

©1995

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕКТОРОВ ПОЛЯРИЗАЦИИ В МАГНОНИОБАТЕ СВИНЦА

С.Б.Вахрушев, А.А.Набережнов, Н.М.Окунева, Б.Н.Савенко

Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 20 марта 1995 г.)

Проведены измерения интенсивности критического рассеяния нейтронов вблизи 16 узлов обратной решетки на монокристалле $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) при комнатной температуре. Экспериментальные данные использованы для проведения динамического структурного анализа, в результате которого получена форма и относительные величины ионных смещений. Показано, что ионы свинца играют важную роль в проявлении сегнетоэлектрических свойств PMN.

В последние годы значительный интерес вызывает изучение разупорядоченных перовскитоподобных соединений с общей формулой $\text{AB}'_{1-x}\text{B}''_x\text{O}_3$ с неизовалентными ионами в кристаллографически эквивалентных позициях В-подрешетки, значительная часть из которых является так называемыми сегнетоэлектриками с размытым фазовым переходом (релаксорами). Этот интерес в немалой степени стимулируется тем фактом, что подобные соединения обладают целым рядом необычных физических свойств как при высоких, так и при низких температурах. Магнониобат свинца $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN), в котором неизовалентные ионы Mg^{2+} и Nb^{5+} случайным образом распределены по позициям В-подрешетки, может рассматриваться как модельный кристалл для изучения свойств релаксоров.

Несмотря на достаточно большое число опубликованных работ, посвященных исследованию магнониобата свинца и ему подобных соединений, микроскопическая природа наблюдаемых аномалий до конца не выяснена до сих пор. Некоторые особенности, такие как частотная зависимость температуры максимума диэлектрической проницаемости ϵ [1,2], логарифмический характер дисперсии ϵ [2,3] при температуре ниже температуры максимума ϵ , акустические аномалии [4] могут быть объяснены в рамках модели фазового перехода (ФП) в состояние типа дипольного стекла [4,5]. Стекольная модель хорошо согласуется с результатами рентгеновских и нейтронных исследований [6], которые показывают, что кристалл вплоть до температуры 5 К сохраняет кубическую симметрию, а также с данными по исследованию температурных зависимостей брэгговского и диффузного рассеяния нейтронов при низких температурах [7].

Важное значение для понимания механизма ФП в кристалле РМН имеют исследования высокотемпературной фазы: так при изучении рассеяния рентгеновских лучей в работах [8,9] было показано, что при температурах намного выше средней температуры Кюри ионы Pb^{2+} не занимают идеальных перовскитных позиций А-подрешетки. Для описания полученных результатов авторами работы [8] была предложена модель сферического слоя, в которой предполагается, что ионы Pb^{2+} случайным образом распределены по сферическому слою с радиусом Δ , причем «толщина» слоя порядка величины Δ . В работах [7,10] было показано, что наряду с этими нескоррелированными смещениями ионов Pb^{2+} в РМН ниже 650 К возникают скоррелированные сегнетоактивные ионные смещения, ответственные за наблюдаемые аномалии диэлектрических свойств кристалла. Понижение температуры приводит к постепенному «замораживанию» этих смещений, сопровождающемуся ростом радиуса корреляции R_c и уменьшением среднего времени релаксации [2]. При этом наблюдается интенсивное диффузное рассеяние нейтронов и рентгеновских лучей, увеличивающееся при понижении температуры. При температуре ≈ 235 К радиус корреляции и среднее время релаксации практически перестают зависеть от температуры и происходит изменение закона рассеяния [11] (фрактальной размерности), что свидетельствует о ФП в стеклоподобное состояние.

Данная работа посвящена решению задачи так называемого динамического структурного анализа [12], т.е. определению формы сегнетоактивных смещений ионов (векторов поляризации) из анализа зависимости интенсивности диффузного рассеяния нейтронов от вектора обратной решетки.

