

УДК 538.913

Д.А. Андроникова^{1, 2}, Р.Г. Бурковский¹,
С.Б. Вахрушев^{1, 2}, А.В. Филимонов¹

¹Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРНОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ В ЦИРКОНАТЕ СВИНЦА

В данной работе проведено моделирование низкоэнергетического фононного спектра в модельном антисегнетоэлектрике – цирконате свинца – с использованием пятимодовой модели Вакса, учитывающей флексоэлектрическое взаимодействие. Установлено, что цирконат свинца находится в состоянии, близком к неустойчивому.

ЦИРКОНАТ СВИНЦА, ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД, АНТИСЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВО, ФЛЕКСОЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ.

Введение

История исследований цирконата свинца PbZrO_3 берет свое начало с 1951 года, когда на основе результатов измерения его диэлектрических свойств [1] фазовый переход в цирконате свинца (ЦС) был определен как антисегнетоэлектрический. Свойства модельного антисегнетоэлектрика ЦС продолжают активно исследовать до наших дней. В последнее время, в связи с расширением возможностей применения антисегнетоэлектриков [2], наблюдается рост интереса к материалам подобного рода. Внимание исследователей к ЦС объясняется еще и тем, что он входит важнейшей составляющей в известный своими уникальными сегнетоэлектрическими и пьезоэлектрическими свойствами цирконат-титанат свинца. Однако, несмотря на технологическую важность и продолжительную историю изучения ЦС, механизмы формирования антисегнетоэлектрического состояния в ЦС остаются не до конца изученными.

Фазовый переход в ЦС обычно описывают сложным параметром порядка, который представляет собой суперпозицию нормальных мод, соответствующих разным точкам зоны Бриллюэна (R, Σ) [3]. Перестройку структуры в ЦС, приводящую к антисегнетоэлектрической фазе, можно представить как комбинацию смещений в двух модах решетки. Первая мода отвечает антипараллельным смещениям ионов свинца;

ее можно охарактеризовать волновым вектором $\mathbf{q}_\Sigma = 2\pi / a_p (1/4, 1/4, 0)$, где a_p – постоянная ячейки в параэлектрической фазе. R -мода отвечает антифазным вращениям кислородных октаэдров и описывается волновым вектором $\mathbf{q}_R = 2\pi / a_p (1/2, 1/2, 1/2)$.

Результаты измерений диэлектрических свойств [4] указывают на существование в ЦС сегнетоэлектрической неустойчивости, которая приводит к смягчению оптического фонона в центре зоны Бриллюэна. В работе [5] было показано, что мягкая сегнетоэлектрическая мода в ЦС проявляется в виде центрального пика в фононном спектре, причем интенсивность этого пика резко возрастает при приближении к фазовому переходу, а также в виде фононной оптической ветви, частота которой практически не зависит от температуры. Такая картина может быть описана как результат взаимодействия мягкого оптического фонона с неким некритическим релаксационным процессом.

Сегнетоэлектрическая нестабильность за счет флексоэлектрического межмодового взаимодействия вызывает понижение поперечной акустической ветви. В результате в ЦС наблюдается аномально низкая и практически пологая поперечная акустическая фононная ветвь, распространяющаяся в направлении $[1\ 1\ 0]$ и имеющая поляризацию в направлении $[1\ -1\ 0]$ (поляризация

“in plane”, т. е. в плоскости распространения фонона). При приближении к температуре фазового перехода частота данной поперечной акустической фононной ветви понижается равномерно во всей зоне Бриллюэна. Вследствие такого межмодового взаимодействия кристалл оказывается в состоянии, очень близком к переходу в несоразмерную фазу. Однако ЦС не испытывает перехода в указанную фазу в силу так называемого процесса «переброса» (umklapp), в результате которого возникает модуляция решетки с соразмерным волновым вектором \mathbf{q}_2 .

