

Физика конденсированного состояния

Научная статья

УДК 538.913

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.18301>

КРИТИЧЕСКОЕ РАССЕЯНИЕ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ЦИРКОНАТЕ-ТИТАНАТЕ СВИНЦА (PZT2.4) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДЕЛИ ЛАСТА ДЛЯ МЯГКОЙ МОДЫ

С. Б. Вахрушев^{1,2,3}, С. А. Реймерс^{2,3} , Ю. А. Бронвальд¹

¹ Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия;

² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия;

³ Тихоокеанский государственный университет, г. Хабаровск, Россия

 serafim.reimers@yandex.ru

Аннотация. В работе проведено экспериментальное и теоретическое исследование критического рассеяния для соединения $\text{PbZr}_{0.976}\text{Ti}_{0.024}\text{O}_3$ (PZT2.4), в окрестности центра зоны Бриллюэна с учетом межмодового взаимодействия. Измерение рассеяния проводилось на Европейском источнике синхротронного излучения (ESRF). Одномерные профили зависимости интенсивности рассеяния от волнового вектора были получены с использованием специально разработанных программ. Для оптической мягкой моды в центре зоны Бриллюэна была использована модель Ласта. Путем количественного анализа профиля рассеяния для мягкого направления $[1\ 0\ 1]$ определены частоты и векторы поляризации перенормированных мод. Достигнуто хорошее согласие модельного расчета с экспериментальными данными. Прослежено изменение вектора поляризации низшей поперечной акустической моды как функции приведенного волнового вектора.

Ключевые слова: сегнетоэлектрик, антисегнетоэлектрик, фазовый переход, динамика решетки, критическое рассеяние

Финансирование: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FEME-2024-0005).

Для цитирования: Вахрушев С. Б., Реймерс С. А., Бронвальд Ю. А. Критическое рассеяние синхротронного излучения в цирконате-титанате свинца (PZT2.4) с использованием модели Ласта для мягкой моды // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2025. Т. 18. № 3. С. 9–19. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.18301>

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Original article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.18301>


CRITICAL SCATTERING OF SYNCHROTRON RADIATION IN THE LEAD ZIRCONATE-TITANATE (PZT2.4) USING THE LAST MODEL FOR THE SOFT MODE

S. B. Vakhrushev^{1,2,3}, S. A. Reimers^{2,3} , Yu. A. Bronwald¹

¹ Ioffe Institute, St. Petersburg, Russia;

² Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia;

³ Pacific National University, Khabarovsk, Russia

 serafim.reimers@yandex.ru

Abstract. In this work, an experimental and theoretical studies of critical scattering for the $\text{PbZr}_{0.976}\text{Ti}_{0.024}\text{O}_3$ (PZT2.4) compound in the vicinity of the Brillouin zone center have been

carried out taking into account the mode coupling. The scattering measurements were carried out at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). One-dimensional profiles of the scattering intensity dependence on the wave vector were obtained using specially developed programs. The Last model was used for the optical soft mode in the Brillouin zone center. The frequencies and polarization vectors of the renormalized modes were determined by quantitative analysis of the scattering profile for the soft direction $[1\ 0\ 1]$. Good agreement between the calculated results of the model and the experimental data was achieved. The polarization vector's change of the lowest transverse acoustic mode was traced as a function of the reduced wave vector.

Keywords: ferroelectric, antiferroelectric, phase transition, lattice dynamics, critical scattering

Funding: The research was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Project No. FEME-2024-0005).

For citation: Vakhrushev S. B., Reimers S. A., Bronwald Iu. A., Critical scattering of synchrotron radiation in the lead zirconate-titanate (PZT2.4) using the Last model for the soft mode, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 18 (3) (2025) 9–19. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.18301>

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Введение

Тщательный анализ картины рентгеновской или нейтронной дифракции любого, даже самого совершенного, кристалла демонстрирует, что в дополнение к регулярным пикам Брэгга присутствует размытый вклад, состоящий из некоторых полос, пятен или гало вокруг основных отражений. Этот фоновый компонент обычно называется диффузным рассеянием, и он содержит ценную информацию о всегда присутствующем статическом или динамическом беспорядке. Статья К. Лонсдейл и Х. Смитса [1] описывает самые первые наблюдения диффузного рассеяния в начале XX века.

Существует много превосходных книг и обзорных статей по общим аспектам диффузного рассеяния и его применению для анализа целого ряда физических проблем. Наиболее распространенным видом такого рассеяния является термодиффузное рассеяние на колебаниях кристаллической решетки [2, 3]. Интенсивность I термодиффузного рассеяния (TDS) можно описать следующим выражением:

$$I_{\text{TDS}}(\mathbf{Q}) = I_0 \sum_{\lambda} \frac{1}{\omega_{\lambda}^2(\mathbf{q})} |F_{\lambda}(\mathbf{Q}, \mathbf{q})|^2 \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{q} - \boldsymbol{\tau}), \quad (1)$$

где \mathbf{Q} – вектор рассеяния; $\mathbf{q} = \mathbf{Q} - \boldsymbol{\tau}$ – приведенный волновой вектор; $\boldsymbol{\tau}$ – вектор обратной решетки; ω_{λ} – частота моды λ ; $F_{\lambda}(\mathbf{Q}, \mathbf{q})$ – неупругий структурный фактор.

