

10,06

Спектры комбинационного рассеяния керамик, пленок и сверхрешеток сегнетоэлектрических перовскитов (Обзор)

© Ю.И. Юзюк

Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: yuzuuk@rambler.ru

(Поступил в Редакцию 17 августа 2011 г.)

Анализируются исследования динамики кристаллической решетки методом спектроскопии комбинационного рассеяния света в классических сегнетоэлектрических перовскитах SrTiO_3 , PbTiO_3 и BaTiO_3 . Описаны особенности поведения мягких мод при фазовых переходах в керамиках, порошках этих соединений и в нескольких твердых растворах на их основе. Особое внимание уделяется исследованиям сегнетоэлектрических тонких пленок и сверхрешеток, последовательности структурных искажений в которых могут кардинально отличаться от известных для исходных объемных материалов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 06-02-16271-а, 09-02-00666-а и 10-02-91158-ГФЕН-а).

Содержание

1. Введение
2. Правила отбора для спектров КРС некоторых перовскитов
3. Титанат стронция
4. Титанат свинца
 - 4.1. Монокристаллы, керамика, порошки
 - 4.2. Тонкие пленки титаната свинца
 - 4.3. Твердые растворы $(\text{Pb,Sr})\text{TiO}_3$.
 - 4.4. Твердые растворы $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$
5. Титанат бария
 - 5.1. Монокристаллы, керамика, порошки
 - 5.2. Тонкие пленки титаната бария
 - 5.3. Кристаллы и керамика твердых растворов $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$
 - 5.4. Пленки твердых растворов $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$
6. Сверхрешетки перовскитов
7. Заключение

1. Введение

Сегнетоэлектрики обладают переключаемой спонтанной поляризацией, высокой диэлектрической проницаемостью, диэлектрической нелинейностью, пьезоэлектрическими и пьезоэлектрическими свойствами, линейным и квадратичным электрооптическим эффектом, что позволяет создавать различные функциональные устройства на их основе. Оксиды семейства перовскита с общей формулой ABO_3 составляют, пожалуй, самую многочисленную группу сегнетоэлектрических материалов. Для оптимизации физических свойств, необходимых для конкретного практического использования, обычно используются твердые растворы различных сегнетоэлектриков и родственных им материалов, и к настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал об изоморфных замещениях в оксидах семейства перовскита и

закономерных связях состав–свойство [1]. Современные достижения в технологии роста эпитаксиальных пленок сегнетоэлектрических перовскитов открыли перспективы создания наноразмерных гетероструктур с широким спектром потенциальных применений в оптоэлектронике, микроэлектромеханике и СВЧ-электронике [2–5]. Структура и свойства наночастиц, пленок и сверхрешеток, состоящих из наноразмерных эпитаксиальных слоев различных перовскитов существенно отличаются от свойств объемных керамик и кристаллов, и выяснение причин этих отличий является актуальной проблемой современной физики сегнетоэлектриков.

При собственном сегнетоэлектрическом переходе температурное поведение статической диэлектрической проницаемости ϵ_0 выше температуры перехода T_c (температуры Кюри) следует, как правило, закону Кюри–Вейсса: $\epsilon_0 \sim C/(T - T_c)$, где C — постоянная Кюри. В кристаллах, испытывающих фазовые переходы типа смещения, колебательный спектр должен существенно меняться при приближении к T_c [6]. Как известно из соотношения Линдена–Сакса–Теллера для кубических кристаллов, имеющих n оптических ветвей [7–9]:

$$\prod_{i=1}^n \left(\frac{\omega_{\text{LO}}^i}{\omega_{\text{TO}}^i} \right)^2 = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty},$$

где ϵ_∞ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость, ω_{LO}^i и ω_{TO}^i — частоты продольных и поперечных колебаний соответственно. Поскольку ω_{LO} изменяется в достаточно узких пределах, то аномальное возрастание статической диэлектрической проницаемости ϵ_0 вблизи температуры Кюри обусловлено поведением низкочастотной поперечной мягкой моды $\omega_{\text{TO}}^2 \sim (T - T_c)$. Статические смещения атомов при переходе из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу представляют собой замороженные смещения мягкой колебательной моды [10,11].

Исследования мягких мод являются основным источником информации о микроскопических механизмах фазовых переходов в сегнетоэлектриках. Динамика решетки объемных монокристаллов и керамик традиционно исследуется методами рассеяния тепловых нейтронов, спектроскопии инфракрасного (ИК) поглощения или отражения и комбинационного рассеяния света (КРС). Следует отметить, что термин „комбинационное рассеяние света“ употребляется только в русскоязычной литературе и был введен Г.С. Ландсбергом и Л.И. Мандельштамом, которые открыли это явление в 1928 г., практически одновременно с Ч.В. Раманом и К.С. Кришнаном. Поскольку Ч.В. Раман опубликовал свои результаты первым, то в англоязычной литературе этот эффект называется Raman scattering (Raman effect). Подробности истории открытия КРС можно найти в [12]. Следует отметить, что Л.И. Мандельштам и Г.С. Ландсберг искали предсказанное Мандельштамом в 1918 г. и Л. Бриллюэном (L. Brillouin) в 1922 г. рассеяние света на фононах акустической ветви кристалла, но зарегистрировали модуляцию света оптическими колебаниями — КРС. Рассеяние света акустическими фононами было обнаружено позже и в отечественной научной литературе получило название эффекта Мандельштама–Бриллюэна, а в зарубежной — Brillouin scattering.

Методика КРС стала широко использоваться для исследования различных материалов только с середины 60-х г. прошлого века после появления совершенных источников монохроматического излучения — лазеров. Теория КРС и экспериментальные результаты 60-х г. изложены в обзоре [13]. Появление в начале 90-х годов прошлого века серийных приборов, оснащенных ПЗС детекторами, позволило существенно увеличить чувствительность методики КРС, а фокусировка возбуждающего излучения с помощью оптического микроскопа (микро-КРС) позволяет работать с отдельными доменами монокристаллов, зернами керамики, наноразмерными пленками и наночастицами. Появление техники микро-КРС, для которой не требуется большого количества исследуемого материала, как в случае рассеяния нейтронов или ИК-спектроскопии, обеспечило существенные преимущества спектроскопии КРС для исследования наноразмерных пленок и сверхрешеток. В зарубежной литературе в последние годы были опубликованы обзоры, посвященные применению микро-КРС спектроскопии для исследования фазовых переходов в кристаллах, керамиках и пленках некоторых сегнетоэлектрических перовскитов [14,15].

В настоящем обзоре рассмотрены наиболее популярные представители семейства перовскита SrTiO_3 (ST), PbTiO_3 (PT), BaTiO_3 (BT), в которых поведение мягких мод при фазовых переходах было исследовано на монокристаллических образцах еще в 60–80 г. прошлого века. Обзор посвящен эффектам замещения ионов в некоторых твердых растворах рассматриваемых соединений, размерным эффектам и сравнению динамики решетки

наноразмерных тонких пленок и сверхрешеток некоторых сегнетоэлектрических перовскитов с динамикой решетки объемных материалов.

2. Правила отбора для спектров КРС некоторых перовскитов

КРС — это неупругое рассеяние света, когда изменение длины волны рассеянного света происходит при взаимодействии падающего света с длинноволновыми оптическими фононами рассеивающей среды. Модуль волнового вектора оптического фонона, участвующего в рассеянии, имеет тот же порядок величины, что и модуль волнового вектора фотона, поэтому спектр КРС первого порядка позволяет получать информацию о длинноволновых фононах с волновыми векторами $|k| \approx 0$ [13]. Спектры ИК-поглощения связаны с переходами электронов между колебательными уровнями молекулы или кристалла, а спектры КРС обусловлены поляризацией электронных оболочек внешним монохроматическим электромагнитным излучением видимого или УФ-диапазона. КРС можно рассматривать как результат модуляции индуцированного дипольного момента колебаниями ядер. Поскольку происхождение ИК- и КРС-спектров с физической точки зрения различно, то отличаются и соответствующие правила отбора. Колебание активно в ИК-поглощении, если при данном колебании происходит изменение дипольного момента, и оно активно в спектре КРС, если при этом колебании происходит изменение поляризуемости. Поскольку нормальные колебания в кристаллах и молекулах определяются их симметрией, то правила отбора для ИК- и КРС-спектров строятся на основе теории групп. При исследовании сегнетоэлектриков эти методы являются взаимодополняющими, так как в центросимметричных кристаллах колебания активны либо только в ИК-спектрах, либо только в КРС (правило альтернативного запрета), а в сегнетоэлектрической фазе, где центр инверсии отсутствует, колебания активны как в ИК-, так и в КРС-спектрах. Хотя в некоторых случаях существуют колебания, которые не активны ни в КРС-, ни в ИК-спектрах.

Структура перовскита может быть представлена как трехмерная сеть BO_6 -октаэдров, соединенных своими вершинами, а пустоты между октаэдрами занимают А-катионы. Фазовые переходы в кристаллах семейства перовскита обусловлены двумя ключевыми механизмами: смещением катионов и поворотами кислородных октаэдров вокруг различных осей исходной высокосимметричной кубической фазы. При собственном сегнетоэлектрическом фазовом переходе, обусловленном смещением А-катионов относительно кислородных октаэдров, например в PT, только одна полярная оптическая мода из центра зоны Бриллюэна дает главный вклад в температурное поведение статической диэлектрической проницаемости. Сегнетоэлектрический переход в BT

связан со смещением B -катионов относительно кислородных октаэдров. Другой тип искажений в перовскитах обусловлен неустойчивостью решетки относительно малых разворотов октаэдров (ротационные фазовые переходы), обусловленных мягкими модами соответствующих различным точкам на границе зоны Бриллюэна. Структурные изменения, связанные с сегнетоэлектрическими фазовыми переходами в перовскитах, как правило, обусловлены конденсацией одной или нескольких мод. Конкуренция ротационных мягких мод соответствующих „чистым вращениям“ жестких октаэдров BO_6 вокруг разных кристаллографических осей, и полярных мягких мод, соответствующих смещениям A - и B -катионов, часто приводит к сложным последовательностям структурных искажений в перовскитах [16].

Все три рассматриваемые представителя семейства перовскита в высокосимметричной параэлектрической фазе обладают кубической симметрией с пространственной группой $Pm\bar{3}m-O_h^1$. Элементарная ячейка этой кубической фазы содержит одну формульную единицу. В оптическое колебательное представление этой фазы входят три дипольных ИК-активных колебания с симметрией F_{1u} и одно колебание типа F_{2u} , которое неактивно ни в ИК-поглощении, ни в КРС. Последовательности фазовых переходов в рассматриваемых соединениях различны, поэтому рассмотрим общие принципы формирования спектров КРС в низкосимметричных фазах кристаллов РТ, ВТ и СТ. Подробный анализ и многочисленные примеры изменений правил отбора для ИК- и КРС-спектров при фазовых переходах в различных сегнетоэлектриках можно найти в [17].

В монокристалле РТ реализуется единственный фазовый переход в тетрагональную сегнетоэлектрическую фазу ($P4mm-C_{4v}^1$) при T_c , величина которой по разным данным варьируется от 763 до 766 К. В тетрагональной фазе каждая из трех F_{1u} -мод расщепляется на $A_1 + E$ -моды, а F_{2u} -мода соответственно на $B_1 + E$. Таким образом, фактор-групповой анализ предсказывает наличие $\Gamma_{tet} = 3A_1 + 4E + B_1$ фононов. Все A_1 и E -моды активны как в КРС- так и в ИК-спектрах, а B_1 -мода разрешена только в КРС. Кроме того, дальнедействующие электростатические силы расщепляют все A_1 - и E -моды на поперечные (TO) и продольные (LO) компоненты.

В монокристалле ВТ наблюдается три фазовых перехода в сегнетоэлектрические фазы: тетрагональную (T_c по разным данным варьируется от 393 до 403 К), орторомбическую ($T_c = 278$ К) и ромбоэдрическую ($T_c = 183$ К). Изменение правил отбора при первом переходе ($O_h^1 \rightarrow C_{4v}^1$) аналогично случаю РТ. При последующем переходе в орторомбическую ($C_{2v}^{14}-Bmm2$) фазу F_{1u} -мода расщепляется на $A_1 + B_1 + B_2$ моды, а F_{2u} -мода расщепляется соответственно на $A_1 + B_1 + A_2$. В этой фазе все моды активны в КРС, а в ИК-поглощении активны все моды за исключением A_2 . Таким образом, $\Gamma_{ort} = 4A_1 + 4B_1 + 3B_2 + A_2$. Следует отметить, что оси орторомбической ячейки повернуты на угол 45° вокруг

псевдокубической оси $[010]$, образуя базоцентрированную ячейку, содержащую две формульные единицы. В орторомбической фазе перовскитная ячейка моноклинно искажена, и спонтанная поляризация направлена вдоль удлиненной диагонали грани. Оси орторомбической ячейки связаны с осями исходной кубической ячейки следующим образом: $a_0 = a_1 + a_3$, $b_0 = a_2$, $c_0 = a_1 - a_3$. В ромбоэдрической фазе (C_{3v}^5-R3m) F_{1u} -мода расщепляется на $A_1 + E$ моды, а F_{2u} -мода расщепляется соответственно на $A_2 + E$. Таким образом, $\Gamma_{romb} = 3A_1 + 4E + A_2$. В этой фазе все A_1 и E -моды активны как в КРС так и в ИК-поглощении, а A_2 — неактивна (silent). Спонтанная поляризация направлена вдоль пространственной диагонали грани исходной кубической ячейки.

Кристалл СТ испытывает структурный фазовый переход при $T_a = 105$ К, обусловленный смягчением трижды вырожденной моды на границе зоны Бриллюэна, которая соответствует антифазным поворотам кислородных октаэдров. При этом переходе происходит удвоение ячейки с понижением симметрии до тетрагональной ($D_{4h}^{18}-I4/mcm$). Каждая из трех F_{1u} -мод расщепляется на $A_{2u} + E_u$ -моды, а F_{2u} -мода на $B_{2u} + E_u$. Все эти моды неактивны в КРС, но вследствие удвоения ячейки в тетрагональной фазе фононные ветви складываются, и ниже T_a в спектре КРС появляются моды, пришедшие с границы зоны Бриллюэна: $A_{1g} + 2A_{2g} + 2B_{1g} + B_{2g} + 3E_g$. Кроме того, с границы зоны приходят ИК-активные моды $A_{2u} + E_u$. Упомянутая выше триждывырожденная мягкая мода расщепляется на две компоненты A_{1g} и E_g , и становится активной в КРС.

Таким образом, СТ-спектр КРС тетрагональной фазы возникает за счет фононов с границы зоны Бриллюэна, а спектры КРС в низкосимметричных фазах кристаллов ВТ и РТ происходят из оптических мод центра зоны Бриллюэна кубической фазы. Очевидно, что в керамиках и порошках любые нарушения симметрии, обусловленные беспорядком, вакансиями, примесями, давлением и т.д., приводят к нарушениям правил отбора в спектрах КРС. В пленках и сверхрешетках сегнетоэлектрических материалов, наблюдаются не только нарушения правил отбора, но иногда и весьма существенная трансформация фононного спектра, свидетельствующая об изменении симметрии фаз и последовательности структурных искажений в целом.

3. Титанат стронция

Титанат стронция (СТ) является одним из наиболее популярных объектов исследования с момента обнаружения в нем полярной мягкой моды [18]. Кристалл СТ испытывает структурный фазовый переход при $T_a = 105$ К, обусловленный смягчением трижды вырожденной моды на границе зоны Бриллюэна. Ниже T_a мягкая мода, расщепленная на две компоненты A_g и E_g , становится активной в КРС [19]. При дальнейшем

понижении температуры до 2 К диэлектрическая проницаемость неуклонно нарастает в соответствии с законом Кюри–Вейсса, но пика не наблюдается. Аномальный рост диэлектрической проницаемости при низких температурах сопровождается смягчением самой низкочастотной трижды вырожденной моды F_{1u} в центре зоны Бриллюэна, которая соответствует смещению ионов Ti по отношению к кислородному октаэдру. Ее частота понижается до 11 cm^{-1} при 8 К, и температурная зависимость частоты этой мягкой моды предполагает $T_c = 32 \pm 5 \text{ К}$. Переход в сегнетоэлектрическую фазу, тем не менее, не реализуется и, несмотря на все признаки приближающегося сегнетоэлектрического перехода, ST остается параэлектриком.

В отличие от кристаллов динамика решетки керамики ST была исследована лишь недавно [20] и обнаруженные весьма значительные отличия заслуживают детального рассмотрения. Из работ [21,22] известно, что в керамике, как и в кристаллах, нет заметной дисперсии диэлектрической восприимчивости при низких температурах на частотах вплоть до 10^{10} Hz . Величина диэлектрической восприимчивости при гелиевых температурах в керамических образцах составляет несколько тысяч, что в несколько раз меньше чем в хороших монокристаллах, где она достигает $25\,000$ [23,24]. Диэлектрические потери в микроволновой области частот в керамике существенно выше и зависят от размера зерна [21,22]. Исследованные в [20] керамические образцы ST были приготовлены по традиционной технологии твердофазного синтеза. Плотность полученных однофазных образцов составляла 98.8% от теоретической. Средний размер зерна определялся с помощью сканирующего электронного микроскопа и составлял $1\text{--}2 \mu\text{m}$. Наличие возможных примесей определялось методами эмиссионной спектроскопии. Содержание Al, Fe, K, Na, Nb не превышало 150 ppm. Содержание Ba (320 ppm) и Ca (2550 ppm) соответствовало их концентрации в исходных материалах. Включение таких примесей как Si (150 ppm), Y (110 ppm) и Zr (2100 ppm) произошло на этапе перемалывания порошков. Обнаруженное содержание Ca может приводить к росту диэлектрической восприимчивости при низких температурах [25,26], но не приводит к изменению фазовой диаграммы, т.е. не индуцирует сегнетоэлектрическое состояние. Ранее в монокристаллах ST наблюдалась зависимость диэлектрических свойств от способа обработки поверхности и, кроме того, в поверхностном слое наблюдалась генерация второй гармоники [27]. Поэтому при исследовании керамики ST качеству поверхности уделялось особое внимание. Измерения проводились как на механически полированных образцах, так и на образцах подвергшихся химическому травлению.

Реальная кристаллическая структура керамических образцов при комнатной температуре исследовалась методами рентгеновской дифракции. Параметр кубической перовскитной ячейки в полученной керамике

($a = 0.390597 \text{ nm}$) соответствовал аналогичному параметру в монокристалле ST ($a = 0.39050 \text{ nm}$). Детальный анализ дифракционных профилей позволил оценить средний размер зерна керамики, который хорошо согласуется с данными электронной микроскопии. Это позволило заключить, что отдельные зерна керамики являются монокристаллическими. На этих же образцах были выполнены стандартные диэлектрические измерения в диапазоне $10^2\text{--}10^6 \text{ Hz}$. Диэлектрическая восприимчивость не обнаружила частотной зависимости, а с понижением температуры возрастала до $10\,000$ при 10 К.

Спектры отражения в ИК-диапазоне и спектры КРС этой керамики исследовались в температурном интервале $10\text{--}300 \text{ К}$ [20]. Все три F_{1u} ИК-активные поперечные оптические моды TO_1 (мягкая мода 88 cm^{-1}), TO_2 (175 cm^{-1}) и TO_4 (566 cm^{-1}) наблюдались в кубической фазе. Обозначения TO_i принято использовать для идентификации колебательных мод кубической фазы в порядке возрастания их частоты. Продольным оптическим модам соответствуют полосы LO_1 (171 cm^{-1}), LO_3 (474 cm^{-1}) и LO_4 (792 cm^{-1}). Частота неактивной в ИК-спектрах моды типа F_{2u} , по данным гипер-КРС [28], составляет 266 cm^{-1} и ей соответствуют LO_2 и TO_3 компоненты. Ниже $T_a = 105 \text{ К}$ в ИК-спектрах керамики наблюдалась E_u -мода, активированная из R-точки в результате сложения зоны Бриллюэна при антиферродисторсионном переходе. Кроме того, при низких температурах в низкочастотных спектрах керамики ST наблюдалась дополнительная X-мода с частотой около 40 cm^{-1} , которой нет в ИК-спектрах монокристаллов.

Как уже отмечалось ранее, в кубической фазе перовскитов спектр КРС первого порядка запрещен правилами отбора, но при комнатной температуре в ST наблюдаются широкие перекрывающиеся полосы, обусловленные двухфонными процессами [29]. Температурная зависимость неполяризованных спектров КРС керамики ST приведена на рис. 1. При понижении температуры на фоне полос второго порядка в спектрах КРС появляются узкие линии, соответствующие ИК-активным модам, а ниже T_a активируются моды из R-точки зоны Бриллюэна. Частоты всех линий в ИК- и КРС-спектрах керамики ST и их отнесение приведены в [20]. Поведение низкочастотных мод (ниже 100 cm^{-1}) при понижении температуры существенно отличается от известных данных для монокристаллов [19], поэтому рассмотрим это подробнее. Температурные зависимости низкочастотных мод, наблюдавшихся в ИК- и КРС-спектрах керамики ST, приведены на рис. 2. ИК-активная TO_1 мода появляется в спектрах КРС ниже 250 К, и обнаруживает смягчение при дальнейшем понижении температуры. При 90 К TO_1 полярная мода пересекается с A_{1g} мягкой модой, которая появляется ниже $\sim 130 \text{ К}$. Далее, TO_1 мода продолжает смягчение и надежно регистрируется вплоть до 30 К. При более низких температурах эта мода сливается с крылом Рэлееской линии и определить надежно ее параметры не удалось. Отметим, что во всем температурном интервале температурное поведение TO_1 моды в

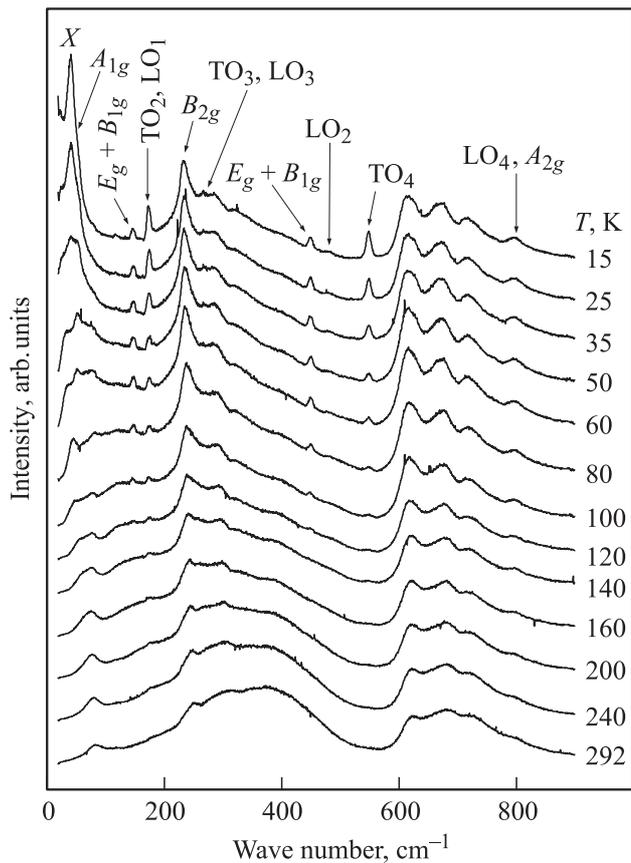


Рис. 1. Температурная зависимость спектров КРС керамики ST. Для всех спектров произведена коррекция интенсивности на температурный фактор заселенности.

спектрах КРС хорошо согласуется с данными ИК-спектров. Кроме того, ниже 50 К в КРС появляется X -мода с частотой $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$. Интенсивность этой X -моды существенно растет, и она становится доминирующей линией в низкочастотных спектрах при дальнейшем понижении температуры.