Существование межмодового взаимодействия в перовскитоподобных сегнетоэлектриках давно является предметом обсуждения. В квантовом параэлектрике KTaO_3 (КТО) межмодовое взаимодействие приводит к тому, что мягкая оптическая мода вызывает равномерное понижение частоты акустической ветви по всей зоне Бриллюэна. В результате в спектрах, помимо смягчающейся оптической ветви, наблюдается понижение частоты поперечной акустической ветви [6]. В работе [7] было проведено моделирование дисперсионных зависимостей в КТО с учетом взаимодействия двух низкочастотных мод: оптической поперечной (ТО) и акустической поперечной (ТА). Совпадение результатов расчета с экспериментальными данными показало, что понижение акустической ветви этого квантового параэлектрика может быть вызвано взаимодействием со смягчающейся оптической фононной ветвью. Авторами [7] была показана возможность возникновения неустойчивости решетки с ненулевым волновым вектором \mathbf{q}_{crit} , соответствующим нулевой частоте ТА-моды, прежде чем частота ТО-фонона при $\mathbf{q} = 0$ станет равной нулю. В таком случае происходит переход в фазу, которая характеризуется наличием синусоидально модулированных смещений с периодом модуляции, определяемым волновым вектором \mathbf{q}_{crit} . Таким образом, если межмодовое взаимодействие оказывается достаточно большим, то возможно понижение до нуля значения частоты фононной ветви при определенной величине волнового вектора \mathbf{q}_{crit} , что приводит к образованию несоразмерной фазы.

В работе [8] для феноменологического описания анизотропной низкоэнергетической дисперсии ТА-фононов в КТО была использована пятимодовая модель Вакса [9], которая позволила рассчитать дисперсионные поверхности для кубических кристаллов перовскита. В данной модели учитываются пять самых низкоэнергетичных фононных мод: две поперечные оптические (2 ТО) и три акустические (2 ТА и 1 LA). В результате в широком температурном интервале для кристаллов КТО было получено точное описание низкочастотного спектра, что подтвердило предположение о том, что низкая частота акустической моды обусловлена взаимодействием со смягчающейся оптической модой.

В работе [5] было проведено моделирование формы диффузного рассеяния в ЦС с использованием модели Вакса, которая учитывает межмодовое взаимодействие.

В рамках данной статьи нами предлагается развитие подхода к моделированию дисперсионных зависимостей в ЦС с помощью пятимодовой модели Вакса, а также рассматривается возможность образования неустойчивости в данной системе.

Модель Вакса

Моделирование низкоэнергетической части спектра в ЦС мы предлагаем осуществить с помощью модели Вакса. В используемом приближении точность описания частоты фонона ω определяется параметром ω^2 / Ω_{op} , где Ω_{op} — частота типичной высокоэнергетичной моды, например продольной оптической [9].

Пятимодовый гамильтониан для трех акустических фононных ветвей со смещениями x_1, x_2, x_3 и двух оптических фононных ветвей со смещениями u_1, u_2 имеет следующий вид:

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

Отметим, что наличие температурной зависимости предполагается лишь у мягкой оптической ветви, квадрат частоты которой обозначен как λ . Тензор $\hat{A}(\mathbf{q})$ описывает

дисперсию акустической фононной ветви при отсутствии взаимодействия, $\widehat{S}(\mathbf{q})$ — дисперсию оптической фононной ветви, а тензор $\widehat{V}(\mathbf{q})$ соответствует вкладу акусто-оптического взаимодействия. Данные тензоры могут быть разложены в окрестности малых значений q с учетом кубической и зеркальной симметрий:

$$\begin{aligned} \widehat{A}(\mathbf{q}) &= q^2(A_a g^a + A_l g^l + A_t g^t); \\ \widehat{S}(\mathbf{q}) &= q^2(S_a g^a + S_l g^l); \\ \widehat{V}(\mathbf{q}) &= q^2(V_a g^a + V_l g^l). \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь тензоры g зависят только от направления $\mathbf{n} = \mathbf{k}/k$:

$$\begin{aligned} g_{\alpha\beta}^t &= \delta_{\alpha\beta} - n_\alpha n_\beta; \\ g_{\alpha\beta}^l &= n_\alpha n_\beta; \\ g_{\alpha\beta}^a &= \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} n_\gamma n_\delta, \end{aligned} \quad (3)$$

где $\delta_{\alpha\beta}$ — символ Кронекера; $\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}$ — тензорный инвариант с учетом кубической симметрии, который равен единице, когда все его индексы совпадают, и нулю во всех остальных случаях.