Фактор $F_{\lambda}(\mathbf{Q}, \mathbf{q})$ определяется кристаллической структурой (положением \mathbf{r}_{μ} атомов μ в элементарной ячейке) и векторами поляризации фононных мод $\mathbf{e}_{\mu}^{\lambda}(\mathbf{q})$:

$$F_{\lambda}(\mathbf{Q}, \mathbf{q}) = \sum_{\mu} \frac{f_{\mu}(\mathbf{Q})}{\sqrt{2M_{\mu}}} e^{-W_{\mu}(\mathbf{Q})} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{\mu}} (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_{\mu}^{\lambda}(\mathbf{q})), \quad (2)$$

где M_{μ} – масса атома; $e^{-W_{\mu}(\mathbf{Q})}$ – фактор Дебая – Валлера; \mathbf{r}_{μ} – положения атомов μ в элементарной ячейке; $\mathbf{e}_{\mu}^{\lambda}(\mathbf{q})$ – собственный вектор фонона с волновым вектором \mathbf{q} атома μ моды λ ; $f_{\mu}(\mathbf{Q})$ – атомный форм-фактор.

Из формулы (1) следует, что в окрестности брэгговских пиков во всех кристаллах должно наблюдаться термодиффузное рассеяние на акустических фононах. Частота акустических фононов при малых приведенных волновых векторах пропорциональна величине q . Таким образом, интенсивность термодиффузного рассеяния обратно пропорциональна q^2 , а анизотропия определяется анизотропией скорости звука.



Другим важным видом термодиффузного рассеяния является критическое рассеяние на флуктуациях параметра порядка в кристаллах, претерпевающих фазовый переход. Критическое рассеяние может быть локализовано вокруг различных точек зоны Бриллюэна, и эта локализация зависит от симметрии параметра порядка.

Для нас представляет особый интерес критическое рассеяние в сегнетоэлектриках (именно о нем пойдет речь в дальнейшем). По-видимому, впервые этот вид рассеяния в сегнетоэлектриках был описан в работе [4]. Аналогично случаю диффузного рассеяния на акустических фононах, критическое рассеяние в сегнетоэлектриках сосредоточено в окрестности центра зоны Бриллюэна.

Одна из особенностей критического рассеяния в собственных сегнетоэлектриках — это существенное подавление продольной компоненты рассеяния. Это явление было впервые отмечено в работе [5]. В случае кубического изотропного сегнетоэлектрика выражение для интенсивности критического рассеяния в параэлектрической фазе имеет вид

$$I(\mathbf{Q} = \boldsymbol{\tau} + \mathbf{q}) = \frac{I_0 \kappa^2 \sin^2(\hat{\mathbf{Q}}, \mathbf{q})}{q^2 + \kappa^2}, \quad (3)$$

где I_0 — пиковая интенсивность рассеяния при $\mathbf{q} = 0$, пропорциональная статической восприимчивости χ_0 ; κ^2 — квадрат обратного радиуса корреляций сегнетофлуктуаций.

Сечения изодиффузных поверхностей плоскостями, содержащими вектор $\boldsymbol{\tau}$, дают интенсивностные линии в виде двух соприкасающихся окружностей (лемнискаты) с линией нулевой интенсивности, совпадающей с $\boldsymbol{\tau}$. Учет кубической анизотропии приводит к некоторому усложнению выражений, однако сохраняется зануление интенсивности в случае $\mathbf{q} \parallel \boldsymbol{\tau}$.

Таким образом, в параэлектрической фазе диффузное рассеяние в окрестности центра зоны Бриллюэна включает две компоненты: термодиффузную на акустических фононах и критическую на мягкой моде. При анализе данных для окрестностей нескольких узлов обратной решетки эти компоненты в принципе можно разделить.

Однако задача существенно усложняется при наличии межмодового взаимодействия между поперечными оптической и акустической модами. Подробно проблема межмодового взаимодействия в сегнетоэлектрических перовскитах была теоретически проанализирована в работах [6 – 8]. Было показано, что такое взаимодействие приводит к существенной перенормировке фононных частот при $\mathbf{q} \neq 0$ и смешиванию векторов поляризации этих мод. В работе [9] модель Вакса авторы применили для анализа фононных спектров танталата калия KTaO_3 , а в работах [10 – 12] — для анализа критической динамики в цирконате свинца PbZrO_3 . Во всех случаях была корректно описана перенормировка частот фононных мод. Что касается смешивания векторов поляризации в этих работах, то были приведены только общие выражения для векторов поляризации $\mathbf{v}_{\lambda\mu\alpha}$ (α — декартова координата, λ и μ определены выше) перенормированных мод в терминах собственных векторов фононов при $q = 0$, где взаимодействие отсутствует, однако конкретный их вид определен не был ввиду неопределенности собственного вектора мягкой моды. Приведенные в работах [10 – 12] картины диффузного рассеяния можно рассматривать лишь как качественные, поскольку в них учитывались только направления ионных смещений.

В настоящей работе проводится анализ диффузного рассеяния в твердом растворе цирконата-титаната свинца $\text{PbZr}_{0.976}\text{Ti}_{0.024}\text{O}_3$ (PZT2.4) с использованием модели Ласти для описания собственного вектора мягкой моды.

