

06

## Температурная эволюция функции диэлектрического отклика релаксорной керамики $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05})_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ в широком частотном диапазоне

© Г.А. Командин<sup>1</sup>, О.Е. Породинков<sup>1,¶</sup>, А.А. Буш<sup>2</sup>, А.Ф. Королева<sup>2</sup>, И.Е. Спектор<sup>1</sup>, С.В. Чучупал<sup>1</sup>, Д.С. Серегин<sup>2</sup>, Л.Д. Исхакова<sup>3</sup>

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

<sup>2</sup> Московский технологический университет (МИРЭА), Москва, Россия

<sup>3</sup> Научный центр волоконной оптики РАН, Москва, Россия

¶ E-mail: oleg.porodinkov@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 15 мая 2017 г.)

Исследованы электродинамические характеристики твердого раствора  $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05})_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ , представителя структурного семейства перовскитов  $A(B'B'')\text{O}_3$ , методом широкополосной диэлектрической спектроскопии в диапазоне волновых чисел  $(4 \cdot 10^{-9} - 4 \cdot 10^3) \text{cm}^{-1}$  в интервале температур 100–600 К. В рамках четырехпараметрической факторизованной модели дисперсии определено влияние низкочастотных релаксаций на колебательный спектр. Обнаружены аномалии в поведении функции диэлектрического отклика в области размытого по температуре максимума диэлектрической проницаемости.

Грант РФФИ 16-02-00223, проект № 3.1099.2017/ПЧ по госзаданию Министерства образования и науки РФ.

DOI: 10.21883/FIT.2017.12.45229.151

### 1. Введение

Релаксорные материалы обладают рядом уникальных электродинамических параметров, в частности высокими значениями диэлектрической проницаемости, вследствие чего они находят широкое практическое применение [1–3]. Наблюдаемый в них размытый по температуре максимум диэлектрической проницаемости вызван диэлектрической релаксацией полярных нанобластей. В этой области температур происходит постепенный переход из эргодического в неэргодическое релаксорное состояние, вызванный усилением взаимодействий между полярными нанобластями. Это непосредственно определяет температурную эволюцию их электродинамических характеристик. Релаксорные свойства присущи многим твердым растворам, причем распределение замещающих ионов оказывает первостепенное влияние на степень разупорядоченности. В случае синтеза твердых растворов на основе структурного семейства перовскита  $\text{ABO}_3$  открываются широкие возможности изо- и гетеровалентных замещений ионов в  $A$  и  $B$  позициях и активного влияния на диэлектрические свойства этих материалов. На протяжении последних десятилетий объектом пристального изучения является роль катионов  $B'$  и  $B''$  в формировании электродинамических характеристик сложных перовскитов  $A(B'B'')\text{O}_3$  в силу большой практической значимости таких соединений [4,5]. Различия в величинах ионных радиусов и валентностей катионов  $B'$  и  $B''$  влияют на степень разупорядочения. При

большей разнице этих величин степень упорядочения выше, что проявляется в экспериментах по рентгеновской дифракции в виде сверхструктурных рефлексов. В настоящее время установлено, что на формирование релаксорного состояния и температурное уширение релаксорного максимума диэлектрической проницаемости непосредственное влияние оказывает увеличение степени разупорядочения.

Комплексный перовскит  $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ , относится к магнитоэлектрическим материалам, в которых сосуществуют магнитное и электрическое упорядочения. В последние годы такие материалы достаточно интенсивно исследуются, что обусловлено большим потенциалом их использования в устройствах памяти, спинтроники, микроэлектроники, датчиков магнитного поля и электрически перестраиваемых СВЧ-устройств [6].

В ферровольфрамате свинца  $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$  (PFWO) антиферромагнитное (АФМ) состояние ( $T_N \sim 340 \text{K}$ ) сосуществует с низкотемпературным релаксорным состоянием ( $T_m \sim 160 - 200 \text{K}$ ) [7–11]. Соединение имеет простую кубическую структуру перовскита с параметром ячейки,  $a = 3.97 \text{Å}$ , в которой катионы  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{W}^{6+}$  распределены статистически по октаэдрическим  $B$ -позициям. Изменения температуры в области  $T_R$  не сопровождается структурными изменениями, PFWO остается псевдокубическим вплоть до 10 К. Твердый раствор PFWO является первым каноническим сегнетоэлектриком-релаксором в семействе соединений  $\text{PbB}_{2/3}^3\text{B}_{1/3}^6\text{O}_3$  со структурой перовскита [7–11].

Из-за высоких температур фазовых переходов в соединении PFWO оно часто рассматривается в качестве компонента новых магнитоэлектрических композиций [12].

Однако, несмотря на то, что это соединение впервые было синтезировано более 50 лет назад [7], к настоящему времени его свойства изучены фрагментарно, в частности, практически отсутствуют важные для более глубокой интерпретации физических состояний PFWO сведения о его диэлектрических характеристиках в СВЧ, THz и IR-диапазонах.

Эффективным методом исследования эволюции поляризуемых свойств активных диэлектриков, которые зависят от концентраций катионов  $B'$  и  $B''$  и температуры, является метод широкополосной диэлектрической спектроскопии. Именно с его помощью можно определить с высокой точностью как действительную, так и мнимую части диэлектрической восприимчивости. Применение широкого набора экспериментальных установок позволяет в рамках единых правил отбора почти полностью перекрыть широчайший частотный диапазон от долей Hz до IR включительно [13].

Применение широкополосной диэлектрической спектроскопии позволило успешно решить ряд важных фундаментальных проблем, связанных с изучением динамики мягкой моды в сегнетоэлектриках, чему посвящено большое количество работ. В настоящее время наиболее актуальным вопросом, имеющим большое фундаментальное и прикладное значения, является изучение особенностей диэлектрического отклика сложных гетерофазных керамических объектов, о которых говорилось выше. Одной из важных фундаментальных проблем является установление природы центральной моды и независимых от частоты диэлектрических потерь (Nearly Constant Losses — NCL). Расчеты гетерофазных керамических систем из первых принципов достаточно сложны. Поэтому особую ценность в решении этой проблемы приобретают экспериментальные данные широкополосной диэлектрической спектроскопии и их анализ.

