Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физикотехнический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук Отделение физики диэлектриков и полупроводников Лаборатория физики сегнетоэлектричества и магнетизма

Научный доклад аспиранта



Исследование влияния 3d магнитных ионов на динамику решётки релаксорных сегнетоэлектриков с помощью рамановской спектроскопии

Доклад подготовил Дерец Никита Кириллович направление подготовки 03.06.01 «Физика и астрономия» специальность 01.04.07 «Физика конденсированного состояния»

> Санкт-Петербург 2025

Лушников Сергей Германович

Научный руководитель

Доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией

Трепаков Владимир Андреевич

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник

Смирнов Михаил Борисович

Санкт-Петербургский государственный университет Доктор физико-математических наук, профессор

Общая характеристика научно-квалификационной работы

Научно-квалификационная работа посвящена экспериментальному исследованию динамики оптических фононов в релаксорных сегнетоэлектриках со структурой перовскита – PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ (PMN), PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O₃ (PNN) и PbCo_{1/3}Nb_{2/3}O₃ (PCN). Работа выполнена с использованием метода рамановской спектроскопии в широких температурных диапазонах, что обеспечило возможность сопоставления результатов измерений в диапазоне от 100 до 650 К.

Актуальность темы определяется отсутствием единой точки зрения относительно механизмов возникновения релаксорного состояния, в данном случае связанного с зарядовым разупорядочением в В-подрешётке перовскита. Изучение поведения фононных мод и квазиупругого рассеяния в таких системах представляет собой важную задачу для физики конденсированного состояния.

Научная новизна работы заключается в сопоставлении температурной эволюции оптических фононов в трёх подобных кристаллах, отличающихся составом. Впервые для кристаллов PCN показаны аномалии в поведении фононных мод, связанные с зарядовым фазовым расслоением. Отдельное внимание уделено высокочастотной VV-поляризованной моде, поведение которой в PMN отражает ангармонические эффекты и коррелирует с данными нейтронной спектроскопии.

Практическая значимость работы фундаментальных, а также в подтверждении эффективности метода рамановского рассеяния света при исследования ближнего порядка в релаксорах.

Работа состоит из введения, четырёх глав, выводов и списка литературы. Общий объём составляет 20 страниц машинописного текста. В работе использованы материалы оригинальных экспериментальных исследований автора, опубликованных в рецензируемых научных изданиях.

Оглавление

Введение	5
1. Особенности релаксорных сегнетоэлектриков	7
1.1. Структура кристаллов с беспорядком	7
1.2. Диэлектрические свойства релаксоров	7
1.3. Фазовые превращения и поиск мягкой моды	8
1.4. Последовательность фазовых превращения на примере PMN	9
2. Материалы и методы	10
2.1. Рамановское рассеяние света и правила отбора для релаксоров	10
2.2. Обработка экспериментальных спектров	11
3. Динамика фононов в PMN	14
3.1. Оптические фононы в рамановских спектрах PMN	14
3.2. Дисперсия оптических фононов	17
3.3. Ангармонизм высокочастотной VV-поляризованной моды	
4. Замещение атомов Mg атомами Ni и Co	
4.1. Зарядовое разупорядочение	
4.2. Особенности поведения оптических фононов в PNN и PCN	
4.3. Последовательности фазовых превращений в PNN и PCN	23
Выводы	25
Список литературы	

Введение

Релаксорные сегнетоэлектрики представляют собой уникальный класс материалов, сочетающих в себе аномально большие значения диэлектрических и пьезоэлектрических характеристик с необычным поведением физических свойств вблизи фазовых превращений. Основной интерес к этим соединениям обусловлен не только их прикладной значимостью, но и сложностью и многообразием физических процессов, происходящих в их кристаллической решётке.

В отличие от классических сегнетоэлектриков, где фазовый переход в основном связан с появлением дальнего порядка, релаксоры характеризуются размытым, температурно-зависимым максимумом диэлектрической проницаемости, который сильно зависит от частоты внешнего поля. Согласно устоявшейся точке зрения, это поведение связано с существованием в кристалле полярных нанообластей (PNR - polar nanoregions), динамика и эволюция которых играют ключевую роль в формировании релаксорного состояния [3].