В результате тензоры $\widehat{A}(\mathbf{q})$, $\widehat{S}(\mathbf{q})$ и $\widehat{V}(\mathbf{q})$ оказываются состоящими из поперечной (g^t), продольной (g^l) и анизотропной (g^a) частей. Коэффициенты S_l и V_l отсутствуют, так как в модель входят только поперечные оптические моды. Величины A_t , S_t , V_t являются константами, причем A_t можно выразить через упругие модули:

$$\begin{aligned} A_t &= \frac{1}{\rho} c_{44}; \\ A_l &= \frac{1}{\rho} (c_{12} + 2c_{44}); \\ A_a &= \frac{1}{\rho} (c_{11} - c_{12} - 2c_{44}), \end{aligned} \quad (4)$$

где ρ — плотность.

Данная модель была использована для расчета дисперсии в ЦС. Согласно модели, частоты мод должны быть квадратными корнями из собственных чисел следующей матрицы:

$$H^{(5)}(\mathbf{q}) = H_{is}(|q|, \lambda, S_t, A_t, V_t, A_t) + H_{anis}(\mathbf{q}, S_a, A_a, V_a). \quad (5)$$

Изотропная часть матрицы (5) имеет вид

$$H_{is} =$$

$$= \begin{pmatrix} \lambda + S_t q^2 & 0 & V_t q^2 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda + S_t q^2 & 0 & V_t q^2 & 0 \\ V_t q^2 & 0 & A_t q^2 & 0 & 0 \\ 0 & V_t q^2 & 0 & A_t q^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & A_t q^2 \end{pmatrix}. \quad (6)$$

Анизотропная часть этой матрицы имеет вид

$$H_{anis} = q^2 \times$$

$$\begin{pmatrix} S_a h_{11} & S_a h_{12} & V_a h_{11} & V_a h_{12} & V_a h_{13} \\ S_a h_{12} & S_a h_{22} & V_a h_{12} & V_a h_{22} & V_a h_{23} \\ V_a h_{11} & V_a h_{12} & A_a h_{11} & A_a h_{12} & A_a h_{13} \\ V_a h_{12} & V_a h_{22} & A_a h_{12} & A_a h_{22} & A_a h_{23} \\ V_a h_{23} & V_a h_{23} & A_a h_{33} & A_a h_{23} & A_a h_{33} \end{pmatrix}, \quad (7)$$

где

$$\begin{aligned} h_{11} &= \frac{2n_2^2 n_3^2}{n_1^2}, h_{12} = \frac{n_1 n_2 n_3}{n_1^2} (n_3^2 - n_2^2), \\ h_{22} &= 2n_1^2 (n_1^2 - \frac{n_2^2 n_3^2}{n_1^2}), h_{13} = \frac{n_2 n_3}{n_1} (n_2^2 - n_3^2), \\ h_{23} &= \frac{n_1}{n_1} (n_1^2 n_1^2 - n_2^4 - n_3^4), h_{33} = n_1^4 + n_2^4 + n_3^4. \end{aligned} \quad (8)$$

Следовательно, в данной модели имеется восемь параметров: A_t , A_l , A_a , S_t , S_a , V_t , V_a и λ . Буквой λ обозначен квадрат частоты мягкой оптической моды при $\mathbf{q} = 0$. В рамках квазигармонического приближения данный параметр — единственный, который зависит от температуры.

