

## Термооптические и диэлектрические исследования сегнетоэлектрической фазы, индуцированной кальцием, в виртуальном сегнетоэлектрике $\text{SrTiO}_3$

© П.А. Марковин<sup>1</sup>, В.А. Трепаков<sup>1,2</sup>, М.Е. Гужва<sup>1,3</sup>, А. Dejneka<sup>2</sup>, А.Г. Раздобарин<sup>1</sup>, О.Е. Квятковский<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,

Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Institute of Physics AS CR,  
Prague, Czech Republic

<sup>3</sup> Горный университет,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: P.Markovin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 27 марта 2018 г.)

Исследованы температурные изменения рефракции света, двупреломления, диэлектрической проницаемости и петель диэлектрического гистерезиса в монокристаллах  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  с  $x = 0.014$  (SCT-1.4). Диэлектрические свойства исследованы в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  с  $x = 0.007$  (SCT-0.7). Выполнены расчеты *ab initio* равновесных структур и полных энергий трех низкотемпературных фаз для  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{CaTiO}_3$ , на основании которых определена ожидаемая симметрия основного состояния их твердого раствора и направления спонтанной поляризации в индуцированной кальцием сегнетофазе в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ . В SCT-1.4 выделен спонтанный вклад в рефракцию света, возникающий за счет спонтанного электрооптического эффекта, вызванного спонтанной поляризацией и ее флуктуациями. Из спонтанного вклада в рефракцию света на основе ранее развитого авторами фенологического подхода впервые количественно определены величины и температурные зависимости среднеквадратичных флуктуаций параметра порядка — поляризации  $P_{\text{sh}} = \langle P_{\text{fl}}^2 \rangle^{1/2}$  (ближний, локальный полярный порядок) в сегнетоэлектрической фазе. Из оптических и диэлектрических измерений в SCT-1.4 определено среднее значение спонтанной поляризации  $P_s$  (вклад дальнего порядка). Проведены оценки величин  $P_{\text{sh}}$  и  $P_s$ , характеризующих ближний и дальний порядок в сегнетофазе SCT-0.7. Определение в отдельности величин и температурных зависимостей  $P_s$  и  $P_{\text{sh}}$ , которая значительно превышает величину  $P_s$  в упорядоченной фазе, позволило на количественном уровне выявить новые особенности формирования индуцированной полярной фазы в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ .

П.А. Марковин благодарен программе президиума РАН „Физика конденсированных сред и материалы нового поколения“, В.А. Трепаков благодарен программе „Современные проблемы физики низких температур“ за частичную финансовую поддержку работы.

DOI: 10.21883/FTT.2018.09.46393.081

### 1. Введение

Титанат стронция  $\text{SrTiO}_3$  (STO) является виртуальным сегнетоэлектриком типа смещения [1]. Принято считать [1], что, как и в  $\text{KTaO}_3$  (KTO), нулевые колебания решетки стабилизируют параэлектрическое состояние (ПС) в STO в области низких температур (квантовое параэлектричество). В отличие от KTO, где кубическая фаза сохраняется вплоть до 0 К, в STO при  $T_0 = 105$  К происходит структурный фазовый переход в антиферродисторсионную (АФД) фазу с тетрагональной симметрией. В работе [2] показано, что искажение решетки в АФД фазе также подавляет сегнетоэлектрическую (СЭ) неустойчивость решетки. При этом оказывается [3], что лишь совместное действие квантовых эффектов и тетрагонального искажения решетки стабилизирует ПС в STO, так как кубическая фаза была бы неустойчивой даже с учетом влияния нулевых колебаний.

Допирование небольшим количеством примесей (или изотопное замещение  $^{16}\text{O}$  на  $^{18}\text{O}$  в  $\text{SrTiO}_3$ ) с концентрацией выше некоторой критической  $x_c$  приводит к се-

гнетоэлектрическому фазовому переходу [1,4–10]. Многочисленные исследования таких систем ( $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ,  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ ,  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ,  $\text{SrTi}^{(16}\text{O}_{1-x}\text{O}_x)^3$  и др.) указывают на сосуществование ближнего и дальнего полярного порядка в индуцированной примесями полярной фазе [4–8,11–22]. Однако до настоящего времени экспериментальные данные позволяли сделать только качественное описание сосуществования ближнего и дальнего порядка в сегнетофазе. Наглядным примером являются работы по рефрактометрическим исследованиям таких систем [14–22]. Измерения температурных изменений главных значений показателя преломления  $\delta n_i(T)$  после выделения спонтанного полярного вклада  $\delta n_i^s(T)$  в показатель преломления, обусловленного квадратичным по поляризации электрооптическим (ЭО) эффектом [23,24], позволяют определить среднее (по времени и объему кристалла) значение квадрата спонтанной поляризации  $\delta n^s(T) \propto \langle P^2 \rangle$ , которое включает в себя вклад ближнего и дальнего полярного порядка [17,18,25,26]. Подобную информацию в некубических кристаллах можно получить и из спонтанного полярного вклада

$\Delta n^s(T) \propto \langle P^2 \rangle$  в температурные зависимости кристаллографического двупреломления  $\Delta n(T)$  [14–16, 19, 21, 22]. В индуцированной примесью сегнетофазе в  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{KTaO}_3$  величина  $\langle P^2 \rangle^{1/2}$ , включающая и дальний, и ближний порядок, оказывается значительно больше среднего значения спонтанной поляризации  $P_s = \langle P \rangle$ , что указывает на развитые пространственные флуктуации параметра порядка, характер которых качественно отличается от поведения классических термодинамических флуктуаций вблизи температуры Кюри  $T_c$ . Общей проблемой для рефрактометрических исследований систем, характеризуемых параметром порядка  $\eta$ , в которых наблюдается сосуществование ближнего и дальнего порядка, являлось отсутствие метода вычисления из эксперимента величины  $\eta_{\text{sh}} = \langle \eta_{\text{fl}}^2 \rangle^{1/2}$ , обусловленной только ближним порядком (локальным порядком, флуктуациями параметра порядка  $\eta_{\text{fl}}$ ) при температурах ниже  $T_c$ . В работе [25] нами был разработан метод количественного вычисления величин  $P_{\text{sh}} = \langle P_{\text{fl}}^2 \rangle^{1/2}$  и  $P_s = \langle P \rangle$  из спонтанного полярного вклада  $\delta n^s(T)$  в температурные изменения главных значений показателя преломления сегнетоэлектриков на основе модификации выражений для изменений показателя преломления под действием спонтанной поляризации с учетом ее флуктуаций. Метод адаптирован для нахождения  $P_s$  и  $P_{\text{sh}}$  из интерферометрических измерений. Показана возможность вычисления  $P_{\text{sh}}$  и  $P_s$  непосредственно из получаемых при интерферометрических измерениях температурных изменений относительного оптического пути света в кристалле, если тем же интерферометрическим методом измерены электрооптические коэффициенты.

В настоящей работе этот метод применен для экспериментального определения величины и температурной зависимости  $P_{\text{sh}} = \langle P_{\text{fl}}^2 \rangle^{1/2}$  в сегнетоэлектрической фазе в монокристаллах  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  (SCT), в системе, в которой в сегнетофазе сосуществуют ближний и дальний полярный порядок при концентрации кальция выше критической  $x_c = 0.0018$  [10]. Вычислены величины и температурные зависимости  $P_{\text{sh}}$  и  $P_s$  в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  с  $x = 0.014$  (SCT-1.4). В  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  с  $x = 0.007$  (SCT-0.7) проведена оценка  $P_{\text{sh}}$  и  $P_s$  на основе наших и литературных данных. Выполнены расчеты *ab initio* равновесных структур и полных энергий трех низкотемпературных фаз для  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{CaTiO}_3$ , на основании которых определена ожидаемая симметрия основного состояния их твердого раствора  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ , что принципиально для корректного определения направления спонтанной поляризации  $P_s$  ниже  $T_c$  при вычислении  $P_{\text{sh}}$  из рефрактометрических измерений. Результаты работы позволили выявить на количественном уровне новые особенности формирования индуцированной полярной фазы в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ . Величина  $P_{\text{sh}}$ , характеризующая ближний порядок, существенно превосходит среднее значение спонтанной поляризации  $P_s$  (вклад дальнего порядка) в упорядоченной фазе и гораздо слабее меняется с концентрацией кальция по сравнению с  $P_s$ . Предварительные результаты для SCT-1.4 опубликованы в работе [26].

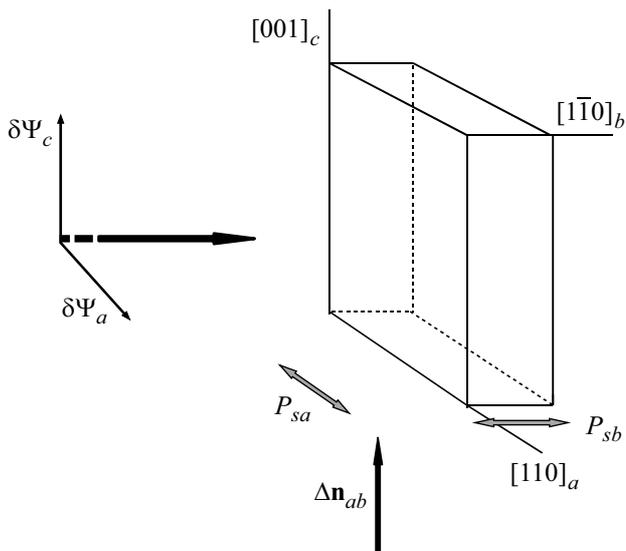
## 2. Методика эксперимента и образцы

Температурные изменения рефракции света проводились на гомодинном интерферометре [27, 28], на длине волны света гелий-неонового лазера  $0.6328 \mu\text{m}$  в монокристаллах SCT-1.4 и номинально чистом  $\text{SrTiO}_3$  (STO). Метод позволяет измерять относительные изменения оптического пути света в кристалле  $\delta\Psi(T)$ , которые связаны с изменениями показателя преломления  $\delta n(T)$ :

$$\delta\Psi_i(T) = \delta n_i(T) + (n_i - 1) \frac{\delta l_j(T)}{l_j}, \quad (1)$$

где  $l_j$  — толщина образца вдоль направления распространения света,  $\delta l_j$  — изменения толщины при внешнем воздействии (изменении температуры в данном случае),  $n_i$  — главные значения показателя преломления, индекс  $i$  относится к направлению поляризации света, а индекс  $j$  — к направлению распространения света в кристалле. Точность измерения  $\delta\Psi(T)$  составляла  $\approx 10^{-5}$ . Двупреломление измерялось на поляриметре с точностью  $\approx 10^{-6}$ . Диэлектрические измерения проводились на образцах SCT-1.4 и SCT-0.7. Для измерения температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь на частотах 1 kHz и 1 MHz в качестве измерителей полного импеданса образца использовались автоматические цифровые мосты E7–8 и E7–12 соответственно. Относительная погрешность определения значения диэлектрической проницаемости составляла не более 0.2%. Амплитуда измерительного поля для моста E7–8 (1 kHz) составляла  $\approx 30 \text{ V/cm}$ , а для моста E7–12 (1 MHz)  $\approx 3 \text{ V/cm}$ . Измерения петель диэлектрического гистерезиса и температурных зависимостей спонтанной поляризации проводились на автоматизированной установке, работающей по модифицированной схеме Соьера–Тауэра. Установка позволяла проводить измерения образцов с малыми величинами спонтанной и остаточной поляризации в диапазоне частот 50 Hz–1 kHz. В оптических измерениях использовался гелиевый криостат, в котором образец крепился в вакууме на охлаждаемой головке, что позволяло проводить исследования в интервале 14–300 K. Диэлектрические измерения проводились в парах гелия в диапазоне температур 5–300 K.