Экспериментальная часть

Измерения проводились на образце размерами примерно $1,00 \times 0,05 \times 0,05$ мм, вырезанном из монокристалла твердого раствора PZT2.4, выращенного в Южном федеральном университете по технологии, описанной в работе [13]. Образец шлифовали и протравливали в кипящей соляной кислоте для удаления нарушенного поверхностного слоя.

Эксперимент был проведен с использованием оборудования Европейского синхротронного источника (ESRF). Образец игольчатой формы был установлен в специальную ячейку. Зона раскрытия ячейки составляла 150° , что позволяло охватить большой объем обратного пространства. Образец помещали в поток азота с целью контроля его температуры.

Длина волны падающего излучения составляла 0,95 Å. Использовался малошумящий детектор Pilatus 2M; при этом расстояние от образца до детектора было 135 мм. Измерения проводили как в режиме охлаждения, так и в режиме нагрева с шагом 1 °С в интервале температур от 30 до 300 °С.

Для построения одномерных профилей зависимости интенсивности рассеяния от волнового вектора использовался набор программ, разработанных на языках MatLab и Java. Такие профили диффузного рассеяния получали из трехмерного распределения интенсивности методом вокселизации. В отличие от традиционных кубических вокселей, использовался воксель в форме прямого кругового цилиндра, ось которого совпадает с направлением профиля. Путем варьирования параметров цилиндрического вокселя был подобран его оптимальный размер, который обеспечивал необходимую статистику: достаточное число первичных пикселей детектора внутри вокселя и разрешение по волновому вектору \mathbf{q} . Радиус вокселя составил 0,2 r.l.u., шаг – 0,1 r.l.u. (здесь и далее единицы r.l.u. – параметр обратной ячейки (reciprocal lattice unit), равный $2\pi/a$).

Модель Вакса с расчетом собственных векторов

Мы использовали предположение, что диффузное рассеяние связано с наиболее низкими фононными модами. Как показано в работах [6, 7, 9], расчет и анализ соответствующей динамики решетки упрощаются в длинноволновом пределе, если пренебречь высокоэнергетическими оптическими модами; в данном случае последние не дают существенного вклада в диффузное рассеяние. Полученный упрощенный гамильтониан учитывает только пять мод: три акустические (2ТА (поперечные) + LA (продольная)) и две низкоэнергетические поперечные оптические (2ТО).

Упрощенный гамильтониан имеет следующий вид:

$$H^{(5)} = \frac{1}{2} \sum_q \left[\dot{\mathbf{u}}_{-q} \dot{\mathbf{u}}_q + \mathbf{u}_{-q} \hat{A}(\mathbf{q}) \mathbf{u}_q + \dot{\mathbf{x}}_{-q} \dot{\mathbf{x}}_q + \lambda \mathbf{x}_{-q} \mathbf{x}_q + \mathbf{x}_{-q} \hat{S}(\mathbf{q}) \mathbf{x}_q + 2\mathbf{u}_{-q} \hat{V}(\mathbf{q}) \mathbf{x}_q \right], \quad (4)$$

где u_1, u_2, u_3 и x_1, x_2 (компоненты векторов \mathbf{u} и \mathbf{x}) – нормальные координаты для мод 2ТА + LA и 2ТО в системе отсчета ($X'Y'Z'$), с осью Z' , параллельной приведенному волновому вектору \mathbf{q} , соответственно; $\hat{A}, \hat{S}, \hat{V}$ – тензоры.

Эти тензоры описывают вклад короткодействующих взаимодействий и могут быть записаны как

$$\hat{A}(\mathbf{q}) = q^2 (A_a g^a + A_l g^l + A_t g^t), \quad (5)$$

$$\hat{S}(\mathbf{q}) = q^2 (S_a g^a + S_t g^t), \quad (6)$$

$$\hat{V}(\mathbf{q}) = q^2 (V_a g^a + V_t g^t), \quad (7)$$

где $g_{\alpha\beta}^t = \delta_{\alpha\beta} - n_\alpha n_\beta$; $g_{\alpha\beta}^l = n_\alpha n_\beta$; $g_{\alpha\beta}^a = \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} n_\gamma n_\delta$.

В этом уравнении $\mathbf{n} = \mathbf{q}/q$ – единичный вектор в направлении \mathbf{q} ; $\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}$ – тензорный инвариант по отношению к операциям симметрии кубической точечной группы, такой, что

$$\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} = 1 \text{ при } \alpha = \beta = \gamma = \delta \text{ и } \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} = 0 \text{ во всех остальных случаях.}$$

Тензор $\hat{A}(\mathbf{q})$ определяет скорость звука и может быть определен из модуля упругости C , тензор $\hat{S}(\mathbf{q})$ – кривизну поперечной оптической моды, тензор $\hat{V}(\mathbf{q})$ – константу взаимодействия акустических и оптических ветвей.