Частота релевантной оптической моды при $\mathbf{q} = 0$ взята из экспериментальных данных по инфракрасной спектроскопии [10]. Параметры, контролирующие акустическую дисперсию, были рассчитаны на основе значений упругих модулей, взятых из результатов эксперимента по рассеянию Бриллюэна [5]: $c_{11} = 194$ ГПа, $c_{12} = 61$ ГПа, $c_{44} = 71$ ГПа. Плотность цирконата свинца $\rho = 8$ г/см³, постоянная решетки $a = 0,416$ нм [11]. В результате были получены следующие значения параметров: $A_t = 2512$ (мэВ)²/(г/у)²; $A_l = 879$ (мэВ)²/(г/у)²;

$$A_a = -111 \text{ (мэВ)}^2 / (r_l u)^2.$$

В таком случае остается всего четыре варьируемых параметра. Для упрощения мы ограничили наше рассмотрение случаем изотропного межмодового взаимодействия ($V_a = 0$). Значения остальных трех параметров были получены методом наименьших квадратов:

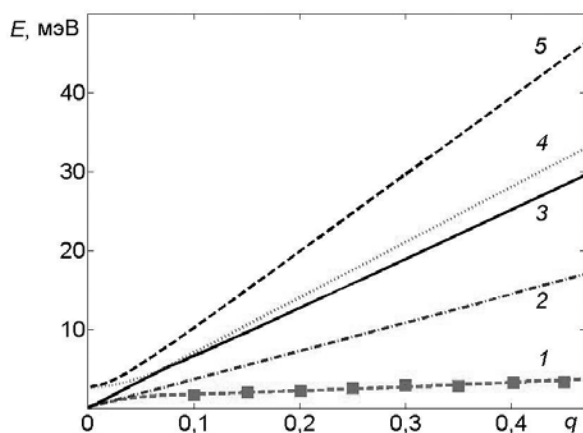


Рис. 1. Результаты моделирования (линии) дисперсионных зависимостей пяти (1 – 5) самых низкоэнергетических мод. Расчеты выполнены с помощью модели Вакса; проведено сравнение с экспериментальными данными (символы). Температура – 780 К. Моды колебаний фононов: TA *in plane* (1) и *out of plane* (2); LA (3); TO *in plane* (4) и *out of plane* (5)

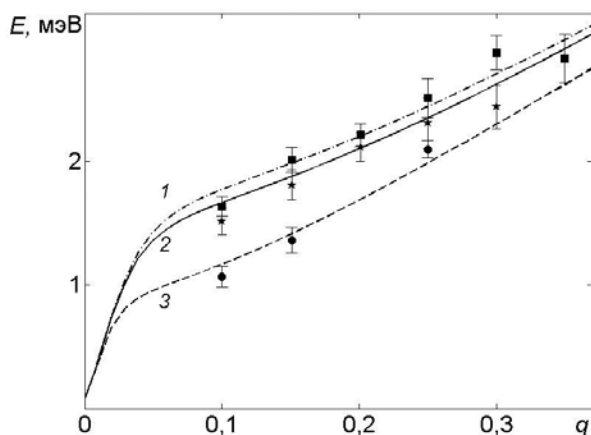


Рис. 2. Температурная эволюция дисперсионной зависимости TA *in plane* фононов, рассчитанная с помощью модели Вакса (линии), проведено сравнение с экспериментальными данными (символы). Температура, К: 780 (1); 680 (2), 550 (3)

