

На правах рукописи

Кораблев-Дайсон Максим Александрович

Особенности динамики решетки и критического рассеяния в смешанных бесвинцовых сегнетоэлектриках

01.04.04 – Физическая электроника

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени

Кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург 2011

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский государственный политехнический университет".

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, Вахрушев Сергей Борисович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор Петров Владимир Никифорович,
доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Голосовский Игорь Викторович

Ведущая организация: ФГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный Электротехнический Университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)»

Защита состоится 22 декабря 2011г .в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212.229.01 при ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» расположенном по адресу:

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29, учебный корпус 2, ауд. 470.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГБОУ ВПО "Санкт-Петербургский государственный политехнический университет".

Автореферат разослан 15 ноября 2011г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Доктор технических наук, профессор

Коротков А.С.

Общая характеристика работы

Актуальность темы

Сегнетоэлектрические и пьезоэлектрические материалы сегодня привлекают огромный интерес, обусловленный широким практическим применением. Эти материалы используются в: малогабаритных конденсаторах, модуляторах лазерного излучения, преобразователях, в качестве фоторефрактивных сред и датчиков и т. д. Интерес практического применения послужил развитию в понимании сегнетоэлектрических материалов, как с теоретической, так и экспериментальной точек зрения. В последние годы еще одним мощным стимулом в развитии сегнетоэлектрических материалов стал вопрос экологии. Сегодня одной из основных проблем при синтезе и применении соединений с высокими пьезоэлектрическими константами является содержание в них токсичного свинца. Использование свинец-содержащих соединений в ряде стран уже регулируются на государственном уровне директивами правительств (RoHS 2006, ELV 2003, WEEE 2004).

В настоящее время известно более 340 сегнетоэлектриков. Одной из самых распространенных групп сегнетоэлектрических материалов являются сегнетоэлектрики со структурой перовскита ABO_3 . В соединениях со структурой перовскита в вершинах ячейки, кубической в параэлектрической фазе, находятся атомы А, в центре ячейки расположен атом В, на гранях находятся атомы кислорода. Свойства этих соединений в значительной степени зависят от того, какие элементы находятся в позициях А и В.

Данная работа посвящена исследованию бессвинцовых соединений с перовскитной структурой. Особый интерес к объектам исследования связан, с одной стороны, с физическими свойствами, которые они проявляют, а с другой – с решением проблем экологии. В первом исследуемом соединении $K_{0.999}Li_{0.001}Ta_{0.0974}Nb_{0.026}O_3$ (KLTN) обнаружен гигантский диэлектрический отклик с рекордным значением порядка 400000 (в статическом режиме) [1]. Физический механизм возникновения гигантского диэлектрического отклика до сих пор неясен. Во втором исследуемом соединении $(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.98}Li_{0.02}NbO_3$ (KNN) пьезоэлектрическая константа d_{33} достигает значений более 300 пКл/н [2, 3]. Значение констант сравнимы со свинец-содержащим и широко используемым пьезоэлектриком цирконатом-титаната свинца (ЦТС) [4,5], поэтому KNN является перспективным претендентом для его замены.

На сегодняшний день физическая природа возникновения гигантского пьезоэлектрического и диэлектрического откликов остаются неясными [6]. Поэтому стоящие за наблюдаемыми свойствами особенности микроскопической структуры и атомной динамики являются актуальными для исследования. Важными вопросами, для исследуемых соединений, являются процессы перестройки структуры и критического поведения возбуждений с учетом

взаимодействия между акустическими и оптическими колебаниями кристаллической решетки. Поэтому в качестве основных методов исследования были выбраны рассеяние нейтронов и рентгеновского излучения, так как они являются одними из наиболее эффективных методов исследования процессов перестройки структуры и критических явлений.

Цели и задачи диссертационной работы

Основной целью диссертационной работы является исследование микроскопических механизмов возникновения гигантского диэлектрического и пьезоэлектрического откликов методами рассеяния нейтронов и рентгеновского излучения.

Основные задачи:

1. Определение температурной эволюции фононных дисперсионных кривых для образца KLTN и связи динамики решетки с возникновением гигантского диэлектрического отклика. Проверка существования и роли конденсации критического возбуждения кристаллической решетки. Анализ роли взаимодействия акустических и оптических колебаний.
2. Определение низкочастотной динамики решетки для образца KNN и ее связи с возникновением гигантского пьезоэлектрического отклика. Получение температурной зависимости фононных дисперсионных кривых и поверхностей. Анализ роли взаимодействия акустических и оптических колебаний.
3. Исследование критического рассеяния и анизотропии диффузного рассеяния синхротронного излучения в KNN в различных фазах. Построение трехмерных карт диффузного рассеяния в обратном пространстве для различных фаз, анализ изменения диффузного рассеяния и его связи с динамикой решетки.
4. Определение температурной эволюции параметров и объема ячейки и определение рода фазового перехода на основе исследования порошковой дифракции для образца KNN. Анализ с феноменологической точки зрения на основе определения спонтанных деформаций для исследуемого образца.

Научная новизна.

Все результаты, полученные в данной работе, являются новыми.

- Впервые получены дисперсионные кривые для акустических и низколежащих

оптических фононов в соединении KLTN в широком интервале температур. На основе анализа полученных данных подтверждено существование в KLTN взаимодействия между акустических и оптических фононов.