Пятимодовый гамильтониан был представлен как сумма изотропной и анизотропной составляющих:

$$H^{(5)}(\mathbf{q}) = H_{is}(|q|, \lambda, S_t, A_t, V_t, A_l) + H_{anis}(\mathbf{q}, S_a, A_a, V_a), \quad (8)$$



$$H_{is} = \begin{pmatrix} \lambda + S_i q^2 & 0 & V_i q^2 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda + S_i q^2 & 0 & V_i q^2 & 0 \\ V_i q^2 & 0 & A_i q^2 & 0 & 0 \\ 0 & V_i q^2 & 0 & A_i q^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & A_i q^2 \end{pmatrix}, \quad (9)$$

$$H_{anis} = q^2 \begin{pmatrix} S_a h_{11} & S_a h_{12} & V_a h_{11} & V_a h_{12} & V_a h_{13} \\ S_a h_{12} & S_a h_{22} & V_a h_{12} & V_a h_{22} & V_a h_{23} \\ V_a h_{11} & V_a h_{12} & A_a h_{11} & A_a h_{12} & A_a h_{13} \\ V_a h_{12} & V_a h_{22} & A_a h_{12} & A_a h_{22} & A_a h_{23} \\ V_a h_{13} & V_a h_{23} & A_a h_{13} & A_a h_{23} & A_a h_{33} \end{pmatrix}, \quad (10)$$

где

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

Диагонализация гамильтониана $H^{(5)}(\mathbf{q})$ позволяет получить набор частот $\omega_\lambda(\mathbf{q})$ перенормированных мод и матрицу векторов поляризации $D_\lambda(\mathbf{q})$, выраженных в терминах собственных векторов невзаимодействующих мод в рассмотренной выше системе координат $X'Y'Z'$. В качестве собственных могут быть выбраны в первом приближении векторы поляризации фононных мод в центре зоны Бриллюэна $V_{\mu\alpha}^{\lambda_0}$ (λ_0 – номер неперенормированной фононной ветви, μ – номер атома в элементарной ячейке, α – декартова координата).

В дальнейшем мы будем использовать следующую нумерацию атомов в ячейке:

1 – Pb, $\mathbf{r}_1 = (0 \ 0 \ 0)$; 2 – Zr (Ti), $\mathbf{r}_2 = (\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2})$; 3 – O_I, $\mathbf{r}_3 = (\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2})$;

4 – O_{II}, $\mathbf{r}_4 = (0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2})$; 5 – O_{III}, $\mathbf{r}_5 = (\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0)$. \mathbf{r}_i – координата i -го атома в ячейке в долях параметра решетки $a = 4,6 \text{ \AA}$.

Матрица $D_{\lambda j}$ может быть преобразована в трехмерный массив собственных векторов $p_{\nu\lambda\alpha}$ в декартовой системе координат, если использовать метрическую матрицу $M(\mathbf{n})$ [9]:

$$M(\mathbf{n}) = \begin{pmatrix} 0 & n_\perp & n_1 \\ -\frac{n_3}{n_\perp} & -\frac{n_1 n_2}{n_\perp} & n_2 \\ \frac{n_2}{n_\perp} & -\frac{n_1 n_3}{n_\perp} & n_3 \end{pmatrix}, \quad (11)$$

$$\begin{aligned} p_{\nu\lambda 1\alpha} &= M \times D_{\lambda,j}, & j &= 3, 4, 5; \\ p_{\nu\lambda 2\alpha} &= M \times (D_{\lambda,j}, 0), & j &= 1, 2. \end{aligned} \quad (12)$$

Случай $l = 1$ соответствует вкладу неперенормированных акустических фононов, а $l = 2$ – вкладу неперенормированных оптических фононов.

Введем матрицы собственных векторов $e_{\alpha\mu}^{(1)}$ и $e_{\alpha\mu}^{(2)}$ – парциальные вклады атомов μ в смещения, соответствующие акустической и оптической модам соответственно.

Индекс $\alpha = 1, 2, 3$ определяет направление смещений.

Значения элементов $e_{\alpha\mu}^{(1)}$ можно определить из условия равенства смещений всех атомов в ячейке [14]:

$$u_{\alpha\mu} = \frac{e_{\alpha\mu}^{(1)}}{\sqrt{m_{\mu}}} = \text{const.} \quad (13)$$

Для мягкой оптической моды такое априорное определение $e_{\alpha\mu}^{(2)}$ невозможно. Непригодное представление Γ_{15} входит в состав механического представления для структуры перовскита четыре раза, и соответственно должны наблюдаться три оптические моды этой симметрии. В качестве таких мод с взаимно ортогональными векторами поляризации часто выбираются мода Эвальда, мода Ласта и мода Экса [15]. Для свинец-содержащих сегнетоэлектриков с ромбоэдрической структурой обычно считается, что мягкой модой является мода Ласта. При этом предполагается, что катион свинца Pb^{2+} смещается относительно группы ионов, образованной кислородным октаэдром и центральным катионом.

Для упрощения задачи мы будем использовать двухатомное приближение, считая, что оптическую моду можно описать, если рассматривать указанную выше группу как виртуальный катион A2 .

Для акустической моды мы без потери общности можем записать следующее представление:

$$e_{\alpha\mu}^{(1)} = \begin{pmatrix} \sqrt{m_{\text{Pb}}} & \sqrt{m_{\text{A2}}} & \sqrt{m_{\text{A2}}} & \sqrt{m_{\text{A2}}} & \sqrt{m_{\text{A2}}} \\ \sqrt{m_{\text{Pb}}} & \sqrt{m_{\text{A2}}} & \sqrt{m_{\text{A2}}} & \sqrt{m_{\text{A2}}} & \sqrt{m_{\text{A2}}} \\ \sqrt{m_{\text{Pb}}} & \sqrt{m_{\text{A2}}} & \sqrt{m_{\text{A2}}} & \sqrt{m_{\text{A2}}} & \sqrt{m_{\text{A2}}} \\ \sqrt{m_{\text{Pb}}} & \sqrt{m_{\text{A2}}} & \sqrt{m_{\text{A2}}} & \sqrt{m_{\text{A2}}} & \sqrt{m_{\text{A2}}} \end{pmatrix} CC_1 \quad (14)$$

с нормирующим коэффициентом

$$CC_1 = \sqrt{m_{\text{Pb}} + 4m_{\text{A2}}},$$

где m_{Pb} – масса катиона Pb^{2+} , m_{A2} – сумма масс всех ионов, входящих в виртуальный ион A2 .