1. Методика эксперимента

Монокристалл РМН, выращенный методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве PbO в Институте физики при Ростовском Государственном Университете (г.Ростов-на-Дону), имел форму неправильной пирамиды с высотой ≈ 10 мм и основанием 8×9 мм². При комнатной температуре РМН обладает кубической симметрией с параметром элементарной ячейки 4.04 Å. Качество полученного монокристалла проверялось на γ -дифрактометре с $\lambda = 0.03$ Å, ширина кривой качания для данного кристалла не превышала 40". Измерения проводились при комнатной температуре на трехосном нейтронном спектрометре «Нейтрон-3», установленном на горизонтальном канале реактора ВВР-М (ПИЯФ, г.Гатчина) при длине волны падающих нейтронов $\lambda = 1.31$ Å (в качестве монохроматоров и анализатора использовались монокристаллы меди с отражающими плоскостями (111)), и на время-пролетном дифрактометре ДН-2 [13], установленном на импульсном реакторе ИБР-2 (ОИЯИ ЛНФ, г.Дубна). В последнем случае использование время-пролетной методики и линейного позиционно-чувствительного детектора позволяло одновременно получать двумерные распределения интенсивности рассеяния нейтронов вблизи ряда узлов одного семейства и качественно оценить величину наблюдаемых эффектов вблизи этих рефлексов. На рис. 1 приведены двумерные распределения интенсивности диффузного рассеяния для

