

На правах рукописи

Подпись аспиранта

Петрухно Константин Алексеевич

ФИО аспиранта

**МОДЕЛЬНОЕ ОПИСАНИЕ КРИТИЧЕСКОЙ ДИНАМИКИ
АНТИСЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ И ИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ**

наименование темы научно-квалификационной работы (заглавными буквами)

03.06.01 Физика и астрономия

отрасль науки (шифр и наименование научной специальности)

03.06.01_04 Физическая электроника

наименование направленности (шифр и наименование направления)

Академическая степень

Исследователь. Преподаватель-исследователь

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

Научный руководитель: д. ф.-м. н., проф. Вахрушев Сергей Борисович
ученая степень, ученое звание, должность, ФИО полностью

Научный доклад выполнен на кафедре Высшей инженерно-физической школы Института электроники и телекоммуникаций федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

д. ф.-м. н., проф.
Вахрушев Сергей Борисович

Научный руководитель:

_____ *ученая степень, ученое звание, должность, ФИО полностью*

к.ф. –м.н. Зав. Отделом.
Зобкало Игорь Александрович

Рецензент:

_____ *ученая степень, ученое звание, должность, ФИО полностью*

С научным докладом можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» и на сайте Электронной библиотеки СПбПУ по адресу: <http://elib.spbstu.ru>.

Содержание

1	Общая характеристика работы	4
2	Объекты и методы исследования	8
3	Результаты	9
3.1	Экспериментальные Результаты	9
3.2	Наблюдаемость Кислородной Моды	11
3.3	Модель Взаимодействия Мод	12
3.4	Обработка данных	13
3.5	Обсуждение	14
4	Заключение	16

1 Общая характеристика работы

Актуальность

Одним из направлений научно-технического развития Российской Федерации является переход к новым материалам. В частности, в последние годы все больше внимание уделяется антисегнетоэлектрикам (АСЭ) и релаксорам (Р), допированным нормальными сегнетоэлектриками (СЭ).

Такие материалы, в которых реализуется АСЭ, СЭ, Р и переходные состояния и формируются нанонеоднородные структуры, которые, как предполагают, обуславливают их сильный отклик на внешние воздействия служат ярким примером того, что материал может быть еще и устройством, функциями которого можно управлять, управляя отклонениями от средней структуры на различных пространственных и временных масштабах. Эти свойства могут быть использованы для практического применения таких материалов в устройствах неразрушающего ультразвукового контроля, системах хранения энергии, для создания энергонезависимой памяти и устройств основанных на электрокалорическом эффекте [1–4]. Наиболее изучаемыми АСЭ-материалами, на данный момент, вероятно, являются цирконат свинца PbZrO_3 и твердые растворы на его основе $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZO) с $x \leq 0.06$ и изоморфные им соединения, например, PbHfO_3 . Эти соединения имеют структуру кубического перовскита в параэлектрической (ПЭ) фазе и в большинстве из них фазовый переход в АСЭ-фазу происходит через промежуточную сегнетоэлектрическую СЭ-фазу [5, 6]. В монокристаллах чистого PZO СЭ-фаза существует в очень узком температурном интервале [7, 8], в то время как в керамиках цирконата-титаната свинца промежуточная СЭ-фаза наблюдается в довольно широком температурном диапазоне [9–12]. Структуру АСЭ фазы можно считать хорошо изученной, в то же время вопрос о структуре промежуточной СЭ фазы остается открытым, несмотря на большое количество работ на эту тему (см. [13] и ссылки там). Анализ структуры фазы промежуточной СЭ фазы осложняется сосуществованием параметров порядка. Если предположить, что

переход от ПЭ к СЭ фазе является собственным сегнетоэлектрическим, то первичным параметром порядка будет являться поляризация. Однако было показано, что для СЭ фазы характерно возникновение сверхструктурных рефлексов в точке М зоны Бриллюэна (ЗБ) $(h + \frac{1}{2} k + \frac{1}{2} l)$, с сопровождающими их дополнительными сателлитными рефлексами [14–16]. Возникающая М-сверхструктура не может быть соотнесена с антиферродисторсионным (АФД) параметром порядка (ПП), связанным с параллельными вращениями кислородных октаэдров в соседних плоскостях, поскольку для такого ПП отсутствует закон погасания $h=k$ [17]. Более того, как показано в работе [15], возникающий сложный набор сателлитных отражений не укладывается в картину антифазных доменов, предложенную в [16, 18], и скорее всего эти сателлиты следует отнести к «истинной» несоизмеримой фазе. Для получения ответов о формировании структуры СЭ фазы, следует проследить поведение соответствующей критической динамики. Динамика решетки антисегнетоэлектриков и сегнетоэлектриков группы PZO изучалась как экспериментально [1, 11, 19–25], так и теоретически [26–30]. В дополнение к прямым измерениям фононных спектров с помощью оптической спектроскопии и неупругого рассеяния рентгеновских лучей (IXS) проводились дополнительные исследования диффузного рассеяния (ДР) [15, 31–34]. Основное внимание было уделено динамическому происхождению фазы АФЭ и деталям фононной дисперсии в окрестности Σ -точки ($q = (\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)$) и R-точки ($q = (\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$). Фононной динамике в М-точке уделялось меньше внимания и она остаётся менее понятной. В работе [20] приводятся результаты неупругого рентгеноструктурного исследования морфотропного PZT. Было обнаружено температурно зависимое неупругое рассеяние при переданном импульсе $Q = 2.5 \ 0.5 \ 0$), которое было приписано мягкой моде M_5' (здесь и далее для симметрии мод используются обозначения из [35]). Однако кислородная M_3 мода не была включена в рассмотрение. В работе [31] приводятся результаты исследования диффузного рентгеновского излучения чистого PZO при 500 К. Сильно асимметричное распределение интенсивности ДР вблизи переданных импульсов $\vec{Q} = (h + \frac{1}{2} k + \frac{1}{2} l)$ наблюдалось при $h \neq k$ с хорошо различимым максимумом с одной стороны точки М и с минимумом с другой