Очевидно, что

$$u_{\alpha\mu} = \frac{e_{\alpha\mu}^{(1)}}{\sqrt{m_{\mu}}} = \text{const.}$$

Для оптической моды, с учетом постоянства центра масс, получим:

$$e_{\alpha\mu}^{(2)} = \begin{pmatrix} -\sqrt{m_{\text{A2}}/m_{\text{Pb}}} & 1/4 & 1/4 & 1/4 & 1/4 \\ -\sqrt{m_{\text{A2}}/m_{\text{Pb}}} & 1/4 & 1/4 & 1/4 & 1/4 \\ -\sqrt{m_{\text{A2}}/m_{\text{Pb}}} & 1/4 & 1/4 & 1/4 & 1/4 \end{pmatrix} CC_2 \quad (15)$$

с нормирующим коэффициентом

$$CC_2 = \sqrt{m_{\text{A2}}/m_{\text{Pb}} + 1/4}.$$

Действительно, смещение центра масс оказывается равным нулю:

$$\frac{\left(\sqrt{m_{\text{A2}}/m_{\text{Pb}}}\right)m_{\text{Pb}}}{\sqrt{m_{\text{Pb}}}} - 4 \frac{1}{4} \frac{m_{\text{A2}}}{\sqrt{m_{\text{A2}}}} = \sqrt{m_{\text{A2}}} - \sqrt{m_{\text{A2}}} = 0. \quad (16)$$

Строим массив из $5 \times 5 \times 3$ собственных векторов (число мод \times число атомов \times 3 координаты) $v_{\lambda\mu\alpha}$:



$$v_{\lambda\mu\alpha} = pv_{\lambda1\alpha} \times e_{\alpha\mu}^{(1)} + pv_{\lambda2\alpha} \times e_{\alpha\mu}^{(2)}. \quad (17)$$

Тогда можно записать следующее выражение для структурного фактора моды λ :

$$F_{\lambda}(\mathbf{Q}, \mathbf{q}) = \frac{f_{\text{Pb}}}{\sqrt{m_{\text{Pb}}}} e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_1} \left[\sum_{\alpha=1..3} (\mathcal{Q}_{\alpha} v_{\lambda1\alpha}) \right] + \\ + \frac{1}{\sqrt{m_{\text{A2}}}} \left\{ f_{\text{Zr}} e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_2} \left[\sum_{\alpha=1..3} (\mathcal{Q}_{\alpha} v_{\lambda2\alpha}) \right] + f_{\text{O}} \left[e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_3} \left(\sum_{\alpha=1..3} (\mathcal{Q}_{\alpha} v_{\lambda3\alpha}) \right) + \right. \right. \\ \left. \left. + e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_4} \left(\sum_{\alpha=1..3} (\mathcal{Q}_{\alpha} v_{\lambda4\alpha}) \right) + e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_5} \left(\sum_{\alpha=1..3} (\mathcal{Q}_{\alpha} v_{\lambda5\alpha}) \right) \right] \right\}. \quad (18)$$

Значения атомных факторов рассеяния рассчитываем по формулам, приведенным в работе [16].

Анализ экспериментальных данных

Нами были проанализированы одномерные сканы в направлении типа $[1\ 0\ 1]$ через узлы обратной решетки $(1\ 0\ -1)$ и $(0\ 0\ 3)$. Интенсивность диффузного рассеяния в точке \mathbf{Q} рассчитывалась следующим образом:

$$I(\mathbf{Q}) = I_0 \sum_{\lambda=1}^5 F_{\lambda}^2(\mathbf{Q}, \mathbf{q}) \frac{1}{\omega_{\lambda}^2(\mathbf{q})} + \text{Bck}, \quad (19)$$

где $\omega_{\lambda}^2(\mathbf{q})$ – квадрат частоты перенормированной моды λ , равный λ -собственному значению гамильтониана $H^{(5)}(\mathbf{q})$; выражение рассчитывается по формуле (18); I_0 – шкальный множитель; слагаемое Bck – фон.

Параметры A_l , A_t , A_a , S_l , S_a (в $(\text{мэВ})^2/(\text{r.l.u.})^2$) принимались равными значениям для чистого цирконата свинца, которые приведены в работе [12]:

$$A_l = 2508, A_t = 879, A_a = -111, S_l = 1800, S_a = -610.$$

Обработка результатов велась в два этапа. На первом для узла $(1\ 0\ -1)$ была выполнена подгонка параметров V_l , ω_0^2 , а также шкального множителя и фона. Поскольку экспериментальные данные для разных узлов были по-разному пронормированы, для узла $(0\ 0\ 3)$ подгонялись только шкальный множитель и фон, а остальные параметры были взяты из подгонки для узла $(1\ 0\ -1)$.