- Впервые исследована температурная эволюция диффузного рассеяния в KNN и обнаружено, что вращение поляризации при последовательности фазовых переходов происходит по двум направлениям. Показано, что в согласии с имеющимися теоретическими представлениями в кристалле KNN существует несколько путей изменения поляризации при переходе из тетрагональной в орторомбическую фазу.
- Впервые показано, что диффузное рассеяние синхротронного излучения в KNN имеет динамическую природу и связано с сильным межмодовым взаимодействием. Получено адекватное модельное описание фононных дисперсионных кривых и характера диффузного рассеяния.
- Впервые проведен анализ совместности доменов тетрагональной и орторомбической фаз и показано, что оба обнаруженных изменения пути поворота поляризации в KNN являются равноправными.

Научная и практическая значимость работы

Изложенные результаты диссертации вносят существенный вклад, в развитие исследуемых перспективных материалов с уникальными свойствами. Используемые в работе методики расширяют и дополняют примененные ранее в изучении подобных соединений.

1. В работе показано, что изучение диффузного рассеяния рентгеновского излучения является мощным инструментом исследования в материалах со структурой перовскита, позволяющим однозначно проследить изменения направления поляризации образца в ситуациях сильного межмодового взаимодействия и затухания колебаний кристаллической решетки.
2. Используемая в работе модель взаимодействующих акустических и оптических колебаний позволяет адекватно описать не только форму фононных поверхностей и особенности диффузного рассеяния синхротронного излучения, но проследить их температурную эволюцию.

На защиту выносятся следующие положения

1. Изменение диффузного рассеяния синхротронного излучения позволяют однозначно установить путь поворота поляризации при наблюдаемой последовательности фазовых переходов.
2. Показано, что интенсивное диффузное рассеяние в KNN носит динамический характер, основной вклад в которое вносит акустические колебания.
3. Модель взаимодействия акустических и оптических мод позволяет описать диффузное рассеяние синхротронного излучения и получить вид фононных дисперсионных поверхностей в KNN.
4. Разработанная модель взаимодействия акустических и мягкой поперечно оптической мод позволяет адекватно описать данные неупругого рассеяния и получить температурную эволюцию акустических и оптических колебаний.

Апробация работы

Основные результаты диссертации докладывались на всероссийских и международных конференциях, в частности на 26-м Европейском кристаллографическом конгрессе (ЕСМ 26), 2010 г. , XX Совещании по использованию рассеяния нейтронов исследованиях конденсированного состояния (РНИКС-2008), 2008 г., XVIII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (ВКС–XVIII), 2008 г., 4-й Европейской конференции по рассеянию нейтронов (ECNS 2007), 2007 г., Всероссийском форуме "Наука и инновации в технических университетах 2008г.

Публикации.

Материалы диссертации опубликованы в 21 печатных работах, из них 2 статьи в рецензируемых журналах [1-2] и 19 тезисов докладов (наиболее значимые приведены в списке публикаций [3-10]).

Личный вклад автора

Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора. Описанные в диссертации экспериментальные исследования проводились совместно с соавторами, причем в проведении измерений, физической интерпретации и подготовке результатов работы к публикации вклад диссертанта был определяющим.

Структура и объем диссертации Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и библиографии. Общий объем диссертации 81 страница, включая 35 рисунков. Список литературы включает 97 наименований.

Содержание работы

Во введении

обоснована актуальность темы диссертации, определена цель и поставлены задачи исследования, определены объекты исследований, показана научная новизна полученных результатов, их практическая и научная значимость, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации работы, публикациях, структуре и объеме диссертации.

В первой главе

В первом разделе

описаны основные свойства сегнетоэлектрических и пьезоэлектрических материалов. Представлен краткий литературный обзор по теме диссертации.

Во втором разделе

Приведены результаты исследования соединения $K_{0.999}Li_{0.001}Ta_{0.0974}Nb_{0.026}O_3$ (KLTN). KLTN представляет собой $KTaO_3$ одновременно допированный примесями Nb и Li. $KTaO_3$ принадлежит к классу виртуальных сегнетоэлектриков, в которых фазовый переход не происходит вплоть до температуры 1К из-за его подавления квантовыми колебаниями ионов. Он считается модельным объектом для исследования физических свойств такого рода соединений. Рассмотрены основные результаты допирования виртуального сегнетоэлектрика либо примесью лития, либо ниобия.

Также представлены результаты, полученные для соединения KLTN к моменту нашего исследования. В частности, были проведены исследования температурной эволюции структуры в монокристаллах KLTN с использованием нейтронной дифракции высокого разрешения. При 300 К структура кристалла KLTN соответствовала кубической структуре перовскита с постоянной решетки 3.983 Å и отклонения от кубической симметрии не наблюдались при охлаждении вплоть до 10 К. Из анализа дифрактограмм для семейств (h00) и (hhh) была построена температурная зависимость постоянной решетки. Показано, что температурная эволюция параметра решётки демонстрирует особенность - при увеличении температуры параметр решетки и объема уменьшается до минимума при $T \sim 50$ К, после чего монотонно увеличивается, однако фазового перехода не происходит. Таким образом существующие

исследования не могут дать объяснения возникающему в данном соединении гигантскому диэлектрическому отклику.

В третьем разделе

представлен литературный обзор результатов исследования бесвинцового пьезоэлектрика KNN методами комбинационного рассеяния, диэлектрической спектроскопии и дифракции нейтронов высокого разрешения. Однако, существующие исследования не могут дать объяснения возникающему в данном соединении гигантскому пьезоэлектрическому отклику.

Во второй главе

Описаны основные методы исследования, использованные в работе. Продемонстрировано, что методы рассеяния нейтронов и синхротронного излучения являются эффективными методами для исследования динамики решётки и критического рассеяния. Приведены основные формулы, демонстрирующие связь макроскопических параметров с функциями рассеяния для использованных методов. Показано, что при обработке данных экспериментов по неупругому рассеянию нейтронного и синхротронного излучения необходимо учитывать функцию разрешения.

