

Ротационно-полярные структурные искажения в твердых растворах $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ на основе данных спектроскопии комбинационного рассеяния света

© В.И. Торгашев, Ю.И. Юзюк, В.Б. Широков, В.В. Леманов*

Ростовский государственный университет,
344090 Ростов-на-Дону, Россия

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: victor@ip.rsu.ru

(Поступила в Редакцию 3 октября 2005 г.)

При проведении высокотемпературных (290–560 К) исследований поляризованных спектров комбинационного рассеяния света в области частот $6 < \nu < 1200 \text{ cm}^{-1}$ на монокристаллическом образце твердого раствора $\text{Pb}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{TiO}_3$ установлено существование трех особых температурных точек, по крайней мере в двух из которых происходят структурные фазовые переходы. В рамках теории Ландау фазовых переходов второго рода обсуждается допустимая топология фазовых диаграмм, качественно верно отражающая экспериментальную ситуацию.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 04-02-16228); Научной программы „Развитие научного потенциала высшей школы, подпрограмма „Университеты России“, проект УР.01.01.270; гранта Президента РФ НШ-2168.2003.2.

PACS: 64.70.Kb, 77.84.Dy, 78.30.Hv

1. Введение

Титанат свинца, PbTiO_3 , при комнатной температуре тетрагонально искажен ($c/a = 1.064$) относительно кубической фазы. Высокая анизотропия вдоль оси c приводит к значительной спонтанной поляризации ($P_s > 50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), что принципиально важно для сегнето-, пиро- и пьезоэлектрических приложений в разнообразных электронных устройствах [1–4]. Более того, допирование титаната свинца такими элементами, как стронций, барий или кальций, позволяет варьировать рабочий температурный диапазон электронных устройств за счет существенного понижения температуры Кюри в твердых растворах.

Замещение Pb^{2+} ионами Ca^{2+} в $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ (РСТ) модифицирует свойства титаната свинца за счет уменьшения значения c/a по мере увеличения содержания Ca^{2+} . Об особых сегнетоэлектрических свойствах объемных образцов РСТ в керамическом исполнении как функции содержания Ca^{2+} впервые сообщили Yamamoto и др. [5]. Дальнейшие исследования [6–11] привели к выводу, что количество Ca^{2+} в этих твердых растворах оказывает критическое влияние как на структурные, так и на электрические свойства, особенно в области средних концентраций. Динамические свойства РСТ, к сожалению, исследованы явно недостаточно, хотя они дают важную микроскопическую информацию о механизме превращений, в том числе и фазовых. Недавно в наших работах [12,13] методами инфракрасной (ИК) спектроскопии и комбинационного рассеяния света (КРС) было установлено сложное концентрационное поведение системы твердых растворов РСТ на микроуровне, но

только для составов либо с большим содержанием кальция [12], либо с большим содержанием свинца [13].

Так, в работе [12] ИК-спектроскопическое исследование динамического поведения РСТ со стороны CaTiO_3 выявило аналогию на количественном уровне со статическими результатами [14], что позволило сделать вывод об отсутствии в этой системе дополнительных (по отношению к мягким модам) низкочастотных возбуждений (центрального пика), т.е. не было обнаружено каких-либо фактов, свидетельствующих о релаксорном состоянии образцов. Однако была установлена корреляция микроскопических динамических (на низких частотах) и макроскопических статических значений диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ [14] для образцов с $x > 0.7$, что указывало на „трансформацию“ сегнетоэлектричества от „потенциального“ к реальному для $x \approx 0.72$. Кроме того, в работе [12] для образцов с $x = 0.6$ в области низких частот зафиксирована мощная широкая резонансная линия с немонотонной температурной эволюцией, предполагающей возможность сегнетоэлектрического фазового перехода вблизи $T_0 \approx 70 \text{ K}$, и пока непонятной природой максимума $\Delta\epsilon(T)$ вблизи 120 К. Наконец отметим, что в работе [14] для состава с $x = 0.65$, а в работе [10] для $x = 0.5$ отмечалось релаксорное поведение образцов, изготовленных по керамической технологии.

В работе [13] мы провели тщательное спектроскопическое исследование КРС при комнатной температуре для монокристаллов твердых растворов РСТ со стороны PbTiO_3 вплоть до $x = 0.5$. Установлено аномальное концентрационное поведение фоновой спектральной отклики в диапазоне $0.38 < x < 0.40$, причем при $x > 0.40$

