

06,07,13

Анализ диффузного рассеяния в окрестности M-точки в перовскитах для случая межмодового взаимодействия

© С.Б. Вахрушев, К.А. Петрухно

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: k.a.petroukhno@gmail.com

Поступила в Редакцию 10 июля 2024 г.

В окончательной редакции 25 июля 2024 г.

Принята к публикации 26 июля 2024 г.

Предложена генерализация модели взаимодействующих мод на случай диффузного рассеяния (ДР). Это исследование подтверждает применимость ранее созданной модели взаимодействующих мод для анализа ДР в $\text{PbZr}_{0.976}\text{Ti}_{0.024}\text{O}_3$ (PZT2.4). Модель, ранее применявшаяся для описания неупругого рассеяния в отдельных точках обратного пространства, теперь может быть применена для непрерывного описания изменения интенсивности диффузного рассеяния вдоль произвольного направления в обратном пространстве. Разработанный подход фоннного разложения ДР при наличии межмодового взаимодействия значительно расширяет возможности исследования критической динамики перовскитов.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, антисегнетоэлектрики, фазовые переходы, динамика решетки, критическое рассеяние.

DOI: 10.61011/FTT.2024.09.58781.185

1. Введение

Межмодовое взаимодействие очень часто встречается в различных кристаллах, претерпевающих фазовые переходы [1]; в частности, оно оказывается очень важным в перовскитоподобных кристаллах. Ранее большинство работ по исследованию межмодового взаимодействия и связанного с ним диффузного рассеяния (ДР) выполнялось в окрестности Γ -точки обратного пространства [2]. Однако многие перовскитоподобные кристаллы претерпевают антиферродисторсионные (AFD) фазовые переходы, связанные с конденсацией мягких мод на границе зоны Бриллюэна (ЗБ) в точках M ($q_M = (\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$). В статьях [3,4] такие переходы были охарактеризованы как внутренне присущие перовскитной структуре. При наличии мягкой моды симметрии M_3 [5], связанной с разворотами кислородных октаэдров, неизбежным оказывается возникновение межмодового взаимодействия в окрестности M-точки, которое должно приводить к необычному виду ДР. Такого вида ДР неоднократно наблюдалось [6–10], однако подробный анализ ранее нигде не проводился. Несмотря на то, что методы неупругого рассеяния нейтронов (INS) и рентгеновских лучей (IXS) являются наиболее прямыми методами исследования критической динамики в объеме обратного пространства (ОП), измерения методом IXS, перекрывающие большой объем ОП, могут занимать продолжительное время и при этом не всегда способны обеспечивать достаточную плотность получаемых данных. Метод ДР, с другой стороны, позволяет собирать более плотные данные в ОП. В случае невзаимодействующих мод ДР широко используется для изучения критической динамики, однако, насколько нам известно, критическое

поведение ДР при наличии межмодового взаимодействия ранее подробно не анализировались, несмотря на наличие большого числа экспериментальных работ. Нами было подробно исследовано ДР синхротронного излучения в монокристалле $\text{PbZr}_{0.976}\text{Ti}_{0.024}\text{O}_3$ (PZT2.4) в широком интервале температур, в области существования кубической фазы. Физические выводы, следующие из анализа температурной эволюции такого рассеяния, будут рассмотрены в отдельной статье. В настоящей работе подробно описан подход, использованный для анализа формы распределения интенсивности ДР в ОП.

2. Модель

Для описания ДР нами была использована модель межмодового взаимодействия [11], которая описывает низкочастотную часть неупругих спектров в окрестности M-точки как комбинацию трех мод, а именно: продольной и поперечной „свинцовых мод“ (TA и LA), и антиферродисторсионной (AFD) „кислородной“ моды. Для описания высокочастотной части спектра была введена дополнительная высокоэнергетическая оптическая мода (OM). В модели учитывалось только взаимодействие TA- и AFD-мод. Вклад в рассеяние для смешанных мод, согласно [2], может быть записан как

$$I_{CM} = S n(\omega) \sum_{i,j=1,2} F_i^*(\vec{Q}) G_{ij} F_j(\vec{Q}), \quad (1)$$

где S — шкальный множитель, $n(\omega)$ — Бозе-фактор, индексы i и j соответствуют поперечной акустической (TA) ($i, j = 1$) или кислородной (AFD) ($i, j = 2$) модам, F_i — неупругий структурный фактор для соответ-