В третьей главе

представлены результаты исследования соединения с гигантским диэлектрическим откликом с одновременным замещением ионами Li и Nb в KTaO_3 (KLTN), занимающими нецентральные позиции и образующими в результате две конкурирующие подсистемы дипольных моментов. Поскольку хорошо известно, что диэлектрические свойства перовскитоподобных сегнетоэлектриков в значительной мере определяются процессом конденсации поперечной оптической моды, построение адекватной модели протекающих процессов требует детального знания параметров мягкой моды. Неупругое рассеяние нейтронов является методом прямого определения вида дисперсионной зависимости для этого мягкого возбуждения.

Для выяснения микроскопической природы появления гигантской диэлектрической проницаемости в KLTN были проведены измерения неупругого рассеяния нейтронов на трехосном нейтронном спектрометре IN3 реактора института Лауэ-Ланжевена в Гренобле. Все измерения проводились в интервале температур от 4К до 120 К.

На [Рисунок 1] представлены экспериментальные результаты, из которых следует, что разрешённый фононный резонанс наблюдается только при 120 К и 2 К, а в интервале $9 \text{ К} < T < 90$

К наблюдается только широкое квазиупругое рассеяние сцентрированное при $\omega=0$. Подобные плохо разрешенные или не разрешенные фоновые резонансы наблюдались и в других экспериментальных спектрах. Таким образом оказывается невозможным определить параметры возбуждения в рамках независимого анализа отдельных спектров. Из существующих результатов исследований аналогичных соединений следует, что определению параметров возбуждений препятствует существующее в данном соединении аномально сильное затухание и сильное взаимодействие между поперечными акустическими и оптическими фононами.

В связи с этим была разработана и использована методика совместной обработки, при которой для каждой из исследованных температур проводился синтез спектров. В результате это позволило снизить количество варьируемых параметров и существенно повысить статистическую точность полученных результатов.

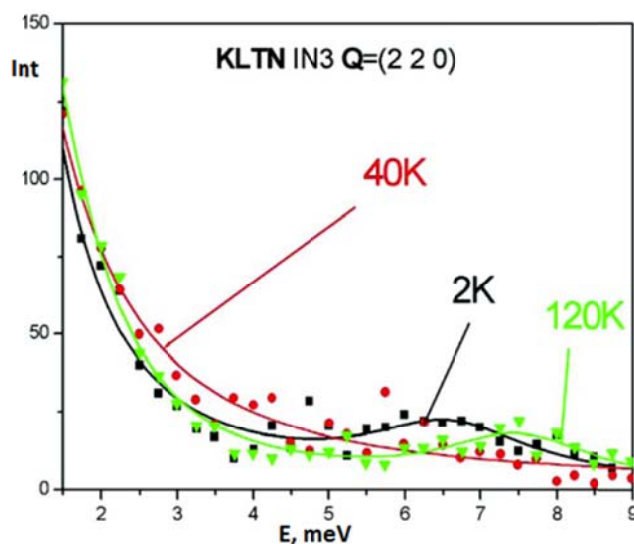


Рисунок 1. Экспериментальные спектры неупругого рассеяния нейтронов в KLTN, полученные в узле обратной решетки (220) для трех температур (точками - для температуры 40К, квадраты- для температуры 2 К, треугольники - для температуры 120К).

Для описания экспериментальных данных нами была использована модель, в которой наблюдаемые спектры описывались суммой вклада от затухающих взаимодействующих акустической и мягкой оптической ветвей.

В модели также учитывались центральное квазиупругое рассеяние и фоновое рассеяние. В итоге формула, по которой рассчитывалась модель, имеет вид:

$$I(Q, \omega) = I_{Bg} + I_{Br} + n(\omega) \sum \frac{1}{2} S_i S_i \text{Im} G_{ik}(\omega)$$

где $n(\omega)$ – фактор заселенности, S_i – неупругие структурные факторы, G_{ik} – функции Грина, связанные с обобщенной восприимчивостью, $i=1$ соответствует ТА фонону, $i=2$ – ТО фонону, I_{BG} – фоновое рассеяние, I_{Br} – центральное квазиупругое рассеяние.

Дисперсия акустической и оптической ветвей описывались следующими формулами:

$$\omega_1 = \omega_{TA} = d \cdot \sin p \cdot q$$

$$\omega_2 = \omega_{TO}^2 = \omega_{TO}^2(0) + B \sin(\pi q)^2$$

В эксперименте по рассеянию нейтронов для адекватного описания асимметрии полученных данных обязательен учет функции разрешения, которая имеет форму эллипсоида в 4-х мерном пространстве переданного волнового импульса и энергии. Поэтому для вычисления модельной интенсивности производилась свертка модельной функции с функцией разрешения 3-х осного нейтронного спектрометра.

Значение параметров модели определялись в результате обработки экспериментальных данных по методу наименьших квадратов.

В результате обработки экспериментальных данных нам удалось определить параметры поперечной акустической (ТА) и мягкой оптической моды (ТО) в KLTN и проследить их температурную эволюцию [Рисунок 2].