Классическим примером релаксорного сегнетоэлектрика является соединение PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ (PMN), в котором наблюдаются типичные для релаксоров аномалии в диэлектрическом отклике, появление квазиупругого рассеяния В спектрах и отсутствие структурного фазового перехода. PMN, Многочисленные экспериментальные исследования включая диэлектрические измерения, нейтронную дифракцию и спектроскопические методы (в частности, рамановскую спектроскопию), позволили установить характерные температурные точки, такие как температура Бернса (T_d) , температура "замерзания" флуктуаций (T_{VF}) и T^* , ассоциируемая с переходом от динамических к статическим PNR [27].

В последние годы особое внимание уделяется изучению влияния магнитных ионов на поведение релаксорных сегнетоэлектриков. В частности,

замена ионов Mg^{2+} на ионы Ni^{2+} (в PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O₃ или PNN) и Co²⁺ (в PbCo_{1/3}Nb_{2/3}O₃ или PCN) приводит к изменению динамики решётки, а также к появлению новых эффектов, таких как зарядовое фазовое расслоение. Это делает данные соединения важными объектами для изучения взаимосвязи между локальным структурным беспорядком, динамикой фононной подсистемы и фазовыми превращениями.

Спектроскопия рамановского рассеяния, благодаря своей чувствительности к локальным искажениям структуры и динамике решётки, является одним из удобных методов, применяемых для изучения этих материалов. В рамках данной работы проводится сравнительный анализ поведения оптических фононных мод в PMN, PNN и PCN на основе температурных измерений рамановского рассеяния света в широком интервале температур, с целью выявления общих закономерностей и специфических особенностей, связанных с составом и структурным беспорядком.

1. Особенности релаксорных сегнетоэлектриков

1.1. Структура кристаллов с беспорядком

Релаксорные сегнетоэлектрики, впервые синтезированные в лаборатории Смоленского, как правило, представляют собой сложнокомпонентные перовскиты с общей формулой A'A"B'B"O₃, где в А- и В-подрешётках случайным образом распределяются два различных атома, валентности которых обычно различаются [1, 16]. Именно такое распределение создаёт предпосылки для появления локального зарядового и химического беспорядка, что, в свою очередь, приводит к нарушению трансляционной и инверсной симметрий.

Подобный беспорядок на атомном уровне приводит к неэквивалентности кислородных октаэдров и формированию локальных искажений кристаллической решётки. Несмотря на сохранение в среднем кубической симметрии *Pm*3*m*, кристаллы обладают богатой внутренней структурой, в которой важную роль играют флуктуации локальной поляризации.

Существует предположение, что именно нарушения периодичности структуры приводят к появлению в спектрах рамановского рассеяния первого порядка, несмотря на то, что в идеальном перовските такие линии запрещены правилами отбора [6-8]. Это объясняется либо изменением симметрии на локальном уровне [9] (например, симметрией *Fm*3*m*) за счёт 1:1 порядка В'- и В"-ионов на небольших участках решётки. В обоих случаях в спектрах наблюдаются интенсивные линии, указывающие на наличие специфической фононной динамики, связанной с локальной структурой кристалла.

1.2. Диэлектрические свойства релаксоров

Одним из определяющих свойств релаксоров является наличие широкой температурной аномалии диэлектрической проницаемости, максимум которой (T_m) зависит от частоты измерений: при повышении частоты T_m смещается в сторону высоких температур. Эта частотная дисперсия отражает сложную

динамику полярных нанообластей, которые флуктуируют во времени и пространстве и не образуют дальнего порядка даже при низких температурах [19].

Диэлектрический отклик релаксоров характеризуется не только температурной зависимостью $\varepsilon'(T)$, но и распределением времён релаксации. В интервале температур от T_d (температуры Бернса) [2] до T_m полярные нанообласти формируются и становятся всё более стабильными по мере охлаждения [5]. При температуре, близкой к T_{VF} (температуре замерзания в модели Фогеля-Фулчера), их динамика практически прекращается, приводя к "стеклоподобному" поведению поляризации [3, 10, 29].

Механизмы диэлектрического отклика обсуждаются в рамках двух доминирующих процессов: флуктуаций поляризации кластеров ("flipping") и колебаний границ полярных областей ("breathing"). В совокупности они создают широкий спектр релаксационных времён, ответственных за характерный вид $\varepsilon'(T, \omega)$ [4].