ствующей моды, а динамическая восприимчивость дается выражением

$$G_{ij}^{-1} = \begin{pmatrix} \omega_1^2 - \omega^2 + i\Gamma_1\omega & \Delta_{12} + i\Gamma_{12}\omega & 0 & 0 \\ \Delta_{12} + i\Gamma_{12}\omega & \omega_2^2 - \omega^2 + i\Gamma_2\omega & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \omega_3^2 - \omega^2 + i\Gamma_3\omega & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \omega_4^2 - \omega^2 + i\Gamma_4\omega \end{pmatrix}, \quad (2)$$

где ω_i и Γ_i — частоты и константы затухания неперенормированных мод, а Δ_{12} , $i\Gamma_{12}$ — вещественная и мнимая части комплексной константы взаимодействия.

Для ТА-, AFD- и LA-мод структурный фактор может быть вычислен как

$$F_i(\vec{Q}) = \sum_l \frac{f_l(\vec{Q})}{\sqrt{m_l}} (\vec{Q} \vec{e}_l^j(\vec{q})) \exp(i\vec{Q} \vec{r}_l). \quad (3)$$

Здесь $f_l(q)$ — атомный форм-фактор иона l , а m_l — масса этого иона, $\vec{e}_l^j(\vec{q})$ — соответствующая иону l компонента собственного вектора моды j при приведенном волновом векторе \vec{q} , \vec{r}_l — позиция иона l в ячейке решетки. Суммирование ведется по вкладам от всех ионов l в моду i . Неупругий структурный фактор для высокоэнергетической моды F_{OM} рассматривался как параметр подгонки, не зависящий от q и температуры T . Интенсивность ДР в точке \vec{Q} может быть рассчитана на основании выражения (1) путем интегрирования по всему интервалу энергий:

$$I_{DS}(\vec{Q}) = \int I_{XS}(\vec{Q}, E) dE. \quad (4)$$

Для описания данных ДР в объеме ОП требуется интерполяция параметров, полученных из анализа неупругого рассеяния для большого набора значений \vec{Q} .

3. Параметризация модели для анализа диффузного рассеяния

3.1. Постоянные параметры

В исследуемом диапазоне температур и точек q -пространства параметры $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4$, отвечающие за затухание каждой из рассматриваемых мод, а также мнимая часть комплексной константы затухания $i\Gamma_{12}$, считались постоянными наряду с неупругим структурным фактором для высокоэнергетической моды F_{OM} . При анализе данных эксперимента по ДР следует учитывать вклад фона в интенсивность рассеяния. Фон был описан линейной функцией вида $I_{BG} = A\vec{q} + B$. Здесь и далее значения \vec{q} отсчитываются от М-точки.

3.2. Описание ТА-, LA- и OM-мод

Изначально можно предполагать, что в направлении Γ -М дисперсия ТА-моды ведет себя как $\sin q$, однако, поскольку в исследуемых кристаллах наблюдается существенная аномалия дисперсии в точке $q = 0.25$, где при

более низких температурах возникает антисегнетоэлектрический параметр порядка, то дисперсия данной моды в окрестности М-точки была описана квадратным уравнением $\omega_1(q) = P_1 q^2 + \omega_1(q=0)$ с отрицательным коэффициентом P_1 . В М-точке ТА и LA становятся дважды вырожденной $M_{5'}$ -модой, что означает равенство энергий двух мод в этой точке; для описания LA-моды было выбрано такое же представление, как и для ТА-моды, но с положительным коэффициентом P_3 : $\omega_3(q) = P_3 q^2 + \omega_3(q=0)$, что гарантирует выполнение равенства $\omega_1(0) = \omega_3(0)$ вне зависимости от значений коэффициентов P_1 и P_3 . Такие выражения для параметров также гарантируют простейшее выполнение требования к наличию нулевого градиента частоты на границе ЗБ, существующего для симморфных структур. Значения $\omega_1(q=0)$ и $\omega_3(q=0)$ были взяты из работы [12], где они определялись из одновременной подгонки данных неупругого рассеяния ровно в М-точке для симметричной и несимметричной точек ОП. Для описания высокоэнергетической моды использовалось подобное выражение: $\omega_4(q) = P_4 q^2 + \omega_4(q=0)$.