Использованные в работе монокристаллы  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  были выращены методом зеркальной зонной плавки в исследовательской лаборатории ИВМ, Цюрих, Рюшликон, Швейцария. Проведенный с помощью метода электронного микроскопа анализ химического состава и однородности распределения Ca показал однородность использованных образцов с выявленными флуктуациями  $\Delta x = \pm 0.0005$ . Кристаллы  $\text{SrTiO}_3$  выращивались из раствора в расплаве. Монокристаллические образцы STO и SCT были изготовлены в виде прямоугольных полированных пластин с ребрами, параллельными псевдокубическим направлениям  $[110]_a$ ,  $[1\bar{1}0]_b$  и  $[001]_c$  с наибольшим линейным размером



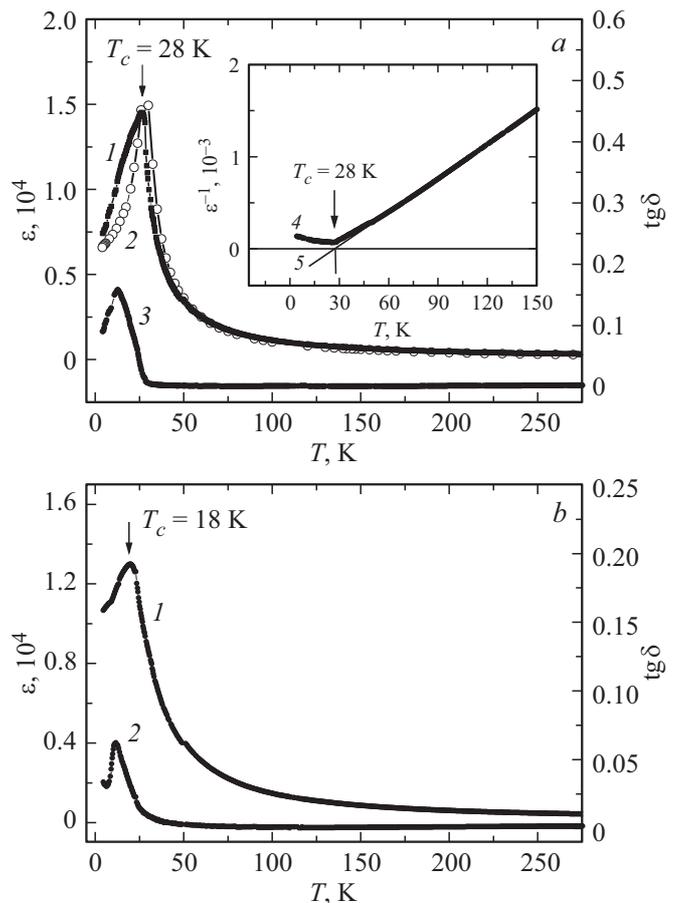
**Рис. 1.** Направления распространения и поляризации света по отношению к осям образца SCT-1.4 (SCT с  $x = 0.014$ ) при измерениях изменений рефракции света  $\delta\Psi_a$ ,  $\delta\Psi_c$  и морфического дупреломления  $\Delta n_{ab}$ . Жирные черные стрелки — направления распространения света. Серые обоюдоострые стрелки — возможные направления спонтанной поляризации в образце. Тонкие стрелки с обозначениями  $\delta\Psi_a$ ,  $\delta\Psi_c$  соответствуют направлениям поляризации света при измерениях  $\delta\Psi_a$ ,  $\delta\Psi_c$ .

(3.5–2.7 mm) вдоль оси  $[001]_c$  и с наименьшим размером 0.8 mm вдоль оси  $[1\bar{1}0]_b$ . Эти направления и обозначения  $a, b, c$  относятся к тетрагональным осям ниже температуры  $T_0$  антиферродисторсионного фазового перехода (ФП)  $O_h-D_{4h}$  в STO и SCT. Выбранная ориентация и размеры кристаллов в соответствии с [29] позволяли надеяться на формирование структурно монодоменного образца ниже  $T_0$ . По литературным данным температуры структурного ФП  $T_0$  в SCT-1.4 и SCT-0.7 равны соответственно 148 K и 125 K, а температуры индуцированного сегнетоэлектрического перехода  $T_c$  — 28 K и 18 K [14,20,30]. В наших измерениях температура Кюри определялась из положения максимумов диэлектрической проницаемости на частоте 1 kHz. При интерферометрических измерениях STO и SCT-1.4 свет распространялся вдоль направления  $[1\bar{1}0]_b$ , а поляризация света была направлена по осям  $[110]_a$ ,  $[001]_c$ . Морфическое дупреломление  $\Delta n_{ab} = n_b - n_a$  измерялось при направлении распространения света вдоль оси  $[001]_c$ . Направления распространения и поляризация света при оптических измерениях по отношению к осям образца изображены на рис. 1. Диэлектрические измерения проводились при приложении электрического поля вдоль  $[1\bar{1}0]_b$ . В качестве электродов использовалась серебряная паста. Температура образца, помещенного в гелиевый криостат, контролировалась независимо тремя датчиками — термопарами медь–константан, медь–медь с примесью железа и полупроводниковым датчиком типа КГГ и определялась с точностью  $\pm 0.1$  K.

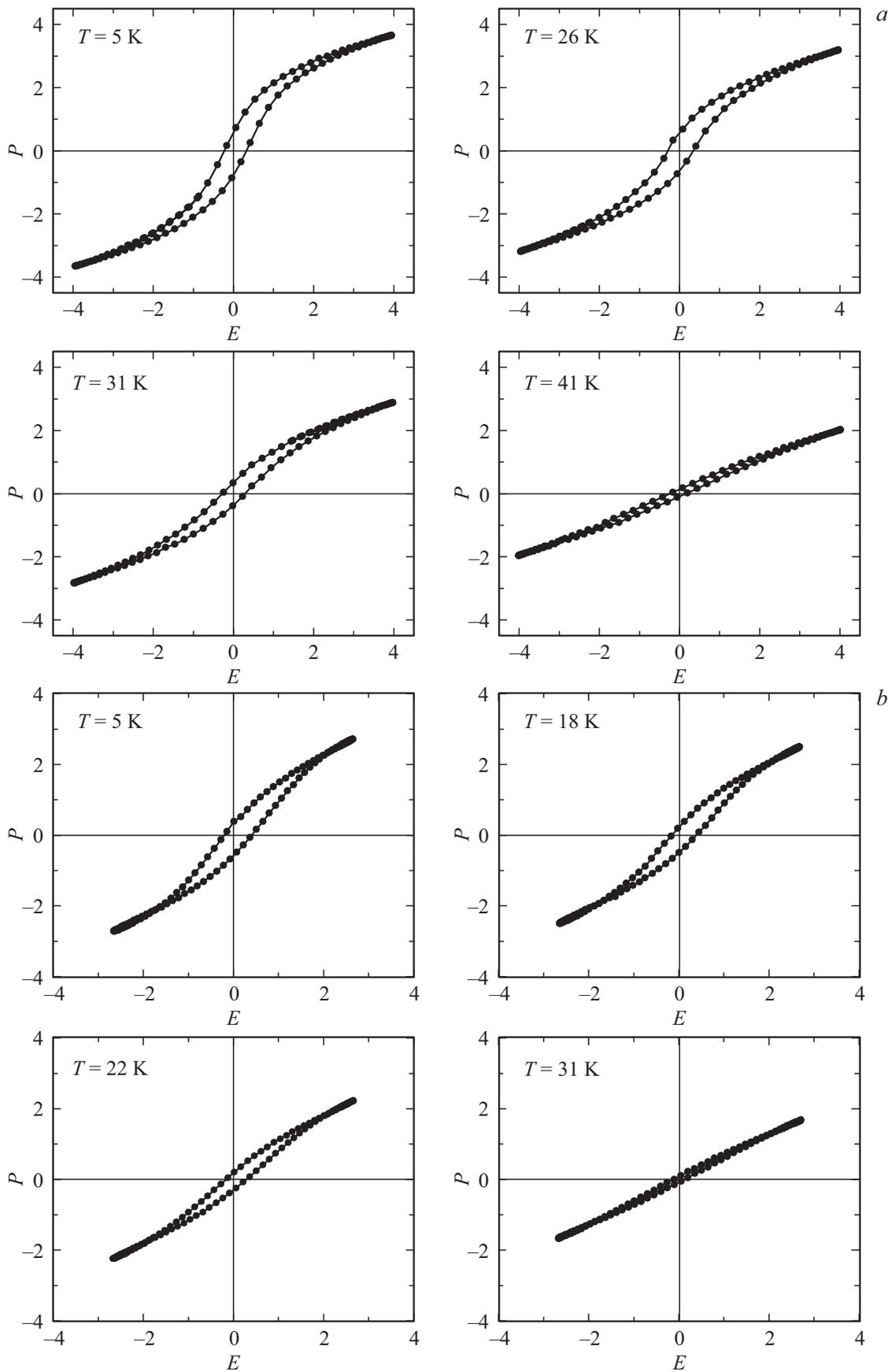
### 3. Экспериментальные результаты

#### 3.1. Диэлектрические исследования

На рис. 2,  $a, b$  представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости в исследованных кристаллах SCT. В SCT-1.4 температурная зависимость диэлектрической проницаемости проходит через резкий максимум при температуре  $T_c = 28$  K на частоте 1 kHz и 29 K на частоте 1 MHz. При температурах, значительно больших  $T_c$ , зависимость диэлектрической проницаемости следует закону Кюри–Вейса (см. вставку на рис. 2,  $a$ ). Определенная из этой зависимости величина постоянной Кюри имела типичную для сегнетоэлектриков типа смещения величину  $C = 7.7 \cdot 10^4$  K. Характерное для систем виртуальных сегнетоэлектриков с примесями отклонение от закона Кюри–Вейса [30] при приближении к температуре перехода в индуцированную сегнетофазу обусловлено тем, что зависимость  $\epsilon(T)$  при низких температурах определяется доминирующей квантовой статистикой систем, находящихся вблизи