Как и в монокристалле частота TO_1 моды следует классическому закону мягкой моды $\omega_{\text{TO}_1}^2 \propto (T - T_0)$. Экстраполяция этой зависимости дает $T_0 = 31 \text{ K}$, что совпадает с данными по неупругому рассеянию нейтронов [30], полученными на монокристаллах ST. В спектрах КРС монокристалла ST ниже T_a появляется пара мягких мод A_{1g} и E_g , частоты которых выходят на насыщение вблизи 49 и 15 cm^{-1} соответственно [19]. В случае керамики поведение A_{1g} -компоненты вполне согласуется с данными, полученными на монокристалле, и температурная зависимость ее частоты следует закону $\omega_{A_{1g}} \propto (T_a - T)^\beta$ с критическим индексом параметра порядка $\beta = 1/3$. Низкочастотная E_g компонента отсутствует в спектрах керамики. По-видимому, X -мода с частотой 40 cm^{-1} и есть недостающая E_g -компонента, сдвиг частоты и существенный рост интенсивности которой обусловлены взаимодействием с мягкой TO_1 -модой. Определить параметры взаимодей-

ствующих мод из неполяризованных спектров невозможно из-за сильного перекрытия контуров линий разного типа симметрии в спектрах керамики. Температурная зависимость полносимметричной A_{1g} -компоненты указывает на то, что первичный параметр порядка (антифазный разворот тетраэдров TiO_6) достигает той же величины, что и в кристалле. Поскольку величина $A_{1g}-E_g$ расщепления, которая в случае керамики составляет всего 9 cm^{-1} , отражает степень тетрагонального искажения [17], то можно заключить, что спонтанная тетрагональная деформация в керамике на порядок меньше, чем в кристалле. Объяснить это можно наличием зажатия зерен в керамике окружающими зернами, что сильно ограничивает спонтанную тетрагональную деформацию при температурах ниже T_a .

Отметим, что интенсивность мод, пришедших из R -точки Бриллюэна и активирующихся в ИК- и КРС-спектрах, следует степенному закону $I_R \sim (T_0 - T)^\gamma$, где $T_a = 132 \text{ K}$ и $\gamma = 0.72 \pm 0.01$, что хорошо согласуется с данными, полученными на монокристаллах и теоретическим значением $\gamma = 2\beta$ [17]. С другой стороны, в отличие от кристалла, где T_a по разным данным составляет $105-110 \text{ K}$ [31], в керамике $T_a = 132 \text{ K}$. Такой сдвиг температуры перехода связан, по-видимому, с упомянутыми выше внутренними напряжениями в керамике, поскольку, как известно для ST [32], гидростатическое давление повышает T_a . Кроме того, даже небольшое содержание Са тоже приводит к росту T_a [26].

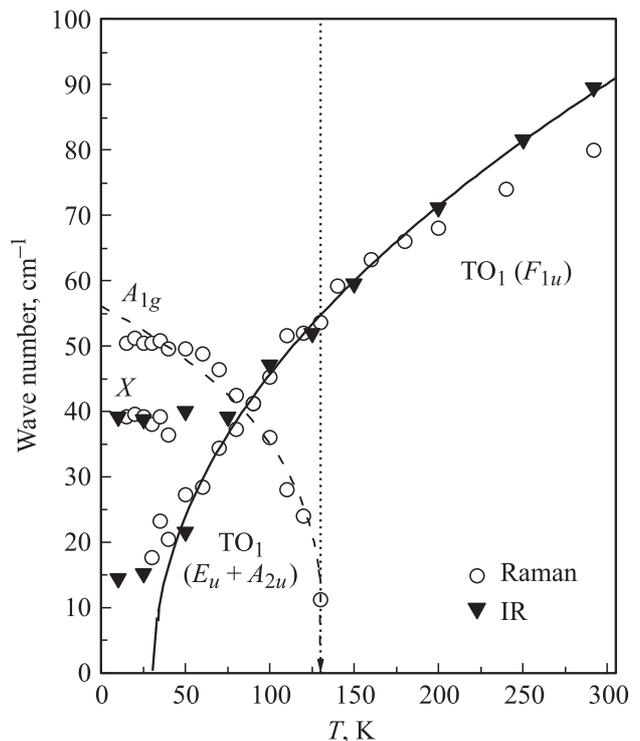


Рис. 2. Температурные зависимости частот мягких мод в ИК- и КРС-спектрах керамики ST.

Полярные ИК-активные колебания запрещены в спектрах КРС кубического ST, тем не менее, их интенсивность в КРС керамики отлична от нуля при температурах значительно выше T_a . Она резко возрастает по экспоненциальному закону в области температур ниже T_a и описывается степенной функцией частоты TO_1 мягкой моды так, что $I \propto \omega_{\text{TO}_1}^{-a}$, где $a = 1.6 \pm 0.06$ [20]. Появление запрещенных полярных мод в спектрах КРС свидетельствует о локальных нарушениях правила альтернативного запрета в керамике ST. Аналогичные эффекты локального нарушения симметрии, но при значительно более низких температурах, наблюдались ранее в кристаллах ST, допированных Ca [26], содержащих изотоп O^{18} [33], и даже в номинально чистом кристалле ST [34], и интерпретировались как сегнетоэлектрические флуктуации.

Появление полярной фазы в керамике ST было объяснено на основании предположения, что замороженная локальная поляризация P_f существует на границах зерен керамики, в которых нарушается симметрия, что создает предпосылки возникновения дипольного момента. Другая весьма вероятная причина возникновения локальной поляризации связана с локализованными точечными дефектами, такими как кислородные вакансии или неизбежные примеси, например Ca, концентрация которых на границах зерен может быть значительно выше, чем в среднем по объему керамического образца. В этом случае эффективная диэлектрическая восприимчивость может быть вычислена как комбинация объемных и поверхностных (границы зерен) слоев. Выполненные в [20] расчеты показали, что в этом случае частота мягкой моды сдвинута в высокочастотную область по сравнению с ее положением в монокристалле. Самое низкотемпературное значение ω_{TO_1} в керамике составляет 15 cm^{-1} , тогда как в монокристалле TO_1 мода расщеплена на E_u и A_{2u} компоненты с частотами 7.8 и 16.5 cm^{-1} соответственно [35] (среднее значение составляет 10.7 cm^{-1}). Такой сдвиг частоты мягкой моды согласуется с низким значением низкотемпературной восприимчивости в керамике по сравнению с монокристаллом. Интенсивность полярных мод в исследованной керамике при низких температурах сопоставима с интенсивностью этих мод в кристаллах ST, содержащих примерно 1% Ca, где индуцированная полем поляризация порядка $1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [26]. Следовательно, если усредненная поляризация достигает такого значения при низкой температуре в керамике, то локальная замороженная поляризация P_f на границах зерен должна быть существенно больше.

Гибридизация TO_1 с R_g -модой (X -мода на рис. 1 и 2) из-за понижения симметрии является важным дополнительным эффектом, воздействующим на диэлектрические свойства керамики. Наличие такого взаимодействия мод предполагает, что P_f направлена перпендикулярно к тетрагональной оси c (как и в допированных Ca кристаллах ST [26]). Этот факт подтверждает предположение, выдвинутое рядом авторов о том, что дипольный момент

на границах зерен обусловлен не случайными дефектами, а специфическим расположением атомов [36–38]. Более того, поскольку P_f существует в кубической фазе и по температурной шкале намного выше структурного перехода, то тетрагональная фаза возникает в выделенном направлении по отношению к кристаллической структуре границ зерен. Проверка такой гипотезы требует детальных исследований микроструктуры тетрагональной фазы с высоким аппаратным разрешением.

В последнее время значительный интерес вызвали исследования тонких пленок ST, свойства которых весьма существенно отличаются от свойств объемных кристаллов. В пленках величина диэлектрической восприимчивости оказывается намного меньше, чем в кристалле и зависит от толщины пленки. Тенденция роста диэлектрической восприимчивости по мере понижения температуры наблюдается и в пленках ST, но кривая температурной зависимости демонстрирует насыщение при температурах ниже 100 К [39–41], и соответственно частота полярной мягкой моды не достигает такого низкого значения как в кристалле, а останавливается на уровне 62 cm^{-1} [42–44]. В связи с этим, в литературе обсуждалось несколько возможных причин такого поведения диэлектрической восприимчивости пленок ST: (а) влияние промежуточного слоя (dead layer) между пленкой и электродом [39,40,45,46], (б) механические напряжения, обусловленные подложкой [46], (в) нарушения стехиометрии, пористость и наличие границ зерен в поликристаллических пленках [45–47]. Исследования спектров КРС и ИК-отражения нескольких поликристаллических пленок ST показали, что наличие полярных границ в поликристаллических пленках ST приводит к существенному повышению частоты мягкой моды, и именно сдвиг мягкой моды является фундаментальным механизмом, обуславливающим значительное понижение диэлектрической восприимчивости пленок [48].

В эпитаксиальных пленках ST последовательность фазовых переходов может кардинально измениться в зависимости от характера воздействия подложки. Согласно феноменологической теории для эпитаксиальных пленок ST [49–51], в случае положительных деформаций пленки (растягивающая подложка) возможно сегнетоэлектрическое состояние с поляризацией в плоскости пленки, а в случае отрицательных деформаций (сжимающая подложка) возможны сегнетоэлектрические фазы с направлением поляризации перпендикулярным плоскости подложки. В области низких температур и малых положительных деформаций на фазовой диаграмме пленки ST присутствует мультифазная точка, в которой сходятся шесть фаз, причем в низкосимметричных фазах поляризация может иметь одну или две ненулевые компоненты в плоскости подложки [51]. Таким образом, манипулируя деформацией эпитаксиальной пленки ST, можно реализовать различные сегнетоэлектрические состояния. В эпитаксиальной пленке ST, выращенной методом молекулярно-лучевой эпитаксии на растягивающей

подложке DyScO_3 наблюдался переход в сегнетоэлектрическую фазу вблизи комнатной температуры [52].

4. Титанат свинца

4.1. Монокристаллы, керамика, порошки. Динамика решетки РТ исследовалась как методами неупругого рассеяния нейтронов [53], так и методами ИК- и КРС-спектроскопии [54–59]. Первые КРС-исследования Бёрнса и Скотта [55,56] обнаружили в тетрагональной фазе РТ мягкую моду, которая исчезает выше T_c , в соответствии с правилами отбора. Теоретико-групповой анализ нормальных колебаний РТ был сделан несколько позже [57,58]. Детальное отнесение всех фононов в тетрагональном монокристалле РТ было проведено Фостером с соавторами [59]. В дальнейшем мы будем использовать обозначения фононных мод, использованные в этой работе. Интенсивности всех активных в КРС ТО- и LO-фононов были недавно рассчитаны из первых принципов [60]. На рис. 3 приведены поляризованные спектры микро-КРС монокристалла РТ, полученные при комнатной температуре для двух геометрий рассеяния, соответствующих A_1 - и E -модам.

Отнесение фононов к LO- или ТО-модам [55,56] в сегнетоэлектрической фазе действительно в том случае, когда волновой вектор параллелен одному из главных

направлений симметрии кристалла. Для фононов, распространяющихся между главными осями, моды A_1 и E смешиваются, так что в спектрах наблюдаются „квазифононы“. В тетрагональной фазе с симметрией C_{4v}^1 частота фонона зависит от угла θ между волновым вектором возбуждающей волны и направлением полярной оси c [59]. Фононы, наблюдаемые при $\theta = 0$ соответствуют LO-модам, а при $\theta = 90^\circ$ соответствуют ТО-модам. Для всех промежуточных значений θ между этими крайними значениями линии в спектрах КРС носят смешанный характер. Частотное положение квазифонона, обусловленного $E(\text{TO})$ - и $A_1(\text{TO})$ -модами определяется выражением [56–59]

$$\omega^2(\text{TO}) = [\omega(A_1(\text{TO}))]^2 \sin^2 \theta + [\omega(E(\text{TO}))]^2 \cos^2 \theta$$

$$\omega^2(\text{LO}) = [\omega(A_1(\text{LO}))]^2 \cos^2 \theta + [\omega(E(\text{LO}))]^2 \sin^2 \theta.$$

Очевидно, что из неполяризованных спектров КРС, полученных на порошках или керамиках, состоящих из ориентированных случайным образом кристаллитов, каждый из которых имеет доменную структуру, невозможно определить точно частоты чистых ТО- или LO-мод, если их частоты сильно зависят от θ . Из детальных исследований монокристаллов РТ [59], известно, что весьма существенную угловую зависимость обнаруживают далеко не все моды. Так частоты пар $E(\text{LO}_3) - A_1(\text{LO}_3)$, $E(\text{TO}_3) - A_1(\text{TO}_3)$ и $E(\text{TO}_2) - A_1(\text{TO}_2)$ отличаются более чем на 100 cm^{-1} , и соответственно в спектрах порошков и керамик соответствующие им линии имеют асимметричную форму и значительно уширены по сравнению с линиями в ориентированных монокристаллах. Для остальных линий, в том числе и для мягкой моды $E(\text{TO}_1) - E(\text{LO}_1)$, угловая зависимость незначительна, а $B_1 + E$ линия (289 cm^{-1}), происходящая из F_{2u} -моды параэлектрической фазы, никакой угловой зависимости не обнаруживает. На рис. 4 приведены спектры микро-КРС керамики РТ (средний размер зерна составлял несколько μm), полученные в нескольких различных точках образца. Эффективный диаметр фокального цилиндра составлял $2 \mu\text{m}$. Из этого рисунка видно, что форма линий в нескольких частотных интервалах, соответствующих $E(\text{LO}_3) - A_1(\text{LO}_3)$, $E(\text{TO}_3) - A_1(\text{TO}_3)$ и $E(\text{TO}_2) - A_1(\text{TO}_2)$ модам зависит от положения фокального цилиндра, т.е. от ориентации кристаллитов керамики в рассеивающем объеме. При интерпретации линий в спектрах керамик и поликристаллических пленок следует учитывать, что некоторые линии носят смешанный характер, а потому их отнесение несколько условно.

В спектре КРС полносимметричная компонента мягкой моды с максимумом 148 cm^{-1} $A_1(\text{TO}_1)$ (рис. 3) имеет асимметричную форму и, как видно из рисунка, состоит из нескольких перекрывающихся полос. В [59] была предложена модель с ангармоническим двухминимумным межатомным потенциалом, адекватно описывающая ее спектральный контур. Сравнительно недавно было

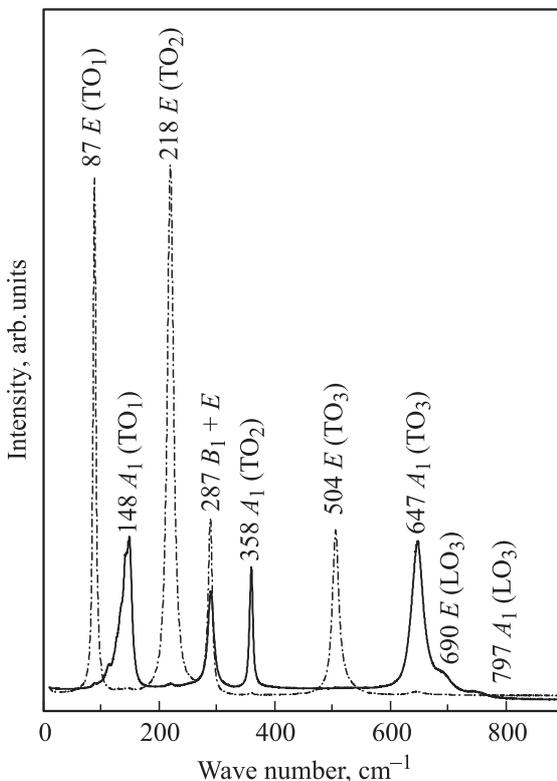


Рис. 3. Поляризованные спектры микро-КРС a -доменного монокристалла RbTiO_3 при комнатной температуре. Сплошная линия — $A_1(\text{TO})$ -моды, штрихпунктир — $E(\text{TO})$ -моды. Отнесение мод указано в соответствии с работой [59].

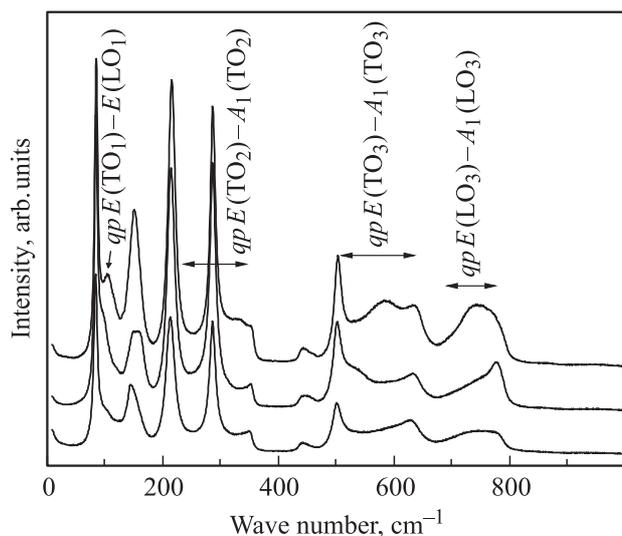


Рис. 4. Спектры микро-КРС керамики PbTiO_3 в трех различных областях образца. Стрелками указаны частотные интервалы квазифононов (qp).

показано, что аномальная интенсивность рассеяния на самом низкочастотном мягком „подпике“ моды $A_1(\text{TO}_1)$ напрямую не связана с ангармоничностью в двухминимумном потенциале, а обусловлена термодинамически стабильными дефектами решетки [61]. Отметим, что учет двухминимумного потенциала в теории Ландау позволил теоретически объяснить [62] температурную зависимость $A_1(\text{TO}_1)$ мягкой моды, частота которой не стремится к нулю при приближении к T_c .

Титанат свинца долгое время считался классическим примером сегнетоэлектрика семейства перовскита, в котором происходит переход типа смещения из кубической фазы в тетрагональную. Однако обнаружение центрального пика в РТ позволило предположить, наряду с мягкомодовым поведением, наличие беспорядка в этом кристалле [57,58]. Из анализа тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (XAFS) в [63] показано, что в РТ при температурах даже существенно выше T_c ионы Pb и Ti смещены из centrosymmetric позиций, что свидетельствует о наличии беспорядка в параэлектрической фазе. Механизм смещения, безусловно, доминирует, а эффекты беспорядка в РТ не столь явно выражены как в титанате бария.

При исследовании размерных эффектов в нанокристаллических порошках РТ в спектрах КРС наблюдалось смещение частоты $E(\text{TO}_1)$ -мягкой моды в сторону низких частот при уменьшении размера частиц [64,65]. Такое поведение предполагает понижение T_c с уменьшением размера частиц, а величина критического размера, при котором исчезает сегнетоэлектричество, составляет 12.6 nm. Эмпирическая формула зависимости T_c от размера частиц (D) имеет вид: $T_c = 500 - 588.5/(D - 12.6)$ [64]. Согласно более поздним рентгеноструктурным данным [66], тетраго-

нальное искажение уменьшается по экспоненциальному закону с уменьшением размера частиц и при комнатной температуре исчезает при критическом размере 7 nm. Следует отметить, что размерный эффект становится весьма заметным для частиц размером менее 100 nm и приводит к сглаживанию температурных зависимостей при calorimetric и dielectric measurements [66]. В 2000 г. была исследована температурная зависимость спектров КРС наночастиц РТ размером 7 nm, в которых рентгенографические исследования показывают отсутствие тетрагонального искажения [67]. Для частиц размером 7 nm отсутствие тетрагонального искажения предполагает кубическую фазу, а, следовательно, и отсутствие спектра КРС. Тем не менее, в спектре КРС наблюдалось 7 линий, положение которых принципиально отличалось от тетрагональной фазы РТ. При изучении температурных зависимостей спектров КРС наночастиц РТ размером 7 nm наблюдался фазовый переход при 166°C , и выше этой температуры спектр КРС приобретал вид характерный для тетрагональной фазы РТ. На основании анализа температурных зависимостей спектров КРС авторы этой работы пришли к выводу, что наночастицы РТ размером 7 nm ниже 166°C находятся в низкосимметричной фазе с симметрией C_{2v} , которая не наблюдалась в более крупных частицах и кристаллах РТ.

4.2. Тонкие пленки титаната свинца. Динамика решетки пленок РТ исследуется с начала 90-х гг. прошлого века. Поведение мягкой моды в ИК-спектрах пленок РТ, изготовленных золь-гельной технологией на сапфировых подложках [68], в точности согласуется с данными Бёрнса и Скотта [55,56], полученными на монокристаллах. Исследования спектров КРС поликристаллических пленок РТ, изготовленных методом катодного ВЧ-распыления на покрытых платиной кремниевых подложках, обнаружили существенный низкочастотный сдвиг частоты мягкой моды в пленке по отношению к кристаллу, что интерпретировалось как эффект зажатия зерен поликристаллических пленок [69]. Напротив, повышение частоты мягкой моды в эпитаксиальных пленках РТ на монокристаллических подложках NdGaO_3 также объяснялось двумерным зажатием пленки из-за небольшой разности параметров кристаллической решетки пленки и подложки [70].

Поликристаллические пленки РТ, выращенные методом ВЧ катодного распыления на подложках (001) MgO впервые были исследованы в [71]. Спектры микро-КРС пленки и монокристалла РТ были получены в [71] при одинаковых условиях эксперимента, что позволило провести детальное сравнение температурного поведения мягкой моды, поэтому результаты этой работы рассмотрены нами подробно. Рентгенографические исследования обнаружили наличие двух типов доменов в этих пленках: c -домены с полярной осью нормальной к подложке и a -домены с полярной осью в плоскости подложки. В пленке, выбранной для исследования, концентрация c -доменов составляла 65% при комнатной

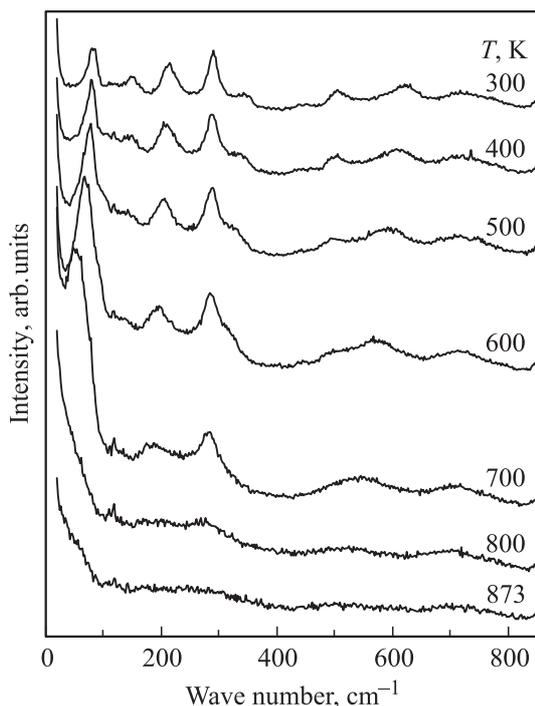


Рис. 5. Температурная зависимость спектров микро-КРС поликристаллической пленки PbTiO_3 на подложке $(001)\text{MgO}$.

температуре. Усредненные (очевидно, что параметры ячейки в a - и c -доменах могут несколько отличаться) параметры решетки пленки составляли $c = 0.411$, $a = 0.392$ nm ($c/a = 1.048$). Аналогичные параметры монокристалла составляют 0.415 и 0.3904 nm соответственно ($c/a = 1.063$). Поверхность и поперечное сечение пленки исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа. Толщина пленки составляла $1 \mu\text{m}$, а размер зерна варьировался в пределах 0.1 – $0.2 \mu\text{m}$.

