

УДК 537.226.4  
 © 1990

## ДИСПЕРСИЯ СКОРОСТИ ЗВУКА В $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$

Р. Лайхо,<sup>1</sup> С. Г. Лушников, С. Д. Прохорова, И. Г. Синий

Дисперсия скорости гиперзвука найдена в кристаллах  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  в области сегнетоэлектрического размытого фазового перехода. Эффект связывается с дисперсией флуктуационного вклада в аномалию скорости. Ниже перехода возможен дополнительный вклад, обусловленный «замораживанием» длинноволновых флуктуаций при образовании стекольного состояния. Обсуждается влияние стеклоподобной сегнетоэлектрической фазы на модификацию акустической аномалии.

Кристаллы  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PMN) можно считать модельными сегнетоэлектриками с размытым фазовым переходом [1]. Они входят в большую группу соединений типа  $\text{AB}_z\text{B}''_{1-z}\text{O}_3$ . В этой группе соединений с упорядоченным распределением ионов  $B'$  и  $B''$ , например,  $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$  (PST), причем степень упорядочения можно изменять с помощью дозированного отжига [2, 3]. В случае PMN распределение  $B'$  и  $B''$  ионов оказывается «а ргогi» неупорядоченными, насколько нам известно, в литературе отсутствуют данные о возможном влиянии внешних воздействий на такое распределение. Однако монокристаллы PMN можно считать достаточно однородными на микроскопическом уровне. Этот вывод был сделан и по результатам оптических и спектроскопических измерений [4, 5], и при исследовании рассеяния нейтронов [6]. Эксперименты по рассеянию нейтронов также продемонстрировали очевидные доказательства того, что в PMN при низких температурах  $T < 250$  К реализуется не обычная сегнетоэлектрическая фаза, а стеклоподобное состояние [6-8]. Таким образом, в настоящее время намечается переход от концепции флуктуации состава, которая использовалась для объяснения специфики размытых фазовых переходов [9], к новым представлениям, опирающимся на наличие стекольной фазы и вытекающие из этого факта следствия. Развивая эти представления, мы хотим в данной работе сопоставить аномалии в поведении скорости гиперзвука и ультразвука, которые наблюдаются в PMN.

Для измерения скорости высокочастотных акустических фононов использовался метод рассеяния Мандельштама—Бриллюэна. Спектры возбуждались аргоновым одномодовым лазером (линии 5145 и 4880 Å) и анализировались пятипроходным пьезосканирующим интерферометром Фабри—Перо. Это позволило значительно повысить точность измерений по сравнению с [10]. В эксперименте применялась как 90°, так 180° геометрии рассеяния, что дало возможность проследить за поведением продольных ( $LA$ ) фононов с волновыми векторами  $\mathbf{q} \parallel [001]$  и  $\mathbf{q} \parallel [110]$  и поперечных ( $TA$ ) и фононов с  $\mathbf{q} \parallel [110]$  на одном хорошо ориентированном образце PMN. Ориентация волнового вектора фононов указана относительно направлений кубической парафазы. В экспериментах измерялась непосредственно величина сдвига компонент Мандельштама—Бриллюэна  $\Delta v$ , которая связана со скоростью упругих волн  $v$  соотношением

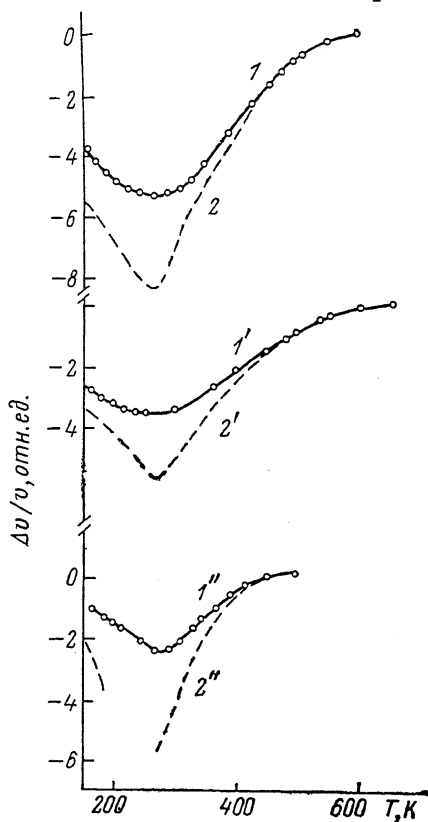
$$\Delta v/v = (v/c) (n_z^2 + n_s^2 - 2n_z n_s \cos \theta)^{1/2}, \quad (1)$$

<sup>1</sup> Лаборатория Вихури, университет в г. Турку, Финляндия.