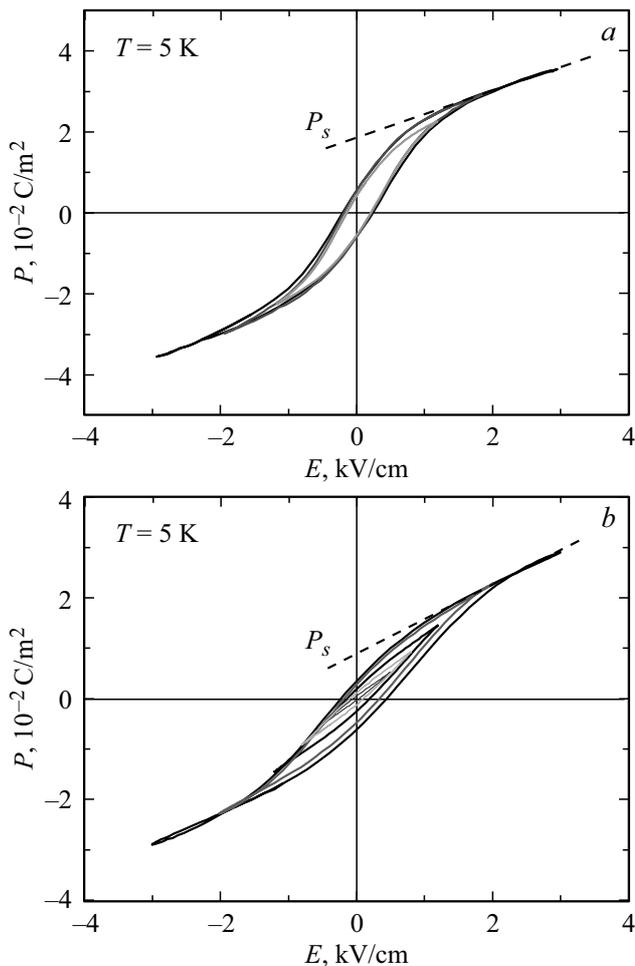
**Рис. 2.**  $a$  — зависимости  $\epsilon(T)$  на частотах 1 kHz (1), 1 MHz (2) и  $\text{tg} \delta(T)$  (3) на частоте 1 kHz в SCT с  $x = 0.014$ . На вставке: зависимость —  $\epsilon^{-1}(T)$  (4) на частоте 1 kHz и аппроксимация зависимости  $\epsilon^{-1}(T)$  функцией  $A(T - T_c)$  (5).  $b$  — зависимости  $\epsilon(T)$  (1) и  $\text{tg} \delta(T)$  (2) на частоте 1 kHz в SCT с  $x = 0.007$ .



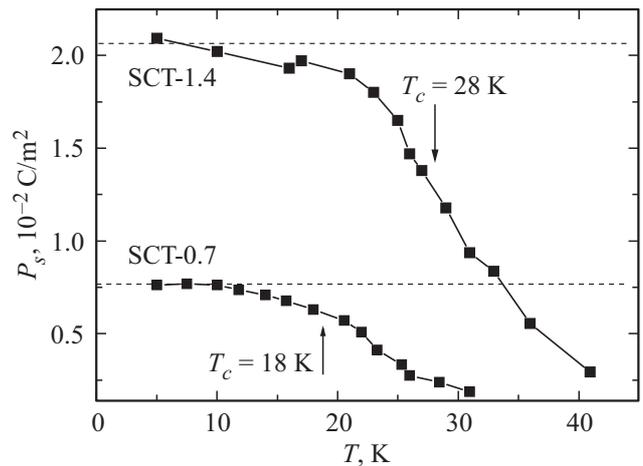
**Рис. 3.** *a* — петли диэлектрического гистерезиса в SCT с  $x = 0.014$ . Масштаб по оси  $P$  —  $10^{-2} \text{ C/m}^2$ , по оси  $E$  —  $\text{kV/cm}$ .  
*b* — петли диэлектрического гистерезиса в SCT с  $x = 0.007$ . Масштаб по оси  $P$  —  $10^{-2} \text{ C/m}^2$ , по оси  $E$  —  $\text{kV/cm}$ .

квантово-механического предела [10,30,31]. Полученное значение  $T_c = 28$  К для  $x = 0.014$  соответствует зависимости  $T_c(x)$  в SCT, приведенной в [10]. В образце SCT-0.7 максимум  $\varepsilon(T)$  на частоте 1 kHz наблюдался при температуре 18 К, что согласуется с данными, полученными для кристаллов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  с номинально той же концентрацией кальция в [14,20,30] и которую мы идентифицировали как температуру Кюри  $T_c = 18$  К. Изменение с частотой положения максимума  $\varepsilon(T)$ , как и в образце SCT-1.4, было незначительным, что соответствует результатам работы [30].

Для определения величины и температурной зависимости спонтанной поляризации в SCT с  $x = 0.014$  и  $0.007$  были проведены измерения петель диэлектрического гистерезиса на частоте 50 Hz, результаты которых приведены на рис. 3, *a* и *b* соответственно. Вид петель гистерезиса отличается от классического. Тем не менее, при увеличении электрического поля зависимость  $P(E)$  выходит на линейный участок с насыщением (рис. 4, *a* и *b*), экстраполяция которого к  $E = 0$  позволяет оценить



**Рис. 4.** *a* — петли гистерезиса в SCT с  $x = 0.014$  при различных амплитудах электрического поля  $E$ . *b* — петли гистерезиса в SCT с  $x = 0.007$  при различных амплитудах электрического поля  $E$ .



**Рис. 5.** Температурные зависимости среднего значения спонтанной поляризации  $\langle P_s \rangle(T)$  в SCT-1.4 и SCT-0.7, полученные из петель диэлектрического гистерезиса.

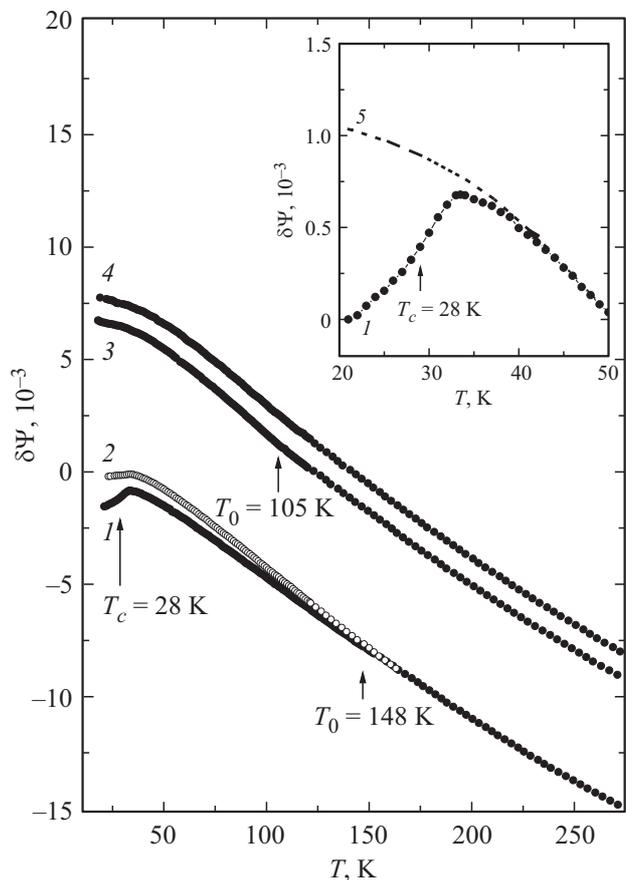
среднее значение спонтанной поляризации  $\langle P_s \rangle$ . При температуре  $T = 5$  К  $\langle P_s \rangle = 2.1 \cdot 10^{-2}$  C/m<sup>2</sup> в SCT-1.4 и  $\langle P_s \rangle = 7.7 \cdot 10^{-3}$  C/m<sup>2</sup> в SCT-0.7. На рис. 5 представлена температурная зависимость среднего значения переключаемой поляризации  $\langle P_s \rangle$  в SCT-1.4 и SCT-0.7, полученная из петель диэлектрического гистерезиса. Поскольку измерения  $P(E)$  проводятся в достаточно сильных электрических полях в материале с сильной поляризуемостью решетки, то нет ничего удивительного в „затягивании“ электрическим полем поляризации, получаемой из петель, в область температур выше  $T_c$ . Истинное температурное поведение спонтанной поляризации  $\langle P_s \rangle$  в сегнетофазе, индуцированной примесями в виртуальных сегнетоэлектриках, можно получить из измерения спонтанных эффектов (без приложения электрического поля), например, из морфического двуупреломления.

### 3.2. Оптические исследования

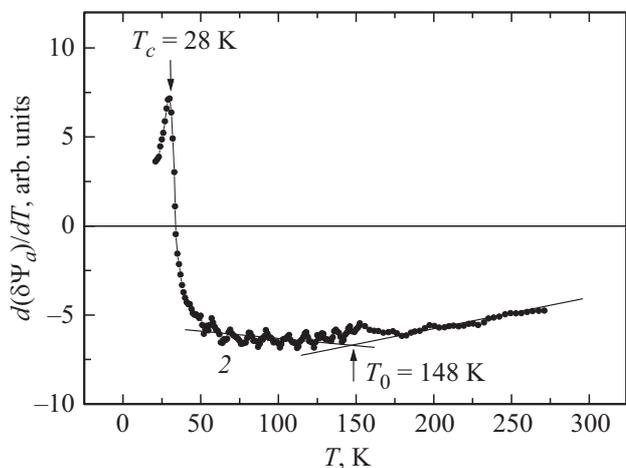
На рис. 6 представлены температурные изменения относительного оптического пути света  $\delta\Psi_a$  и  $\delta\Psi_c$  в SCT-1.4 и STO, соответствующие изменениям главных значений показателя преломления  $\delta n_a$  и  $\delta n_c$  (формула (1)). Индексы  $a$  и  $c$  соответствуют обозначениям осей образца, указанным в разделе 2 и на рис. 1. В дальнейшем мы будем для обеих величин  $\delta\Psi$  и  $\delta n$  использовать термин изменения рефракции света. Температуры  $T_c$  и  $T_0$ , обозначенные на рис. 6 стрелками, определялись как температуры максимумов производной  $d\{\delta\Psi_i(T)\}/dT$ , представленной на рис. 7. Определенная таким образом температура 28 К совпадает с  $T_c$ , полученной из максимума диэлектрической проницаемости. Температуры структурного фазового перехода  $T_0$  определялись как изломы на кривых  $\delta\Psi_a$  и  $\delta\Psi_c$ , а из производной  $d\{\delta\Psi_i(T)\}/dT$  определялись так, как показано на рис. 7.

Аномалии при  $T_0$  на температурных зависимостях  $\delta\Psi_a$  и  $\delta\Psi_c$  выражены слабее, чем при  $T_c$ .