1.3. Фазовые превращения и поиск мягкой моды

Поскольку в релаксорах не наблюдается классического структурного фазового перехода, большое внимание уделяется поиску так называемой "мягкой моды" – оптического фонона, частота которого снижается при приближении к определённой температуре, свидетельствуя о нестабильности решётки [24]. В случае релаксоров, таких как PMN, такие моды были обнаружены с помощью ИК, гипер-рамановской, нейтронной и рамановской спектроскопии [4].

Тем не менее, в отличие от типичных сегнетоэлектриков, здесь мягкая мода не приводит к фазовому переходу с образованием дальнего порядка, а скорее сопровождает переход в состояние с "замороженными" полярными нанообластями [3, 12]. В рамановских спектрах низкочастотные оптические

фононы демонстрируют "смягчение" и аномальное уширение при охлаждении, отражая вклад динамических флуктуаций PNR и их взаимодействие с решёткой.

1.4. Последовательность фазовых превращения на примере PMN

Кристалл PMN является наиболее исследованным релаксором и служит модельной системой для анализа последовательности фазовых превращений. По данным множества экспериментов, в нём выделяются несколько характерных температур:

- $T_1 \approx 1050$ К резкое усиление поляризованных мод в спектрах рамановского рассеяния, связанное с пороговым усилением локальных искажений;
- *T_d* ≈ 640 К температура Бернса, при которой начинают формироваться полярные нанообласти;
- *T** ≈ 400 К изменение характера диффузного рассеяния, предположитель-но связанное с переходом от динамического к статическому поведению PNR;
- $T_m \approx 270 \text{ K} \text{максимум диэлектрической проницаемости;}$
- $T_{VF} \approx 250 \text{ K}$ замораживание флуктуаций полярных кластеров.

Эти температуры не связаны с резким изменением симметрии, но сопровождаются аномалиями в диэлектрических, спектроскопических и нейтронных измерениях, указывая на наличие тонкой внутренней перестройки в кристалле [29].

2. Материалы и методы

2.1. Рамановское рассеяние света и правила отбора для релаксоров

Рамановская спектроскопия является мощным инструментом для исследования колебательных свойств кристаллов, в исследуемом когда соединении существуют локальные нарушения симметрии и динамические эффекты, не фиксируемые методами структурного анализа. В идеальных перовскитах с симметрией *Рт3т* рамановское рассеяние первого порядка запрещено отбора. Однако правилами BO всех релаксорных сегнетоэлектриках наблюдаются хорошо выраженные рамановские спектры, что является прямым следствием локального беспорядка и потери инверсной симметрии на микроскопическом уровне [9].

В литературе предлагаются два подхода к объяснению этого явления. Первый, предложенный ещё в работах Бёрнса и Скотта [2], исходит из полной утраты симметрии в локальных областях за счёт статистического распределения ионов в В-подрешётке. В таком случае нарушаются условия трансляционной симметрии, и рамановское рассеяние становится возможным на всех участках зоны Бриллюэна, включая запрещённые моды.

Второй подход предполагает наличие 1:1 порядка В'- и В"-ионов на ограниченных участках решётки, что формирует области со сниженной симметрией, например, $Fm\overline{3}m$, и приводит к появлению разрешённых рамановских мод в рамках локальной симметрии. Однако этот подход трудно применим для объяснения наблюдаемых спектров при высоких температурах, где полярные области ещё не сформированы.

В обоих случаях наличие интенсивных и широких линий в спектрах является индикатором локальных искажений и сложной фононной динамики. Особенно информативными являются низкочастотные моды и квазиупругое

рассеяние света (QELS), отражающее релаксационные процессы, связанные с полярными нанообластями [11].

2.2. Обработка экспериментальных спектров

Во всех рассмотренных экспериментах использовалась 180-градусная геометрия обратного рассеяния света. Исследования кристаллов PMN проводились на спектрометрах T64000 Triplemate (Jobin-Yvon, Франция) и LabRam HR Evolution (Horiba, Япония). снабжённых оптическими микроскопами, полоснозаграждающими фильтрами, позволяющими регистрировать спектры от 11 до примерно 1000 см⁻¹. В первом случае использовался аргоновый лазер с длиной волны 514.5 нм, а температурный диапазон простирался от 300 до 1050 К, в то время как во втором случае использовался твердотельный лазер с длиной волны света 532 нм, а область исследуемых температур была расширена до 90–1150 К. Измерения рамановских спектров PNN проводились исключительно с помощью спектрометра LabRam HR Evolution в достаточно узком температурном диапазоне – 90–650 К. При измерении спектров PCN также использовался спектрометр LabRam HR Evolution, однако температурных диапазон был несколько шире (от 90 до 750 К). Для контроля температуры использовались температурные ячейки Linkam 600 и Linkam TS1500.