стороны. При $h \neq k$ наблюдались четкие минимумы интенсивности ДС. Аналогичные результаты были получены также и для ЦТС с 0,7% Ti (ЦТС0,7) [33]. Был сделан вывод, о том что наблюдаемые особенности рассеяния связаны со взаимодействием между модами, связанными со свинцом, и модами поворота кислородных октаэдров. В более позднем эксперименте по рассеянию нейтронов [32] не сообщалось об асимметрии в распределении интенсивности рассеяния. Температурная эволюция интенсивности рентгеновского ДР в кубической фазе PZT0.7 была прослежена Андрониковой и др. в работе [15]. Было обнаружено, что пик вблизи М-точки быстро растет по мере приближения к переходу в СЭ-фазу. Прямые измерения IXS продемонстрировали динамическую природу наблюдаемой особенности ДР. В статье [36] обсуждалась возможная связь мод M_3 и $M_{5'}$ и был сделан вывод о малой вероятности одновременной конденсации обоих типов М-подобных мод M_3 и $M_{5'}$ в сегнетоэлектрической фазе.

Для ответа на вопрос природе формируемой в твердых растворах PZT несоответствующей фазы и расхождения данных критического рассеяния в парафазе и возникающей сверхструктуре в СЭ фазе и возможном межмодовом взаимодействии в окрестности М-точки необходимо детальное исследование фононных спектров в таких твердых растворах. Ввиду малости кристаллов единственным применимым методом оказывается неупругое рассеяние рентгеновского (синхротронного) излучения.

Цель работы

Целью настоящей работы было выявление динамической природы возникновения наномасштабной модуляции в промежуточной СЭ фазе и разрешение существующих противоречий между данными критического диффузного и Брэгговской дифракции в СЭ фазе.

Задачи

Для выполнения целей работы необходимо было решить следующие задачи:

- Выявить динамическую природу наблюдаемого критического рассеяния, путем анализа спектров неупругого рассеяния в окрестности М-точек ЗБ
- Выявить релевантную мягкую моду
- Построить модель, обеспечивающую количественное описание фононных спектров
- Выявить причину различий результатов исследования диффузного рассеяния нейтронов и СИ

Научная новизна

- Впервые однозначно выявлено существование мягкой антиферродисторсионной моды в М-точке в PZT2.4
- Построена количественная модель взаимодействия AFD и TA мод
- Впервые продемонстрировано что в окрестности М-точки неизбежно возникает межмодовое взаимодействие приводящее к антикроссингу и возможному возникновению минимума в стороне от М-точки, который может рассматриваться как физическая основа возникновения модуляции структуры в окрестности М-точки
- Впервые показано что такое межмодовое взаимодействие в соединениях с тяжёлыми катионами эффективно наблюдается в экспериментах по рассеянию синхротронного излучения и резко ослабляется в случае рассеяния нейтронов

Научная и практическая значимость работы

Полученные результаты касающиеся неизбежности взаимодействия АФД и ТА мод в окрестности М-точки ЗБ являются общими для всех перовскитов с мягкой АФД M_3 модой. Проведенный анализ наблюдаемости кислородных мод в перовскитах позволяет сделать однозначный вывод об применимости метода IXS для

изучения таких мод. Проведенный сравнительный анализ диффузного рассеяния нейтронов и СИ демонстрирует, что межмодовое взаимодействие может давать лишь очень слабый вклад в картину рассеяния нейтронов. Полученные результаты важны для всех научных коллективов, занимающихся исследованием перовскитоподобных кристаллов (сегнетоэлектриков, пьезоэлектриков, высокотемпературных сверхпроводников...).

2 Объекты и методы исследования

Монокристаллы $\text{PbZr}_{0.976}\text{Ti}_{0.024}\text{O}_3$ (PZT2.4) были выращены в Южном федеральном университете [37] из раствора PZT в расплаве $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$. Для изготовления образцов использовался платиновый тигель объемом см^3 , основание которого разогревалось до температуры около 1250 К. Градиент температуры по высоте тигля составлял около при этом составлял 10–20 К/см. Окончательный этап кристаллизации происходил спустя 75–100 часов. После кристаллизации монокристаллы отмывали от охлажденного расплава с помощью разбавленной уксусной кислоты. Затем с использованием алмазной пилы вырезались стержнеобразные образцы размером около $50*50*300 \text{ мкм}^3$, которые впоследствии планировались алмазной пастой и травились в соляной кислоте для удаления поврежденного поверхностного слоя. Согласно фазовой диаграмме PZT2.4 претерпевает фазовый переход из ПЭ-фазы в СЭ-фазу при температуре около 500 К и при дальнейшем охлаждении в АФЭ фазу при температуре около 423 К. Температуры перехода проверялись на образцах выбранных из той же партии путём прослеживания температурной эволюции интенсивности сверхструктурных пиков.

Измерения неупругого рассеяния рентгеновских лучей проводились на спектрометре ID28 в ESRF. Образец вертикально закреплялся на держателе с помощью цементного клея вдоль оси $[001]$ для обеспечения того чтобы все измерения проводились в плоскости $(hk0)$. Высокое качество изготовленного образца подтверждалось отсутствием вклада квазиупругого компонента в картину рассеяния. При проведении эксперимента использовался монохроматор $\text{Si}(11\ 11\ 11)$ с энерги-

ческим разрешением 1,5 мэВ на полувысоте. Температура же контролировалась специальным термовентильатором с точностью порядка $\pm 0,5$ К.