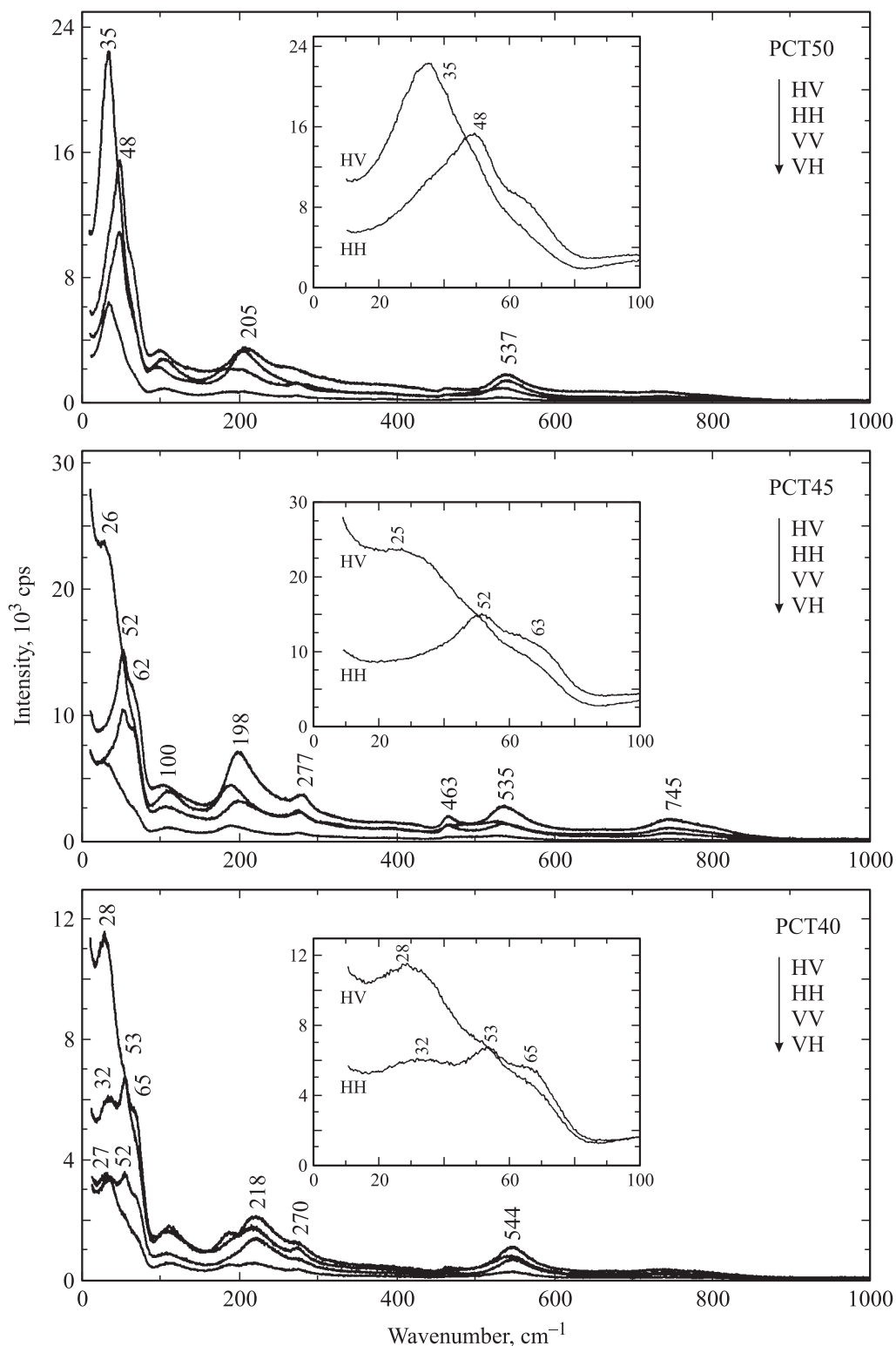


Рис. 1. Концентрационная эволюция рамановского спектрального отклика в кристаллах твердых растворов $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ для средней области концентраций.

в $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ реализуется новое нецентросимметричное фазовое состояние.

В настоящей работе приводятся результаты исследований поляризованных спектров КРС монокристаллических образцов твердых растворов $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($x = 0.40, 0.45$ и 0.50) в области частот $6 < \nu < 1200 \text{ cm}^{-1}$ при температурах $290\text{--}560 \text{ K}$. Результаты сравниваются с данными по спектрам КРС

в области частот $6 < \nu < 1200 \text{ cm}^{-1}$ при температурах $290\text{--}560 \text{ K}$. Результаты сравниваются с данными по спектрам КРС

поликристаллических порошков близкого состава [15]. Техника эксперимента, метод роста и аттестация наших образцов описаны в предыдущей публикации [13].

2. Фононные спектры кристалла $\text{Pb}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{TiO}_3$ (PCT45) и их температурная эволюция

Спектры КРС трех монокристаллов $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0.40, 0.45$ и 0.50) при комнатной температуре для разных геометрий рассеяния показаны на рис. 1. Спектры обнаруживают хорошо выраженный поляризованный характер, особенно в области низких частот (для большей наглядности приведены вставки со спектрами двух взаимно ортогональных геометрий рассеяния). В спектрах преобладает очень мощный низкочастотный отклик. При сравнении спектров CaTiO_3 (см. [13]) со спектром твердого раствора $\text{Pb}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{TiO}_3$ видно существенное различие их спектральных откликов, несмотря на то что, согласно дифракционным данным [10], симметрия твердого раствора $\text{Pb}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{TiO}_3$ та же, что и у титаната кальция. Однако, по нашему мнению, оба соединения структурно различны, причем приведенные выше спектроскопические данные отражают наличие дальнего порядка для твердых растворов в концентрационной области $0.4 < x < 0.5$. Этот вывод противоположен выводу, сделанному при исследовании поликристаллических порошков близкого состава [15]. Убедительным доказательством в пользу нашего заключения могут служить проведенные температурные исследования.

Но прежде всего остановимся на нетривиальной особенности образцов состава $\text{Pb}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{TiO}_3$. Эта особенность заключается в том, что при сканировании поверхности образца лучом лазера и его фокусировке в образец на незначительную глубину (десятые доли микрона) в КРС можно получить несколько типов спектральных откликов, которые показаны на рис. 2 и помечены как области A, A' и B. Области типа A и A' занимают в процентном отношении небольшую долю (не более 10–15%), тогда как области типа B доминируют. Более того, по мере увеличения глубины фокусировки луча в толщу образца области типа A и A' практически полностью исчезают и фоновый спектральный отклик формируется исключительно из областей типа B. Сравнение вида спектров областей A и A' со спектрами твердых растворов с меньшей концентрацией Ca^{2+} из работы [13] позволяет выдвинуть гипотезу о том, что вблизи поверхности имеют место флуктуации состава, тогда как номинальному составу $\text{Pb}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{TiO}_3$ соответствуют области типа B, на которых были проведены все наши измерения. В то же время в керамике из-за ее зернистости и большой доли поверхностей зерен эффекты влияния поверхностей могут вносить существенный вклад в интегральный спектральный отклик. По-видимому, этим можно объяснить кардинальное раз-

