

МИНЕСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
«Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

*На правах рукописи*

---

*Подпись аспиранта*

---

Князева Мария Александровна

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ МОДИФИКАЦИЙ НА ФАЗОВЫЕ  
ПЕРЕХОДЫ В СВИНЕЦ-СОДЕРЖАЩИХ АНТИСЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ

03.06.01 – Физика и астрономия

03.06.01\_04 – Физическая электроника

Академическая степень

**Исследователь. Преподаватель-исследователь**

**НАУЧНЫЙ ДОКЛАД**

к. ф.-м. н., доцент ВИФШ,

Научный руководитель: Бурковский Роман Георгиевич

Санкт-Петербург, 2022

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

Научный руководитель: к. ф.-м. н., доцент ВИФШ,  
Бурковский Роман Георгиевич

Рецензент: к. ф.-м. н., ассистент,  
Рожков Михаил Александрович

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>.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Кристаллы со структурой типа перовскит – перспективный класс соединений, активно применяемый в разных сферах производства. Многообразие полезных свойств этих соединений достигается за счёт сегнетоэлектрического (СЭ) и антисегнетоэлектрического (АСЭ) состояний, которые напрямую связаны с типом упорядочения различных групп атомов. Хотя СЭ материалы были открыты раньше и охватывают широкий спектр возможных приложений (прямой и обратный пьезоэффект, пироэлектрический эффект и т. д.), множество перспективных концептов связаны с использованием именно АСЭ материалов [1 - 3].

Построение непротиворечивого модельного описания исследуемого объекта можно считать одним из наиболее эффективных подходов к предсказанию проявления тех или иных полезных свойств. В контексте описания структурных фазовых переходов в СЭ материалах себя зарекомендовала феноменологическая теория Ландау [4]. Описание Ландау-подобной теорией АСЭ материалов представляется более сложной задачей. В первую очередь, это связано с тем, что антисегнетоэлектрические материалы, как правило, обладают несколькими параметрами порядка, которые при понижении симметрии в ходе структурного фазового перехода могут появляться одновременно; описание также усложняет факт взаимодействия мод различных структурных искажений.

В свете изложенного большой интерес представляет изучение антисегнетоэлектрического материала, в котором возможно разделить по температуре фазовые переходы относительно различных параметров порядка. Таким соединением является гафнат свинца ( $\text{PbHfO}_3$ ), в нормальных условиях обладающий АСЭ и антиферродисторсионным (АФД) параметрами порядка. В контексте фундаментальных исследований несоразмерных фаз гафнат свинца также представляет большой интерес ввиду наблюдения в нём

триггерного механизма фазовых переходов в несоразмерную фазу [5]: фазовый переход управляется не несоразмерной мягкой модой, как происходит в большинстве АСЭ материалов, а критической динамикой со стороны АФД мягкой моды.

## Цель и задачи исследования

Цель работы:

Выяснить влияние ключевых технологических аспектов – допирования и внешнего давления – на последовательность фазовых переходов в свинец-содержащих антисегнетоэлектриках - гафнате свинца и твёрдом растворе  $\text{PbHf}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_3$

Задачи:

1. Получение фазовой диаграммы гафната свинца в пространстве температура-давление в диапазоне 0 – 2.6 GPa
2. Оценка картины термоиндуцированных фазовых переходов в допированном атомами олова гафнате свинца
3. Анализ ландшафтов сегнетоэлектрической восприимчивости и построение Ландау-подобной модели

## Научная новизна теоретическая и практическая значимость

С одной стороны, сведения о промежуточной АФД фазе при сценариях приложения внешнего давления и допировании дополняют уже имеющуюся информацию об установлении дальнего порядка в свинец-содержащих перовскитах, что имеет как экспериментальную, так и прикладную ценность. С другой стороны, исследование допированного оловом гафната свинца сопряжено с фундаментальными вопросами физики сегнетоэлектриков: как допирование гафната свинца оловом влияет на триггерный сценарий?

В глобальной перспективе, исследование восприимчивости вдоль различных направлений представляется более селективным по сравнению с традиционным методом диэлектрической спектроскопии: использование описанного в данной работе метода позволит оценить восприимчивости (жесткости) для разных доменов, что не представляется возможным в рамках метода диэлектрической спектроскопии. В конечном итоге, это позволяет разработать новый подход к модельному описанию жесткости как функции от  $q$  в рамках Ландау-подобной теории, а также приблизиться к ответу на актуальный в этой области вопрос учёта членов взаимодействия различных параметров порядка.

## Апробация работы

Результаты исследований были представлены на трех международных конференциях:

1. 14th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity and Young scientists school on the spectroscopic studies of critical dynamics at structural phase transitions. 2018, Санкт-Петербург, Россия
2. E-MRS 2021 Spring Meeting, virtual conference, 2021
3. EMA 2021, American ceramic society, 2021

Список работ, опубликованных по теме научно-квалификационной работы

Публикации в изданиях, рецензируемых ВАК

1. Kniazeva M. A. et al. Ferroelectric to incommensurate fluctuations crossover in  $\text{PbHfO}_3$ – $\text{PbSnO}_3$  //Physical Review B. – 2022. – Т. 105. – №. 1. – С. 014101.
2. Князева М. А. и др. Фазовые переходы в гафнате свинца в условиях высокого давления //Физика твердого тела. – 2019. – Т. 61. – №. 10. – С. 1806-1812.
3. Kniazeva M. et al. Clarification of the Phase Diagram of  $\text{PbHfO}_3$  in Pressure-temperature Space //2019 IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics (EExPolytech). – IEEE, 2019. – С. 257-259.

#### Представление научного доклада: основные положения

1. Приложение гидростатического давления к гафнату свинца и допирование гафната свинца атомами олова приводят к появлению промежуточной АФД фазы между кубической фазой и несоразмерно модулированной фазой.
2. Приложение давления к гафнату свинца приводит к появлению в несоразмерной фазе дополнительного паттерна поворота кислородных октаэдров, что выражается в появлении сверхструктурного рефлекса М-типа с погасанием в симметричных позициях обратного пространства.
3. Излом на температурной зависимости сегнетоэлектрической жёсткости в  $\text{PbHf}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_3$  вблизи перехода из кубической в АФД фазу скоррелирован с флуктуациями кислородных смещений.
4. Переезд минимума жёсткости из центра зоны Бриллюэна в несоразмерную позицию, наблюдаемый в  $\text{PbHf}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_3$ , может быть описан в рамках Ландау-подобной теории с использованием как минимум двух температурно зависимых параметров – диэлектрической жёсткости и константы корреляционной энергии.

# СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Введение.....	8
1.2 Методы исследования.....	10
2. Получение фазовой диаграммы гафната свинца в пространстве температура-давление .....	14
3. Термоиндуцированные фазовые переходы в допированном оловом гафнате свинца.....	18
4. Корреляция между АФД восприимчивостью и сегнетовосприимчивостью в кубической фазе...20	
5. Анализ ландшафтов восприимчивости в промежуточной фазе и построение Ландау-подобной модели .....	25
6. Заключение .....	30
Список литературы .....	31

# 1. Введение

## 1.1 Объект исследования

Гафнат свинца характеризуется двумя параметрами порядка при нормальных условиях – АСЭ параметр порядка, описывающий антипараллельные смещения атомов свинца, и антиферродисторсионный (АФД) параметр порядка, соответствующий антифазным наклонам кислородных октаэдров [6]. Такой паттерн смещений соответствует АСЭ фазе, которая изоструктурна таковой же в цирконате свинца [7]. При варьировании температуры в гафнате свинца происходит два фазовых перехода [6]: при  $T = 163\text{ }^{\circ}\text{C}$  происходит переход из низкотемпературной антисегнетоэлектрической (AFE1) фазы в промежуточную (AFE2) фазу, затем при  $T = 215\text{ }^{\circ}\text{C}$  осуществляется переход в кубическую фазу (PE). Получение информации о структуре AFE2 фазы происходило в несколько этапов: в [8] с помощью метода диэлектрической спектроскопии был сделан вывод об антисегнетоэлектрической природе промежуточной фазы, а также введено обозначение этой фазы AFE2. Исчерпывающее кристаллографическое описание промежуточной фазы было получено сравнительно недавно: в [5, 9] показано, что AFE2 фаза является несоразмерно модулированной с приведённым волновым вектором модуляции  $q \approx 0.15$ ; в [9] приведён расчёт структуры несоразмерно модулированной фазы в суперпространственной группе  $Im\bar{m}a(00\gamma)s00$ .

На сегодняшний день исследованы два подхода к направленному влиянию на последовательность температурно-индуцированных фазовых переходов в гафнате свинца: это гидростатическое давление и химические замещения. В пионерской работе [10] диэлектрическими методами была описана последовательность фазовых переходов в гафнате свинца под действием давления, по итогам работы установлено присутствие

дополнительной промежуточной фазы в гафнате свинца, которая стабилизируется лишь при отличных от атмосферного давлениях.

Химические замещения в АСЭ перовскитах также могут приводить к очень сильной модификации свойств. Очень подробно изучено влияние допирования цирконата свинца атомами титана, в результате чего образуются сильные пьезоэлектрики  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ . Но есть и другое направление — вместо титана, для которого характерна незаполненная d-оболочка, что склоняет кристаллы к сегнетоэлектричеству, можно пробовать допировать атомами с заполненной d-оболочкой, такими как олово. В недавней работе [11] показано, что допирование гафната свинца ионами олова приводит к появлению новой промежуточной фазы (IM), в которой не наблюдается резкого падения диэлектрической проницаемости, что указывает на несегнетоэлектрический характер нового фазового перехода. Для текущего исследования был выбран твёрдый раствор  $\text{PbHf}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_3$  с предельной с т. з. растворимости концентрацией допанта, так как для этих кристаллов ожидается наибольший диапазон наблюдения IM фазы.