3 Результаты

3.1 Экспериментальные Результаты

Большинство измерений было выполнено в окрестности асимметричной точки $Q_{M1} = (3.5 \ 0.5 \ 0)$. Были получены данные в точках $(3.5+q \ 0.5-q \ 0)$ для q из набора $[-0.15, -0.1, -0.05, 0, 0.05, 0.1, 0.15]$ для 5 температур $T = 700, 650, 625, 575$ и 525 К. Дополнительно было выполнено сканирование в симметричной точке $Q_{M2} = (2.5 \ 2.5 \ 0)$ при тех же температурах для получение информации о виде сканов для случая когда M_3 мода не наблюдается. При приближении к температуре

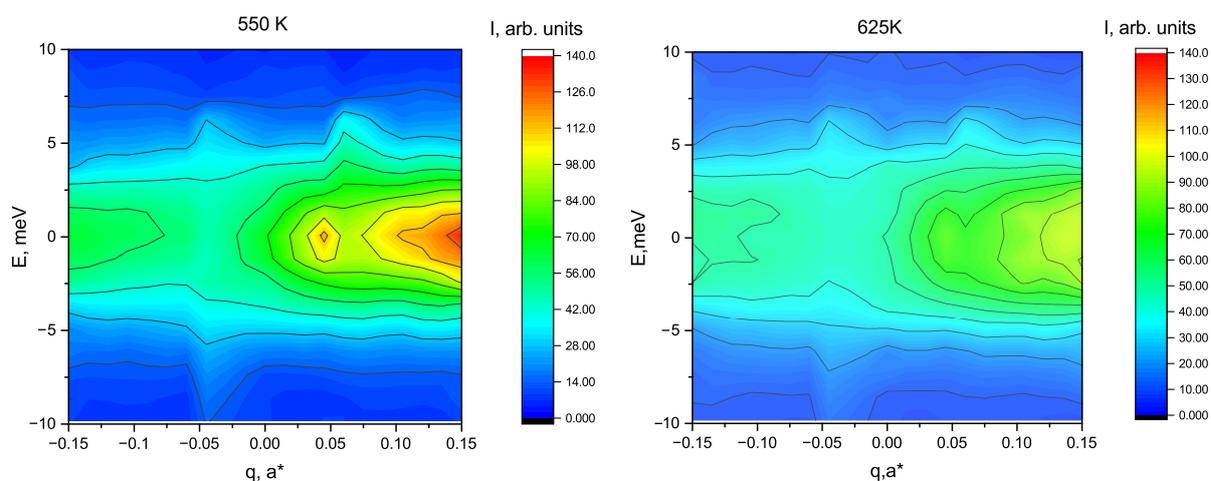


Рис. 1: Двумерные графики неупругих рентгеновских спектров при 625 К и 550 К. q – отклонение от М-точки, E – переданная энергии в мэВ.

перехода наблюдается сильное увеличение интенсивности неупругого рассеяния в стороне от М-точки. Важно отметить что картина неупругого рассеяния существенно отличается при положительных и отрицательных значениях q . Как видно из рис. 1 Распределение интенсивности IXS вокруг Q_{M2} явно симметрично и никаких особенностей в стороне М-точки нет. Представленные данные позволяют связать асимметрию диффузного рассеяния о которой сообщалось в [15, 31] с динамическими эффектами, а различие результатов вблизи Q_{M1} и Q_{M2} указывает на

важность вклада M_3 моды. Для всего набора данных был проведен анализ картины неупругого по обе стороны от M -точки. На рисунке 2 показан набор сканов для температуры 550 К при которой различия для $+q$ и $-q$ проявляются наиболее сильно.