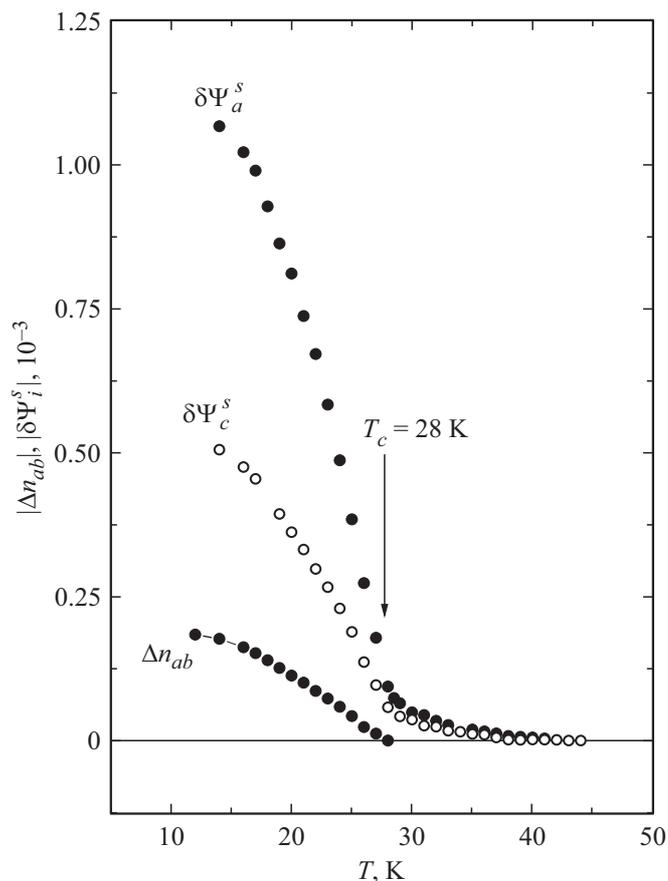
При извлечении количественной информации из экспериментальных зависимостей  $\delta\Psi(T)$  важно корректное разделение спонтанного вклада  $\delta\Psi^s(T)$ , связанного со



**Рис. 6.** Температурные зависимости  $\delta\Psi_a$  (1),  $\delta\Psi_c$  (2) в SCT-1.4 и  $\delta\Psi_a$  (3),  $\delta\Psi_c$  (4) в STO. На вставке фрагмент экспериментальной зависимости  $\delta\Psi_a(T)$  (1) в SCT-1.4 и экстраполяция регулярного вклада  $\delta\Psi_a^0(T)$  (5) в рефракцию света в SCT-1.4.



**Рис. 7.** Температурные зависимости производной по температуре  $d\{\delta\Psi_a(T)\}/dT$  в SCT-1.4.



**Рис. 8.** Температурные зависимости спонтанного полярного вклада в рефракцию света  $\delta\Psi_a^s$ ,  $\delta\Psi_c^s$  и морфического двуупреломления  $\Delta n_{ab}$  в SCT-1.4.

спонтанной поляризацией и так называемого регулярно вклада  $\delta\Psi^0(T)$ , от нее не зависящего. Метод экстраполяции регулярного  $\delta\Psi^0(T)$  вклада из высокотемпературной парафазы в упорядоченную фазу достаточно развит для кристаллов с различным типом упорядочения [27,28,32–35], в том числе для систем на основе SrTiO<sub>3</sub> с примесями [17,18]. Из рис. 6 видно, что температурный ход  $\delta\Psi(T)$  в области высоких температур для монокристаллов SCT-1.4 очень близок к поведению  $\delta\Psi(T)$  в STO. Учитывая это, для определения  $\delta\Psi^0(T)$  в SCT-1.4 мы использовали экстраполяцию температурного хода  $\delta\Psi(T)$  из высокотемпературной параобласти в область низких температур по реперной зависимости  $\delta\Psi_r^0(T)$ , рассчитанной на основе температурных изменений  $\delta\Psi_a(T)$  (кривая 3 на рис. 6) в номинально чистом титанате стронция. Выбор  $\delta\Psi_a(T)$  для расчета реперной зависимости  $\delta\Psi_r^0(T)$  был обусловлен тем, что в STO ниже  $T_0 = 105$  К вклад параметра порядка структурного фазового перехода в  $\delta\Psi_a(T)$  меньше, чем в  $\delta\Psi_c(T)$ . Пример такой экстраполяции температурной зависимости регулярного вклада  $\delta\Psi_a^0(T)$  для SCT-1.4 приведен на вставке рис. 6 (кривая 5). Разность между экспериментальной зависимостью  $\delta\Psi_a(T)$  (кривая 1 на

вставке рис. 6) и расчетной для регулярного вклада  $\delta\Psi_a^0(T)$  (кривая 5) представляет собой спонтанный полярный вклад в рефракцию света  $\delta\Psi_a^s(T)$ . Температурные зависимости  $\delta\Psi_i^s(T)$ , полученные таким образом для SCT-1.4, приведены на рис. 8. Во всех исследованных образцах полярный вклад  $\delta\Psi_i^s(T)$  возникает при температурах существенно больших температуры Кюри, что очевидно связано с флуктуациями поляризации (ближним, локальным полярным порядком). На этом же рисунке приведена температурная зависимость морфического двупреломления  $\Delta n_{ab}$ . Под морфическим двупреломлением здесь и далее понимается двупреломление, обусловленное изменением симметрии кристалла при фазовом переходе. (В данном случае это полярное морфическое двупреломление, возникающее при сегнетоэлектрическом переходе). В отличие от полярного вклада в рефракцию света  $\delta\Psi_a^s(T)$  и  $\delta\Psi_c^s(T)$   $\Delta n_{ab}$  выше  $T_c$  отсутствует. Это означает, что флуктуации поляризации изотропны вдоль осей  $a$  и  $b$  образца, по крайней мере выше  $T_c$ .

#### 4. Вычисление спонтанной поляризации и ее флуктуаций из рефрактометрических измерений

В нашей работе [25] в рамках феноменологического подхода показано, что для актуальных полярных групп симметрии  $4mm$ ,  $mm2$  и ряда других спонтанный полярный вклад в рефракцию света, обусловленный квадратичным электрооптическим эффектом при появлении поляризации и ее флуктуаций, для главных значений показателя преломления дается выражением

$$\delta n_i^s = - \sum_{k=1}^3 \left( \frac{n_i^3}{2} \right) g_{ik}^* (\langle P_{sk}^2 \rangle + \langle P_{fk}^2 \rangle), \quad (2)$$

где  $P_{sk} = |\langle P_{sk} \rangle|$  — абсолютные значения компонент спонтанной поляризации, связанные с дальним порядком, а  $P_{fk}$  — абсолютные значения флуктуационных компонент спонтанной поляризации, которые связаны только с ближним (локальным) порядком,  $g_{ik}^*$  — квадратичные по поляризации электрооптические (ЭО) коэффициенты в полярной фазе. Для монокристалла, когда спонтанная поляризация направлена вдоль оси, обозначенной индексом 3, используя обозначения  $P_s = |\langle P_{s3} \rangle|$  и  $P_{shk} = \langle P_{fk}^2 \rangle^{1/2}$ , получаем систему из трех уравнений [25,26]:

$$\delta n_1^s = - \frac{n_1^3}{2} [g_{13}^* (P_s^2 + P_{sh3}^2) + g_{11}^* P_{sh1}^2 + g_{12}^* P_{sh2}^2], \quad (3a)$$

$$\delta n_2^s = - \frac{n_2^3}{2} [g_{23}^* (P_s^2 + P_{sh3}^2) + g_{21}^* P_{sh1}^2 + g_{22}^* P_{sh2}^2], \quad (3b)$$

$$\delta n_3^s = - \frac{n_3^3}{2} [g_{33}^* (P_s^2 + P_{sh3}^2) + g_{31}^* P_{sh1}^2 + g_{32}^* P_{sh2}^2]. \quad (3c)$$

Выражения (3) являются системой из 3-х уравнений с четырьмя неизвестными. Измерения температурных изменений трех главных значений показателя преломления в монокристалле  $\delta n_i(T)$ , после вычитания регулярного вклада  $\delta n_i^0(T)$  (не связанного с поляризацией) и выделения  $\delta n_i^s(T)$ , позволяют на основе системы (3) определить величину и температурную зависимость  $P_{sh}$  выше и ниже температуры Кюри, если из независимых измерений определена величина  $P_s$ , а также получать  $P_{sh}$  в системах с локальным полярным упорядочением (без дальнего порядка). Конечно, если известны ЭО-коэффициенты. (Как правило, квадратичные по поляризации электрооптические коэффициенты слабо зависят от температуры [36].) В случае изотропных флуктуаций для определения  $P_s$  и  $P_{sh}$  достаточно двух уравнений из системы (3). Для анизотропных флуктуаций из (3) определяется сумма  $(P_s^2 + P_{sh3}^2)$ . В этом случае конечно необходимы измерения  $P_s$  другими независимыми методами, например, из петель диэлектрического гистерезиса.

При интерферометрических измерениях спонтанный полярный вклад в относительные изменения оптического пути света, полученный после вычитания из экспериментально измеренной зависимости  $\delta\Psi_i(T)$  регулярного вклада  $\delta\Psi_i^0(T)$ , не связанного с поляризацией, дается выражением

$$\delta\Psi_i^s = \delta n_i^s + (n_i - 1) \frac{\delta l_j^s}{l_j}, \quad (4)$$

где  $\delta n_i^s$  является спонтанным полярным вкладом в главные значения показателя преломления и определяется выражением (2), а  $\delta l_j^s$  — спонтанный вклад в тепловое расширение, возникающий за счет спонтанной стрикции. Тогда спонтанный полярный вклад  $\delta\Psi_i^s(T)$  дается выражением [25,26]:

$$\begin{aligned} \delta\Psi_i^s &= \sum_{k=1}^3 \left( - \frac{n_i^3}{2} g_{ik}^* + (n_i - 1) Q_{jk}^* \right) \langle P_k^2 \rangle \\ &= - \sum_{k=1}^3 \left( \frac{n_i^3}{2} \right) \left[ g_{ik}^* - \frac{2}{n_i^3} (n_i - 1) Q_{jk}^* \right] \langle P_k^2 \rangle. \end{aligned} \quad (5)$$

Вводя эффективные электрооптические коэффициенты

$$g_{ik}^{**} = \left[ g_{ik}^* - \frac{2}{n_i^3} (n_i - 1) Q_{jk}^* \right]$$

и используя те же обозначения, что при записи системы (3), для  $\delta\Psi_i^s(T)$  получим систему уравнений [25,26], аналогичную (3):

$$\delta\Psi_1^s = - \frac{n_1^3}{2} [g_{13}^{**} (P_s^2 + P_{sh3}^2) + g_{11}^{**} P_{sh1}^2 + g_{12}^{**} P_{sh2}^2], \quad (6a)$$

$$\delta\Psi_2^s = - \frac{n_2^3}{2} [g_{23}^{**} (P_s^2 + P_{sh3}^2) + g_{21}^{**} P_{sh1}^2 + g_{22}^{**} P_{sh2}^2], \quad (6b)$$

$$\delta\Psi_3^s = - \frac{n_3^3}{2} [g_{33}^{**} (P_s^2 + P_{sh3}^2) + g_{31}^{**} P_{sh1}^2 + g_{32}^{**} P_{sh2}^2]. \quad (6c)$$

В [25,26,37] также показано, что при интерферометрических исследованиях ЭО-коэффициентов измеряются именно эффективные коэффициенты  $g_{ik}^{**}$ , входящие в (6).