Поляризации падающего и рассеянного света выбирались таким образом, чтобы выделять компоненты спектра с VV и VH геометриями, соответствующие параллельной и перекрёстной поляризациям. Направление волнового вектора фононов q устанавливалось вдоль <100>, в то время как поляризация падающего (k_i) и рассеянного (k_s) света была параллельна <010>. Обработка экспериментальных данных проводилась с использованием суммы различных функций, аналогично тому, как это делалось ранее [23]:

• Функции Лоренца для описания фононных мод;

- Модель Дебаевского релаксатора для описания квазиупругого рассеяния (QELS);
- Температурный фактор Бозе-Эйнштейна для поправки интенсивности:

$$I(v) = I_0(v) [n(v)+1], \text{где } n(v) = (e^{hv/kT} - 1)^{-1},$$
(1)

где *I* – интенсивность, *v* – частота, *h* и *k* – постоянные Планка и Больцмана соответственно, *T* – температура образца.



Рисунок 1. Пример обработки (a) VV-поляризованного, (b) VH-поляризованного рамановского спектра кристаллов PMN при температуре 323 К

Таким образом, полное выражение для обработки рамановских спектров можно записать в виде

$$I_{0}(\nu) = I_{B} + \frac{2A_{QELS}}{\pi} \frac{\Gamma_{QELS}}{4\nu^{2} + \Gamma_{QELS}^{2}} + \sum_{i} \frac{2A_{i}}{\pi} \frac{\Gamma_{i}}{4(\nu - \nu_{i})^{2} + \Gamma_{i}^{2}},$$
(2)

где A_i – интенсивность, v_i – положение, Γ_i – полная ширина на половине высоты линии в спектре, I_B – фоновая интенсивность, A_{QELS} – интенсивность, а Γ_{QELS} – полная ширина на половине высоты квазиупругого рассеяния света соответственно. Отметим сразу, что далее будет обсуждаться исключительно фононная динамика, поскольку именно ей были посвящены недавние работы.

Обработка спектров выполнялась методом наименьших квадратов с помощью алгоритма TRF (Trust Region Reflective) в среде пакета MatLab. Для проверки достоверности аппроксимации при описании формы фононных линий использовались как модель лоренциана, так И модель затухающего гармонического осциллятора (DHO). При обработке было выявлено, что различие между этими подходами невелико, и использование функции Лоренца оправдано. Пример обработки рамановского спектра PMN при температуре T =323 К приведён на рисунке 1. Фононные линии в поляризованных спектрах обозначались следующим образом: высокочастотная линия в VH поляризации – А (57 см⁻¹), низкочастотная линия в VH поляризации – В (41 см⁻¹), низкочастотная линия в VV поляризации – С (48.5 см⁻¹), высокочастотная линия в VV поляризации – D (787 см⁻¹).

3. Динамика фононов в РММ

3.1. Оптические фононы в рамановских спектрах PMN

Кристалл PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ (PMN) является классическим примером релаксорного сегнетоэлектрика, в котором рамановская спектроскопия позволяет наблюдать четко выраженные фононные моды, несмотря на формальный запрет их проявления в кубической симметрии $Pm\overline{3}m$. На эксперименте в спектрах PMN отчётливо выделяются низко- и высокочастотные моды, регистрируемые как в VV, так и в VH поляризациях. Это указывает на нарушения локальной симметрии в кристалле.



Рисунок 2. Температурные зависимости рамановского сдвига, интенсивности (верхняя вставка) и относительного смещения (нижняя вставка) мод A (a) и B (b) в наших измерениях (круги) и литературных данных (ромбы) [25].