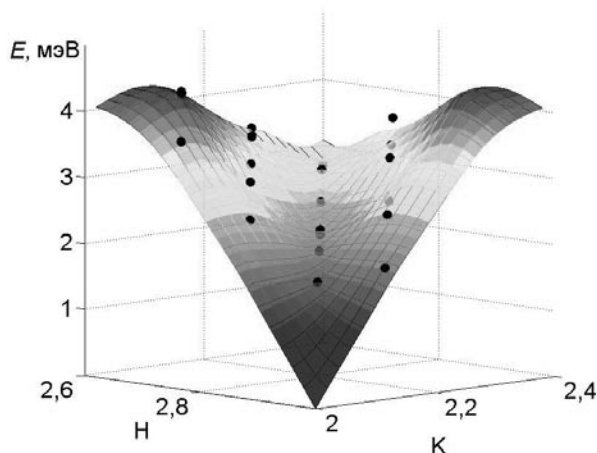


Рис. 3. 3D-представление результатов моделирования дисперсионной поверхности поперечных акустических фононов с поляризацией *in plane* в одной четверти зоны Бриллюэна; расчеты выполнены с помощью модели Вакса; проведено сравнение с экспериментальными данными (символы); $T = 780 \text{ К}$

$$S_a = -6863 \text{ (мэВ)}^2 / (r_l u)^2,$$

$$S_t = 4604 \text{ (мэВ)}^2 / (r_l u)^2,$$

$$V_t = 955,4 \text{ (мэВ)}^2 / (r_l u)^2.$$

С использованием вышеприведенных параметров было выполнено моделирование дисперсионных зависимостей частот низколежащих мод в направлении $[1\ 1\ 0]$. Результаты моделирования для температуры 780 К приведены на рис. 1. На этом же рисунке отмечены экспериментально полученные частоты ТА-фононов *in plane*; сравнение расчетных кривых с экспериментом подтверждает справедливость данной модели для описания anomalously низкой поперечной акустической ветви.

Модель Вакса позволяет также получить температурную зависимость фононной дисперсии. На рис. 2 приведено сравнение вычисленной дисперсии ТА-фононов, имеющих поляризацию *in plane*, с экспериментально полученными величинами. Видно, что частоты ТА-фононов, вычисленные с применением модели Вакса, в параэлектрической фазе понижаются с приближением к температуре фазового перехода аналогично экспериментально полученным частотам.

На рис. 3 приведена дисперсионная поверхность акустических фононов, также

рассчитанная с применением модели Вакса. Видно, что трехмерная дисперсионная зависимость имеет форму долины с провалом вдоль Σ -направления. Таким образом, модельные расчеты воспроизводят анизотропию энергии акустических фононов.

Исследование системы на неустойчивость

В работе [7] рассмотрена возможность ситуации, в которой частота акустической моды становится равной нулю в определенной точке зоны Бриллюэна \mathbf{q}_{crit} в результате взаимодействия с оптической модой. С целью анализа подобной ситуации, т. е. насколько наша система близка к состоянию неустойчивости, было проведено варьирование параметров S_t , S_a и V_t . Напомним, что для моделирования нами были использованы следующие значения параметров:

$$\begin{aligned} S_a &= -6863 \text{ (мэВ)}^2/(\text{rlu})^2, \\ S_t &= 4604 \text{ (мэВ)}^2/(\text{rlu})^2, \\ V_t &= 955,4 \text{ (мэВ)}^2/(\text{rlu})^2. \end{aligned}$$

На рис. 4 приведены дисперсионные зависимости частоты фононной ТА-моды для нескольких значений V_t . Видно, что уже при $V_t = 995 \text{ (мэВ)}^2/(\text{rlu})^2$ частота акустической моды становится нулевой и система оказывается неустойчивой. Согласно нашим расчетам, от параметра взаимодействия V_t

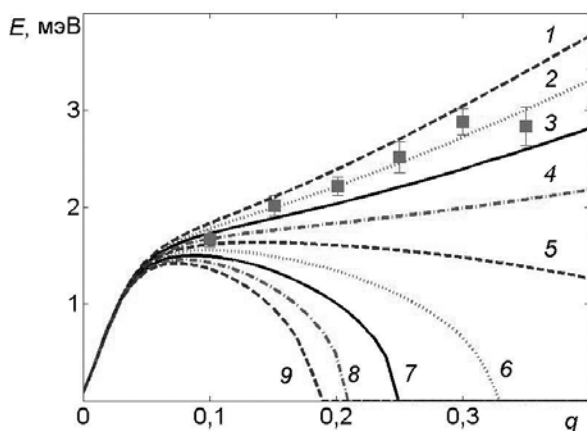


Рис. 4. Расчетные дисперсионные зависимости поперечной акустической моды вдоль Σ -направления (*in plane*) для нескольких значений параметра взаимодействия V_t : 945 (1), 955,4 (2), 965 (3), 975 (4), 985 (5), 995 (6), 1005 (7), 1015 (8), 1025 (9); $T = 780 \text{ K}$