Спектры КРС этой поликристаллической пленки РТ показаны на рис. 5. Как отмечалось выше, в тетрагональной фазе с симметрией C_{4v}^1 частота фонона зависит от угла θ между волновым вектором возбуждающей волны и направлением полярной оси c . Поэтому линии в спектрах КРС, полученных на поликристаллической пленке со случайной ориентацией зерен, носят смешанный LO–TO характер. Кроме того, все линии в спектрах пленки значительно уширены по сравнению с линиями в монокристалле. Эффект уширения линий КРС очевидно обусловлен нарушением периодичности из-за малого размера зерен пленки и наличия большего числа границ зерен. Наиболее важная особенность спектра КРС пленки РТ при комнатной температуре — это существенный сдвиг в область низких частот некоторых линий по отношению к их аналогам в монокристалле. Из сравнения зависимостей частот линий в спектрах КРС монокристаллического РТ от гидростатического давления [72], легко определить, что положение линий в спектрах КРС

поликристаллической пленки РТ соответствует частотам в монокристалле при давлении 1.4 GPa [71].

Температурная зависимость частоты и полуширины мягкой моды для монокристалла и пленки показана на рис. 6, где для сравнения приведены результаты Бёрнса и Скотта [55,56]. Данные, полученные на полидоменном монокристалле [71], хорошо согласуются с результатами предыдущих работ [55–58], полученных на монокристаллических образцах. Частота $E(\text{TO}_1)$ -мягкой моды уменьшается от 89 до 52 cm^{-1} при нагревании от комнатной температуры до T_c , а выше перехода в кубическую фазу эта мода отсутствует в соответствии с правилами отбора. Следует отметить, что в спектрах кристаллов РТ выше T_c наблюдаются довольно слабые линии спектра первого порядка (в работе [58] эти линии ошибочно интерпретировались как спектр второго порядка), что указывает на наличие некоторого беспорядка в кубической фазе РТ. При дальнейшем нагревании наблюдаются лишь широкие полосы с максимумами 200 , 500 и 700 cm^{-1} , которые, по-видимому, отражают плотность фоновых состояний оптических ветвей.

Как видно из рис. 6, при комнатной температуре $E(\text{TO}_1)$ -мягкая мода в пленке имеет более низкую частоту (80 cm^{-1}) и большее затухание, чем в кристалле. Температурное поведение этой мягкой моды также отличается от поведения в кристалле. В пленке эта мода смягчается и достигает минимального значения (52 cm^{-1}) на ~ 20 К ниже чем в кристалле, т.е. температура Кюри в пленке T_{cf} составляет примерно 743 К. Понижение температуры Кюри в пленке очевидно обусловлено наличием зажатия зерен поликристаллической пленки. Величина этого зажатия постепенно уменьшается по мере нагревания вместе со степенью тетрагонального искажения (c/a), и сдвиг температуры перехода на 20 К свидетельствует об уменьшении давления от 1.4 GPa при комнатной температуре до 0.2 GPa вблизи перехода.

При комнатной температуре полуширина мягкой моды в пленке втрое больше чем в кристалле и существенно растет (рис. 6, b) по мере приближения к температуре перехода. В отличие от кристалла, где мягкая мода

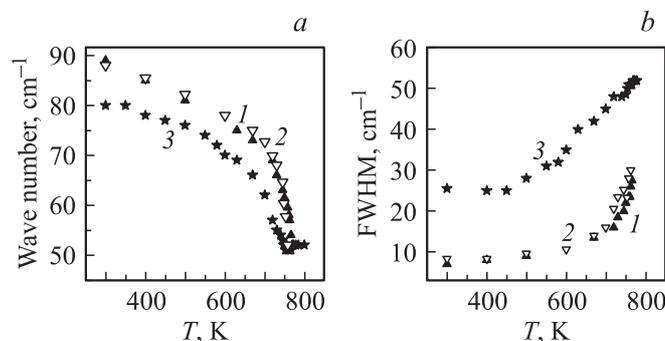


Рис. 6. Температурные зависимости (а) частоты и (б) полуширины (FWHM) $E(\text{TO}_1)$ -мягкой моды в монокристалле PbTiO_3 (1 — данные [55,56], 2 — данные [71]) и поликристаллической пленке на подложке $(001)\text{MgO}$ (3 — данные работы [71]).

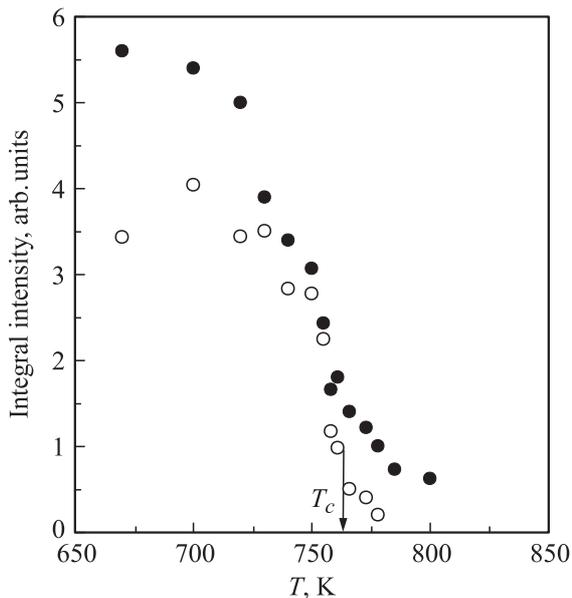


Рис. 7. Температурные зависимости интегральной интенсивности $E(\text{TO}_1)$ -мягкой моды в монокристалле PbTiO_3 (светлые кружки) и в поликристаллической пленке (темные кружки) на подложке $(001)\text{MgO}$.

исчезает довольно резко при фазовом переходе, в пленке ее интенсивность весьма значительна даже при 800 K (рис. 7). Выше T_{cf} мягкая мода в пленке представляет собой широкую линию с полушириной приблизительно равной ее частоте ($50\text{--}52\text{ cm}^{-1}$). Частотное положение практически не зависит от температуры, а интегральная интенсивность монотонно уменьшается с ростом температуры. Очевидно, что полярные области существуют в исследованной пленке при температурах существенно выше, чем в кристалле, а переход размыт. К числу возможных причин следует отнести наличие остаточных механических напряжений (скорее всего неоднородных) в пленке, обусловленных взаимодействием с подложкой, что может приводить к активации колебательных мод, запрещенных в кубической фазе. Другой, и, по-видимому, наиболее вероятной причиной является наличие полярных областей на границах зерен поликристаллической пленки. Постепенное уменьшение интенсивности мягкой моды выше T_{cf} связано с тем, что тепловые флуктуации разрушают эти локальные полярные состояния.

В поликристаллических пленках РТ, полученных золь-гель методом на сапфировых подложках, мягкая мода также сдвинута в область низких частот при комнатной температуре, и величина сдвига увеличивается с уменьшением толщины пленки. При исследовании температурных зависимостей спектров КРС пленок различных толщин обнаружено, что T_c понижается при уменьшении толщины пленки от 420 до 20 nm [73]. Практически аналогичные результаты были получены и при исследовании спектров КРС поликристаллических

пленок РТ, синтезированных золь-гель методом на подложках Pt/Si [74].

Таким образом, в поликристаллических пленках РТ наблюдаются существенные сдвиги T_c , обусловленные в основном зажатием зерен в сегнетоэлектрической фазе, для которой характерна большая спонтанная деформация. Спектроскопия микро-КРС позволяет исследовать эти эффекты с большой точностью и с микронным пространственным разрешением, что делает эту методику весьма перспективной для диагностики тонких пленок.

4.3. Твердые растворы $(\text{Pb,Sr})\text{TiO}_3$. Твердые растворы $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (PST) могут быть использованы как в параэлектрической области, так как являются перспективными материалами для создания элементов микроволновой техники (резонаторы, фильтры и фазовращатели), так и сегнетоэлектрической области для создания интегрированных конденсаторов и элементов памяти. Номура и Савада [75] впервые исследовали фазовую диаграмму твердых растворов PST в 1955 г. Уточнение фазовой диаграммы в образцах с малым содержанием свинца было проведено лишь сравнительно недавно [76]. Температура перехода в сегнетоэлектрическое состояние составляет 763–766 K для титаната свинца и линейно понижается в твердых растворах PST с ростом содержания стронция. Сегнетоэлектрический фазовый переход из кубической фазы O_h^1 в тетрагональную C_{4v}^1 происходит при комнатной температуре при $x \approx 0.65$. Ниже комнатной температуры сегнетоэлектрический фазовый переход в твердых растворах PST наблюдается вплоть до $x_c = 0.998$. Составы с $0.7 < x < 0.8$ представляют наибольший интерес для применений в микроволновой технике, так как требуемую температуру Кюри можно подобрать, варьируя содержание стронция. Однако величина диэлектрической восприимчивости керамик этих составов слишком велика, и ее снижение до необходимого уровня достигается разбавлением PST материалом с низкой диэлектрической проницаемостью и потерями, например MgO [77]. Такая методика позволяет легко понизить диэлектрическую проницаемость композитов PST:MgO до требуемой величины. Однако при этом на границах зерен композита могут возникать как композиционные, так и структурные неоднородности, приводящие к образованию локальной поляризации.

Спектроскопия КРС является довольно эффективным методом исследования локальных нарушений симметрии, поскольку последние приводят к нарушению правил отбора и активации мод, запрещенных правилами отбора. Ранее опубликованные исследования спектров КРС нанокристаллических порошков PST [78] показали что, как и в РТ, сегнетоэлектрический фазовый переход в этих твердых растворах обусловлен нестабильностью низкочастотной мягкой моды, которая соответствует смещению ионов Pb по отношению к кислородному октаэдру [55–58]. Переход из кубической в тетрагональную фазу при комнатной температуре наблюдался при $x_c = 0.57$, что несколько отличается от данных работы [75]. Кроме того, опубликованные в [78] спектры

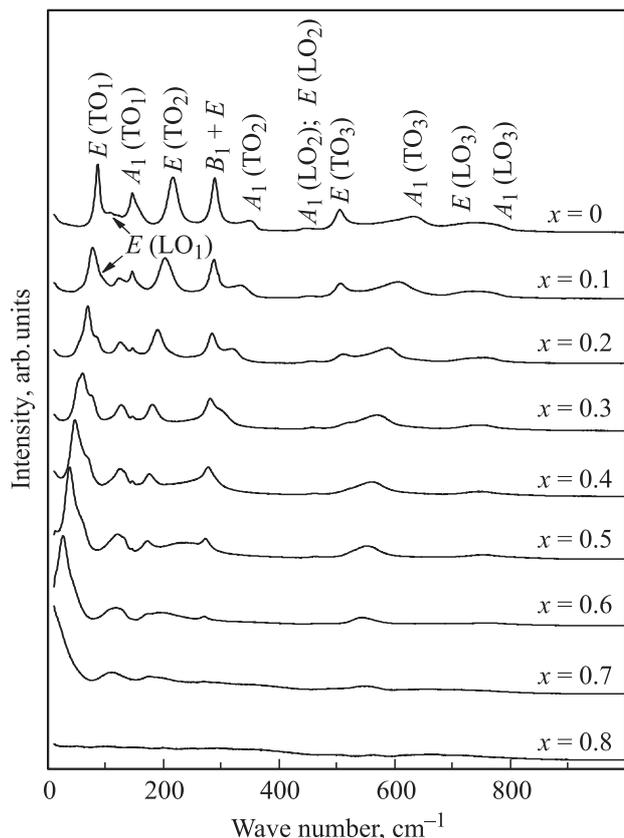


Рис. 8. Концентрационная зависимость неполяризованных спектров КРС твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (керамики) при комнатной температуре.

КРС для составов с $x = 0.8, 0.7$ и 0.6 практически не отличаются друг от друга. Более того, несмотря на то, что, по утверждению авторов, спектры КРС для этих составов соответствуют кубической фазе, все они содержат полярные моды, соответствующие тетрагональной фазе.

В [79] подробно исследованы спектры КРС твердых растворов PST. Особое внимание уделено составам с концентрациями Sg $x = 0.8$ (PST80), $x = 0.7$ (PST70) и композиту PST80 с MgO (PST80:MgO), и обсуждается роль полярных границ зерен в этих материалах. Керамические образцы твердых растворов PST, исследованные в [79] синтезировались по обычной технологии твердофазного синтеза. Размер зерна определялся с помощью сканирующего электронного микроскопа, и составлял от 1 до 5 μm .

Общий вид неполяризованных спектров КРС, полученных на керамических образцах PST, в зависимости от состава приведен на рис. 8. Концентрационная зависимость положения линий в спектрах КРС твердых растворов PST была ранее опубликована в работе [78], но затем были получены несколько отличные результаты [79]. Существенное отличие наблюдается в том, что $E(\text{TO}_1)$ -мягкая мода в спектрах КРС не исчезает при $x_c = 0.57$, а видна вплоть до $x = 0.7$ при ком-

натной температуре. Для всех твердых растворов PST характерно наличие полярных мод при температурах существенно выше (примерно на 50–80°C) температуры перехода. Для состава PST70, который согласно фазовой диаграмме [76] обладает кубической симметрией при комнатной температуре, интенсивность мягкой моды и некоторых полярных мод весьма значительна, что указывает на наличие полярных областей. При детальном анализе признаки наличия полярных мод можно найти в образце PST80 при комнатной температуре.

Остановимся подробно на исследовании составов PST70, PST80 и композита PST80:MgO. Согласно рентгеноструктурным данным [79], образцы PST80 и PST70 обладают кубической симметрией с параметрами перовскитной ячейки 0.3913 и 0.3917 nm, соответственно. На дифрактограмме композита PST80:MgO наблюдались все рефлексы, характерные для керамики PST80, и ряд дополнительных рефлексов, соответствующих MgO. Никаких расщеплений или сдвигов дифракционных пиков соответствующих PST80 в композите не наблюдалось, что подтверждает образование композита, а не твердого раствора PST с MgO.

В режиме охлаждения на температурной зависимости диэлектрической восприимчивости в PST70 и PST80 наблюдались узкие пики с максимумами 283 и 213 K соответственно [79]. Зависимости положения пика от частоты не обнаружено. Для обоих образцов константа Кюри составляет $\sim 10^5$, что типично для переходов первого рода, но зависимость $1/\epsilon$ от температуры несколько отличается от известной зависимости для PT. В интервале температур на 30–40 K выше диэлектрического максимума зависимость $1/\epsilon$ от температуры отклоняется от закона Кюри–Вейсса $\epsilon = C/(T - T_c)$ и для обоих соединений температура Кюри на 6 K превышает температуру перехода, соответствующую положению диэлектрического максимума T_m . Такое поведение предполагает наличие локальных полярных областей уже в параэлектрической фазе. В композите PST80:MgO величина диэлектрической восприимчивости существенно меньше, а максимум размыт, что предполагает наличие полярных областей выше T_m в более широком интервале температур по сравнению с керамикой PST80. Проведенные рентгенографические измерения не обнаружили нарушений дальнего порядка в композите. Образование полярных областей и связанные с ними локальные нарушения симметрии в ближнем порядке достаточно надежно регистрируются методами КРС, так как сегнетоэлектрическая мягкая мода и другие полярные моды будут активироваться при температурах, превышающих T_m .

Спектры КРС керамики ST при комнатной температуре и спектры керамики PST30 при некоторых температурах выше пика диэлектрической восприимчивости приведены на рис. 9. Все спектры получены при одинаковых условиях эксперимента. Как и в случае ST, спектр КРС керамики PST70 состоит, в основном, из

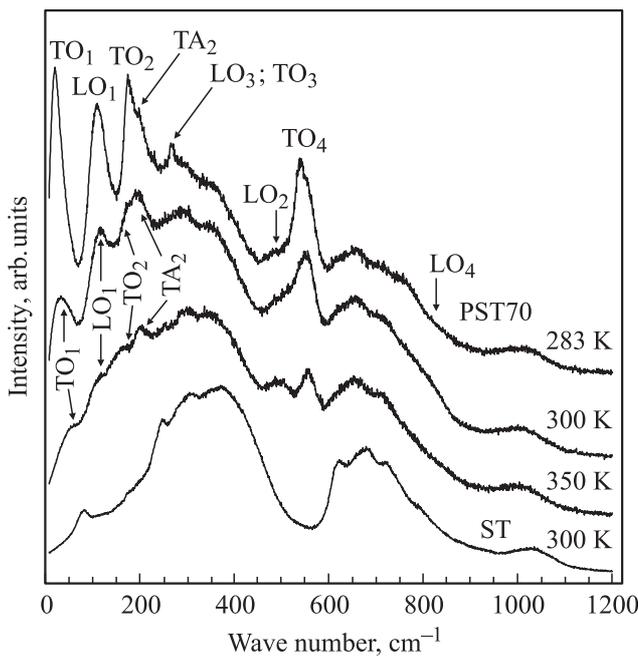


Рис. 9. Неполаризованные спектры КРС керамики ST при 300 K и керамики PST70 при 283, 300 и 350 K. LO и TO — продольные и поперечные оптические фононы, TA — поперечные акустические фононы. Произведена коррекция интенсивности на температурный фактор заселенности.

сильно перекрывающихся полос второго порядка в интервалах 200–450 и 600–800 cm^{-1} . Полоса 2TA, обусловленная обертоном поперечного акустического (TA) фонона, в PST70 сдвинута в сторону низких частот, поскольку в PT частота этого фонона на границе зоны Бриллюэна составляет $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$, что в 2.5 раза меньше чем в ST ($\sim 125 \text{ cm}^{-1}$) [80]. Из этих данных можно предположить, что в PST70 частота TA-ветви на границе составляет $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$, что и приводит к сдвигу 2TA полосы от $\sim 250 \text{ cm}^{-1}$ в ST до $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ в PST70. В кубической параэлектрической фазе PST70 узкие пики полярных мод $\sim 551 \text{ cm}^{-1}$ (TO_4), $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ (LO_3), $\sim 265 \text{ cm}^{-1}$ (TO_3 и LO_2 , возникающие из „silent“ F_{2u} -моды) и $\sim 176 \text{ cm}^{-1}$ (TO_2), хорошо видны на фоне спектра второго порядка. Частоты этих линий согласуются с ИК- и КРС-спектрами керамики ST.

Как было показано выше, в кристалле и керамике ST частота TO_1 мягкой моды составляет 88 cm^{-1} при комнатной температуре [28], а при понижении температуры она смягчается так, что экстраполяция ее температурной зависимости предполагает $T_c = 32 \pm 5 \text{ K}$ [30]. В PST70 частота TO_1 мягкой моды составляет 25 cm^{-1} при 300 K и она смягчается до 20 cm^{-1} при $T_m = 283 \text{ K}$. Появление запрещенных полярных мод в спектрах КРС керамики PST70 при T выше T_m обусловлено наличием полярных наноразмерных областей. Следует отметить, что интенсивность запрещенных мод в керамике PST70 значительно выше, чем в керамике ST (см. п. 3) и возрастает по мере приближения к T_m сверху.

Температурная зависимость частот линий в спектрах КРС керамики PST70 при температурах ниже T_m приведена на рис. 10. Как и в PT [55–58] F_{1u} (TO_1)-мягкая мода в тетрагональной фазе PST70 расщеплена на $E(\text{TO}_1)$ и $A_1(\text{TO}_1)$ -компоненты. Самая низкочастотная линия $E(\text{TO}_1)$, в свою очередь, тоже расщеплена на две компоненты 21 и 34 cm^{-1} , и ниже T_m обе компоненты обнаруживают нелинейную температурную зависимость при понижении температуры. Такое снятие вырождения $E(\text{TO}_1)$ -моды в A- и B-замещенных ABO_3 перовскитах наблюдалось и ранее [81,82]. В случае твердых растворов PST низкочастотная $E(\text{TO}_1)$ -мода имеет сложную структуру в спектрах всех составов. По-видимому, это обусловлено тем, что Sr образует ионную связь с окружающими кислородами, а характер связи Pb с окружением смешанный: вдоль полярной оси Pb–O связь в основном ковалентная, а в плоскости перпендикулярной к ней связь преимущественно ионная. Такая особенность химических связей в твердых растворах PST, а также огромная разница в массах катионов ($m(\text{Pb}) = 207m(\text{Sr}) = 87.6$) и приводит к расщеплению вырожденной $E(\text{TO}_1)$ -мягкой моды.

Сложный контур в интервале частот 75–150 cm^{-1} содержит три перекрывающиеся линии соответствующие $E(\text{LO}_1)$, $A_1(\text{TO}_1)$ и $A_1(\text{LO}_1)$ -модам. В PT $A_1(\text{TO}_1)$ -мода имеет сложную структуру, обусловленную ангармонизмом тепловых колебаний [59,61]. Установить наличие аналогичного эффекта в твердых растворах PST из непolarизованных спектров невозможно, поскольку нельзя выделить профиль $A_1(\text{TO}_1)$ -линии однозначно. Анализ температурной зависимости частот и полуширин

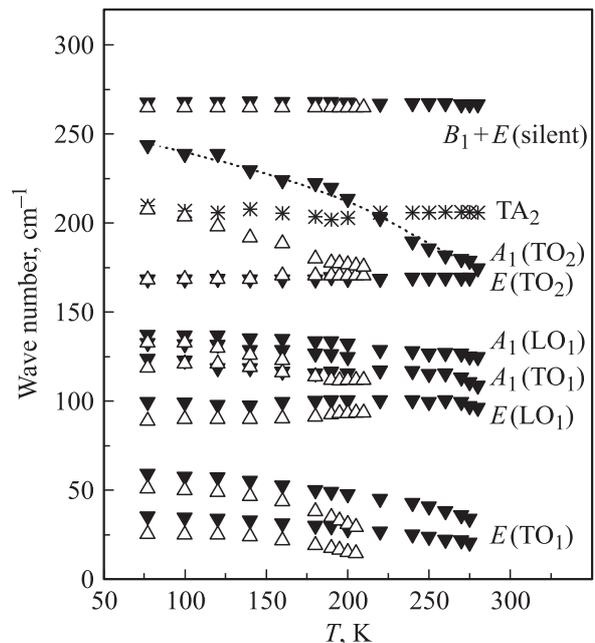


Рис. 10. Температурная зависимость частот линий в спектрах КРС керамики PST80 (светлые символы) и PST70 (темные символы).

этих линий показал, что частоты всех линий в интервале частот $75\text{--}150\text{ cm}^{-1}$ слабо зависят от температуры, а полуширины существенно уменьшаются с понижением температуры.

Узкая линия с частотой 170 cm^{-1} происходит из $F_{1u}(\text{TO}_2)$ -моды параэлектрической фазы является довольно жесткой и не обнаруживает заметной температурной зависимости. Напротив, положение $A_1(\text{TO}_2)$ линии сильно зависит от температуры. Ниже T_m ее частота составляет 176 cm^{-1} и значительно возрастает при понижении температуры, пересекает полосу второго порядка при 206 cm^{-1} и достигает 243 cm^{-1} при 77 K . Частотное положение узкой линии 265 cm^{-1} практически не зависит от температуры. Эта линия представляет собой неразрешенный дублет $B_1 + E$ происходящий из $F_{2u}(\text{silent})$ моды параэлектрической фазы. Аналогичное поведение этой линии наблюдалось и в РТ. Более высокочастотные линии, происходящие из LO_2 , TO_4 и LO_4 -мод кубической фазы, являются жесткими и обнаруживают лишь естественное сужение при понижении температуры. Важно отметить, что в кристаллах и керамике ST полосы второго порядка наблюдаются в спектрах КРС вплоть до $10\text{--}15\text{ K}$, а в керамике PST70 их интенсивность очень мала при температуре ниже T_m и быстро падает при охлаждении. В отличие от ST, в керамике PST70 полосы второго порядка не наблюдаются ниже 150 K . Исключение составляет лишь 2TA-полоса при $\sim 200\text{ cm}^{-1}$, которая наблюдалась как низкочастотное крыло $A_1(\text{TO}_2)$ линии несколько ниже 150 K . Отсутствие спектра второго порядка указывает на сильное уменьшение ангармонизма тепловых колебаний в тетрагональной сегнетоэлектрической фазе PST70. В твердых растворах с большим содержанием свинца полосы второго порядка и вовсе отсутствуют, что указывает на уменьшение ангармонизма.