При комнатной температуре в рамановском рассеянии PMN в VHполяризации наблюдались две низкочастотные моды с частотами около 57 см⁻¹ и 41 см⁻¹ (см. Рис. 2). Начнём рассмотрение с моды на частоте 57 см⁻¹ (Рис. 2а). С понижением температуры никаких аномалий в поведении этой моды не проявляется вплоть до температуры около $T \approx 400$ К, где частота, монотонно уменьшающаяся (или "смягчающаяся") на 4% от своего значения при T₁, достигает минимума примерно 58.5 см⁻¹, образуя довольно широкий и плоский минимум. Ниже 370 К частота этой моды начинает расти. Отметим, что в источниках указываются разные характеристической разных значения температуры T^* . Рассмотрим теперь фонон на частоте 41 см⁻¹ (Рис 2b). Частота этой моды уменьшается ("смягчается") с понижением температуры на 13.5% от ее значения при Т₁. Вблизи 370 К частота достигает своего минимального значения, приблизительно 41 см⁻¹, которое сохраняется (в пределах погрешности) по мере дальнейшего охлаждения кристалла.



Рис. 3. Температурная зависимость рамановского сдвига, интенсивности (верхняя вставка) и относительного смещения (нижняя вставка) моды С (а) в наших измерениях (круги) и литературных данных (ромбы) [25]. Температурная зависимость сдвига Рамана, интенсивности (верхняя вставка) и отклонения от ангармонического приближения (нижняя вставка) моды D (b).

В VV-поляризации регистрируются моды с частотами около 48.5 см⁻¹ и 787 см⁻¹, где высокочастотная мода проявляется особенно сильно в области ниже температуры порядка 950–1050 К. Отметим, что несмотря на схожесть поведения низколежащей VV моды и высоколежащей VH поляризованного фонона, характер изменения частоты VV фонона не линеен. При температуре выше 1050 К интенсивности всех этих линий резко уменьшаются, что, однако, свидетельствует не об ИХ полном исчезновении: остаточные сигналы сохраняются и указывают на присутствие локальных искажений даже при высокой температуре.

Температурная эволюция фононных мод индивидуальна для каждого из фононов. Частоты мод в VH-поляризации постепенно рассмотренных снижаются при охлаждении вплоть до температуры около 400 К, где наблюдаются особенности, связанные с переходом к квазистационарному состоянию полярных нанообластей. Мода с частотой около 48.5 см⁻¹ достигает минимума около 350 К, после чего её частота начинает увеличиваться. Высокочастотная мода проявляет противоположную тенденцию: при охлаждении от 1000 К её частота сначала растёт, достигая максимума при температуре около 400 К, а затем начинает уменьшаться. Это говорит о различной природе данных колебаний. Низкочастотные моды чувствительны к динамике и корреляциям между полярными нанообластями, тогда как поведение высокочастотной моды, по-видимому, связано с ангармоническими эффектами и может отражать взаимодействие с другими подсистемами, включая электронную.

3.2. Дисперсия оптических фононов

Особенностью фононного спектра PMN является наличие дисперсии в оптических модах, регистрируемых в различных геометриях эксперимента. Сравнение данных, полученных в 180°- и 90°-градусных геометриях, на Рис. 2 и Рис. 3 показывает различия в температурных зависимостях одних и тех же мод. Это указывает на слабую, но ощутимую дисперсию фононных мод вблизи Бриллюэна. Данный эффект, центра зоны скорее всего, связан С пространственной структурой полярных нанообластей и корреляциями между ними.

Дополнительные подтверждения такого поведения были получены с помощью других спектроскопических методов: гипер-рамановской, инфракрасной и нейтронной спектроскопии. Все они фиксируют моды с близкими частотами, поведение которых согласуется с изменениями

диэлектрической проницаемости, особенно вблизи характерных температур T_m и T^* .

3.3. Ангармонизм высокочастотной VV-поляризованной моды

Наиболее ярким примером ангармонических эффектов в PMN служит высокочастотная мода с частотой около 787 см⁻¹, наблюдаемая в VV-поляризации. При температурах выше 420 К её поведение хорошо описывается моделью трёхфононного ангармонизма, где частота уменьшается с ростом температуры за счёт увеличения числа возбуждённых фононов. Однако при дальнейшем охлаждении наблюдается отклонение от этой зависимости: частота сначала стабилизируется, а затем начинает снижаться, достигая минимума около 360–400 К.