Наличие промежуточной фазы указывает на возможность расщепления по температуре моментов формирования различных параметров порядка и, таким образом, нарушения триггерного сценария. В то же время, предполагается, что структура IM фазы может быть аналогична структуре фазы, индуцируемой гидростатическим давлением, что говорит в пользу сценария, в котором фазовые переходы разнесены относительно каждого параметра порядка. Это может позволить детально взглянуть на механизм фазового перехода в AFE2 фазу и дополнить сценарий триггерного перехода в недопированном гафнате свинца.

## 1.2 Методы исследования

Для текущего исследования были использованы две методики – метод монокристалльной дифракции синхротронного излучения и метод диффузного рассеяния. Метод монокристалльной дифракции состоит в анализе картин рассеяния на предмет структурных искажений. При рассмотрении в псевдокубических координатах сверхструктурными искажениями являются отражения с нецелочисленными координатами. В контексте рассмотрения гафната свинца ожидается увидеть сверхструктурные отражения, соответствующих следующим точкам зоны Бриллюэна:  $R (\frac{1}{2} \pm h, \frac{1}{2} \pm k, \frac{1}{2} \pm l)$ ,  $M (\frac{1}{2} \pm h, k, \frac{1}{2} \pm l)$ ,  $X (\frac{1}{2} \pm h, k, l)$  и  $\Sigma (\frac{1}{4} \pm h, k, \frac{1}{4} \pm l)$ , где  $h, k, l$  – индексы Миллера. Для обозначения сверхструктурных отражений, соответствующих длинноволновым модуляциям, использовано обозначение  $\Sigma_i (\xi_i \pm h, k, \xi_i \pm l)$ , где  $\xi_i$  – приведенный волновой вектор сверхструктурного искажения. Интенсивности сверхструктурных рефлексов можно считать квадратично зависящими от амплитуды искажения [12], следовательно, изменение амплитуды искажений с температурой можно оценить по температурной зависимости интенсивности соответствующего сверхструктурного отражения. Зависимость амплитуды искажений от температуры содержит информацию о роде фазового перехода: в случае, когда интенсивность сверхструктурного искажения линейно зависит от температуры, а зависимость параметра порядка от температуры определяется формулой (1):

$$\eta^2 \sim (T_c - T), \quad (1)$$

фазовый переход является переходом второго рода; в случае более резкой зависимости интенсивности сверхструктурного отражения от температуры имеет место фазовый переход первого рода.

Диффузное рассеяние (ДР) – рассеяние вне узлов обратной решетки кристалла, связанное с флуктуациями в расположении рассеивающих центров, вызванными температурой или другими причинами.

В случае, когда речь идет о флуктуациях параметра порядка вблизи фазовых переходов, диффузное рассеяние может быть интерпретировано как отражение соответствующей восприимчивости, согласно формуле [13]:

$$I(Q, T) = T |F(Q)|^2 \chi(q, T) + I_{\text{background}}, \quad (2)$$

где  $T$  – температура в Кельвинах,  $F$  – структурный фактор для диффузного рассеяния,  $\chi$  – восприимчивость по отношению к тому параметру порядка, чьи флуктуации приводят к рассеянию в данной точке обратного пространства, характеризуемой вектором рассеяния  $\mathbf{Q} = \mathbf{q} + \boldsymbol{\tau}$ , где  $\boldsymbol{\tau}$  – вектор трансляции, а  $\mathbf{q}$  – приведённый волновой вектор.

Структурный фактор  $F$  для ДР, по своей форме аналогичен неупругому структурному фактору для рассеяния на фононах [12]. При упрощении, в котором ДР происходит за счет смещений только в одной подрешетке:

$$\begin{aligned} F(Q)/f(Q) &= \sum_i \exp(iQr_i) = \sum_i \exp(iQ(R_i + U_i)) \\ &= \sum_i \exp(iQR_i) \exp(iQU_i) \\ &= \sum_i (1 + iQU_i) \exp(iQR_i) \\ &= \sum_i \exp(iQR_i) + iQ \sum_i U_i \exp(iQR_i) = F_{\text{Bragg}} \\ &+ iQ \sum_i \sum_j U_j \exp(-iqR_i) \exp(iQR_i) = F_{\text{Bragg}} \\ &+ iQU \sum_i \exp(i(Q - q)R_i) = F_{\text{Bragg}} + iQU\delta(Q - q - \tau), \end{aligned}$$

$$F_{\text{Bragg}} = 0 \quad (Q \neq \tau)$$

$$F_{\text{diff}} = iQU\delta(Q - q - \tau)$$

Для анализа экспериментальных результатов использована упрощенная форма для структурного фактора:

$$F_{diff} = iQU\delta(Q - q - \tau) \sim (QU), \quad (3)$$

получающуюся при допущении, что рассеяние в конкретном месте обратного пространства соответствует смещениям только в одной подрешетке. Правомерность такого допущения продиктована тем, что значительные искажения и флуктуации в кристаллах типа  $PbZrO_3$  (коим является гафнат свинца) связаны только с ионами свинца и кислорода [13], среди которых доминирующую роль в рассеянии имеет подсистема атомов свинца, благодаря существенно большему атомному фактору, чем для атомов кислорода. В случае же рассмотрения флуктуаций со стороны АФД параметра порядка ДР локализовано на границе зоны Бриллюэна, где не ожидается рассеяния на ансамбле ионов свинца.

Восприимчивость вдоль произвольного направления параметрически может быть описана функцией Лоренца следующего вида:

$$\chi = \frac{1}{\alpha + D_2(q - q_0)^2}, \quad (4)$$

где  $\alpha = A(T - T_0)$  – жёсткость,  $D_2$  – параметр, описывающий корреляционную энергию, а  $q_0$  – волновой вектор параметра порядка. В основном, описание ДР в данной работе сводится к количественной оценке параметров соотношения (4).

Использование приведённых соотношений (2 - 4) показано ниже для оценки восприимчивости по отношению к флуктуациям однородной поляризации (рис. 1). В этом случае диффузное рассеяние имеет вид «бабочки», а его максимум расположен в  $q = 0$ ; такая картина рассеяния имеет место в PE фазе. Диффузное рассеяние вблизи центра зоны соответствует поперечным поляризационным волнам, то есть таким, для которых  $\mathbf{u}$  перпендикулярно  $\mathbf{q}$ . Если рассматривать направление  $[1\ 0\ 0]$ , то для таких волн  $\mathbf{u}$  будет направлено вдоль  $[0\ 1\ 0]$ , ввиду чего скалярное произведение  $(\mathbf{Q} * \mathbf{u})$  для рассматриваемой зоны Бриллюэна  $(-3\ 0\ 0)$  будет нулем. Следовательно, структурный фактор для рассеяния на поляризационных волнах,

распространяющихся вдоль  $[1\ 0\ 0]$ , будет также нулем и диффузный сигнал, регистрируемый в этом направлении — не связан с поляризационными флуктуациями, а интенсивность вдоль  $[1\ 0\ 0]$  можно считать адекватной оценкой уровня фоновой интенсивности. Из тех же соображений можно вычислить, что отношение квадратов структурных факторов в области малых  $q$  для направлений  $[0\ 1\ 0]$  и  $[1\ 1\ 0]$  будет равно двум. Это проиллюстрировано на рис. 1 (с): зависимости интенсивности восприимчивости для направлений  $[1\ 1\ 0]$  и  $[0\ 1\ 0]$  (сплошная и штриховая линии, соответственно) в окрестности  $q = 0$  различны примерно в 2 раза.

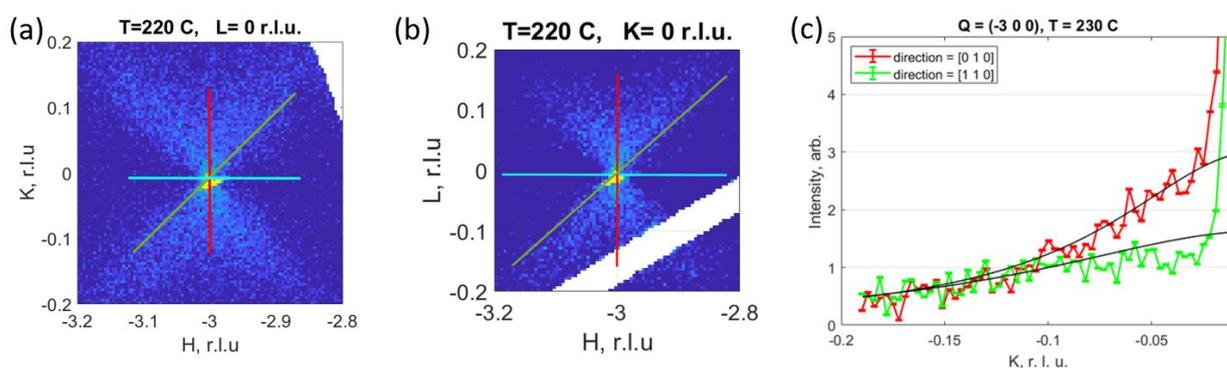


Рис. 1 Распределение диффузного рассеяния в кубической фазе допированного оловом гафната свинца: срезы обратного пространства плоскостями  $(H\ K\ 0)$  (a) и  $(H\ 0\ L)$  (b); профили интенсивности в окрестности узла  $(-3\ 0\ 0)$  вдоль псевдокубических направлений  $[1\ 1\ 0]$  (зелёная сплошная линия) и  $[0\ 1\ 0]$  (красная сплошная линия) с вычтенной фоновой компонентой и соответствующие им экстраполяции (чёрные сплошные линии) (с)

## 2. Получение фазовой диаграммы гафната свинца в пространстве температура-давление

Эксперимент по одновременному приложению к монокристаллам гафната свинца температуры и давления произведён с использованием оборудования Европейского центра синхротронного излучения (ESRF) — на установке высокого давления ID27. Дифракционные данные регистрировались с шагом по углу в  $1^\circ$  с экспозицией в одну секунду, длина волны синхротронного излучения составляла  $0.3738 \text{ \AA}$ . Наблюдение за температурной эволюцией картины рассеяния производилось в температурном диапазоне от  $182^\circ\text{C}$  до  $330^\circ\text{C}$  и диапазоне внешних давлений от  $1.6 \text{ GPa}$  до  $2.6 \text{ GPa}$ . Экспериментальные точки расположены на линии  $P = (1.6 + 0.0075/^\circ\text{C}) \text{ GPa}$ , что связано со спонтанным изменением давления при контролируемом изменении температуры при отсутствии возможности понизить давление. Регистрация рассеянного излучения выполнялась с помощью позиционно чувствительным детектором Perkin Elmer. Реконструкция карт обратного пространства осуществлялась с использованием программного пакета для анализа данных дифракционных экспериментов CrysAlis, а затем в среде программирования MatLab.