3.3. Описание AFD-моды

Единственный зависящий от температуры параметр модели — это частота „кислородной“ моды, которая может быть записана как

$$\omega_2^2(\vec{q}, T) = \omega_M^2(0, T) + D\vec{q}^2 = \omega_M^2(0, T) \left(1 + \frac{P_2 \vec{q}^2}{\omega_M^2(0, T)} \right). \quad (5)$$

Здесь $\frac{P_2 \vec{q}^2}{\omega_M^2(0, T)}$ имеет размерность длины и определяет радиус корреляции критического AFD-возбуждения. Параметр $\omega_M(0, T)$ может быть определен из анализа неупругих данных непосредственно в М-точке, где запрещено межмодовое взаимодействие [12]. Собственные вектора M_3 , полностью определяемые смещениями кислорода, в стороне от М-точки предполагались комплексными. Таким образом, собственные вектора для O_1 и O_2 , входящие в выражение (3), записывались в виде $\vec{e}_{O1} = (\frac{1}{\sqrt{2}} 00) e^{i\phi}$ и $\vec{e}_{O2} = (0 \frac{-1}{\sqrt{2}} 0) e^{i\phi}$, где $\phi(\vec{q})$ — фазовый множитель. Для описания $\phi(\vec{q})$ была выбрана функция вида

$$\phi(-q) = P_5 \tanh(P_6 q) + P_7 q, \quad (6)$$

которая удовлетворяла следующим условиям: $\phi_2(0) = 0$ и $\phi_2(q) = -\phi_2(-q)$. P_5 определяет амплитуду величины ϕ_2 на промежутке, P_6 — ее поведение в окрестности нуля, а P_7 — у границ промежутка.

3.4. Описание межмодового взаимодействия

Для описания q -зависимости действительной части межмодового взаимодействия было использовано следующее выражение:

$$\Delta_{12}(\vec{q}) = P_8 \left(1 - \left(\frac{P_9^2}{\vec{q}^2 + P_9^2} \right)^{P_{10}} \right), \quad (7)$$

где P_8 определяет высоту перевернутого „пика“, а комбинация P_9 и P_{10} определяет его ширину и вогнутость, при сохранении требования к отсутствию взаимодействия ровно в М-точке $\Delta_{12}(0) = 0$. Такой выбор функции также обеспечивает непрерывность в нуле для функции и ее первой производной.

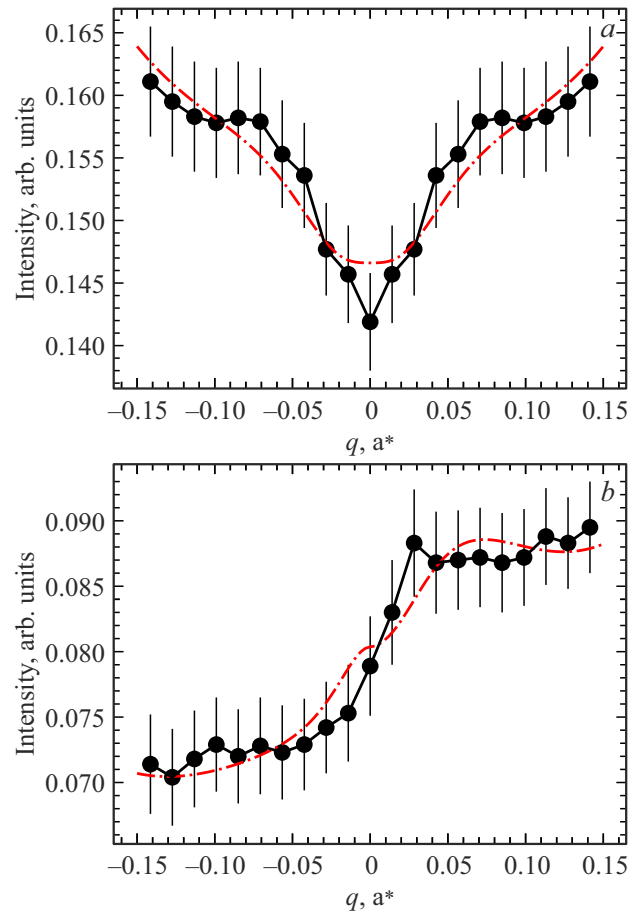
4. Извлечение и симметризация данных диффузного рассеяния

Данные эксперимента по ДР представляют собой трехмерный массив, где каждый элемент (воксель) соответствует точке в пространстве. В каждой точке хранится значение интенсивности рассеянного излучения. Для извлечения интенсивности ДР вдоль определенного направления в ОП делается „прокол“ (виртуальная линия, проходящая через трехмерный массив вокселей в заданном направлении).