Целью данной работы является экспериментальное изучение в широком частотном диапазоне  $120 \text{ Hz} - 120 \text{ THz} \sim (4 \cdot 10^{-9} - 4 \cdot 10^3) \text{ cm}^{-1}$  аномалий в поведении функции диэлектрического отклика керамики  $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05})_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ , связанных со структурными неустойчивостями кристаллической решетки в сегнетоэлектриках-релаксорах.

## 2. Экспериментальные и расчетные методики

2.1. Синтез образцов. Образцы системы твердых растворов  $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05})_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  были синтезированы в воздушной атмосфере по обычной керамической технологии с использованием в качестве исходных компонентов оксидов PbO — марки ос.ч., FeO — ос.ч.,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  — ч.д.а. и  $\text{WO}_3$  — ч.д.а. Гомогенизацию смеси указанных компонентов, взятых в соответствующей

составу образца пропорции, проводили перемешиванием ее в агатовой ступке в среде этилового спирта. Обжиги гомогенизированной смеси проводили в камерной лабораторной высокотемпературной электропечи СНОЛ 12/16 с нагревателями из хромита лантана при  $830^\circ\text{C}$  в течение 8 h с несколькими промежуточными процедурами охлаждения и перетирания продуктов обжига. После измельчения продуктов синтеза из них при давлении  $\approx 150 \text{ kgF/cm}^2$  формовали диски диаметром  $\approx 10 \text{ mm}$  и толщиной 1–3 mm, которые спекали при  $850^\circ\text{C}$  в течение 4 h. В результате были получены керамические образцы в виде цилиндрических таблеток, плотность которых составляла  $\sim 85\%$  от рентгеновской. Для импедансометрических измерений на базисные плоскости таблеток керамики были нанесены электроды путем вжигания Ag-содержащей пасты.

2.2. Исследование морфологии и структуры образцов. Микроструктура керамических образцов  $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05})_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа (JSM-5910LV, JEOL), анализируя их микроизображения в отраженных электронах в режиме Z-контраста. Анализ распределения элементов проведен методом рентгеноспектрального энергодисперсионного анализа (ЭДМА) с использованием аналитической системы AZtecENERGY (Oxford Instruments). Рентгенографическое исследование образцов выполнено с помощью порошкового рентгеновского дифрактометра Bruker D2 Phaser на  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Обработка результатов РФА, уточнение параметров элементарных ячеек, микронапряжений в образцах и количественный фазовый анализ выполнены с использованием программных комплексов DIFFRAC<sup>plus</sup> (EVA и TOPAS 4.2).

2.3. Спектроскопические измерения. Частотно-температурные зависимости действительной части  $\epsilon'$  комплексной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  получены на измерителе иммитанса E7-20. Температурные зависимости этих величин измерены в области температур от 100 до 600 K на частотах 120 Hz, 1, 10, 100 kHz и 1 MHz.

Измерения экспериментальных спектров пропускания в терагерцовом и отражения в инфракрасном диапазоне выполнены на субмиллиметровом ЛЮВ спектрометре „Эпсилон“ [14] ( $3 - 5 \text{ cm}^{-1}$ ) и IR Фурье-спектрометре „Bruker IFS-113v“ ( $30 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ).

2.4. Моделирование спектров и обработка результатов измерений. 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

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

Дисперсия диэлектрической проницаемости  $\varepsilon^*(\nu)$  определена по четырехпараметрической факторизованной модели

$$\varepsilon^*(\nu) = \varepsilon(\infty) \prod_{j=1}^N \frac{\nu_{jLO}^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_{jLO}}{\nu_{jTO}^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_{jTO}}, \quad (2)$$

в которой подгоночными параметрами являются частоты и затухания продольных и поперечных оптических мод  $\nu_{jLO}$ ,  $\gamma_{jLO}$ ,  $\nu_{jTO}$  и  $\gamma_{jTO}$  соответственно. Спектры действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости  $\varepsilon^*(\nu) = \varepsilon'(\nu) + i\varepsilon''(\nu)$  были рассчитаны по определенным из дисперсионного анализа параметрам.

Диэлектрический вклад  $j$ -й моды без учета затухания, может быть рассчитан из выражения [15]

$$\Delta\varepsilon_j = \varepsilon(\infty) \frac{\nu_{jLO}^2 - \nu_{jTO}^2}{\nu_{jTO}^2} \prod_{k \neq j} \frac{\nu_{kLO}^2 - \nu_{jTO}^2}{\nu_{kTO}^2 - \nu_{jTO}^2}, \quad (3)$$

где произведение берется по всем  $N$  IR-активным модам.

Частотная зависимость динамической проводимости определена из уравнения

$$\sigma'(\nu) = 2\pi\varepsilon_0\nu\varepsilon''(\nu), \quad (4)$$

где  $\varepsilon_0$  — электрическая постоянная, равная  $8.854 \cdot 10^{-12}$  F/m.

### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Анализ изображений в Z-контрасте показал, что образец керамики  $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05})_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  неоднороден по составу (рис. 1). Помимо основной фазы, замещенного скандием оксида  $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ , присутствуют включения вольфрамата свинца  $\text{Pb}_2\text{WO}_5$ , которым на изображении соответствуют светлые участки.

Рентгенофазовый анализ также зафиксировал наличие небольшого количества примеси моноклинного вольфрамата свинца  $\text{Pb}_2\text{WO}_5$  (рис. 2). Уточненный параметр кубической ячейки перовскитной фазы равен  $3.9854(3)$  Å. Его величина близка к значению параметра ячейки, не содержащего скандия перовскита  $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ , равного  $3.9828(4)$  Å [16].

Из результатов элементного анализа следует, что фаза со структурой перовскита содержит 20.9(3) at.% Pb, 12.6(2) at.% Fe, 6.4(1) at.% W и 0.36(13) at.% Sc. Таким образом, при допировании керамики скандием произошло увеличение содержания свинца и уменьшение содержания железа по сравнению со стехиометрическим составом соединения  $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ . Следует отметить, что в примесной фазе  $\text{Pb}_2\text{WO}_5$  также произошло частичное замещение вольфрама на железо, содержание которого достигает 0.64 at.%.