Для проведения дифракционных измерений из монокристалла гафната свинца был приготовлен параллелепипед размерами  $30 \times 30 \times 30 \text{ мкм}$  путем шлифовки и последующего травления в соляной кислоте. В качестве системы контроля давления и температуры, была использована резистивно нагреваемая ячейка с алмазными наковальнями по схеме работы, аналогичной [14]. Образец был помещён в область между алмазными наковальнями (кулетами) в отверстие в тонкой металлической пластине — гаскете, окружающей монокристалл. Гаскета для данного эксперимента была выполнена из рения. В качестве среды, передающей давление, был использован неон, который, являясь одним из наиболее легких благородных газов, приводит к сравнительно малому паразитному фону. Для контроля за давлением в системе производилось наблюдение за флуоресценцией рубина, помещенного в ячейку

вместе с образцом. Температура образца оценивалась по показаниям термопары, находящейся в непосредственном контакте с алмазом.

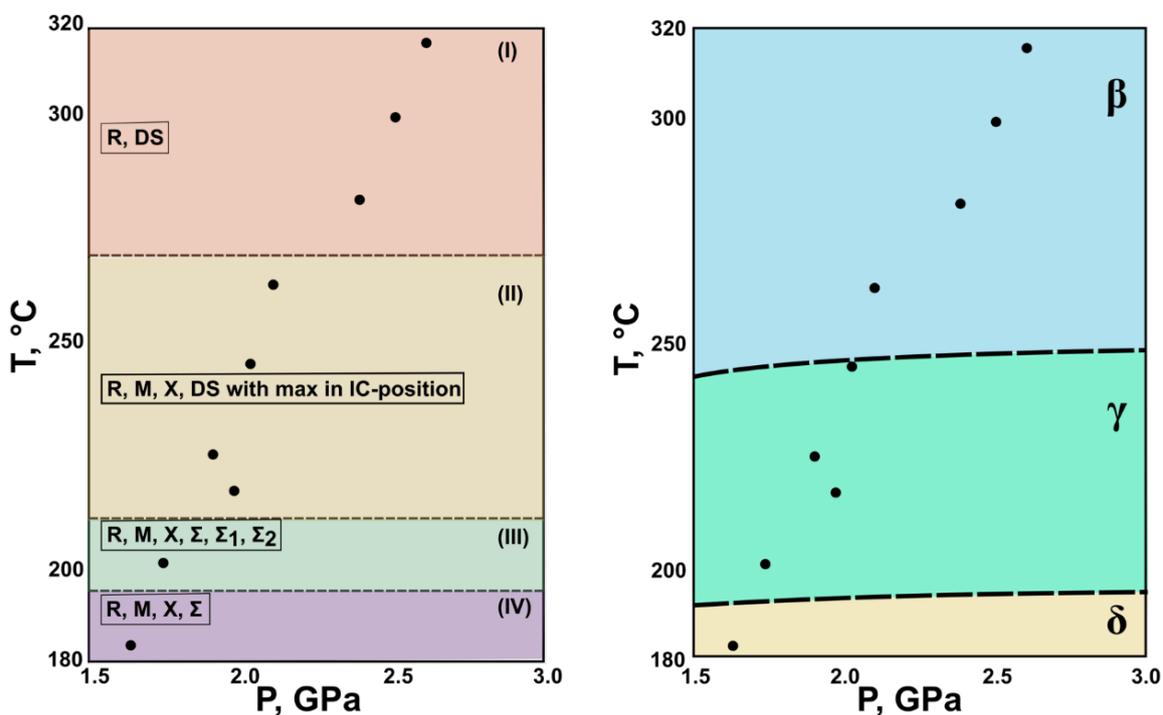


Рис. 2. Набор точек в пространстве давление-температура, в которых были произведены дифракционные измерения (слева); фазовая диаграмма гафната свинца в пространстве температура-давление, полученная путем экстраполяции диэлектрических результатов [10] в релевантную область давлений (справа).

В рассматриваемом диапазоне идентифицировано четыре области (I – IV) с качественно различающимися паттернами дифракции (рис. 2). Границы областей условно приняты горизонтальными ввиду недостаточности дифракционных данных для определения наклона границ. в соответствии с фазовыми границами, полученными в рамках диэлектрического исследования [10], экстраполяции которых позволяют предположить малый наклон фазовых границ (Рис 2).

Область I, наблюдаемая в диапазоне температур от  $\approx 262^\circ\text{C}$  до  $316^\circ\text{C}$ , характеризуется наличием сверхструктурных искажений  $R$ -типа и существенно превосходящего уровень фона диффузного рассеяния (Рис. 3

(сверху)). Интенсивность диффузного рассеяния монотонно увеличивается при приближении к центру зоны Бриллюэна и не содержит локальных максимумов на конечных волновых векторах.

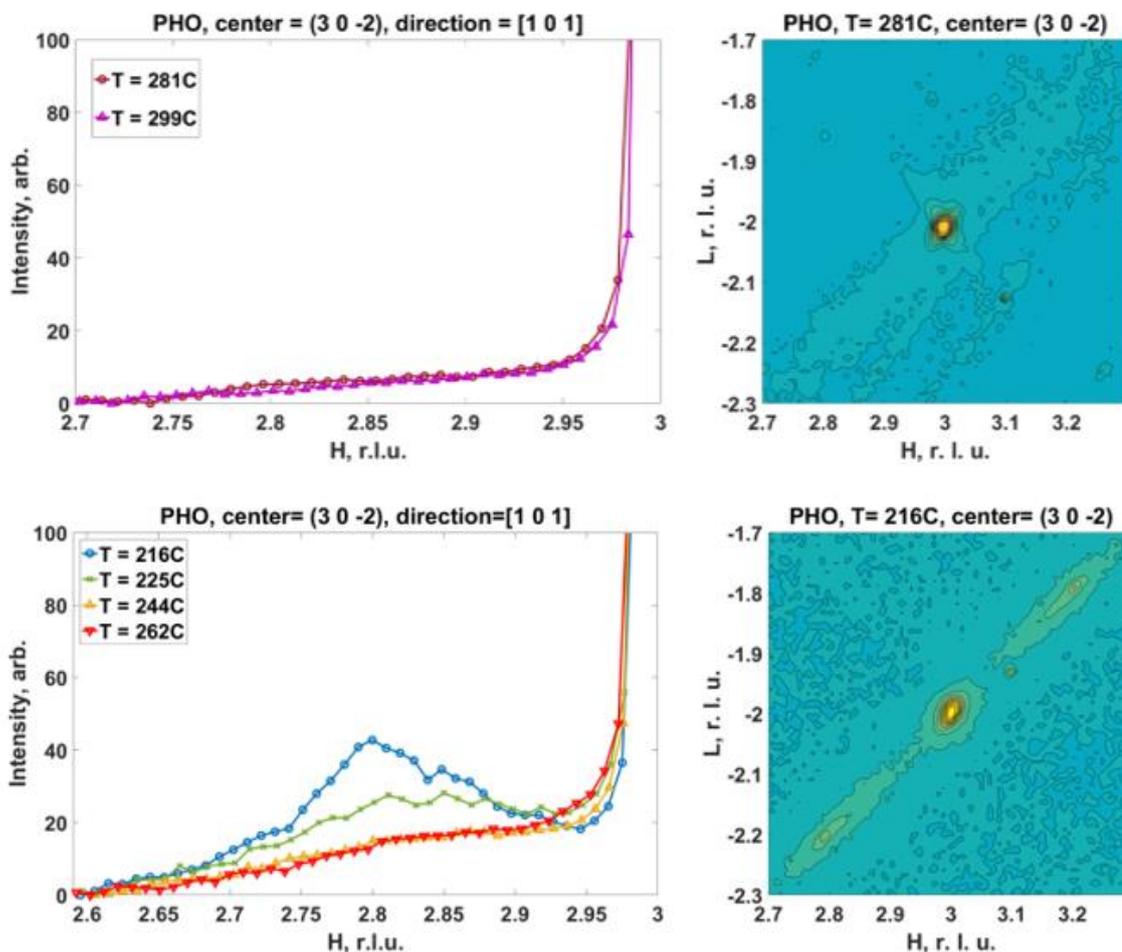


Рис.3. Профили интенсивности в окрестности узла (3 0 -2) в направлении [1 0 1], а также контурная карта диффузного рассеяния в окрестности узла (3 0 -2) для области I (сверху); профили интенсивности в окрестности узла (3 0 -2) в направлении [1 0 1], а также контурная карта диффузного рассеяния в окрестности узла (3 0 -2) для области II (снизу).

Область II включает в себя экспериментальные данные, полученные при температуре ниже 281 °С. Качественным изменением по сравнению с картиной рассеяния области I является появление рефлексов в *M*- и *X*-позициях. При этом наблюдается систематическое погасание рефлексов в *M*-позициях вида  $(\frac{1}{2} \pm h, k, \frac{1}{2} \pm l)$ , где  $h = 1$ . Максимум интенсивности диффузного рассеяния для ряда температур в этой области расположен на конечном

приведенном волновом векторе в несоразмерной позиции и изменяет своё положение с температурой (Рис 3 (снизу)). С уменьшением температуры интенсивность диффузного рассеяния возрастает.