Интенсивность рассеяния для каждой точки в выбранном направлении рассчитывается как сумма интенсивностей всех вокселей, попавших внутрь некоторого цилиндрического объема с центром в этой точке. Шаг разбиения s и радиус r определяют размеры объема, в котором будет произведено интегрирование. Чтобы смягчить влияние инструментальных параметров и потенциальных вкладов брэгговских отражений более высокого порядка под определенными углами, собранные данные подвергаются симметризации. В этом процессе используется кристаллографическая симметрия кристалла. Точки данных из последовательностей ОП, которые используют одну и ту же операцию симметрии, суммируются. Например, данные, собранные вокруг $(1, 5, 0, 5, 0)$ в направлении $[1, -1, 0]$, будут добавлены к данным, собранным вокруг $(1, 5, -0, 5, 0)$ в направлении $[1, 1, 0]$, поскольку эти точки связаны зеркальной симметрией.

5. Обсуждение

Для проверки применимости вышеприведенного подхода к обработке экспериментальных данных были выбраны точки с нулевым и ненулевым структурным фактором для невозмущенной моды $Q_{\text{sym}} = (1.5, 1.5, 0)$ и $Q_{\text{asym}} = (3.5, 0.5, 0)$ в направлении $[1, -1, 0]$. Чтобы реализовать возможность подгонки диффузного рассеяния, требовалось взять n точек на рассматриваемом промежутке и в каждой точке вычислить интеграл



Результаты аппроксимации для а) Q_{sym} (симметричная М-точка) и б) Q_{asym} (несимметричная М-точка). Черные символы — экспериментальные данные для температуры 570 К с погрешностями. Красная штрих-пунктирная линия — результаты подгонки.

неупругого рассеяния по энергии. Таким образом, задача сводилась к минимизации функционала вида

$$I_{D_{\text{exp}}}(\vec{q}, T) - \int I_{\text{IXS}}(\vec{q}, Q, T, \Gamma_{1-4}, P_{1-10}, \Gamma_{12}, \Delta_{12}, \phi) dE. \quad (8)$$

Для аппроксимации данных формулой (8) использовался метод переменной метрики MIGRAD [13] из пакета MINUIT C++ через интерфейс iminuit Python [14]. Для проверки применимости модели и разработанной методики осуществлялась одновременная подгонка q -зависимостей интенсивности ДР в симметричной и несимметричной точках при $T = 570$ К. Результаты модельного расчета, представленные на рисунке, показывают хорошее согласие с экспериментальными данными. Было установлено, что вид параметра $\Delta_{12}(q)$ вносит значительный вклад в конечную форму рассеяния, что еще раз подчеркивает важность выбора функции для его описания. Следует особо отметить согласие модели с экспериментом в окрестности симметричной М-точки. Ранее наблюдаемый провал в q -зависимости интенсивности не обсуждался вообще и не воспроизводился при

моделировании методом Монте-Карло [6]. При значении $q \approx |0.07|$, соответствующем точке пересечения непериодических AFD- и TA-мод, на экспериментальных кривых наблюдается выраженный перегиб, который в модели описывается только качественно. Это связано с тем, что в точке антикроссинга, очевидно, должен возникать дополнительный вклад в $\Delta_{12}(q)$. Такой дополнительный вклад будет принципиально зависеть от температуры, и будет возникать сильная корреляция с кривизной AFD- и TA-мод. Вместе с тем, физически значимые параметры, дисперсия и собственные вектора перенормированных мод, останутся практически неизменными. В связи с этим мы ограничились для описания $\Delta_{12}(q)$ выражением (7).

