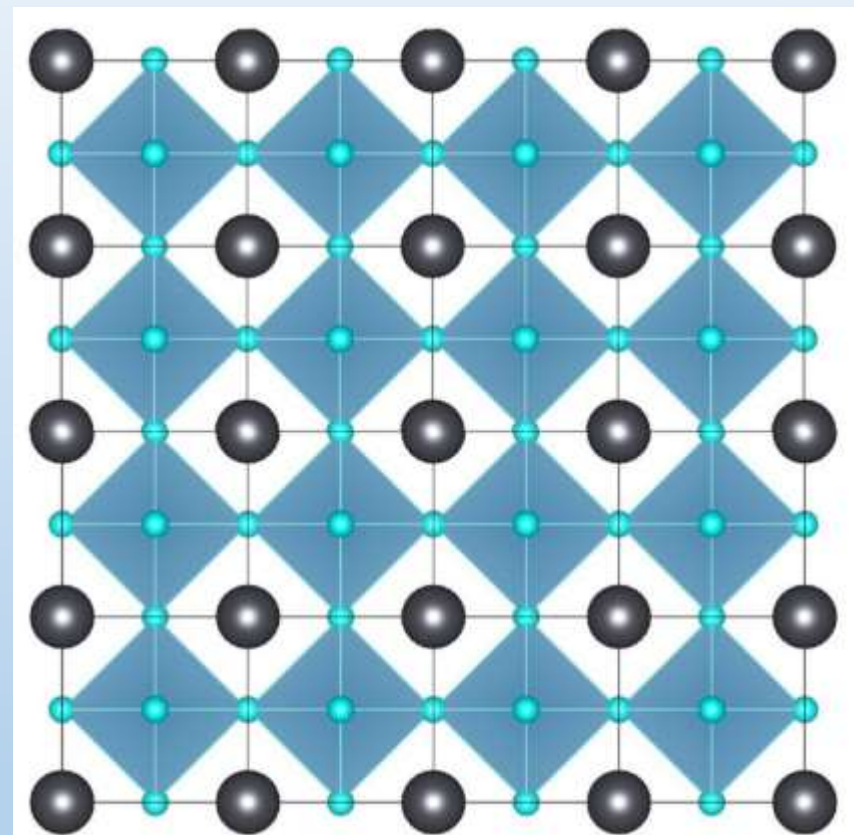
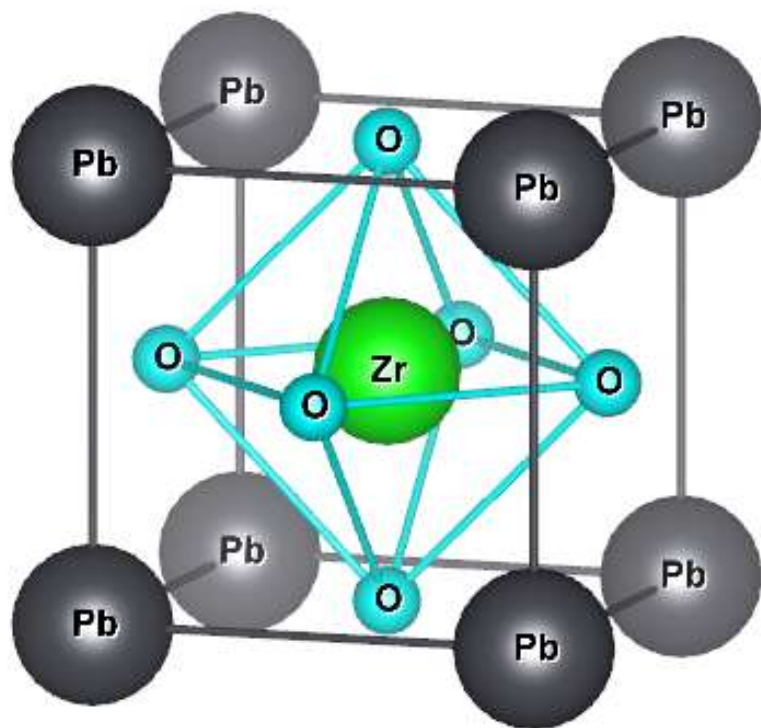


Межмодовое взаимодействие
на границе зоны в перовскитах.
Рассеяние нейтронов или СИ.

С.Б. Вахрушев

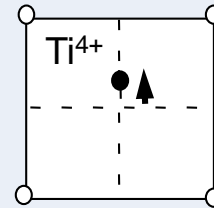
К.А. Петрухно

Структура перовскита (PbZrO_3)



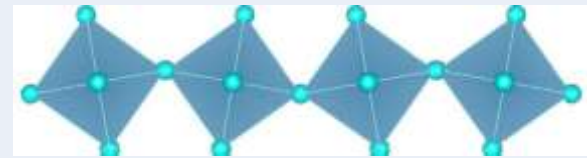
Искажения структуры

Γ (h k l)



M ($h+\frac{1}{2}; \frac{1}{2}k; l$)

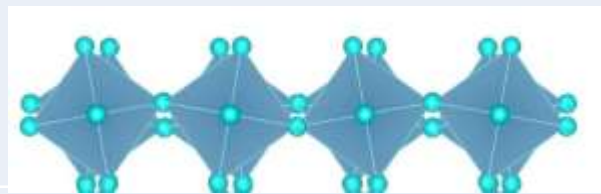
Tilting



Extinct at $h=k$

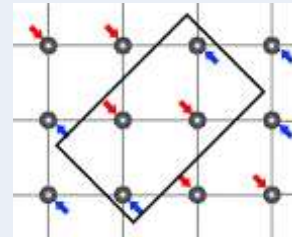
R ($h+\frac{1}{2}; k+\frac{1}{2}; l+\frac{1}{2}$)

Antitilting



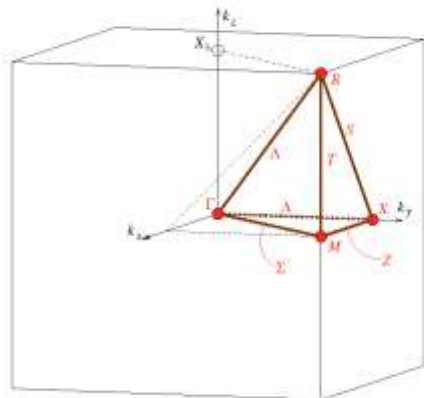
Extinct at $h=k$

Σ ($h+1/4; k+1/4; l$)



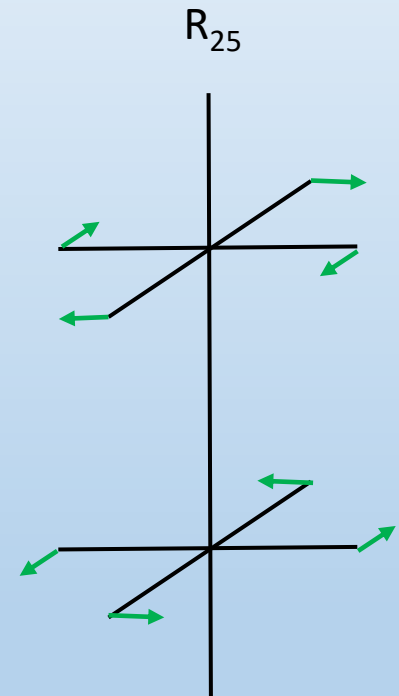
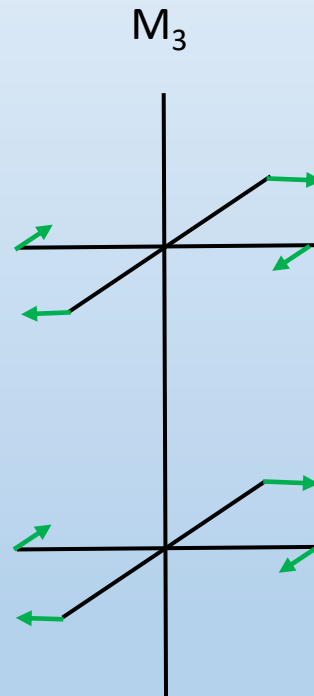
Reciprocal-space group (Pm-3m)¹, No. 221

The table with the h vectors



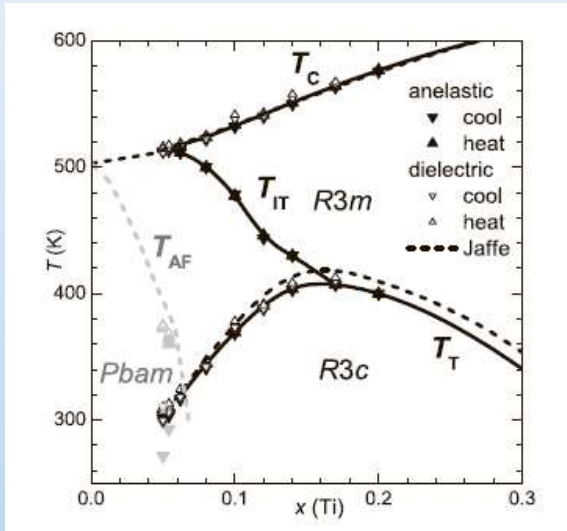
Мягкие моды

- A – (000)
- B – ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$)
- O_1 – (0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$)
- O_2 – ($\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$)
- O_3 – ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0)