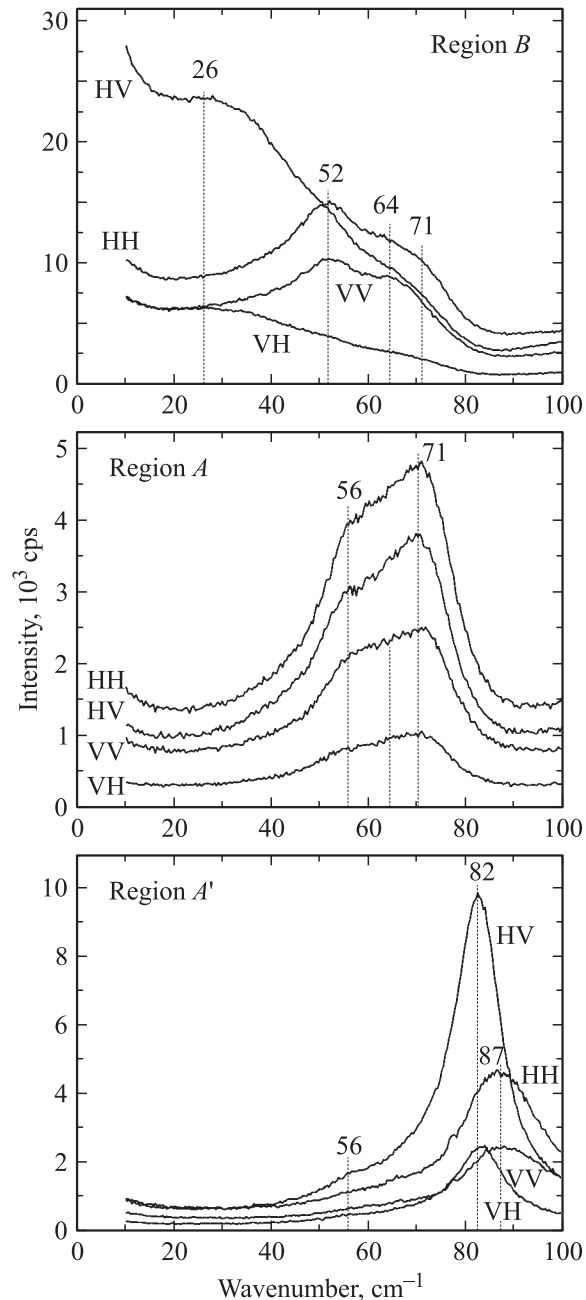


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света при комнатной температуре в области низких частот монокристалла $\text{Pb}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{TiO}_3$, демонстрирующие флуктуации состава для четырех разных геометрий рассеяния. Области типа A и A' наблюдаются только вблизи поверхности образца, тогда как области типа B полностью занимают объем образца, но также присутствуют и на поверхности, т.е. представляют реальный состав твердого раствора.

личие наших монокристаллических спектров КРС и соответствующих спектров, полученных на керамике [15].

Температурную эволюцию спектров КРС в диагональной и недиагональной геометрии рассеяния в монокристалле $\text{Pb}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{TiO}_3$ демонстрируют рис. 3 и 4 соответственно. На каждом из этих рисунков выделены

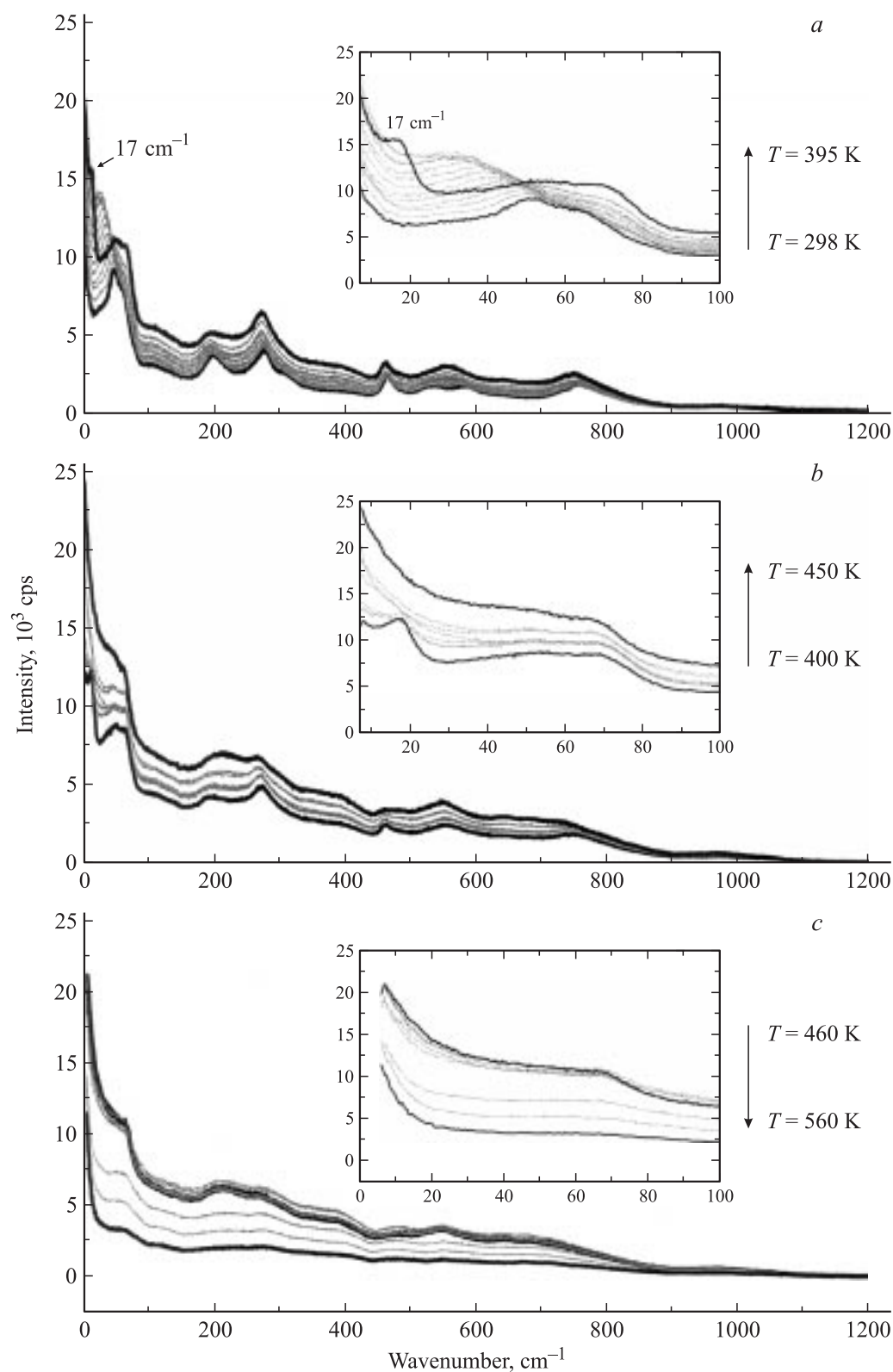


Рис. 3. Температурная эволюция спектров комбинационного рассеяния света в одной из диагональных геометрий рассеяния (VV) в монокристалле $Pb_{0.55}Ca_{0.45}TiO_3$. Приведены три температурных диапазона (a-c), в которых характерный вид спектрального отклика меняется существенно, особенно в области низких частот (для наглядности приведены вставки). Спектры при температурах, соответствующих крайним значениям диапазонов, показаны жирными кривыми, а при промежуточных температурах — тонкими линиями.

