

## Кристаллические структуры и элементарные возбуждения

Двухмодовое поведение в релаксоре  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ 

© С.Б. Вахрушев, Р.Г. Бурковский\*, S. Shapiro\*\*, A. Ivanov\*\*\*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия\* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
Санкт-Петербург, Россия\*\* Brookhaven National Laboratory,  
Upton, N. Y., USA\*\*\* Institut Laue Langevin,  
Grenoble, France

E-mail: s.vakhrushev@mail.ioffe.ru

Методом неупругого рассеяния нейтронов изучена низкочастотная динамика решетки магнониобата свинца в температурном диапазоне  $650 < T < 1050$  К. Измерения проведены в двух зонах Бриллюэна (200) и (300). Данные, соответствующие этим двум зонам и различным значениям приведенного волнового вектора, обработаны совместно. Показано, что модель с одной оптической фононной модой не может одновременно описать картины рассеяния в двух зонах. В рамках модели двухмодового поведения мягкого оптического фонона получено хорошее согласие с экспериментальными данными. Показано, что частота низкоэнергетической компоненты мягкой моды следует закону Кюри–Вейсса с температурой Кюри  $T_c = 400$  К, что хорошо согласуется с данными диэлектрической спектроскопии.

Работа выполнена грантами № 08-02-00908а и 06-02-90088-ННФ-а и программой ОФН РАН „Нейтронные исследования структуры вещества и фундаментальных свойств материи“.

## 1. Введение

Сегнетоэлектрики-релаксоры были открыты в середине прошлого века [1,2] в ходе систематического изучения перовскитоподобных смешанных кристаллов. В дальнейшем интерес к этим веществам значительно вырос благодаря перспективам их практического применения как материалов с рекордными значениями диэлектрического и пьезоэлектрического отклика. Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию релаксоров, в настоящее время микроскопические механизмы, обуславливающие их необычные свойства, остаются неясными.

Основной особенностью релаксора является наличие широкого пика в зависимости  $\varepsilon(T)$  с сильной частотной дисперсией [1,3]. Аналогично спиновым и дипольным стеклам положение максимума этого пика  $T_m$  как функция измерительной частоты следует закону Фогеля–Фулчера. При изменении измерительной частоты от гигагерц до милигерц  $T_m$  понижается на несколько сотен градусов. Однако в отличие от случая спиновых и дипольных стекол такая частотная дисперсия наблюдается только для температур, не превосходящих некоторую характерную температуру  $T_d$ , обычно называемую температурой Бёрнса. Первое упоминание об этой температуре относится к работам [4,5], где было показано, что температурная зависимость коэффициента преломления кристаллов классического релаксора —

магнониобата свинца ( $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ , PMN) отклоняется от линейного закона при температурах ниже  $T_d = 650$  К. Для объяснения этого факта была выдвинута гипотеза об образовании ниже  $T_d$  полярных наноразмерных кластеров с большим временем релаксации.

Позже в работе Виланда с соавторами [6] были проведены измерения диэлектрической проницаемости PMN при температурах вплоть до 800 К и показано, что  $\varepsilon(T)$  при температурах выше  $T_d$  ведет себя в соответствии с законом Кюри–Вейсса с характерной температурой  $T_c = 400$  К. Ниже температуры Бёрнса  $\varepsilon(T)$  начинает сильно зависеть от частоты и отклоняется от закона Кюри–Вейсса. В настоящее время общепринятой является точка зрения, в соответствии с которой выше  $T_d$  магнониобат свинца ведет себя как классический сегнетоэлектрик типа смещения, в то время как ниже этой температуры его свойства обусловлены образованием полярных нанокластеров. В соответствии с такой трактовкой следует ожидать наличия мягкой сегнетоэлектрической фононной моды в PMN выше температуры Бёрнса. Однако до 1999 г. не было прямых экспериментальных подтверждений ее наличия в PMN и других релаксорах.

Впервые мягкая мода в PMN была обнаружена в [7] — первой работе по неупругому рассеянию нейтронов на релаксорах. Вывод о наличии мягкой моды был сделан на основании анализа низкоэнергетической части неупругих спектров, измеренных вблизи узлов обратной ре-