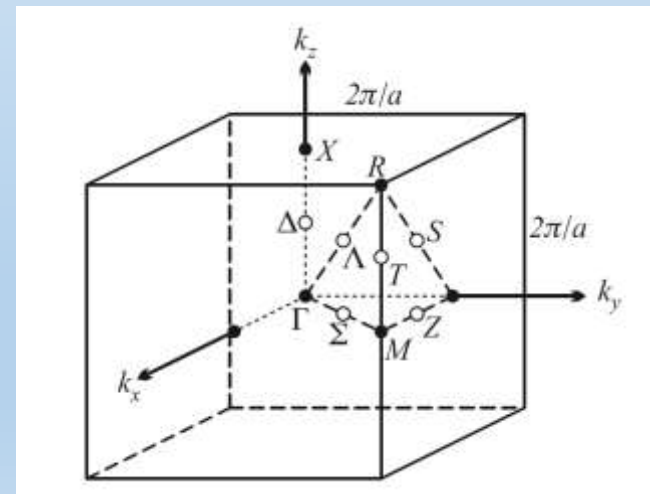
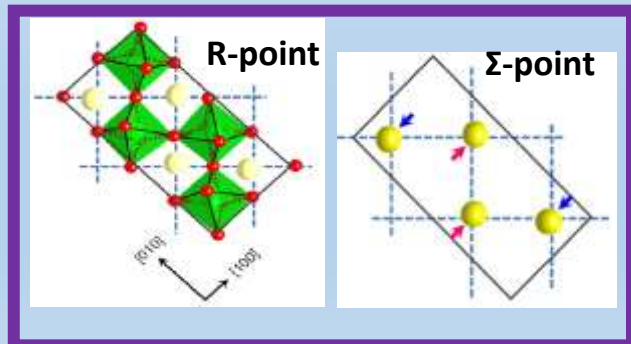
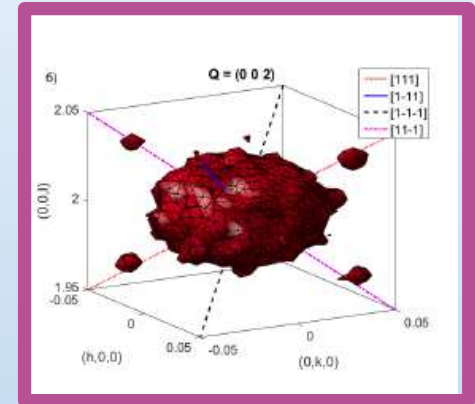
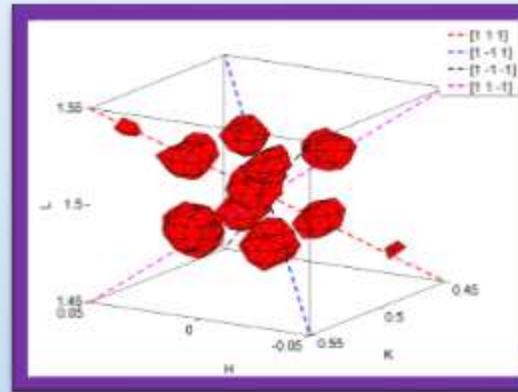
Параметры порядка в $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (ЦТС) с $x < 0.06$

Фазовая диаграмма

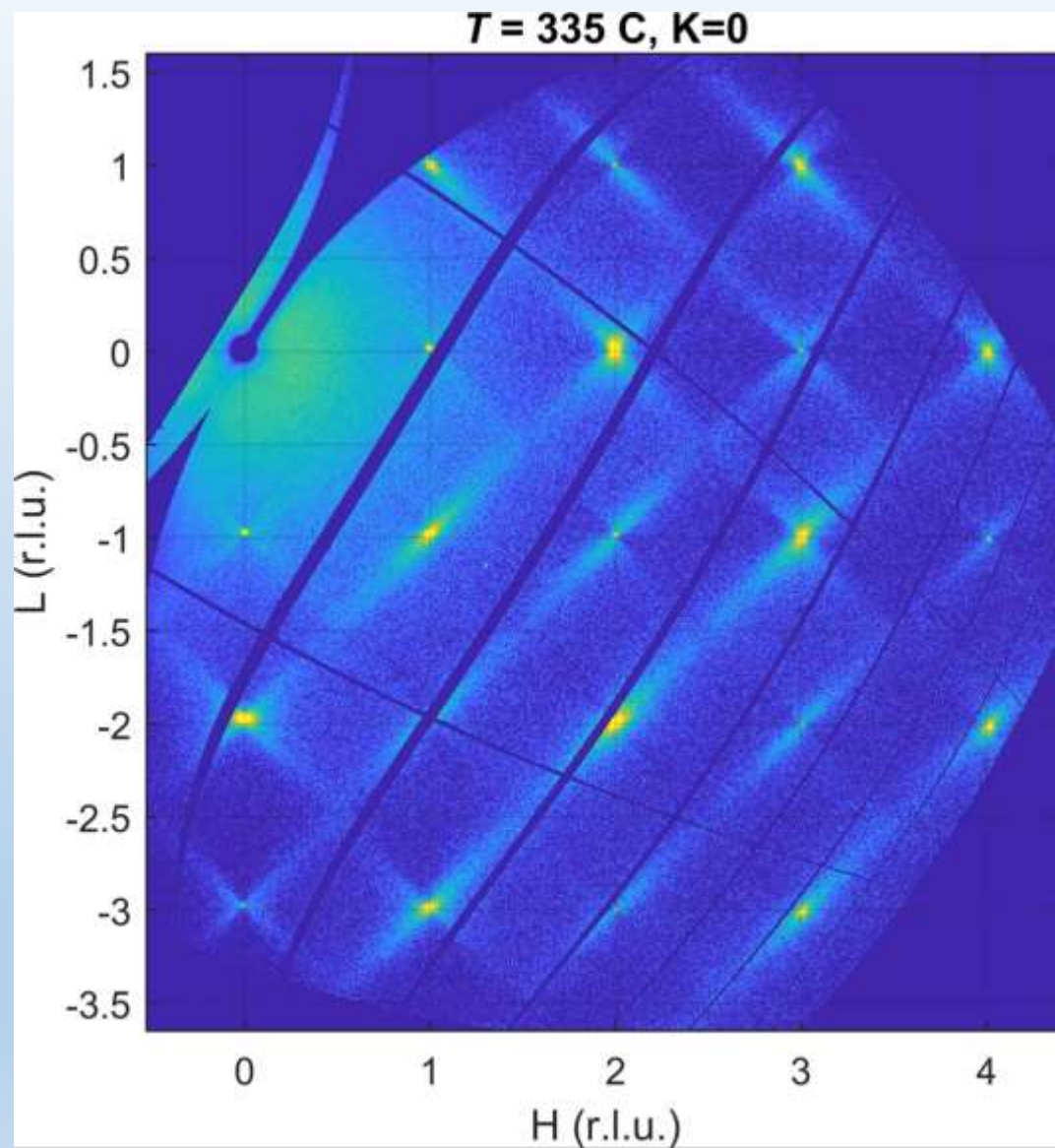


Набор сателлитов в окрестности M- и Г- точек

ПОГАСАНИЯ ОТСУТСТВУЮТ!!!