При сегнетоэлектрическом переходе в керамике PST80 ($T_m = 213\text{ K}$) поведение мягких мод принципиально не отличается от наблюдавшегося в керамике PST70. Как видно из рис. 10, частоты всех жестких мод в спектрах PST80 и PST70 имеют очень близкие значения. Частоты мягких мод в PST80 существенно ниже, несмотря на то что усредненная масса А-катиона увеличилась. Это означает, что частота мягкой моды в большей степени зависит от силовых постоянных, а не от массы А-катиона. Как и в PST70, в параэлектрической фазе PST80 наблюдались запрещенные полярные моды, причем их интенсивность существенно падает с ростом температуры, и при комнатной температуре эти моды слабо выражены на фоне спектра второго порядка. Поскольку MgO не имеет линий ниже 800 cm^{-1} активных в КРС, то спектр композита PST80:MgO содержит только линии, принадлежащие PST80. Температурная зависимость спектров композита в основных чертах схожа с зависимостью спектров керамики PST80. В спектрах КРС, также как и при рентгенографических измерениях, в [79] не были обнаружены какие-либо признаки образования твердого раствора PST и MgO.

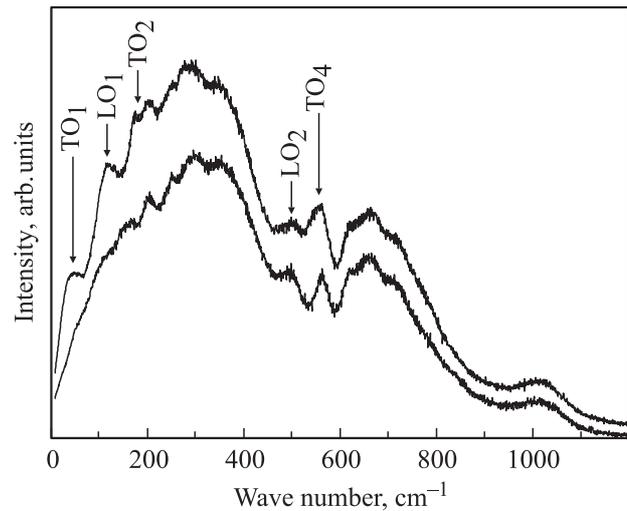


Рис. 11. Спектры КРС керамики PST80 (нижняя кривая) и композита PST80:MgO (верхняя кривая) при 300 K . Произведена коррекция интенсивности на температурный фактор заселенности.

Как отмечалось ранее, $E(\text{TO}_1)$ -мягкая мода очень чувствительна к замещениям катионов, поэтому тот факт, что расщепление этой моды одинаково в керамике PST80 и в композите на основе этой керамики, явно указывает на то что композит состоит из зерен PST80 и MgO. Однако нельзя исключить частичную диффузию Mg в зерна PST80, и наоборот, диффузию Pb в зерна MgO при образовании композита. Такая взаимная диффузия, если и имеет место, то лишь в пределах границ зерен, которые, как правило, аккумулируют вакансии и примесные атомы.

Можно предположить, что размер и концентрация полярных областей на границах зерен в композите значительно выше, чем в керамике. Тогда интенсивность запрещенных полярных мод в параэлектрической фазе композита должна быть выше, чем в керамике. Сравнение спектров керамики и композита при комнатной температуре, приведенное на рис. 11, показывает значительную разницу в интенсивности полярных мод. Отметим, что запрещенные полярные моды в спектрах композита PST80:MgO существуют в гораздо более широком интервале температур, по сравнению с керамикой PST80, что может быть обусловлено неоднородными напряжениями, возникающими в результате зажатия (или растяжения) зерен в композите. Наличие сдвигов некоторых линий в спектрах КРС, обнаруженных в [79], однозначно указывает на наличие напряжений зажатия в керамике PST80, по сравнению с композитом PST80:MgO.

4.4. Твердые растворы $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$. Твердые растворы $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ обладают сильным пьезоэлектрическим эффектом, хорошими сегнетоэлектрическими и пироэлектрическими свойствами [83], как в объемном, так и в тонкопленочном дизайне. Кроме того, замещение свинца на кальций существенно понижает температуру

Кюри, что позволяет варьировать рабочий температурный диапазон функциональных устройств. Поэтому исследование свойств этих твердых растворов вызывает интерес, как с практической, так и с фундаментальной точек зрения. Поскольку при комнатной температуре CaTiO_3 и PbTiO_3 относятся к различным группам симметрии, то твердые растворы $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ обнаруживают сложную структурную эволюцию для различных значений x .

Спектры КРС монокристаллических образцов твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ для составов с $0 < x < 0.55$ были исследованы недавно [84] и было показано, что спектры кристаллов с $0 < x < 0.4$ качественно похожи на спектр тетрагонального PbTiO_3 , а в области $0.4 < x < 0.5$ в твердых растворах $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ реализуется новое фазовое состояние, которое вероятно является полярным. Данный факт противоречит ранее сделанным выводам о кубической симметрии [83,85] твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ в области средних концентраций. В рамках теории Ландау фазовых переходов второго рода допустимая топология фазовых диаграмм, качественно верно отражающая экспериментальную ситуацию в этих твердых растворах, обсуждается в [86].

В спектрах КРС поликристаллических пленок $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ с $x \leq 0.32$ мягкая мода $E(\text{TO}_1)$ смещена в область низких частот так же, как и пленках РТ, за счет зажатия зерен [87,88]. Как и в кристалле РТ [84], частота этой моды незначительно понижается при замещении Рb на Са в области концентраций $x \leq 0.32$. Рентгенографические исследования пленок с $x = 0.4$ предполагают кубическую симметрию [87,88], однако в спектрах КРС наблюдаются четкие линии первого порядка, характерные для полярной фазы. Следует подчеркнуть, что общий вид спектра КРС для $x = 0.4$ отличается от спектров пленок с $x \leq 0.32$, а мягкая мода уширена и существенно сдвинута в область низких частот до 70 cm^{-1} . Возможно, что и в пленках $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ с $x = 0.4$ реализуется полярная фаза с орторомбической или тетрагональной симметрией отличной от C_{4v}^1 , наблюдаемой в РТ и пленках $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ с $x \leq 0.32$. Очевидно, что эта система твердых растворов еще мало изучена, и многое еще предстоит сделать.

5. Титанат бария

5.1. Монокристаллы, керамика, порошки. Экспериментальные исследования титаната бария указывают на весьма сложный характер структурных превращений, которым присущи как свойства переходов типа смещения, так и типа порядок-беспорядок. В рамках модели перехода типа смещения все атомы первоначально занимают позиции в идеальной кубической ячейке с симметрией O_h^1 при высоких температурах. В тетрагональной фазе ионы Тi смещены в направлении [001], а сегнетоэлектрическая мягкая мода соответствует их ко-

лебаниям по отношению к кислородному октаэдру [89]. В орторомбической и ромбоэдрической фазах ионы Тi смещены вдоль соответствующих направлений удлинения элементарной ячейки.

Согласно модели типа порядок-беспорядок [90–92], в параэлектрической фазе ионы Тi смещены из centrosymmetric позиций в центрах кислородных октаэдров и занимают один из восьми минимумов вдоль осей третьего порядка кубической ячейки. Величины локальных смещений при различных температурах были определены экспериментально методами EXAFS-спектроскопии [93]. В тетрагональной сегнетоэлектрической фазе только четыре из этих восьми позиций становятся энергетически выгодными, причем все четыре позиции расположены в одной плоскости и связаны осью четвертого порядка, что и приводит к возникновению спонтанной поляризации вдоль этой оси. В орторомбической фазе ионы Тi могут занимать только две из восьми позиций, и только в ромбоэдрической фазе они полностью упорядочены.

Колебательные спектры монокристаллов ВТ были достаточно подробно исследованы ранее [94–102], и на основании имеющихся данных оба механизма, как смещение, так и упорядочение ионов Тi, имеют место. Как отмечалось ранее, в параэлектрической кубической фазе этого соединения с симметрией O_h^1 все оптические моды запрещены в КРС. Однако в экспериментальных спектрах КРС [97,98] в кубической фазе ВТ всегда наблюдаются две широкие полосы с максимумами 260 и 530 cm^{-1} (рис. 12), что согласуется с восьмиминимумной моделью. С другой стороны, по данным ИК-спектроскопии, самая низкочастотная поперечная F_{1u} мода (170 cm^{-1} при 1300 K) обнаруживает мягкомодовое поведение в параэлектрической фазе, что типично для переходов типа смещения. Однако эта мягкая мода передемпфирована (ширина линии на половине ее высоты более чем в $\sqrt{2}$ раз больше ее частоты), по видимому, как раз из-за беспорядка ионов Тi. Более того, детальные измерения температурного поведения мягкой моды методами ИК-спектроскопии [99] обнаружили, что, достигнув значения 60 cm^{-1} при температурах намного выше T_c , частота мягкой моды остается неизменной при понижении температуры вплоть до T_c , что не согласуется с температурной зависимостью ϵ_0 . Это противоречие было разрешено в работе [101], где на основании субмиллиметровых измерений было показано, что необычное поведение частоты мягкой моды в ВТ обусловлено ее взаимодействием с низкочастотным релаксатором, который обнаруживает критическое поведение при переходе из кубической в тетрагональную фазу.

В сегнетоэлектрической тетрагональной фазе в спектре КРС появляются узкие линии на фоне широких полос (рис. 12). Мягкая мода F_{1u} расщепляется на две компоненты разной симметрии (A_1 и E моды). A_1 -компонента мягкой моды имеет малую полуширину (не более 50 cm^{-1}) и частоту $\sim 276 \text{ cm}^{-1}$, которая

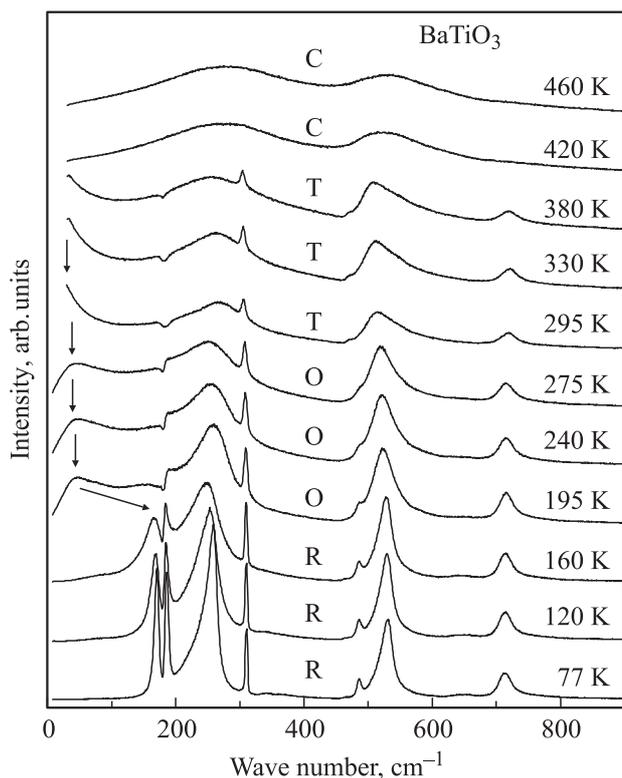


Рис. 12. Температурная зависимость спектров КРС в керамике BaTiO_3 . Стрелка указывает трансформацию $E(\text{TO})$ -мягкой моды. Произведена коррекция интенсивности на температурный фактор заселенности. Обозначения фаз: С — кубическая, Т — тетрагональная, О — орторомбическая, R — ромбоэдрическая.

немного повышается при понижении температуры и скачком понижается на $10\text{--}15\text{ cm}^{-1}$ при переходах в орторомбическую и ромбоэдрическую фазы [94]. Двукратно вырожденная $E(\text{TO})$ -компонента мягкой моды передемпфирована в тетрагональной фазе и имеет частоту, согласно различным данным [97], от 34 до 38 cm^{-1} при комнатной температуре, тогда как ее полуширина составляет от 85 до 115 cm^{-1} . На рис. 12 эта мода видна в виде широкого крыла в низкочастотной области спектра. Характерной особенностью спектра КРС ВТ является интерференционный провал при 180 cm^{-1} , обусловленный взаимодействием A_1 мод [97]. В орторомбической фазе $E(\text{TO})$ мягкая мода расщепляется на две недодемпфированные компоненты, которые обнаруживают весьма слабую температурную зависимость; а в ромбоэдрической фазе частота $E(\text{TO})$ мягкой моды скачкообразно повышается до 250 cm^{-1} [102]. Детальное отнесение всех оптических фононов было выполнено только в тетрагональном монодоменном кристалле ВТ [97]. Из-за довольно сложной доменной структуры в орторомбической и ромбоэдрической фазах спектры КРС кристаллов ВТ полностью деполаризованы, что делает невозможным детальное отнесение наблюдаемых линий по типам симметрии.

В спектрах КРС порошков ВТ с размером частиц менее 100 nm все линии имеют полуширины значительно больше, чем в объемном материале, а исчезновение интерференционного провала в области 180 cm^{-1} указывает на отсутствие взаимодействия между двумя низкочастотными $A_1(\text{TO})$ -модами [103–105]. При уменьшении размера частиц температура сегнетоэлектрического перехода понижается. Для частиц менее 100 nm наблюдался размытый фазовый переход при $T_c = 388\text{ K}$. Все особенности спектров, характерные для ВТ, наблюдались только когда размер частиц превышал 30 nm . Давления, возникающие в индивидуальных частицах ВТ и их агрегатах влияют как на характер, так и на температуры фазовых переходов [104]. Из анализа температурной зависимости спектров КРС нанокерамики ВТ с размером частиц 35 nm в [105] было определено, что $T_c = 378\text{ K}$, в то время как в крупнозернистой керамике спектры КРС и температуры фазовых переходов совпадают с известными для кристаллов.

5.2. Тонкие пленки титаната бария. Спектры КРС поликристаллических пленок ВТ, полученных металлорганическим (MOCVD) и лазерным (PLD) осаждением, были подробно исследованы в [106], где впервые были выполнены сравнительные исследования объемных образцов и пленок ВТ, синтезированных в различных условиях. Пленки были неоднородными, и в спектрах КРС наряду с особенностями, характерными для ВТ наблюдались линии примесных фаз. В силу поликристаллического характера пленок поляризационные измерения не позволили разделить моды по типам симметрии. Низкочастотная область вовсе не была исследована, и информация о $E(\text{TO})$ -мягкой моде получена не была. Тем не менее следует отметить, что авторы работы [106] впервые обнаружили, что температура перехода в пленках ВТ на несколько десятков градусов превышает T_c объемного материала, что было объяснено двумерным зажатием зерен поликристаллической пленки.

Гетероэпитаксиальные пленки ВТ, выращенные методом ВЧ-катодного распыления на монокристаллических подложках MgO , обнаруживают достаточно простую c -доменную структуру (полярная ось перпендикулярна подложке), что позволило получить поляризованные спектры микро-КРС [107]. Как известно из тензоров КРС-активности для точечной группы C_{4v} (ось четвертого порядка направлена вдоль z):

$$\begin{matrix}
 A_1(z) & B_1 & B_2 & E(x) & E(y) \\
 \begin{pmatrix} a & \cdot & \cdot \\ \cdot & a & \cdot \\ \cdot & \cdot & b \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} c & \cdot & \cdot \\ \cdot & -c & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \cdot & d & \cdot \\ d & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & e \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ e & \cdot & \cdot \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & e \\ \cdot & e & \cdot \end{pmatrix}
 \end{matrix}$$

моды только типа A_1 наблюдаются в геометриях рассеяния, связанных исключительно с α_{zz} -компонентой. Для компонент α_{xx} и α_{yy} одновременно разрешены моды типа A_1 и B_1 , а моды E -типа разрешены только для α_{zx} - и α_{zy} -компонент. Таким образом, наблюдать отдельно A_1

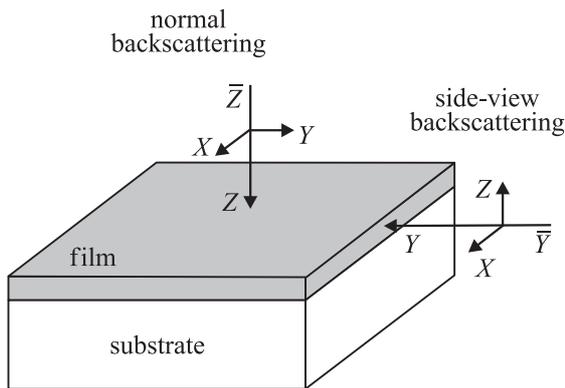


Рис. 13. Геометрии нормального и обратного рассеяния от торца пленки. Возбуждающее излучение фокусируется на образец с помощью оптического микроскопа.

и E -моды в c -доменной пленке можно только в геометрии „рассеяния от торца“ (side-view backscattering), когда волновой вектор падающего луча параллелен подложке, а поляризация падающего и рассеянного света — параллельна или перпендикулярна оси c пленки, как показано на рис. 13. Такая геометрия рассеяния позволила впервые получить поляризованные спектры КРС эпитаксиальных пленок ВТ [107], приведенные на рис. 14, которые весьма близки к спектрам микро-КРС, полученным в [108] на монокристаллах ВТ в геометрии 180° рассеяния.

Спектры КРС c -доменной пленки ВТ при комнатной температуре представлены на рис. 14. Важно подчеркнуть, что кристалл MgO не имеет КРС-активных линий в частотном интервале ниже 800 cm^{-1} и является поэтому весьма удобной для данных целей подложкой. Спектры, представленные на рис. 14, хорошо поляризованы благодаря отсутствию 90° доменов. Однако наличие 180° доменов вызывает частичную деполяризацию падающего/рассеянного света на доменных стенках, что приводит к частичной деполяризации интенсивных линий в спектрах КРС, как и в монокристалле ВТ [97,108]. Спектр КРС пленки в геометрии $Y(ZZ)\bar{Y}$, соответствующий модам A_1 имеет следующие особенности: четкий интерференционный провал в области 180 cm^{-1} и широкие линии при 286 , 525 и 725 cm^{-1} . В $Y(XX)\bar{Y}$ спектре провал исчезает и возникает узкий пик на $\sim 180\text{ cm}^{-1}$ так же, как это наблюдалось в монокристалле ВТ. Спектр в геометрии рассеяния $Y(ZX)\bar{Y}$, соответствующий модам E -симметрии, содержит передемпфированную $E(TO)$ мягкую моду, которая выглядит как крыло рэлеевской линии. Узкие линии E -мод 180 cm^{-1} и 309 cm^{-1} явно видны в $Y(ZX)\bar{Y}$ спектре. Высоочастотные E -моды 466 (LO) и 489 (TO) cm^{-1} довольно слабы даже в спектре монокристаллов, и на рис. 14 эти пики явно перекрываются с широкой полосой в области 525 cm^{-1} . Очевидно, что достаточно интенсивная линия 525 cm^{-1} , так же, как и слабовыраженная полоса 285 cm^{-1} , возни-

кает в $Y(ZX)\bar{Y}$ спектре из-за частичной деполяризации (leak) интенсивных линий A_1 типа.

Спектры КРС-эпитаксиальной пленки ВТ, имеющей a -доменную ориентацию, обусловленную растягивающими напряжениями подложки MgO , имеют все особенности, типичные для ВТ, но линии, характерные для E -типа симметрии, наблюдались в геометрии $Z(YX)\bar{Z}$, что указывает на ориентацию поляризации в плоскости подложки [109]. Фазовый переход в параэлектрическую фазу наблюдался в этой пленке при 450 K , т. е. несколько выше температуры перехода в объемном материале.

При исследовании температурных зависимостей спектров КРС пленок ВТ на подложках $SrTiO_3$ и $LaAlO_3$ покрытых буферным слоем $SrRuO_3$ в [110] было обнаружено, что фазовые переходы типичные для ВТ в данных пленках отсутствуют. Во всем исследованном интервале температур $5\text{--}325\text{ K}$ пленки ВТ находятся в орторомбической фазе с поляризацией, ориентированной по диагонали базисной плоскости параллельной подложке (aa -фаза). По-мнению авторов [110], такая

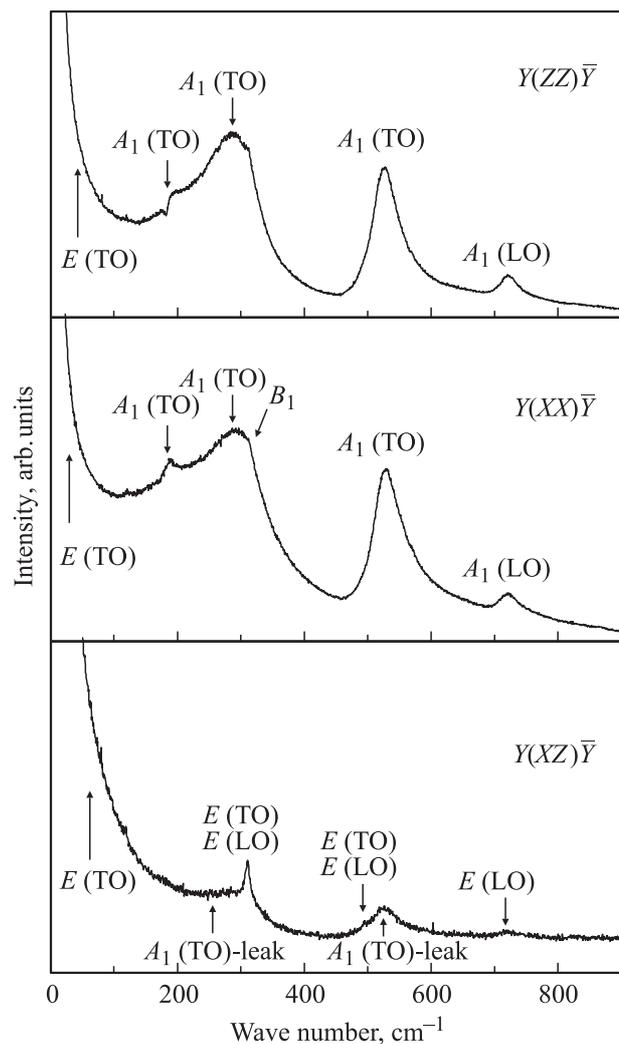


Рис. 14. Поляризованные спектры КРС пленки $BaTiO_3/(001)MgO$.

ориентация пленки обусловлена не влиянием подложки, а растягивающими напряжениями буферного слоя. Экспериментальные результаты согласуются с собственными модельными расчетами авторов [110] и фазовой диаграммой, построенной на основе феноменологической теории [111].

5.3. Кристаллы и керамика твердых растворов $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$. Как известно [112], в твердых растворах $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (BST- x) при увеличении концентрации стронция наблюдаются все фазовые переходы типичные для ВТ вплоть до $x \approx 0.8$, причем температуры фазовых переходов линейно понижаются с ростом x . Детальная концентрационная зависимость частот оптических мод в керамиках BST- x при $T = 6$ К впервые была опубликована в [113]. Температурная зависимость спектров КРС в монокристаллах с $x = 0.5, 0.65, 0.8, 0.9$ и 0.95 была исследована лишь недавно [114]. В образцах с содержанием Sr более 80% наблюдались недодемпфированные мягкие моды с сильными нелинейными температурными зависимостями, характерными для переходов типа смещения второго рода. В области концентраций $x \leq 0.8$, где наблюдаются переходы между тремя сегнетоэлектрическими фазами, мягкие моды обнаруживали слабые температурные зависимости, характерные для переходов порядок–беспорядок. По данным авторов [114] мягкие моды становились передемпфированными в областях стабильности не только тетрагональной, но и орторомбической фазы, что ставит под сомнение существование последней в твердых растворах BST. Согласно модели порядок–беспорядок [90–92], число позиций, разрешенных для ионов Ti, отличается вдвое для тетрагональной и орторомбической фаз ВТ, что обязательно должно сказываться на полуширине мягких мод. Как показано на рис. 12, в орторомбической фазе ВТ низкочастотная мягкая мода, очевидно, недодемпфирована, и ее полуширина более чем вдвое меньше, чем в тетрагональной фазе.