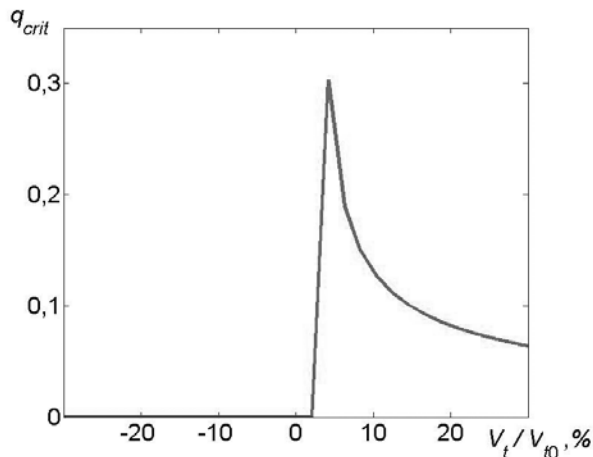


Рис. 5. Расчетная зависимость модуля волнового вектора \mathbf{q}_{crit} от параметра взаимодействия V_t , который выражен в процентах относительно величины $V_{t,0} = 955,4 \text{ (мэВ)}^2/(\text{rlu})^2$

критически зависит только самая низкоэнергетичная, ТА-мода, тогда как частоты остальных мод демонстрируют лишь слабую зависимость от указанного параметра.

В процессе моделирования нами была проанализирована зависимость волнового вектора \mathbf{q}_{crit} от параметра V_t . Была исследована устойчивость нашей системы, аналогично рассмотрению, проведенному в работе [7]. Условие устойчивости системы, включающей пять мод, должно задаваться следующими условиями для определителя матрицы H (5):

$$\begin{aligned} |H| &> 0, \\ \frac{\partial |H|}{\partial q} &= 0. \end{aligned} \quad (9)$$

Данные условия были использованы в совокупности с матрицами (6), (7) для получения волнового вектора нестабильной моды \mathbf{q}_{crit} . Результаты проведенного анализа представлены на рис. 5, где приведена зависимость \mathbf{q}_{crit} от параметра V_t . Видно, что при совсем небольшом изменении V_t возникает нестабильность акустической моды в точке Σ , что приведет к возникновению Σ -сверхструктуры.

Заключение

Проведено моделирование низкочастотной области фононного спектра циркона-



та свинца PbZrO_3 с использованием модели Вакса. Учет взаимодействия всего пяти низкоэнергетичных мод позволяет получить не только хорошее согласие дисперсионной зависимости для поперечного ТА-фонона с экспериментально наблюдаемой дисперсией, но и позволяет смоделировать температурные изменения частоты ТА-фонона.

Установлено, что рассматриваемая система, включающая в себя пять низколежащих мод, находится в состоянии, близком к неустойчивому. Небольшого изменения хотя бы одного из параметров, задающих взаимодействие между этими модами, оказывается достаточно для возникновения неустойчивости в решетке, которая характеризуется волновым вектором \mathbf{q}_{crit} . Например, при увеличении параметра акусто-оптического взаимодействия V_t на 5 %

частота ТА-моды становится равной нулю при значении $q_{crit} = 0,25$, что соответствует неустойчивости решетки в Σ -точке. Однако вектор \mathbf{q}_{crit} может иметь любую величину, в том числе иррациональную; в таком случае система будет близка к переходу в несоответствующую фазу.