Область III введена на основании анализа результатов, полученных при  $T = 202\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Соответствующие данные демонстрируют особую дифракционную картину (Рис. 4 (сверху)): к уже имеющимся рефлексам в  $R$ -,  $M$ - и  $X$ -позиции добавляются сверхструктуры типов  $\Sigma$ ,  $\Sigma_1$  и  $\Sigma_2$ , соответствующие поперечным волнам антипараллельных катионных смещений, распространяющихся в направлении типа  $[1\ 0\ 1]$  (и эквивалентных). На срезе обратного пространства вдоль рассматриваемых направлений наблюдается серия сверхструктурных рефлексов с координатами вида  $q_i = (\xi_i \pm h, 0, \xi_i \pm l)$ , где  $\xi_i$  принимает значения  $\xi = 0.25$ ,  $\xi_1 = 0.22$  и  $\xi_2 = 0.17$ . Также при  $q \approx 0.34$  можно увидеть рефлекс второго порядка одного из паттернов с  $\xi_2 = 0.17$ .

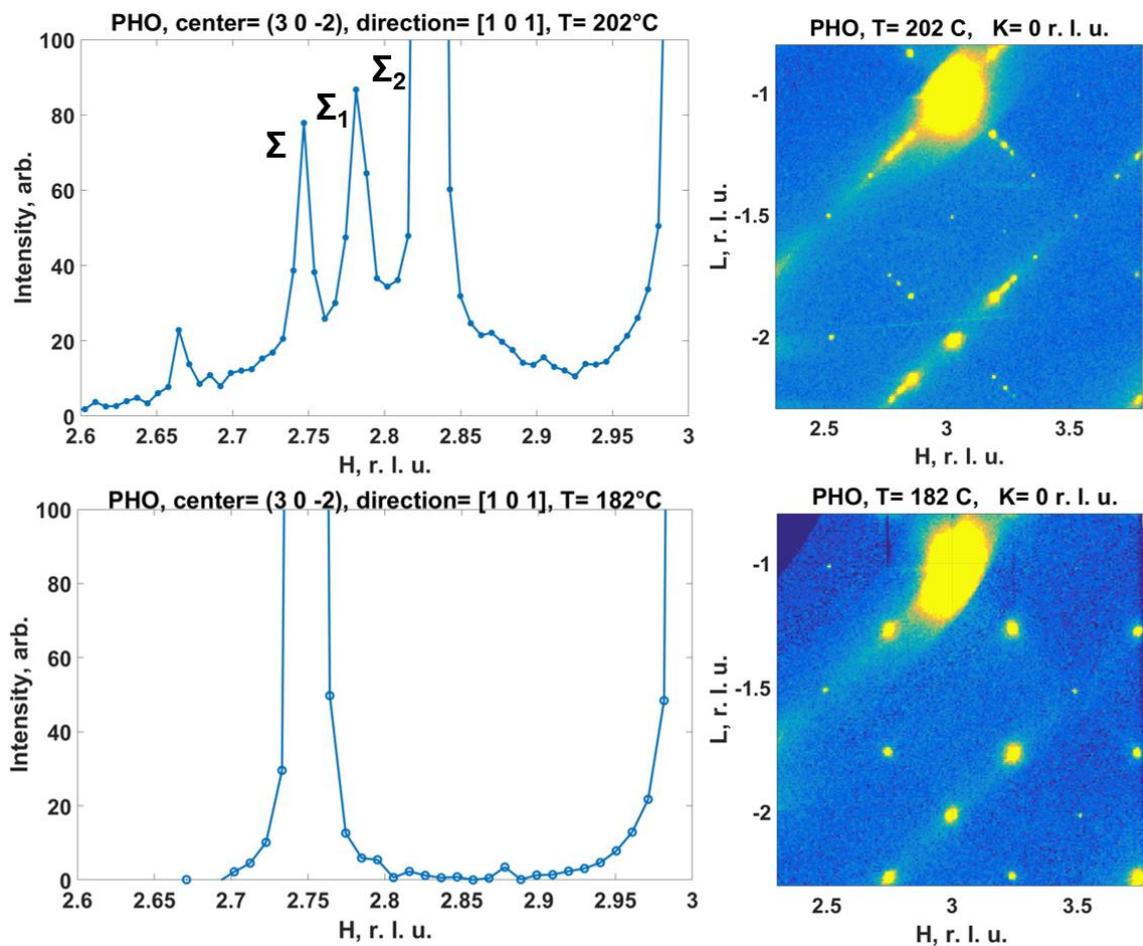


Рис. 4. Профиль интенсивности в окрестности узла (3 0 -2) вдоль кристаллографического направления [1 0 1], а также фрагмент среза обратного пространства гафната свинца плоскостью (H 0 L) для области III (сверху); профиль интенсивности в окрестности узла (3 0 -2) вдоль кристаллографического направления [1 0 1], а также фрагмент среза обратного пространства гафната свинца плоскостью (H 0 L) для области IV (снизу).

Область IV расположена в окрестности 182 °С и ниже. Она характеризуется наличием рефлексов в *R*-, *M*-, *X*- и  $\Sigma$ -точках обратного пространства (Рис. 4 (снизу)); выделить сильную анизотропную компоненту ДР в направлениях [1 0 1] в данной области, в отличие от ранее рассмотренных областей, не удастся.

### 3. Термоиндуцированные фазовые переходы в допированном оловом гафнате свинца

Эксперимент по изучению  $\text{PbHf}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_3$  был проведён в ESRF на линии ID28. Измерения были проведены в диапазоне температур от 159 до 450 °С: в диапазонах от 159 до 195 °С, от 220 до 250 °С и от 300 °С до 450 °С шаг по температуре составлял 2, 10 и 50 °С, соответственно. Запись дифракционных снимков для каждой температуры была осуществлена с шагом 0.1° по углу и с экспозицией 0.2 с в диапазоне  $T = [159 - 195]$  °С и 0.5 с в диапазоне  $T = [220 - 450]$  °С. Длина волны синхротронного излучения составляла  $\lambda = 0.6968$  Å. Регистрация дифракционных картин была выполнена позиционно-чувствительным детектором марки Pilatus с размером пикселя 172×172 µm. Обработка данных была проведена с использованием специализированного программного обеспечения CrysAlis, а также в среде разработки MatLab.

В исследуемом диапазоне температур в  $\text{PbHfO}_3\text{-Sn}$  зафиксировано три различные фазы (рис. 5): несоразмерная фаза (AFE2), промежуточная фаза

(IM) и кубическая фаза (PE). AFE2 фаза характеризуется сверхструктурными искажениями с координатами в  $\Sigma_F$ -позиции и в  $R$ -позиции (рис. 5). В IM фазе сверхструктура  $\Sigma_F$ -типа отсутствует, однако в этой фазе появляется диффузное рассеяние с максимумом в несоразмерной позиции в псевдокубическом направлении  $[1\ 1\ 0]$  (рис. 5 (b)). В PE фазе отсутствуют какие-либо сверхструктурные искажения, а диффузное рассеяние имеет форму «бабочки» с максимумом в центре зоны Бриллюэна (рис. 5 (c)).

Наблюдаемые переходы, по-видимому, близки к переходам второго рода. Это следует из того, что интенсивности соответствующих сверхструктурных рефлексов возрастают линейно непосредственно под температурами переходов. В случае сильно первородных переходов, где искажение возникает скачком, мы должны были бы также ожидать заметный скачок в интенсивностях сверхструктурных отражений (см. формулу 1).

Оценить температуры переходов представляется наиболее естественным по экстраполяции линейных участков до оси температур -  $T_{AFD} \approx 200\text{ }^\circ\text{C}$  и  $T_{IC} \approx 172\text{ }^\circ\text{C}$ . (рис.2)

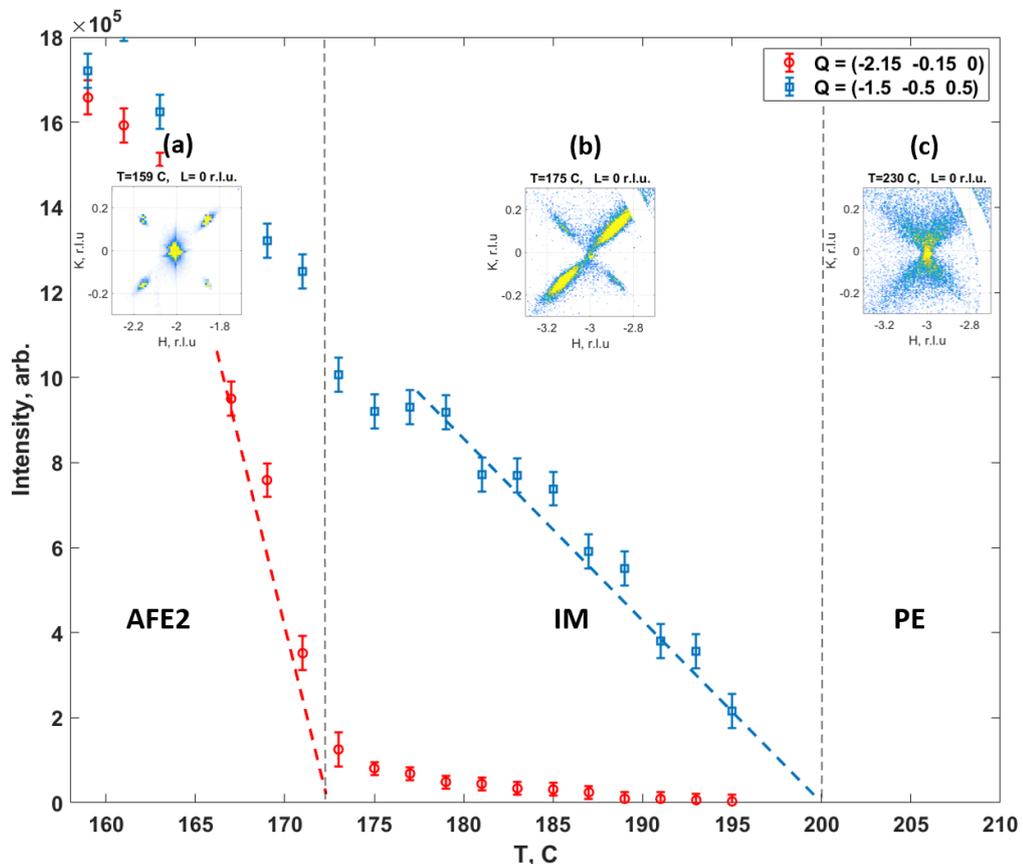


Рис. 5 Три фазы  $\text{Pb}[\text{Hf}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}]\text{O}_3$ : несоразмерная AFE2 (a), промежуточная IM (b) и кубическая PE (c); зависимость интенсивности сверхструктурных искажений в R-позиции от температуры обозначена синими квадратами; зависимость интенсивности сверхструктурных искажений в  $\Sigma_F$ -позиции обозначена красными кругами, значения выше температуры перехода в AFE2 фазу соответствуют интенсивности диффузного рассеяния в несоразмерной позиции; синяя и красная штриховые линии обозначают критические температуры перехода в IM и AFE2 фазу, соответственно.