Ангармонизм кристаллической решетки может быть описан [26] выражением

$$\Delta v = a + b \left(1 + \frac{2}{\exp(\frac{ha}{2kT}) - 1} \right) + c \left(1 + \frac{3}{\exp(\frac{ha}{3kT}) - 1} + \frac{3}{\left(\exp(\frac{ha}{3kT}) - 1\right)^2} \right),$$
 (3)

где члены 2 и 3 определяются 3-фононными процессами или, если с $\neq 0$, суммой 3-фононных и 4-фононных процессов. Здесь $a = v_0$, b и с являются модельными константами, а \hbar — приведенная постоянная Планка, k — постоянная Больцмана, а T — температура. Аппроксимация температурной зависимости частоты с использованием выражения (3) показала, что $v_4(T)$ хорошо описывается как 3-фононным процессом, так и объединенными 3- и 4-фононными процессами. Однако добавление 4-фононного процесса не приводит к значительному улучшению подгонки, что позволяет предположить, что его вклад в поведение $v_4(T)$ при T > 420 К незначителен.



Рисунок 4. Сравнение интенсивностей строго упругого рассеяния нейтронов [28] со стандартным отклонением поведения моды D от ангармонического поведения, где $\Delta_1(T)$ включает только член первого порядка, а $\Delta_2(T)$ включает также и член второго порядка.

Такое поведение не может быть объяснено только ангармонизмом и, по всей вероятности, связано с развитием ближнего порядка в кристалле, не сопровождающегося изменением его макроскопической симметрии. Это предположение подтверждается результатами нейтронных исследований (см. рис. 4), где в том же температурном интервале фиксируется увеличение строго упругого рассеяния [28]. Совпадение температурных зависимостей в различных экспериментах указывает на то, что поведение моды на частоте ~787 см⁻¹ может быть связано со структурной перестройкой на мезоскопическом масштабе, которая в свою очередь связана с формированием скоррелированных полярных областей.

4. Замещение атомов Mg атомами Ni и Co

4.1. Зарядовое разупорядочение

Введение в кристаллическую решётку РМN ионов с отличной от Mg электронной конфигурацией, таких как Ni и Co, приводит не только к изменению химического состава В-подрешётки, но и к существенной перестройке как локального структурного, так и зарядового порядка. Подобные замены нарушают статистическую однородность распределения ионов в решётке и провоцируют появление дополнительных механизмов локальной неустойчивости.

В случае соединений PNN (PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O₃) и PCN (PbCo_{1/3}Nb_{2/3}O₃) становится возможным возникновение зарядового фазового расслоения – состояния, при котором в кристалле сосуществуют области с различной электронной конфигурацией ионов, таких как Ni²⁺/Ni³⁺ или Co²⁺/Co³⁺ [13]. Это приводит к появлению внутренних электрических полей и локальных проводящих путей, способных оказывать влияние на релаксационные процессы. При определённых условиях также может возникать туннелирование eg-электронов между разновалентными ионами, формирующее нестабильные и динамичные области фазового расслоения [14]. Подобное поведение ярко выражено в PCN, где в интервале температур 170–230 К формируются специфические поляризованные зоны с уникальной электронной подструктурой [15].

4.2. Особенности поведения оптических фононов в PNN и PCN

Анализ температурной эволюции рамановских спектров PNN и PCN показывает, что замена Mg на Ni или Co приводит к существенным отличиям в динамике фононной подсистемы по сравнению с PMN [18, 20]. Несмотря на общую схожесть спектров при комнатной температуре – в частности, наличие тех же четырёх характерных мод (A, B, C, D) – температурное поведение этих

мод в PNN и PCN демонстрирует дополнительные аномалии, отсутствующие в PMN.



Рис. 5. Температурные зависимости ширины и рамановского сдвига мод A (с и d) и B (а и b) в рамановском рассеянии света кристаллами PNN.



Рис. 6. Температурные зависимости ширины и рамановского сдвига мод C (с и d) и D (а и b) в рамановском рассеянии света кристаллами PNN.

в PNN на фоне общего смягчения частот при понижении Так. температуры наблюдаются отчётливо выраженные аномалии вблизи $T_1 \approx 280~{
m K}$ и $T_m \approx 150$ К (Рис. 6.). Мода С, например, сначала смягчается с 45 до 39 см⁻¹, после чего её частота начинает расти при дальнейшем охлаждении. При этом ширина этой моды достигает максимума около T_1 , что может свидетельствовать переходе статическому состоянию 0 OT динамического К полярных нанообластей. Подобная нелинейность температурной зависимости характерна для фононов, участвующих во взаимодействии с релаксационными процессами.



Рис. 7. Температурные зависимости ширины и рамановского сдвига мод A (с и d) и B (а и b) в рамановском рассеянии света кристаллами PCN.