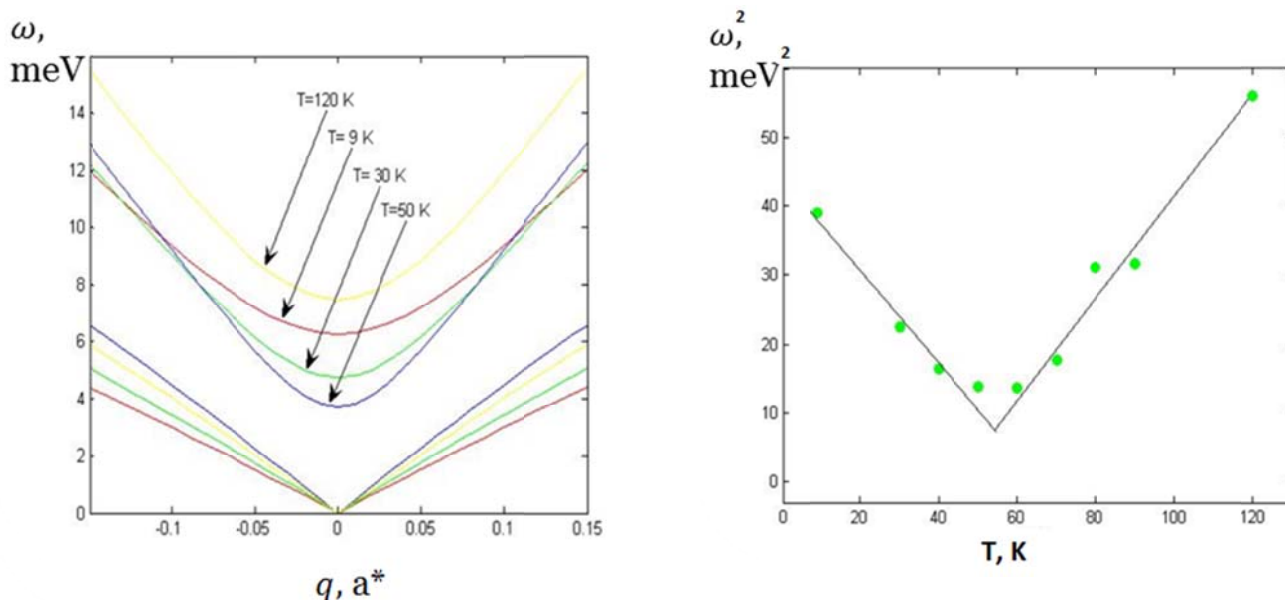


Рисунок 2. А. Температурная эволюция поперечной акустической (ТА) и мягкой оптической моды (ТО) в KLTN. Б. Температурная зависимость квадрата частоты оптического поперечного фонона при $q=0$ в KLTN.

Из температурной эволюции квадрата частоты поперечного оптического фонона следует, что в KLTN существует мягкий поперечный оптический фонон, проходящей через минимум при $T \sim 50$ К, согласующейся с данными диэлектрической спектроскопии. Однако величина смягчения не может быть полностью ответственна за возникновение гигантского диэлектрического отклика. На зависимости температурной эволюции дисперсионных кривых хорошо видно, что при смягчении поперечного оптического фонона сильно изменяется наклон акустической ветви, т.е. меняется скорость звука. В результате показано, что в KLTN существенным оказывается взаимодействие акустических и оптических колебаний, то есть взаимодействие поляризации и деформаций. Ранее нашей группой исследователей была предложена модель неоднородных деформаций решетки при низких температурах. Полученные нами результаты являются основой для дальнейшего развития модели обеспечивающей описание гигантской диэлектрической проницаемости, как следствия взаимодействия поляризации и деформации.

В четвертой главе

Представлены результаты исследования бессвинцового пьезоэлектрического материала KNN.

В первом разделе

представлены результаты исследования эволюции кристаллической структуры. В результате последовательной обработки 119 порошковых дифрактограм была определена температурная зависимость параметров ячейки соединения KNN [Рисунок 3]. При охлаждении KNN претерпевает последовательность структурных фазовых переходов: сначала из кубической в тетрагональную фазу (из параэлектрической в сегнетоэлектрическую), затем происходит переход из тетрагональной в орторомбическую фазу (сохраняется сегнетоэлектрическая фаза). Наблюдалось два структурных ФП, сопровождавшихся двумя областями сосуществования фаз. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки всех трех фаз показана на Рисунок 3, а. Изменение объема при структурных фазовых переходах происходит скачком, что позволяет отнести оба фазовых перехода к переходам первого рода. (Рисунок 3, б). Нами подтверждено, что при понижении температуры KNN последовательно переходит из кубической (симметрия $Pm\bar{3}m$) в тетрагональную фазу (симметрия $P4mm$) и затем в орторомбическую фазу (симметрия $Amm2$), что находится в соответствии с опубликованными ранее работами.

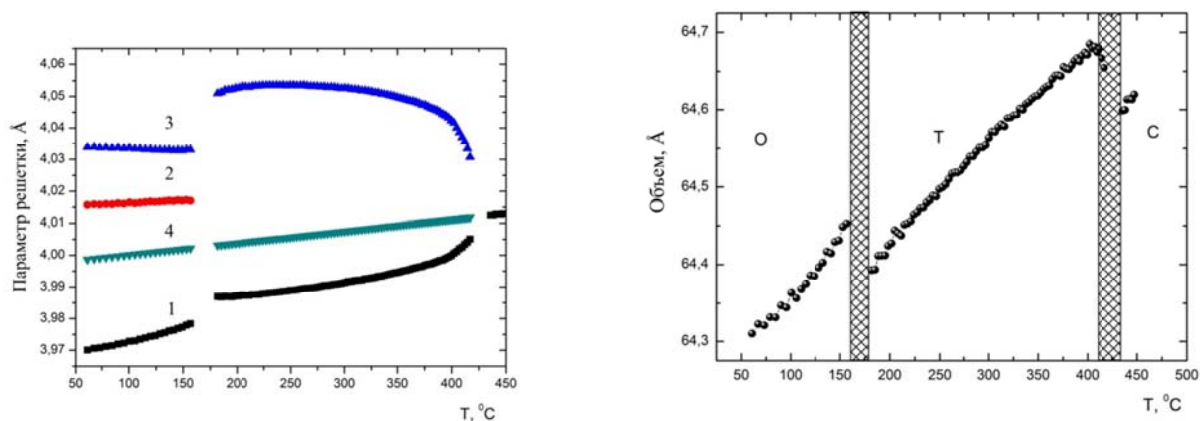


Рисунок 3. Температурная эволюция параметров (а) и объема (б) элементарной ячейки соединения $\text{Li}_{0.02}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.98}\text{NbO}_3$ с экстраполяцией параметра решетки из высокосимметричной кубической фазы в области тетрагональной и орторомбической фаз (a_0). Параметры решетки в орторомбической фазе: 1- a ; 2- b ; 3 – c ; 4- a_0 ; структурные фазы: орторомбическая $Amm2$ (O); тетрагональная $P4mm$ (T), кубическая $Pm\bar{3}m$ (C)