#### 4. Корреляция между АФД восприимчивостью и сегнетовосприимчивостью в кубической фазе

##### 4.1 Взгляд на АФД восприимчивость

Поскольку переходы близки ко второму роду, следует ожидать критического роста восприимчивостей по отношению к соответствующим параметрам порядка при приближении к температуре перехода сверху. Такой рост восприимчивости должен проявляться в росте интенсивности ДР в соответствующих точках зоны Бриллюэна. Для АФД наклонов областью интереса являются R-позиции обратного пространства.

Критическое рассеяния со стороны АФД параметра порядка проявляется в виде стержней ДР в K- и L-направлениях (рис. 6). По мере приближения к PE→IM переходу интенсивность стержней возрастает. Необычно, что интенсивность стержней резко снижается при  $T = 220$  °C, что все еще существенно выше температуры перехода, полученной по экстраполяции амплитуды наклонов ( $T = 200$  °C).

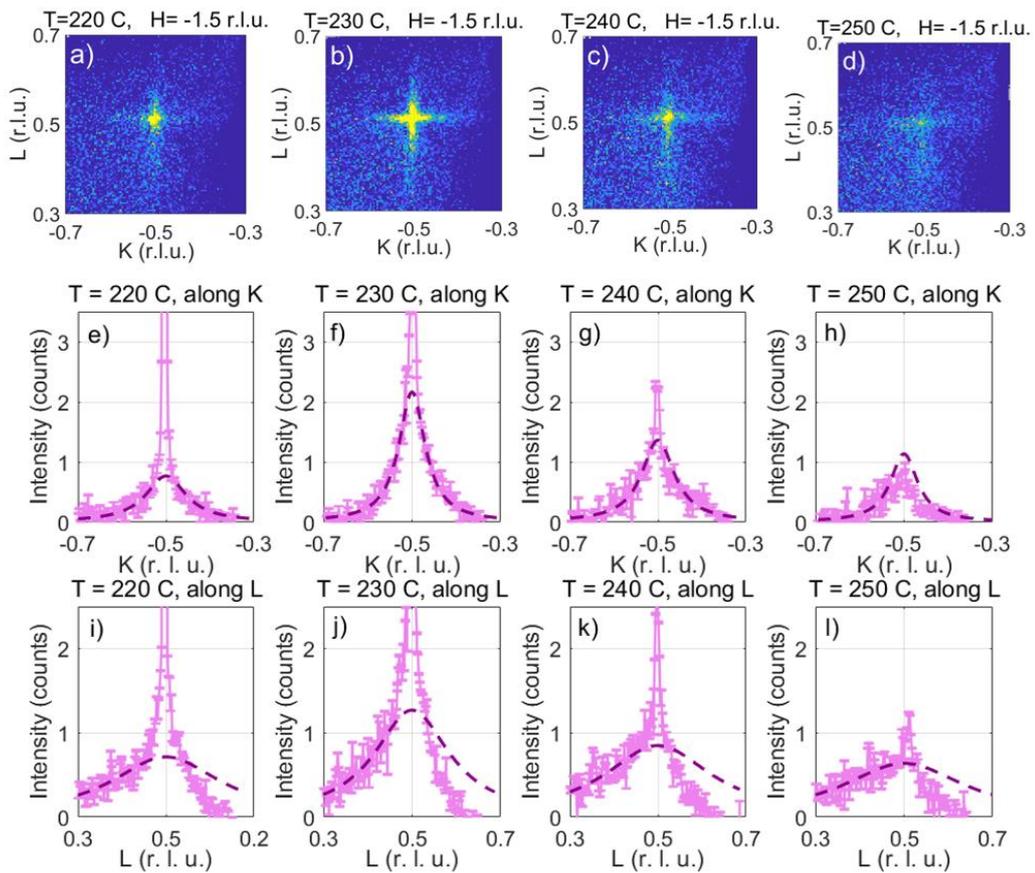


Рис.6 Распределение диффузного рассеяния в окрестности рефлекса (-1.5 -0.5 0.5) в PE фазе. Профили (e-l) построены путем интегрирования сигнала в цилиндрах радиусом 0.014 r. l. u.

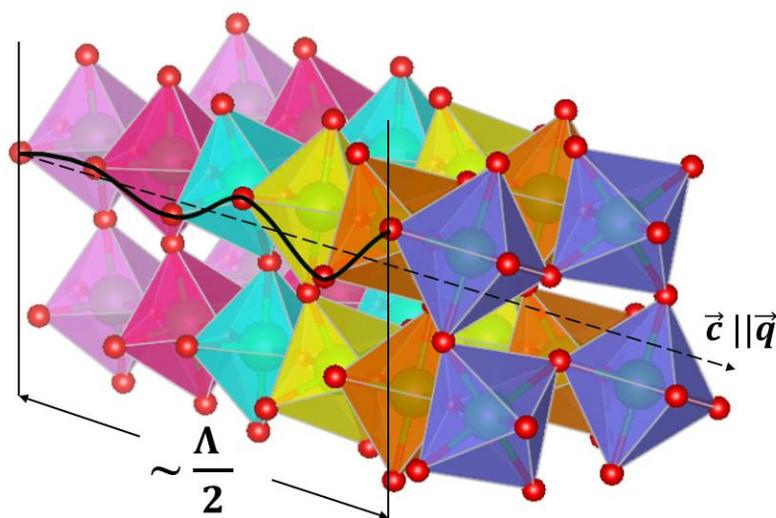


Рис. 7 Повороты кислородных октаэдров, приводящие к появлению стержней ДР в направлении  $\mathbf{q}$ .

Зависимости параметров ДР, полученные путём описания стержней ДР Лоренцианом (4), частично оправдали ожидания (рис. 8): вдали от перехода, жёсткость  $\alpha_{AFD}$ , убывает с температурой, что и должно быть по сценарию близкого ко второму роду перехода. С другой стороны, при температуре выше перехода  $T = 220$  °С жёсткость резко и неожиданно возрастает. Если же посмотреть не на экстраполяцию ДР в  $R$ -позицию, а на интегральную интенсивность в ее окрестности, то картина другая: интегральная интенсивность растет без неожиданных особенностей. Это происходит из-за острого пика интенсивности непосредственно в  $R$ -позиции, за счёт которого суммарная интенсивность при температуре скачка все же растет. Если пересчитать эту интегральную интенсивность в единицы жесткости, то получившаяся эффективная жесткость будет вести себя в согласии с ожиданиями – спадать при приближении к переходу. Со стороны корреляционной длины (рис. 8), обозначенной как  $\Lambda = \sqrt{\frac{D_2}{\alpha_{AFD}}}$ , неестественный выброс восприимчивости при  $T = 220$  °С, выражается в противоречащем теоретическим ожиданиям падении  $\Lambda$ . Корреляционная длина для более высоких температур не растет существенно выше, чем 20 - 30 элементарных ячеек. С другой же стороны, продолжение роста интегральной интенсивности, а в частности – узкого брэггоподобного компонента непосредственно в  $R$ -позиции, говорит, что степень упорядочения наклонов все же растет и дальше.

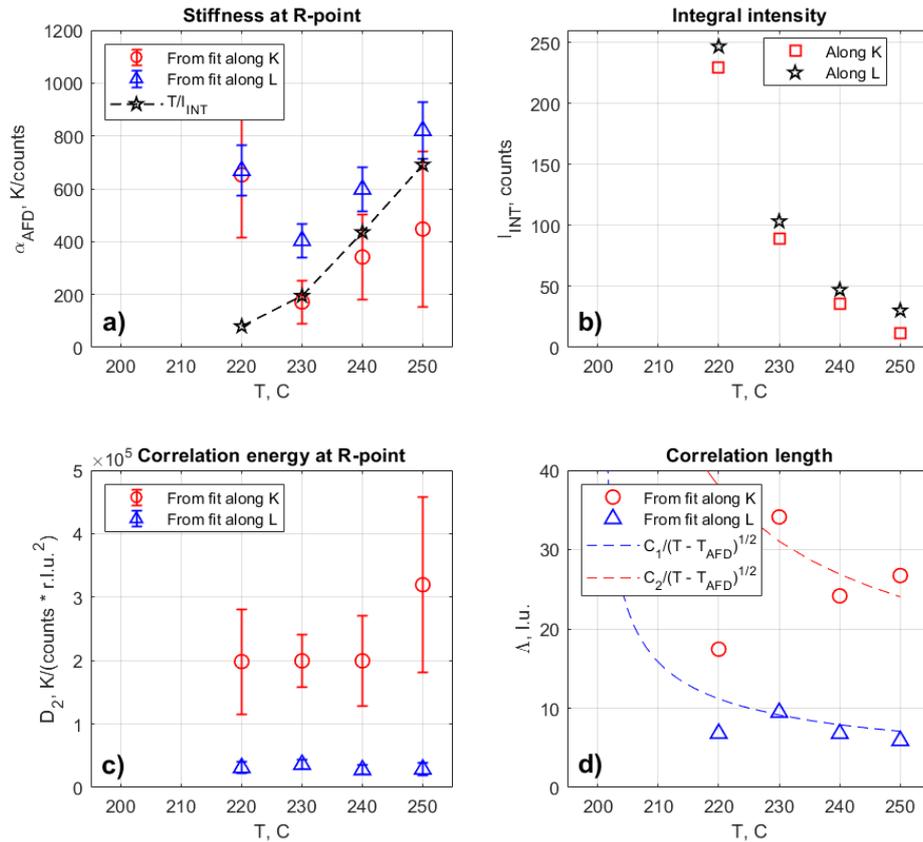


Рис. 8 Параметры диффузного рассеяния в окрестности R-точки (-1.5 - 0.5 0.5). (a) АФД жёсткости  $\alpha_{AFD}$ , определённые независимо для направлений K и L. Звёздочки на панели (a) – пересчитанная в ед. жёсткости интегральная интенсивность профилей интенсивности в R-позициях. (b) Интегральные интенсивности для соответствующих направлений. (c) Константа корреляционной энергии  $D_2$ . (d) Корреляционные длины смещений, пересчитанные из жёсткости и константы корреляционной энергии. Пунктиры – теоретические ожидания в рамках предположения  $D_2 = \text{const}$  и