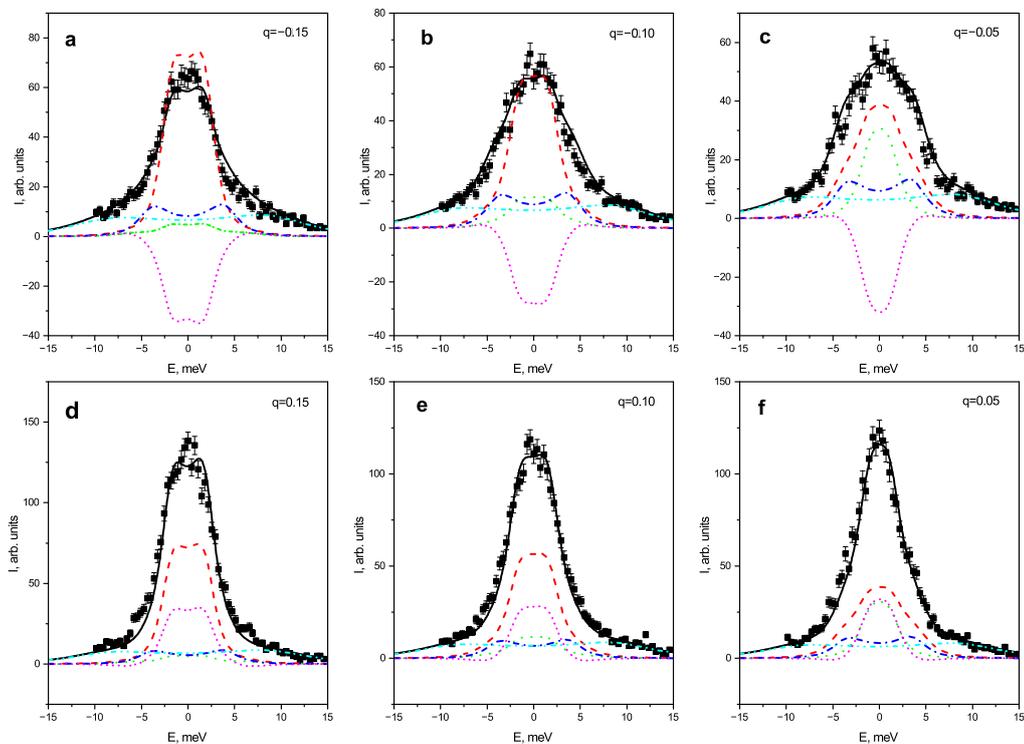


Рис. 2: Неупругие спектры PZT2.4 по обе стороны от M -точки при 550 К. (a–c) соответствуют отрицательным значениям q -0.15 (a), -0.10 (b) и -0.05 (c), а (d–f) положительным значениям q 0.15 (d), 0.10 (e) и 0.05 (f). Экспериментальные данные представлены набором квадратных точек с планками погрешности, результат конечной подгонки показан сплошными линиями, штриховая и штрихпунктирная демонстрируют вклады невозмущенных TA и LA мод, редко пунктирная линия изображает АФД-моду, штрихпунктирная пунктирная линия используется для высокоэнергетичной кислородной моды, пунктирная линия показывает вклад взаимодействия мод.

Из рис. 2 хорошо видно, что как интенсивность, так и форма спектров различны по разные стороны от M -точки. Очевидно, что частоты всех фононов одинаковы для положительного и отрицательного q , и единственной возможной причиной асимметрии спектров является различие неупругих структурных факторов, определяемых приведённым далее уравнением 2. Для объяснения наблюдаемо-

го эффекта была разработана модель, основанная на взаимодействии поперечной акустической моды и моды связанной с поворотом кислородных октаэдров.

3.2 Наблюдаемость Кислородной Моды

Для случая Брэгговского рассеяния справедливо то что вклад входящих в состав элементов, в первом приближении оказывается пропорционален их атомному номеру Z . В случае же неупругого рассеяния зависимость от Z сохраняется, однако добавляется вклад от амплитуды атомных смещений. Таким образом для однофононного неупругого рассеяния функция рассеяния может быть представлена в виде:

$$S_j(\vec{Q}, \omega) = [F_j(\vec{Q}, \vec{q})]^2 G_j(\omega, \omega_j(\vec{q}, T)) \quad (1)$$

Здесь j — номер фононной моды, \vec{Q} — переданный волновой вектор, \vec{q} — приведенный волновой вектор, T — температура, ω - переданная энергия, $\omega_j(\vec{q})$ - частота фонона с волновым вектором \vec{q} , принадлежащего моде j , а F_j :

$$F_j(\vec{Q}) = \sum_l \frac{f_l(Q)}{\sqrt{M_l}} (\vec{Q} \vec{e}_l^j(\vec{q})) \exp(i\vec{Q} \vec{r}_l) \quad (2)$$

- неупругий структурный фактор. l - нумерует атомы элементарной ячейки, e - собственный вектор смещения, r - положение атома в элементарной ячейке, f_l - атомный фактор рассеяния, а M_l - масса атома l .

Можно ввести эффективную амплитуду рассеяния $b_l = f_l/\sqrt{M_l}$, тогда для случая кислорода и свинца получим: $\frac{b_O^2}{b_{Pb}^2} \approx 0.11$. Динамический отклик в высокотемпературном приближении вполне возможно оценить как квадрат частоты фонона $G_j(\omega, \omega_j(\vec{q}, T)) \propto 1/\omega_j^2$. Таким образом полагая что частота мягкой моды может оказываться ниже поперечной акустической можно говорить о том что вклад мягкой АФД-моды может быть равным вкладу ТА моды, или даже превалировать.

3.3 Модель Взаимодействия Мод

Согласно работе [25] низкочастотная часть неупругих спектров в точке состоит из двух дважды вырожденных $M_{5'}$ мод: акустической $M_{5'}^A$ и оптической $M_{5'}^O$ и одной невырожденной M_3 кислородной моды (здесь и далее используются обозначения из [35]). Ровно в M -точке M_3 и $M_{5'}^A$ хоть и могут оказаться близкими по частоте, однако не смогут взаимодействовать из-за различных симметрий. Однако в стороне от M -точки по σ линии $M_{5'}^A$ разделится на продольную $\sigma 1$ и поперечную $\sigma 3$ моды а M_3 фононы приобретают $\sigma 3$ симметрию, что разрешает взаимодействие. По мере приближения к температуре фазового преход частота M_3 моды уменьшается и становится ниже частоты $M_{5'}^A$ моды, что неизбежно должно вести к пересечению в стороне от M -точки, а поскольку моды с одинаковой симметрией не могут иметь одинаковую частоту должен возникнуть антикроссинг. Для описания неупругого рассеяния на взаимодействующих модах был использован стандартный формализм из [38]. Таким образом рассеяние может быть описано как:

$$I_{CM} = Sn(\omega) \sum_{i,j=1,2} F_i^*(\vec{Q}) G_{ij} F_j(\vec{Q}) \quad (3)$$

Где S — некоторый шкальный множитель, $n(\omega)$ —Бозе фактор, индексы i и j соответствуют ТА ($i, j = 1$) или кислородным ($i, j = 2$) модам, F_i —неупругий структурный фактор соответствующей моды, а динамическая восприимчивость:

$$G_{ij}^{-1} = \begin{pmatrix} \omega_1^2 - \omega^2 + i\Gamma_1\omega & \Delta_{12} + i\Gamma_{12}\omega \\ \Delta_{12} + i\Gamma_{12}\omega & \omega_2^2 - \omega^2 + i\Gamma_2\omega \end{pmatrix} \quad (4)$$

Здесь ω_i и Γ_i частоты и константы затухания для неперенормированных мод а Δ_{12} , $i\Gamma_{12}$ вещественная и мнинмая части комплексной константы затухания. На данном этапе можно отметить что модель оказывается переопределенной как ранее отмечалось в [38, 39]. Обычно для преодаления этой проблемы взаимодействие предлагалось рассматривалось либо при ($\Gamma_{12} = 0$), либо при ($\Delta_{12} = 0$).