Для анализа диэлектрического отклика системы твердых растворов керамики  $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05})_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  во всем рабочем частотном диапазоне были объедине-

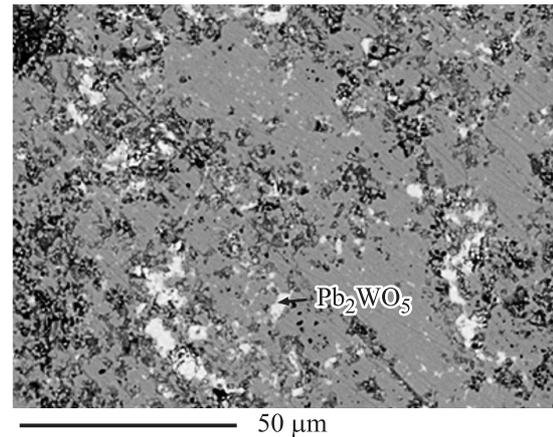


Рис. 1. Изображение керамики  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ , полученное методом сканирующей электронной микроскопии в Z-контрасте. Светлые участки — фаза вольфрамата свинца  $\text{Pb}_2\text{WO}_5$ .

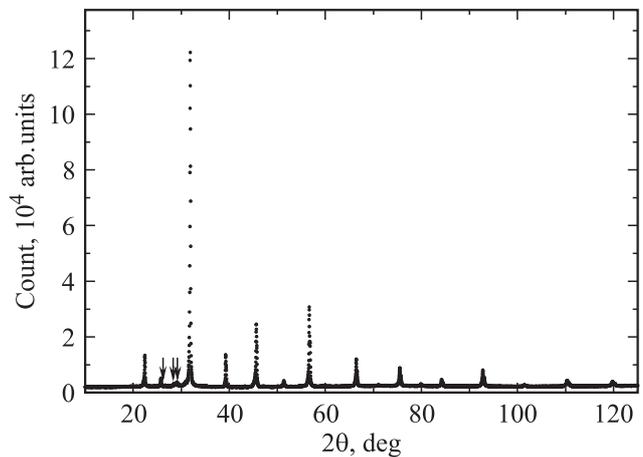
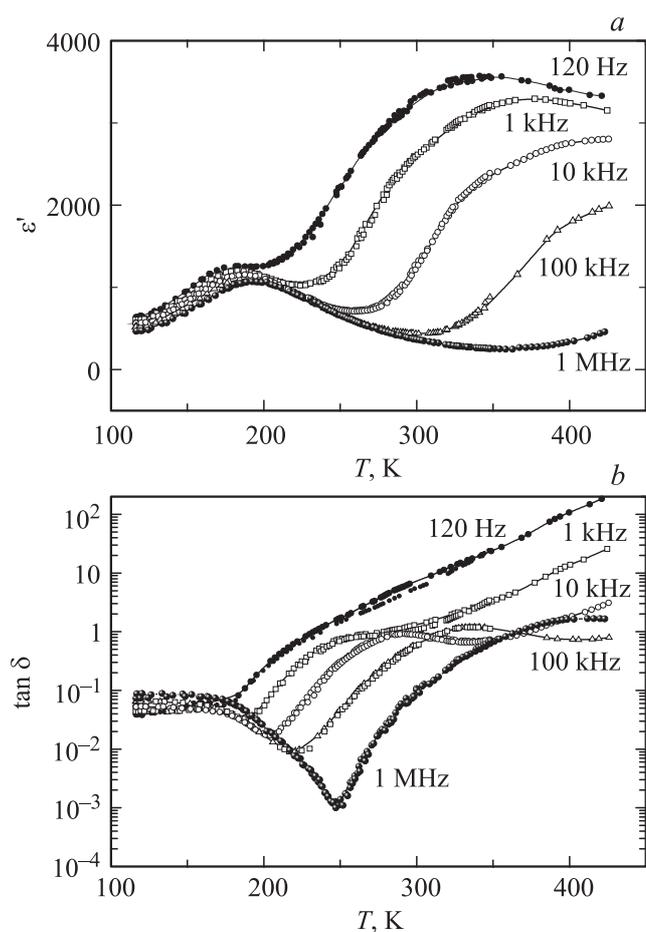


Рис. 2. Рентгенограмма замещенной скандием керамики  $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ . Стрелками отмечены рефлексы примесной фазы  $\text{Pb}_2\text{WO}_5$ .

ны результаты низкочастотных импедансометрических измерений и данные ТНЗ–IR-спектроскопии. Сшивка данных различных экспериментальных методов подразумевает приведение их к единой размерности шкалы частот. В нашей работе мы используем волновое число  $\nu = 1/\lambda = f/c$ , где  $\nu$  — волновое число [ $\text{cm}^{-1}$ ],  $\lambda$  — длина волны [cm],  $f$  — частота [Hz] и  $c$  — скорость света в вакууме [cm/s].

Низкочастотные импедансометрические измерения на частотах 120 Hz–1 MHz выполнены в температурном интервале 120–430 K (рис. 3, а и 3, b соответственно). Температурные зависимости  $\varepsilon'(T)$  характеризуются наличием выраженного широкого максимума, положение которого  $T_m$  смещается с частотой от 180 K (при 120 Hz) до 195 K (при 1 MHz), что характерно для сегнетоэлектриков-релаксоров. Диэлектрическая проницаемость на низких частотах достигает больших величин. При комнатной температуре она увеличива-

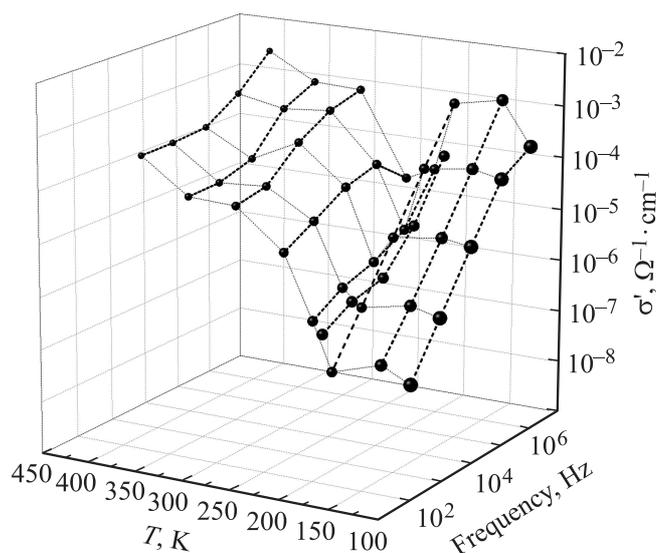


**Рис. 3.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь керамики  $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05})_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  для частот 120 Гц–1 МГц.