шетки с малыми значениями структурного фактора для рассеяния на поперечных акустических (ТА) фононах. В работе [7] была обнаружена зависимость формы линии ТА-фононов от зоны Бриллюэна (ЗБ), однозначно указывающая на существование межмодового взаимодействия. Исходя из анализа формы линии ТА-фонона в различных зонах Бриллюэна в рамках теории взаимодействующих мод [8] была выдвинута гипотеза, в соответствии с которой мягкая мода в PMN имеет двухмодовый характер, и между ее низкоэнергетической ветвью и ТА-фононом присутствует сильное межмодовое взаимодействие при температурах около и ниже  $T_d$ . В этой же работе было показано, что при уменьшении температуры ниже  $T_d$  происходит кроссовер критической динамики из режима с мягкой поперечной оптической (ТО) модой в режим с доминирующим центральным пиком. В ряде последующих работ [9–13] было подтверждено наличие мягкой моды, но гипотеза о ее двухмодовом характере была оспорена. В большей части этих работ выводы основываются на анализе данных, полученных только в зоне Бриллюэна (200), где доминирует рассеяние на акустическом фононе. Из приведенных в работах [11,12] результатов видно, что при обработке экспериментальных данных в рамках одномодовой модели частота мягкой моды в центре зоны ведет себя в соответствии с законом Кюри–Вейсса  $\omega_{(q=0)}^2 = \alpha(T - T_c)$  с  $T_c$  порядка 0 К, что находится в явном противоречии с диэлектрическими данными [6].

В нашей следующей работе по PMN [14] мы снова использовали двухмодовую модель для мягкой моды и показали, что такая модель способна адекватно описать экспериментальные данные. Однако количественные характеристики температурной зависимости частоты мягкой моды были получены только в отдалении от центра зоны Бриллюэна, для  $q = 0.075$ . В работе [14] приведена качественная оценка температурной зависимости частоты, полученная в результате анализа интегральной интенсивности рассеяния нейтронов на PMN в центре зоны Бриллюэна (300). В высокотемпературном приближении такую оценку можно провести, используя простое соотношение  $\omega^2 = T/I(T)$ , где  $T$  — температура, а  $I$  — интегральная интенсивность рассеяния. Это соотношение также остается справедливым при наличии взаимодействия оптической моды с релаксационными процессами, обуславливающими возникновение центрального пика. В работе [14] показано, что зависимость  $T/I(T)$  соответствует закону Кюри–Вейсса с  $T_c \sim 340$  К, что удовлетворительно согласуется с температурным ходом диэлектрической проницаемости. Подобный анализ проведен также и в работе [11], в которой получено значение  $T_c \sim 400$  К. В [11] представлены зависимости  $T/I(T)$ ,  $\varepsilon(T)$  и  $\omega^2(T)$ . При этом  $T/I(T)$  и  $\varepsilon(T)$  хорошо соответствуют друг другу и работе [14], но находятся в противоречии с зависимостью  $\omega_0^2(T)$ , полученной с использованием одномодового приближения.

Более поздние работы [15–20] были в основном направлены на изучение фононной структуры PMN око-

ло и ниже температуры Бёрнса, не затрагивая детали изначальной концентрации мягкого оптического фонона. Таким образом, на данный момент не существует однозначного понимания характеристик мягкой моды релаксоров в паразлектрической области (выше температуры Бёрнса).

## 2. Эксперимент

Измерения проводились на спектрометре IN22 в нейтронноводе зале высокопоточного реактора Института Лауэ Ланжевена. Монокристалл PMN был выращен методом Чохральского в Институте физики РГУ. Объем образца составлял порядка  $10 \text{ cm}^3$ . Кривая качания была уширена, и мозаичность образца составляла порядка  $20'$ . Постоянная решетки при комнатной температуре —  $4.04 \text{ \AA}$ . Образец помещался в вакуумную печь так, что ось (001) была вертикальна. В качестве монохроматора и анализатора использовались кристаллы пиролитического графита с вертикальной фокусировкой. Большинство измерений проводилось с постоянным волновым вектором рассеянных нейтронов  $k_F = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$ . Вклад высших порядков подавлялся фильтром из пиролитического графита.