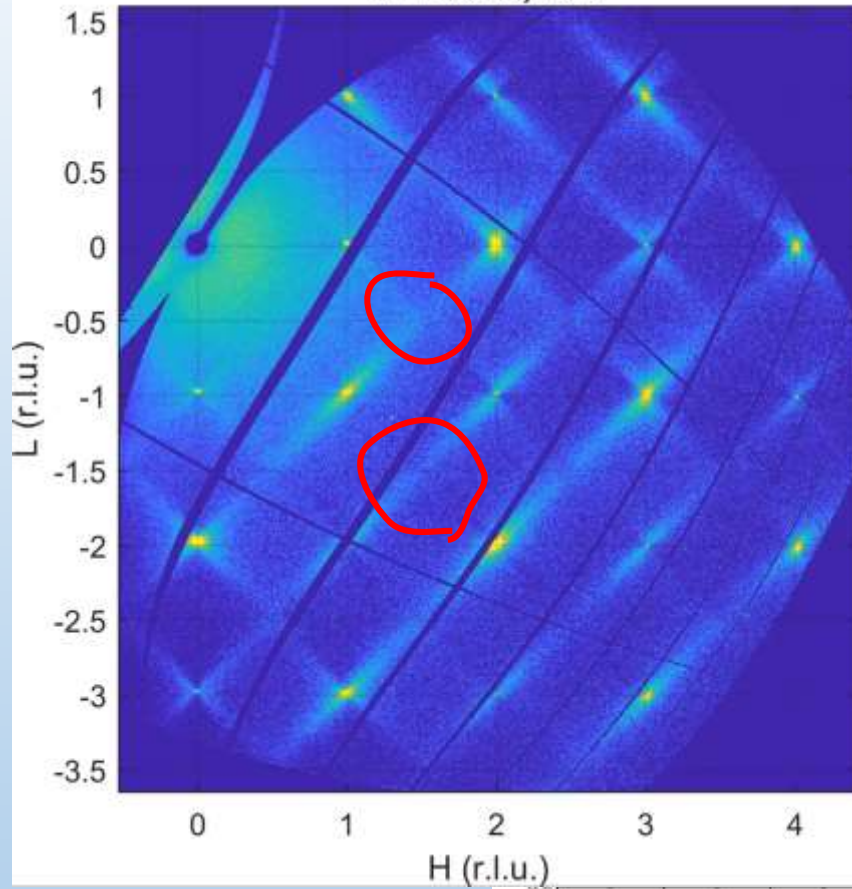


Температурная
эволюция
картины
рассеяния СИ в
PZT2.4

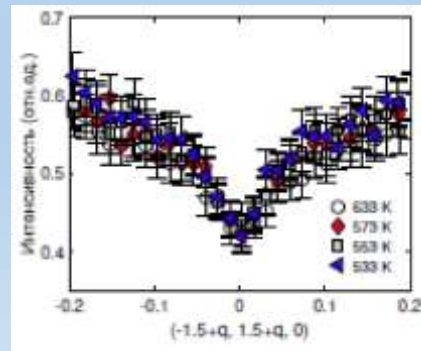
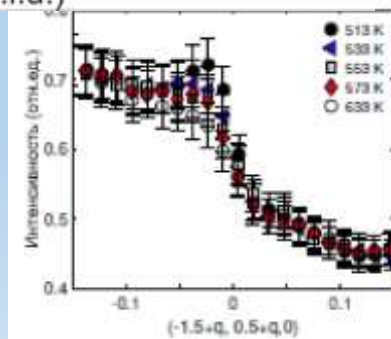
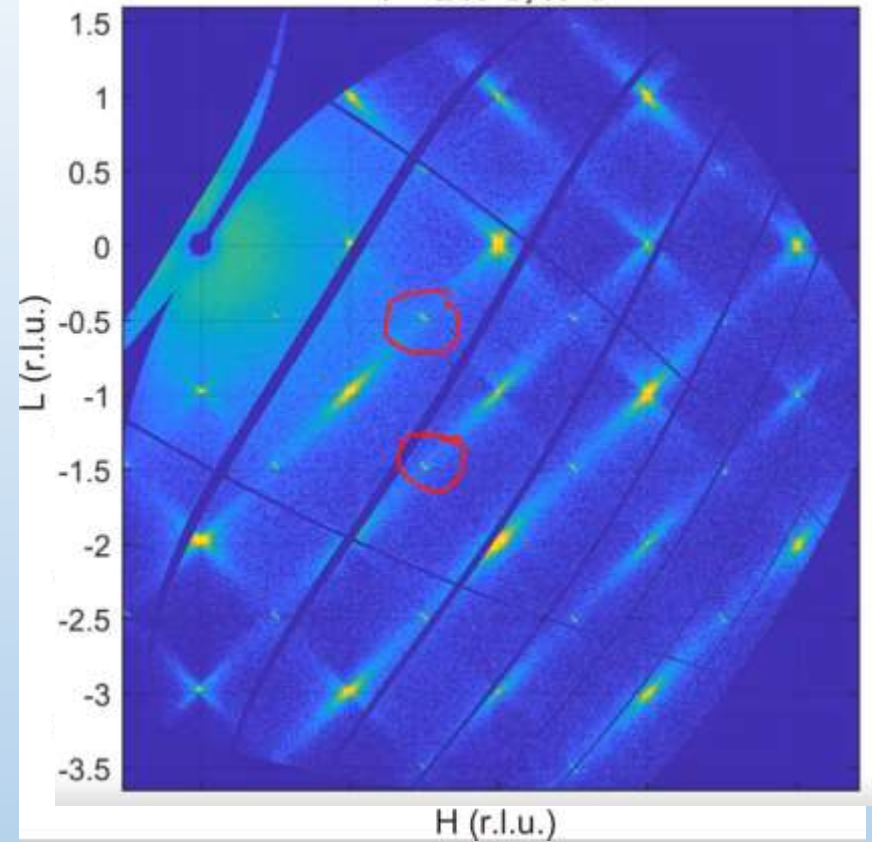


Существующие противоречия

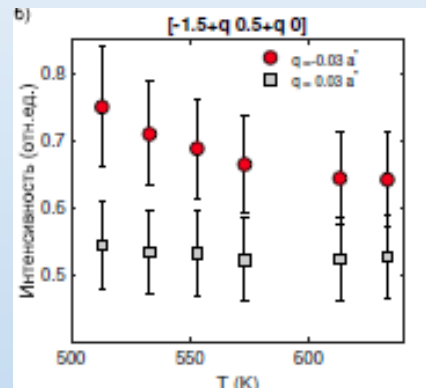
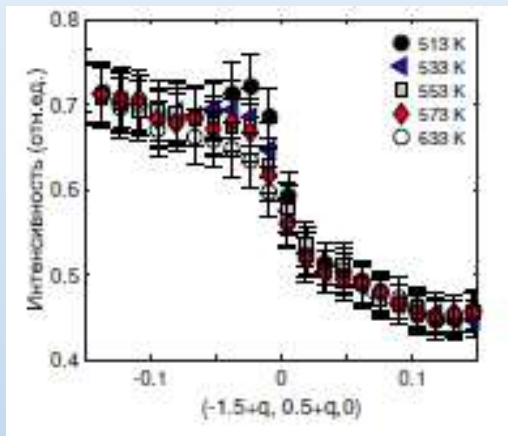
$T = 335 \text{ C}, K=0$



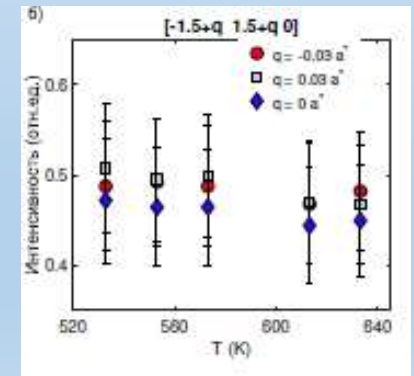
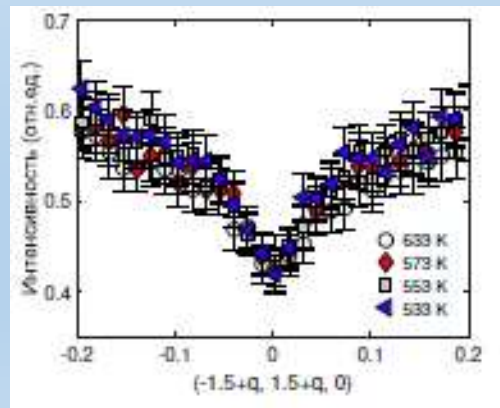
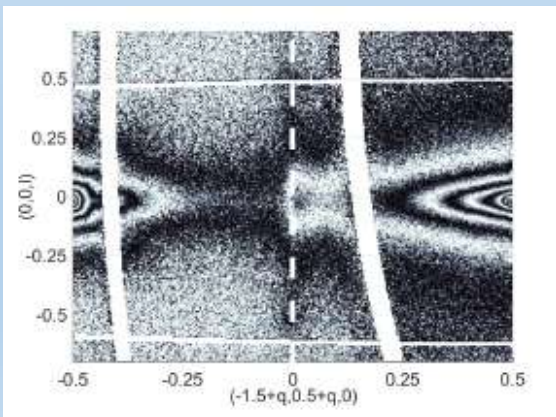
$T = 243 \text{ C}, K=0$



Возможная динамическая природа



Зависящее от температуры диффузное рассеяние не наблюдается в окрестности точек $(h+1/2, k+1/2, 0)$ при $h=k$



Правила отбора для фононных мод в M-точке

- $D_{Pb} = M_{2'} + M_{5'}; D_{Zr(Ti)} = M_{3'} + M_{5'}; D_O = M_1 + M_2 + M_{2'} + M_3 + M_4 + M_5 + M_{5'}$
- Собственные вектора колебаний $M_{2'}$, $M_{3'}$ и M_5 направлены вдоль оси Z и в плоскости (hk0) наблюдаться не могут
- Дважды вырожденная M_5 – продольная + поперечная, поляризованные в x-y плоскости (1 «акустическая»+2 «оптические»)
- Чисто кислородные моды M_2 и M_3 погасают в точках $(h+\frac{1}{2}, k+\frac{1}{2}, l)$, при условии $h=k$
- мода M_3 связана с вращением кислородного октаэдра как целого и может иметь очень низкую частоту, мода M_2 связана с деформацией октаэдра и, как правило, имеет высокую частоту
- **Ожидаем:**
 - При $h=k$ $M_{5,(A)} + M_{5,(O)}$
 - При $h \neq k$ $M_{5,(A)} + M_{5,(O)} + M_3$

Наблюдаемость кислородной моды в неупругом рассеянии СИ.