На рис. 15 приведены спектры КРС, полученные на керамических образцах твердых растворов BST при комнатной температуре [4]. Спектр КРС керамики состава BST-0.3 обнаруживает все особенности, присущие кристаллу ВТ. Передемпфированная $E(\text{TO})$ -мягкая мода имеет практически одинаковую форму и частоту в керамических образцах ВТ и BST-0.3 (частота $40 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$, полуширина около 100 cm^{-1}), тогда как $A_1(\text{TO})$ полоса смещается вниз по частоте при добавлении Sr ($\sim 276 \text{ cm}^{-1}$ и $\sim 250 \text{ cm}^{-1}$ в ВТ и BST-0.3 соответственно). Сдвиг частоты $E(\text{TO})$ -компоненты нельзя надежно зарегистрировать из-за большой погрешности в определении положения этой передемпфированной моды. В спектрах керамики составов BST-0.5 и BST-0.7 полярные моды отсутствуют, но наблюдаются индуцированные беспорядком широкие полосы, которые в отличие от кубического ВТ имеют довольно сложную структуру. В спектрах образцов этих составов нельзя исключить и активацию полос второго порядка, что имеет место в ST.

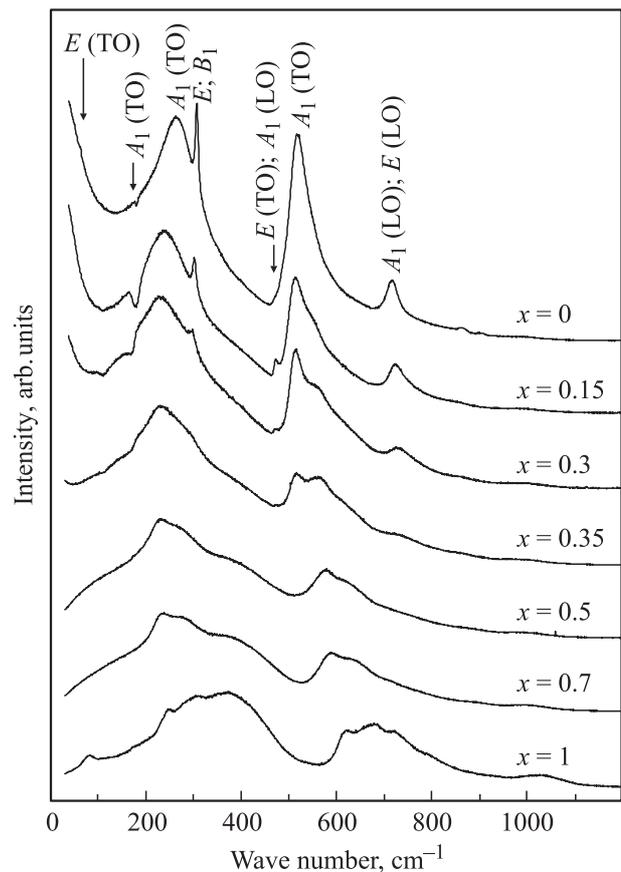


Рис. 15. Спектры КРС керамики $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ в зависимости от состава при комнатной температуре. Произведена коррекция интенсивности на температурный фактор заселенности.

Температурная зависимость спектров КРС керамики BST-0.3 качественно сходна с зависимостью для ВТ. Как следует из T - x фазовой диаграммы [112] для BST- x , фазовые переходы между кубической–тетрагональной–орторомбической–ромбоэдрической фазами в BST-0.3 смещены в сторону низких температур по отношению к чистому ВТ и происходят при температурах $\sim 300, 220$ и 155 К соответственно. Спектры КРС керамики BST-0.3, представленные на рис. 16, четко отражают все последовательные фазовые переходы, происходящие в этом материале при изменении температуры [115].

В кубической фазе ВТ наблюдаются две широкие полосы в области 260 и 530 cm^{-1} , а в кубической фазе керамики BST-0.3 аналогичные полосы наблюдаются при 240 и 550 cm^{-1} . В рамках восьмиминимумной модели такое изменение частот указывает на то, что замещение Ba на Sr изменяет потенциальный рельеф ионов Ti в кубической фазе. Так же, как в ВТ, в тетрагональной фазе керамики BST-0.3 $E(\text{TO})$ -мягкая мода передемпфирована. В орторомбической фазе мягкая мода приобретает недодемпфированный характер и слегка смягчается при дальнейшем охлаждении. Наконец, радикальное превращение наблюдается при переходе в

ромбоэдрическую фазу, где происходит резкое смещение мягкой моды в область высоких частот (140 cm^{-1}). Отметим, что подобное резкое превращение мягкой моды происходит и в ВТ при переходе из орторомбической в ромбоэдрическую фазу, где аналогичные линии наблюдаются при более высоких частотах (рис. 12).

Температурная зависимость спектров КРС керамики BST-0.5 (рис. 17) качественно аналогична описанной для керамики BST-0.3, но частота $E(\text{TO})$ -мягкой моды в ромбоэдрической фазе в керамике BST-0.5 существенно ниже, чем в BST-0.3, и составляет 90 cm^{-1} . Частота $A_1(\text{TO})$ компоненты систематически понижается с ростом содержания Sr и для составов BST-0.3 и BST-0.5 ее частота составляет соответственно 209 и 183 cm^{-1} .

В спектрах КРС BST-0.3 и BST-0.5 наблюдается дополнительная полоса в частотном интервале $110\text{--}125 \text{ cm}^{-1}$, обозначенная буквой A на рис. 16 и 17. Аналогичная полоса наблюдалась ранее в спектрах КРС BST- x керамик при 6 K в широком интервале концентраций $0.2 < x < 0.9$ [113] и интерпретировалась как индуцированная беспорядком плотность фононных состояний акустических поперечных (ТА) и продольных (ЛА) ветвей, которые имеют высокую плотность вблизи границы зоны Бриллюэна. Экспериментально наблюдавшиеся граничные значения ТА и ЛА ветвей в кубической фазе ВТ составляют соответственно 115 и 140 cm^{-1} [116], что хорошо согласуется с данными КРС.

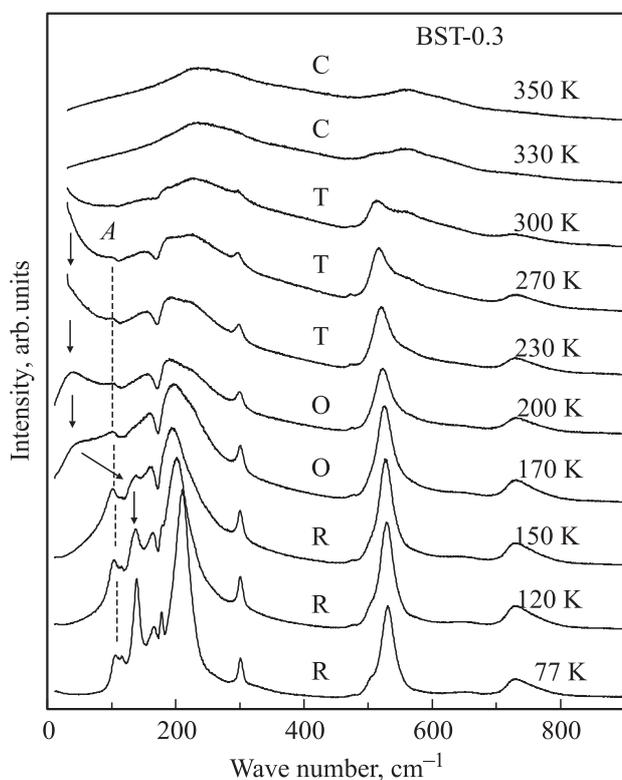


Рис. 16. Температурная зависимость спектров КРС в керамике BST-0.3 [115]. Произведена коррекция интенсивности на температурный фактор заселенности.

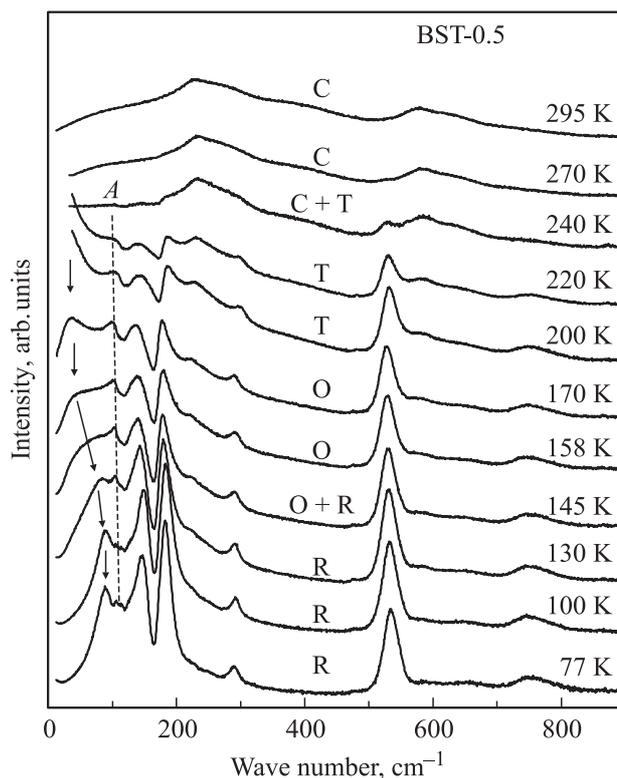


Рис. 17. Температурная зависимость спектров КРС в керамике BST-0.5. Произведена коррекция интенсивности на температурный фактор заселенности.

Таким образом, по данным КРС в керамиках твердых растворов BST- x в области концентраций $x \leq 0.8$ наблюдаются переходы между тремя сегнетоэлектрическими фазами, при которых мягкие моды обнаруживают поведение типичное для ВТ. В области больших концентраций Sr имеющихся экспериментальных данных явно недостаточно для построения целостной картины о динамике решетки при фазовых переходах в этих твердых растворах.

5.4. Пленки твердых растворов $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$. Поляризованные спектры микро-КРС пленки BST-0.3 (толщина 500 nm) на подложке $(001)\text{MgO}$, полученные при комнатной температуре представлены на рис. 18. Поляризованные спектры КРС были получены на образце, точно ориентированном в соответствии с кристаллографическими осями c -доменной пленки: $X \parallel [100]$, $Y \parallel [010]$ и $Z \parallel [001]$. Спектр КРС этой пленки в поляризации $Y(\text{ZZ})\bar{Y}$ имеет следующие особенности: четкий интерференционный провал в области 170 cm^{-1} и широкие линии с частотами 230 и 525 cm^{-1} . В $Y(\text{XX})\bar{Y}$ спектре провал исчезает и возникает узкий пик $\sim 170 \text{ cm}^{-1}$ так же, как это наблюдалось в пленке и монокристалле ВТ. Отметим, что $A_1(\text{TO})$ компонента мягкой моды, имеющая частоту 276 cm^{-1} в ВТ, обнаруживает значительный сдвиг в сторону низких частот до 230 cm^{-1} в спектре пленки BST-0.3, в результате чего интерференционный провал в области 170 cm^{-1} становится более явным.

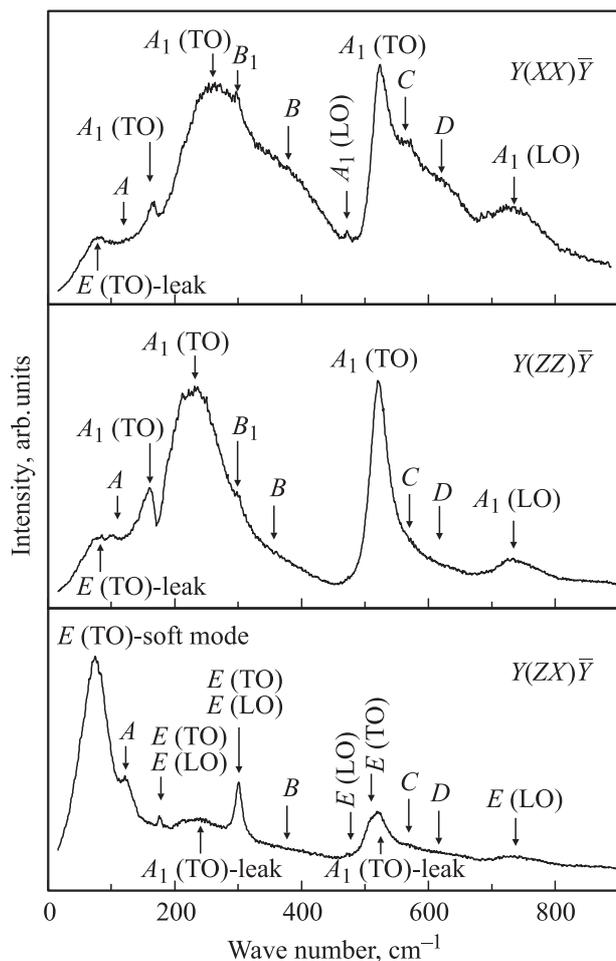


Рис. 18. Поляризованные спектры КРС пленки BST-0.3 при комнатной температуре. Произведена коррекция интенсивности на температурный фактор заселенности. Полосы *A, B, C, D* обусловлены локальными искажениями кристаллической структуры (см. текст).

Спектр КРС, соответствующий модам *E*-симметрии, содержит недодемпфированную *E*(TO)-мягкую моду с частотой 78 cm^{-1} , что вдвое превышает соответствующее значение в кристаллах ВТ. Узкие линии *E*-моды 176 и 300 cm^{-1} явно видны в $Y(ZX)\bar{Y}$ спектре. Высоочастотные *E*-моды 466 (LO) и 489 (TO) cm^{-1} довольно слабы даже в спектре монокристаллов, и на рис. 18 эти пики явно перекрываются широкой полосой 525 cm^{-1} [117,118].

Кроме ожидаемых из фактор-группового анализа полярных мод, спектры КРС пленки BST-0.3 содержат четыре дополнительные полосы, обозначенные буквами *A, B, C* и *D* на рис. 18. Появление этих полос обусловлено локальными искажениями кристаллической структуры, приводящими к нарушениям трансляционной симметрии при замещении Ва на Sr. Очевидно, эти полосы должны присутствовать и в спектрах керамических образцов, однако обнаружить их в неполяризованных спектрах весьма затруднительно. Только *A*-полоса на-

дежно наблюдалась в спектрах BST-*x* керамик и была интерпретирована, как индуцированная беспорядком плотность фононных состояний акустических ветвей. Полосы *B, C* и *D* обусловлены оптическими фононами и обнаруживают концентрационную и поляризационную зависимости, которые обсуждаются ниже. Из сравнения спектров керамик BST-0.3 и BST-0.5 можно предположить наличие двухфононной полосы $2TA, 2LA$ и $LA+TA$ в районе $230\text{--}250 \text{ cm}^{-1}$, которая сильно перекрывается с $A_1(\text{TO})$ -компонентой мягкой моды, поэтому определить ее параметры однозначно невозможно. Вполне вероятно, что большая полуширина и интенсивность $A_1(\text{TO})$ -компоненты мягкой моды обусловлены именно этим обстоятельством.

Концентрационные зависимости поляризованных спектров КРС пленок BST-*x* представлены на рис. 19. Очевидно, что при замещении Ва на Sr общий характер спектров не изменяется, и даже при $x = 0.45$ спектры КРС соответствуют тетрагональной сегнетоэлектрической фазе. Большинство полярных мод обнаруживают незначительную концентрационную зависимость, в то время как параметры мягких мод изменяются весьма существенно. Как и в монокристалле, *E*(TO)-мягкая мода передемпфирована в $Y(ZX)\bar{Y}$ спектрах пленки номинально чистого ВТ. Частота соответствующего пика составляет $35 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ а полуширина $120 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$. С ростом содержания Sr частота *E*(TO)-мягкой моды растет, а при $x \geq 0.3$ она приобретает недодемпфированный характер, и соответствующая линия спектра хорошо подгоняется функцией осциллятора с затуханием значительно меньшей частоты максимума. $A_1(\text{TO})$ -компонента мягкой моды в пленке ВТ имеет частоту 280 cm^{-1} и существенно сдвигается в сторону низких частот с ростом содержания Sr. При этом возрастает взаимодействие этой моды с низкочастотной модой 180 cm^{-1} , частота которой понижается всего на 10 cm^{-1} при $x = 0.45$. В результате этого интерференционный провал в $Y(ZZ)\bar{Y}$ спектрах становится более глубоким. Для определения истинных частот двух взаимодействующих низкочастотных $A_1(\text{TO})$ -мод необходимо моделирование спектров по методике, описанной в [97]. Как видно из рис. 19, величина A_1 –*E*-расщепления мягкой моды, отражающая анизотропию короткодействующих межатомных взаимодействий в тетрагональной фазе, неуклонно уменьшается с ростом содержания Sr.

Из расчетов нормальных колебаний для ВТ [89] хорошо известно, что мягкая мода в ВТ соответствует смещениям ионов Ti по отношению к кислородному октаэдру и очевидно, что частота этой моды зависит от длины связи Ti–O. В тетрагональной *c*-доменной тонкой пленке *E*(TO)-мягкая мода соответствует смещениям ионов Ti в плоскости параллельной подложке, а $A_1(\text{TO})$ -мягкая мода — перпендикулярно подложке. Очевидно, что повышение частоты *E*(TO)- и понижение $A_1(\text{TO})$ -моды может быть обусловлено двумерным зажатием, возникающем в гетероэпитаксиальной пленке.

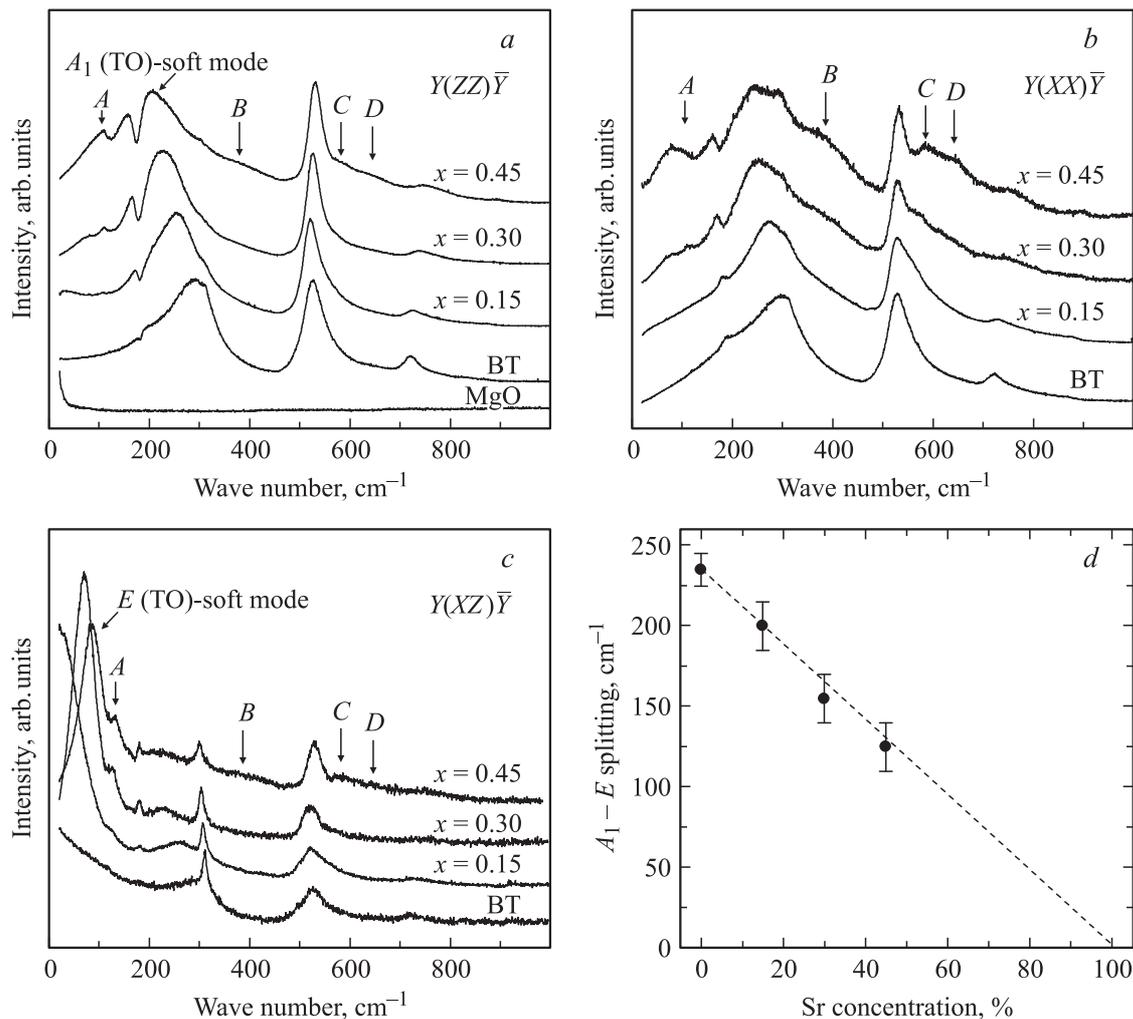


Рис. 19. (a), (b) и (c) — поляризованные спектры КРС пленок BST- x ; (d) — величина A_1-E -расщепления мягкой моды в пленках разного состава.

Рассмотрим причины этого явления. Параметры решетки BST- x существенно меньше параметров кубического кристалла MgO ($a_{\text{п}} < a_{\text{к}}$). Для всех значений x параметр a не превышает 4 \AA , а параметр кубического MgO составляет 4.213 \AA . Поэтому в процессе эпитаксиального роста пленка подвержена сильному растяжению в плоскости подложки, которое устраняется путем образования дислокаций несоответствия. Критическая толщина пленки, при которой начинается образование таких дислокаций, составляет всего несколько нанометров [119], и при дальнейшем росте пленки происходит нормализация параметров кристаллической решетки. Тем не менее, степень тетрагональности всех пленок BST- x /(001)MgO толщиной в несколько сотен нанометров, исследованных в [115,117,118] существенно выше, чем в керамиках аналогичного состава. Осаждение пленок производилось при высокой температуре $600\text{--}900^\circ\text{C}$, и при охлаждении возникали двумерные напряжения сжатия из-за разницы коэффициентов теплового расширения материала пленки

и подложки ($\alpha_{\text{ST}} = 10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{BT}} = 10.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{MgO}} = 14.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). При охлаждении эти термоупругие напряжения сжатия делают невыгодным образование доменов a -типа с поляризацией в плоскости подложки при переходе в сегнетоэлектрическую фазу, поэтому в пленках реализуются только 180° c -домены с поляризацией, нормальной к подложке. Степень тетрагональности такой пленки больше, чем в объемной керамике аналогичного состава, что позволяет однозначно интерпретировать повышение частоты $E(\text{TO})$ -мягкой моды, как результат двумерного сжатия, обусловленного разностью коэффициентов теплового расширения материалов пленки и подложки MgO. Несмотря на относительно большую толщину пленок, роль термоупругих напряжений, создаваемых этой подложкой, довольно существенна и последовательность фазовых переходов, реализующихся в пленках, изменяется кардинальным образом. Очевидно, что в пленке, освобожденной от подложки полностью или частично, эффекты двумерного механического напряжения должны исчезать [120].