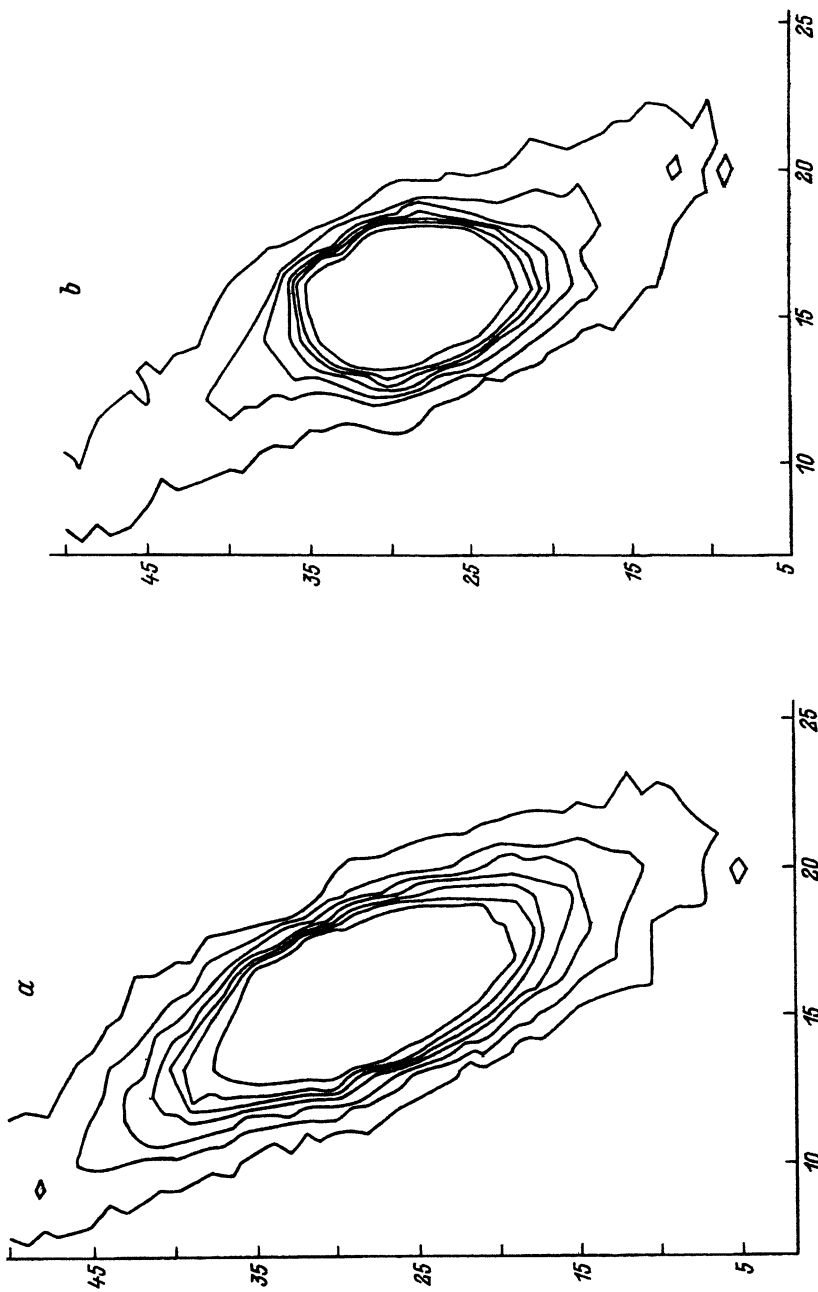


Рис. 1. Распределение интенсивности критического рассеяния при температурах 90 (а) и 300 К (б).

с — разностные изointенсивные контуры для рассеяния в окрестности узла (110). По оси ординат — временные каналы, по оси абсцисс — угловые группы.

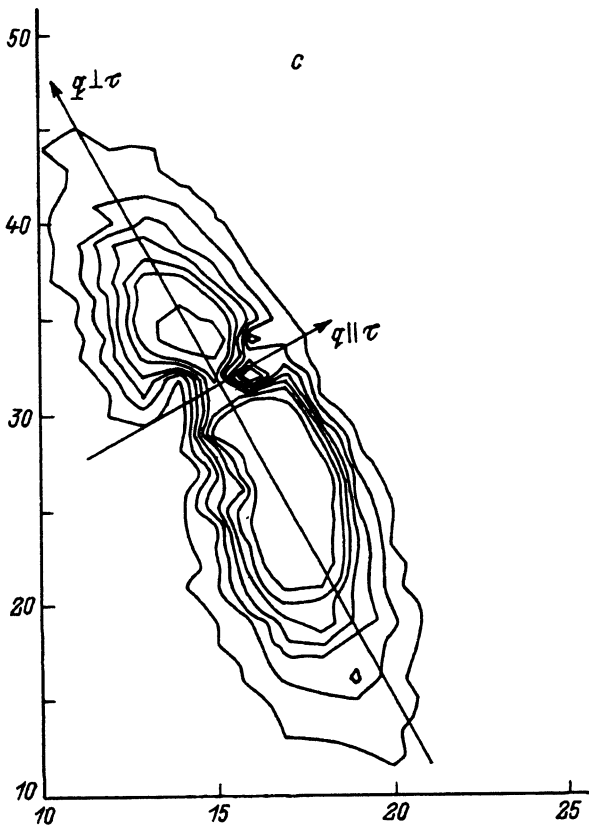


Рис. 1 (продолжение).

температур 90 (a) и 300 К (b), а также разностные изоинтенсивностные контуры. Как видно из рисунка, рассеяние носит преимущественно поперечный характер, что и следует ожидать для рассеяния на сегнетофлуктуациях. В экспериментах, выполненных на трехосном спектрометре «Нейтрон-3», определялась точная форма зависимости интенсивности диффузного рассеяния от поперечной компоненты приведенного волнового вектора. Измерения энергетической зависимости интенсивности неупругого рассеяния нейтронов показали, что рассеяние на сегнетофлуктуациях является квазиупругим, а его ширина полностью определяется энергетическим разрешением прибора. Таким образом при настройке спектрометра на $\omega = 0$ нами измерялась интегральная по энергии интенсивность квазиупругого рассеяния.