Таким образом,  $P_{sh}$ , а случае изотропных флуктуаций и  $P_s$ , и  $P_{sh}$  могут быть определены из интерферометрических изменений  $\delta\Psi_i(T)$  (после выделения  $\delta\Psi_i^s$ ) и  $\delta\Psi_i(E)$  без измерений теплового расширения, входящего в формулу (1). Поэтому, используя термин рефракция света, мы имеем ввиду оба вклада в  $\delta\Psi_i(T)$  (от показателя преломления и от расширения).

## 5. Симметрия сегнетоэлектрической фазы в твердом растворе $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$

При использовании системы (6) для вычисления величины и температурной зависимости  $P_{sh}$  из экспериментальных данных  $\delta\Psi_i(T)$  в SCT принципиальную роль играет корректное определение направления спонтанной поляризации  $\mathbf{P}_s$  ниже  $T_c$ : вдоль или поперек оси 4-го порядка. В АФД-фазе мягкая ТО-мода  $T_{1u}$  расщепляется на две моды  $A_{2u}$  и  $E_u$ , соответствующие смещениям ионов вдоль и поперек оси  $C_4$  [2]. Обе моды сохраняют устойчивость вплоть до  $T = 0$  К, благодаря как вкладу энергии нулевых колебаний в полную энергию, так и положительному сдвигу обеих мод относительно моды  $T_{1u}$  вследствие тетрагонального искажения решетки в АФД-фазе [1,3]. Наличие СЭ-перехода в твердом растворе SCT с зависящей от  $x$  температурой Кюри  $T_c(x)$  демонстрирует увеличение классического вклада дестабилизирующих сил в ИК-активные ТО-моды с ростом  $x$  [31]. СЭ-свойства твердого раствора типа смещения SCT [31] можно понять с помощью метода виртуального кристалла  $(1-x)SrTiO_3-xCaTiO_3$ , используя результаты расчетов *ab initio* для компонент твердого раствора [31]. Для STO расчеты *ab initio* классического вклада в частоты  $\omega_c \equiv \omega(A_{2u})$  и  $\omega_a \equiv \omega(E_u)$  мод  $A_{2u}$  и  $E_u$  предсказывают СЭ-неустойчивость АФД-фазы в классическом приближении [38,39], причем более неустойчивой оказывается  $E_u$  мода, соответствующая направлению  $\mathbf{P}_s$  вдоль одной из осей 2-го порядка в плоскости, перпендикулярной оси  $C_4$ . Ввиду некоторого расхождения в результатах этих работ, мы выполнили расчеты *ab initio* полных энергий основного состояния в классическом приближении для трех низкотемпературных структурных фаз STO: неполярной тетрагональной АФД-фазы с симметрией  $I4/mcm-D_{4h}^{18}$  (пр. группа 140), тетрагональной СЭ-фазы с симметрией  $I4cm-C_{4v}^{10}$  (пр. группа 108) с  $\mathbf{P}_s$  вдоль оси  $C_4$  ( $\mathcal{L}$ -фаза) и ромбической СЭ-фазы  $Ima2-C_{2v}^{22}$  (пр. группа 46) с  $\mathbf{P}_s$  вдоль оси  $C_2$  ( $\mathcal{T}$ -фаза). Все расчеты выполнены в базе плоских волн (PW) и

основаны на теории функционала плотности (DFT) в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA) с использованием сверхмягких атомных псевдопотенциалов *ab initio* (Sr.pbe-nsp-van.UPF, Ca.pbe-nsp-van.UPF, Ti.pbe-sp-van\_ak.UPF, O.pbe-van\_ak.UPF [40]). Использован обменно-корреляционный функционал Педью–Бурке–Эрнцерхофа (PBE) [41] типа GGA, включающий как локальные, так и нелокальные обменный и корреляционный вклады. Использован набор  $k$ -узлов в зоне Бриллюэна, эквивалентный  $8 \times 8 \times 8$  сетке Монкхорста–Пака [42], а также энергия обрезания 100 Ry. Все расчеты выполнены с использованием кода Quantum Espresso (Ver. 6.1) [43]. Расчеты выигрышей в энергии  $\Delta E_{\min}$  для  $\mathcal{L}$ -фазы и  $\mathcal{T}$ -фазы относительно АФД-фазы дают:  $\Delta E_{\min}(\mathcal{L}) = 7.6 \text{ meV}$  и  $\Delta_{\min}(\mathcal{T}) = 11.4 \text{ meV}$  при расщеплении 3.8 meV. Эти результаты получены для полностью оптимизированной структуры всех трех фаз. Таким образом, наши расчеты показывают, что в STO в классическом приближении основным состоянием является  $\mathcal{T}$ -фаза с поляризацией  $\mathbf{P}_s$ , направленной вдоль одной из осей 2-го порядка. Аналогичные расчеты для фаз той же симметрии были выполнены для  $CaTiO_3$  (СТО). Было найдено, что для СТО  $\Delta E_{\min}(\mathcal{L}) = 0.0 \text{ meV}$  и  $\Delta E_{\min}(\mathcal{T}) = 5.8 \text{ meV}$ . Нулевые значения  $\Delta E_{\min}(\mathcal{L})$  означают устойчивость АФД-фазы относительно возникновения  $\mathcal{L}$ -фазы. Структура АФД-фазы не является основным состоянием в СТО и, согласно нашим расчетам, лежит на 94 meV выше основного состояния СТО. Однако наблюдаемое в SCT при  $x \ll 1$  значительное повышение  $T_0$  с ростом  $x$  свидетельствует, на наш взгляд, о доминировании этой структуры при параметрах решетки, соответствующих STO. Для СТО и, в соответствии с моделью виртуального кристалла, для SCT в этой области параметров решетки можно ожидать увеличения выигрыша в энергии  $\Delta E_{\min}(\mathcal{T})$  для полярной  $\mathcal{T}$ -фазы, превышающего вклад нулевых колебаний, и формирования ромбической СЭ-структуры со спонтанной поляризацией  $\mathbf{P}_s$ , направленной вдоль одной из осей  $C_2$ . Таким образом, наши результаты показывают, что как в STO, так и в твердом растворе  $(1-x)SrTiO_3-xCaTiO_3$  в качестве основного состояния в классическом приближении следует ожидать ромбическую СЭ-фазу с симметрией  $Ima2-C_{2v}^{22}$  (пр. группа 46) с  $\mathbf{P}_s$  вдоль одной из осей  $C_2$ , ортогональной главной оси четвертого порядка АФД-структуры (рис. 1).

## 6. Характеристики индуцированной сегнетофазы в $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$

Для вычисления  $P_s$  и  $P_{sh}$  в SCT-1.4 из выделенного спонтанного вклада в рефракцию света  $\delta\Psi_a^s(T)$  и  $\delta\Psi_c^s(T)$  и морфического дупреломления  $\Delta n_{ab}$  из системы уравнений (6) необходимо знание электрооптических коэффициентов  $g_{ik}^{**}$  в сегнетофазе. В нашей работе [37] установлено, что при комнатной температуре ЭО-коэффициенты SCT-1.4 в пределах погрешности

измерений совпадают с ЭО-коэффициентами STO [44]. Следует отметить, что в [37,44] измерялись именно эффективные в указанном выше понимании ЭО-коэффициенты в параэлектрической фазе, для которых в литературе, как правило, используются обозначения  $g_{ik}$ . Учитывая это, далее в параэлектрической фазе будем следовать общепринятым обозначениям  $g_{ik}$  без звездочки, понимая под ними эффективные ЭО-коэффициенты. В кубической centrosимметричной парафазе STO и SCT ЭО-эффект описывается тремя независимыми коэффициентами  $g_{11}, g_{12}, g_{44}$ . Для кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков ЭО-коэффициенты в полярной фазе могут быть выражены через ЭО-коэффициенты в параэлектрической фазе [23,24]. Это справедливо и для эффективных ЭО-коэффициентов [25,26]. В низкотемпературной полярной фазе  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  симметрии  $mm2(C_{2v})$  [10,14,20,21]  $g_{ik}^{**}$  и  $g_{11}, g_{12}, g_{44}$  связаны соотношениями [17,18,26]:

$$\begin{aligned} g_{13}^{**} &= g_{12}, & g_{23}^{**} &= 1/2(g_{11} + g_{12} - g_{44}), \\ g_{33}^{**} &= 1/2(g_{11} + g_{12} + g_{44}). \end{aligned} \quad (7)$$

При расчетах  $P_s$  и  $P_{sh}$  для SCT-1.4 из спонтанных вкладов  $\delta\Psi_i^s$  по уравнениям (6) были использованы значения ЭО-коэффициентов  $g_{11} = 0.15 \text{ м}^4/\text{С}^2$ ,  $g_{12} = 0.04 \text{ м}^4/\text{С}^2$ ,  $g_{44} = 0.08 \text{ м}^4/\text{С}^2$  и показателя преломления  $n_i = n = 2.39$ . В работе [45] показано, что ЭО-коэффициенты номинально чистого титаната стронция практически не зависят от температуры. Аналогичное поведение мы предположили и для SCT-1.4.

Как следует из расчетов раздела 5, в структурно монодоменном образце  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  в тетрагональной парафазе с осью 4-го порядка  $[001]_c$  (ось  $c$ ) при переходе в СЭ-фазу  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  симметрии  $mm2(C_{2v})$  спонтанная поляризация  $P_s$  может лежать вдоль осей  $[110]_a$  или  $[1\bar{1}0]_b$  (рис. 1), что согласуется с интерпретацией экспериментальных данных в работах [10,14,20,21,46]. Поэтому возможны два варианта расчетов из уравнений (6): для монодоменного образца с  $P_s = P_{sa}$  (поляризация вдоль направления  $[110]_a$ ) и для монодоменного образца с  $P_s = P_{sb}$  (поляризация вдоль направления  $[1\bar{1}0]_b$ ). Для каждого из фиксированных направлений  $P_s$  возможны флуктуации вдоль полярных осей  $[110]_a$  и  $[1\bar{1}0]_b$  ( $P_{sha} = \langle P_{\text{fla}}^2 \rangle^{1/2}$  и  $P_{shb} = \langle P_{\text{flb}}^2 \rangle^{1/2}$ ). При конкретизации уравнений (6) далее будем использовать обозначения  $P_s = |\langle P_{s3} \rangle| = P_{sa}$  для спонтанной поляризации вдоль оси  $[110]_a$  в монодоменном образце и  $P_s = |\langle P_{s3} \rangle| = P_{sb}$  для спонтанной поляризации вдоль оси  $[1\bar{1}0]_b$ . С целью упрощения уравнений для расчетов по каждому из этих вариантов ориентации  $P_s$  в SCT обозначим  $A_{i3} = -(n^3/2)g_{i3}^{**}$ . Тогда, учитывая соотношение (7), численные значения  $g_{11}, g_{12}, g_{44}$  и  $n$ , получим

$$\begin{aligned} A_{13} &= -(n^3/2)(g_{12}) = -0.27 [\text{м}^4/\text{С}^2], \\ A_{23} &= -(n^3/4)(g_{11} + g_{12} - g_{44}) = -0.31 [\text{м}^4/\text{С}^2], \\ A_{33} &= -(n^3/4)(g_{11} + g_{12} + g_{44}) = -0.92 [\text{м}^4/\text{С}^2]. \end{aligned}$$

Из условий симметрии  $A_{13} = A_{12}$  и  $A_{23} = A_{32}$ .