- $S_l(\mathbf{Q}, \omega) = [F_j(\mathbf{Q}, \mathbf{q})]^2 G_j(\omega, \omega_j(\mathbf{q}), T)$
- $F_j(\mathbf{Q}, \mathbf{q}) = \sum_l \frac{f_l}{\sqrt{M_l}} \mathbf{Q} \mathbf{e}_l^j(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}_l) \exp(-W_l) = \sum_l b_l \mathbf{Q} \mathbf{e}_l^j(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}_l) \exp(-W_l)$
- можно ввести эффективную амплитуду рассеяния $a_l = f_l / \sqrt{M_l}$
- $a_{Pb} \sim 5.6$; $a_O \sim 2$
- $\frac{a_O^2}{a_{Pb}^2} \approx \left(\frac{z_O^2}{M_O}\right) / \left(\frac{z_{Pb}^2}{M_{Pb}}\right) \approx 0.11$ Т.о. при прочих равных условиях 10% от вклада Pb
- Для нейтронов $a_{Pb} = 0.65 \text{ fm}$ $a_O = 1.45 \text{ fm}$
- $G_j(\omega, \omega_j(\mathbf{q}), T) = \left[n(\omega) + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right] \text{Im}(\chi_j(\mathbf{q}))$
- При $kT \ll \hbar\omega \int_{-\infty}^{\infty} G_j(\omega, \omega_j(\mathbf{q}), T) \propto 1/\omega_j^2$
- При частоте мягкой AFD моды ниже ТА вклад кислородной AFD моды может быть равным вкладу ТА моды или, даже доминировать

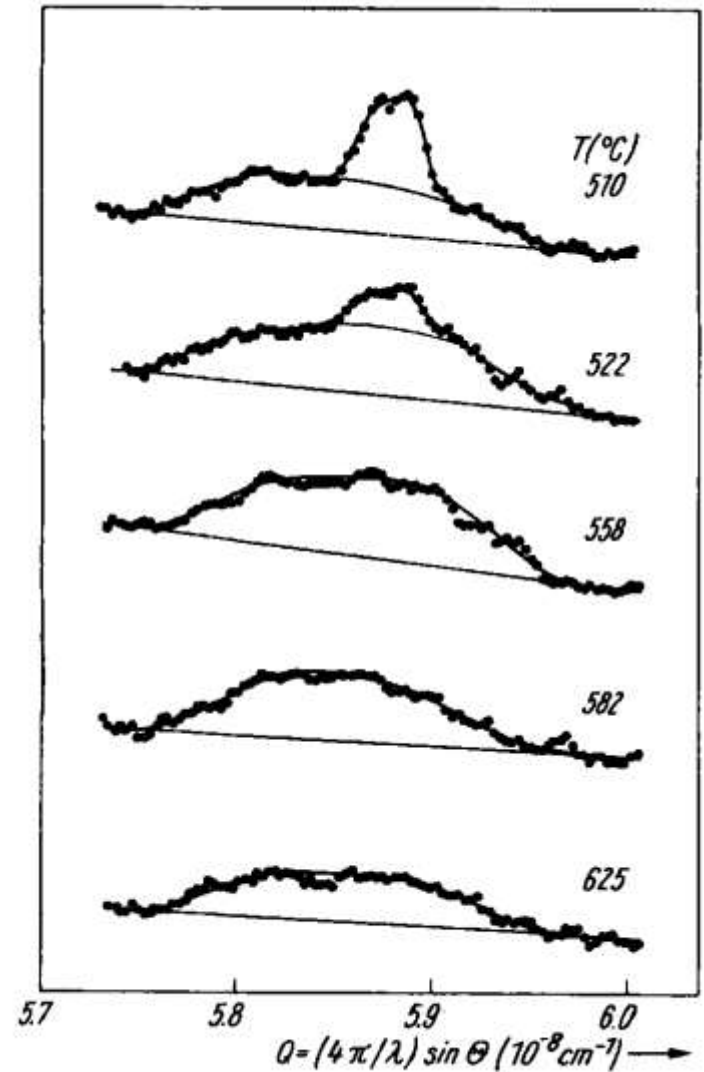
phys. stat. sol. 29, K81 (1968)

Subject classification: 1.2 and 6; 22.8

Institute of Semiconductors, Leningrad (a), and
Department of Natural Philosophy, Edinburgh University (b)
X-Ray Study of the Phase Transition and Lattice Vibrations
of Lanthanum Aluminate

By

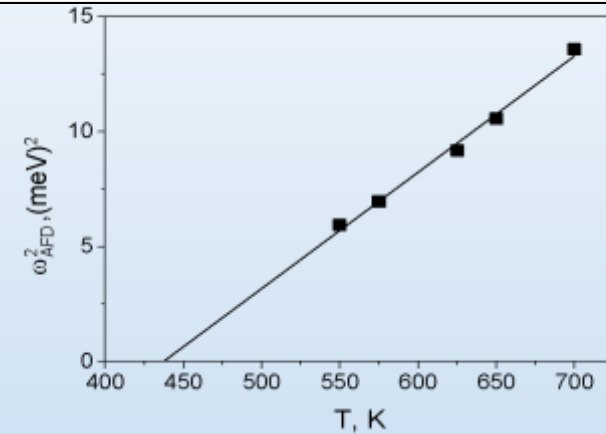
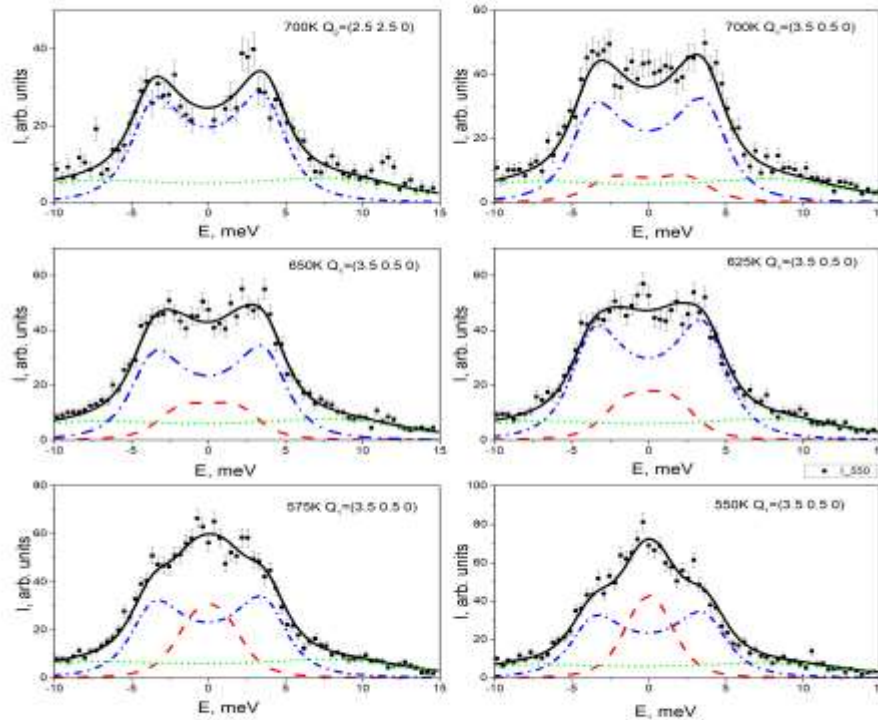
V. PLAKHTY (a) and W. COCHRAN (b)