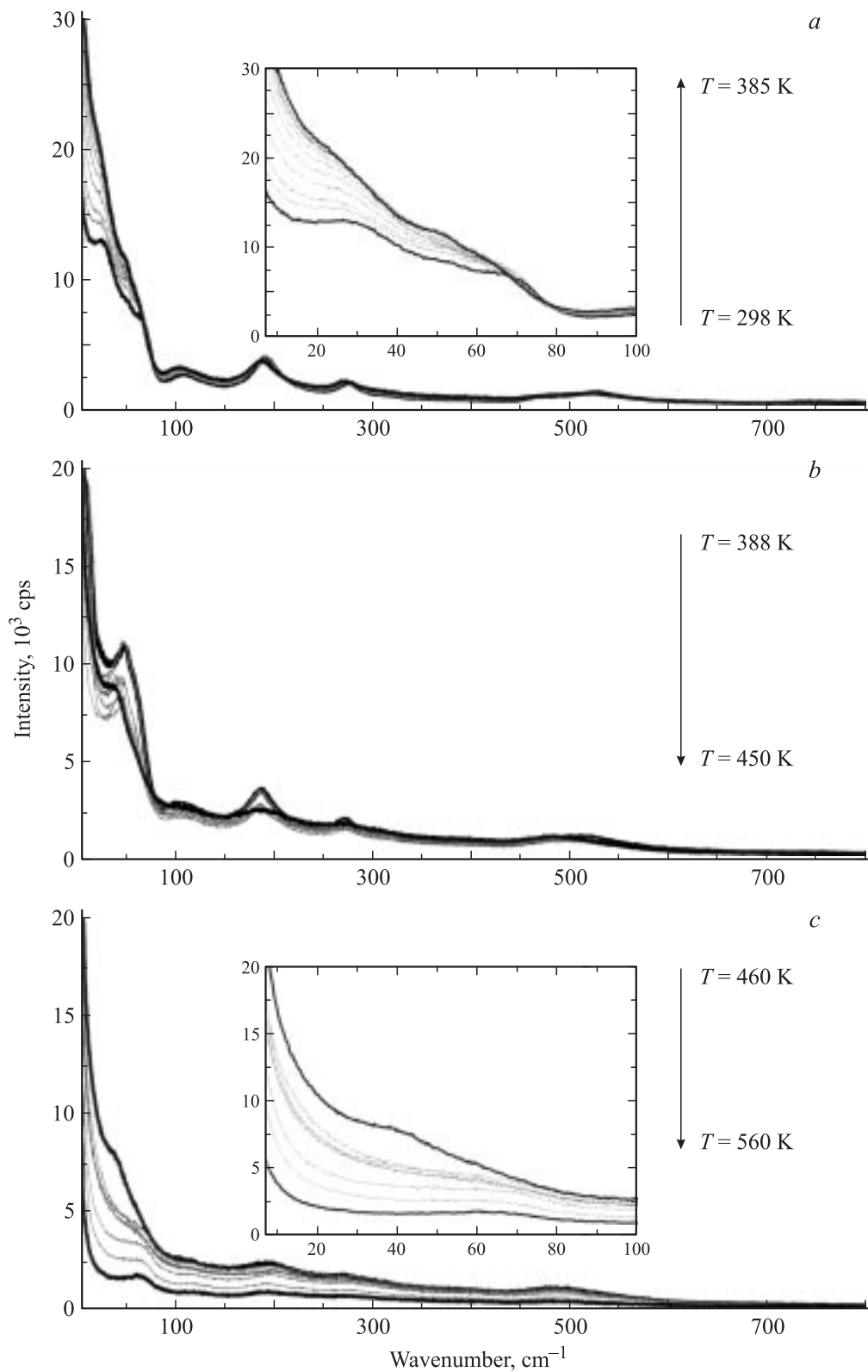


Рис. 4. Температурная эволюция спектров комбинационного рассеяния света в одной из недиагональных геометрий рассеяния (HV) в монокристалле $\text{Pb}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{TiO}_3$. Приведены три температурных диапазона (a–c) аналогично рис. 3. Спектры при температурах, соответствующих крайним значениям диапазонов, показаны жирными кривыми, а при промежуточных температурах — тонкими линиями.