В этом случае варианты записи уравнений (6) будут иметь вид:

$P_s = P_{sa}$  лежит вдоль оси  $[110]_a$ , флуктуации соответственно вдоль осей  $[110]_a$  и  $[1\bar{1}0]_b$ .

$$\begin{aligned} \delta\Psi_a^s(T) &= A_{33}P_{sa}^2 + A_{33}P_{sha}^2 + A_{23}P_{shb}^2 \\ &= A_{33}(P_{sa}^2 + P_{sha}^2) + A_{23}P_{shb}^2, \\ \delta\Psi_b^s(T) &= A_{23}P_{sa}^2 + A_{23}P_{sha}^2 + A_{33}P_{shb}^2 \\ &= A_{23}(P_{sa}^2 + P_{sha}^2) + A_{33}P_{shb}^2, \\ \delta\Psi_c^s(T) &= A_{13}P_{sa}^2 + A_{13}P_{sha}^2 + A_{13}P_{shb}^2 \\ &= A_{13}(P_{sa}^2 + P_{sha}^2 + P_{shb}^2). \end{aligned} \quad (8)$$

Для морфического двупреломления  $\Delta n_{ab} = n_b - n_a$

$$\begin{aligned} \Delta n_{ab} &= \delta n_b^s - \delta n_a^s = \delta\Psi_b^s - \delta\Psi_a^s = (A_{23} - A_{33})P_{sa}^2 \\ &\quad + (A_{23} - A_{33})P_{sha}^2 - (A_{23} - A_{33})P_{shb}^2. \end{aligned} \quad (9)$$

Согласно нашим измерениям морфическое двупреломление  $\Delta n_{ab}$  в SCT-1.4 выше  $T_c$  равно нулю (рис. 8). Из (9) следует, что в этом случае  $P_{sha}^2 = P_{shb}^2$  выше  $T_c$ . Можно предположить, что флуктуации поляризации вдоль осей  $[110]_a$  и  $[1\bar{1}0]_b$  изотропны и ниже  $T_c$  и  $P_{sha}^2 = P_{shb}^2$ . При  $P_{sh}^2 = P_{sha}^2 = P_{shb}^2$  и подстановки численных значений коэффициентов уравнения (8) будут иметь вид

$$\begin{aligned} \delta\Psi_a^s(T) &= A_{33}P_{sa}^2 + (A_{33} + A_{23})P_{sh}^2 \\ &= [-0.92P_{sa}^2 - 1.23P_{sh}^2], \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \delta\Psi_b^s(T) &= A_{23}P_{sa}^2 + (A_{23} + A_{33})P_{sh}^2 \\ &= [-0.31P_{sa}^2 - 1.23P_{sh}^2], \end{aligned} \quad (11)$$

$$\delta\Psi_c^s(T) = A_{13}P_{sa}^2 + 2A_{13}P_{sh}^2 = [-0.27P_{sa}^2 - 0.54P_{sh}^2], \quad (12)$$

спонтанный полярный вклад в кристаллографическое двупреломление

$$\begin{aligned} \Delta n_{ac}^s &= \delta\Psi_c^s(T) - \delta\Psi_a^s(T) = (A_{13} - A_{33})P_{sa}^2 \\ &\quad + (2A_{13} - A_{33} - A_{23})P_{sh}^2 = [0.65P_{sa}^2 - 0.69P_{sh}^2], \end{aligned} \quad (13)$$

морфическое двупреломление  $\Delta n_{ab} = n_b - n_a$ :

$$\begin{aligned} \Delta n_{ab} &= \delta n_b^s - \delta n_a^s = \delta\Psi_b^s - \delta\Psi_a^s \\ &= (A_{23} - A_{33})P_{sa}^2 = [+0.61P_{sa}^2]. \end{aligned} \quad (14)$$

Для случая, когда  $P_s = P_{sb}$  лежит вдоль оси  $[1\bar{1}0]_b$  и флуктуации вдоль осей  $[110]_a$  и  $[1\bar{1}0]_b$  изотропны  $P_{sh}^2 = P_{sha}^2 = P_{shb}^2$  выражения (6) для  $\delta\Psi_i^s(T)$  запишутся как

$$\begin{aligned} \delta\Psi_a^s(T) &= A_{23}P_{sb}^2 + (A_{23} + A_{33})P_{sh}^2 \\ &= [-0.31P_{sb}^2 - 1.23P_{sh}^2], \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \delta\Psi_b^s(T) &= A_{33}P_{sb}^2 + (A_{33} + A_{23})P_{sh}^2 \\ &= [-0.92P_{sb}^2 - 1.23P_{sh}^2], \end{aligned} \quad (16)$$

$$\delta\Psi_c^s = A_{13}P_{sb}^2 + 2A_{13}P_{sh}^2 = [-0.27P_{sb}^2 - 0.54P_{sh}^2], \quad (17)$$

спонтанный полярный вклад в кристаллографическое двупреломление

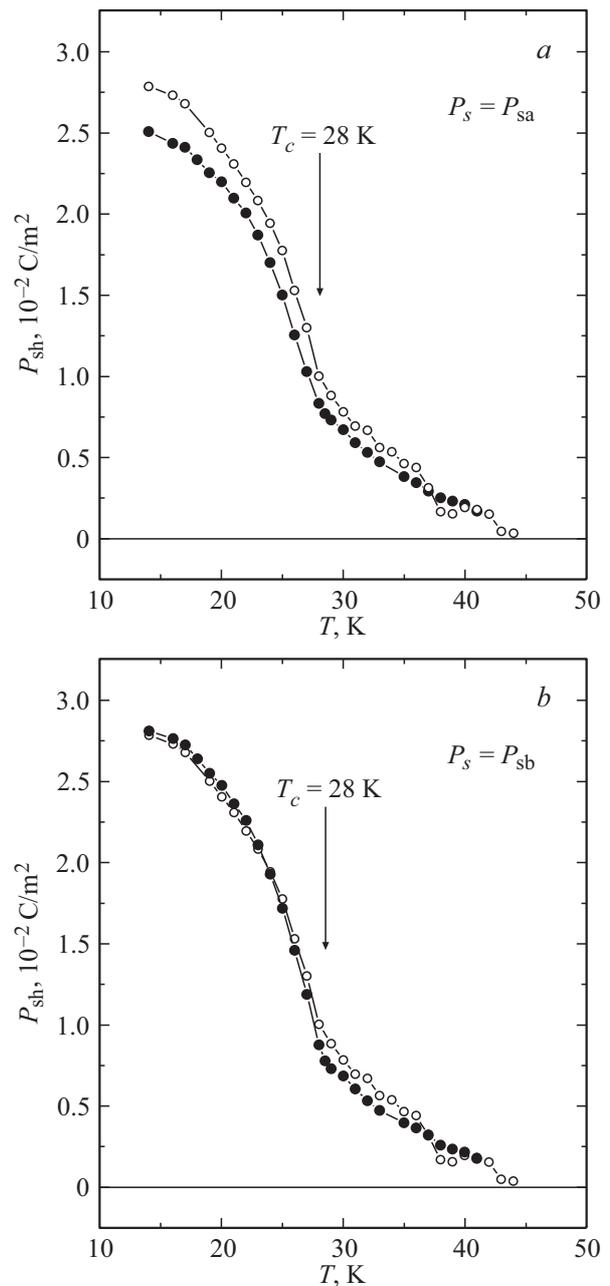
$$\begin{aligned} \Delta n_{ac}^s &= \delta\Psi_c^s(T) - \delta\Psi_a^s(T) = (A_{13} - A_{23})P_{sb}^2 \\ &+ (2A_{13} - A_{33} - A_{23})P_{sh}^2 = [0.04P_{sb}^2 - 0.69P_{sh}^2], \end{aligned} \quad (18)$$

морфическое двупреломление  $\Delta n_{ab} = n_b - n_a$ :

$$\begin{aligned} \Delta n_{ab} &= \delta n_b^s - \delta n_a^s \\ &= \delta\Psi_b^s - \delta\Psi_a^s = (A_{33} - A_{23})P_{sb}^2 = [-0.61P_{sb}^2]. \end{aligned} \quad (19)$$

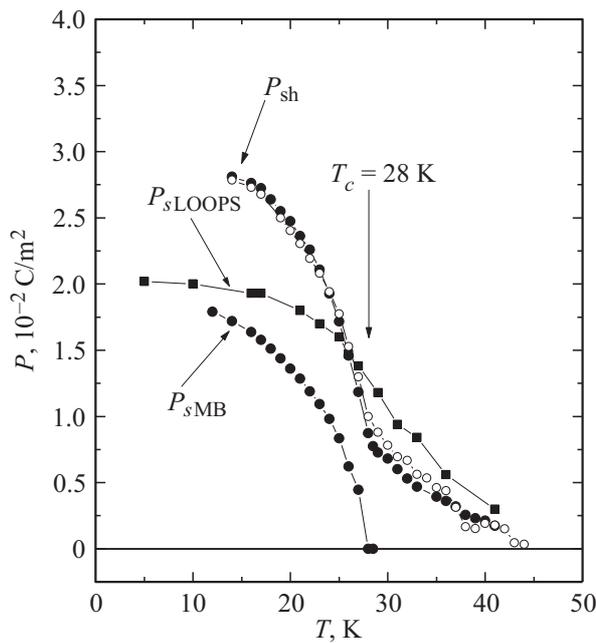
В результате получаем две серии уравнений для двух возможных вариантов монокристалла (10)–(14) для  $P_{sa}$  и (15)–(19) для  $P_{sb}$ . В предположении изотропных флуктуаций для каждого варианта экспериментальных данных хватает с избытком, чтобы вычислить  $P_s$  и  $P_{sh}$  только из оптических измерений. Набор экспериментальных данных позволяет провести расчеты для двух вариантов направления спонтанной поляризации монокристалла ( $P_{sa}$  и  $P_{sb}$ ) и тем самым уточнить преимущественное направление  $P_s$  ( $P_{sa}$  или  $P_{sb}$ ). Учитывая большую точность измерения двупреломления, при решении систем уравнений (10)–(14) и (15)–(19)  $P_s$  ( $P_{sa}$  и  $P_{sb}$ ) рассчитывалось из морфического двупреломления (14) и (19), а затем, после подстановки  $P_s$  в (10), (12) и соответственно в (15), (17) определялось  $P_{sh}$  для обоих вариантов. Сравнение расчетов из  $\delta\Psi_a^s(T)$  и  $\delta\Psi_c^s(T)$  и морфического двупреломления  $\Delta n_{ab}$  для каждого возможного варианта реализации монокристалла (со спонтанной поляризацией  $P_{sb}$  или  $P_{sa}$ ) позволяет провести верификацию направления спонтанной поляризации и в целом оценить правильность подхода. Значения  $P_s = P_{s\text{LOOPS}}$ , получаемые из петель диэлектрического гистерезиса, являются проверочными данными для реалистичности расчетов  $P_s = P_{s\text{MB}}$  из оптических измерений (из морфического двупреломления).