Другой способ разрешить проблему переопределенности это представить F_i и F_j , в виде:

$$F_i(\vec{Q}) = \sum_l \frac{f_l(Q)}{\sqrt{M_l}} (\vec{Q} \vec{e}_l^j(\vec{q})) \exp(i\vec{Q} \vec{r}_l) \quad (5)$$

Здесь $f_l(Q)$ - атомный структурный фактор иона l , а M_l - масса этого иона, $\vec{e}_l^j(\vec{q})$ - соответствующий иону l компонент собственного вектора моды j при приведённом волновом векторе \vec{q} , \vec{r}_l - позиция иона l в ячейке решётки. Суммирование ведётся по всем смещениям ионов в моде i . Полагая что в акустические ТА и LA моды дают вклады только смещений свинца, собственные вектора для них можно записать как: $(\vec{e}_{Pb})^{TA} = (\frac{1}{\sqrt{2}} - \frac{1}{\sqrt{2}} 0)$ and $(\vec{e}_{Pb})^{LA} = (\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} 0)$. Также было сделано допущение о том что Σ_3 в которую перетекает M_3 полностью определяется смещениями кислорода. Собственные вектора для кислорода могут быть записаны для O_1 в $r_{O1} = (\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$ как $\vec{e}_{O1} = (100)e^{i\phi}$ и для O_2 в $r_{O2} = (0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ как $\vec{e}_{O2} = (0 - 10)e^{i\phi}$. Фазовый множитель ϕ возникает из-за того что при отходе от М-точки становятся комплексными. Собственные вектора q связаны соотношением $\vec{e}^*(\vec{q}) = \vec{e}(-\vec{q})$ [40].

3.4 Обработка данных

Экспериментальные спектры были аппроксимированы выражением сходным с (3) $i, j = 1, \dots, 4$. Которые как обсуждалось ранее соответствовали 4 модам:

1. ТА моде с собственным вектором $(\vec{e}_{Pb})^{TA}$
2. "Кислородной" АФД моде с собственными векторами \vec{e}_{O1} и \vec{e}_{O2}
3. LA моде с собственным вектором $(\vec{e}_{Pb})^{LA}$
4. Оптической моде с неизвестным собственным вектором

Обобщённая восприимчивость вычислялась как и в (4). Взаимодействие закладывалось только для 1 и 2 мод:

$$G_{ij}^{-1} = \begin{pmatrix} \omega_1^2 - \omega^2 + i\Gamma_1\omega & \Delta_{12} + i\Gamma_{12}\omega & 0 & 0 \\ \Delta_{12} + i\Gamma_{12}\omega & \omega_2^2 - \omega^2 + i\Gamma_2\omega & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \omega_3^2 - \omega^2 + i\Gamma_3\omega & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \omega_4^2 - \omega^2 + i\Gamma_4\omega \end{pmatrix} \quad (6)$$

Для 1, 2 and 3 неупругие структурные факторы вычислялись согласно (5), для 4 F_4 вводился как независимый параметр. Спектры для всех температур и q-векторов (5 температур по 7 приведенных волновых векторов) подгонялись одновременно. Дисперсия "кислородной моды" была описана простым скейлинговым соотношением:

$$\omega_2^2(q) = \omega_2^2(0) + Dq^2 = \omega_2^2(0)\left(1 + \frac{D}{\omega_2^2(0)}\right) = \omega_2^2(0)(1 + r_c^2 q^2) \quad (7)$$

Здесь единственным температурно-зависимым параметром является частота M_3 в М-точке $\omega_2(0)$. Она была взята из работы [25], где она была определена из анализа данным непосредственно в М-точке. D температурно-независимый коэффициент а r_c корреляционная длина "кислородной" моды. Большинство параметров подгонки были рассмотрены как температурно-независимые. Рассмотрены как температурно-зависимыми были (1)- шкальный множитель S , действительная и мнимая части константы взаимодействия Δ_{12} и Γ_{12} . Для осуществления подгонки использовался реализованный на языке Python программный интерфейс iminuit [41] позволяющий реализовать метод переменной метрики [42].

3.5 Обсуждение

Предложенная модель хорошо описывает наблюдаемые IXS спектры. Различие в форме спектров по обе стороны от М-точки могут быть полностью определены интерференционным членом $F_1^* ImG_{12}^{-1} F_2 + F_1 ImG_{21}^{-1} F_2^*$, что соотносится

с высказанным в работе [43] предположением о динамической природе асимметрии рассеяния в PZO и PZT с высоким содержанием циркония. Наиболее важным следствием межмодового взаимодействия является перенормировка частот взаимодействующих мод, наглядно показанная на Рис. 3