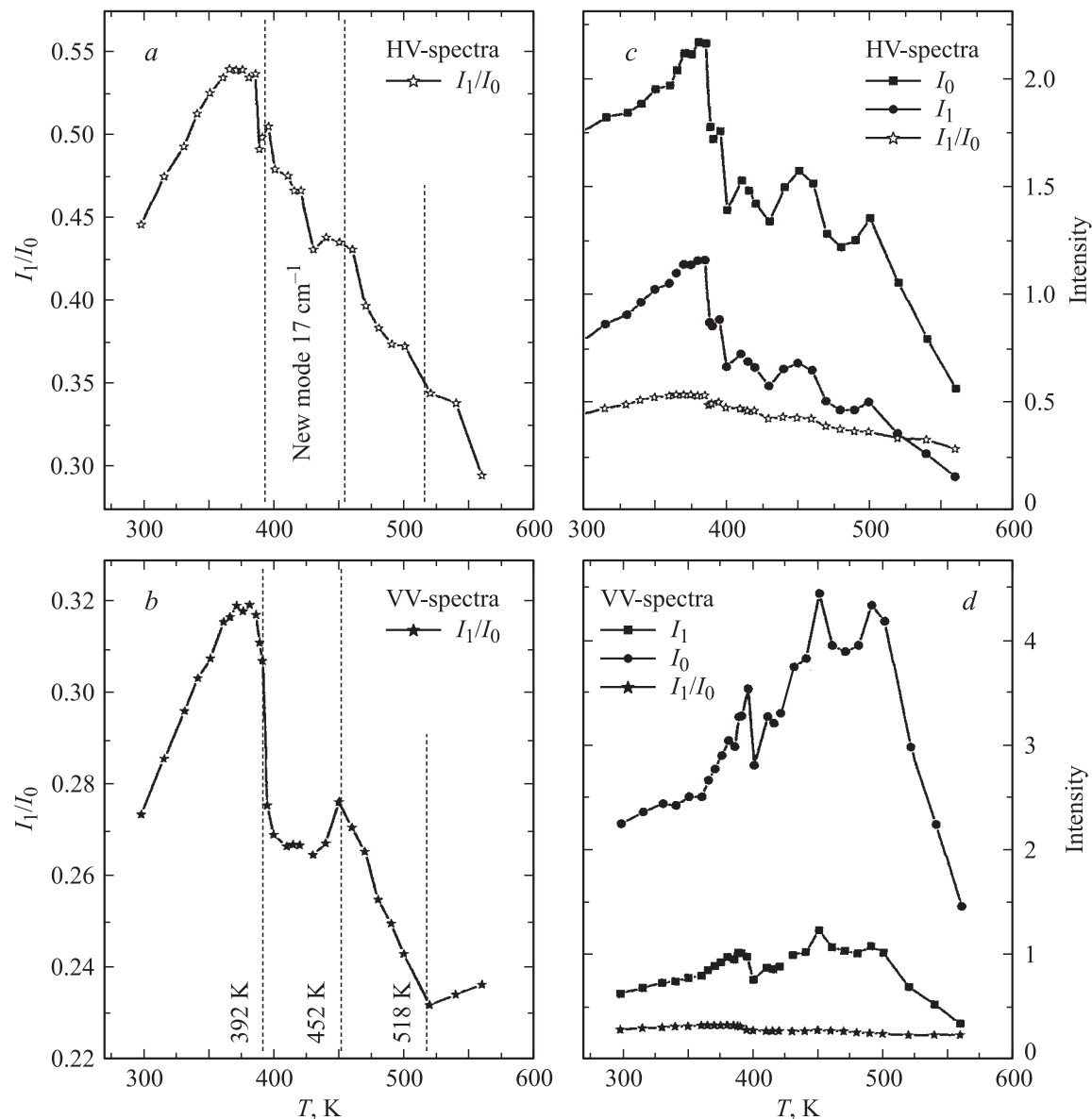


Рис. 5. Температурные зависимости интегральных интенсивностей спектров КРС, приведенных на рис. 3 и 4, для монокристалла $Pb_{0.55}Ca_{0.45}TiO_3$. Значения I_0 и I_1 соответствуют интегрированию по спектральным диапазонам $6 \leq \nu \leq 1200\text{ cm}^{-1}$ и $6 \leq \nu \leq 100\text{ cm}^{-1}$. Справа все три величины приведены в одном масштабе, слева температурное поведение относительных интегральных интенсивностей показано в увеличенном масштабе.

три разных температурных диапазона ($a-c$), в которых характерный вид спектрального отклика меняется существенно, особенно в области низких частот (для наглядности приведены вставки). Спектры при температурах, соответствующих крайним значениям диапазонов, на каждом из рисунков выделены жирными кривыми, а при промежуточных температурах — тонкими линиями. Первая особая точка наблюдается при $T_1 \approx 392\text{ K}$, когда на рэлеевском крыле „возгорается“ линия с частотой 17 cm^{-1} (рис. 3, a). Эта мода смягчается при дальнейшем повышении температуры и исчезает в крыле примерно при $T_2 \approx 452\text{ K}$ (рис. 3, b). Дальнейшее повышение температуры приводит к практически пол-

ному деструктурированию низкочастотного отклика в диагональной геометрии рассеяния с появлением своеобразного плато (по виду напоминающего друдевское для спектра оптической проводимости), распространяющегося вплоть до $\sim 70\text{ cm}^{-1}$. Его интенсивность сначала практически не зависит от температуры, но начинает резко уменьшаться при $T_3 \approx 518\text{ K}$ (рис. 3, c). Спектры при 560 K и выше не содержат даже намека на какие-либо резонансные особенности (рис. 3 и 4). Обращаем внимание на незначительную температурную эволюцию высокочастотных участков спектров по сравнению с низкочастотным диапазоном (ниже 100 cm^{-1}), что с учетом характера атомных движений в модах может

быть следствием крайне незначительных структурных искажений собственно октаэдров, поскольку высокочастотные моды являются „внутренними модами“.

Подтверждением этого вывода могут служить результаты, приведенные на рис. 5, на котором показаны температурные зависимости интегральных интенсивностей спектров КРС (рис. 3 и 4) для монокристалла $\text{Pb}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{TiO}_3$. Значения I_0 и I_1 отвечают интегрированию по спектральным диапазонам $6 \leq \nu \leq 1200 \text{ cm}^{-1}$ и $6 \leq \nu \leq 100 \text{ cm}^{-1}$ соответственно. На рис. 5, *c, d* приведены значения I_0 и I_1 и их отношение в одном масштабе; ясно видна корреляция температурных изменений I_0 и I_1 (обе величины изменяются с температурой почти синхронно, а следовательно, основные температурные изменения имеют место в низкочастотном диапазоне). На рис. 5, *a, b* показано температурное поведение относительных интегральных интенсивностей в увеличенном масштабе. Очевидны аномалии при $T_1 \approx 392 \text{ K}$ (резкий спад для обеих геометрий рассеяния) и $T_2 \approx 452 \text{ K}$ (небольшой максимум в VV-геометрии). Отметим наличие третьей „особой“ температурной точки при $T_3 \approx 518 \text{ K}$, где у зависимостей меняется либо монотонность (VV-геометрия), либо знак производной интенсивности по частоте (HV-геометрия). Аномалии при $T_1 \approx 392 \text{ K}$ и $T_2 \approx 452 \text{ K}$ близки к температурам, при которых оптическими методами фиксировались изменения характера доменной структуры образца [8,16]. Мы считаем, что эти температурные точки соответствуют структурным фазовым переходам между энергетически очень близкими фазовыми состояниями. На данном этапе мы не можем утверждать что-либо определенное о конкретной симметрии этих промежуточных высокотемпературных фаз. Однако сравнение осцилляторных параметров (главным образом собственных частот) фононных мод, полученных из ИК-спектров отражения $R(\nu)$ и рассчитанных по соотношениям Крамерса–Кронига диэлектрических спектров $\epsilon'(\nu)$ и $\sigma = \nu\epsilon''(\nu)$ от монокристаллической пластинки $\text{Pb}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{TiO}_3$ при 295 K , с одной стороны, и собственных частот КР-активных фононов, с другой — позволило [13] прийти к выводу об их совпадении в пределах точности эксперимента. На этом основании мы считаем, что при комнатной температуре образец состава $\text{Pb}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{TiO}_3$ не обладает центром симметрии и, следовательно, может находиться в полярном состоянии. Становится ли структура центросимметричной в высокотемпературных фазах, на данном этапе исследований неясно.