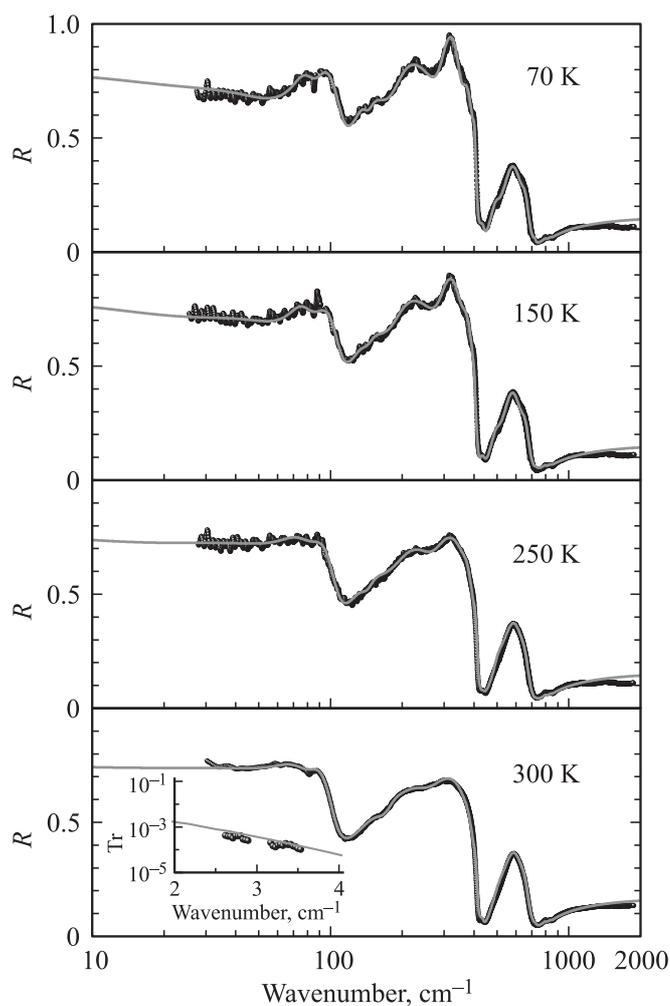
ется от  $\sim 370$  до  $\sim 3500$  по мере понижения частоты от 1 МГц до 120 Гц.

Представив данные низкочастотных измерений в виде температурно-частотных зависимостей динамической проводимости  $\sigma'(\nu)$ , можно отметить два существенных факта (рис. 4). Во-первых, в области максимума диэлектрической проницаемости происходит значительное снижение проводимости. Во-вторых, характер поведения проводимости выше и ниже области  $T_m$  различен. Для низких температур частотная зависимость проводимости пропорциональна частоте  $\sigma'(\nu) \propto \nu$ , что соответствует области постоянных диэлектрических потерь  $\varepsilon''(\nu) \sim \text{const}$  (NCL). Для температур выше 250 К на низких частотах зарегистрирован резкий, на 2–3 порядка, рост динамической проводимости и одновременное изменение характера ее дисперсии на более пологий частотный ход.

Температурные изменения экспериментальных и расчетных спектров отражения керамики  $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05})_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  в ТГц–ИР-диапазоне показаны на рис. 5. Уменьшение коэффициентов затухания ИР мод при охлаждении позволило различить структуру коле-



**Рис. 4.** Температурно-частотная панорама низкочастотной динамической проводимости керамики  $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05})_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ .



**Рис. 5.** Экспериментальные (точки) и расчетные (сплошные линии) спектры отражения и пропускания керамики  $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05})_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  в ТГц–ИР-диапазоне.

бательного спектра. Для температуры 300 К приведен спектр пропускания, измеренный на субмиллиметровом монохроматическом ЛЮВ-спектрометре. Эти данные являются калибровкой, определяющей точность подбора параметров низкочастотных осцилляторов.

Диэлектрический отклик сложных по составу керамических твердых растворов содержит наряду с фоновыми резонансами размытые по частоте полосы колебаний кристаллической решетки, обусловленные низкочастотными релаксационными процессами поляризации. Это диктует необходимость выбора такой дисперсионной модели, которая способна адекватно описать экспериментальные данные во всем частотном диапазоне.

Аддитивная трехпараметрическая модель гармонических осцилляторов при описании функции диэлектрического отклика объектов с низкочастотными полосами поглощения дает только качественное представление о ее особенностях. Наличие сильной полярной связи между модами [17], приводящее к значительному расщеплению продольных и поперечных компонентов, требует применения моделей, явно учитывающих эффекты сильного ангармонизма колебаний кристаллической решетки.

Взаимодействие между модами рассмотрено в работе [18] и на примере спектров отражения перовскитов в IR-области показано существенное расхождение между экспериментальными результатами и расчетами по аддитивной модели гармонических осцилляторов. Для точного описания спектров отражения введена связь между парой осцилляторов, которая привела к перенормировке их частот и изменению формы контуров по отношению к невзаимодействующим модам. Эффективность такого подхода продемонстрирована при анализе взаимодействия мягкой и центральной мод в сегнетоэлектриках [19]. Аддитивный характер модели гармонических осцилляторов допускает добавление как релаксационных моделей Дебая или Максвелла–Вагнера, так и модели проводимости Друде.

Факторизованная четырехпараметрическая модель дисперсии диэлектрической проницаемости учитывает расщепление частот фононов на поперечную и продольную составляющие и устанавливает связь между ними. Ее применение основано на допущении отсутствия внешнего электрического поля [20]. Очевидно, что описание THz–IR-спектров полярной керамики с большим вкладом низкочастотных и микроволновых процессов поглощения требует отдельного изучения границ применимости этой модели. В значительной мере это относится и к точности определения частот фоновых мод, в частности низкочастотной „мягкой“ моды, непосредственно связанной с размытым по температуре максимумом диэлектрической проницаемости.