Полученные данные обрабатывались по методу наименьших квадратов, при этом наблюдаемое рассеяние описывалось суммой гауссиана (брэгговское рассеяние), лоренциана (критическое рассеяние) и линейного фона. При процедуре обработки лоренциан сворачивался с экспериментальным разрешением, которое полностью определяло ширину наблюдаемого брэгговского пика. Более подробно процедура предварительной обработки результатов изложена в [7].

2. Результаты и обсуждение

В эксперименте нами были проведены измерения интенсивности диффузного и брэгговского рассеяния нейтронов в 16 узлах обратной решетки с различной четностью. При этом было обнаружено существенное ослабление критического рассеяния вблизи узлов типа $(2h\ 2k\ 2l)$. На рис. 2 приведена экспериментальная кривая зависимости интенсивности рассеяния вблизи узла (110) от приведенного волнового вектора q при сканировании в поперечном направлении относительно вектора обратной решетки: точки — эксперимент, кривая — результат предварительной обработки данных, представляемых суммой гауссиана, лоренциана и линейного фона. Из рисунка хорошо видно, что, во-первых, указанный набор функций хорошо описывает экспериментальные результаты, а во-вторых, что вклад от брэгговского рассеяния в диффузное при $q > 0.03a^*$ (a^* — параметр обратной решетки) пренебрежимо мал; поэтому в дальнейшем для проведения динамического анализа использовались значения интенсивности диффузного рассеяния при $q = 0.05a^*$. При этом за счет достаточно высокого энергетического разрешения вклад от неупругого рассеяния на поперечных акустических фононах при настройке на $\omega = 0$ был также пренебрежимо мал. Экспериментальные значения интенсивности диффузного рассеяния при $q = 0.05a^*$ для всех 16 узлов приведены в табл. 1.

Согласно [14], для интенсивности критического рассеяния нейтронов для кристаллов с кубической симметрией в изотропном приближении выполняется следующее соотношение:

$$I_c \sim \sum_{\lambda} \left| \tau_0 \xi_{\nu\lambda}(\tau_0) \right|^2 (1/(\kappa^2 + q^2)), \quad (1)$$

где τ_0 — вектор обратной решетки, $\kappa = 1/R_c$, а $\xi_{\nu\lambda}$ — структурная амплитуда неупругого рассеяния, для которой справедливо следующее

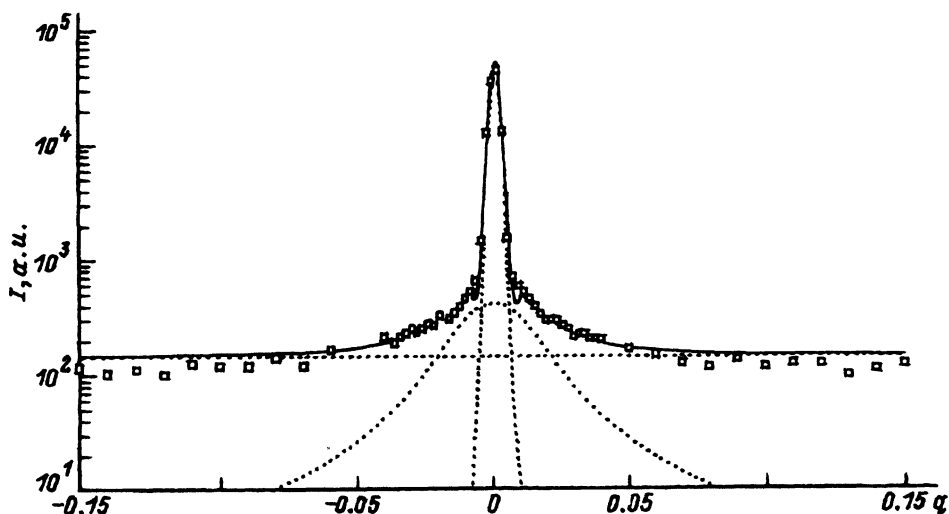


Рис. 2. Зависимость интенсивности критического рассеяния от приведенного волнового вектора q .

Величина q на рисунке выражена в единицах постоянной обратной решетки.