3. Обсуждение экспериментальных результатов

Достигнуто определенное согласие в том, что структура твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ в области концентраций $0 \leq x \leq 0.4$ является простой тетрагональной [5,9,10,17], близкой к чистому титанату свинца. Однако что касается структуры в области промежуточных

концентраций, то здесь версии весьма разнообразны. Так, Sawaguchi и др. [17] в одном из ранних исследований системы РСТ предположили, что при $x > 0.4$ структура является кубической. К такому же выводу совсем недавно пришли авторы работы [15]. С другой стороны, Goo и др. [7,9,18] на основании исследований методом электронной микроскопии (ТЕМ) керамики РСТ сообщили, что кристаллическая и доменная структуры изменяются вблизи $x \approx 0.4$. В работе [6] авторы наблюдали исчезновение 90° доменной структуры, характерной для тетрагональной фазы титаната свинца на образцах с $x > 0.4$. Ranjan и др. [10] предположили 1:1 упорядочение ионов Pb^{2+} и Ca^{2+} на чередующихся $\{111\}$ -плоскостях для области концентраций $0.4 \leq x \leq 0.6$ с образованием тетрагональной сверхструктуры с параметрами элементарной ячейки $a_t = \sqrt{2}a_c$ и $c_t = 2a_c$, где a_c — параметр ячейки кубической фазы. Совсем недавно это предположение об упорядоченности было отвергнуто [11,19]. В [10,11] дифракционными методами показано, что структура $(\text{Ca}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})\text{TiO}_3$ орторомбически искажена за счет поворотов октаэдров и смещений ионов $\text{Pb}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ из центральных перовскитных позиций, причем симметрия этого твердого раствора та же, что и у титаната кальция ($Pnma - D_{2h}^{16}$).

На основании оптических исследований [8,16] выдвинуто предположение о существовании нескольких различных фаз в областях средних концентраций с фазовой диаграммой, приведенной на рис. 6, которая была несколько модифицирована нами. Согласно [8,16], фаза при комнатной температуре сигнетоэлектрическая (что согласуется с наличием в ней петель диэлектрического гистерезиса [5,17]; мы обозначили ее как C_{2v}), а более высокотемпературная, сопряженная с ней фаза (фаза IV по [8,16]), — тетрагональная неполярная. Но мы полагаем, что она может быть слабо полярной с группой симметрии C_{4v}^{10} (на рис. 6, *a* она обозначена как C_{4v}). В [8,16] также отмечено, что все переходы являются фазовыми переходами первого рода, за исключением перехода между фазами C_{4v}^{10} и D_{4h}^{18} , который близок к переходу второго рода. По нашему мнению, так и должно быть, во-первых, из-за наличия четырехфазной точки при $x \approx 0.36$ (иначе бы нарушилось правило фаз Гиббса) и, во-вторых, из-за подгрупповой связи между D_{4h}^{18} и C_{4v}^{10} (последняя фаза является эквитрансляционной подгруппой первой фазы [20]).

В работе [12] для объяснения экспериментальных результатов в рамках феноменологической теории Ландау нами была рассмотрена простая модель с тремя однокомпонентными параметрами. В частности, там показано, что ситуация становится фазово-сложной, когда учитывается наличие конкуренции между разными по типу искажениями структуры. К такому же выводу пришли авторы [21], анализируя методом псевдопотенциала возможный вид фазовых диаграмм при конкуренции синфазных и антифазных вращений октаэдров, обуславливающих антиферродисторсионные искажения

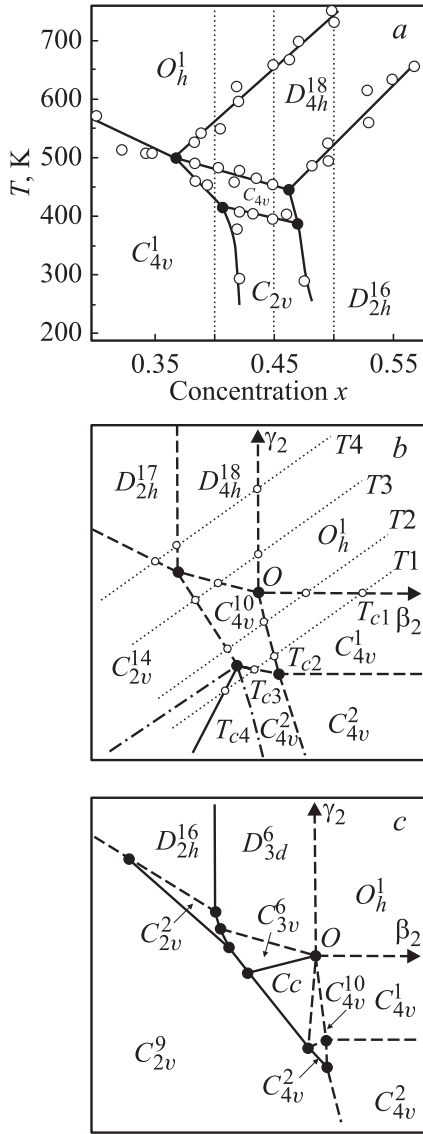


Рис. 6. Сравнение экспериментальной и феноменологических фазовых диаграмм системы твердых растворов $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$. *a* — фрагмент диаграммы, полученной на основании оптических измерений в поляризационном микроскопе [8,16]. Фазы, не отмеченные индексом пространственной группы (C_{4v} и C_{2v}), согласно [8,16], предположительно имеют тетрагональную и орторомбическую симметрию. Пунктирными вертикальными линиями отмечены образцы, изученные в данной работе. *b* и *c* — варианты фазовых диаграмм для модели (1) в сечениях $\beta_2-\gamma_2$. Штриховые линии соответствуют фазовым переходам второго рода, сплошные — первого рода. Штрихпунктир — спинодали смежных фаз при переходах первого рода. Пунктирные линии — термодинамические пути. Их наклон к осям предполагает одновременное смягчение мод R_8 и Γ_{10} . Темные кружки — мультифазные точки, светлые — точки фазовых переходов при реализации смены фазовых состояний вдоль термодинамического пути. Выбор конкретных групп симметрии сопряжен с выбором численных значений констант в потенциале F , причем всегда $\alpha_4 > 0, \beta_4 > 0, \gamma_4 > 0$. *b*) $A_4 > 0, B_4 > 0, \Gamma_4 > 0, -\delta_{22} = \Delta_{22} > 0, \epsilon_{22} = E_{22} < 0; -\eta_{22} = -H_{22,1} = H_{22,2} > 0$. *c*) $A_4 > 0, B_4 > 0, \Gamma_4 > 0, -\delta_{22} \neq \Delta_{22} > 0, \epsilon_{22} = E_{22} < 0; \eta_{22} = H_{22,1} < 0 < H_{22,2} < -H_{22,1}$.