Факторизованная модель в явном виде не содержит диэлектрический вклад каждой IR-активной моды. Он может быть рассчитан в приближении незатухающих мод по выражению (3). В этом случае в рамках данной модели необходимо учесть вклад низкочастотных процессов поляризации, имеющих нерезонансный характер, и их влияние на параметры колебательного спектра.

В работе [21] в факторизованную модель дисперсии аддитивным образом введена компонента отклика, описывающая проводимость. Таким образом, влияние низкочастотных процессов поляризации на частоты фононов предположено пренебрежимо малым.

Описание дисперсии в области релаксационных процессов в рамках четырехпараметрической модели дисперсии рассмотрено в работе [22]. Распределение дебаевских релаксаторов задано в виде произведения отношения частот

$$\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)} = \prod_{j=1}^N \frac{\omega_{Lj}}{\omega_{Tj}},$$

где  $\omega_{Lj}$  — частота при которой  $\varepsilon(\omega) = 0$ , а  $\omega_{Tj}$  — частота, соответствующая полюсу функции  $\varepsilon(\omega)$ . Релаксационный и резонансный отклик предложено описать зависимостью вида

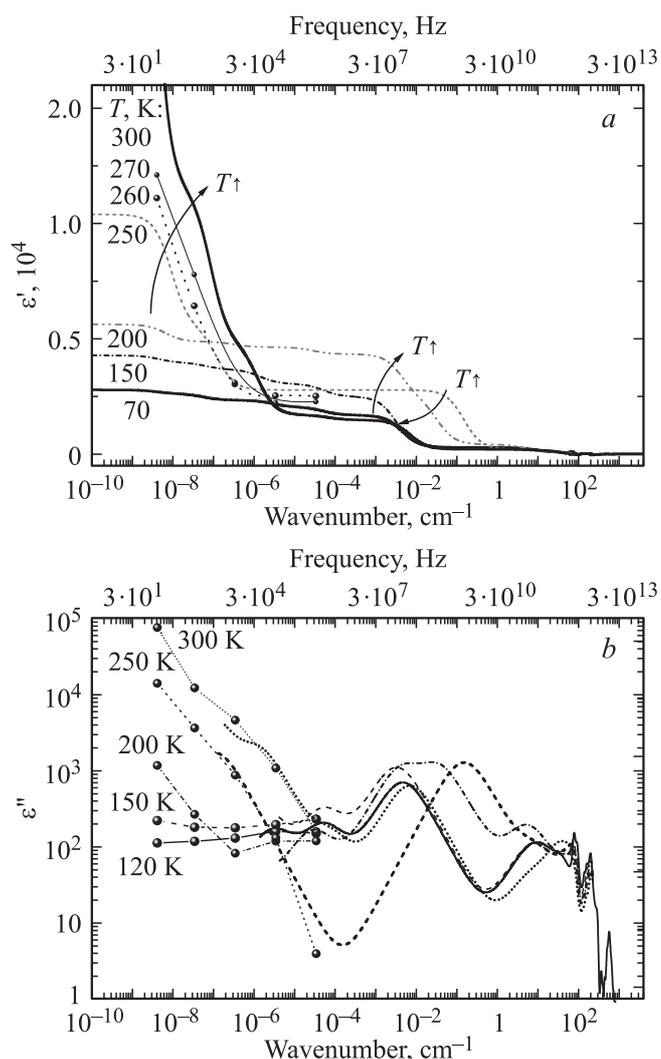
$$\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)} = \prod_{j=1}^N \frac{\omega_{Lj}}{\omega_{Tj}} \prod_{k=N}^M \frac{\omega_{Lk}^2}{\omega_{Tk}^2}.$$

Вместе с тем релаксационная модель Дебая не удовлетворяет правилу сумм, что приводит к значительным погрешностям при моделировании высокочастотного участка спектра, особенно в области фоновых резонансов.

Для оценки влияния низкочастотной поляризации на параметры колебательного спектра мы выполнили описание диэлектрического отклика твердого раствора  $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05})_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  в широком частотном диапазоне в рамках факторизованной четырехпараметрической модели дисперсии (2). Замена релаксационной модели переторможенным осциллятором позволила определить диэлектрический вклад  $\Delta\varepsilon_j$  низкочастотных релаксационных процессов, не искажая модельный спектр в частотной области фоновых резонансов. Таким образом, стало возможным в рамках одной модели дисперсии оценить влияние низкочастотной поляризации на параметры IR-фононов.

Результаты широкополосного моделирования действительной  $\varepsilon'$  и мнимой  $\varepsilon''$  частей комплексной диэлектрической проницаемости показаны на рис. 6, а и б соответственно.

Точками показаны экспериментальные данные, полученные импедансометрическими измерениями. Сплошная линия — расчет по факторизованной модели дисперсии (2). Подбор параметров произведен таким образом, чтобы описать и THz–IR-спектры отражения и пропускания, и одновременно минимизировать расхождения с экспериментальными низкочастотными величинами  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$ . Для определения величины  $\varepsilon'$  в микроволновой области спектра, там, где нет экспериментальных данных, потребовалось введение дополнительного осциллятора, обеспечивающего необходимый вклад в диэлектрическую проницаемость. Форма его контура и положение несут оценочный характер. Достоверными можно счи-



**Рис. 6.** Панорамные широкополосные спектры действительной  $\epsilon'$  и мнимой  $\epsilon''$  частей комплексной диэлектрической проницаемости керамики  $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05})_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ , рассчитанные по параметрам дисперсионного моделирования.