Если система настолько чувствительна к небольшому изменению параметров междоимового взаимодействия, то можно ожидать, что она будет чувствительна и к различным внешним воздействиям. В таком случае представляет интерес исследование фазовых переходов в цирконате свинца, к которому приложено внешнее давление.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-22-00136) в СПбПУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shirane G., Sawaguchi E., Takagi Y. Dielectric properties of lead zirconate. *Phys. Rev.* 1951. Vol. 84, pp. 476-481.
2. Rabe Karin M. Antiferroelectricity in oxides: a reexamination. Functional metal oxides, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA. 2013, pp. 221-244.
3. Fujishita H., Hoshino S. A study of structural phase transitions in antiferroelectric PbZrO_3 by neutron diffraction. *J. Phys. Soc. Jpn.* 1984. Vol. 53. No. 1, pp. 226-234.
4. Roleder K., Maglione M., Fontana M.D. Behaviour of a polar relaxation mode around the phase transition point in the antiferroelectric single crystal. *J. Phys.: Condens. Matt.* 1996. Vol. 8, pp. 669-678.
5. Tagantsev A.K., Vaideeswaran K., Vakhrushev S.B., Filimonov A.V., Burkovsky R.G., Shaganov A.P., Andronikova D.A., Rudskoy A.I., Baron A. Q.R., Uchiyama H., Chernyshov D., Bosak A., Ujma Z., Roleder K., Majchrowski A., Ko J.-H., Setter N. The origin of antiferroelectricity in PbZrO_3 . *Nat. Commun.* 2013. Vol. 4. P. 2229.
6. Shirane G., Nathans R., Minkiewicz V.J. Temperature dependence of the soft ferroelectric mode in KTaO_3 . *Phys. Rev.* 1967. Vol. 157, pp. 396-399.
7. Axe J.D., Harada J., Shirane G. Anomalous acoustic dispersion in centrosymmetric crystals with soft optic phonons. *Phys. Rev. B.* 1970. Vol. 1, pp. 1227-1234.
8. Farhi E., Tagantsev A.K., Currat R., Hehlen B., Courtens E., Boatner L.A. Low energy phonon spectrum and its parameterization in pure KTaO_3 below 80 K. *Eur. Phys. J. B.* 2000. Vol. 15. No. 4, pp. 615-623.
9. Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М.: Наука, 1973. 328 с.
10. Ostapchuk T., Petzelt J., Zelezny V., Kamba S., Bovtun V., Porokhonskiy V., Pashkin A., Kuzel P., Glinchuk M.D., Bykov I.P., Gorshunov B., Dressel M. Polar phonons and central mode in antiferroelectric PbZrO_3 ceramics. *J. Phys.: Cond. Matt.* 2001. Vol. 13. No. 11, pp. 2677-2689.
11. Whatmore R., Glazer A.M. Structural phase transitions in lead zirconate. *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1979. Vol. 12, pp. 1505-1519.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

АНДРОНИКОВА Дарья Александровна — инженер кафедры физической электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета, старший лаборант лаборатории физики ферроиков Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.
andronikova.daria@gmail.com

БУРКОВСКИЙ Роман Георгиевич — кандидат физико-математических наук, инженер кафедры физической электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.

roman.burkovskiy@esrf.fr

ВАХРУШЕВ Сергей Борисович — доктор физико-математических наук, профессор кафедры физической электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета, заведующий лабораторией нейтронных исследований Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.

s.vakhrushev@mail.ioffe.ru

ФИЛИМОНОВ Алексей Владимирович — доктор физико-математических наук, доцент кафедры физической электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.

filimonov@rphf.spbstu.ru

Andronikova D.A., Burkovsky R.G., Vakhrushev S.B., Filimonov A.V. MODELING OF STRUCTURAL INSTABILITY IN LEAD ZIRCONATE.

Low-energy phonon spectra of lead zirconate being classic antiferroelectric have been simulated using the Vaks model with 5 modes. This model takes into account a flexoelectric coupling between 5 low-energy modes (3 acoustical and 2 optical ones). The Vaks model was shown to allow not only to achieve good agreement of calculated dispersions with experimental data, but to reproduce the temperature behaviour of TA phonon frequencies as well.