Результаты расчетов приведены на рис. 9, *a*, *b* и рис. 10. Температурные зависимости  $P_s = P_{s\text{MB}}$  на рис. 10 рассчитаны по формулам (14), (19) из морфического двупреломления  $\Delta n_{ab}(T)$ , представленного на рис. 8. Полученные значения для  $P_s = P_{s\text{MB}}(T)$  и экспериментальные данные для  $\delta\Psi_a^s(T)$  и  $\delta\Psi_c^s(T)$  подставлены в уравнения (10), (12) и (15), (17), из которых для каждого  $\delta\Psi_a^s(T)$  и  $\delta\Psi_c^s(T)$  вычислены зависимости  $P_{sh}$  для обоих вариантов возможного направления спонтанной поляризации в образце SCT-1.4 (рис. 9, *a*, *b*). Видно, что зависимости  $P_{sh}(T)$ , рассчитанные из  $\delta\Psi_a^s(T)$  и  $\delta\Psi_c^s(T)$ , совпадают только для случая  $P_s = P_{sb}$ , когда спонтанная поляризация лежит вдоль оси  $[1\bar{1}0]_b$ . Это



**Рис. 9.** *a* — температурные зависимости  $P_{sh}$  в SCT-1.4, вычисленные из  $\delta\Psi_a^s$  (точки) и  $\delta\Psi_c^s$  (кружки) с использованием уравнений (10), (12) для  $P_s$ , лежащей вдоль оси  $[110]_a$  ( $P_s = P_{sa}$ ). *b* — температурные зависимости  $P_{sh}$  в SCT-1.4, вычисленные из  $\delta\Psi_a^s$  (точки) и  $\delta\Psi_c^s$  (кружки) с использованием уравнений (15), (17) для  $P_s$ , лежащей вдоль оси  $[1\bar{1}0]_b$  ( $P_s = P_{sb}$ ).

направление соответствует одной из легких осей ориентации спонтанной поляризации, полученных в наших расчетах, и согласующихся с интерпретацией экспериментов в работах [10,14,20,21,46]. Однако преимущественным направлением спонтанной поляризации  $P_s$  при геометрии вырезки образцов SCT-1.4, использованной нами для формирования структурно монокристаллического



**Рис. 10.** Спонтанная поляризация, определенная из морфического двупреломления  $P_{sMB}$  и из петель диэлектрического гистерезиса  $P_{sLOOPS}$ ; зависимости  $P_{sh}(T)$ , вычисленные из  $\delta\Psi_a^S$  (точки) и  $\delta\Psi_c^S$  (кружки) с использованием уравнений (15), (17) для случая  $P_s$ , лежащей вдоль оси  $[1\bar{1}0]_b$  в SCT-1.4.

кристалла в АФД-фазе, оказывается направление вдоль оси  $[1\bar{1}0]_b$  образца. Для  $P_s = P_{sb}$  совпадение наблюдается в пределах 2% (рис. 9, *b*) тогда как аналогичные кривые  $P_{sh}(T)$ , рассчитанные из  $\delta\Psi_a^S(T)$  и  $\delta\Psi_c^S(T)$  для  $P_s$ , направленной вдоль оси  $[110]_a$ , отличаются более чем на 10% (рис. 9, *a*). Данные, представленные на рис. 10, и дальнейшее обсуждение относятся именно к случаю ориентации спонтанной поляризации вдоль оси  $[1\bar{1}0]_b$ . Обозначения  $P_s$  и  $P_{sh}$  соответствуют абсолютным значениям величин. На рис. 10 для сравнения представлена также спонтанная поляризация, полученная из петель диэлектрического гистерезиса  $P_{sLOOPS}$ . При низких температурах величины поляризации, полученной из морфического двупреломления  $P_{sMB}$  и петля гистерезиса  $P_{sLOOPS}$  близки по величине. Следует отметить, что  $P_{sMB}$  отражает именно спонтанную поляризацию, тогда как  $P_{sLOOPS}$  получено при воздействии на образец достаточно сильного электрического поля. Из рис. 10 видно, что в SCT-1.4 при 12 К  $P_s = P_{sMB} \approx P_{sLOOPS} \approx 1.8 \cdot 10^{-2} \text{ C/m}^2$ , а  $P_{sh} \approx 2.7 \cdot 10^{-2} \text{ C/m}^2$  при 14 К. Большая величина  $P_{sh}$ , превышающая величину  $P_s$ , указывает на важный вклад в формирование индуцированной примесью сегнетоэлектрической фазы в квантовых параэлектриках пространственных флуктуаций поляризации, которые по величине и температурной зависимости кардинально отличаются от классических термодинамических флуктуаций. В [21] поляризация  $P_s$  была оценена при низких температурах для SCT

( $x = 0.007$ )  $P_s \approx 2.3 \cdot 10^{-2} \text{ C/m}^2$  и в [22] для SCT ( $x = 0.011$ )  $P_s \approx 2.9 \cdot 10^{-2} \text{ C/m}^2$  из спонтанного полярного вклада в кристаллографическое двупреломление. Эти величины существенно превосходят найденные нами значения  $P_s = P_{sLOOPS} \approx 0.77 \cdot 10^{-2} \text{ C/m}^2$  для SCT ( $x = 0.007$ ) и  $P_s = P_{sMB} \approx P_{sLOOPS} \approx 1.8 \cdot 10^{-2} \text{ C/m}^2$  для SCT ( $x = 0.014$ ), но близки по величине к найденному нами значению  $P_{sh} \approx 2.7 \cdot 10^{-2} \text{ C/m}^2$ . В особенности для SCT ( $x = 0.011$ ), так как экстраполяция  $P_{sh}(T)$  к  $T = 0 \text{ K}$  в SCT ( $x = 0.014$ ) дает величину  $P_{sh}(0 \text{ K}) \approx 3 \cdot 10^{-2} \text{ C/m}^2$ . Такие корреляции обусловлены тем, что в [21,22] оценки проводились с использованием формул, которые не позволяют разделить вклады в рефракцию света среднего значения спонтанной поляризации  $P_s$  и сильных пространственных флуктуаций поляризации  $P_{sh}$  (вклады ближнего и дальнего порядка), поэтому в поляризацию  $P_s$ , приведенную в [21,22], вошел вклад  $P_{sh}$ , величина которого ниже  $T_c$  значительно превышает истинное значение спонтанной поляризации  $P_s$ , обусловленной дальним порядком (см. формулы (13), (18) для спонтанного полярного вклада в кристаллографическое двупреломление), т.е. оценки значения поляризации, полученные в [21,22], фактически были обусловлены величиной  $P_{sh}$ .

Используя наш метод вычисления  $P_s$  и  $P_{sh}$ , на основе уравнений (18), (19) и экспериментальных данных, приведенных в работе [14,20,21] по температурным зависимостям кристаллографического  $\Delta n_{ac}$  и морфического  $\Delta n_{ab}$  двупреломления мы оценили  $P_s = P_{sMB}$  и  $P_{sh}$  в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  с  $x = 0.007$  при  $T = 5 \text{ K}$ . Оказалось, что при  $T = 5 \text{ K}$  для SCT-0.7  $P_{sMB} \approx 0.7 \cdot 10^{-2} \text{ C/m}^2$ , что хорошо соответствует нашим данным для  $P_s = P_{sLOOPS} \approx 0.77 \cdot 10^{-2} \text{ C/m}^2$ , полученным из петель гистерезиса в SCT-0.7 при той же температуре (рис. 5), а величина  $P_{sh}$ , характеризующая ближний (локальный) порядок, оказалась равной  $P_{sh} \approx 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ C/m}^2$ . Таким образом, по мере уменьшения концентрации примеси кальция, индуцирующей дальний сегнетоэлектрический порядок в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ , формирование дальнего порядка резко ослабляется. При уменьшении  $x$  от 0.014 до 0.007  $P_s$  уменьшается в 2.5 раза, а величина  $P_{sh}$ , характеризующая локальный полярный порядок меняется слабо. Это указывает на то, что процессы формирования ближнего и дальнего порядка квазиневазисимы и, вероятно, имеют разные механизмы.

Результаты  $P_s(T)$  и  $P_{sh}(T)$ , представленные на рис. 10, на примере SCT впервые дают количественное описание формирования индуцированного примесью полярного состояния в квантовых параэлектриках. Значительно выше температуры  $T_c$  возникают изотропные вдоль осей  $a$  и  $b$  ( $P_{sh}^2 = P_{ash}^2 = P_{bsh}^2$ ) пространственные флуктуации поляризации. Величина  $P_{sh}$  возрастает по мере приближения к  $T_c$ , а скорость нарастания максимальна в  $T_c$ . Одновременно в  $T_c$  появляется спонтанная поляризация вдоль оси  $b$ , величина которой сравнительно меньше

пространственных флуктуаций. Дальнейшее охлаждение приводит к росту полярного порядка на обоих масштабах — дальнего и ближнего,  $P_s$  и  $P_{sh}$ . Таким образом происходит упорядочение на двух характерных масштабах: макроскопическом с дальним порядком и локальным упорядочением на нано- или мезоскопическом масштабе. Различные модельные представления такого упорядочения в системах квантовых параэлектриков с примесями и с изотопным замещением неоднократно обсуждались [4–8,11,15], в том числе в системе  $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$  [7,14,21,22,30,46]. Но количественных характеристик упорядочения на различных масштабах и их сравнений ранее не проводилось. Полученные данные позволили подтвердить ранее наблюдаемые особенности и выявить ряд новых. Результаты хорошо согласуются с предположением о том, что в данной геометрии изготовления образцов спонтанная поляризация направлена вдоль оси  $b$ . Наблюдается особенность (излом) в поведении  $P_{sh}$  при температуре СЭ-фазового перехода ( $T_c = 28$  К), что указывает на наличие фазового перехода как на макроскопическом с поляризацией  $P_s$  вдоль оси  $b$ , так и на нано- или мезоскопическом масштабе с локальным упорядочением вдоль осей  $a$  и  $b$ . Таким образом,  $P_{sh}$  можно рассматривать, как параметр порядка такого квазинеиндивидуального процесса локального полярного упорядочения. Очевидно, что пространственные флуктуации, ответственные за появление  $P_{sh}$ , могут быть неоднородны по образцу. Величина  $P_{sh}$  получена в результате усреднения по времени и объему образца квадрата локальной поляризации. В этом случае сегнетоэлектрическую фазу в  $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$  следует рассматривать как квазиоднородное полярное состояние с определенным средним значением макроскопической спонтанной поляризации  $P_s$ , возникающей на фоне локального полярного упорядочения, характеризуемого величиной  $P_{sh}$ . В принципе механизмом появления  $P_{sh}$  в  $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$  может быть образование нанодоменной, кластерной структуры, обсуждаемой в работах [14,21,30,46].