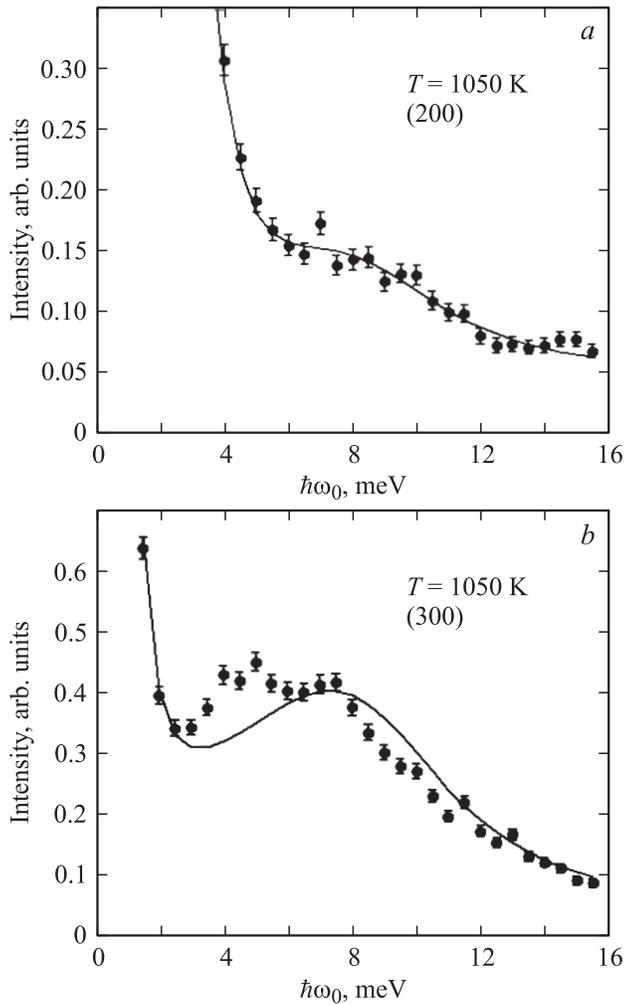
## 3. Экспериментальные результаты и обработка

В результате эксперимента в каждой из двух зон Бриллюэна (200) и (300) было получено по набору  $Q$ -const-сканов со значениями приведенного волнового вектора  $q = 0$  (центр ЗБ), 0.05, 0.075, 0.1 (в единицах постоянной обратной решетки  $a^*$ ) в направлении (010) (рис. 1). Формы кривых рассеяния в этих двух наборах существенно различаются. В центре зоны (200) значение структурного фактора для рассеяния на акустических фононах велико, и из-за того, что разрешение по импульсу неидеально, низкоэнергетическая часть спектра рассеяния на ТО-фононах маскируется сильным рассеянием на ТА-колебаниях. В то же время в зоне (300) структурный фактор для акустических фононов существенно меньше, чем в (200), и низкоэнергетическая часть рассеяния на ТО-фононах в этом узле прослеживается четко.

Для описания формы пиков отдельных фононов использована модель взаимодействующих затухающих осцилляторов. В соответствии с такой моделью сечение рассеяния определяется выражением

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \propto n(\omega) \sum_{i,j=1,n} F_i(\tau q) F_j(\tau q) S_{ij}(\omega). \quad (1)$$

В этом выражении  $n(\omega)$  — Бозе-фактор,  $F_i(\tau q)$  — структурный фактор для рассеяния на  $i$ -ой фононной



**Рис. 1.**  $Q$ -const сканы, полученные в центрах зон Бриллюэна (200) (а) и (300) (б). Сплошной линией показан результат попытки описать экспериментальные данные в двух зонах одновременно при помощи модели с одной ТО-модой.

моде,  $S_{ij}(\omega)$  — элементы матрицы взаимодействия

$$S_{ij}^{-1} = \begin{pmatrix} \omega_1^2 - \omega^2 + i\Gamma_1\omega & \dots & \Delta_{1n}^2 + i\Gamma_{1n}\omega \\ \Delta_{1n}^2 + i\Gamma_{1n}\omega & \dots & \omega_n^2 - \omega^2 + i\Gamma_n\omega \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Элементы матрицы, расположенные по диагонали, описывают форму линии отдельных фононных мод, а комплексные недиагональные элементы ответственны за межмодовое взаимодействие.

При вычислении модельной интенсивности рассеяния применялась свертка определяемой моделью функции отклика с четырехмерной функцией разрешения спектрометра.

Наблюдаемые оптические фононные резонансы сильно размыты и имеют сложную форму линии (рис. 1). Для того чтобы увеличить статистическую обусловленность задачи оптимизации параметров модели, подгонка осуществлялась одновременно для ряда сканов, соответствующих одной температуре и различным значениям