Таблица 1

Экспериментальные и расчетные значения интенсивностей диффузного рассеяния для различных hkl

h	k	l	$I_{\text{exp}}, \text{a.u.}$	$I_{\text{calc}}, \text{a.u.}$
1	0	0	20	20.39
3	0	0	87	94.02
5	0	0	48	48.92
2	0	0	< 4	0.17
4	0	0	< 9	7.06
2	2	0	< 4	1.0
1	2	0	68	61.85
1	1	0	63	64.95
1	3	0	127	128.79
1	5	0	89	92.47
1	4	0	52	67.51
3	4	0	60	46.84
3	3	3	32	33.8
2	2	2	< 4	1.87
3	3	1	40	34.23
2	3	0	100	77.04

Таблица 2

Векторы поляризации для ионов элементарной ячейки PMN

Ион	Координаты				ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3
Pb^{2+}	0	0	0	x	δ_{Pb}	0	0
				y	0	δ_{Pb}	0
				z	0	0	δ_{Pb}
$\text{Mg}^{2+}/\text{Nb}^{3+}$	1/2	1/2	1/2	x	δ_{MN}	0	0
				y	0	δ_{MN}	0
				z	0	0	δ_{MN}
$\text{O}^{(1)}$	0	1/2	1/2	x	$\delta_{\text{O}}^{(1)}$	0	0
				y	0	$\delta_{\text{O}}^{(2)}$	0
				z	0	0	$\delta_{\text{O}}^{(2)}$
$\text{O}^{(2)}$	1/2	0	1/2	x	$\delta_{\text{O}}^{(2)}$	0	0
				y	0	$\delta_{\text{O}}^{(1)}$	0
				z	0	0	$\delta_{\text{O}}^{(2)}$
$\text{O}^{(2)}$	1/2	1/2	0	x	$\delta_{\text{O}}^{(2)}$	0	0
				y	0	$\delta_{\text{O}}^{(2)}$	0
				z	0	0	$\delta_{\text{O}}^{(1)}$

выражение:

$$\xi_{\nu\lambda}(\tau) = \sum_i b_i (M_i)^{-1/2} \exp(-W_i) \exp(i\tau \mathbf{R}_i) \varepsilon \left(\begin{matrix} \tau \nu \\ \lambda \end{matrix} \middle| i \right). \quad (2)$$

Здесь ε — векторы поляризации соответствующих фоновных мод, b_i — амплитуда рассеяния нейтронов на i -ом атоме, а M_i — масса соответствующего атома.

Множитель $(M_i)^{-1/2}$ для кристаллографических задач удобно включать в величину ε , и, таким образом, определять реальный вектор смещений соответствующих атомов. Известно [14], что сегнетоактивные смещения в перовскитоподобных кристаллах описываются неприводимым представлением Γ_{15} волнового вектора $\mathbf{q} = 0$ (центр зоны Бриллюэна). Это представление трехмерно и входит в соответствующее механическое представление 4 раза, векторы поляризации для ионов, входящих в элементарную ячейку, могут быть представлены в виде линейной комбинации базисных функций неприводимого представления Γ_{15} , как показано в табл. 2, где δ_i — соответствующее смещение иона (для ионов Mg^{2+} и Nb^{5+} смещения полагались одинаковыми). Тогда для интенсивности наблюдаемого критического рассеяния можно написать следующее соотношение:

$$\begin{aligned} I_c \sim & \left| \tau_x (\delta_{\text{Pb}} \exp(-W_{\text{Pb}}) b_{\text{Pb}} \varphi + \delta_{MN} \cos \pi(h+k+l) \exp(-W_{MN}) + \right. \\ & \left. + \exp(-W_O) b_O (\delta_O^{(1)} \cos \pi(k+l) + \delta_O^{(2)} (\cos \pi(h+l) + \cos \pi(h+k))) \right|^2 + \\ & + \left| \tau_y (\delta_{\text{Pb}} \exp(-W_{\text{Pb}}) b_{\text{Pb}} \varphi + \delta_{MN} \cos \pi(h+k+l) \exp(-W_{MN}) + \right. \\ & \left. + \exp(-W_O) b_O (\delta_O^{(1)} \cos \pi(h+l) + \delta_O^{(2)} (\cos \pi(k+l) + \cos \pi(h+k))) \right|^2 + \\ & + \left| \tau_z (\delta_{\text{Pb}} \exp(-W_{\text{Pb}}) b_{\text{Pb}} \varphi + \delta_{MN} \cos \pi(h+k+l) \exp(-W_{MN}) + \right. \\ & \left. + \exp(-W_O) b_O (\delta_O^{(1)} \cos \pi(h+k) + \delta_O^{(2)} (\cos \pi(h+l) + \cos \pi(k+l))) \right|^2. \quad (3) \end{aligned}$$

Здесь $\exp(-W_i)$ — фактор Лебая–Валлера для соответствующего иона, $\varphi = \sin(2\pi\tau\Delta)/(2\pi\tau\Delta)$ — поправка на распределение ионов Pb^{2+} по сферическому слою в соответствии с моделью, изложенной в работе [8].

Стартовые значения факторов Лебая–Валлера для данной температуры также использовались из этой работы. Амплитуда рассеяния b_{MN} для центрального иона рассчитывалась в соответствии со стехиометрией $b_{MN} = 1/3b_{\text{Mg}} + 2/3b_{\text{Nb}}$.

При дальнейшей обработке все значения смещений нормировались на величину смещения иона Pb^{2+} , таким образом варьируемыми параметрами были величины смещений δ_{MN} , $\delta_O^{(1)}$, $\delta_O^{(2)}$, факторы Лебая–Валлера, а также нормирующий параметр — интенсивность

Величины относительных смещений ионов в элементарной ячейке PMN

δ_{Pb}	δ_{MN}	$\delta_O^{(1)}$	$\delta_O^{(2)}$
1	0.18	-0.738	-0.549

рассеяния вблизи узла (100). Результаты обработки приведены в колонке 5 табл. 1, из которой видно, что экспериментальные и расчетные значения находятся в хорошем согласии.

Следует отметить, что если в выражении (3) не вводить, поправку φ на распределение ионов Pb^{2+} по сферическому слою, то процесс подгонки экспериментальных данных либо не сходится, либо приводит к нефизическим значениям величин смещений и факторов Дебая-Валлера. Полученные в результате обработки значения факторов Дебая-Валлера для ионов Pb^{2+} и Mg^{2+}/Nb^{5+} совпадают со стартовыми величинами, а для кислорода этот фактор на 5% превышает величину, приведенную в работе [8]. Значения определенных таким образом относительных смещений приведены в табл. 3, а на рис. 3 показаны соответствующие смещения ионов в элементарной ячейке PMN.

Полученные значения и форма смещений определяют дипольно-активную моду, но, в отличие от широко принятого представления, в данном случае сегнетоактивным является, по-видимому, не центральный ион, а ионы свинца, занимающие места в А-подрешетке. Этот вывод подтверждается и результатами, изложенными в работе [15], где предполагается, что ионы свинца ответственны за проявление сегнетоэлектрических свойств в кристалле PMN. Надо также отметить, что полученные величины и форма смещений достаточно хорошо согласуются с результатами, приведенными в работах [6,9]. Однако, столкнувшись с трудностями описания наблюдаемого диффузного вклада в рассеяние, авторы этой работы вынуждены были ввести двухфазную модель, в которой полярные области размером $\approx 100 \text{ \AA}$ находятся в исходной параэлектрической матрице.