Рис. 8. Температурные зависимости ширины и рамановского сдвига мод C (с и d) и D (а и b) в рамановском рассеянии света кристаллами PCN.

В случае PCN картина ещё более сложная. Ожидаемая аномалия вблизи $T_m \approx 250$ K, в отличие от PMN и PNN, в этом соединении не наблюдается. Вместо этого отмечаются две характерные температуры: $T_2 \approx 230$ K – начало формирования фазового расслоения (Puc. 7d), и $T_3 \approx 170$ K – завершение его становления (Puc. 7b). Эти температурные точки проявляются в спектрах как изменения в ширине и положении низкочастотных мод, особенно моды C, которая демонстрирует минимум частоты около 170 K, а затем – рост. При этом поведение моды D остаётся относительно стабильным (Puc. 8d), за исключением небольшой нелинейности при охлаждении ниже 250 K, что контрастирует с её явно выраженной ангармонической динамикой в PMN.

4.3. Последовательности фазовых превращений в PNN и PCN

В отличие от PMN, где фазовая эволюция описывается в рамках модели формирования и "замораживания" полярных нанообластей, в PNN и особенно в PCN дополнительно присутствуют признаки переходов, обусловленных перераспределением зарядов ионов в подрешётке [21]. Для PNN последовательность фазовых превращений включает начальное формирование полярных нанообластей при температуре порядка 390 К (температура Бернса), с последующим переходом в квазистационарное состояние при $T_1 \approx 280$ K, и развитием релаксорного поведения ниже $T_m \approx 150$ K. В этой температурной области интенсивность основных фононных мод существенно падает, что характерно для замедления релаксационной динамики [17].

РСN демонстрирует принципиально отличную картину. Хотя на высоких температурах его поведение сходно с PMN, ниже 300 К начинаются процессы, явно указывающие на существование фазового расслоения. Переход в состояние с переменной валентностью ионов кобальта сопровождается появлением новых аномалий в поведении фононных мод, отсутствующих в PMN. В частности, наблюдается смягчение и уширение мод в низкочастотной области, которое затем сменяется стабилизацией и даже жёсткостью при дальнейшем охлаждении.

Таким образом, замещение Mg на Ni или Co приводит к качественно новым эффектам в кристаллической решётке: в PNN они проявляются как дополнительные аномалии, модифицирующие релаксорную картину PMN, а в PCN – как переход к состоянию с зарядовым разделением [22], существенно отличающемуся от классического релаксорного поведения.

Выводы

Проведённый анализ рамановского рассеяния света в трёх релаксорных сегнетоэлектриках – PMN, PNN и PCN – позволил выявить как общие черты в их фононной и релаксационной динамике, так и принципиальные различия, связанные с составом В-подрешётки.

За при сравнительно низких температурах наши данные по рамановскому рассеянию света в кристаллах PMN подобны тем, что были получены ранее. PMN демонстрирует характерную последовательность температурных аномалий, включающую температуру Бернса, Т*, максимум диэлектрической проницаемости и температуру "замерзания" полярных нанообластей. На протяжении всего температурного диапазона рамановские спектры демонстрируют как низкочастотные фононные моды, чувствительные к эволюции PNR, так и высокочастотную ангармоническую моду, поведение которой коррелирует с нейтронными данными о формировании ближнего порядка.

Введение ионов Ni в PNN сохраняет общую структуру релаксорного состояния, однако дополняет её новыми особенностями. Температурные зависимости частот и ширин фононных мод демонстрируют аномалии вблизи 280 К и 150 К, что свидетельствует об изменении характера полярных областей и о наличии дополнительной нестабильности, вероятно связанной с переходом к статическим флуктуациям. Несмотря на сходство спектров с PMN, в PNN наблюдаются более выраженные эффекты уширения и изменения формы линий.

Наибольшие отличия обнаружены в кристалле PCN. Несмотря на внешнее сходство спектров с PMN, в температурной области ниже 300 К появляется специфическая динамика, связанная с зарядовым фазовым расслоением, возникающим из-за переменной валентности ионов Со. Это состояние

проявляется в виде дополнительных аномалий в поведении как низко-, так и высокочастотных мод, а также в изменении характера квазиупругого рассеяния. Характерно, что в PCN отсутствует аномалия вблизи T_m , типичная для классических релаксоров, что позволяет говорить о качественно иной природе фазовых превращений в этом соединении.