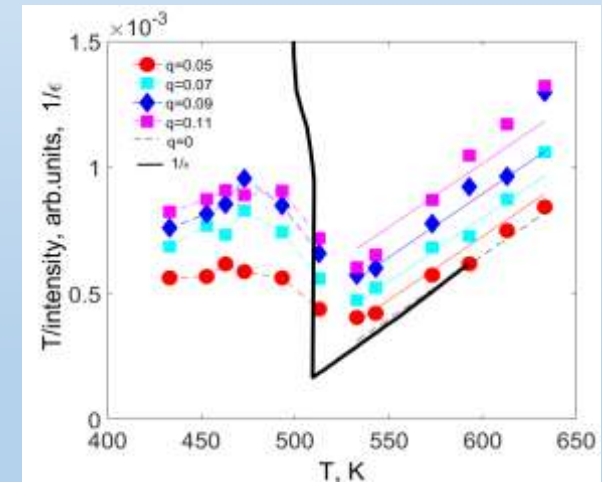
Спектры неупругого рассеяния СИ

Температурная зависимость квадрата частоты антиферродисторсионной моды

$$T_{AFD} = 438 \pm 5$$

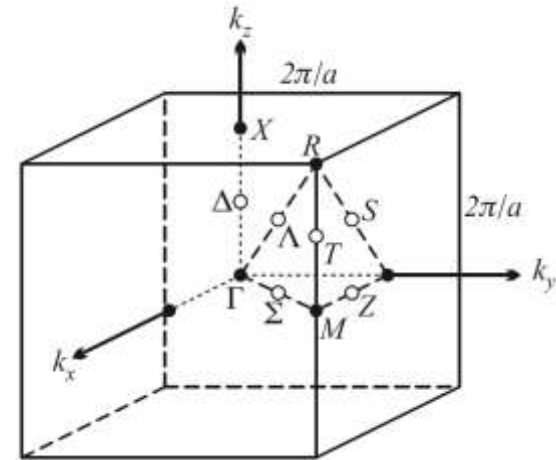
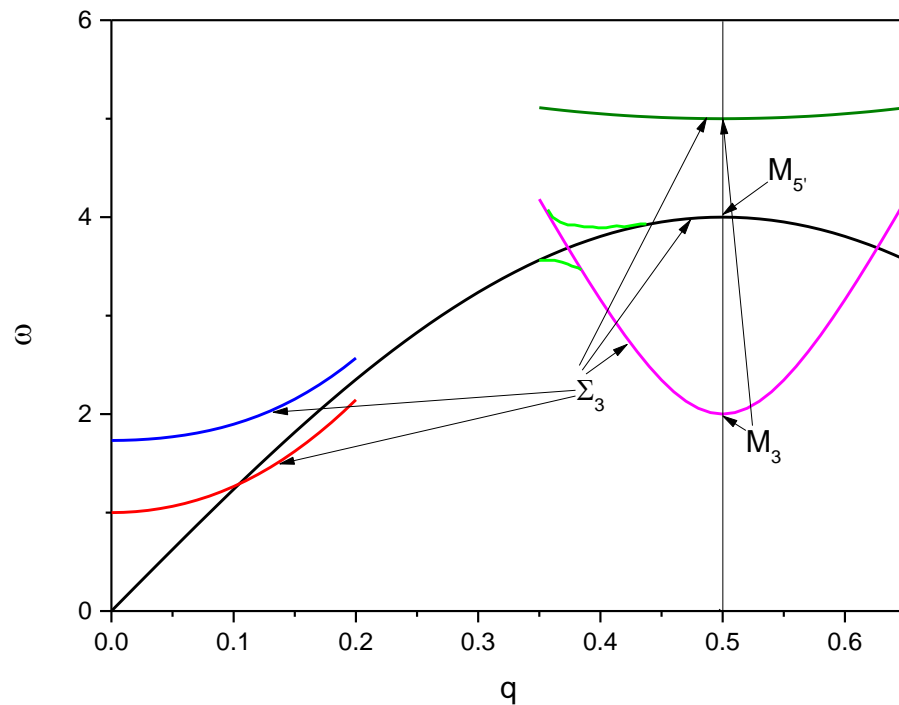


Окрестность Г-точки



В кристалле PZT2.4 существует мягкая «кислородная» мода с T_c близкой к сегнетоэлектрической критической температуре

Межмодовое взаимодействие I



Для T-линии (M-R) кислородная мода остается выделенной. Для всех других ВВ в окрестности M-точки ДОЛЖНО наблюдаться межмодовое взаимодействие для исключения пересечения мод одной симметрии.

Неупругий отклик в окрестности М-точки

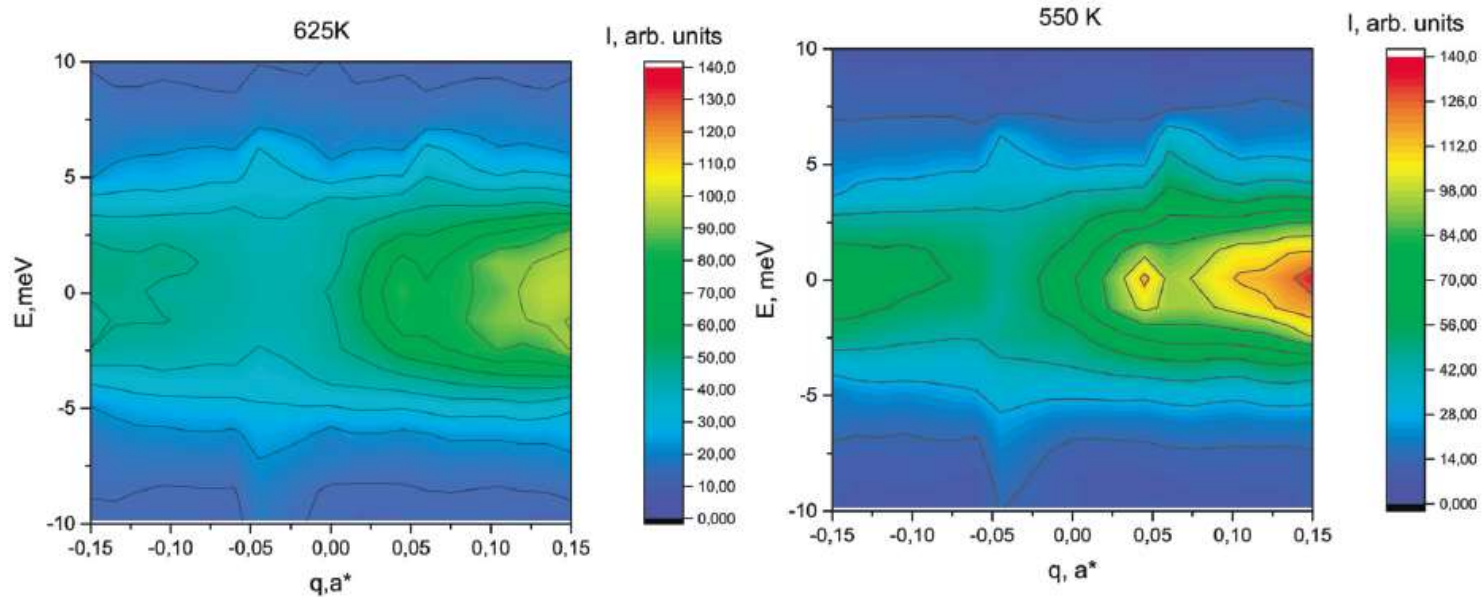
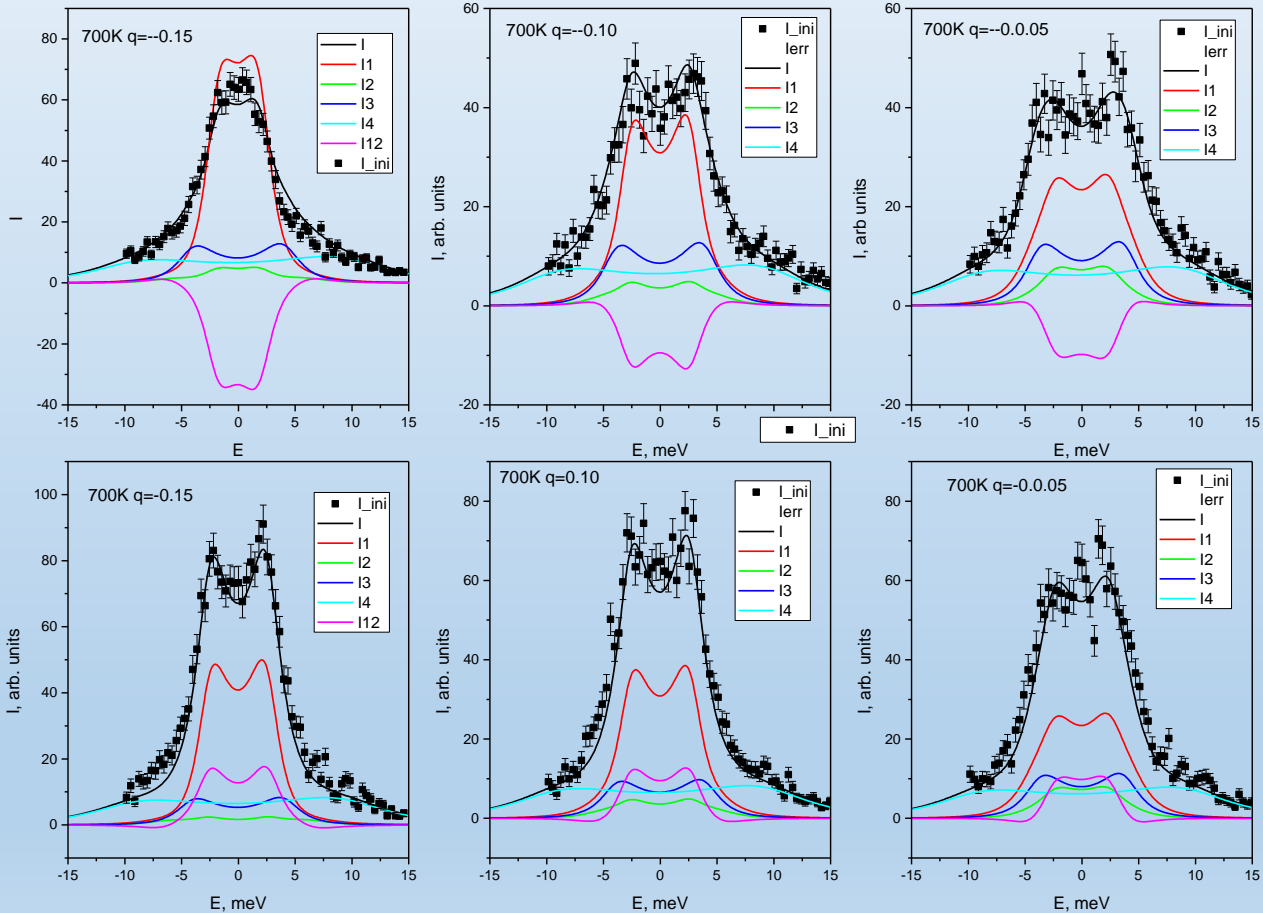
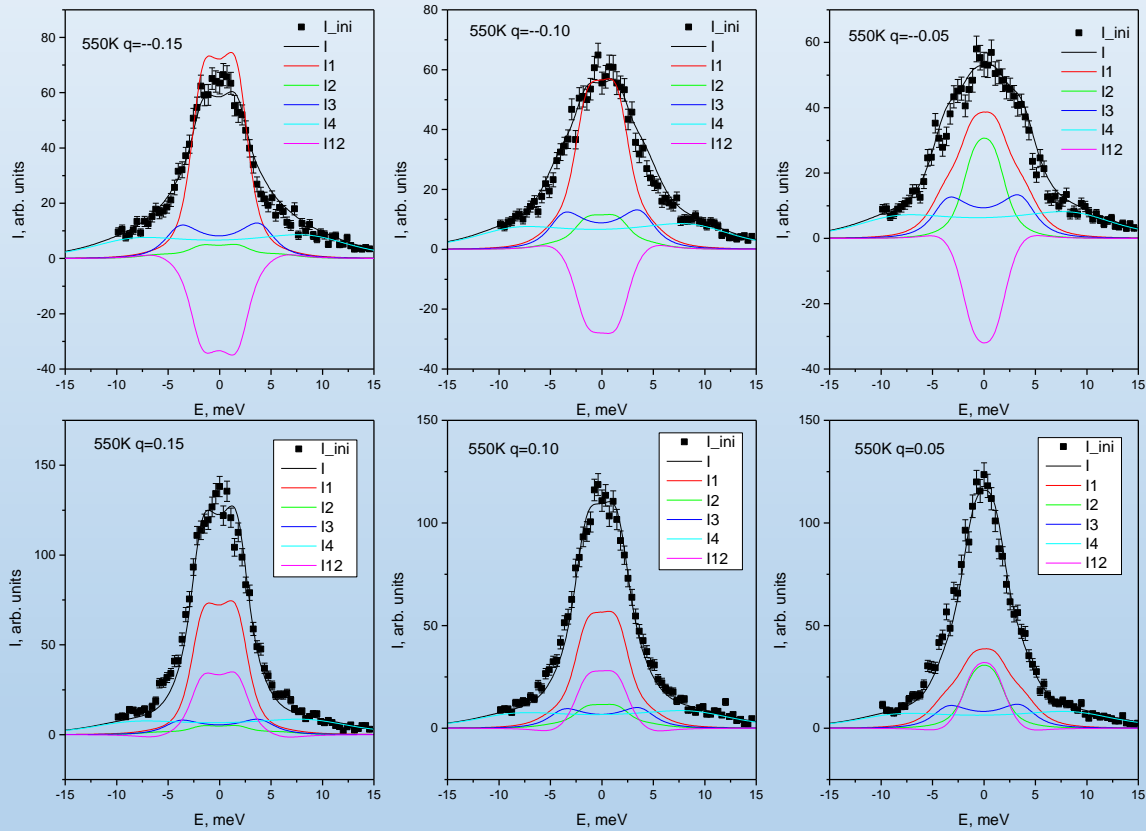