где  $\nu$  — частота падающего света;  $c$  — скорость света;  $n_i, n_s$  — показатели преломления кристалла для падающего и рассеянного света;  $\theta$  — угол между направлением распространения падающего и рассеянного лучей. Для многих кристаллов изменение показателя преломления с температурой незначительно, и обычно при вычислении  $\nu(T)$  по (1) им пренебрегают. Для PMN найдено сильное изменение показателя преломления в области размытого фазового перехода, например  $\Delta n = 7 \cdot 10^{-2}$  для  $\lambda = 4880 \text{ \AA}$  [4]. Поэтому в расчетах скорости гиперзвука по (1) мы учитывали изменение  $n(T)$ . Это позволило провести корректное сравнение наших результатов для гиперзвука ( $\nu \sim 30 \div 50 \text{ ГГц}$ ) с данными ультразвуковых измерений на частоте  $\sim 30 \text{ МГц}$  [11]. Результаты сравнения представлены на рисунке.

«Смягчение» скорости звука по мере приближения к  $T_c$ , отвечающей максимуму диэлектрической проницаемости, хорошо видно как на низких, так и на высоких частотах. Однако величина аномалии существенно отличается, если проводить измерения на разных частотах,  $\Delta \nu(\text{УЗ})/\Delta \nu(\text{МБ}) \sim 2 \div 4$  при  $T = T_c$ . Заметная дисперсия скорости звука наблюдается в широком диапазоне температур, по-видимому, рекордном для всех известных кристаллов.

Отметим, что наблюдаемую в PMN аномалию специфической формы для  $\nu(T)$  трудно связать с обычным скачком скорости звука, ожидаемым в области фазового перехода, в случае взаимодействия типа  $\eta^2 u$ , линейного по



Температурная зависимость относительного изменения скорости акустических фононов на различных частотах: от 30–50 ГГц (1, 1', 1'') до 30 МГц (2, 2', 2'').

LA с  $q \parallel [001]$  (1, 2) и  $q \parallel [110]$  (1', 2'), TA с  $q \parallel [110]$  (1'', 2'').

деформации и квадратичного по параметру порядка. Возможность «размытия» скачка скорости в случае флуктуаций состава на столь широкий температурный диапазон (до  $T \sim 2T_c$  сверху) противоречит, во-первых, несравненно более узкому интервалу температур ( $\sim 100 \text{ K}$ ), где наблюдается аномалия  $\epsilon$  [1]. Во-вторых, дисперсия в случае даже размытого скачка скорости звука релаксационной природы должна приводить к смещению минимума скорости гиперзвука в сторону низких температур по отношению к положению минимума скорости ультразвука. В TGS, например, расхождение между соответствующими минимумами скорости составляет 10 K [12]. Однако в PMN наблюдается противоположная картина (см. рисунок): минимум скорости гиперзвука находится при более высоких температурах по сравнению с минимумом скорости ультразвука,  $\Delta T \sim 20 \text{ K}$ .

В случае принятия концепции перехода в стекольную фазу снимаются противоречия в частотном поведении акустических аномалий в PMN. Следует ожидать, что стекольной фазе предшествует состояние с большими флуктуациями поляризации [13]. Смягчение скорости ультразвука и гиперзвука в парафазе тогда можно связать с флуктуационным вкладом в акустическую аномалию, а различие в поведении на различных частотах — с дисперсией флуктуационного вклада [14]. Сдвиг минимума ско-

рости звука при увеличении частоты к более высоким температурам качественно согласуется с характером диэлектрической релаксации в PMN, которая приводит к аналогичному сдвигу максимума  $\epsilon$  [15]. Наличие же области развитых флуктуаций в парафазе PMN подтверждается прямыми данными по результатам рассеяния нейтронов [6-8] и косвенными — поведением квазиупругой центральной компоненты в спектрах рассеянного света [16], аномалиями в поведении двупреломления света [17] и др.

Анализ дисперсии скорости звука позволяет сделать некоторые заключения о характере флуктуаций поляризации в PMN. По мере приближения к  $T_c$  сверху для многих характеристических величин отмечаются аномалии, определяемые развитием флуктуаций поляризации. В этом плане акустические измерения и критическое рассеяние нейтронов [7, 8] и света [16] согласуются между собой. Рассеяние нейтронов прямо указывает на рост радиуса корреляции флуктуаций до нескольких сотен ангстрем [8]. Различие в поведении  $v(T)$  на высоких и низких частотах определяется только дисперсией флуктуационного вклада. Такое явление было недавно обнаружено и при обычном, не размытом сегнетоэлектрическом фазовом переходе в  $\text{Li}_2\text{Ge}_2\text{O}_{15}$  [18]. Флуктуационная аномалия в акустических свойствах в этом кристалле оказывается в общем симметричной относительно  $T_c$ . Естественно, спад флуктуационного вклада в сегнетофазе происходит как минимум раза в два сильнее. Однако в PMN можно отметить существенную асимметричность относительно  $T_c$  акустических аномалий на разных частотах.