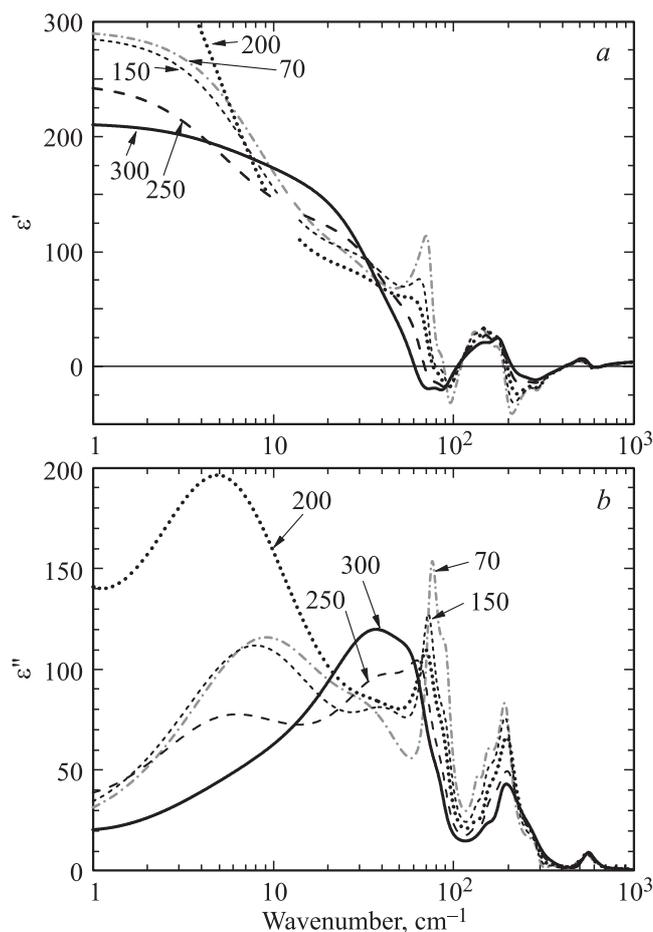
тать только высокочастотные и низкочастотные крылья, непосредственно попадающие в экспериментальные области, а также величину диэлектрического вклада.

Функция диэлектрического отклика во всем спектральном диапазоне смоделирована 22 осцилляторами, причем первые 5 осцилляторов ( $R1-R5$ ) моделируют вклад в диэлектрическую проницаемость на низких частотах. Таким образом, полосы THz-IR-поглощения представлены 17 осцилляторами ( $L1-L17$ ). В качестве примера в табл. 1 приведены параметры всех 22 осцилляторов для температуры 150 K.

Осцилляторы  $R1-R5$  моделируют диэлектрический вклад релаксационных процессов на низких частотах. Частоты и затухания для них имеют смысл подгоночных параметров, необходимых для определения величины  $\Delta\epsilon$ , которая рассчитана по выражению (3) и приведена в последнем столбце табл. 1.

Вопрос о влиянии низкочастотной поляризации на колебательный спектр при моделировании отклика по факторизованной модели дисперсии является чрезвычайно важным, поскольку при расчете вклада каждой моды учитываются параметры всех остальных осцилляторов (3). Если смоделировать отклик только по экспериментальным данным IR-спектроскопии отражения, а затем сопоставить результаты с параметрами, рассчитанными из всех доступных экспериментальных данных, то расхождения наиболее сильны для низкочастотного осциллятора  $L1$ . Это является следствием того, что стандартные методы IR-спектроскопии отражения для сильно диффузной полосы малочувствительны даже к большим изменениям диэлектрической проницаемости на низких частотах, что следует из выражения (1). Насколько велико может быть расхождение можно судить по данным, представленным в табл. 2.

Анализ температурной эволюции колебательного спектра и его связи с размытым по температуре максимумом диэлектрической проницаемости подробно рассмотрен в THz-IR-участке спектра (рис. 7, *a* и *b* соответственно).



**Рис. 7.** Температурные зависимости спектров действительной  $\epsilon'$  и мнимой  $\epsilon''$  частей комплексной диэлектрической проницаемости керамики  $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05})_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  в THz-IR-области, рассчитанные по параметрам дисперсионного моделирования.

**Таблица 1.** Дисперсионные параметры моделирования диэлектрического отклика керамики  $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05})_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  в диапазоне  $10^{-10}$ – $4000 \text{ cm}^{-1}$  при температуре образца 150 К,  $\varepsilon(\infty) = 5.23$ 

Осциллятор	$\nu_{\text{TO}}, \text{cm}^{-1}$	$\gamma_{\text{TO}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{LO}}, \text{cm}^{-1}$	$\gamma_{\text{LO}}, \text{cm}^{-1}$	$\Delta\varepsilon$
R1	0.00021	10	0.00022	10	309
R2	0.00081	10	0.00084	10	295
R3	0.0119	100	0.01305	99	620
R4	0.046	41.5	0.0519	43	645
R5	0.6	113	1.68	101	2087
L1	15.7	38.5	23.2	38.9	180
L2	45.8	53	65.7	54.0	81
L3	73.0	16.5	82.4	26.7	7.8
L4	92.2	21.0	110.1	24.4	7.4
L5	137.6	<u>25.8</u>	141.0	<u>22.1</u>	2.37
L6	150.9	30.6	160.2	51.1	3.9
L7	197.0	48.8	282.5	94	14.8
L8	292.1	<u>56.7</u>	409.6	<u>23.5</u>	0.85
L9	<b>357.2</b>	48.3	<b>352.4</b>	48.6	0.13
L10	<b>399.36</b>	20.7	<b>399.0</b>	25.5	0.002
L11	433.1	29.2	439.1	30.9	0.05
L12	492.1	49.4	499.95	60.7	0.17
L13	557.8	81.2	638.5	100	1.03
L14	649.3	63.6	680.6	81.9	0.04
L15	720.55	18.3	720.6	19.2	$1.6 \cdot 10^{-4}$
L16	801	30	802	30	$5.9 \cdot 10^{-3}$
L17	840	41	841	41	$6 \cdot 10^{-3}$

Примечание. Первые пять осцилляторов моделируют диэлектрический вклад релаксационных процессов на низких частотах и обозначены R1–R5. Жирным шрифтом выделены частоты TO и LO „инвертированных“ фононов [23–26]. Подчеркнуты величины констант затуханий для случая  $\gamma_{\text{LO}} < \gamma_{\text{TO}}$ .