## 7. Заключение

В настоящей работе проведены термооптические и диэлектрические исследования сегнетоэлектрического фазового состояния в  $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$ , индуцированного примесью кальция. Изучены температурные изменения рефракции света, двупреломления, диэлектрической проницаемости и петель диэлектрического гистерезиса в монокристаллах  $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$  с  $x = 0.014$  (SCT-1.4). В монокристаллах  $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$  с  $x = 0.007$  (SCT-0.7) проведены измерения температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и петель диэлектрического гистерезиса. В SCT-1.4 выделен спонтанный полярный вклад в рефракцию света, возникающий за счет спонтанного квадратичного электрооптического эффекта, вызванного спонтанной поляризацией и ее флуктуациями. Выполнены расчеты *ab initio* равновесных структур

и полных энергий трех низкотемпературных фаз для  $SrTiO_3$  и  $CaTiO_3$ , на основании которых определена ожидаемая симметрия основного состояния их твердого раствора и направления спонтанной поляризации в индуцированной кальцием сегнетофазе в  $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$ .

Из спонтанного вклада в рефракцию света на основе ранее развитого авторами фенологического подхода [25] впервые количественно определены величины и температурные зависимости среднеквадратичных флуктуаций параметра порядка — поляризации  $P_{sh} = \langle P_{\vec{n}}^2 \rangle^{1/2}$  (ближний, локальный полярный порядок) в сегнетоэлектрической фазе, ниже температуры индуцированного сегнетоэлектрического перехода  $T_c$ . Из морфического двупреломления и петель диэлектрического гистерезиса в SCT-1.4 определено среднее значение спонтанной поляризации  $P_s$  (вклад дальнего порядка). Результаты расчетов  $P_{sh}$  и  $P_s$  из температурных изменений различных главных значений рефракции света и морфического двупреломления показывают, что преимущественным направлением спонтанной поляризации  $P_s$  при геометрии вырезки образцов SCT-1.4, использованной для формирования структурно монодоменного кристалла в АФД-фазе, является направление вдоль оси  $[1\bar{1}0]_b$  образца. На основе наших данных по измерению петель диэлектрического гистерезиса и литературных данных по двупреломлению проведены оценки величин  $P_{sh}$  и  $P_s$ , характеризующих ближний и дальний порядок в сегнетофазе SCT-0.7.

Полученные результаты позволили выявить на количественном уровне новые особенности формирования индуцированной полярной фазы в  $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$ . Пространственные флуктуации (ближний, локальный порядок) поляризации, возникающие значительно выше  $T_c$ , имеют особенность в  $T_c$ , продолжают возрастать в сегнетоэлектрической фазе и существенно превышают среднее значение спонтанной поляризации, характеризующей дальний порядок. По мере уменьшения концентрации примеси кальция, индуцирующей дальний сегнетоэлектрический порядок в  $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$ , формирование дальнего порядка резко ослабляется (при уменьшении  $x$  от 0.014 до 0.007  $P_s$  уменьшается в 2.5 раза), а ближний (локальный) полярный порядок, характеризуемый величиной  $P_{sh}$ , меняется слабо. Выявленные особенности поведения  $P_s$  и  $P_{sh}$  указывают на то, что процессы формирования ближнего и дальнего порядка квазинеиндивидуальны и, вероятно, имеют разные механизмы.

Следует отметить, что полученные результаты по определению  $P_{sh}$  и  $P_s$  в SCT-1.4 — пример применения развитого авторами подхода [25] по количественному вычислению из экспериментальных рефрактометрических данных раздельно вкладов ближнего  $P_{sh}$  и дальнего  $P_s$  порядка в формирование полярной фазы в системах с сосуществованием обоих вкладов в упорядоченной фазе ниже  $T_c$ . До настоящей работы нам известны только публикации, в которых приводятся результаты определения  $P_{sh} = \langle P_{\vec{n}}^2 \rangle^{1/2}$  для случаев, когда спонтанная поляризация, характеризующая дальний порядок  $P_s = 0$ .

Авторы благодарят В. Клееманна и Дж.Г. Беднорца за предоставление высококачественных монокристаллов  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  с  $x = 0.014$  и  $0.007$ .

## Список литературы

- [1] О.Е. Квятковский. ФТТ **43**, 1345 (2001).
- [2] A. Yamanaka, M. Kataoka, Y. Inaba, B. Hehlen, E. Courtens. Europhys. Lett. **50**, 688 (2000).
- [3] О.Е. Квятковский. Solid State Commun. **117**, 455 (2001).
- [4] B.E. Vugmeister, M.D. Glinchuk. Rev. Mod. Phys. **62**, 993 (1990).
- [5] U.T. Hoeschli, K. Knorr, A. Loidl. Adv. Phys. **39**, 405 (1990).
- [6] M.D. Glinchuk, I.P. Bykov. Phase Transitions **40**, 1 (1992).
- [7] W. Kleemann. Int. J. Mod. Phys. B **7**, 2469 (1993).
- [8] G.A. Samara. J. Phys.: Condens. Mater. **15**, R367 (2003).
- [9] M. Itoh, R. Wang, Y. Inaguma, T. Yamaguchi, Y.J. Shan, T. Nakamura. Phys. Rev. Lett. **82**, 3540 (1999).
- [10] J.G. Bednorz, K.A. Mueller. Phys. Rev. Lett. **52**, 2289 (1984).
- [11] R. Blinc, B. Zalar, V.V. Laguta, M. Jtoh. Phys. Rev. Lett. **94**, 147601-1 (2005).
- [12] С.А. Просандеев, В.А. Трепаков. ЖЭТФ **121**, 489 (2002).
- [13] V.A. Trepakov, M.E. Savinov, S.A. Prosandeev, S.E. Kapphan, L. Jastrabik, L.A. Boatner. Phys. Status Solidi C **2**, 145 (2005).
- [14] W. Kleemann, U. Bianchi, A. Buerger, M. Prasse, J. Dec. Phase Transitions **55**, 57 (1995).
- [15] W. Kleemann, F.J. Schäfer, D. Rytz. Phys. Rev. Lett. **54**, 2038 (1985).
- [16] T. Azuma, K. Iio, K. Yamanaka, T. Kyomen, R. Wang, M. Itoh. Ferroelectrics **304**, 77 (2004).
- [17] P.A. Markovin, W. Kleemann, R. Linder, V.V. Lemanov, O.Yu. Korshuniv, P.P. Syrnikov. J. Phys.: Condens. Mater. **8**, 2377 (1996).
- [18] М.Е. Гужва, В. Клееманн, В.В. Леманов, П.А. Марковин. ФТТ **39**, 704 (1997).
- [19] K. Yamanaka, R. Wang, M. Itoh, K. Iio. J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 3213 (2001).
- [20] U. Bianchi. PhD Thesis, Gerhard-Mercator-Universität-Gesamthochschule-Duisburg, Duisburg (1996). 159 p.
- [21] W. Kleemann, A. Albertini, M. Kuss, R. Lindner. Ferroelectrics **203**, 57 (1997).
- [22] W. Kleemann, F.J. Schafer, K.A. Miiller, J.G. Bednorz. Ferroelectrics **80**, 297 (1988).
- [23] M. DiDomeniko, S.H. Wemple. J. Appl. Phys. **40**, 720 (1969).
- [24] S.H. Wemple, M. DiDomenico. In: Applied Solid State Science / Ed. R. Wolfe. Academic, N.Y. (1972). V. 3.
- [25] П.А. Марковин, В.А. Трепаков, А.К. Таганцев, А. Дейнека, Д.А. Андреев. ФТТ **58**, 131 (2016).
- [26] P.A. Markovin, V.A. Trepakov, M.E. Guzhva, A.G. Razdobarin, A.K. Tagantsev, D.A. Andreev, A. Dejneka. Mater. Res. Exp. **3**, 115705 (2016).
- [27] П.А. Марковин, Р.В. Писарев. ЖЭТФ **77**, 2461 (1979).
- [28] R.V. Pisarev, B.B. Krichevtzov, P.A. Markovin, O.Yu. Korshunov, J.F. Scott. Phys. Rev. B **28**, 2677 (1983).
- [29] K.A. Muller, W. Berlinger, M. Capizzi, H. Granicher. Solid State Commun. **8**, 549 (1970).
- [30] U. Bianchi, J. Dec, W. Kleemann, J.G. Bednorz. Phys. Rev. B **51**, 8737 (1995).
- [31] О.Е. Квятковский. ФТТ **44**, 1087 (2002).
- [32] О.Ю. Коршунов, П.А. Марковин, Р.В. Писарев. ФТТ **25**, 2134 (1983).
- [33] O.Yu. Korshunov, P.A. Markovin, R.V. Pisarev. Ferroelectrics Lett. **13**, 137 (1992).
- [34] O.Yu. Korshunov, P.A. Markovin, R.V. Pisarev, L.M. Sapoznikova. Ferroelectrics **90**, 151 (1989).
- [35] R.V. Pisarev, P.A. Markovin, B.N. Shermatov, V.I. Voronkova, V.K. Yanovskii. Ferroelectrics **96**, 181 (1989).
- [36] А.С. Сонин, А.С. Василевская. Электрооптические кристаллы. Атомиздат, М. (1971). 328 с.
- [37] П.А. Марковин, М.Е. Гужва. ФТТ **58**, 136 (2016).
- [38] N. Sai, D. Vanderbilt. Phys. Rev. B **62**, 13942 (2000).
- [39] R.A. Evarestov, E. Blokhin, D. Gryaznov, E.A. Kotomin. J. Maier. Phys. Rev. B **83**, 134108 (2011).
- [40] <http://www.quantum-espresso.org>
- [41] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [42] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [43] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini et al. J. Phys.: Condens. Matter **21**, 395502 (2009). <http://arxiv.org/abs/0906.2569>
- [44] Y. Fuji, T. Sakudo. J. Appl. Phys. **41**, 4118 (1970).
- [45] J.E. Geusiz, S.K. Kuttz, L.G. Van Uitert, S.H. Wemple. Appl. Phys. Lett. **4**, 141 (1964).
- [46] A. Burgel, W. Kleemann, U. Bianchi. Phys. Rev. B **53**, 5222 (1996).

Редактор Т.Н. Василевская