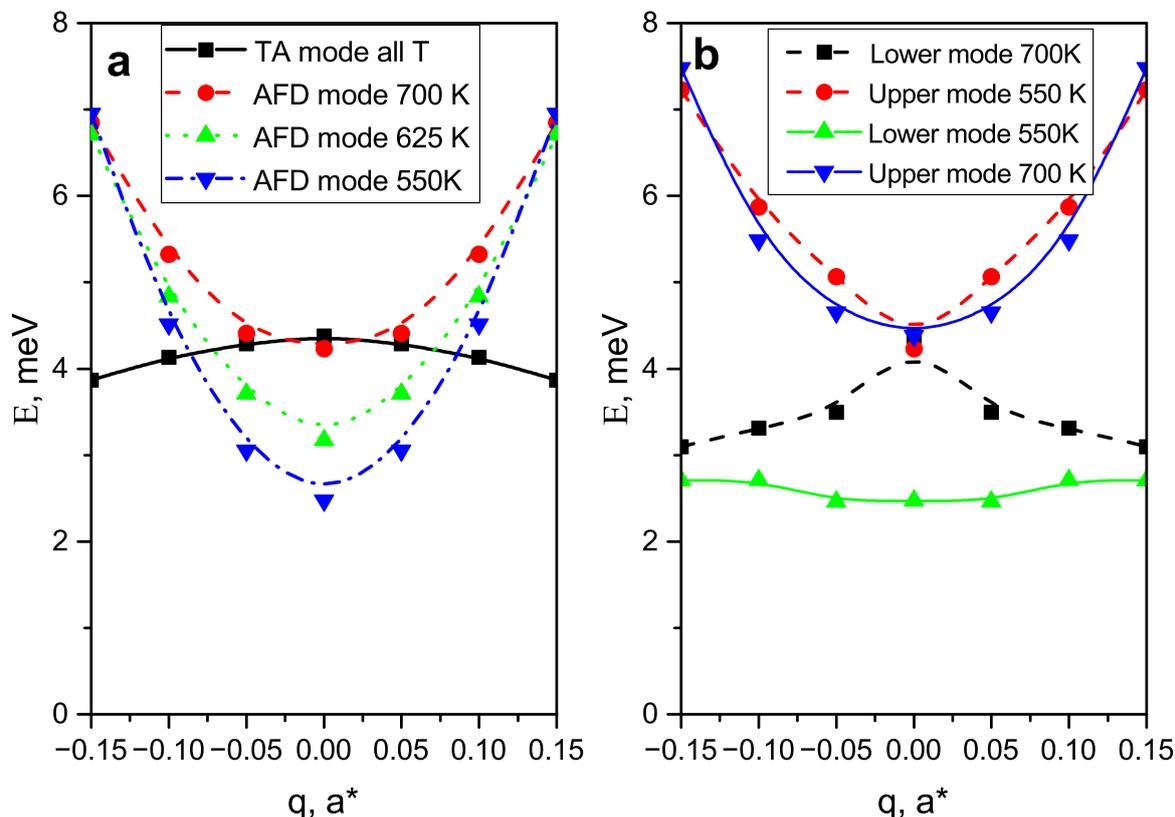


Рис. 3: (а)—Дисперсионные кривые невзаимодействующих ТА и АФД мод. Квадратами и сплошной линией показана температурно-независимая ТА мода; кругами и штриховой линией—АФД мода при 700 К, треугольниками смотрящими вверх и пунктирной линией—АФД мода при 625 К; треугольниками смотрящими вниз и штрих-пунктирной линией—АФД мода при 550 К. (б)—дисперсия перенормированных мод, обозначения такие же как для (а).

Из Рис. 3(а) видно что при температурах ниже 700 К дисперсионные кривые пересекаются, а поскольку ТА и АФД моды имеют одинаковую Σ_3 симметрию, они не могут иметь одинаковую частоту при одном волновом векторе и межмодовое взаимодействие перенормирует их частоты. Перенормированные частоты могут быть вычислены как собственные числа действительной части матрицы (4) [38]. Они представлены на 3(б). На графике видно, что довольно далеко от температуры перехода возникла достаточно плоская мода. Существование тако-

го плоского участка на дисперсионной кривой обычно рассматривается как свидетельство наличия решеточной неустойчивости, приводящей к возникновению несоизмерной фазы.

4 Заключение

Впервые в PZT с малым содержанием титана четко выявлена мягкая антиферродисторсионная кислородная мода и показано что ее критическая температура близка к сегнетоэлектрической критической температуре. Показано, что при понижении частоты мягкой АФД моды с неизбежностью возникает её взаимодействие с ТА колебаниями. Разработан модельный подход для одновременного описания спектров IXS во многих точках обратного пространства и для многих температур. Проанализирована картина рассеяния на системе связанных мод и обнаружен антикроссинг АФД и ТА мод, ранее в этих соединениях не наблюдавшийся. Показано, что в области малых отклонений от М-точки возникает плоский участок «смешанной» моды, что может быть причиной собственного несоизмерного перехода. Выявлена высокая эффективность метода IXS для изучения межмодового взаимодействия.

Список литературы

- [1] A. K. Tagantsev, K. Vaideeswaran, S. B. Vakhrushev, A. V. Filimonov, R. G. Burkovsky, A. Shaganov, D. Andronikova, A. I. Rudskoy, A. Q. R. Baron, H. Uchiyama, D. Chernyshov, A. Bosak, Z. Ujma, K. Roleder, A. Majchrowski, J. H. Ko, and N. Setter, “The origin of antiferroelectricity in PbZrO₃,” *Nat. Commun.*, vol. 4, JUL 2013.
- [2] K. M. Rabe, *Antiferroelectricity in Oxides: A Reexamination*, p. 221–244. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Jul 2013.
- [3] X. Hao, “A review on the dielectric materials for high energy-storage application,” *Journal of Advanced Dielectrics*, vol. 03, no. 01, p. 1330001, 2013.
- [4] X. Wei, A. Tagantsev, A. Kvasov, K. Roleder, C.-L. Jia, and N. Setter, “Ferroelectric translational antiphase boundaries in nonpolar materials,” *Nature communications*, vol. 5, p. 3031, 01 2014.
- [5] Z. Ujma and J. Hańderek, “Phase transitions and spontaneous polarization in pbzro₃,” *physica status solidi (a)*, vol. 28, no. 2, pp. 489–496, 1975.
- [6] R. W. Whatmore and A. M. Glazer, “Structural phase transitions in lead zirconate,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 12, pp. 1505–1519, apr 1979.
- [7] K. Roleder and J. Dee, “The defect-induced ferroelectric phase in thin PbZrO₃/subsingle crystals,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 1, pp. 1503–1510, feb 1989.
- [8] J.-H. Ko, M. Górný, A. Majchrowski, K. Roleder, and A. Bussmann-Holder, “Mode softening, precursor phenomena, and intermediate phases in pbzro₃,” *Phys. Rev. B*, vol. 87, no. 18, 2013.
- [9] R. Faye, H. Liu, J. M. Kiat, B. Dkhil, and P. E. Janolin, “Non-ergodicity and polar features of the transitional phase in lead zirconate,” *Appl Phys. Lett.*, vol. 105, no. 16, 2014.