Figure 1. Two-dimensional plots of the X-ray inelastic spectra at 625 K and 550 K. q - is the deviation from the M-point as explained in the text and $\hbar\omega$ - energy transfer in meV.

Сравнение спектров слева и справа от М-точки 700 К



Сравнение спектров слева и справа от М-точки 550 К



Межмодовое взаимодействие II

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

Модель переопределена – больше параметров, чем может быть определено из формы спектров

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

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

В нашем случае:

TA мода чисто смещения свинца

$$(\vec{e}_{Pb})^{TA} = \left(\frac{1}{\sqrt{2}} - \frac{1}{\sqrt{2}} 0 \right) \quad (\vec{e}_{Pb})^{LA} = \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} 0 \right)$$

AFD мода

$$\vec{e}_{O1} = (100)e^{i\phi} \quad \vec{e}_{O2} = (0 - 10)e^{i\phi}$$

В M-точке

$$\Delta_{12}, i\Gamma_{12} = 0$$

Обработка результатов

$$G_{ij}^{-1} = \begin{pmatrix} \omega_1^2 - \omega^2 + i\Gamma_1\omega & \Delta_{12} + i\Gamma_{12}\omega & 0 & 0 \\ \Delta_{12} + i\Gamma_{12}\omega & \omega_2^2 - \omega^2 + i\Gamma_2\omega & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \omega_3^2 - \omega^2 + i\Gamma_3\omega & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \omega_4^2 - \omega^2 + i\Gamma_4\omega \end{pmatrix} \quad (4)$$

For modes 1, 2 and 3 inelastic structure factor were calculated according 3 and for the mode 4 F_A was free independent parameter.

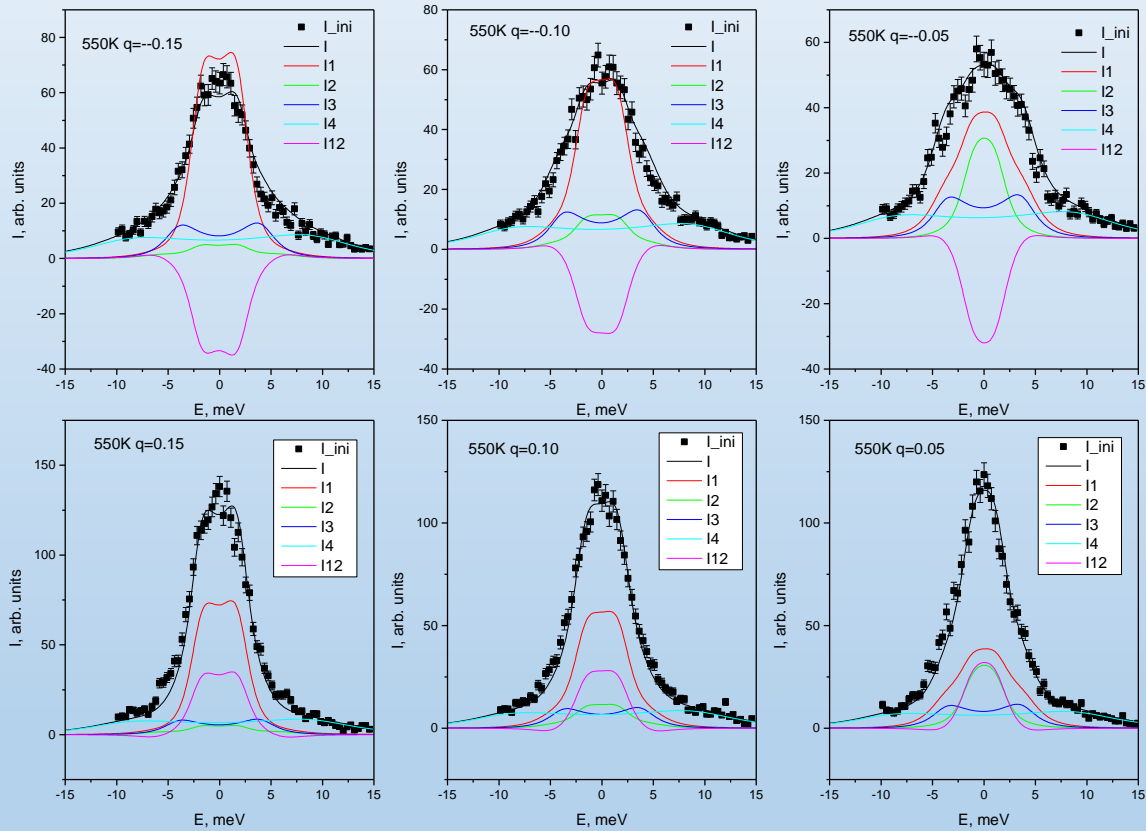
Для AFD моды использовалось скейлинговое соотношение:

$$\begin{aligned} \omega_{AFD}^2(q) &= \omega_{AFD}^2(M) + Dq^2 = \omega_{AFD}^2(M) * \left(1 + \frac{D}{\omega_{AFD}^2(M)} q^2 \right) = \\ &= \omega_{AFD}^2(M) * (1 + r_c^2 q^2) \end{aligned}$$