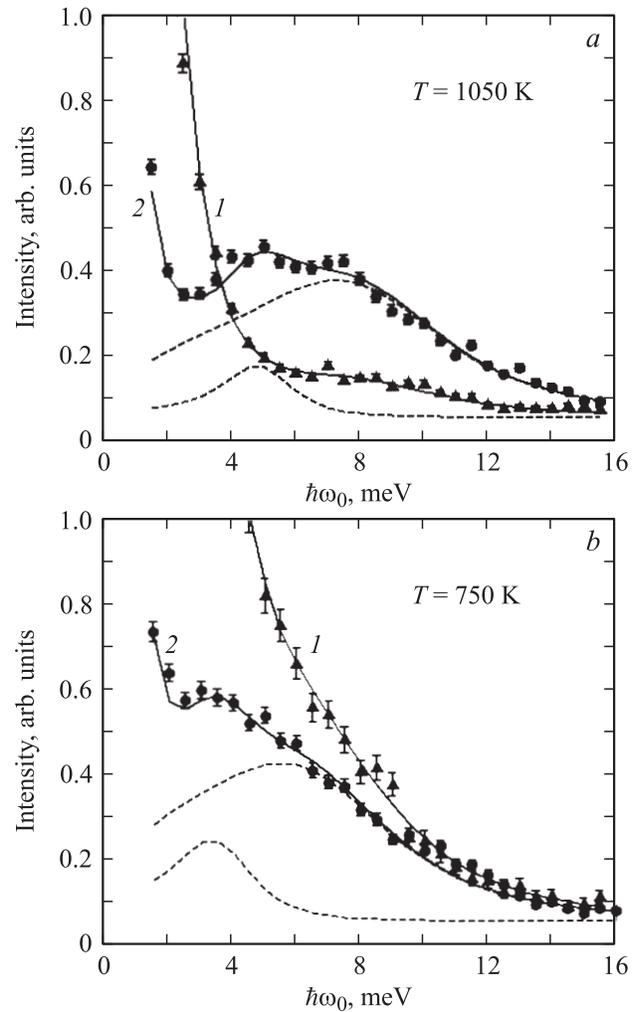
приведенного волнового вектора  $\mathbf{q}$  и разным ЗБ. При этом в рассматриваемой области малых  $\mathbf{q}$  дисперсионные кривые ТА- и ТО-фононов аппроксимировались выражениями

$$\omega_{\text{ТА}} = A \sin \pi q, \quad (3)$$

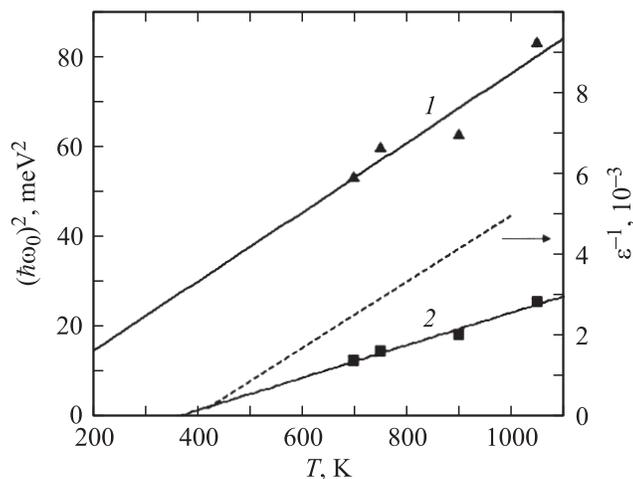
$$\omega_{\text{ТО}} = B + C \sin^2 \pi q. \quad (4)$$

Численные параметры  $A$ ,  $B$  и  $C$  этих зависимостей варьировались при подгонке.

При использовании модели с одной ТО-модой удается с удовлетворительной точностью описать картины рассеяния в зонах (200) и (300) по отдельности. Однако частоты и затухания для ТО-моды в каждой из зон в таком случае получаются различными. Используя модель с одной оптической модой, описать картины рассеяния в двух зонах одновременно невозможно (рис. 1). Следует особо отметить, что при  $q = 0$  различие формы линии в разных ЗБ не может быть объяснено взаимодействием



**Рис. 2.** Результат подгонки  $Q$ -const сканов, полученных в центрах зон (200) (1) и (300) (2) при помощи модели с двумя ТО-модами. Штриховыми линиями показаны вклады двух ТО-ветвей в интенсивность рассеяния в зоне (300).  $T = 1050$  (а) и  $750$  К (б).



**Рис. 3.** Температурная зависимость квадрата частоты высокоэнергетического (1) и низкоэнергетического (2) ТО-фононов. Штриховой линией показан ход обратной величины диэлектрической проницаемости из работы [6].

ТА- и ТО-фононов, так как в центре зоны Бриллюэна такое взаимодействие запрещено.

Таким образом, в дальнейшем модель с одной ТО-модой была исключена из рассмотрения и для обработки использовалась модель, предполагающая двухмодовое поведение мягкого фонона. При этом учитывалась возможность межмодового взаимодействия между ТА- и двумя ТО-фононными ветвями. Данные для зон Бриллюэна (200) и (300) обрабатывались совместно. В результате такой обработки было установлено, что двухмодовая модель для мягкой моды позволяет адекватно описать картины рассеяния одновременно в двух зонах (рис. 2). Также было установлено, что в данной температурной области амплитуда межмодового взаимодействия оказывается малой, что согласуется с данными работы [7].