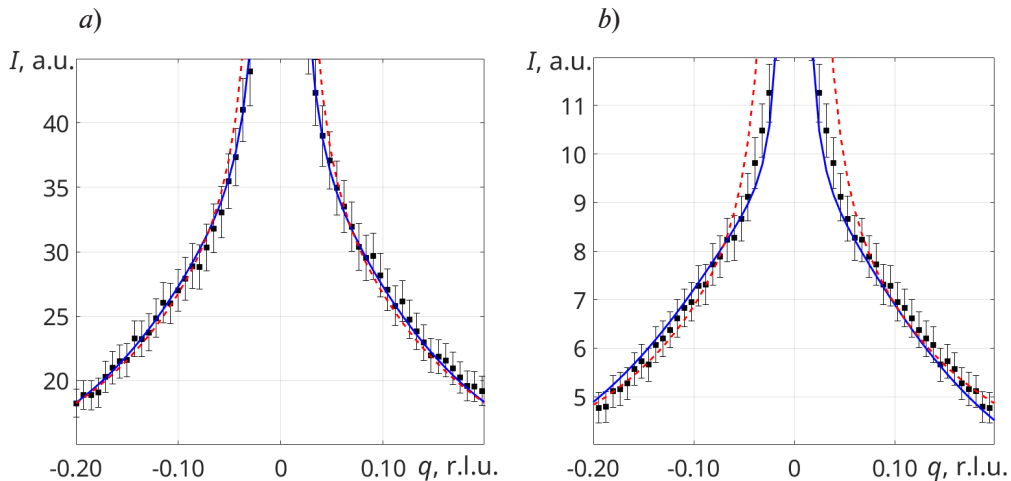


Рис. 1. Экспериментальные (точки) и расчетные (линии) зависимости интенсивности I диффузного рассеяния от приведенного волнового вектора \mathbf{q} для двух векторов рассеяния:

$$\mathbf{Q} = (1 + q, 0, -1 + q) \text{ (a)} \text{ и } (q, q, 3) \text{ (b)}.$$

Представлены расчетные данные с использованием векторов поляризации (синие сплошные линии) и с учетом только вида дисперсионных кривых и направления смещений (красные пунктиры). Статистические ошибки эксперимента указаны вертикальными отрезками

Экспериментальные данные на рис. 1 представлены точками, а их статистические ошибки показаны вертикальными отрезками. Из подгонки исключалась центральная область $-0,05 \leq q \leq 0,05$, в которую дает вклад брэгговское рассеяние. Видно, что расчетные кривые полностью совпадают с экспериментом в пределах статистических ошибок.

В результате подгонки нами были получены следующие значения параметров:

$$V_i = 1073 \text{ (мэВ)}^2 / (\text{r.l.u.})^2, \quad \omega_0^2 = 4,58 \text{ (мэВ)}^2.$$

Для сравнения мы провели расчет интенсивности диффузного рассеяния без учета векторов поляризации (красные пунктирные линии на рис. 1). При этом использовалась зависимость $\omega_\lambda^2(\mathbf{q})$ и направления атомных смещений $pv_{\lambda\alpha}$ (12).

Для акустических фононов, с учетом выражения (18), можно записать выражение для структурных факторов при $q = 0$ ($\mathbf{Q} = \boldsymbol{\tau}$):

$$F \sim f_{\text{Pb}} + f_{\text{Zr}} \cos[\pi(h+k+l)] + f_0 \{ \cos[\pi(h+k)] + \cos[\pi(h+k)] \cos[\pi(h+k)] \}. \quad (20)$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} F_{(1\ 0\ -1)} &\sim f_{\text{Pb}} + f_{\text{Zr}} - f_0, \\ F_{(0\ 0\ 3)} &\sim f_{\text{Pb}} - f_{\text{Zr}} - f_0. \end{aligned} \quad (21)$$

В случае узла $(1\ 0\ -1)$ с большим структурным фактором, для акустических фононов перенормировка векторов поляризации дает относительно небольшой вклад в интенсивность, и такой упрощенный расчет дает только качественное согласие с экспериментом (см. рис. 1, а).

В то же время в случае узла $(0\ 0\ 3)$ с малым упругим структурным фактором перенормировка векторов поляризации играет важную роль. Здесь следует отметить, что для надежного определения параметров гамильтониана $H^{(5)}(\mathbf{q})$ требуется анализ данных в окрестности нескольких узлов обратной решетки. Принципиально вопрос об определении дисперсионных кривых рассматривался в работе [2]. Точное определение фононных дисперсионных кривых в общем случае невозможно, однако векторы поляризации можно определить.

Нами была прослежена зависимость $v_{\lambda\mu\alpha}(q)$.