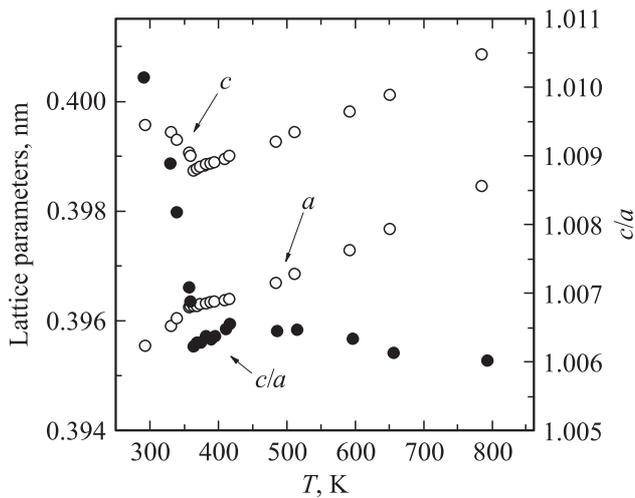


Рис. 20. Температурная зависимость параметров ячейки пленки BST-0.3/MgO.

Соответствующий фазовому переходу пик диэлектрической восприимчивости пленок обычно размыт, а температурная зависимость параметров решетки, как правило, сглажена и, зачастую, невозможно определить температуру фазового перехода с большой точностью, поскольку изменения происходят в некотором достаточно широком интервале температур, составляющем иногда десятки градусов. Фазовые переходы в пленках, как правило, имеют диффузный характер из-за

большого количества дефектов композиционной неоднородности и термоупругих напряжений, обусловленных взаимодействием с подложкой. Типичная температурная зависимость параметров элементарной ячейки одной из пленок BST-0.3/(001)MgO приведена на рис. 20. Параметры тетрагональной ячейки этой пленки при комнатной температуре: $a_f = 3.9555 \text{ \AA}$ и $c_f = 3.9956 \text{ \AA}$ ($c_f/a_f = 1.010$). Из температурной зависимости параметров ячейки и их отношения (c/a) можно предположить, что при $\sim 365 \text{ K}$, где наблюдается минимум на кривой зависимости параметра $c(T)$, происходит фазовый переход из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую. Фазовый переход в пленке значительно сдвинут в сторону высоких температур по сравнению с керамикой, что согласуется с предсказаниями феноменологической теории [111,121,122]. Как следует из зависимостей параметров, приведенных на рис. 20, ячейка остается тетрагональной и выше T_c , где степень тетрагональности не столь высока ($c_f/a_f = 1.006$), но регистрируется вполне надежно.

Температурные зависимости поляризованных спектров КРС этой пленки приведены на рис. 21. При повышении температуры интенсивность всех полярных мод падает, а частота $E(\text{TO})$ -мягкой моды повышается от 60 cm^{-1} при комнатной температуре до 72 cm^{-1} при температуре 365 K . Такое поведение мягкой моды характерно для ВГ при переходе из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу. В данной пленке полярные моды наблюдаются вплоть до 380 K , что, как

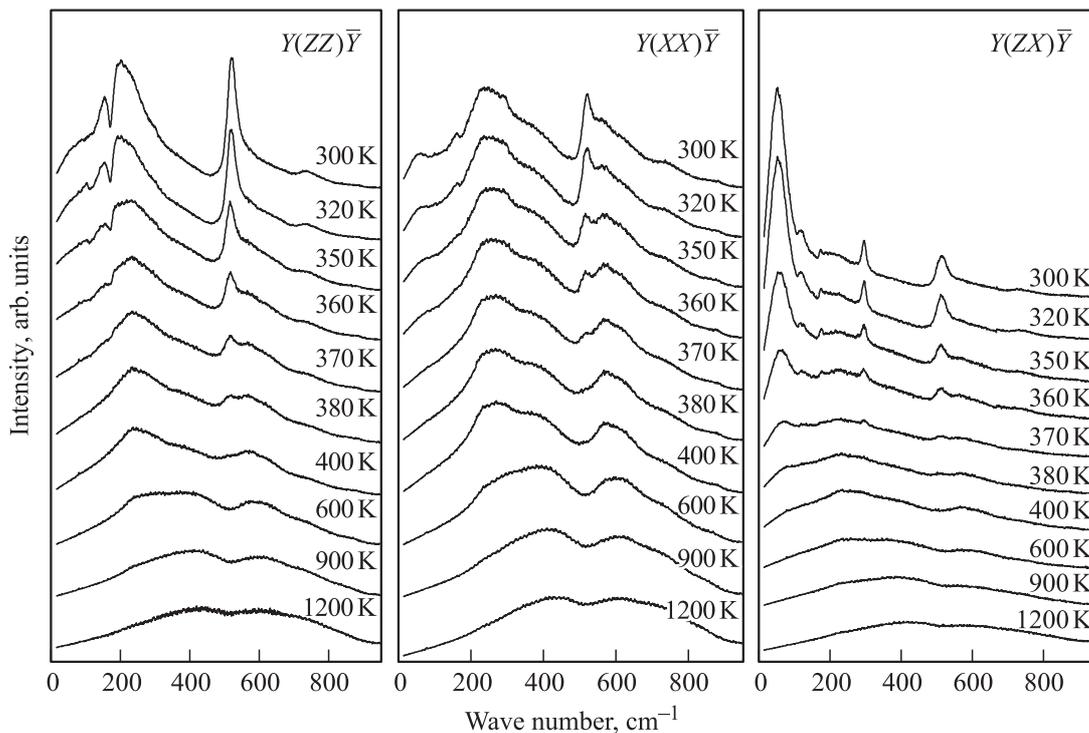


Рис. 21. Температурная зависимость поляризованных спектров КРС пленки BST-0.3/MgO. Произведена коррекция интенсивности на температурный фактор.

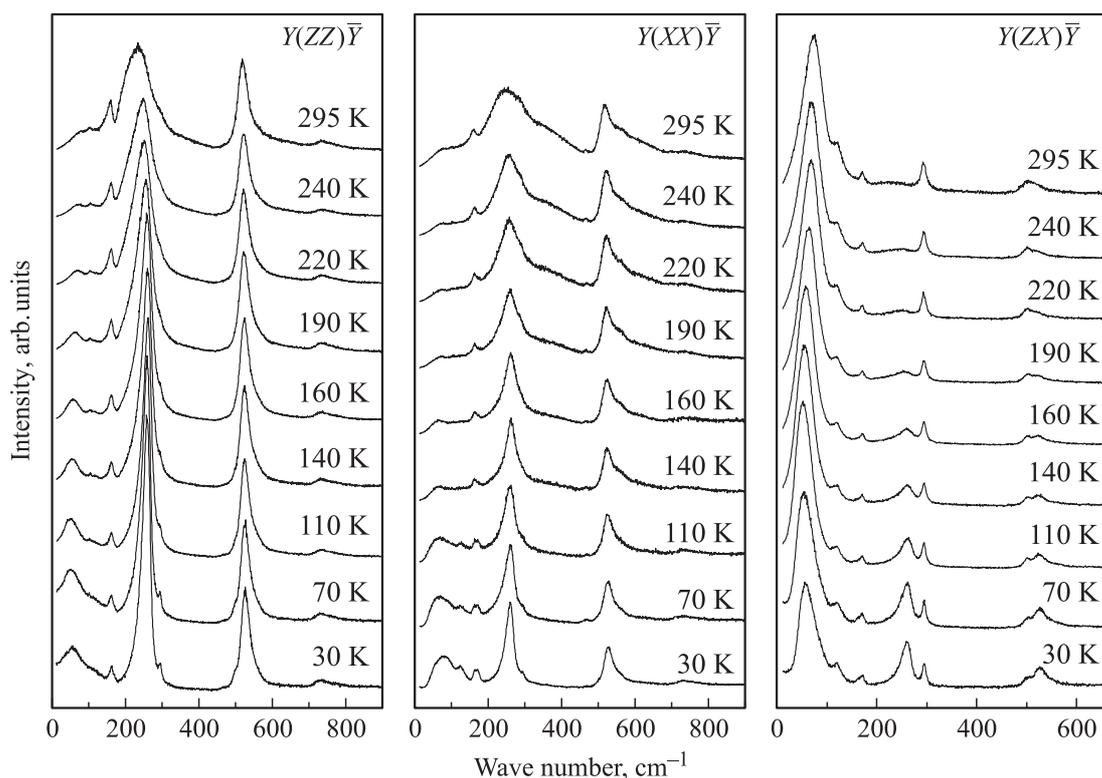


Рис. 22. Поляризованные спектры КРС пленки BST-0.3/MgO при низких температурах. Произведена коррекция интенсивности на температурный фактор заселенности.

можно видеть, несколько превышает T_c , определенную из температурного поведения параметров решетке.

Такое расхождение вполне объяснимо. Дифракция рентгеновских лучей позволяет достаточно точно исследовать характер изменения параметров элементарной ячейки при сегнетоэлектрическом фазовом переходе. Полярные нанодомены могут существовать в пленке в некотором интервале температур, превышающем температуру T_c , определенную из дифракционного эксперимента, из-за композиционной неоднородности, а также различных дефектов и дислокаций. Поскольку в тонкой пленке переход происходит не в кубическую, а в тетрагональную фазу, в рамках используемой рентгенодифракционной методики невозможно определить, является ли новая фаза при этом полярной. Спектры КРС в этом случае предоставляют информацию о наличии (либо отсутствии) именно полярных колебаний, что позволяет идентифицировать наличие в пленке полярных областей при температурах выше T_c . Именно наличие таких полярных областей и приводит к размытию фазового перехода в пленках. Выше 380 К в спектрах КРС наблюдаются лишь полосы, индуцированные беспорядком, отсутствие полярных мод в спектрах КРС предполагает неполярную симметрию D_{4h}^1 параэлектрической фазы, в которой спектр КРС первого порядка запрещен. Очевидно, что двумерное напряжение понижает симметрию параэлектрической фазы от кубической до тетрагональной [121–123]. Важно отметить, что величина двумерных

напряжений в пленках зависит от механизма роста при осаждении, что позволяет в некоторых пределах варьировать температуру сегнетоэлектрического перехода [124].

Ниже комнатной температуры последовательность фазовых переходов в этой пленке кардинальным образом отличается от последовательности известной для керамики этого состава [115,125,126]. Поляризованные спектры КРС пленки BST-0.3 при низких температурах приведены на рис. 22. В противоположность объемной керамике, температурная зависимость спектров КРС пленки является монотонной вплоть до 30 К. В интервале 150–160 К начинается частичная деполяризация спектров, которая постепенно нарастает по мере охлаждения.

Деполяризация линий в спектрах свидетельствует об изменении правил отбора при размытом фазовом переходе в интервале температур 120–150 К. Частота $E(\text{TO})$ -мягкой моды неуклонно падает при охлаждении до ~ 120 К, а затем несколько возрастает (рис. 23). Напротив, частота $A_1(\text{TO})$ -компоненты мягкой моды растет и выходит на насыщение при ~ 150 К. Кроме того, дополнительная компонента мягкой моды с сильной температурной зависимостью возникает в $Y(\text{XX})\bar{Y}$ спектрах ниже ~ 150 К. $E(\text{TO})$ -мягкая мода расщепляется на две компоненты, которые хорошо разделены при 30 К и наблюдаются в разных геометриях рассеяния, соответствующих разным компонентам тензора

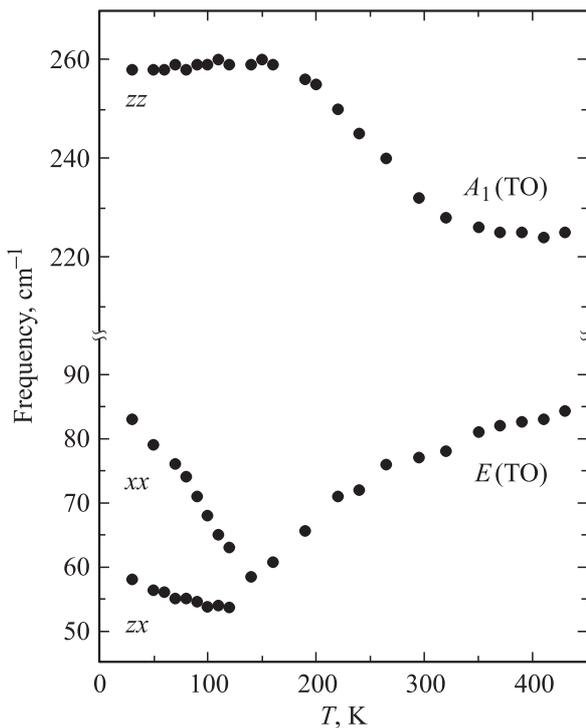


Рис. 23. Температурные зависимости частот всех компонент мягкой моды в спектрах КРС пленки BST-0.3/MgO.

поляризуемости $Y(XX)\bar{Y}$ и $Y(ZZ)\bar{Y}$ [115]. Температурная зависимость компонент мягкой моды предполагает понижение симметрии в этой пленке в районе ~ 150 К, причем фазовый переход размыт, а довольно слабая деполяризация спектров при охлаждении свидетельствует о формировании специфической доменной структуры, не имеющей аналога в объемной керамике. Как известно, из исследований монокристаллов ВТ, в орторомбической и ромбоэдрической сегнетоэлектрических фазах ВТ образуется очень сложная доменная структура, приводящая к полной деполяризации спектров КРС. В гетероэпитаксиальных пленках BST-0.3/(001)MgO возникают двумерные напряжения, которые приводят к образованию 180° *c*-доменной структуры в тетрагональной фазе и, очевидно, играют важную роль при низкотемпературных фазовых переходах. Наблюдаемое расщепление $E(TO)$ -мягкой моды и появление одной из ее компонент в $Y(XX)\bar{Y}$ спектрах ниже ~ 150 К указывает на моноклинную симметрию низкотемпературной фазы. Более того, характер поляризованных спектров КРС свидетельствует об отсутствии перехода в ромбоэдрическую фазу в гетероэпитаксиальных пленках BST-0.3/(001)MgO. Согласно феноменологической теории [111,121–123] ромбоэдрическая фаза со спонтанной поляризацией вдоль пространственной диагонали исходной кубической ячейки ($P_1 = P_2 = P_3 \neq 0$) не реализуется в эпитаксиальных пленках на кубических подложках.

При исследовании влияния толщины сегнетоэлектрических пленок BST-0.2/(001)MgO на последовательность

фазовых переходов было установлено, что существует критическая толщина пленок (50–100 nm), выше которой в пленках присутствуют сжимающие напряжения, а ниже — растягивающие [127]. При наличии в пленках растягивающих напряжений (параметр вдоль нормали к подложке меньше параметра в плоскости подложки) происходят фазовые переходы из параэлектрической тетрагональной фазы в сегнетоэлектрическую *aa*-фазу и далее в *r*-фазу. При сжимающих напряжениях в пленках (параметр вдоль нормали к подложке больше параметра в плоскости подложки) происходят фазовые переходы из параэлектрической тетрагональной фазы в сегнетоэлектрическую *c*-фазу и далее в *r*-фазу. Полученное изменение фазовых состояний в пленках разной толщины качественно согласуется с теоретической фазовой диаграммой [121]. При критической толщине пленок ~ 80 nm происходит резкое изменение частоты $E(TO)$ -мягкой моды [128]. При толщине больше критической частота $E(TO)$ -мягкой моды составляет 78 cm^{-1} , а для пленок с толщиной меньше критической — 56 cm^{-1} . Это указывает на структурные изменения в пленке при смене знака механических напряжений.

Спектры КРС при фазовых переходах в пленках BST-*x* ($x = 0.5, 0.65, 0.8, 0.9$ и 0.95) на монокристаллических подложках ST и LaAlO₃, которые обладают собственным спектром, были исследованы в [129,130]. Для экранирования спектра подложки на ее поверхность предварительно наносился проводящий слой SrRuO₃ толщиной 300 nm. Толщина пленок BST-*x* составляла $1 \mu\text{m}$. По сравнению с монокристаллами аналогичных составов [129], в пленках BST-*x* наблюдались сдвиги линий в спектрах КРС в область высоких частот, и существенное расширение температурного интервала, в котором мягкая мода имела передемпфированный характер. Связывая это с наличием полярных наноразмерных областей в пленках BST-*x*, авторы работ [129,130] нашли аналогии в поведении этих пленок и релаксора Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃.

Во внешнем электрическом поле, приложенном перпендикулярно направлению спонтанной поляризации *c*-доменной пленки BST-0.2 на подложке MgO в спектрах КРС наблюдалась частичная деполяризация, свидетельствующая о понижении симметрии кристаллической решетки до моноклинной [131].

Таким образом, выполненные за последние 10 лет исследования динамики решетки эпитаксиальных пленок BST-*x*, указывают на существенные отличия поведения мягких мод в пленках по сравнению с их объемными аналогами. Изменяются не только температуры фазовых переходов, но и последовательности фаз.

6. Сверхрешетки перовскитов

Сегнетоэлектрические сверхрешетки, состоящие из чередующихся слоев как полярных, так и неполярных перовскитов, были впервые синтезированы японскими

учеными [132,133] методами молекулярно-лучевой эпитаксии и импульсного лазерного напыления. Использование различных как по химическому составу, так и по толщине слоев перовскитов в сверхрешетках позволяет достигать весьма значительных преимуществ в характеристиках по сравнению с однокомпонентными пленками сегнетоэлектриков. Варьируя периодичность эпитаксиальных слоев, образующих сверхрешетки, можно получить большую спонтанную поляризацию, существенно изменить температуру Кюри или величину диэлектрической проницаемости [133]. Возможность создавать сверхрешетки с заданными функциональными параметрами делает эти объекты весьма перспективными для практических приложений. Использование слоев различных составов позволяет управлять деформацией слоев и, тем самым, искусственно варьировать сегнетоэлектрические свойства данных структур. Поскольку под влиянием напряжения, индуцированного несоответствиями параметров решеток в смежных слоях, изменяются положения ионов, то некоторые колебания решетки, в особенности наблюдаемая в спектрах КРС сегнетоэлектрическая мягкая мода, обычно очень чувствительны к наличию деформации в тонких слоях.

Сверхрешетки, образованные чередующимися слоями двух классических сегнетоэлектриков ВТ и РТ, осаждались методом импульсного лазерного напыления на подложки MgO так, что число элементарных ячеек n в каждом слое сверхрешетки ВТ_{*n*}/РТ_{*n*} варьировалось от 6 до 45, а полная толщина синтезированных пленок составляла 380 nm [134]. На основании исследования спектров КРС для всех периодов модуляции было показано, что слои РТ имеют *a*-доменную ориентацию со спонтанной поляризацией в плоскости подложки, а слои ВТ, напротив, имеют *c*-доменную ориентацию, т.е. спонтанная поляризация в них направлена перпендикулярно подложке. В поляризованных спектрах КРС, полученных в геометрии обратного рассеяния нормального к подложке, наблюдались линии характерные для *a*-доменного РТ, причем $A_1(\text{TO})$ - и $E(\text{TO})$ -моды обнаруживали значительные сдвиги в область низких частот, обусловленные внутренним сжатием слоев РТ в сверхрешетках, которое уменьшалось с ростом периода модуляции.

Наиболее изученными на сегодняшний день являются сверхрешетки ВТ_{*n*}/СТ_{*n*}, в которых можно индуцировать сегнетоэлектрическое состояние в слоях СТ за счет их деформации, вызванной несоответствием параметров решетки между слоями ВТ и СТ [133]. Параметр кубической ячейки СТ составляет 3.905 Å и он существенно меньше параметров ВТ как в кубической фазе (3.996 Å), так и тетрагональной ($c = 4.036$ Å и $a = 3.992$ Å). Искажения слоев и направления поляризации в сверхрешетке могут варьироваться выбором сжимающей или растягивающей подложки, условиями роста и толщинами слоев, образующих сверхрешетку.

Поляризованные спектры КРС сверхрешетки ВТ_{*n*}/СТ_{*n*} ($n = 10$), синтезированной методом импульсного лазер-

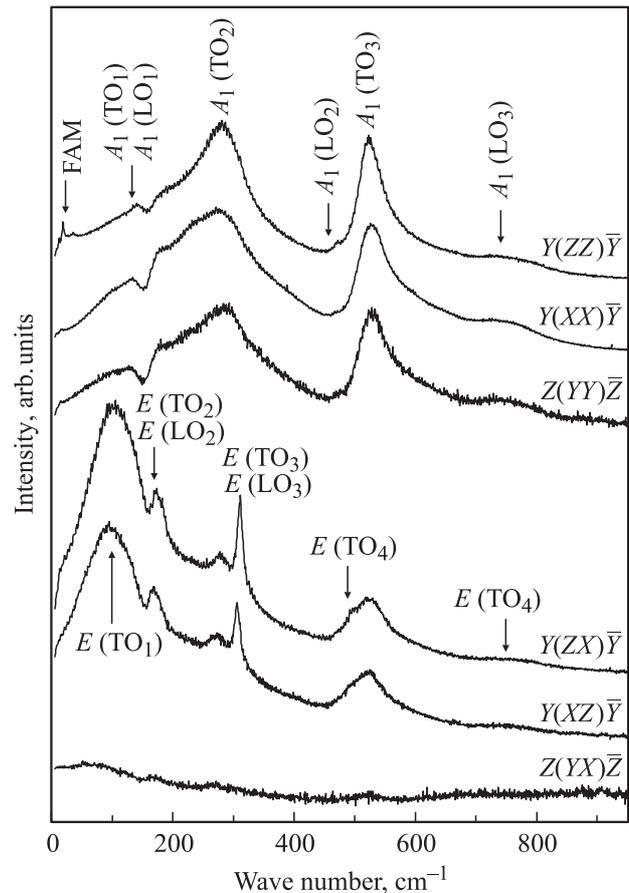


Рис. 24. Поляризованные спектры КРС сверхрешетки ВТ₁₀/СТ₁₀ при комнатной температуре. Произведена коррекция интенсивности на температурный фактор заселенности.