$$\alpha_{AFD} = A(T - T_{AFD}).$$

## 4.2 Взгляд на СЭ восприимчивость

Максимум ДР, связанного с СЭ флуктуациями, расположен в центре зоны Бриллюэна при подходе вдоль любого направления (рис. 9 (а - с)). Для направлений  $[1\ 1\ 0]$  и  $[0\ 1\ 0]$ , экстраполяция интенсивности в  $q = 0$  отличается

с хорошей точностью в два раза, что согласуется с предсказаниями формулы (3) и, таким образом, подтверждает корректность процедуры вычета фона и определения восприимчивости в центре зоны  $\chi(T, q = 0)$  по рассеянию вне центра. С понижением температуры интенсивность растет, в целом сохраняя форму.

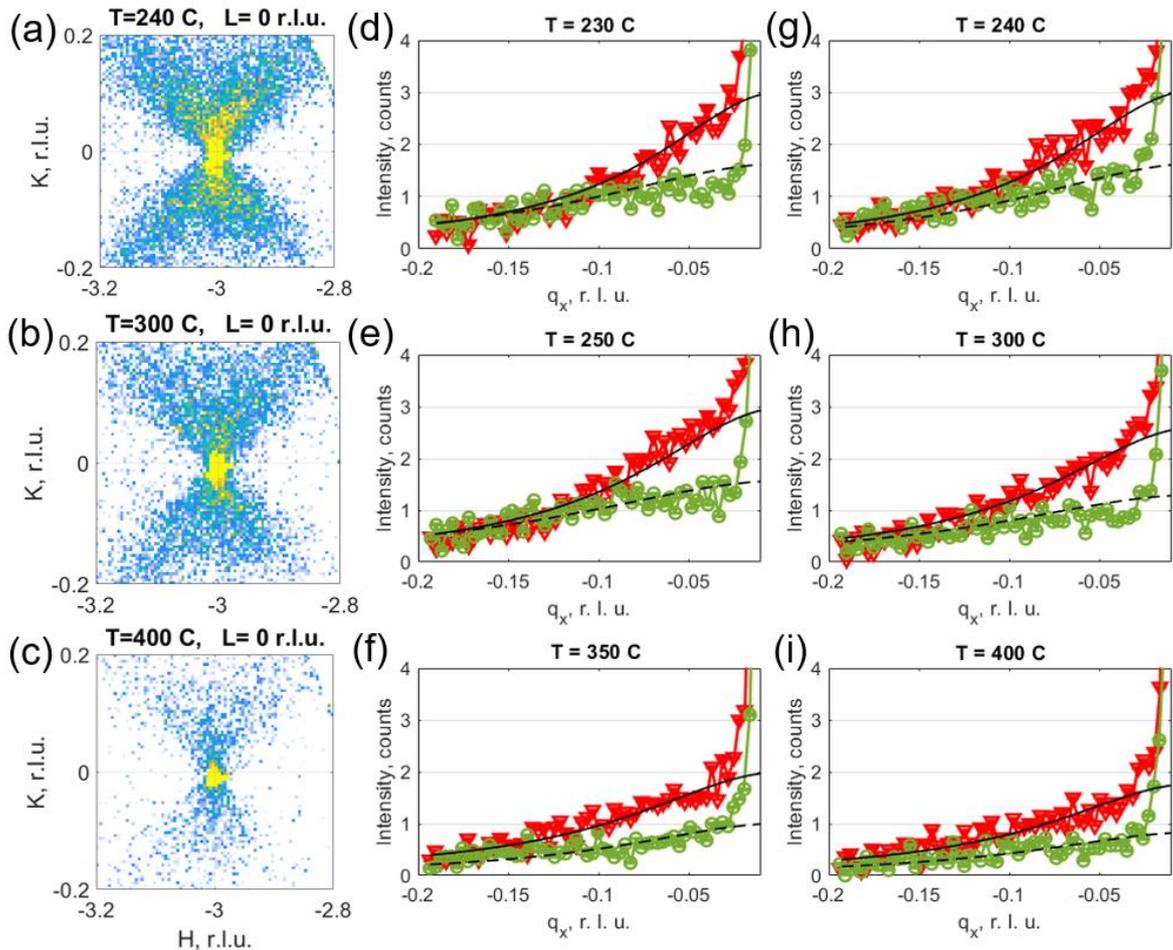


Рис. 9 Распределение диффузного рассеяния в РЕ фазе как функция температуры; на панелях (а - с) распределения приведены в единой цветовой шкале по интенсивности. Профили приведены в окрестности узла  $(-3 \ 0 \ 0)$  вдоль псевдокубических направлений  $[1 \ 1 \ 0]$  (круги) и  $[0 \ 1 \ 0]$  (треугольники) (d - i) с вычтенной фоновой компонентой. Сплошные и пунктирные линии – описание ДР Лоренцианом (4).

Пересчитанная из ДР диэлектрическая жёсткость  $\alpha_{FE}$  во всём температурном диапазоне РЕ фазы уменьшается при охлаждении. При высоких температурах (300 – 450 °C) диэлектрическая жёсткость подчиняется

закону Кюри-Вейсса с критической температурой  $T_{FE} \approx 200$  °С, которая неожиданно хорошо совпадает с температурой PE→IM перехода, определённой из экстраполяции температурной зависимости искажений R-типа. При более низких температурах (220 – 250 °С) падение жесткости замедляется.

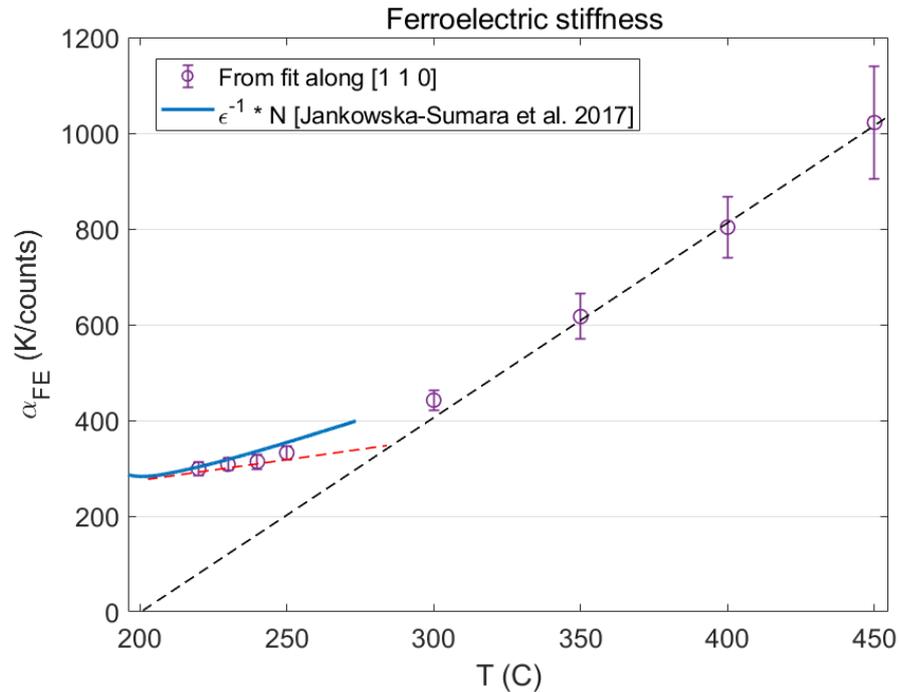


Рис. 10 Зависимость диэлектрической жёсткости, определенной путем анализа диффузного рассеяния, от температуры в PE фазе.

## 5. Анализ ландшафтов восприимчивости в промежуточной фазе и построение Ландау-подобной модели

Поскольку переход из IM фазы в AFE2 фазу — несоразмерный, логично ожидать, что он связан с уменьшением жесткости, соответствующей поперечным несоразмерным волнам. Экспериментально, несоразмерная мягкая мода в IM фазе, как и должно ожидать, выражена в присутствии минимума жёсткости  $\alpha_{IC}$  в несоразмерной позиции  $q_0$  (Рис. 11, 12), где максимум расположен в окрестности  $q_0 = (0.15, 0.15, 0)$ . Положение максимума сдвигается от центра зоны при охлаждении (Рис. 12 (b)).

Наиболее интересной особенностью этого максимума является то, что несоразмерная жесткость, пересчитанная из его амплитуды, ведет себя

линейно по температуре при приближении к температуре IM→AFE2 перехода, а критическая температура для этой линейной зависимости — совпадает с температурой перехода в рамках точности эксперимента (Рис. 12(a)). В то же время, положение минимума жесткости в точке IM→AFE2 перехода совпадает с положением несоизмерных сверхструктурных рефлексов в несоизмерной фазе. Эти два фактора согласуются с предположением о переходе второго рода.