решетки перовскита. Далее мы приводим анализ аналогично работе [12], но с учетом вырождения мод, участвующих в совместных ротационно-вращательных искажениях решетки. Более полные результаты такого анализа опубликованы в [20], где показано, что совокупное рассмотрение ротационно-полярных искажений предполагает наличие параметра порядка, преобразующегося по приводимому представлению $M_5 \oplus R_8 \oplus \Gamma_{10}$ кубической решетки перовскита. Здесь мы используем обозначения векторов и соответствующих неприводимых представлений согласно [22].

Для фазового перехода типа смещения атомные смещения $\psi_i^{(j)}(\mathbf{r})$ в фононных модах \mathbf{qj} (\mathbf{q} — волновой вектор) служат каноническим базисом j -го неприводимого представления пространственной группы G_0 . Фононные базисные функции $\psi_i^{(j)}(\mathbf{r})$ задают направление и относительную амплитуду атомных смещений, участвующих в рассматриваемой моде.

В нашем случае j соответствует модам M_5 ($\mathbf{q} = (1/2 \ 1/2 \ 0)$), R_8 ($\mathbf{q} = (1/2 \ 1/2 \ 1/2)$) и Γ_{10} ($\mathbf{q} = (000)$) и параметр порядка η имеет девять компонент $[(m_1, m_2, m_3)(r_1, r_2, r_3)(g_1, g_2, g_3)]$. В этом случае свободная энергия записывается следующим образом:

$$\begin{aligned} \delta F = & \alpha_2 J_1 + \alpha_4 J_1^2 + A_4 J_4 + \beta_2 J_2 + \beta_4 J_2^2 + B_4 J_7 \\ & + \gamma_2 J_3 + \gamma_4 J_3^2 + \Gamma_4 J_{10} + \delta_{22} J_1 J_2 + \Delta_{22} J_5 + \epsilon_{22} J_1 J_3 \\ & + E_{22} J_6 + \eta_{22} J_2 J_3 + H_{22,1} J_9 + H_{22,2} J_8 + \dots, \end{aligned} \quad (1)$$

где

$$\begin{aligned} J_1 = & m_1^2 + m_2^2 + m_3^2, \quad J_2 = r_1^2 + r_2^2 + r_3^2, \\ J_3 = & g_1^2 + g_2^2 + g_3^2, \\ J_4 = & m_1^2 m_2^2 + m_1^2 m_3^2 + m_2^2 m_3^2, \quad J_5 = m_1^2 r_3^2 + m_3^2 r_1^2 + m_2^2 r_2^2, \\ J_6 = & m_1^2 g_3^2 + m_3^2 g_1^2 + m_2^2 g_2^2, \quad J_7 = r_1^2 r_2^2 + r_1^2 r_3^2 + r_2^2 r_3^2, \\ J_8 = & r_1^2 g_2^2 + r_1^2 g_3^2 + r_2^2 g_3^2 + r_2^2 g_1^2 + r_3^2 g_1^2 + r_3^2 g_2^2, \\ J_9 = & r_1 r_2 g_1 g_2 + r_2 r_3 g_2 g_3 + r_1 r_3 g_1 g_3, \\ J_{10} = & g_1^2 g_2^2 + g_1^2 g_3^2 + g_2^2 g_3^2, \end{aligned} \quad (2)$$

строятся так, что все кубические операции симметрии оставляют их инвариантными при соответствующих преобразованиях. Греческие буквы в (1) — коэффициенты, зависящие от внешних условий. В (1) мы ограничились разложением до четвертой степени, хотя необходимо подчеркнуть, что целый рациональный базис инвариантов в записи (2) неполный и должен быть продолжен до шестой степени для \mathbf{r} и \mathbf{g} и вплоть до девятой степени для параметра порядка \mathbf{m} . Однако на данном этапе рассуждений рассмотрение моделей высоких степеней не входило в нашу задачу, которая ограничивалась тем, чтобы получить некоторые качественные результаты, связанные с определением условий устойчивости наиболее симметричных фаз.

Равновесное состояние при произвольной температуре определяется путем минимизации δF по отношению к m_i , r_i и g_i . Полное исследование экстремумов функции δF в многомерном параметрическом пространстве — очень трудоемкая задача, но она решена в работе [20] точными теоретико-групповыми методами, где показано, что уравнения состояния для модели (1) $\partial F/\partial m_i = \partial F/\partial r_i = \partial F/\partial g_i = 0$ в общей сложности допускают 92 решения. На рис. 6 приведены лишь два варианта фазовых диаграмм, соответствующих потенциалу (1). С помощью изменения знака коэффициента B_4 и численных величин коэффициентов межмодовых взаимодействий δ_{22} , Δ_{22} и т.д. в (1) можно реализовать разные последовательности смены фазовых состояний, в том числе и посредством фазовых переходов первого рода.

Очевидна топологическая схожесть экспериментальной и теоретической фазовой диаграммы, показанной на рис. 6, *b*. Здесь присутствует четырехфазная точка — очевидный аналог экспериментальной при $x \approx 0.36$ (рис. 6, *a*). Фаза, устраняющая структурную фрустрацию между ротационными и полярными искажениями, имеет тетрагональную симметрию $C_{4v}^{10} - I4cm$ (№ 108), является общей подгруппой для фаз $D_{4h}^{18} - I4/mcm$ и $C_{4v}^1 - P4mm$, что, в частности, соответствует нашему эксперименту для РСТ45 выше $T_1 \approx 392$ К и результату, полученному в работах [8,16]. Ниже T_1 могут реализовываться сегнетоэлектрические фазовые состояния как ромбической ($C_{2v}^{14} - Amm2$), так и тетрагональной симметрии ($C_{4v}^2 - P4bm$) (рис. 6, *b*). Объем элементарных ячеек этих фаз в 2 раза превосходит объем ячейки собственно перовскитной тетрагональной фазы $D_{4h}^{18} - I4/mcm$ (в нашей модели переход в нее должен происходить при $T_2 \approx 452$ К) для кристалла $Pb_{0.55}Ca_{0.45}TiO_3$, поэтому мы можем объяснить появление моды 17 см^{-1} в наших спектрах как результат свертки зоны Бриллюэна при этом фазовом переходе и переброса фононов с границы зоны фазы $D_{4h}^{18} - I4/mcm$ в центр зоны Бриллюэна полярной фазы.