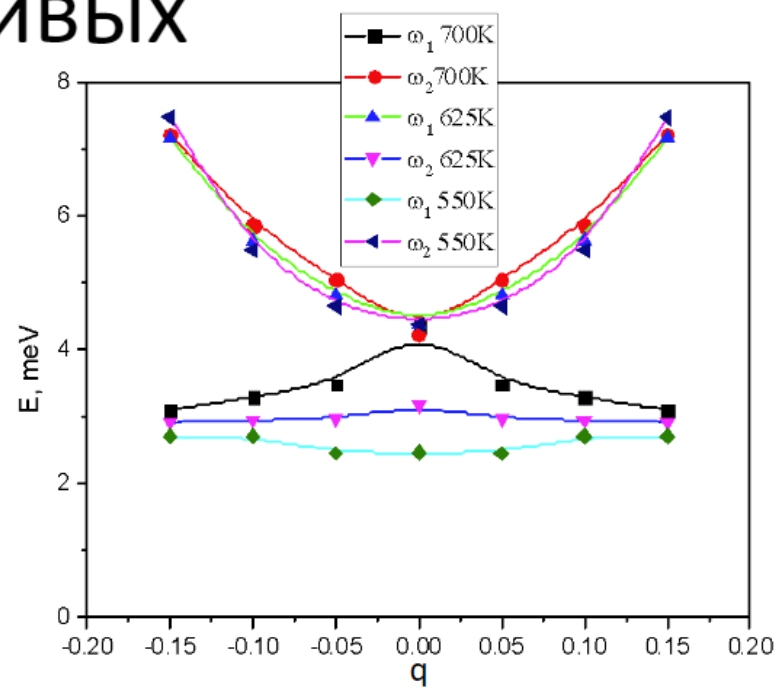
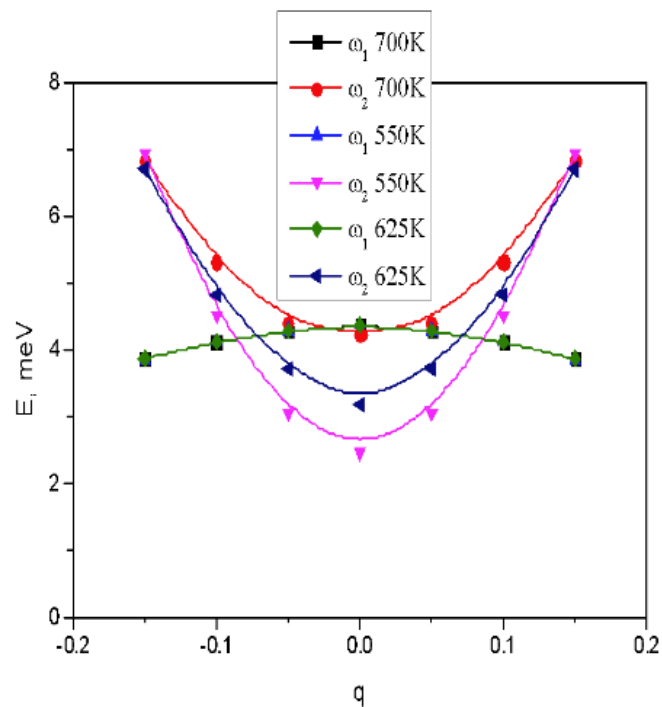
Это соответствует закону Орнштейна-Цернике для восприимчивости

$$\chi(q) = \frac{A}{q^2 + 1/r_c^2}$$

Сравнение спектров слева и справа от М-точки 550 К

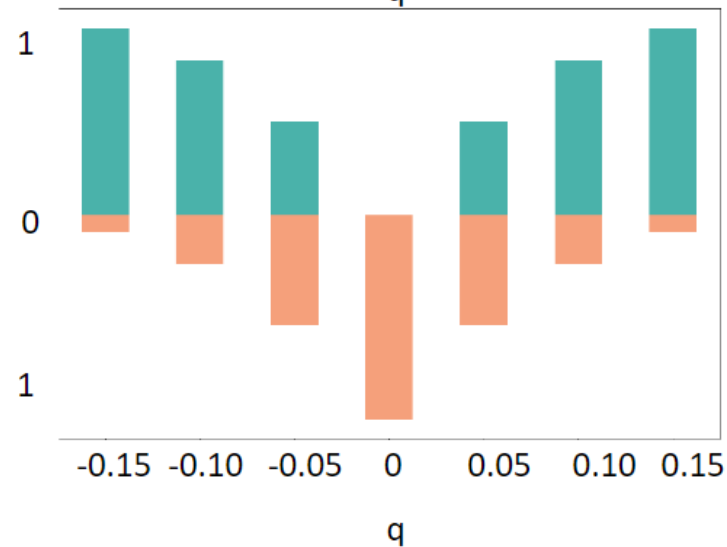


Перенормировка дисперсионных кривых



Вклад TA моды

Вклад AFD моды



Diffuse scattering

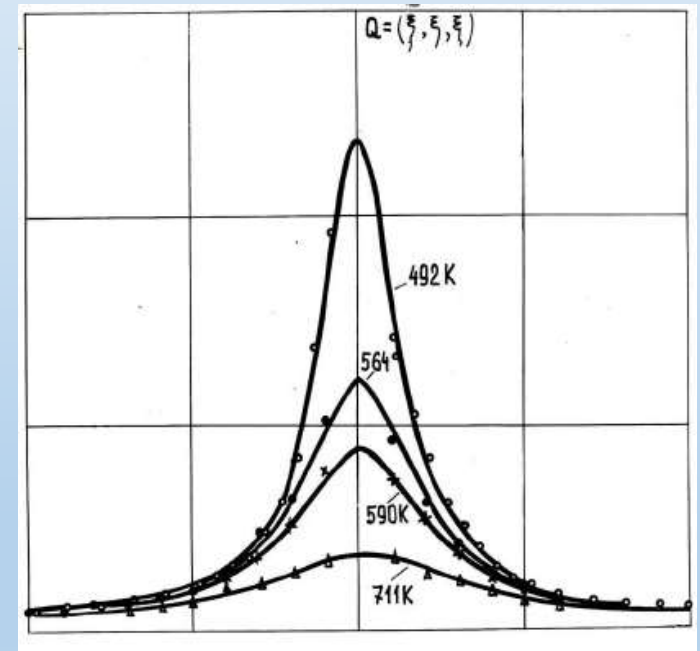
$$G(q) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\omega} \text{Im} \chi_j(q, \omega) = \chi_j^0(q)$$

$$\omega^2 = \omega_0^2 + Dq^2 = \omega_0^2 \left(1 + \frac{q^2}{\kappa^2} \right)$$

$$I(Q) = |F(\vec{Q}, \vec{q}_j)|^2 \frac{k_B T}{q^2 + \kappa^2}$$

Acoustic mode at the ZB – flat DS

Critical mode



Inelastic structure factors

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

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

We write down the coordinates of the atoms included in the structure.

Pb: (0 0 0); Zr(Ti): (1/2 1/2 1/2); O₁: (1/2 1/2 0); O₂: (1/2 0 1/2); and O₃: (0 1/2 1/2).

$$(\vec{e}_{Pb})^{TA} = \left(\frac{1}{\sqrt{2}} - \frac{1}{\sqrt{2}} 0 \right)$$

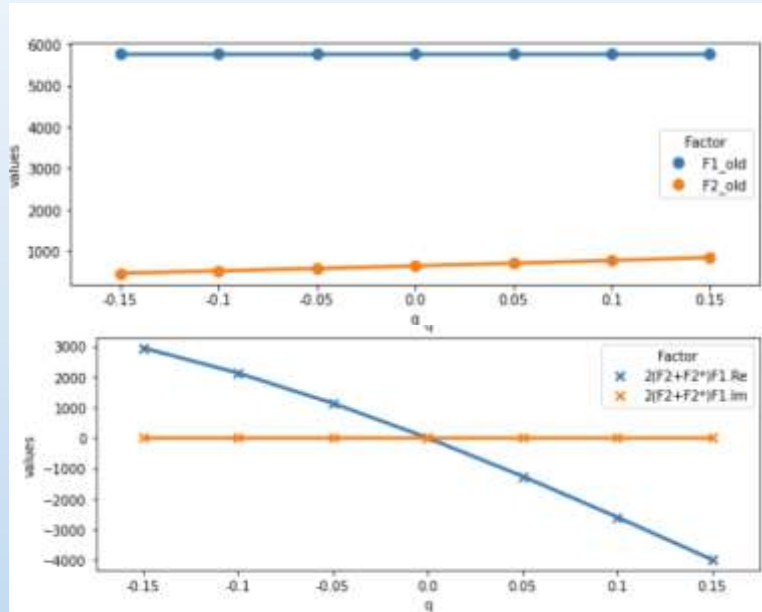
$$\vec{e}_{O1} = (100)e^{i\phi}$$

$$\vec{e}_{O2} = (0 - 10)e^{i\phi}$$

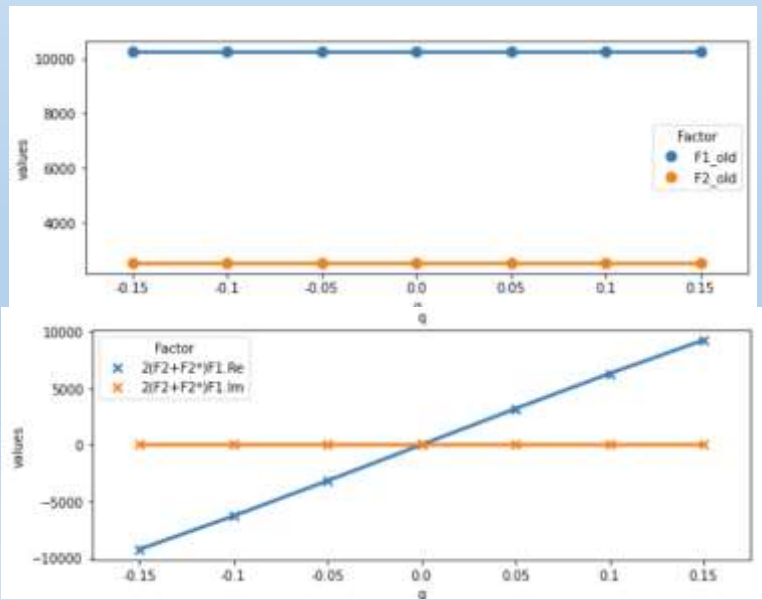
F_{Pb} всегда действителен и не может менять знак при изменении знака q
F_O комплексный и меняет знак при изменении знака q