Рассматривая данные при температуре, ближе к переходу в кубическую фазу, можно увидеть, как начиная с примерно 188 °С, температурная зависимость жесткости меняет наклон (Рис. 12 (a)). Судить однозначно о причинах такого поведения в рамках доступных данных, трудно. Скорее всего, это связано с изменением заселённости доменов в кристалле на рубеже температур 187 – 189 °С.

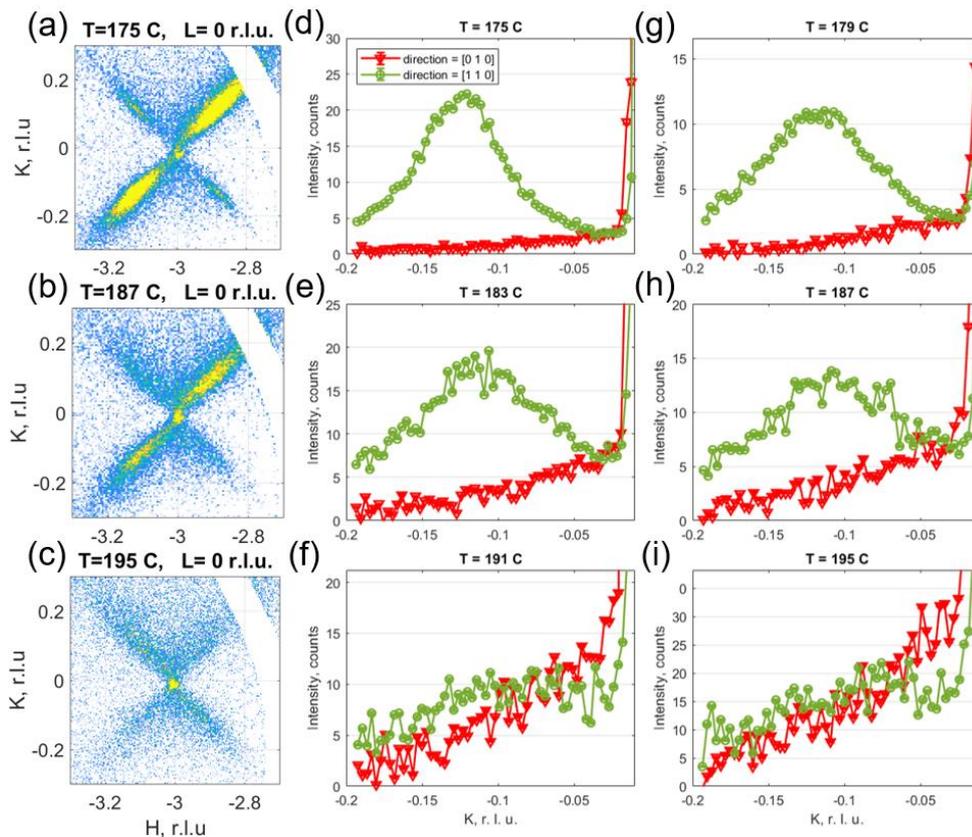


Рис. 11 Распределение диффузного рассеяния в IM фазе как функция температуры. Профили приведены в окрестности узла (-3 0 0) вдоль псевдокубических направлений [1 1 0] (круги) и [0 1 0] (треугольники) (d - i) с вычтенной фоновой компонентой

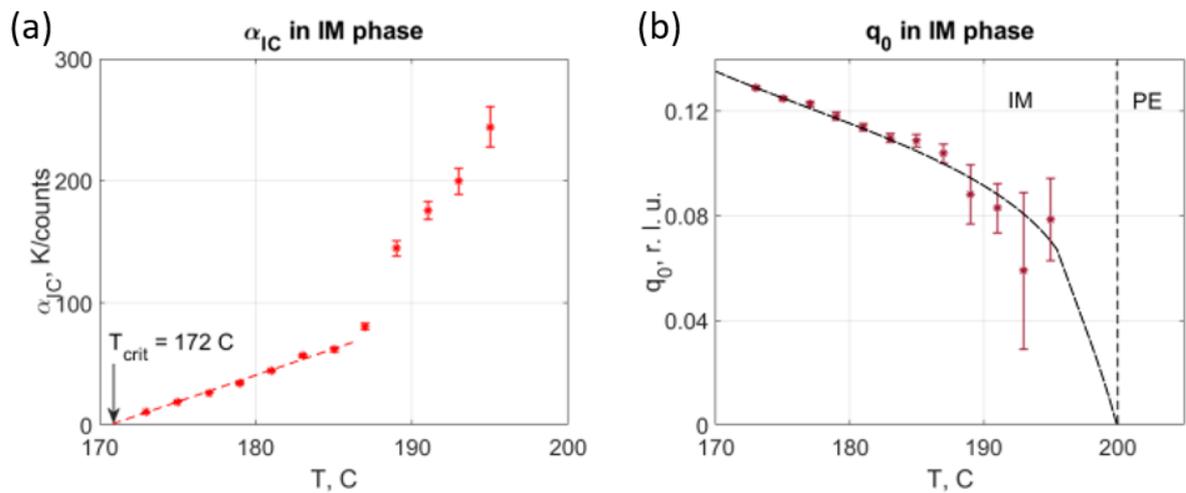


Рис. 12 Зависимость параметров диффузного рассеяния в IM фазе: высоты минимума несоразмерной жёсткости (a) и его положения (b).

Смещение максимума интенсивности ДР из нуля в позицию с ненулевым  $q_0$  можно интерпретировать по аналогии с теорией Ландау второродных переходов. На рис. 13 представлено сравнение теории Ландау и её аналогии в терминах жёсткости, актуальной в данном исследовании. Главное различие между подходами состоит в количестве параметров, зависящих от температуры: в рассмотрении Ландау температурно зависимым параметром является только  $\alpha$ , который описывает ширину минимума свободной энергии; в предложенном модельном описании предполагается, что минимум два параметра должны зависеть от температуры – сегнетоэлектрическая жёсткость  $\alpha_{FE}$  и константа корреляционной энергии  $D_2$ . Более того, эти параметры будут изменяться с температурой в различных температурных интервалах. Диэлектрические данные, а также оценка восприимчивости в центре зоны Бриллюэна в PE фазе указывают, что  $\alpha_{FE}$  должен линейно убывать при охлаждении, а вблизи перехода PE→IM и ниже его стать постоянным. Константа корреляционной энергии в PE фазе  $D_2$  предполагается положительной, однако, нет оснований полагать, что она должна быть температурно зависима. По достижении PE→IM  $D_2$  должна стать равной 0, чтобы потом при смене её знака реализовалось необходимое условие

существования минимума на сколь угодно малом ненулевом приведённом волновом векторе  $q$ . Достаточное условие существования минимума – восстановление положительной дисперсии профиля жёсткости – достигается с помощью положительного параметра  $D_4$ .

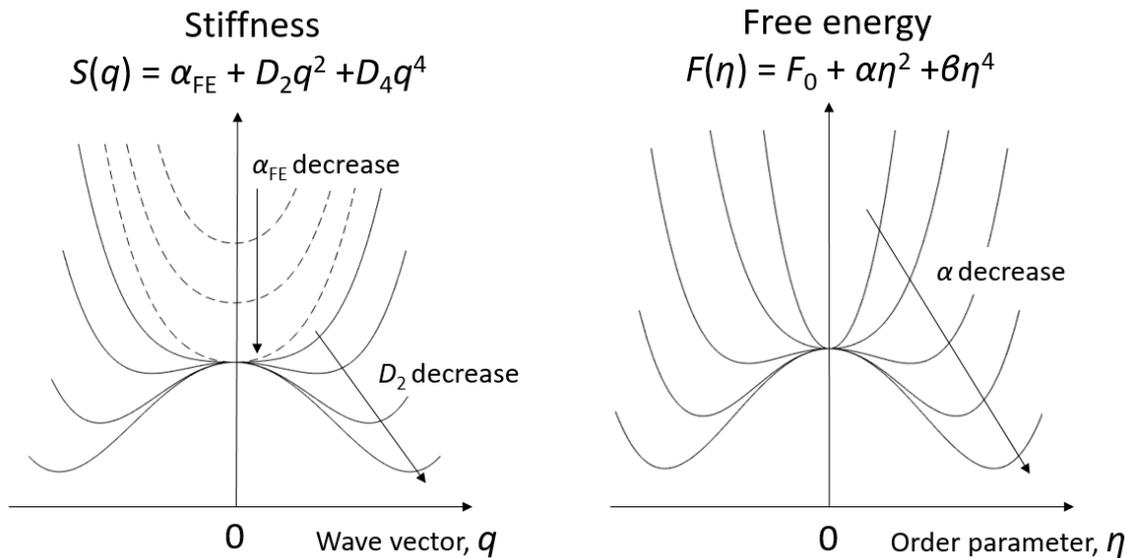


Рис. 13 Подход к описанию PE→IM перехода путём описания профилей жёсткости  $S = T \chi$  параметрическим соотношением  $S(q) = \alpha_{FE} + D_2 q^2 + D_4 q^4$  (слева) в сравнении с описанием теорией Ландау (справа). Пунктирными линиями показаны профили жёсткости в PE фазе: для них сегнетоэлектрическая жёсткость  $\alpha_{FE}$  линейно снижается с температурой, константа корреляционной энергии  $D_2$  – положительная константа, а  $D_4$  равен нулю. При переходе в низкосимметричную фазу. В низкосимметричной IM фазе параметр  $D_2$  становится отрицательным температурно зависимым параметром, а  $D_4$  приобретает положительное значение – таким образом на профилях жёсткости появляется температурно-зависимый минимум.

Модель хорошо воспроизводит экспериментальные данные не во всём температурном диапазоне PE и IM фаз: в PE фазе и в окрестности PE→IM перехода модель работает приемлемо, но в низкотемпературной области IM фазы наблюдаются расхождения между моделью и экспериментом как при

больших, так и при малых  $q$ . Моделирование было произведено при температурах выше 181 °С, поскольку при более низкой температуре происходит заметное перезаселение доменов.