6. Заключение

Модель взаимодействующих мод, использованная ранее для описания неупругого рассеяния, была модифицирована для непрерывного описания интенсивности диффузного рассеяния. Полученный подход является достаточно общим, применимым для всех перовскитоподобных кристаллов с неустойчивостью M_3 AFD-моды. Разработанный подход фононного разложения ДР при наличии межмодового взаимодействия значительно расширяет возможности исследования критической динамики перовскитов. Ранее такой подход для анализа ДР в перовскитах не применялся.

Адекватность разработанного метода была продемонстрирована на примере PZT_{2.4}, обладающего неустойчивостью M_3 -моды. Модель позволила успешно описать ДР в окрестностях как симметричных, так и несимметричных M-точек, что подтверждает эффективность ее применения для исследования подобных материалов.

Благодарности

Авторы благодарят А.А. Босака и Д.Ю. Чернышова за неоценимую помощь в проведении эксперимента и обсуждении результатов.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-12-00328, <https://rscf.ru/project/22-12-00328/>.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] V. Ginzburg, A. Sobyenin, A. Levanyuk. In: Modern Problems in Condensed Matter Sciences, v. 5. Elsevier (1983). Pp. 3–128.
- [2] J. Scott. Rev. Mod. Phys. **46**, 1, 83 (1974).

- [3] F. Kassar-Ogly, V. Naish. Acta Crystallographica B **42**, Part 4, 297 (1986).
- [4] F. Kassar-Ogly, V. Naish. Acta Crystallographica B **42**, Part 4, 325 (1986).
- [5] R.A. Cowley. Phys. Rev. **134**, 4A, A981 (1964).
- [6] M. Pasciak, T.R. Welberry, A.P. Heerdegen, V. Laguta, T. Ostapchuk, S. Leoni, J. Hlinka. Phase Transit. **88**, 3, 273 (2015).
- [7] N. Zhang, M. Pasciak, A.M. Glazer, J. Hlinka, M. Gutmann, H.A. Sparkes, T.R. Welberry, A. Majchrowski, K. Roleder, Y. Xie, Z.-G. Ye. J. Appl. Crystallogr. **48**, 6, 1637 (2015).
- [8] D.A. Andronikova, R.G. Burkovsky, A.V. Filimonov, A.K. Tagantsev, S.B. Vakhrushev. J. Adv. Dielectrics **5**, 2, 1550016 (2015).
- [9] I. Bronwald, D. Andronikova, R. Burkovsky, D. Chernyshev, N.G. Leontiev, I.N. Leontiev, Z.-G. Ye, S. Vakhrushev. Ferroelectrics **503**, 1, 45 (2016).
- [10] Д.А. Андроникова, Ю.А. Бронвальд, Н.Г. Леонтьев, И.Н. Леонтьев, Д.Ю. Чернышов, А.В. Филимонов, С.Б. Вахрушев. ФТТ **61**, 10, 1818 (2019). [D.A. Andronikova, I.A. Bronwald, N.G. Leontyev, I.N. Leontyev, D.Y. Chernyshov, A.V. Filimonov, S.B. Vakhrushev. Phys. Solid State **61**, 10, 1772 (2019)].
- [11] S. Vakhrushev, A. Filimonov, K. Petroukhno, A. Rudskoy, S. Udovenko, I. Leontyev, A. Bosak. Materials **15**, 1, 79 (2022).
- [12] С.Б. Вахрушев, Ю.А. Бронвальд, К.А. Петрухно, С.А. Удовенко, И.А. Леонтьев, А.А. Босак. ФТТ **63**, 10, 1553 (2021). [S.B. Vakhrushev, I.A. Bronwald, K.A. Petroukhno, S.A. Udovenko, I.A. Leontyev, A.A. Bosak. Phys. Solid State **63**, 12, 1840 (2021)].
- [13] F. James, M. Roos. Comput. Phys. Commun. **10**, 6, 343 (1975).
- [14] H. Dembinski, P. Ongmongkolkul, C. Deil, D. Hurtado, H. Schreiner, M. Feickert, Andrew, C. Burr, J. Watson, F. Rost, A. Pearce, L. Geiger, B.M. Wiedemann, C. Gohlke, Gonzalo, J. Drotleff, J. Eschle, L. Neste, M.E. Gorelli, M. Baak, O. Zapata, odidev. scikit-hep/iminuit: V2.8.4 2020 (2020). <https://zenodo.org/records/5561211>

Редактор Е.В. Толстякова