Отметим, что, поскольку структурные искажения ромбической фазы титаната кальция определяются главным образом двумя ротационными модами из *R*- и *M*-точек зоны Бриллюэна кубической фазы (антифазные и синфазные вращения октаэдров сопряженных слоев соответственно), „сопряжение“ тетрагональных собственно сегнетоэлектрических искажений титаната свинца и антиферродисторсионных структурных искажений орторомбического титаната кальция может в действительности осуществляться посредством нескольких промежуточных фазовых состояний, например так, как показано на рис. 6, *c*. Однако мы считаем преждевременным обсуждать эту довольно сложную ситуацию (по крайней мере до тех пор, пока не будут определены прямыми методами структуры промежуточных фаз твердых растворов РСТ в области средних концентраций). Применение же прямых дифракционных методов затруднено ввиду крайне малой численной величины искажений. Возможно, поэтому значения *R*-факторов достоверности

результатов подгонки дифракционных экспериментов в одной из лучших (по нашему мнению) в настоящее время работ на эту тему для твердых растворов РСТ [11] оказались очень большими ($R \approx 12-16$ для $x = 0.5$ и 0.4).

4. Заключение

Динамическое поведение твердых растворов $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ в области фононных оптических частот впервые изучено на монокристаллических образцах. Спектр кристаллов с $0.4 \leq x \leq 0.5$ кардинальным образом отличается от спектров тетрагональных кристаллов $PbTiO_3$. В кристаллах с такими значениями x в области низких частот доминирует мощная структурированная резонансная линия, частота которой в пределах точности эксперимента совпадает с ИК-аналогом, что предполагает вероятный полярный характер нового фазового состояния. Данный факт противоречит ранее сделанным выводам о кубической симметрии [15,17] твердых растворов $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ в области средних концентраций. Мы не обнаружили в фононном спектральном отклике каких-либо свидетельств существования релаксорного фазового состояния наших образцов. Возможной причиной наблюдения таких состояний для РСТ в некоторых опубликованных работах были незначительные поверхностные флуктуации состава, которые мы обнаружили в кристалле $Pb_{0.55}Ca_{0.45}TiO_3$.

С помощью высокотемпературных исследований установлено существование по крайней мере двух фазовых переходов при $T_1 \approx 392$ К и $T_2 \approx 452$ К для состава $Pb_{0.55}Ca_{0.45}TiO_3$. Эти особые температурные точки близки к тем, которые зафиксированы в оптических экспериментах [8,16], когда наблюдалось изменение вида доменной структуры образца в поле оптического микроскопа.

Предложена феноменологическая модель биквадратично взаимодействующих мягких мод из центра и границы зоны Бриллюэна кубической фазы. Она позволила обосновать сложный фазовый состав растворов $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ в области средних концентраций. Скорее всего, наличие промежуточных фаз „сглаживает“ структурную фрустрацию, обусловленную разными (полярными и ротационными) механизмами неустойчивостей $PbTiO_3$ и $CaTiO_3$, образующих исследуемые твердые растворы. По крайней мере на данном этапе исследований мы можем рассматривать концентрацию x как „хороший“ термодинамический параметр наряду с температурой T и давлением p .

Список литературы

- [1] A. Seifert, P. Muralt, N. Setter. Appl. Phys. Lett. **72**, 2409 (1998).
- [2] S.G. Moorthy, S. Balakumar, F.J. Kumar, C. Subramanian, P. Ramasamy. Mater. Chem. Phys. **57**, 281 (1999).

- [3] X.G. Tang, A.L. Ding, H.Q. Li, D. Mo. *J. Non-Cryst. Sol.* **297**, 67 (2002).
- [4] R. Poyato, M.L. Calzada, L. Pardo. *J. Appl. Phys.* **93**, 4081 (2003).
- [5] T. Yamamoto, M. Saho, K. Okazaki, E. Goo. *Jpn. J. Appl. Phys.* **26-2**, Suppl. 57 (1987).
- [6] J. Mendiola, B. Jimenez, C. Alemany, L. Pardo, L. del Olmo. *Ferroelectrics* **94**, 183 (1989).
- [7] G. King, E. Goo. *J. Am. Cer. Soc.* **73**, 1534 (1990).
- [8] В.В. Еремкин, В.Г. Смотряков, С.И. Шевцова, А.Т. Козаков. *ФТТ* **36**, 349 (1994).
- [9] R. Ganesh, E. Goo. *J. Am. Cer. Soc.* **80**, 653 (1997).
- [10] R. Ranjan, N. Singh, D. Pandey, V. Siruguri, P.S.R. Krishna, S.K. Paranjpe, A. Banerjee. *Appl. Phys. Lett.* **70**, 3221 (1997).
- [11] A. Chandra, D. Pandey. *J. Mater. Res.* **18**, 407 (2003).
- [12] А.А. Волков, Г.А. Командин, Б.П. Горшунов, В.В. Леманов, В.И. Торгашев. *ФТТ* **46**, 899 (2004).
- [13] В.И. Торгашев, Ю.И. Юзюк, В.В. Леманов, С.А. Kuntscher. *ФТТ* **48**, 4, 717 (2006).
- [14] V.V. Lemanov, A.V. Sotnikov, E.P. Smirnova, M. Weihnacht. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 886 (2002).
- [15] S.-Y. Kuo, C.-T. Li, W.-F. Hsieh. *Phys. Rev. B* **69**, 184 104 (2004).
- [16] В.В. Еремкин, В.Г. Смотряков, Л.Е. Баллонис, С.И. Шевцова, А.Т. Козаков. *Кристаллография* **39**, 155 (1994).
- [17] E. Sawaguchi, M.L. Charters. *J. Am. Cer. Soc.* **42**, 157 (1959).
- [18] G. King, G. Goo, T. Yamamoto, K. Okazaki. *J. Am. Cer. Soc.* **71**, 454 (1988).
- [19] C.-C. Chou, I.-W. Su, D.-S. Tsai, I.-N. Lin. *Mater. Chem. Phys.* **79**, 191 (2003).
- [20] В.И. Торгашев, В.Б. Широков, А.С. Прохоров, Л.А. Шувапов. *Кристаллография* **50**, 689 (2005).
- [21] W. Zhong, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2587 (1995).
- [22] О.В. Ковалев. *Неприводимые представления пространственных групп* Изд-во АН УССР, Киев (1961). 153 с.