**Таблица 2.** Соотношение параметров осциллятора L1, полученных при стандартном моделировании спектров IR-отражения (столбцы IR) и параметров моделирования, учитывающих вклад низкочастотных релаксаций (столбцы Total). В столбцах Corr% рассчитаны величины расхождения параметров в процентах

T, К	Total	IR	Corr. %	Total	IR	Corr. %
	$\nu_{\text{TO}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{TO}}, \text{cm}^{-1}$		$\nu_{\text{TO}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{TO}}, \text{cm}^{-1}$	
100	16.45	21	28	38	47	24
150	15.72	22	40	38	41	8
200	13.33	22	66	38	40	5.3
250	1.05	1.05	0	7.6	8.4	11
300	11.78	11.1	–5.8	38	41	8

Температурные изменения заметны в спектрах  $\varepsilon'(\nu)$  и  $\varepsilon''(\nu)$  в диапазоне частот ниже  $300 \text{ cm}^{-1}$ . Высокочастотная часть спектров зависит от температуры слабо. Поэтому представляет интерес проследить температурную эволюцию параметров осцилляторов, попадающих в этот частотный диапазон. Температурное поведение диэлектрических вкладов  $\Delta\varepsilon_j$  и собственных частот  $\nu_j$  этих осцилляторов, показано на рис. 8, а и б соответственно.

В частотном диапазоне ниже  $300 \text{ cm}^{-1}$  температурная нестабильность параметров присуща всем модам. В большей степени она проявляется для осцилляторов L1 и L5 в области положения максимума  $\varepsilon'(T) - T_m$ . Характер температурной зависимости диэлектрического

вклада и частоты осциллятора L1 имеет вид, типичный для мягкой моды при размытом фазовом переходе, как это обсуждалось, например, в работе [27]. В области  $T_m$  структурный фазовый переход не происходит, и температурные аномалии параметров осцилляторов имеют иную природу.

Температурное поведение параметров оптических фононов с учетом сильного ангармонизма колебаний кристаллической решетки и, следовательно, больших коэффициентов затухания удобно представить через комплексную функцию — собственную энергию фонона. Температурная эволюция комплексных частот  $\nu_j + i\gamma_j$  модельных осцилляторов L1 и L5 показана на рис. 9 по аналогии с [22].

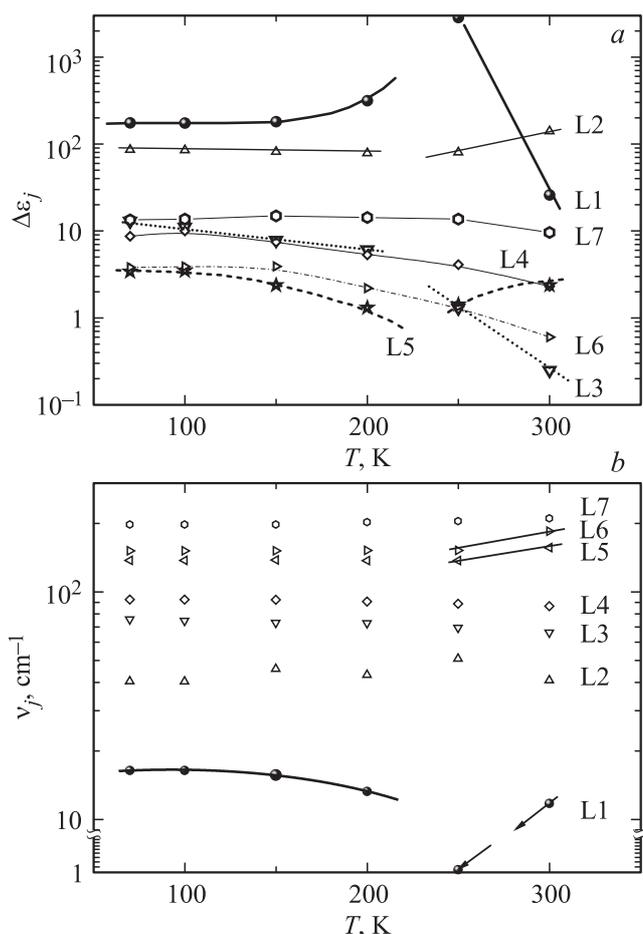


Рис. 8. Температурные зависимости параметров дисперсионного моделирования THz–IR-спектров керамики  $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05})_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ .

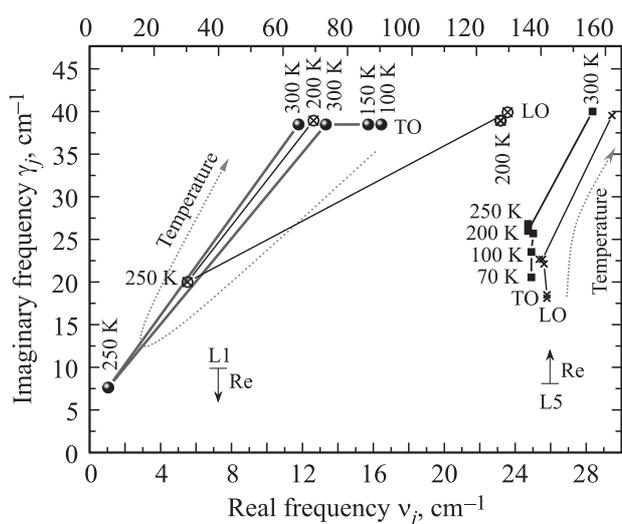


Рис. 9. Температурная эволюция комплексных продольных и поперечных частот осцилляторов L1 и L5. Величины действительной части частоты осциллятора L1 отложены на нижней оси, для осциллятора L5 — на верхней.

В этом представлении можно проанализировать одновременно температурные изменения собственных частот, затуханий и вкладов дипольных возбуждений на наиболее наглядном примере осцилляторов L1 и L5.

Температурные изменения параметров осциллятора L5 соответствуют каноническим представлениям о динамике фононной моды. Изменение частот продольной и поперечной мод происходит в области  $T_m$ . Для температур ниже 250 К сдвиг вдоль действительной оси минимален. Температурная зависимость мнимой компоненты отражает обычное для фононных мод кристалла уменьшение коэффициента затухания при охлаждении образца. Разность между действительными продольной и поперечной частотами соответствует диэлектрическому вкладу моды, который с хорошей точностью можно считать постоянным. Аномальной особенностью является меньшая величина затухания продольной моды в сравнении с затуханием поперечной, что может быть следствием сильного взаимодействия  $\nu_{5\text{LO}}$  с близко расположенными модами.