Во втором разделе

приведены результаты исследования диффузного рассеяния. Измерения проводились на монокристаллах, которые были выколоты из большого образца, использованного для нейтронных исследований. Известно, что в сегнетоэлектрических материалах пьезоэлектрический и диэлектрический отклики увеличиваются в окрестности фазового перехода (ФП). Высокие значения пьезомодулей связывают с существованием, так называемой морфотропной фазовой границы. МФГ – это почти вертикальная линия на фазовой диаграмме температура-состав разделяющая две низкосимметричные фазы (тетрагональную Т и ромбоэдрическую Р или Т и орторомбическую О). При этом в теоретических работах показано, что высокий пьезоэлектрический отклик связан с возможностью «почти свободного» изменения направления поляризации на МФГ. Изменения направления поляризации происходит по пути $T-M_A-R$ и $T-M_C-O$. Вместе с тем такие пути являются не единственно возможными. Наряду с уже отмеченными переходами Т-О по линии $T-M_C-O(I)$ возможными являются также переходы по пути $T-M_A-R-M_B-O(II)$, причем в работах других авторов отмечается, что такие переходы представляются вероятными для смешанных ниобатов. Следует отметить, что определить путь, по которому происходит изменение направления поляризации, оказывается достаточно сложно. Однако в большинстве бессвинцовых перовскитов задача облегчается за счет существования сильно выраженного анизотропного диффузного рассеяния, которое в кубической фазе представляет собой семейство из трех пересекающихся плоскостей, перпендикулярных главным кубическим осям (Рисунок 4).

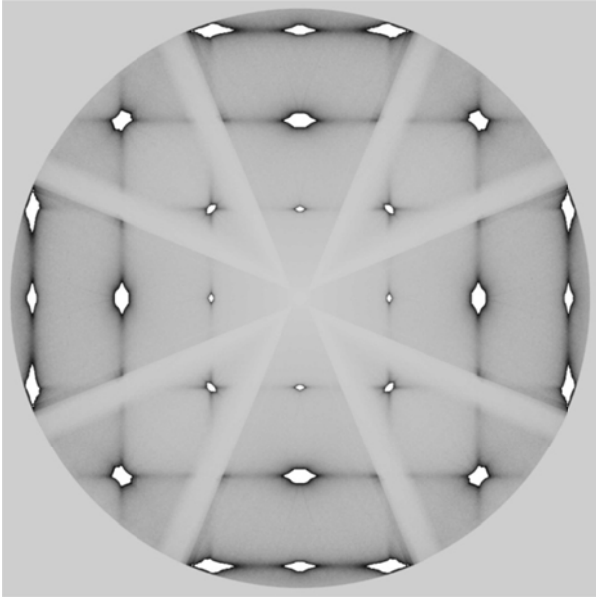


Рисунок 4 Сечение $(hk0)$ при $T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$ плоскости диффузного рассеяния в кубической фазе KNN полученные на инструменте BM01a при $\lambda= 0.73460\text{ \AA}$.

На микроскопическом уровне появление этих плоскостей в диффузном рассеянии в обратном пространстве может быть представлено в прямом пространстве как следствие существования одномерных объектов, цепочек атомов, движущихся относительно друг друга.

Особый интерес представляет анализ эволюции диффузного рассеяния при переходах из кубической в тетрагональную (К-Т) и затем из тетрагональной в орторомбическую (Т-О) фазы. При этих переходах возникает поляризация сначала вдоль одной из осей кубической фазы, которая становится осью Z – тетрагональной фазы, а затем вдоль оси типа (110) кубической фазы. В последнем случае, как уже отмечалось, возможны переходы либо по пути Т-О(I), когда компонента поляризации вдоль оси Z сохраняется или по пути Т-О(II), когда Z -компонента исчезает, и возникают компоненты по осям X и Y . При этом в обратном пространстве в кубической фазе наблюдаются три семейства плоскостей в диффузном рассеянии. В тетрагональной исчезают плоскости перпендикулярные полярной оси (оси Z). При этом наблюдаемая картина диффузного рассеяния позволяет однозначно определить полярную ось кристалла и выявить возможное наличие 90-градусных доменов (180-градусные домены, отличающиеся только знаком поляризации в экспериментах по рассеянию не различимы). При переходе в орторомбическую фазу исчезают две компоненты диффузного рассеяния, перпендикулярные осям с ненулевой поляризацией. При этом при переходе по пути Т-О(I) семейство плоскостей, исчезнувшее в тетрагональной фазе не восстанавливается. Таким образом, если в фазе Т отсутствовали плоскости Z , то в фазе О(I) погасают плоскости Z и X (или Z и Y). 90-градусные домены с ориентациями поляризации ZX , $Z-X$ в этом случае неразличимы, кроме того из этого следует, что 60- и 120-градусные домены отсутствуют (ZX ,

ZY). При переходе по пути T-O(I) исчезают X и Y плоскости и вновь появляется плоскость Z, исчезавшая в тетрагональной фазе. 90-градусные домены остаются неразличимыми, а 60- и 120-градусные в этой ситуации возникать не могут. В наших экспериментах на маленьких монокристаллах в тетрагональной фазе, как правило исчезало только одно семейство плоскостей, что позволяло сделать вывод о макроскопической одноосности кристалла (монокристалл или 180-градусные домены). В орторомбической фазе, наоборот, в большинстве случаев сохранялось только 1 семейство плоскостей, однако наблюдались ситуации, соответствующие как варианту пути T-O(I), так и пути T-O(II). Полученные данные исключают возможность существования 60- и 120-градусных доменов.

