницаемости и динамической проводимости в широком частотном диапазоне от 120 Hz до 100 THz. Выполненная оценка вклада низкочастотных релаксационных процессов в диэлектрическую проницаемость  $\Delta\varepsilon_{\text{rel}} \approx 220$  показала, что он сопоставим с вкладом IR-активных мод  $\Sigma\Delta\varepsilon_j \approx 210$ . Определено, что доминирующий вклад в IR-области имеет мягкая мода, что типично для сегнетоэлектриков структурного семейства перовскита. Динамика ионов в многоминимумном потенциале и процессы переполаризации кристаллитов сегнетоэлектрической фазы являются, на наш взгляд, наиболее подходящими концепциями, объясняющими особенности дисперсии диэлектрической проницаемости керамики СРТ с учетом ее морфологии.

#### Список литературы

- [1] V.V. Lemanov, A.V. Sotnikov, E.P. Smirnova, M. Wehnacht, R. Kunze. *Solid State Commun.* **110**, 611 (1999).
- [2] V. Železný, E. Cockayne, J. Petzelt, M.F. Limonov, D. Usvyat, V.V. Lemanov, A.A. Volkov. *Phys. Rev. B* **66**, 224303 (2002).
- [3] E. Sawaguchi, M.L. Charters. *J. Am. Ceram. Soc.* **42**, 157 (1959).
- [4] B. Jiménez, R. Jiménez. *Phys. Rev. B* **66**, 014104 (2002).
- [5] G. Burns, B.A. Scott. *Phys. Rev. B* **7**, 3088 (1973).
- [6] А.А. Волков, Г.А. Командин, Б.П. Горшунов, В.В. Леманов, В.И. Торгашев. *ФТТ* **46**, 899 (2004).
- [7] R. Ranjan, N. Singh, D. Pandey, V. Siruguri, P.S.R. Krishna, S.K. Paranjpe, A. Banerjee. *Appl. Phys. Lett.* **70**, 3221 (1997).
- [8] J. Petzelt, G.V. Kozlov, A.A. Volkov. *Ferroelectrics* **73**, 101 (1987).
- [9] U. Böttger, G. Arlt. *Ferroelectrics* **127**, 95 (1992).
- [10] V.M. Ferreira, J.L. Baptista, J. Petzelt, G.A. Komandin, V.V. Voitsekhovskii. *J. Mater. Res.* **10**, 2301 (1995).
- [11] D. Nuzhnyy, E. Buixaderas, I. Rychetsky, C. Kadlec, J. Petzelt, H. Ursic, B. Malic. *J. Phys. D* **47**, 495301 (2014).
- [12] X. Wang, Y. Zhang, X. Song, Z. Yuan, T. Ma, Q. Zhang, Ch. Deng, T. Liang. *J. Eur. Ceram. Soc.* **323**, 559 (2012).
- [13] Г.А. Командин, В.И. Торгашев, А.А. Волков, О.Е. Породинков, А.А. Пронин, Л.Д. Исхакова, А.А. Буш. *ФТТ* **54**, 1120 (2012).
- [14] В.И. Торгашев, Ю.И. Юзюк, В.Б. Широков, В.В. Леманов. *ФТТ* **48**, 864 (2006).
- [15] А.Н. Чабанюк, В.И. Торгашев, Ю.И. Юзюк, В.В. Леманов, P. Simon. *ФТТ* **51**, 155 (2009).
- [16] S.-Y. Kuo, C.-T. Li, W.-F. Hsieh. *Phys. Rev. B* **69**, 184104 (2004).
- [17] V.V. Lemanov, A.V. Sotnikov, E.P. Smirnova, M. Wehnacht. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 886 (2002).
- [18] G.V. Kozlov, A.M. Prokhorov, A.A. Volkov. In: *Problems in solid state physics* / Eds A.M. Prokhorov, A.S. Prokhorov. Mir, M. (1984). P. 19.
- [19] A.S. Barker, jr., J.J. Hopfield. *Phys. Rev.* **135**, A1732 (1964).



- [20] T. Kurosawa. *J. Phys. Soc. Jpn.* **16**, 1298 (1961).
- [21] A.S. Chaves, S.P.S. Porto. *Solid State Commun.* **13**, 865 (1973).
- [22] F. Gervais. In: *Infrared and millimeter waves* / Ed. K.J. Button. Academic Press, N.Y. (1983). V. 8. P. 279.
- [23] В.В. Еремкин, В.Г. Смотряков, Л.Е. Балюнис, С.И. Швецова, А.Т. Козаков. *Кристаллография* **39**, 155 (1994).
- [24] L.E. Cross. *Ferroelectrics* **76**, 241 (1987).
- [25] N.E. Tornberg, C.H. Perry. *J. Chem. Phys.* **53**, 2946 (1970).
- [26] S. Kamba, J. Petzelt. In: *Piezoelectric single crystal and their application* / Eds S. Trolier-McKinstry, L.E. Cross, Y. Yamashita. Penn. State University, Penn. State (2004). P. 257.
- [27] J. Hlinka, J. Petzelt, S. Kamba, D. Noujni, T. Ostapchuk. *Phase Trans.* **79**, 41 (2006).
- [28] Г.А. Командин, В.Н. Сигаев, В.И. Торгашев, С.В. Лотарев, О.Е. Породинков, И.Е. Спектор. *ФТТ* **54**, 2058 (2012).
- [29] W. Zhong, R.D. King-Smith, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3618 (1994).
- [30] J.-F. Baumard, F. Gervais. *Phys. Rev. B* **15**, 2316 (1977).
- [31] А.А. Кухарский. *Опт. и спектр.* **43**, 499 (1976).
- [32] Е.А. Виноградов, Б.Н. Маврин, Н.Н. Новикова, В.А. Яковлев. *УФН* **179**, 313 (2009).
- [33] J. Petzelt, T. Ostapchuk, I. Gregora, I. Rychetsky, S. Hoffmann-Eifert, A.V. Pronin, Y. Yuzyuk, V.P. Gorshunov, S. Kamba, V. Bovtun, J. Pokorny, M. Savinov, V. Porokhonsky, D. Rafaja, P. Vanek, A. Almeida, M.R. Chaves, A.A. Volkov, M. Dressel. *R. Waser. Phys. Rev. B* **64**, 184111 (2001).
- [34] V.L. Gurevich, A.K. Tagantsev. *Adv. Phys.* **40**, 719 (1991).
- [35] A.K. Jonscher. *Dielectric relaxation in solids*. Chelsea Dielectric Press, London (1983). 396 p.
- [36] K.L. Ngai. *J. Chem. Phys.* **110**, 10576 (1999).
- [37] K.L. Ngai, C. León. *Phys. Rev. B* **66**, 064308 (2002).
- [38] C. León, A. Rivera, A. Várez, J. Sanz, J. Santamaria, K.L. Ngai. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1279 (2001).
- [39] K.L. Ngai, A.K. Jonscher, C.T. White. *Nature* **227**, 185 (1979).
- [40] S. Kamba, V. Porokhonsky, A. Pashkin, V. Bovtun, J. Petzelt. *Phys. Rev. B* **66**, 054106 (2002).
- [41] K. Lichteneker. *Phys. Z.* **27**, 115 (1926).
- [42] D.A.G. Bruggeman. *Ann. der Phys.* **416**, 636 (1935).