Температурное поведение частоты осциллятора L1 в области ниже  $T_m$  характерно для мягкой моды. При увеличении температуры от 100 до 200 К частота  $\nu_{1\text{TO}}$  уменьшается, причем  $\nu_{1\text{LO}}$  остается неизменной, что соответствует росту диэлектрического вклада. При температуре 250 К все параметры уменьшаются. Для температуры 300 К частота поперечной моды возвращается на  $\sim 11 \text{ cm}^{-1}$ , а затухание — к прежнему значению  $\sim 35 \text{ cm}^{-1}$ . Обращает на себя внимание малая величина LO–TO расщепления при высоких температурах, что соответствует малому диэлектрическому вкладу этого осциллятора. Это не соответствует концепции сегнетоэлектрической мягкой моды, для которой характерны высокие значения диэлектрического вклада в парафазе вблизи температуры перехода. Температурная стабильность коэффициента затухания, за исключением области  $T_m$ , дает основание считать, что на характеристики данного дипольного возбуждения оказывают влияние факторы разупорядочения.

#### 4. Заключение

Широкодиапазонные измерения функции диэлектрического отклика системы твердых растворов  $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05})_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  в температурной области релаксорного максимума диэлектрической проницаемости  $T_m$  показали существенное влияние структурных изменений в кристаллической решетке керамики на характер дисперсии диэлектрической проницаемости и динамической проводимости во всем рабочем частотном диапазоне. Анализ температурных изменений, зарегистрированных в колебательном спектре керамики, показал, что температурно-частотное поведение IR-активных колебаний не коррелирует с классическим поведением мягкой сегнетоэлектрической моды. Интерпретация полученных спектров осложняется составом керамики, сильным разупорядочением и проблемой

формирования однофазного образца. С учетом этих факторов можно сделать следующие выводы. В данном образце формируются полярные нанообласти, ответственные за температурное поведение релаксорного максимума диэлектрической проницаемости. Основной вклад в поляризацию формируется на низких частотах, а также в микроволновой области спектра. Анализ спектров IR-отражения с применением факторизованной модели дисперсии показал, что учет низкочастотной поляризации оказывает решающее влияние на точность определения частот и констант затухания мод на низкочастотном краю IR-диапазона.

## Список литературы

- [1] A.A. Bokov, Z.-G. Ye. *J. Mater. Sci.* **41**, 31 (2006).
- [2] Q. Zang, J. Zhai, L.B. Kong. *J. Adv. Dielectric.* **2**, 1230002 (2012).
- [3] S. Zhang F. Li. *J. Appl. Phys.* **111**, 031301 (2012).
- [4] N. Setter, L.E. Cross. *J. Mat. Sci.* **15**, 2478 (1980).
- [5] В.К. Ярмаркин, С.Г. Шульман, Н.В. Зайцева, В.В. Леманов. *ФТТ* **53**, 324 (2011).
- [6] А.П. Пятаков, А.К. Звездин. *УФН* **182**, 593 (2012).
- [7] Г.А. Смоленский, А.И. Аграновская, В.А. Исупов. *ФТТ* **1**, 990 (1959).
- [8] Г.А. Смоленский, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, А.И. Аграновская. *Изв. АН СССР. Сер. Физ.* **25**, 1333 (1961).
- [9] В.А. Боков, Е.И. Мыльникова, Г.А. Смоленский. *ЖЭТФ* **42**, 643 (1962).
- [10] B. Fraygola, W.J. Nascimento, A.A. Coelho, D. Garcia, J.A. Eiras. *Phys. Status Solidi A* **210**, 1856 (2013).
- [11] L. Chen, A.A. Bokov, W. Zhu, H. Wu, J. Zhuang, N. Zhang, H.N. Taylor, W. Ren, Z.G. Ye. (2016). *Sci. Rep.* 6: Article number: 22327. DOI: 10.1038/srep22327.
- [12] D. Brzezińska, R. Skulski, D. Bochenek, P. Niemiec. *Integrated Ferroelectrics* **173**, 104 (2016).
- [13] E. Buixaderas, S. Kamba, J. Petzelt. *Ferroelectrics* **308**, 131 (2004).
- [14] G.V. Kozlov, A.A. Volkov. *Top. Appl. Phys.* **74**, 51 (1998).
- [15] L.Merten, G. Lamprecht. *Phys. Status Solidi B* **39**, 573 (1970).
- [16] S. Mattenppanawar, B. Angadi, S. Rayaprad. *AIPConf. Proc.* **1591**, 1669 (2014).
- [17] W. Zhong, R.D. King-Smith, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3618 (1994).
- [18] A.S. Barker, J.J. Hopfield. *Phys. Rev.* **135**, A1732 (1964).
- [19] J. Petzelt, G.V. Kozlov, A.A. Volkov. *Ferroelectrics* **73**, 101 (1987).
- [20] R.H. Lyddane, K.F. Herzfeld. *Phys. Rev.* **54**, 846 (1938).
- [21] F. Gervais, P. Echegut, J.M. Bassat, P. Odier. *Phys. Rev. B* **37**, 9364 (1988).
- [22] A.S. Barker. *Phys. Rev. B* **12**, 4071 (1975).
- [23] J.-F. Baumard, F. Gervais. *Phys. Rev. B* **15**, 2316 (1977).
- [24] J. Petzelt, T. Ostapchuk, I. Gregora, I. Rychetsky, S. Hoffmann-Eifert, A.V. Pronin, Y. Yuzyuk, B.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).
- [25] Е.А. Виноградов, Б.Н. Маврин, Н.Н. Новикова, В.А. Яковлев. *УФН* **179**, 313 (2009).
- [26] Г.А. Командин, А.А. Волков, О.Е. Породинков, И.Е. Спектор, С.В. Чучупал. *ФТТ* **55**, 1147 (2013).
- [27] A.A. Volkov, G.A. Komandin, B.P. Gorshunov, V.V. Lemanov, V.I. Torgashev. *Phys. Solid State* **46**, 927 (2004).