Таким образом, анализируя диффузное рассеяние в KNN можно сделать выводы, что исследование анизотропии этого рассеяния является мощным инструментом для прослеживания путей изменения вектора поляризации. Используемая нами модель позволяет адекватно описать форму диффузного рассеяния на основании данных о динамике решетки, полученных в независимых экспериментах. Впервые полученная нами информация о возможности реализации двух путей поворота поляризации вносит важный вклад в модели поведения кристаллов в области морфотропной фазовой границы. Факт отсутствия 60- и 120-градусных доменов может служить основой для понимания механизма формирования самополяризованных участков (малых кристаллов) KNN

В третьем разделе

Представлены результаты исследования KNN методами неупругого рассеяния рентгеновского излучения и неупругого рассеяния нейтронов. В результате проведения измерений удалось показать, что плоскости диффузного рассеяния в обратном пространстве на микроскопическом уровне имеют динамический характер, основной вклад в который вносят акустические колебания. Особый интерес представляет температурная эволюция диффузного рассеяния. С точки зрения динамики решетки исчезновение плоскостей диффузного рассеяния связано с существенными изменениями анизотропии в форме поверхностей акустических колебаний. Таким образом экспериментально наблюдаемая эволюция диффузного и неупругого рассеяния однозначно указывает на связь акустических и оптических фононов.

В четвертом разделе

представлена физическая модель описывающая вид дисперсионных кривых и характер диффузного рассеяния, основанная на учете всегда существующего при конечных волновых векторах билинейного взаимодействия между акустическими и оптическими колебаниями. Качественное понимание наблюдаемых эффектов основывается на рассмотрении динамики кристаллической решетки в перовскитоподобных кристаллах. Соответствующий подход был

предложен в книге Вакса и развит в работе Таганцева. В отличие от случая проведения расчетов с полной динамической матрицей, получаемой из матрицы силовых констант, в модели Вакса мы ограничиваемся анализом пяти мод нормальных колебаний. Этот набор включает в себя три акустических моды (две поперечных и одну продольную) и две поперечных оптических моды. Все выше лежащие колебания из рассмотрения исключаются. Часть решёточного гамильтониана может быть записана как:

$$H^5 = \frac{1}{2} \sum_q [\dot{u}_{-q} \dot{u}_q + u_{-q} \hat{A}(q) u_q + \dot{x}_{-q} \dot{x}_q + \lambda x_{-q} x_q + x_{-q} \hat{S}(q) x_q + 2u_{-q} \hat{V}(q) x_q]$$

$$\hat{A} = q^2 (A_l g^l + A_t g^t + A_a g^a), \hat{S} = q^2 (S_t g^t + S_a g^a), \hat{V} = q^2 (V_t V^t + V_a g^a)$$

где динамические переменные u описывают акустические колебания (как продольные, так и поперечные), а переменные x – оптические (только поперечные).

Следует особо отметить, что тензор A определяется из упругого тензора кристалла, который как правило известен из независимых экспериментов. Тензор S определяет дисперсию поперечной оптической ветви в отсутствии взаимодействия. Тензор S полностью определяется двумя независимыми компонентами: S_t изотропная компонента и S_a анизотропная компонента. Причем как показано в работе Вакса эти величины имеют близкие значения для аналогичных соединений, то есть для соединения KNN параметры S_a , S_t могут быть взяты из работ по исследованию динамики решетки КТаОЗ. Температурно-зависимая константа λ характеризует квадрат частоты мягкой моды и, наконец, тензор V – описывает взаимодействие акустической и оптической ветви, также как тензор S содержит всего две независимые компоненты. В качестве стартовых значений для V_t и V_a , нами брались ранее определенные значения для КТаОЗ. Параметризация проводилась в рамках описанной выше 5-модовой модели. Невозмущенные спектры рассчитывались на основе данных об упругих константах и оценке частоты мягкой моды в центре зоны Бриллюэна, взятой из результатов измерений ИК поглощения. В качестве модели для анизотропии мягкой моды брались данные для аналогичного соединения – танталата калия. При учете межмодовой связи картина резко меняется. Анизотропия ТО моды переносится на анизотропию ТА моды и становится резко выраженной. Более того на конечных волновых векторах частота ТА моды в «провале» определяется не столько параметрами мягкой моды, сколько анизотропией тензора V , связывающего акустические и оптические колебания. Изменения в дисперсионных поверхностях, хорошо видно при сравнении дисперсионных поверхностей рассчитанных без учета и при учете межмодовой связи [Рисунок 5]. Развита нами модель позволяет адекватно описать не только форму диффузного рассеяния, но и вид дисперсионных поверхностей на основе данных о динамике решетки, полученных в независимых экспериментах. Существенное преимущество использования данной модели связано с тем, что рассмотрение ограниченного

количества колебаний позволяет описать экспериментальные данные.