ного напыления на подложках MgO [135–137], приведены на рис. 24. Спектры этой сверхрешетки обладают всеми признаками, характерными для ВТ. В соответствии с обсуждавшимися ранее правилами отбора для *c*-доменных пленок ВТ, в геометрии рассеяния $Z(YX)\bar{Z}$ линий не наблюдается, что согласуется с тетрагональной симметрией элементарной ячейки сверхрешетки. Две другие недиагональные геометрии рассеяния $Y(ZX)\bar{Y}$ и $Y(XZ)\bar{Y}$ содержат моды *E*-типа и проникающие (leak) из-за поляризационных нарушений полносимметричные линии $A_1(\text{TO}_2)$ и $A_1(\text{TO}_3)$. В спектрах диагональных геометрий рассеяния наблюдается $A_1(\text{TO}_2)$ линия 270 cm^{-1} , которая обнаруживает гораздо большее взаимодействие с низкочастотной $A_1(\text{TO}_1)$ -модой, а интерференционный провал сдвинут в низкочастотную область и гораздо более сильно выражен в $Y(XX)\bar{Y}$ и $Y(ZZ)\bar{Y}$ и спектрах сверхрешетки, чем это имеет место в кристалле ВТ. Узкая линия, соответствующая $E(\text{TO}_3)$ и $E(\text{LO}_3)$ -модам имеет практически такую же частоту, как и в ВТ — 308 cm^{-1} , в то время как пик, соответствующий $E(\text{TO}_2)$ - и $E(\text{LO}_2)$ -модам несколько сдвинут в низкочастотную область и имеет частоту 173 cm^{-1} . Наибольшее отличие по сравнению с ВТ обнаруживает $E(\text{TO}_1)$ -мягкая мода,

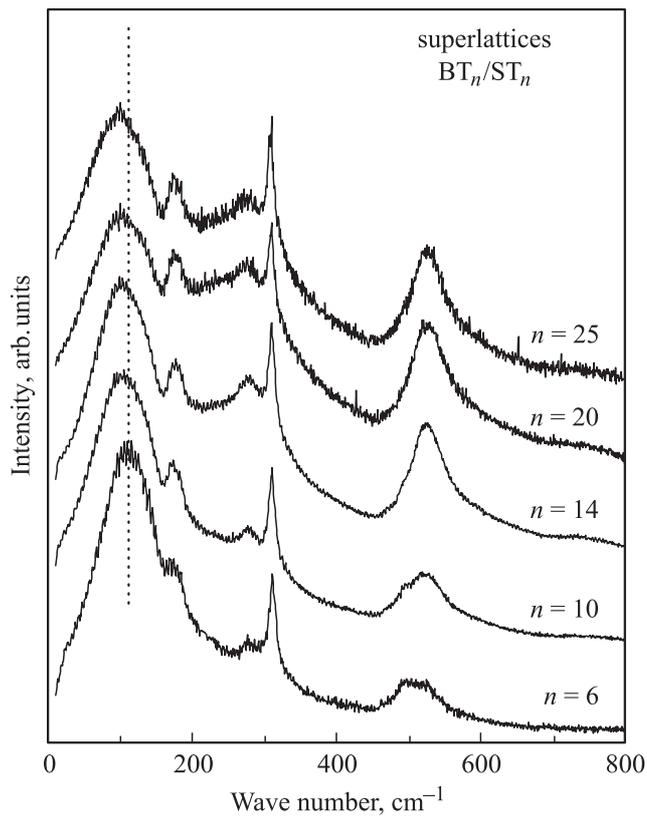


Рис. 25. Зависимость $E(\text{TO}_1)$ -мягкой моды от периода модуляции в спектрах сверхрешеток BT_n/ST_n при комнатной температуре. Произведена коррекция интенсивности на температурный фактор заселенности.

которая в спектре сверхрешетки становится недодемпфированной линией с частотой 106 cm^{-1} и полушириной $\sim 70 \text{ cm}^{-1}$. Следует отметить, что в ST самая низкочастотная F_{1u} -мода тоже недодемпфирована и имеет частоту 88 cm^{-1} при комнатной температуре, а в кристалле BT эта мода передемпфирована и характеризуется полушириной свыше 100 cm^{-1} . Таким образом, большая часть колебательных мод сверхрешетки $\text{BT}_{10}/\text{ST}_{10}$ имеют частоты близкие к соответствующим модам BT и ST, а вот $E(\text{TO}_1)$ -мягкая мода существенно отличается, что, по-видимому, обусловлено двумерным зажатием слоев BT слоями ST, которые имеют меньшие параметры решетки. В результате зажатия в плоскости параллельной подложке слои BT обнаруживают более высокую тетрагональность, чем кристалл BT. Слои ST в свою очередь искажаются слоями BT и становятся тетрагональными, что приводит к расщеплению трехкратно вырожденных мод ST на КР-активные A_1 - и E -компоненты, которые по частотному положению близки к аналогичным модам BT. В результате оба типа слоев приобретают колебательный спектр типичный для тетрагонального BT.

Увеличение толщины слоев, образующих сверхрешетку, приводит к ослаблению зажатия каждого из слоев. На рис. 25 показаны спектры, полученные в геометрии рассеяния $Y(\text{ZX})\bar{Y}$ для нескольких сверхрешеток при ком-

натной температуре [136,137]. Частота $E(\text{TO}_1)$ -мягкой моды понижается с ростом периодичности от 115 cm^{-1} ($n = 6$) до 100 cm^{-1} ($n = 25$), в то время как ее полуширина растет. Линейная экстраполяция квадрата частоты предполагает полную релаксацию двумерного зажатия, когда толщина каждого из слоев сверхрешетки превышает 320 nm .

Важной особенностью спектров периодических многослойных структур является появление сложных акустических фононов (folded acoustical modes — FAM), появляющихся в низкочастотных спектрах КРС в результате сложения зоны Бриллюэна. Известно, что вблизи центра зоны Бриллюэна где $k = 0.1(2\pi/a)$, акустические ветви можно считать практически линейными, а их наклон определяется соответствующей скоростью звука. В сверхрешетках происходит сложение зоны Бриллюэна, так что новые границы зоны возникают при $k_z = \pi/d$, где $d = d_1 + d_2$ — период сверхрешетки. В результате многократного сложения фононных ветвей в спектрах КРС появляются многочисленные оптические и акустические фононы, которые попали теперь в центр зоны. Поляризованные низкочастотные спектры для нескольких сверхрешеток BT_n/ST_n показаны на рис. 26. В результате расталкивания мод, активированные акустические моды появляются всегда в виде дублетов с частотами $\omega_{\pm} = v_{\pm}(2\pi m/d)$, где v_+ и v_- есть скорости звуковых волн в кристаллах ST и BT соответственно. Поскольку интенсивность мод высокого порядка мала, то в спектрах надежно регистрируется лишь первый дублет с $m = 1$. Наблюдаемые частоты дублетов хорошо согласуются с вычисленными в линейном приближении акустическими ветвями. Спектроскопия КРС в таких системах является достаточно простым и надежным методом определения

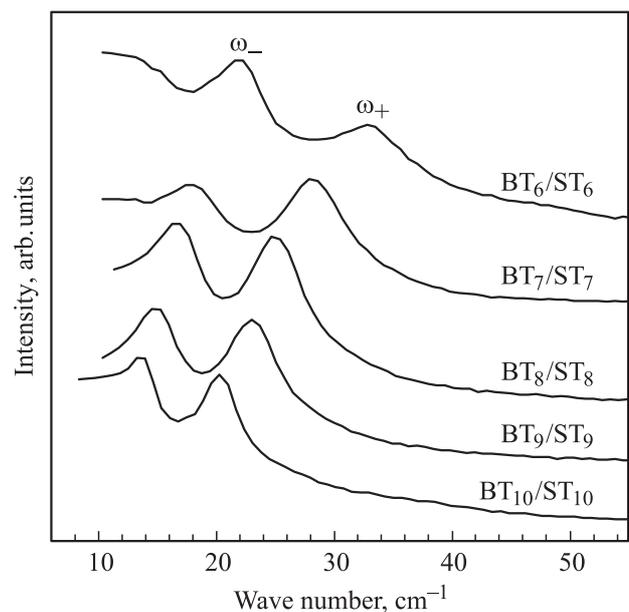


Рис. 26. Активированные акустические моды в спектрах КРС сверхрешеток BT_n/ST_n при комнатной температуре.

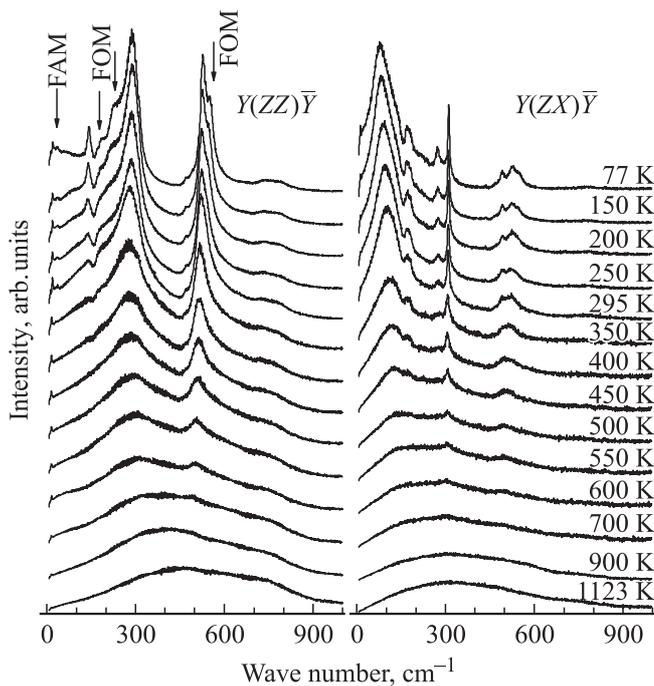


Рис. 27. Температурная зависимость поляризованных спектров КРС сверхрешетки BT_{10}/ST_{10} . Произведена коррекция интенсивности на температурный фактор заселенности.

периодичности сверхрешеток. Следует отметить, что величина $(\omega_- + \omega_+)/2$ линейно зависит от d и определяет, таким образом, эффективную скорость звука в многослойной среде сверхрешетки. Аналогичное сложение должно иметь место и для оптических фононных ветвей. Однако из-за большой собственной полуширины линий соответствующих оптических фононов наблюдать дополнительные пики, возникающие в результате сложения ветвей, при комнатной температуре не удается. В спектрах КРС при низких температурах несколько дополнительных линий (folded optical modes — FOM) все же удалось обнаружить [135].

Спектры КРС сверхрешетки BT_n/ST_n хорошо поляризованы во всем исследованном интервале температур от 77 до 1123 К. В отличие от объемных кристаллов ВТ и СТ спектры сверхрешетки обнаруживают монотонную температурную зависимость (рис. 27), а низкочастотные линии, возникающие в результате сложения акустических ветвей, и вовсе не зависят от температуры. Ниже комнатной температуры никаких признаков фазовых переходов обнаружено не было. Частота мягкой моды $E(TO_1)$ немного понижается, а остальные моды не зависят от температуры. Очевидно в сверхрешетке слои СТ и ВТ сильно взаимодействуют, так что в слоях ВТ не происходит понижение симметрии при переходе в орторомбическую и ромбоэдрическую фазы с поворотом поляриной оси. Напротив, слои ВТ растягивают слои СТ, так что в последних не реализуется структурный переход, обусловленный разворотом октаэдров. При повышении температуры частота $E(TO_1)$ -компоненты мягкой моды

возрастает от 106 до 140 cm^{-1} при 600 К. Как и в пленках ВТ, интенсивность полярных мод неуклонно падает при приближении к переходу в параэлектрическую фазу, который в данном образце весьма размыт и происходит при в интервале 650–700 К, что значительно превышает температуру сегнетоэлектрического фазового перехода в кристалле ВТ. Столь значительный сдвиг T_c возникает в сверхрешетках не только в результате термоупругих напряжений обусловленных подложкой MgO, но и, по-видимому, в большей степени, весьма значительной деформацией эпитаксиальных слоев, образующих сверхрешетку. Это позволяет стабилизировать тетрагональную сегнетоэлектрическую фазу в необычайно широком интервале температур, что, безусловно, весьма важно для практических применений.

Использование ультрафиолетового излучения (351.1 nm) для возбуждения спектров КРС, позволило исследовать сверхрешетки ВТ/СТ, выращенные методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках СТ [138]. Поскольку в СТ наблюдается спектр второго порядка, то выделить на его фоне спектр тонкой пленки практически невозможно при использовании лазерного излучения в видимом диапазоне. Небольшая глубина проникновения ультрафиолетового излучения в исследуемый образец позволяет получать полезный сигнал в основном от пленки, в то время как вклад подложки в этом случае минимален. Предложенная авторами [138] методика позволяет работать с пленками, толщины которых составляют 100–200 nm. Исследование асимметричных сверхрешеток BT_n/ST_m , в которых число элементарных ячеек ВТ и СТ в чередующихся слоях различно, показало важную роль эпитаксиальных искажений в сверхрешетках [138]. Так, например, было показано, что тетрагонально-искаженные слои ВТ поляризуют смежные с ними слои СТ, что приводит к возникновению сегнетоэлектрической фазы, температура Кюри которой может варьироваться в широких пределах от 150 К для BT_2/ST_{13} до 640 К для BT_8/ST_4 . По мнению авторов [138], слои ВТ в таких сверхрешетках являются сегнетоэлектрическими, даже когда их толщина составляет всего одну элементарную ячейку.

Управлять физическими свойствами искусственных сверхрешеток можно не только варьируя толщины слоев, но и меняя химический состав одного из слоев. Недавно [139,140] в сверхрешетках $BaTiO_3/(Ba,Sr)TiO_3$ (ВТ/ВСТ), выращенных методом лазерного импульсного напыления на подложках MgO с постоянной периодичностью слоев BT_n/BST_n ($n = 10$) и переменным составом Ва/Sr в слоях ВСТ, было обнаружено систематическое изменение частоты мягкой моды (более чем в три раза) в зависимости от соотношения Ва/Sr. Такой подход конструирования сверхрешеток позволяет на порядок изменять величину статической диэлектрической проницаемости, не изменяя периодичность сверхрешетки и ее полную толщину.

В сверхрешетках сегнетоэлектрика $BaTiO_3$ и параэлектрика $BaZrO_3$ (BT_n/BZ_n), выращенных методом им-

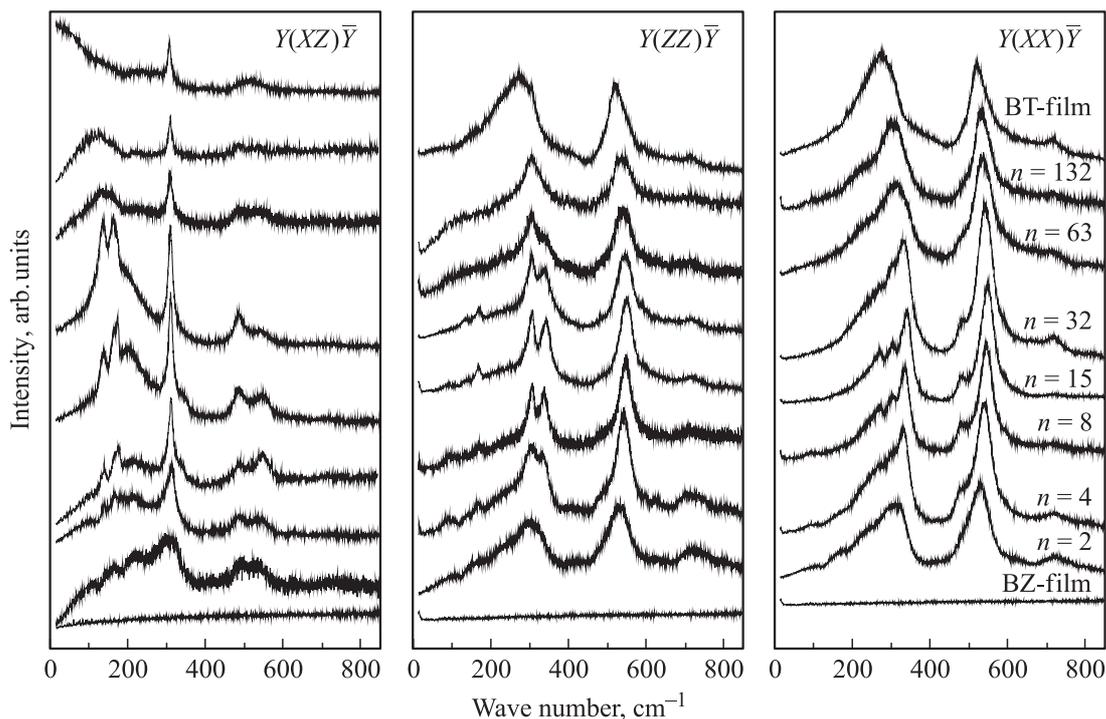


Рис. 28. Поляризованные спектры КРС сверхрешеток BT_n/BZ_n в зависимости от периода модуляции и спектры пленок ВТ и ВЗ. Произведена коррекция интенсивности на температурный фактор заселенности.

пульсного лазерного напыления на подложках MgO [141], реализуется совсем иная ситуация, поскольку параметр кубической ячейки параэлектрика ВЗ ($a = 4.192 \text{ \AA}$) превышает параметры ячейки ВТ. Период модуляции слоев ВТ и ВЗ варьировался от 16 \AA до 1056 \AA , а полная толщина каждой из сверхрешеток составляла примерно 400 nm . Слои сверхрешеток BT_n/BZ_n , исследованных в [141], содержали от 2 до 132 элементарных ячеек, что позволило проследить трансформацию структурных искажений и колебательных спектров этих сверхрешеток в сравнении с монокомпонентными пленками исходных соединений. Спектры КРС сверхрешеток BT_n/BZ_n , полученные в геометрии рассеяния от торца пленки приведены на рис. 28.

Согласно рентгеноструктурным данным [141], пленка ВЗ искажена так, что параметр по нормали к подложке больше чем в монокристалле. Отсутствие спектра КРС в этой пленке согласуется с D_{4h}^1 симметрией, которая была предсказана теоретически [142]. В пленке ВТ параметр по нормали к подложке меньше по сравнению с монокристаллом, следовательно, в ней реализуется моноклинная фаза r или орторомбическая фаза aa , которые предсказываются как из первых принципов, так и из феноменологической теории [142,123].

Спектры КРС сверхрешеток с малым периодом $\Lambda = 16 \text{ \AA}$ ($n = 2$) очень похожи на спектры КРС твердых растворов $Ba(Ti,Zr)O_3$ (ВТЗ) [143]. На интерфейсах стыкующихся слоев реализуются Ti–O–Zr связи, в результате спектры КРС содержат все особенности

хорошо известные для спектров твердых растворов ВТЗ, например, два интерференционных провала при 140 и 180 cm^{-1} . Таким образом, сверхрешетки с $\Lambda = 16 \text{ \AA}$ представляет собой мезоскопически модулированный твердый раствор ВТ–ВЗ. Поляризационные характеристики спектров резко меняются при увеличении толщин слоев. Для сверхрешеток с $4 \leq n \leq 32$ спектры КРС, полученные в геометриях рассеяния $Y(ZX)\bar{Y}$, $Y(ZZ)\bar{Y}$ и $Y(XX)\bar{Y}$, отличаются как друг от друга, так и от спектров для $n = 2$. В сверхрешетке слои ВЗ зажаты стыкующимися с ними слоями ВТ, и параметр по нормали к подложке увеличен по сравнению с объемным материалом. В результате такого искажения трехкратно вырожденные моды кубического ВЗ расщепляются и становятся активными в КРС. Частоты наблюдаемых линий в сверхрешетках близки к частотам в спектрах ВЗ при гидростатических давлениях [144]. Важно, однако, подчеркнуть, что спектры КРС сверхрешеток BT_n/BZ_n не являются простой суперпозицией спектров ВТ и ВЗ. Полуширины всех линий в спектрах КРС BT_n/BZ_n с $4 \leq n \leq 32$ значительно меньше, чем в спектрах сверхрешетки с $n = 2$, а это есть свидетельство упорядочения их структуры в результате взаимодействия чередующихся эпитаксиальных слоев. Мягкая мода $E(TO_1)$ значительно сдвигается в высокочастотную область и наблюдается как недодемпфированный пик с частотой 200 cm^{-1} в геометрии $Y(ZX)\bar{Y}$. Эпитаксиальные напряжения в слоях существенно уменьшают беспорядок ионов Ti, и полуширина мягкой моды резко

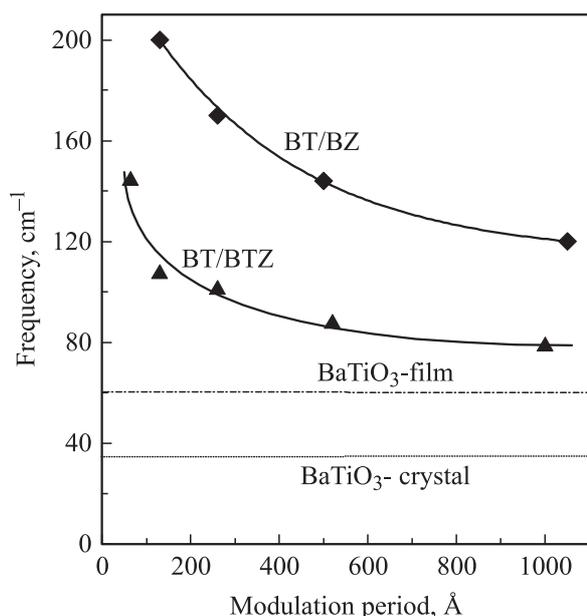


Рис. 29. Частота мягкой моды $E(\text{TO}_1)$ в зависимости от периода модуляции сверхрешеток BT_n/BZ_n и BT_n/BTZ_n .

уменьшается. Кроме того, по-видимому, снимается вырождение этой мягкой моды, поскольку форма наблюдаемой линии асимметрична, и возможно она состоит из двух компонент. Столь высокая частота мягкой моды характерна для полностью упорядоченной ромбоэдрической фазы ВТ. Поскольку последняя невозможна в эпитаксиальных пленках на кубических подложках, то в сверхрешетках с $4 \leq n \leq 32$, по-видимому, реализуется моноклинная фаза r , поскольку поляризационные характеристики спектров КРС согласуются с такой симметрией [141].

В сверхрешетках с периодичностью 500 \AA ($n = 63$) и 1056 \AA ($n = 132$) происходит уширение линий в спектрах КРС, которые приобретают все особенности, характерные для ВТ. Это изменение обусловлено релаксацией эпитаксиальных напряжений за счет образования дислокаций несоответствия в слоях, толщины которых уже весьма значительны. В результате слои ВЗ искажены только вблизи интерфейсов, а в центре слоев искажения незначительны или вообще отсутствуют. Как видно из рис. 29 частота $E(\text{TO}_1)$ -мягкой моды уменьшается с ростом периода модуляции от 200 cm^{-1} ($n = 15$) до 118 cm^{-1} ($n = 132$), а ее полуширина растет. На этом же рисунке приведены частоты мягкой моды в сверхрешетках BT_n/BTZ_n [143]. Очевидно, что более значительный сдвиг мягкой моды в сверхрешетках BT_n/BZ_n по сравнению с BT_n/BTZ_n обусловлен большей величиной несоответствия параметров между ВТ- и ВЗ-слоями (3.72%) по сравнению с несоответствием между ВТ- и ВТЗ-слоями (0.47%).

Таким образом, первые исследования спектров КРС сверхрешеток сегнетоэлектрических перовскитов позволили определить важные особенности структурных ис-

кажений, возникающих в чередующихся слоях. Спектроскопия КРС позволяет получать важную информацию о динамике решетки многослойных структур, в связи с многообразием возможных вариантов сверхрешеток, перспективность этого метода очевидна.

7. Заключение

Исследования динамики решетки необходимы для глубокого понимания природы сегнетоэлектричества и спектроскопия КРС традиционно используется для изучения сегнетоэлектрических материалов и установления закономерностей состав–свойство в многочисленных твердых растворах. Современные достижения спектроскопии микро-КРС в исследовании фазовых переходов и размерных эффектов в порошках, керамиках и пленках сегнетоэлектриков свидетельствуют о высокой информативности этого метода для выяснения причин значительных отличий физических свойств наноразмерных сегнетоэлектриков от их макроскопических аналогов. КРС позволяет диагностировать наличие полярных границ в зернах керамики и поликристаллических пленок, поскольку образование полярных областей и связанные с ними локальные нарушения симметрии в ближнем порядке приводят к релаксации правил отбора. Спектроскопия микро-КРС позволяет исследовать эффекты зажатия зерен в поликристаллических пленках, керамиках и композитах, с большой точностью и с микронным пространственным разрешением, что делает эту методику весьма перспективной для диагностики таких объектов. Определение последовательностей фазовых переходов в эпитаксиальных пленках, где применимость методов рентгеноструктурного анализа весьма ограничена, требует комплексного подхода с привлечением ряда взаимодополняющих методов. Спектроскопия КРС позволяет уточнять симметрию фаз и является весьма важной методикой в дополнение к рентгеноструктурным методам.