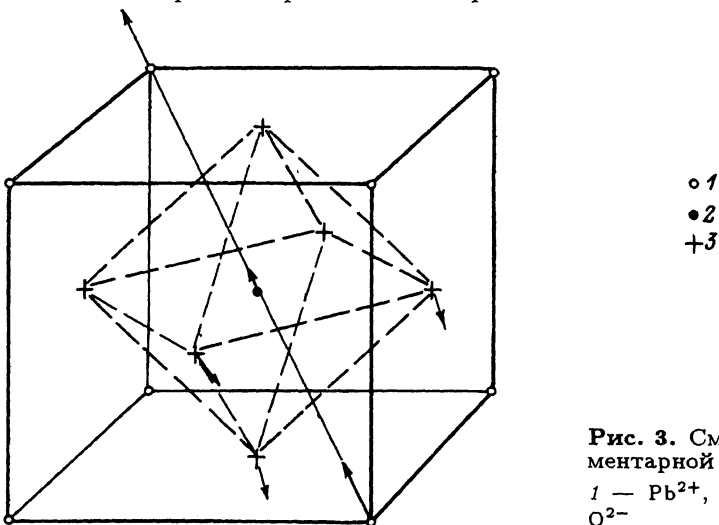


Рис. 3. Смещения ионов в элементарной ячейке PMN.

1 — Pb^{2+} , 2 — $Mg^{2+}(Nb^{5+})$, 3 — O^{2-}

В заключение авторы хотели бы выразить благодарность Р.Ф.Сураманову за помощь в проведении экспериментов на спектрометре «Нейтрон-3».

Данная работа выполнена при поддержке ISF (грант NUN000) и МНТП «Нейтронные исследования вещества».

Список литературы

- [1] Kraynik N.N., Markova L.A., Zhdanova V.V., Sapozhnikova L.A., Flerova S.A. *Ferroelectrics* **90**, 119 (1989).
- [2] Colla E.V., Koroleva E.Yu., Okuneva N.M., Vakhrushev S.B. *J. Phys. Cond. Matter* **4**, 3671 (1992).
- [3] Юшин Н.К., Дороговцев С.Н., Смирнов С.И. *Письма в ЖТФ* **14**, 125 (1988).
- [4] Dorogovtzev S.N., Yushin N.K. *Ferroelectrics* **112**, 27 (1990).
- [5] Vakhrushev S.B., Kvyatkovsky B.E., Nabereznov A.A., Okuneva N.M., Toperverg B.P. *Physica B* **156/157**, 90 (1989).
- [6] De Mathan N., Husson E., Calvarin G., Gavarrri J.R., Hewat A.W., Morell A. *J. Phys.: Cond. Matter* **3**, 8159 (1991).
- [7] Вахрушев С.Б., Набережных А.А., Окунева Н.М. Топерверг Б.П. *Препринт ФТИ № 1440. Л.* (1990). 31 с.
- [8] Vakhrushev S.B., Zhukov S., Fetisov G., Chernyshov V. *J. Phys.: Cond. Matter* **6**, 4021 (1994).
- [9] Verbaere A., Piffard Y., Ye Z.J., Husson E. *Mater. Res. Bull.* **27**, 867 (1992).
- [10] Vakhrushev S.B., Kvyatkovsky B.E., Nabereznov A.A., Okuneva N.M. *Ferroelectrics* **90**, 173 (1989).
- [11] Vakhrushev S.B., Nabereznov A.A., Okuneva N.M., Feng Y.P., Sinha S.K., Egami T., Moncton D.E. *Abstracts in the Fifth Russian-Japanese Symposium on Ferroelectricity. M.* (1994).
- [12] Лайнс М., Гласс А. *Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.* (1981). 736 с.
- [13] Balagurov A.M., Gordeliy V.I., Ishmukhametov M.Z., Novozhilov V.E., Savenko B.N., Shibaev V.D. *Nucl. Instrum. and Method* **193**, 3, 617 (1982).
- [14] Изюмов Ю.А., Чернопленьков Н.А. *Нейтронная спектроскопия. М.* (1983). 168 с.
- [15] Thomas N.W. *J. Phys. Chem. Sol.* **51**, 12, 1419 (1991).