На рис. 2 показана картина приведенных смещений

$$u_{\lambda\mu\alpha}^N = \frac{v_{\lambda\mu\alpha}}{\sqrt{m_\mu}}$$

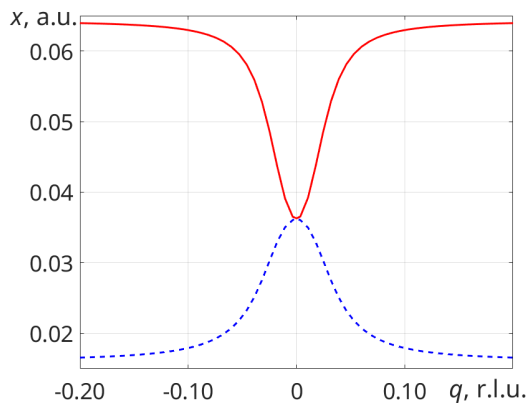


Рис. 2. Зависимости приведенных значений смещений x ионов свинца (красная сплошная линия) и циркония (синий пунктир) вдоль оси x для низшей фононной моды

вдоль оси x ($\alpha = 1$) атомов свинца ($\mu = 1$) и циркония ($\mu = 2$) для низшей фононной (поперечной акустической, поляризованной в плоскости $(x\ 0\ z)$) моды. При $q = 0$ приведенные смещения равны, как это и должно быть для акустических колебаний. При увеличении q вклад смещений свинца резко возрастает. Полученный результат хорошо согласуется с предположением, высказанным в работе [10] о том, что именно смягчение перенормированной поперечной акустической фононной ветви является причиной перехода в анти-сегнетоэлектрическую фазу, и этот переход связан с антипараллельными смещениями ионов свинца.



Заключение

Проведенное исследование развивает подход, позволяющий количественно описывать диффузное рассеяние в окрестности центра зоны Бриллюэна в перовскитоподобных кристаллах при наличии межмодового взаимодействия. Фононные дисперсионные кривые рассчитаны с использованием модели Вакса. Векторы поляризации перенормированных фононных мод описаны в виде линейной комбинации собственных векторов поперечных акустических и оптических фононов в центре зоны Бриллюэна, где межмодовое взаимодействие отсутствует. Для мягкой моды, релевантной сегнетоэлектрическому фазовому переходу, использована модель Ласта, в которой предполагается, что катион свинца колеблется относительно жесткой группы атомов, включающей кислородный октаэдр и центральный катион. Коэффициенты смешивания мод, зависящие от приведенного волнового вектора, определены через диагонализацию пятимодового гамильтониана. Разработанный подход использован для анализа диффузного рассеяния в твердом растворе сегнетоэлектрика PZT2.4.

Проведено сравнение экспериментальных и расчетных данных в окрестности узлов обратной решетки $(1\ 0\ -1)$ и $(0\ 0\ 3)$. Показано, что предложенный формализм обеспечивает хорошее описание экспериментальных данных в обоих узлах одновременно.

Предложенный и развитый нами подход позволяет эффективно анализировать данные одновременно в нескольких зонах Бриллюэна и надежно определять параметры динамического гамильтониана. Удалось проследить зависимость приведенных значений смещений атомов от приведенного модуля волнового вектора и подтвердить определяющую роль перенормировки акустической фононной ветви для антисегнетоэлектрического перехода, связанного с антипараллельными смещениями иона свинца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lonsdale K. Y., Smith H. An experimental study of diffuse X-ray reflexion by single crystals // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. 1941. Vol. 179. No. 976. Pp. 8–50.
2. Xu R., Chiang T. C. Determination of phonon dispersion relations by X-ray thermal diffuse scattering // Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. 2005. Vol. 220. No. 12. Pp. 1009–1016.
3. Welberry T. R., Weber T. One hundred 2025s of diffuse scattering // Crystallography Reviews. 2016. Vol. 22. No. 1. Pp. 2–78.
4. Comes R., Lambert M., Guinier A. Désordre linéaire dans les cristaux (cas du silicium, du quartz, et des pérovskites ferroélectriques) // Acta Crystallographica. Section A: Foundations and Advances. 1970. Vol. A26. Part 2. Pp. 244–254.
5. Cochran W. Dynamical, scattering and dielectric properties of ferroelectric crystals // Advances in Physics. 1969. Vol. 18. No. 72. Pp. 157–192.
6. Вакс В. Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М.: Наука, 1973. 327 с.
7. Вакс В. Г. О фазовых переходах типа смещения в сегнетоэлектриках // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1968. Т. 54. № 3. С. 910–926.
8. Axe J. D., Harada J., Shirane G. Anomalous acoustic dispersion in centrosymmetric crystals with soft optic phonons // Physical Review B. 1970. Vol. 1. No. 3. Pp. 1227–1234.
9. 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 // The European Physical Journal B. 2000. Vol. 15. No. 4. Pp. 615–623.
10. Tagantsev A. K., Vaideeswaran K., Vakhrushev S. B., et al. The origin of antiferroelectricity in PbZrO_3 // Nature Communications. 2013. Vol. 4. No. 1. Pp. 2229–2236.
11. Burkovsky R. G., Tagantsev A. K., Vaideeswaran K., et al. Lattice dynamics and antiferroelectricity in PbZrO_3 tested by X-ray and Brillouin light scattering // Physical Review B. 2014. Vol. 90. No. 14. P. 144301.
12. Andronikova D. A., Burkovsky R. G., Filimonov A. V., Tagantsev A. K., Vakhrushev S. B. Phonon dispersion calculations using the Vaks model in antiferroelectric lead zirconate // Journal of Advanced Dielectrics. 2015. Vol. 5. No. 02. P. 1550016.

13. Леонтьев Н. Г., Смотраков В. Г., Фесенко Е. Г. Фазовая диаграмма $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ при $x < 0,1$ // Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы. 1982. Т. 18. № 3. С. 449–453.
14. Solyom J. Fundamentals of the physics of solids. Vol. 1. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, Inc, 2007. 697 p.
15. Harada J., Axe J. D., Shirane G. Determination of the normal vibrational displacements in several perovskites by inelastic neutron scattering // Acta Crystallographica. Section A: Foundations and Advances. 1970. Vol. A26. Part 6. Pp. 608–612.
16. Graz center of physics. Atomic form factors. Режим доступа: <http://lampx.tugraz.at/~hadley/ss1/crystaldiffraction/atomicformfactors/formfactors.php> (Дата обращения: 16.05.2025).