X-ray Vs Neutrons

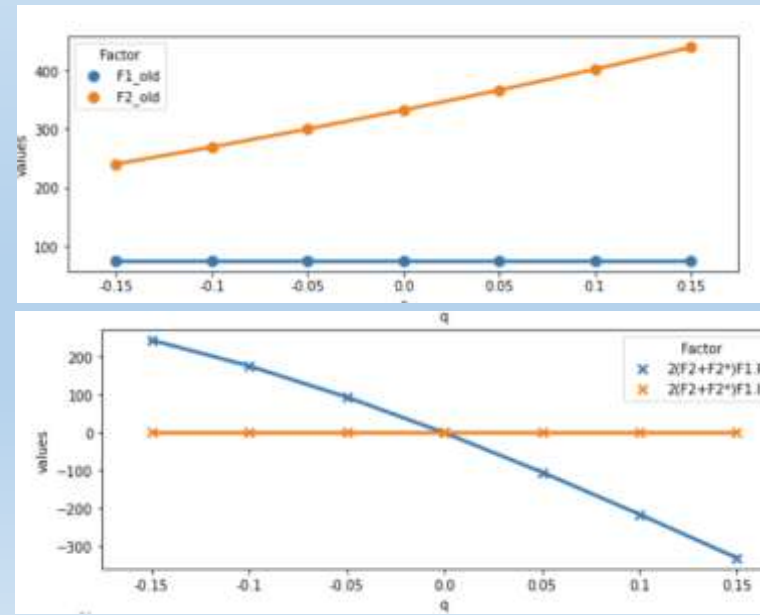
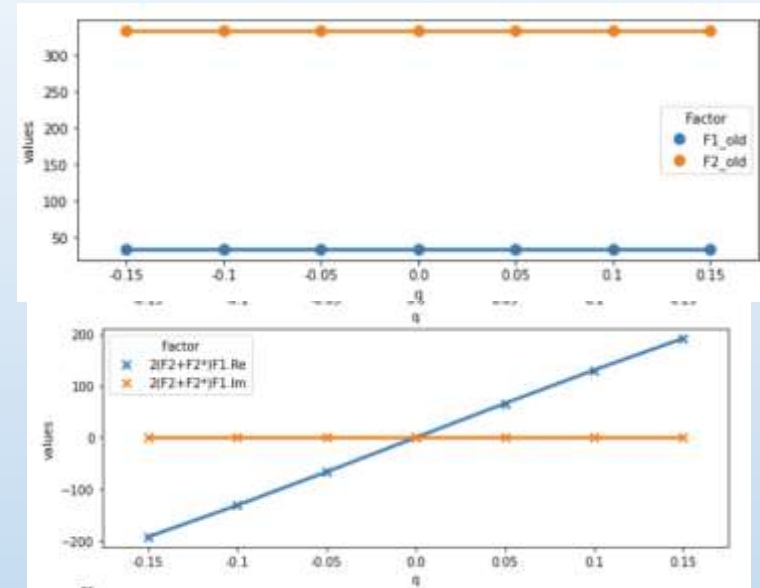
X-ray



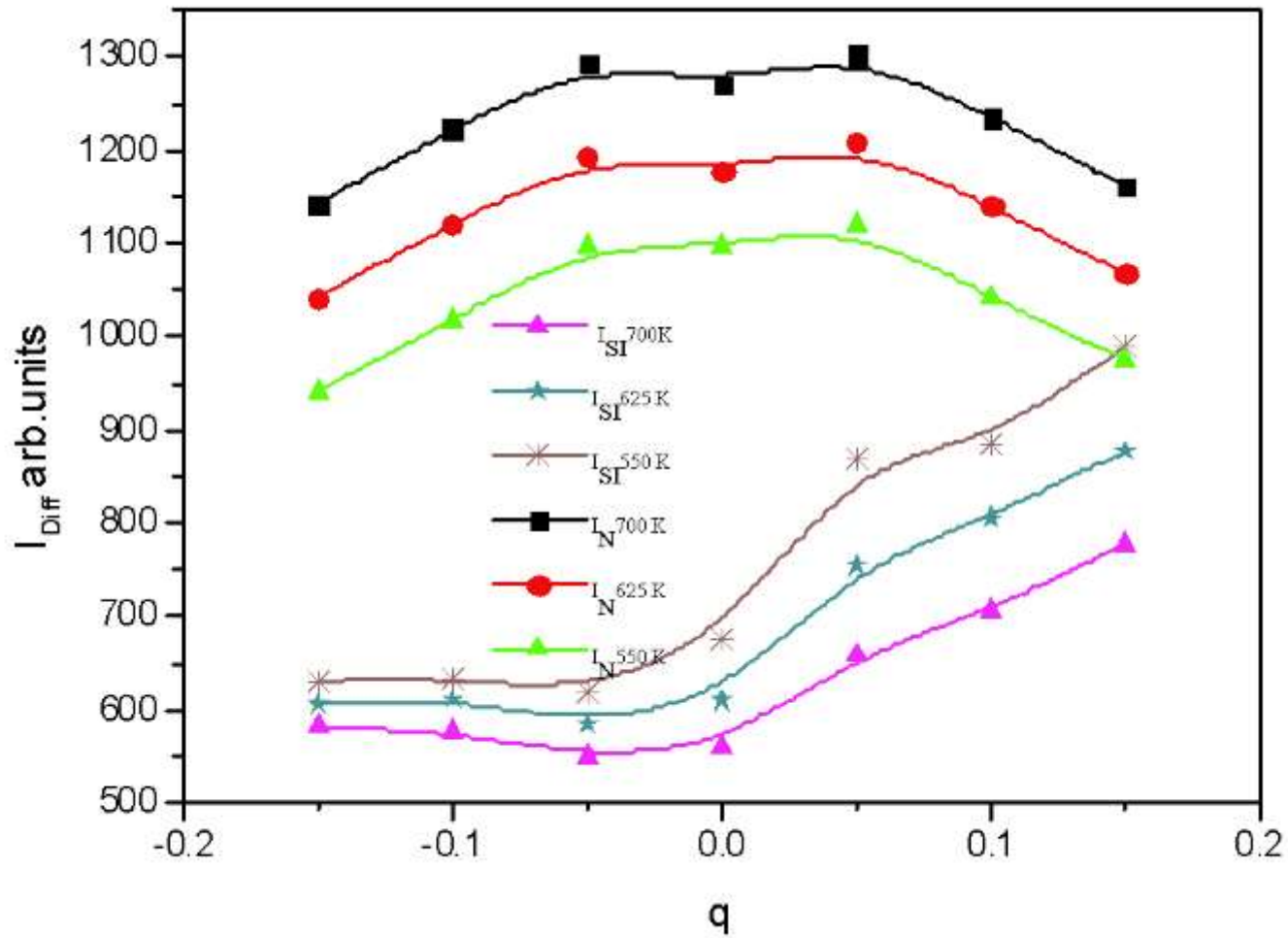
(1.5 0.5 0)



neutrons



X-ray Vs Neutrons



Выводы

- Впервые в PZT с малым содержанием титана четко выявлена мягкая антиферродисторсионная кислородная мода и показано что ее критическая температура близка к сегнетоэлектрической критической температуре.
- Прослежено межмодовое взаимодействие, экспериментально обнаружен антикроссинг АФД и ТА мод, ранее в этих соединениях не наблюдавшийся.
- Показано, что в области малых отклонений от М-точки возникает плоский участок «смешанной» моды, что может быть причиной собственного несоразмерного перехода.
- Показано, что вопреки общепринятой точке зрения, неупругое рассеяние рентгеновского (синхротронного) излучения оказывается более эффективным инструментом исследования межмодового взаимодействия, чем неупругое рассеяние нейтронов.