Использование слоев различных составов в сверхрешетках позволяет управлять деформацией слоев, и тем самым варьировать сегнетоэлектрические свойства таких гетероструктур. Поскольку под влиянием напряжения, индуцированного несоответствия параметров решеток в смежных слоях, изменяются положения ионов, то наблюдаемая в спектрах КРС сегнетоэлектрическая мягкая мода, обычно очень чувствительна к наличию деформации в тонких слоях. Выполненные в последние годы исследования спектров КРС сверхрешеток сегнетоэлектрических перовскитов позволили определить важные особенности структурных искажений, возникающих в чередующихся слоях. Исследования динамики решетки сверхрешеток перовскитов находятся лишь в начальной стадии, и в связи с многообразием возможных сочетаний слоев сегнетоэлектрических сверхрешеток, еще многое предстоит исследовать.

Список литературы

- [1] В.П. Сахненко, Н.В. Дергунова, Л.А. Резниченко. Энергетическая кристаллохимия твердых растворов соединений кислородно-октаэдрического типа и моделирование пьезокерамических материалов. Изд-во Рост. гос. пед. ун-та. Ростов н/Д (1999). 322 с.
- [2] M. Dawber, K.M. Rabe, J.F. Scott. *Rev. Mod. Phys.* **77**, 1083 (2005).
- [3] J.F. Scott. *Science* **315**, 954 (2007).
- [4] В.М. Мухортов, Ю.И. Юзюк. Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение. ЮИЦ РАН, Ростов н/Д (2008). 224 с.
- [5] S. Gevorgian. *Ferroelectrics in Microwave Devices, Circuits and Systems*. Springer-Verlag, London (2009). 394 p.
- [6] Р. Блинц, Б. Жекш. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Мир, М. (1975). 207 с.
- [7] R.H. Lyddane, R.G. Sachs, E. Teller. *Phys. Rev.* **59**, 673 (1941).
- [8] М. Борн, К. Хуан. Динамическая теория кристаллических решеток. Издательство, М. (1958). 488 с.
- [9] W. Cochran, R.A. Cowley. *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 447 (1962).
- [10] В.Л. Гинзбург. *ЖЭТФ* **19**, 36 (1949).
- [11] W. Cochran. *Adv. Phys.* **9**, 387 (1960).
- [12] В.Л. Гинзбург, И.Л. Фабелинский. *Вестн. РАН* **73**, 215 (2003); <http://vivovoco.rsl.ru/VV/JOURNAL/VRAN/RAMAN.HTM>
- [13] В.С. Горелик, М.М. Сущинский. *УФН* **98**, 237 (1969).
- [14] P.S. Dobal, R.S. Katiyar. *J. Raman Spectroscopy* **33**, 405 (2002).
- [15] D.A. Tenne, X.X. Xi. *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 1820 (2008).
- [16] В.И. Торгашев, В.Б. Широков, А.С. Прохоров, Л.А. Шувалов. *Кристаллография* **50**, 689 (2005).
- [17] J. Petzelt, V. Dvořák. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **9**, 1571 (1976); **9**, 1587 (1976).
- [18] A.S. Barker Jr., M. Tinkham. *Phys. Rev.* **125**, 1527 (1962).
- [19] P.A. Fleury, J.F. Scott, J.M. Worlock. *Phys. Rev. Lett.* **21**, 16 (1968).
- [20] J. Petzelt, T. Ostapchuk, I. Gregora, I. Rychetský, S. Hoffmann-Eifert, A.V. Pronin, Y. Yuzyuk, B.P. Gorshunov, S. Kamba, V. Bovtun, J. Pokorný, M. Savinov, V. Porokhonsky, D. Rafaja, P. Vaněk, A. Almeida, M.R. Chaves, A.A. Volkov, M. Dressel, R. Waser. *Phys. Rev. B* **64**, 184111 (2001).
- [21] G. Rupprecht, R.O. Bell. *Phys. Rev.* **125**, 1915 (1962).
- [22] K. Bethe. *Philips Res. Rep., Suppl.* **2**, 1 (1970).
- [23] K.A. Muller, H. Burkard. *Phys. Rev. B* **19**, 3593 (1979).
- [24] J. Dec, W. Kleemann, B. Westwanski. *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, L1 (1999).
- [25] J.G. Bednorz, K.A. Müller. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 2289 (1984).
- [26] W. Kleemann, A. Albertini, M. Kuss, R. Lindner. *Ferroelectrics* **203**, 57 (1997).
- [27] E.D. Mishina, T.V. Misuryaev, N.E. Sherstyuk, V.V. Lemanov, A.I. Morozov, A.S. Sigov, Th. Rasing. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3664 (2000).
- [28] H. Vogt. *Phys. Rev. B* **38**, 5699 (1988).
- [29] W.G. Nilsen, J.G. Skinner. *J. Chem. Phys.* **48**, 2240 (1968).
- [30] R.A. Cowley. *Phys. Rev.* **134**, A981 (1964).
- [31] S.A. Hayward, E.K.H. Salje. *Phase Trans.* **68**, 501 (1999).
- [32] B. Okai, J. Yoshimoto. *J. Phys. Soc. Jpn.* **39**, 162 (1975).
- [33] M. Itoh, R. Wang, Y. Inaguma, T. Yamaguchi, Y.-J. Shan, T. Nakamura. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3540 (1999).
- [34] H. Uwe, H. Yamaguchi, T. Sakudo. *Ferroelectrics* **96**, 123 (1989).
- [35] A. Yamanaka, M. Kataoka, Y. Inaba, K. Inoue, B. Hehler, E. Courtens. *Europhys. Lett.* **50**, 688 (2000).
- [36] M.M. McGibbon N.D. Browning, A.J. McGibbon, S. Pennycook. *Philos. Mag. A* **73**, 625 (1996).
- [37] N.D. Browning, H.O. Moltaji, J.P. Buban. *Phys. Rev. B* **58**, 8289 (1998).
- [38] F. Ernst, O. Kienzle, M. Rhle. *J. Eur. Ceram. Soc.* **19**, 665 (1999).
- [39] H.-M. Christen, J. Mannhart, E.J. Williams, C. Gerber. *Phys. Rev. B* **49**, 12 095 (1994).
- [40] H.-CH. Li, W. Si, A.D. West, X.X. Xi. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 464 (1998).
- [41] D. Fuchs, C.W. Schneider, R. Schneider, H. Rietschel. *J. Appl. Phys.* **85**, 7362 (1999).
- [42] I. Fedorov, V. Železný, J. Petzelt, V. Trepakov, M. Jelinek, V. Trtik, M. Čerňanský, V. Studnička. *Ferroelectrics* **208–209**, 413 (1998).
- [43] V. Železný, J. Petzelt, K. Kämmer. *J. Korean Phys. Soc.* **32**, S1615 (1998).
- [44] A.A. Sirenko, C. Bernhard, A. Golnik, A.M. Clark, J. Hao, W. Si, X.X. Xi. *Nature (London)* **404**, 373 (2000).
- [45] S. Hoffmann, R. Waser. *J. Phys. IV* **8**, 221 (1998).
- [46] S.K. Streiffer, C. Basceri, C.B. Parker, S.E. Lash, A.I. Kingon. *J. Appl. Phys.* **86**, 4665 (1999).
- [47] L. Ryen, E. Olsson, L.D. Madsen, X. Wang, C.N.L. Edvardsson, S.N. Jacobsen, U. Helmersson, S. Rudner, L.-D. Wernlund. *J. Appl. Phys.* **83**, 4884 (1998).
- [48] T. Ostapchuk, J. Petzelt, V. Železný, A. Pashkin, J. Pokorný, I. Drbohlav, R. Kužel, D. Rafaja, B.P. Gorshunov, M. Dressel, Ch. Ohly, S. Hoffmann-Eifert, R. Waser. *Phys. Rev. B* **66**, 235406 (2002).
- [49] N.A. Pertsev, A.K. Tagantsev, N. Setter. *Phys. Rev. B* **61**, R825 (2000); Erratum: *Phys. Rev. B* **65**, 219901 (2002).
- [50] Y.L. Li, S. Choudhury, J.H. Haeni, M.D. Biegalski, A. Vasudevarao, A. Sharan, H.Z. Ma, J. Levy, Venkatarman Gopalan, S. Trolier-McKinstry, D.G. Schlom, Q.X. Jia, L. Q. Chen. *Phys. Rev. B* **73**, 184112 (2006).
- [51] В.Б. Широков, Ю.И. Юзюк, В.В. Леманов. *ФТТ* **51**, 972 (2009).
- [52] J.H. Haeni, P. Irvin, W. Chang, R. Uecker, P. Reiche, Y.L. Li, S. Choudhury, W. Tian, M.E. Hawley, B. Craigo, A.K. Tagantsev, X.Q. Pan, S.K. Streiffer, L.Q. Chen, S.W. Kirchoefer, J. Levy, D.G. Schlom. *Nature* **430**, 758 (2004).
- [53] G. Shirane, J.D. Axe, J. Harada, J.P. Remeika. *Phys. Rev. B* **2**, 155 (1970).
- [54] C.H. Perry, B.N. Khanna, G. Rupprecht. *Phys. Rev. A* **135**, 408 (1964).
- [55] G. Burns, B.A. Scott. *Phys. Rev. Lett.* **25**, 167 (1970).
- [56] G. Burns, B.A. Scott. *Phys. Rev. B* **7**, 3088 (1973).
- [57] M.D. Fontana, H. Idrissi, G.E. Kugel, K. Wojcik. *Ferroelectrics* **80**, 117 (1998).
- [58] M.D. Fontana, H. Idrissi, G.E. Kugel, K. Wojcik. *J. Phys.: Condens Matter* **3**, 8695 (1991).
- [59] C.M. Foster, Z. Li, M. Grimsditch, S.K. Chan, D.J. Lam. *Phys. Rev. B* **48**, 10160 (1993).
- [60] P. Hermet, M. Veithen, Ph. Ghosez. *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 215901 (2009).

- [61] S.M. Cho, H.M. Jang, T.Y. Kim. *Phys. Rev. B* **64**, 014 103 (2001).
- [62] H.M. Jang, M.-A. Oak, J.-H. Lee, Y.K. Jeong, J.F. Scott. *Phys. Rev. B* **80**, 132 105 (2009).
- [63] N. Siron, B. Ravel, Y. Yacoby, E.A. Stern, F. Dogan, J.J. Rehr. *Phys. Rev. B* **50**, 13 168 (1994).
- [64] K. Ishikawa, K. Yoshikawa, N. Okada. *Phys. Rev. B* **37**, 5852 (1988).
- [65] W.L. Zhong, B. Jiang, P.L. Zhang, J.M. Ma, H.M. Cheng, Z.H. Yang, L.X. Li. *J. Phys. Condens. Matter* **5**, 2619 (1993).
- [66] S. Chattopadhyay, P. Ayyub, V.R. Palkar, M. Multani. *Phys. Rev. B* **52**, 13 177 (1995).
- [67] D. Fu, H. Suzuki, K. Ishikawa. *Phys. Rev. B* **62**, 3125 (2000).
- [68] I. Fedorov, J. Petzelt, V. Železný, G.A. Komandin, A.A. Volkov, K. Brooks, Y. Huang, N. Setter. *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 4313 (1995).
- [69] I. Taguchi, A. Pignolet, L. Wang, M. Proctor, F. Levy, P.E. Schmid. *J. Appl. Phys.* **73**, 394 (1993).
- [70] L. Sun, Y.F. Chen, L. He, C.-Z. Ge, D.-S. Ding, T. Yu, M.-S. Zhang, N.B. Ming. *Phys. Rev. B* **55**, 12 218 (1997).
- [71] Yu.I. Yuzyuk, R. Farhi, V.L. Lorman, L.M. Rabkin, L.A. Sapozhnikov, E.V. Sviridov, I.N. Zakharchenko. *J. Appl. Phys.* **84**, 452 (1998).
- [72] J.A. Sanjurjo, E. López-Cruz, G. Burns. *Phys. Rev. B* **28**, 7260 (1983).
- [73] P.S. Dabal, S. Bhaskar, S.B. Majumder, R.S. Katiyar. *J. Appl. Phys.* **86**, 828 (1999).
- [74] D. Fu, T. Ogawa, H. Suzuki, K. Ishikawa. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1532 (2000).
- [75] S. Nomura, S. Sawada. *J. Phys. Soc. Jpn* **10**, 108 (1955).
- [76] V.V. Lemanov, E.P. Smirnova, E.A. Tarakanov. *Ferroelectr. Lett.* **22**, 69 (1997).
- [77] Y. Somiya, A.S. Bhalla, L.E. Cross. *Int. J. Inorganic Materials* **3**, 709 (2001).
- [78] J. Meng, G. Zou, Y. Ma, X. Wang, M. Zhao. *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 6549 (1994).
- [79] M. Jain, Yu.I. Yuzyuk, R.S. Katiyar, Y. Somiya, A.S. Bhalla. *J. Appl. Phys.* **98**, 024 116 (2005).
- [80] W.G. Stirling. *J. Phys. C* **5**, 2711 (1972).
- [81] J. Fratti, V. Lantto, S. Nishino, M. Kakihana. *Phys. Rev. B* **59**, 12 (1999).
- [82] S.M. Cho, J.H. Park, H.M. Jang. *J. Appl. Phys.* **94**, 1948 (2003).
- [83] E. Sawaguchi, M.L. Charters. *J. Am. Ceram. Soc.* **42**, 157 (1959).
- [84] В.И. Торгашев, Ю.И. Юзюк, В.В. Леманов, С.А. Kuntsher. *ФТТ* **48**, 717 (2006).
- [85] S.-Y. Kuo, C.-T. Li, W.-F. Hsieh. *Phys. Rev. B* **69**, 184 104 (2004).
- [86] В.И. Торгашев, Ю.И. Юзюк, В.В. Широков, В.В. Леманов. *ФТТ* **48**, 864 (2006).
- [87] F.M. Pontes, D.S.L. Pontes, E.R. Leite, E. Longo, E.M.S. Santos, S. Mergulha, A. Chiquito, P.S. Pizani, F. Lanciotti, Jr., T.M. Boschi, J.A. Varela. *J. Appl. Phys.* **91**, 6650 (2002).
- [88] A.L. Kholkin, I. Bdikin, Yu.I. Yuzyuk, A. Almeida, M.R. Chaves, M.L. Calzada, J. Mendiola. *Mater. Chem. Phys.* **85**, 176 (2004).
- [89] J.D. Freire, R.S. Katiyar. *Phys. Rev. B* **37**, 2074 (1988).
- [90] R. Comes, M. Lambert, A. Guinier. *Solid State Commun.* **6**, 715 (1968).
- [91] T.P. Dougherty, G.P. Wiederrecht, K.A. Nelson, M.H. Garret, H.P. Jenssen, C. Warde. *Phys. Rev. B* **50**, 8996 (1994).
- [92] B. Zalar, V.V. Laguta, R. Blinc. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 037 601 (2003).
- [93] B. Ravel, E.A. Stern, R.V. Vedrinskii, V.L. Kraizman. *Ferroelectrics* **206**, 407 (1998).
- [94] C.H. Perry, D.B. Hall. *Phys. Rev. Lett.* **15**, 700 (1965).
- [95] M. Di Domenico, S.H. Wemple, S.P.S. Porto, R.P. Bauman. *Phys. Rev.* **174**, 522 (1968).
- [96] M.P. Fontana, M. Lambert. *Solid State Commun.* **10**, 1 (1972).
- [97] A. Scalabrin, A.S. Chaves, D.S. Shim, S.P.S. Porto. *Phys. Status Solidi B* **79**, 731 (1977).
- [98] G. Burns, F.H. Dacol. *Phys. Rev. B* **18**, 5750 (1978).
- [99] Y. Luspain, J.L. Servoin, F. Gervais. *J. Phys. C* **13**, 3761 (1980).
- [100] H. Vogt, J.A. Sanjurjo, G. Rossbroich. *Phys. Rev. B* **26**, 5904 (1982).
- [101] J. Petzelt, G.V. Kozlov, A.A. Volkov. *Ferroelectrics* **73**, 101 (1987).
- [102] K. Laabidi, M. Fantana, B. Jannot. *Solid State Commun.* **76**, 765 (1990).
- [103] M.H. Frey, D.A. Payne. *Phys. Rev. B* **54**, 3158 (1996).
- [104] Y. Shiratori, C. Pithan, J. Dornseiffer, R. Waser. *J. Raman Spectroscopy* **38**, 1288 (2007).
- [105] Y. Shiratori, C. Pithan, J. Dornseiffer, R. Waser. *J. Raman Spectroscopy* **38**, 1300 (2007).
- [106] L.H. Robins, D.L. Kaiser, L.D. Rotter, P.K. Schenck, G.T. Stauff, D. Ritz. *J. Appl. Phys.* **76**, 7487 (1994).
- [107] Yu.I. Yuzyuk, A. Almeida, M.R. Chaves, V.A. Alyoshin, I.N. Zakharchenko, E.V. Sviridov. *Phys. Status Solidi B* **222**, 535 (2000).
- [108] Z. Li, C.M. Foster, X.-H. Dai, X.-Z. Xu, S.-K. Chan, D.J. Lam. *J. Appl. Phys.* **71**, 4481 (1992).
- [109] M. El Marssi, F. Le Marrec, I.A. Lukyanchuk, M.G. Karkut. *J. Appl. Phys.* **94**, 3307 (2003).
- [110] D. A. Tenne, X.X. Xi, Y.L. Li, L.Q. Chen, A. Soukiassian, M.H. Zhu, A.R. James, J. Lettieri, D.G. Schlom, W. Tian, X.Q. Pan. *Phys. Rev. B* **69**, 174101 (2004).
- [111] N.A. Pertsev, A.G. Zembiglotov, A.K. Tagantsev. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1988 (1998).
- [112] V.V. Lemanov, E.P. Smirnova, P.P. Syrnikov, E.A. Tarakanov. *Phys. Rev. B* **54**, 3151 (1996).
- [113] В.В. Леманов. *ФТТ* **39**, 365 (1997).
- [114] D.A. Tenne, A. Soukiassian, X.X. Xi, H. Choosuwana, R. Guo, A.S. Bhalla. *Phys. Rev. B* **70**, 174 302 (2004).
- [115] Yu.I. Yuzyuk, J.L. Sauvajol, P. Simon, V.L. Lorman, V.A. Alyoshin, I.N. Zakharchenko, E.V. Sviridov. *J. Appl. Phys.* **93**, 9930 (2003).
- [116] J. Harada, J.D. Axe, G. Shirane. *Phys. Rev. B* **4**, 155 (1971).
- [117] Yu.I. Yuzyuk, V.A. Alyoshin, I.N. Zakharchenko, E.V. Sviridov, A. Almeida, M.R. Chaves. *Phys. Rev. B* **65**, 134 107 (2002).
- [118] Yu.I. Yuzyuk, P. Simon, I.N. Zakharchenko, V.A. Alyoshin, E.V. Sviridov. *Phys. Rev. B* **66**, 052 103 (2002).
- [119] C.L. Canedy, H. Li, S.P. Alpay, L. Salamanca-Riba, A.L. Roytburd, R. Ramesh. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1695 (2000).
- [120] Yu.I. Yuzyuk, R.S. Katiyar, V.A. Alyoshin, I.N. Zakharchenko, D.A. Markov, E.V. Sviridov. *Phys. Rev. B* **68**, 104 104 (2003).
- [121] V.B. Shirokov, Yu.I. Yuzyuk, B. Dkhil, V.V. Lemanov. *Phys. Rev. B* **79**, 144 118 (2009).

- [122] В.Б. Широков, Ю.И. Юзюк, В. Dkhil, В.В. Леманов. ФТТ **50**, 889 (2008).
- [123] V.B. Shirokov, Yu.I. Yuzyuk, V. Dkhil, V.V. Lemanov. Phys. Rev. B **75**, 224 116 (2007).
- [124] Ю.И. Юзюк, И.Н. Захарченко, В.А. Алешин, И.Н. Леонтьев, Л.М. Рабкин, В.М. Мухортов, Р. Simon. ФТТ **49**, 1676 (2007).
- [125] Ю.И. Юзюк, Ж.Л. Саважоль, В.А. Алешин, И.Н. Захарченко, Е.В. Свиридов. Изв. РАН. Сер. физ. **67**, 1182 (2003).
- [126] R.S. Katiyar, M. Jain, Yu.I. Yuzyuk. Ferroelectrics **303**, 101 (2004).
- [127] Ю.И. Головкин, В.М. Мухортов, Ю.И. Юзюк, Р.Е. Janolin, В. Dkhil. ФТТ **50**, 467 (2008).
- [128] В.М. Мухортов, Ю.И. Головкин, Ю.И. Юзюк, Л.Т. Латуш, О.М. Жигалина, А.Н. Кускова. Кристаллография **53**, 536 (2008).
- [129] D.A. Tenne, A. Soukiassian, M.H. Zhu, A.M. Clark, X.X. Xi, H. Choosuwana, Qi He, R. Guo, A.S. Bhalla. Phys. Rev. B **67**, 012 302 (2003).
- [130] D.A. Tenne, A. Soukiassian, M.H. Zhu, A.M. Clark, X.X. Xi, H. Choosuwana, Qi He, R. Guo, A. S. Bhalla. J. Appl. Phys. **96**, 6597 (2004).
- [131] A.S. Anokhin, Yu.I. Yuzyuk, Yu.I. Golovko, V.M. Mukhor-tov, M. El Marssi. J. Appl. Phys. **109**, 074 111 (2011).
- [132] K. Iijima, T. Terashima, Y. Bando, K. Kamigaki, I. Terauchi. J. Appl. Phys. **72**, 2840 (1992).
- [133] H. Tabata, H. Tanaka, T. Kawai. Appl. Phys. Lett. **65**, 1970 (1994).
- [134] F.L. Marrec, R. Farhi, M.E. Marssi, J.L. Dellis, G. Karkut, D. Ariosa. Phys. Rev. B. **61**, R6447 (2000).
- [135] R.R. Das, Yu.I. Yuzyuk, P. Bhattacharya, V. Gupta, R.S. Katiyar. Phys. Rev. B **69**, 132 302 (2004).
- [136] R.S. Katiyar, Y.I. Yuzyuk, R.R. Das, P. Bhattacharya, V. Gupta. Ferroelectrics **329**, 907 (2005).
- [137] R.S. Katiyar, Yu.I. Yuzyuk. Vibrational Spectroscopy **45**, 108 (2007).
- [138] D.A. Tenne, A. Bruchhausen, N.D. Lanzillotti-Kimura, A. Fainstein, R.S. Katiyar, A. Cantarero, A. Soukiassian, V. Vaithyanathan, J.H. Haeni, W. Tian, D.G. Schlom, K.J. Choi, D.M. Kim, C.B. Eom, H.P. Sun, X.Q. Pan, Y.L. Li, L.Q. Chen, Q.X. Jia, S.M. Nakhmanson, K.M. Rabe, X.X. Xi. Science **313**, 1614 (2006).
- [139] О.А. Маслова, Ю.И. Юзюк, N. Ortega, A. Kumar, R.S. Katiyar. ФТТ **53**, 999 (2011).
- [140] N. Ortega, A. Kumar, O.A. Maslova, Yu.I. Yuzyuk, J.F. Scott, R.S. Katiyar. Phys. Rev. B **83**, 144 108 (2011).
- [141] M. El Marssi, Y. Gagou, J. Belhadi, F. De Guerville, Yu.I. Yuzyuk, I.P. Raevski. J. Appl. Phys. **108**, 084 104 (2010).
- [142] O. Diéguez, K.M. Rabe, D. Vanderbilt. Phys. Rev. B **72**, 144 101 (2005).
- [143] F.D. Guerville, M.El Marssi, I.P. Raevski, M.G. Karkut, Yu.I. Yuzyuk. Phys. Rev. B. **74**, 064 107 (2006).
- [144] C. Chemarin, N. Rosman, T. Pagnier, G. Lucaseau. J. Solid State Chemistry **149**, 298 (2000)