As our calculations revealed, the system with 5 low-energy modes was close to structural instability stage. Even a weak change in coupling parameters could result in lattice instability which was characterized by \mathbf{q}_{crit} wave vector. The \mathbf{q}_{crit} -vector took any value including irrational one. In latter case the system would be close to go over into an incommensurate phase.

LEAD ZIRCONATE, PHASE TRANSITION, ANTIFERROELECTRICITY, FLEXOELECTRIC COUPLING.

REFERENCES

1. Shirane G., Sawaguchi E., Takagi Y. Dielectric properties of lead zirconate. *Phys. Rev.*, 1951, Vol. 84, pp. 476-481.
2. Rabe Karin M. *Antiferroelectricity in oxides: a reexamination. Functional metal oxides*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, 2013, pp. 221-244.
3. Fujishita H., Hoshino S. A study of structural phase transitions in antiferroelectric PbZrO_3 by neutron diffraction. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1984, Vol. 53, No. 1, pp. 226-234.
4. Roleder K., Maglione M., Fontana M.D. Behaviour of a polar relaxation mode around the phase transition point in the antiferroelectric single crystal. *J. Phys.: Condens. Matt.*, 1996, Vol. 8, pp. 669-678.
5. Tagantsev A.K., Vaideeswaran K., Vakhrushev S.B., Filimonov A.V., Burkovsky R.G., Shaganov A.P., Andronikova D.A., Rudskoy A.I., Baron A. Q.R., Uchiyama H., Chernyshov D., Bosak A., Ujma Z., Roleder K., Majchrowski A., Ko J.-H., Setter N. The origin of antiferroelectricity in PbZrO_3 . *Nat. Commun.*, 2013, Vol. 4, P. 2229.
6. Shirane G., Nathans R., Minkiewicz V.J. Temperature dependence of the soft ferroelectric mode in KTaO_3 . *Phys. Rev.*, 1967, Vol. 157, pp. 396-399.
7. Axe J.D., Harada J., Shirane G. Anomalous acoustic dispersion in centrosymmetric crystals with soft optic phonons. *Phys. Rev. B*. 1970. Vol. 1, pp. 1227-1234.
8. Farhi E., Tagantsev A.K., Currat R., Hehlen B., Courtens E., Boatner L.A. Low energy phonon spectrum and its parameterization in pure KTaO_3 below 80 K. *Eur. Phys. J. B.*, 2000, Vol. 15. No. 4, pp. 615-623.
9. Vaks V.G. *Vvedeniye v mikroskopicheskuyu teoriyu segnetoelektrikov*. Moscow, Nauka, 1973. 328 p.
10. Ostapchuk T., Petzelt J., Zelezny V., Kamba S., Bovtun V., Porokhonskiy V., Pashkin A., Kuzel P., Glinchuk M.D., Bykov I.P., Gorshunov B., Dressel M. Polar phonons and central mode in antiferroelectric PbZrO_3 ceramics. *J. Phys.: Cond. Matt.*, 2001, Vol. 13, No. 11, pp. 2677-2689.
11. Whatmore R., Glazer A.M. Structural phase transitions in lead zirconate. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1979, Vol. 12, pp. 1505-1519.

THE AUTHORS

ANDRONIKOVA Daria A.

St. Petersburg Polytechnic University, Ioffe Physical-Technical Institute of RAS
29 Politekhnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
andronikova.daria@gmail.com

BURKOVSKY Roman G.

St. Petersburg Polytechnic University
29 Politekhnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
roman.burkovskiy@esrf.fr

VAKHRUSHEV Sergei B.

St. Petersburg Polytechnic University, Ioffe Physical-Technical Institute
29 Politekhnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
s.vakhrushev@mail.ioffe.ru

FILIMONOV Alexei V.

St. Petersburg Polytechnic University
29 Politekhnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
filimonov@rphf.spbstu.ru