REFERENCES

1. Lonsdale K. Y., Smith H., An experimental study of diffuse X-ray reflexion by single crystals, Proc. R. Soc. Lond. A. 179 (976) (1941) 8–50.
2. Xu R., Chiang T. C., Determination of phonon dispersion relations by X-ray thermal diffuse scattering, Z. Kristallogr. Cryst. Mater. 220 (12) (2005) 1009–1016.
3. Welberry T. R., Weber T., One hundred years of diffuse scattering, Crystallogr. Rev. 22 (1) (2016) 2–78.
4. Comes R., Lambert M., Guinier A., Désordre linéaire dans les cristaux (cas du silicium, du quartz, et des pérovskites ferroélectriques), Acta Cryst. A26 (2) (1970) 244–254.
5. Cochran W., Dynamical, scattering and dielectric properties of ferroelectric crystals, Adv. Phys. 18 (72) (1969) 157–192.
6. Vaks V. G., Vvedenie v mikroskopicheskuyu teoriyu segneto-elektrikov. [Introduction to the microscopic theory of ferroelectrics], Nauka Publishing, Moscow, 1973 (in Russian).
7. Vaks V. G., Phase transitions of the displacement type in ferroelectrics, J. Exp. Theor. Phys. 27 (3) (1968) 486–494.
8. Axe J. D., Harada J., Shirane G., Anomalous acoustic dispersion in centrosymmetric crystals with soft optic phonons, Phys. Rev. B. 1 (3) (1970) 1227–1234.
9. Farhi E., Tagantsev A. K., Currat R., et al., Low energy phonon spectrum and its parameterization in pure KTaO_3 below 80 K, Eur. Phys. J. B. 15 (4) (2000) 615–623.
10. Tagantsev A. K., Vaideeswaran K., Vakhrushev S. B., et al., The origin of antiferroelectricity in PbZrO_3 , Nat. Commun. 4 (1) (2013) 2229–2236.
11. Burkovsky R. G., Tagantsev A. K., Vaideeswaran K., et al., Lattice dynamics and antiferroelectricity in PbZrO_3 tested by X-ray and Brillouin light scattering, Phys. Rev. B. 90 (14) (2014) 144301.
12. Andronikova D. A., Burkovsky R. G., Filimonov A. V., et al., Phonon dispersion calculations using the Vaks model in antiferroelectric lead zirconate, J. Adv. Dielectr. 5 (02) (2015) 1550016.
13. Leontiev N. G., Smotrakov V. G., Fesenko E. G., Phase diagram of $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ with $x < 0,1$, Inorg. Mater. 18 (3) (1982) 374.
14. Solyom J., Fundamentals of the physics of solids, Vol. 1., Springer-Verlag, Inc, Berlin, Heidelberg, 2007.
15. Harada J., Axe J. D., Shirane G., Determination of the normal vibrational displacements in several perovskites by inelastic neutron scattering, Acta Cryst. A26 (6) (1970) 608–612.
16. Graz center of physics. Atomic form factors. <http://lampx.tugraz.at/~hadley/ss1/crystaldiffraction/atomicformfactors/formfactors.php>. Accessed May 16, 2025.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ВАХРУШЕВ Сергей Борисович — доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией нейтронных исследований Физико-технического института имени А. Ф. Иоффе РАН, профессор Высшей инженерно-физической школы Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия; ведущий научный сотрудник Тихоокеанского государственного университета, Хабаровск, Россия.

194021, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

s.vakhrushev@mail.ioffe.ru

ORCID: 0000-0003-4867-1404



РЕЙМЕРС Серафим Андреевич — аспирант Высшей инженерно-физической школы Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия; младший научный сотрудник Тихоокеанского государственного университета, Хабаровск, Россия.

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

serafim.reimers@yandex.ru

ORCID: 0009-0009-9951-758X

БРОНВАЛЬД Юрий Алексеевич — научный сотрудник Физико-технического института имени А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия.

194021, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

yuramel@gmail.com

ORCID: 0000-0003-0225-0487

THE AUTHORS

VAKHRUSHEV Sergey B.

Ioffe Institute of RAS, St. Petersburg, Russia;

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia;

Pacific National University, Khabarovsk, Russia

26 Polytekhnicheskaya St., St. Petersburg, 194021, Russia

s.vakhrushev@mail.ioffe.ru

ORCID: 0000-0003-4867-1404

REIMERS Serafim A.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia;

Pacific National University, Khabarovsk, Russia

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia

serafim.reimers@yandex.ru

ORCID: 0009-0009-9951-758X

BRONWALD Iurii A.

Ioffe Institute of RAS

26 Polytekhnicheskaya St., St. Petersburg, 194021, Russia

yuramel@gmail.com

ORCID: 0000-0003-0225-0487

Статья поступила в редакцию 16.05.2025. Одобрена после рецензирования 29.05.2025. Принята 29.05.2025.

Received 16.05.2025. Approved after reviewing 29.05.2025. Accepted 29.05.2025.