- [10] K. Roleder, I. Jankowska-Sumara, G. E. Kugel, M. Maglione, M. D. Fontana, and J. Dec, “Antiferroelectric and ferroelectric phase transitions of the displacive and order-disorder type in PbZrO_3 and $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ single crystals,” *Phase Transit.*, vol. 71, no. 4, pp. 287–306, 2006.
- [11] R. G. Burkovsky, I. Bronwald, D. Andronikova, B. Wehinger, M. Krisch, J. Jacobs, D. Gambetti, K. Roleder, A. Majchrowski, A. V. Filimonov, A. I. Rudskoy, S. B. Vakhrushev, and A. K. Tagantsev, “Critical scattering and incommensurate phase transition in antiferroelectric PbZrO_3 under pressure,” *Sci. Rep.-UK*, vol. 7, JAN 30 2017.
- [12] A. Bosak, V. Svitlyk, A. Arakcheeva, R. Burkovsky, V. Diadkin, K. Roleder, and D. Chernyshov, “Incommensurate crystal structure of PbHfO_3 ,” *Acta Crystallogr. B*, vol. 76, no. Pt 1, pp. 7–12, 2020.
- [13] Z. An, H. Yokota, N. Zhang, M. Paściak, J. Fábry, M. Kopecký, J. Kub, G. Zhang, A. M. Glazer, T. R. Welberry, W. Ren, and Z.-G. Ye, “Multiple structural components and their competition in the intermediate state of antiferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$,” *Phys. Rev. B*, vol. 103, no. 5, p. 054113, 2021.
- [14] D. Viehland, J.-F. Li, X. Dai, and Z. Xu, “Structural and property studies of high Zr-content lead zirconate titanate,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 57, no. 10, pp. 1545–1554, 1996.
- [15] D. A. Andronikova, I. A. Bronwald, N. G. Leontyev, I. N. Leontyev, D. Y. Chernyshov, A. V. Filimonov, and S. B. Vakhrushev, “Structural peculiarities of the intermediate phase in Zr-rich lead zirconate titanate,” *Phys. Solid State*, vol. 61, no. 10, pp. 1772–1778, 2019.
- [16] S. Watanabe and Y. Koyama, “Features of the incommensurate phase in $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$,” *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 13, p. 134102, 2002.
- [17] A. M. Glazer, “The classification of tilted octahedra in perovskites,” *Acta Cryst. B*, vol. 28, p. 3384–3392, Nov 1972.

- [18] J. Ricote, D. L. Corker, R. W. Whatmore, S. A. Impey, A. M. Glazer, J. Dec, and K. Roleder, “A tem and neutron diffraction study of the local structure in the rhombohedral phase of lead zirconate titanate,” *J. Phys.-Condens. Mat.*, vol. 10, no. 8, pp. 1767–1786, 1998.
- [19] T. Ostapchuk, J. Petzelt, V. Zelezny, S. Kamba, V. Bovtun, V. Porokhonsky, A. Pashkin, P. Kuzel, M. Glinchuk, and I. Bykov, “Polar phonons and central mode in antiferroelectric pbzro3 ceramics,” *J.Phys. Condens. Mat.*, vol. 13, no. 11, p. 2677–2689, 2001.
- [20] J. Hlinka, P. Ondrejovic, M. Kempa, E. Borissenko, M. Krisch, X. Long, and Z. G. Ye, “Soft antiferroelectric fluctuations in morphotropic PbZr_{1-x}Ti_xO₃ single crystals as evidenced by inelastic x-ray scattering,” *Phys. Rev. B*, vol. 83, APR 28 2011.
- [21] E. Buixaderas, T. Ostapchuk, J. Kroupa, M. Savinov, I. Gregora, and J. Hlinka, “Catching the intermediate phase in PZT 99/1 single crystals,” *Phase Transit.*, vol. 87, pp. 1105–1113, NOV 2 2014. 21st Czech-Polish Seminar on Structural and Ferroelectric Phase Transitions, Sezimovo Usti, CZECH REPUBLIC, MAY 19-23, 2013.
- [22] R. G. Burkovsky, A. K. Tagantsev, K. Vaideeswaran, N. Setter, S. B. Vakhrushev, A. V. Filimonov, A. Shaganov, D. Andronikova, A. I. Rudskoy, A. Q. R. Baron, H. Uchiyama, D. Chernyshov, Z. Ujma, K. Roleder, A. Majchrowski, and J.-H. Ko, “Lattice dynamics and antiferroelectricity in PbZrO₃ tested by x-ray and Brillouin light scattering,” *Phys. Rev. B*, vol. 90, OCT 8 2014.
- [23] R. G. Burkovsky, D. Andronikova, Y. Bronwald, M. Krisch, K. Roleder, A. Majchrowski, A. V. Filimonov, A. I. Rudskoy, and S. B. Vakhrushev, “Lattice dynamics in the paraelectric phase of PbHfO₃ studied by inelastic x-ray scattering,” *J. Phys.-Condens. Mat.*, vol. 27, AUG 26 2015.