В результате обработки были определены дисперсионные зависимости для обеих ветвей мягкой моды, значения структурных факторов и коэффициентов затухания и температурная эволюция этих параметров. Квадрат частоты для каждой из оптических ветвей в центре зоны изменяется с температурой согласно закону Кюри–Вейсса. Для низкоэнергетической ветви, вклад которой в диэлектрический отклик должен быть доминирующим, значение температуры Кюри  $T_c \approx 400$  К хорошо согласуется с данными диэлектрической спектроскопии и результатами анализа температурной эволюции интегральной интенсивности рассеяния на оптических фононах в магнитообате свинца (рис. 3).

#### 4. Выводы

1) Двухмодовая модель для мягкой оптической моды позволяет одновременно описать картины неупругого рассеяния нейтронов на магнитообате свинца, измеренные в двух зонах Бриллюэна (200) и (300). Показано,

что подобное описание невозможно при использовании модели с одной оптической модой.

2) Определены температурные зависимости для частот обеих ветвей мягкой моды и показано, что для низкоэнергетической ветви эта зависимость соответствует закону Кюри–Вейсса с критической температурой  $T_c \approx 400$  К. Этот результат находится в хорошем согласии с данными диэлектрической спектроскопии. Показано, что отмечавшийся ранее критический рост интегральной интенсивности неупругого рассеяния полностью обусловлен конденсацией мягкой моды. Этот результат позволяет снять противоречие между температурными зависимостями частоты мягкой моды и интенсивности неупругого рассеяния, возникающие в рамках модели одномодового поведения.

#### Список литературы

- [1] Г.А. Смоленский, А.И. Аграновская. ЖТФ **28**, 7, 1491 (1958).
- [2] Г.А. Смоленский, А.И. Аграновская, С.Н. Попов, В.А. Исупов. ЖТФ **28**, 2152 (1958).
- [3] E.V. Colla, E.Y. Koroleva, N.M. Okuneva, S.B. Vakhruhev, J. Phys. Chem. **4**, 3671 (1992).
- [4] G. Burns, B.A. Scott. Solid State Commun. **13**, 423 (1973).
- [5] G. Burns, F.H. Dacol. Solid State Commun. **48**, 853 (1983).
- [6] D. Viehland, S.J. Lang, L.E. Cross, M. Wuttig. Phys. Rev. B **46**, 8003 (1992).
- [7] A. Naberezhnov, S. Vakhruhev, B. Dorner, D. Strauch, H. Moudden. Eur. Phys. J. B **11**, 13 (1999).
- [8] I.F. Chang, S.S. Mitra. Adv. Phys. **20**, 359 (1971).
- [9] P. Gehring, S. Park, G. Shirane. Phys. Rev. Lett. **84**, 5216 (2000).
- [10] P. Gehring, S. Wakimoto, Z. Ye, G. Shirane. Phys. Rev. Lett. **87**, 277 601 (2001).
- [11] S. Wakimoto, C. Stock, Z. Ye, W. Chen, P. Gehring, G. Shirane. Phys. Rev. B **66**, 224 102 (2002).
- [12] S. Wakimoto, C. Stock, R. Birgeneau, Z. Ye, W. Chen, W. Buyers, P. Gehring, G. Shirane. Phys. Rev. B **65**, 172 105 (2002).
- [13] K. Hirota, Z. Ye, S. Wakimoto, P. Gehring, G. Shirane. Phys. Rev. B **65**, 104 105 (2002).
- [14] S. Vakhruhev, S. Shapiro. Phys. Rev. B **66**, 214 101 (2002).
- [15] J. Hlinka, M. Kempa. Phase Trans. **81**, 491 (2008).
- [16] M. Matsuura, K. Hirota, P.M. Gehring, W. Chen, Z.G. Ye, G. Shirane. Physica B: Cond. Matter **385** (2006).
- [17] K. Horita, S. Wakimoto, D.E. Cox. J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 111 006 (2006).
- [18] C. Stock, D. Ellis, I.P. Swainson, G. Xu, H. Hiraka, Z. Zhong, H. Luo, X. Zhao, D. Viehland, R.J. Birgeneau, G. Shirane. Phys. Rev. B **73**, 064 107 (2006).
- [19] C. Stock, H. Luo, D. Viehland, J. Li, I. Swainson, R. Birgeneau, G. Shirane. J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 3002 (2005).
- [20] N. Gvasaliya, B. Roessli, R. Cowley, P. Huber, S. Lushnikov. J. Phys.: Cond. Matter **17**, 4343 (2005).