Таким образом, сравнительное исследование фононных и релаксационных процессов в PMN, PNN и PCN подтверждает ключевую роль локального беспорядка, природы ионов в В-подрешётке и зарядовой нестабильности в формировании релаксорного поведения. Рамановская спектроскопия доказала свою высокую чувствительность к локальным структурам и динамике, являясь незаменимым инструментом для изучения сложных фазовых состояний в функциональных оксидных материалах.

Список литературы

- Smolensky G.A., Bokov V.A., Isupov V.A., Krainik N.N., Pasynkov R.E., Sokolov A.I. – New York: Gordon and Breach, 1984. 350 p.
- 2. Burns G., Scott B.A. Solid State Commun. 1973. V. 13. P. 423.
- 3. Bokov A.A., Ye Z.-G. J. Adv. Dielectr. 2012. V. 2. Art. 1241010.
- Cowley R.A., Gvasaliya S.N., Lushnikov S.G., et al. Adv. Phys. 2011. V. 60. P. 229.
- 5. Pirc R., Blinc R. Phys. Rev. B. 1999. V. 60. P. 13470.
- Siny I.G., Lushnikov S.G., Katiyar R.S., et al. Ferroelectrics. 1999. V. 226. P. 191.
- 7. Siny I.G., Katiyar R.S., Bhalla A.S. Ferroelectrics Rev. 2000. V. 2. P. 51.
- 8. Siny I.G., Katiyar R.S., Bhalla A.S. J. Raman Spectrosc. 1998. V. 29. P. 385.
- 9. Siny I.G., Katiyar R.S., Rogacheva E.A. Phys. Rev. B. 1997. V. 56. P. 7962.
- 10. Bovtun V., Kamba S., Pashkin A., et al. Ferroelectrics. 2004. V. 298. P. 23.
- 11. Derets N.K., Fedoseev A.I., Ko J.-H., et al. Materials. 2023. V. 16. Art. 346.
- Chillal Sh., Thede M., Litterst F.J., et al. Phys. Rev. B. 2013. V. 87. Art. 220403(R).
- Ханнанов Б.Х., Залесский В.Г., Головенчиц Е.И., и др. ЖЭТФ. 2020. Т. 157. С. 523.
- Полушина А.Д., Обозова Е.Д., Залесский В.Г., и др. ФТТ. 2021. Т. 63. С. 1382.
- Lee J.W., Ko J.-H., Fedoseev A.I., et al. J. Phys.: Condens. Matter. 2021. V. 3. Art. 025402.
- 16. Смоленский Г.А., Аграновская А.И. Письма в ЖТФ. 1958. Т. 3. С. 1380.
- 17. Kusumoto K., Sekiya T. Ferroelectrics. 2000. V. 240. P. 327.
- 18. Дерец Н.К., Михайлин Н.Ю., Смирнова Т.А., и др. ФТТ. 2024 (в печати).
- 19. Боков В.А., Мыльникова И.Е. ФТТ. 1961. Т. 3. С. 841.

- Bormanis K., Gorev M.G., Flerov I.N., et al. Proc. Estonian Acad. Sci. 2017. V.
 66. P. 363.
- 21. Shirakami T., Mituskawa M., Imai T., et al. Jpn. J. Appl. Phys. 2000. V. 39(7A).P. L678.
- 22. Kano J., Taniguchi H., Fu D., et al. Ferroelectrics. 2008. V. 367. P. 67.
- 23. Smirnova T.A., Fedoseev A.I., Lushnikov S.G., et al. Ferroelectrics. 2018. V. 532.P. 50.
- 24. Fleury P.A., Lyons K.B. In: Modern Problems in Condensed Matter Sciences. Amsterdam: Elsevier, 1983. V. 5. P. 449.
- 25. Svitelskiy O., Toulouse J., Yong G., et al. Phys. Rev. B. 2003. V. 68. Art. 104107.
- 26. Balkanski M., Wallis R.F., Haro E. Phys. Rev. B. 1983. V. 28. P. 1928.
- 27. Salje E.K.H., Bismayer U. Phase Transitions. 1997. V. 63. P. 1.
- Gvasaliya S.N., Roessli B., Cowley R.A., Huber P., Lushnikov S.G. J. Phys.: Condens. Matter. 2005. V. 17. P. 4343.