- [24] R. G. Burkovsky, I. Bronwald, D. Andronikova, G. Lityagin, J. Piecha, S.-M. Souliou, A. Majchrowski, A. Filimonov, A. Rudskoy, K. Roleder, A. Bosak, and A. Tagantsev, “Triggered incommensurate transition in pbhfo₃,” *Phys. Rev. B*, vol. 100, no. 1, p. 014107, 2019.
- [25] S. Vakhrushev, D. Andronikova, I. Bronwald, E. Y. Koroleva, D. Chernyshov, A. Filimonov, S. Udovenko, A. Rudskoy, D. Ishikawa, A. Baron, *et al.*, “Electric field control of antiferroelectric domain pattern,” *Phys. Rev. B*, vol. 103, no. 21, p. 214108, 2021.
- [26] P. Ghosez, E. Cockayne, U. Waghmare, and K. Rabe, “Lattice dynamics of batio₃, pbtio₃, and pbzro₃: A comparative first-principles study,” *Phys. Rev. B*, vol. 60, no. 2, p. 836, 1999.
- [27] B. K. Mani, S. Lisenkov, and I. Ponomareva, “Finite-temperature properties of antiferroelectric PbZrO₃ from atomistic simulations,” *Phys. Rev. B*, vol. 91, APR 27 2015.
- [28] K. Patel, S. Prosandeev, and L. Bellaiche, “Dynamics of antipolar distortions,” *NPJ Comp. Mat.*, vol. 3, AUG 21 2017.
- [29] Z. G. Fthenakis and I. Ponomareva, “Dynamics of antiferroelectric phase transition in PbZrO₃,” *Phys. Rev. B*, vol. 96, NOV 27 2017.
- [30] B. Xu, O. Heilman, and L. Bellaiche, “Order-disorder transition in the prototypical antiferroelectric PbZrO₃,” *Phys. Rev. B*, vol. 100, JUL 17 2019.
- [31] M. Pasciak, T. R. Welberry, A. P. Heerdegen, V. Laguta, T. Ostapchuk, S. Leoni, and J. Hlinka, “Atomistic modeling of diffuse scattering in cubic PbZrO₃,” *Phase Transit.*, vol. 88, pp. 273–282, MAR 4 2015. Int Workshop Relaxor Ferroelectr, Stirin, CZECH REPUBLIC, DEC 12-16, 2014.
- [32] N. Zhang, M. Pasciak, A. M. Glazer, J. Hlinka, M. Gutmann, H. A. Sparkes, T. R. Welberry, A. Majchrowski, K. Roleder, Y. Xie, and Z.-G. Ye, “A neutron diffuse

scattering study of PbZrO_3 and Zr-rich $\text{PbZr}_{1-x}\text{TixO}_3$,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 48, pp. 1637–1644, DEC 2015.

- [33] D. A. Andronikova, R. G. Burkovsky, A. V. Filimonov, A. K. Tagantsev, and S. B. Vakhrushev, “Phonon dispersion calculations using the Vaks model in antiferroelectric lead zirconate,” *J. Of Adv. Dielectrics*, vol. 5, JUN 2015.
- [34] I. Bronwald, D. Andronikova, R. Burkovsky, D. Chernyshev, N. G. Leontiev, I. N. Leontiev, Z.-G. Ye, and S. Vakhrushev, “Composition dependence of the diffuse scattering in cubic $\text{PbZr}_{1-x}\text{TixO}_3$,” *Ferroelctrics*, vol. 503, no. 1, SI, pp. 45–51, 2016.
- [35] R. A. Cowley, “Lattice dynamics and phase transitions of strontium titanate,” *Phys. Rev.*, vol. 134, p. A981–A997, May 1964.
- [36] K. Leung, “Rhombohedral ferroelectric phases of lead zirconate titanate,” *Phys. Rev. B*, vol. 67, no. 10, p. 104108, 2003.
- [37] N. Leontiev, V. Smotrakov, and E. Fesenko, “Phase diagram of $\text{pbzr}_{1-x}\text{tixo}_3$ with $x < 0.1$,” *Inorg. Mater.*, vol. 18, no. 3, p. 374, 1982.
- [38] J. Scott, “Soft-mode spectroscopy: Experimental studies of structural phase transitions,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 46, no. 1, p. 83, 1974.
- [39] A. Barker Jr and J. Hopfield, “Coupled-optical-phonon-mode theory of the infrared dispersion in BaTiO_3 , SrTiO_3 , and KTaO_3 ,” *Phys. Rev.*, vol. 135, no. 6A, p. A1732, 1964.
- [40] A. T. Maradudin and S. H. Vosko, “Symmetry properties of the normal vibrations of a crystal,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 40, no. 1, p. 1, 1968.
- [41] H. Dembinski, P. Ongmongkolkul, C. Deil, D. Hurtado, H. Schreiner, M. Feickert, Andrew, C. Burr, J. Watson, and F. e. a. Rost, “scikit-hep/iminuit,” Dec 2020.

- [42] F. James and M. Roos, “Minuit: A System for Function Minimization and Analysis of the Parameter Errors and Correlations,” *Comput. Phys. Commun.*, vol. 10, pp. 343–367, 1975.
- [43] D. Andronikova, I. Bronwald, R. Burkovsky, I. Leontiev, N. Leontiev, A. Bosak, A. Filimonov, and S. Vakhrushev, “Pre-transitional evolution of central peaks and transverse acoustic phonon branch in single crystal lead zirconate titanate with ti concentration 0.7%,” in *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 769, p. 012070, IOP Publishing, 2016.