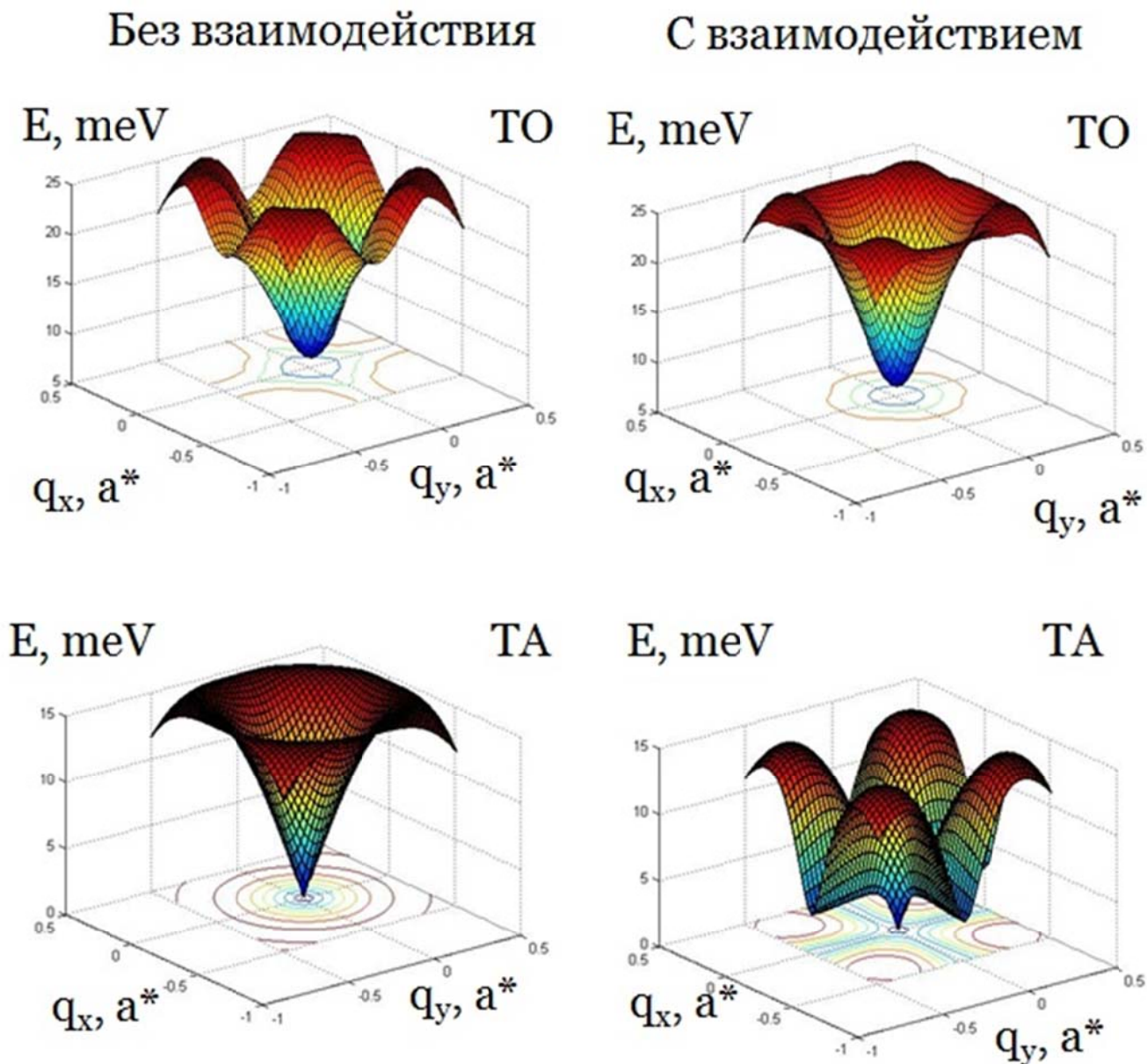


Рисунок 5. Модельный расчет дисперсионных поверхностей для невзаимодействующих акустических и оптических колебаний (левый нижний и верхний соответственно) и взаимодействующих акустических и оптических колебаний (правый нижний и верхний соответственно)

В результате диагонализации динамической матрицы определяемой из гамильтониана пятимодовой модели, были определены коэффициенты смешивания ТА и ТО мод. Следует отметить, что межмодовое взаимодействие не только модифицирует дисперсионные поверхности при конечных волновых векторах, но и существенно «перепутывает» вектора поляризации. Таким образом, в реальных нейтронных и синхротронных измерениях становится невозможным отдельно наблюдать акустические колебания и оптическую мягкую моду.

Обнаруженное в наших расчетах линейное межмодовое смешивание может также объяснить связь гигантской диэлектрической проницаемости в KLTN с формированием «упругого» стекла.

Основные результаты и выводы.

1. Проведено систематическое описание динамики решетки в KLTN, основанной на модели взаимодействующих акустической и оптической возбуждений кристаллической решетки в широком интервале температур и приведенных векторов. Показано, что в кристалле существует мягкий поперечный оптический фонon, сильно взаимодействующий с акустическим фононом кристаллической решетки, а температура, при которой квадрат частоты оптического фонана проходит через минимум, соответствует температуре, полученной из данных диэлектрической спектроскопии и нейтронной дифракции.
2. На основе исследования температурной эволюции сильно анизотропного диффузного рассеяния синхротронного излучения на образце KNN продемонстрировано, что в кубической фазе диффузное рассеяние представляет собой семейство из трех пересекающихся плоскостей, перпендикулярным главным кубическим осям. Установлено, что при переходе из кубической в тетрагональную и из тетрагональной в орторомбическую фазы исчезает по одной плоскости в диффузном рассеянии синхротронного излучения.
3. Показано, что изучение диффузного рассеяния рентгеновского излучения является мощным инструментом исследования в материалах со структурой перовскита, позволяющим однозначно проследить изменения направления поляризации образцов в ситуациях сильного взаимодействия и затухания колебаний кристаллической решетки. Проведен анализ совместности доменов тетрагональной и орторомбической фаз и показано, что оба обнаруженных изменения пути поворота поляризации в KNN являются равноправными.
4. На основе исследования динамики решетки в KNN в кубической, тетрагональной и орторомбической фазах установлена связь изменения анизотропии фонonных дисперсионных поверхностей с исчезновением в обратном пространстве диффузных плоскостей. Показано, что диффузное рассеяние синхротронного излучения имеет динамическую природу.