Результаты модельного описания приведены на рис. 14. И сегнетоэлектрическая жёсткость  $\alpha_{FE}$ , и константа корреляционной энергии  $D_2$  снижаются при охлаждении. Изменчивость  $D_2$  с температурой в PE фазе сохраняется и при фиксированном и при варьируемом  $D_4$ , однако при постоянном  $D_4$  получаются более низкие значения  $D_2$ . Для обоих параметров характерны две особенности. Одна особенность – изгиб зависимостей в районе  $T = 250 - 280$  °С – совпадает с появлением заметных АФД флуктуаций в PE фазе. Другая – излом при  $T = 188$  °С – совпадает с моментом, когда испытывает излом несоразмерная жёсткость.

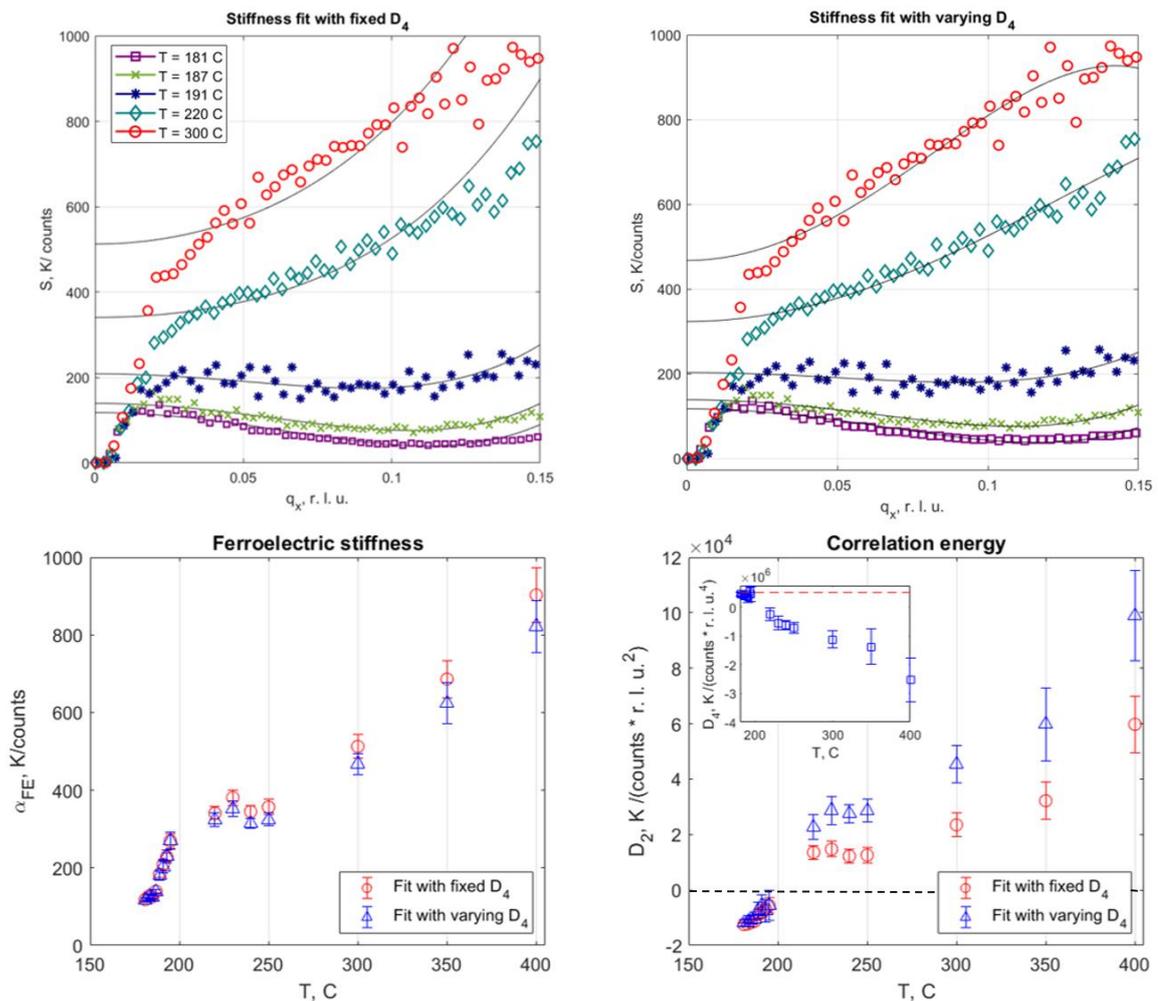


Рис. 14 Описание профилей жёсткости вдоль  $\Gamma$ -М направления соотношением  $S(q) = \alpha_{FE} + D_2q^2 + D_4q^4$  при фиксированном и варьируемом

$D_4$ , а также значения сегнетоэлектрической жёсткости  $\alpha_{FE}$  и константы корреляционной энергии  $D_2$ . Для описания использованы профили СЭ жёсткости вдоль направлений  $Q = (-3 + q_x, q_x, 0)$ .

## 6. Заключение

Последовательность температурно-индуцированных фазовых переходов под давлением оказывается намного богаче, чем при атмосферном давлении. В общих чертах сценарий видится следующим. При охлаждении из кубической фазы первыми образуются кислородные искажения, соответствующие моде  $\Gamma_{25}$  и приводящие к возникновению сверхструктурных рефлексов в  $R$ -позициях. При дальнейшем охлаждении, паттерн кислородных искажений становится сложнее, что явствует из появления также рефлексов в  $M$ -точках, которые тоже связаны с искажениями кислородного каркаса, но соответствующих другим модам. Совместно с появлением этих сложных искажений кислородного каркаса наблюдается максимум диффузного рассеяния, который можно соотнести с критическим рассеянием, связанным с несоразмерным параметром порядка. Уменьшение несоразмерной жесткости с охлаждением приводит к переходу в несоразмерную фазу. Дальнейшая эволюция этой фазы сейчас неизвестна в силу малой плотности экспериментальных точек, но на основании имеющейся информации (совместное наблюдение несоразмерных пиков с разными волновыми векторами) можно предполагать наличие нескольких несоразмерных фаз, связанных друг с другом переходами первого рода.

В результате эксперимента было установлено, что кислородная подсистема оказывается устойчива к изменению давления: во всех рассмотренных областях присутствует  $R$ -сверхструктура. Искажения кислородного каркаса

наблюдаются при более высоких температурах (область I), чем смещения в подсистеме свинца. В связи с этим можно сделать вывод, что на рост обобщённой восприимчивости, зафиксированный в области II, оказывают влияние именно повороты кислородных октаэдров. С понижением температуры максимумы обобщённой восприимчивости, лежащие на направлении  $[1\ 0\ 1]$ , сменяются несоразмерными модуляциями свинцовой подсистемы с близкими, либо совпадающими приведёнными волновыми векторами. Это может свидетельствовать о ключевой роли несоразмерной мягкой моды в формировании несоразмерной фазы в гафнате свинца. Наши результаты показывают отрицательное влияние давления на АФД жесткость и открывают вопрос о связи АФД параметра порядка и несоразмерной жесткости.

## Список литературы

- [1] K. M. Rabe, *Functional Metal Oxides: New Science and Novel Applications* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013, 2013) Chap. Antiferroelectricity in oxides: a reexamination, pp. 221–244.
- [2] X. Wei, A. Tagantsev, A. Kvasov, K. Roleder, C. Jia, and N. Setter, *Ferroelectric translational antiphase boundaries in nonpolar materials.*, *Nature communications* 5, 3031 (2014)
- [3] M. Pesic, S. Knebel, M. Hoffmann, C. Richter, T. Mikolajick, and U. Schroeder, *How to make DRAM non-volatile? Anti-ferroelectrics: A new paradigm for universal memories*, in *2016 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)* (IEEE, 2016) pp. 11–6.

- [4] L. Landau and E. Lifshitz, *Statistical Physics: Volume 5* (Elsevier Science, 2013).
- [5] 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  $\text{PbHfO}_3$ , *Phys. Rev. B* 100, 014107 (2019).
- [6] Shirane G., Pepinsky R. *Phase Transitions in Antiferroelectric  $\text{PbHfO}_3$*  //Physical Review. –1953. –T. 91. –No. 4. –C. 812.
- [7] A. Tagantsev et al., The origin of antiferroelectricity in  $\text{PbZrO}_3$ , *Nature Communications* 4, 2229 (2013).
- [8] Roleder, K., Maglione, M., Fontana, M. D., Jankowska-Sumara, I., Kugel, G. E. & Dec, J. (2000). *Ferroelectrics*, 238, 139–146.
- [9] A. Bosak, V. Svitlyk, A. Arakcheeva, R. Burkovsky, V. Diadkin, K. Roleder, and D. Chernyshov, Incommensurate crystal structure of  $\text{PbHfO}_3$ , *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials* 76 (2020).
- [10] G. Samara, Pressure and Temperature Dependence of the Dielectric Properties and Phase Transitions of the Antiferroelectric Perovskites:  $\text{PbZrO}_3$  and  $\text{PbHfO}_3$ , *Physical Review B* 1, 3777 (1970).
- [11] I. Jankowska-Sumara, M. Pasciak, M. Kadziolka- Gawel, M. Podgórna, A. Majchrowski, and K. Roleder, Local properties and phase transitions in Sn doped antiferroelectric  $\text{PbHfO}_3$  single crystal, *Journal of Physics: Condensed Matter* 32, 435402 (2020).
- [12] A. D. Bruce and R. A. Cowley, *Structural phase transitions* (Taylor and Francis, London, 1981).

[13] M. Pasciak, T. Welberry, A. Heerdegen, V. Laguta, T. Ostapchuk, S. Leoni, and J. Hlinka, Atomistic modeling of diffuse scattering in cubic  $\text{PbZrO}_3$ , *Phase Transitions* 88, 273 (2015).

[14] 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, A. K. Tagantsev, *Scientific Reports*, 7, 41512 (2017).