Основное содержание диссертационной работы изложено в работах [1-10]

1. Korablev-Dyson, M. Phase Transitions in the lead-free mixed perovskite piezoelectrics [Text] / Korablev-Dyson, M., Vakhrushev S., Chernyshov D. // Acta Cryst. -2010.- A66.- s214
2. Вахрушев, С.Б. Фазовые переходы в перовските $\text{Li}_{0,02}(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,98}\text{NbO}_3$ по данным порошковой дифракции синхротронного излучения [Текст]/Вахрушев С.Б., Чернышев Д.Ю., Босак А.А., Кораблев-Дайсон М.А.//Научно-технические ведомости СПбГПУ.- 2011.-№2.- с. 21-25
3. Кораблев-Дайсон, М.А. Бессвинцовые пьезоэлектрики [Текст]/ Кораблев-Дайсон М.А., Вахрушев С.Б. // Материалы всероссийской межвузовской научно-технической конференции студентов и аспирантов, 2008, Санкт-Петербург.- с. 83-84
4. Кораблев-Дайсон, М.А. Мягкая мода в дважды допированном виртуальном сегнетоэлектрике KTaO_3 [Текст]/Кораблев-Дайсон М.А., Вахрушев С.Б., Трепаков В., etc // XVIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков труды конференции.- 2008 г.- с. 176-177.
5. Кораблев-Дайсон, М.А. Исследование структуры и динамики решетки бессвинцовых экологически чистых материалов с гигантским диэлектрическим и пьезоэлектрическим откликами методами рассеяния нейтронного и синхротронного излучения [Текст]/Кораблев-Дайсон М.А., Вахрушев С.Б. //Тринадцатая Санкт-Петербургская Ассамблея молодых ученых и специалистов.- 2008.-с. 76
6. Кораблев-Дайсон, М.А. Структурная неустойчивость в смешанных бессвинцовых перовскитах с гигантским диэлектрическим и пьезо-откликом [Текст]/Кораблев-Дайсон М.А., Вахрушев С.Б., Иванов А., etc. // XX совещание по использованию рассеяния нейтронов в исследовании конденсированного состояния РНИКС.-2008.-с. 53
7. Кораблев-Дайсон, М.А. Исследование структуры и динамики решетки бессвинцового экологически чистого материала методами рассеяния нейтронов и синхротронного рассеяния[Текст]/Кораблев-Дайсон М.А., Бурковский Р.Г., Вахрушев С.Б.// Труды международного Политехнического симпозиума: Молодые ученые - промышленности Северо-Западного региона.- 2009.- с. 114-115.
8. Кораблев-Дайсон, М.А. Исследование динамики решетки тонких пленок сегнетоэлектриков релаксаров методами рассеяния синхротронного излучения [Текст]/ Бурковский Р.Г., Кораблев-Дайсон М.А., Вахрушев С.Б.// Труды международного Политехнического симпозиума: Молодые ученые - промышленности Северо-Западного региона.- 2009.- с. 81-82.
9. Кораблев-Дайсон, М.А. Исследование смешанных бессвинцовых перовскитов с гигантским диэлектрическим и пьезооткликом методами неупругого рассеяния

нейтронов [Текст]/Кораблев-Дайсон М.А., Вахрушев С.Б., Иванов А., etc. // Материалы всероссийского форума студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и инновации в технических университетах».- 2008 .- с. 109-110

10. Korablev-Dyson, M Soft mode in double doped potassium tantalite crystals [Text]/Korablev-Dyson M., Vakrushev S., Trepakov V., etc // 4th European Conference on Neutron Scattering proceedings.- 2007.- p. 31

-
1. Trepakov, V.A. Dipole ordering effects and reentrant dipolar glass state in $\text{KTaO}_3:\text{Li,Nb}$ / Trepakov V.A., Savinov M.E., Guilotto E. et al. // Phys. Rev. B.- 2001.- Vol 63.- p. 172203-1.
 2. Davis, M. Large and stable thickness coupling coefficients of [001]C-oriented KNbO_3 and Li-modified $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ single crystals [Текст] / M. Davis, N. Klein, D. Damjanovic, etc // APL.- 2007.- 90.- 62904.- p. 1-3
 3. Saito, Y. Lead-free Piezoceramics [Текст]/ Y. Saito, H. Takao, T. Tani, etc // Nature 2004.- 432.- p. 84-87
 4. Jaffe, B. Piezoelectric Ceramics [Текст]/ B. Jaffe, W. R. Cook, Jr., H. Jaffe// Academic Press.- 1971.- p. 317- 326.
 5. Berlincourt, D.A. Piezoelectric Properties of Polycrystalline Lead Titanate-Zirconate Compositions [Текст]/ D.A. Berlincourt, C. Smolik, H. Jaffe // Proceedings of the IRE.- 1960.- Vol 48.- p. 220-223
 6. Takenaka, T. Present status of non-lead-based piezoelectric ceramics [Текст]/ T. Takenaka, H. Nagata // Key Eng. Mater.- 1999.-157-158.- p. 57-64