Асимметрия хорошо видна уже при сопоставлении ультразвуковых и гиперзвуковых данных для LA- и TA-волн, скорость которых определяется одной упругой константой  $c_{11}$  и  $c_{44}$  соответственно (верхние и нижние пары кривых на рисунке). В случае LA с  $\mathbf{q} \parallel [110]$  сохраняется аналогичная тенденция (средняя пара кривых на рисунке), но, поскольку скорость звука определяется набором констант  $v(T) \sim f(c_{11}, c_{12}, c_{44})$ , анализ проводить сложнее. По результатам рассеяния нейтронов в поведении флуктуаций отмечена полная асимметрия: радиус корреляции флуктуаций растет при  $T - T_c$  сверху как  $\sim (T - T_c)^{-1/2}$  и практически не зависит от температуры при  $T \leq 260$  К, так что по этим данным сегнетоэлектрический фазовый переход в PMN не наступает [7]. Такое поведение следует, по-видимому, связать с «замораживанием» при  $T \leq 260$  К длинноволновых флуктуаций с  $\mathbf{q} \approx 0$ . Флуктуации с  $\mathbf{q} \neq 0$  не проявляются, поскольку в данных экспериментах определяющими оказываются эффекты, сопряженные со статической восприимчивостью системы [19]. В акустических измерениях с ростом частоты увеличивается вклад флуктуаций с  $\mathbf{q} \neq 0$ : акустическая аномалия определяется взаимодействием  $\eta^2 u$ , так что вклад дают любые пары флуктуаций с любыми, но противоположными  $\mathbf{q}$ , вдоль мягкомодовой ветви по всей зоне Бриллюэна. Можно ожидать, что нарушение трансляционной симметрии из-за беспорядка в распределении  $B'$  и  $B''$  ионов в кристаллах типа PMN приводит к существенному усилению интенсивности таких процессов.

Итак, переход в стеклоподобную фазу в PMN определяется «замораживанием» длинноволновых флуктуаций поляризации. Процессы, определяемые флуктуациями с  $\mathbf{q} \neq 0$  (центральная компонента в рассеянии света [16], данные акустические аномалии), имеют максимум при  $T \approx \bar{T}_c$  и «рассасываются» как при переходе к высоким, так и низким температурам. Дисперсия скорости гиперзвука в области так называемого размытого сегнетоэлектрического перехода определяется как дисперсией флуктуационного вклада (с обеих сторон относительно  $\bar{T}_c$ ), так и «выходом из игры» (при  $T < \bar{T}_c$ ) тех флуктуаций, которые «замораживаются» в стеклоподобной фазе. В заключение отметим еще, что поведение акустических аномалий в PMN на разных частотах (включая различие в положении минимумов скорости звука) хорошо коррелирует с аналогичными данными, полученными для системы  $(\text{KBr})_x(\text{KCN})_{1-x}$  в области перехода в стеклоподобную фазу [20]. Такой переход  $T_g$  отождествляется с минимумом скорости

звука. В этой системе, так же как и в PMN, наблюдается зависимость  $T_g$  от частоты. Переход в фазу структурного стекла в  $(\text{KBg})_x(\text{KCN})_{1-x}$  осуществляется в процессе развития конкурирующих взаимодействий различного типа [20, 21]. Вопрос о природе стеклоподобной фазы в PMN остается открытым, хотя первые предположения о наличии и роли конкурирующих взаимодействий уже сделаны [16, 22].

Авторы выражают глубокую признательность Н. М. Плакиде и С. Б. Вахрушеву за полезную дискуссию.

#### Список литературы

- [1] Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. 736 с.
- [2] Setter N., Cross L. E. // J. Mat. Sci. 1980. V. 15. N 11. P. 2478—2491.
- [3] Stenger C. G. F., Burggraaf A. J. // Phys. St. Sol. (a). 1980. V. 61. N 1—2. P. 275—281, 653—664.
- [4] Burns G., Dacol F. H. // Sol. St. Comm. 1983. V. 48. N 10. P. 853—856.
- [5] Синий И. Г., Смирнова Т. А. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 3. С. 823—830.
- [6] Вахрушев С. Б., Квятковский Б. Е., Малышев Р. С., Набережнов А. А., Окунева Н. М., Сырников П. П. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1987. Т. 51. № 12. С. 2142—2146.
- [7] Vakhrushev S. B., Kvyatkovsky B. E., Nabereznov A. A., Okuneva N. M., Toperverg V. P. // Ferroelectrics. 1989. V. 90. P. 173—176.
- [8] Vakhrushev S. B., Kvyatkovsky B. E., Nabereznov A. A., Okuneva N. M., Toperverg V. P. // Physica B. 1989. V. 156&. 157. P. 90—92.
- [9] Smolensky G. A. // J. Phys. Soc. Jpn. 1970. V. 28. Suppl. P. 26—31.
- [10] Смоленский Г. А., Прохорова С. Д., Синий И. Г., Чернышева Е. О. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1977. Т. 41. № 3. С. 611—614.
- [11] Смоленский Г. А., Юшин Н. К., С. И. Смирнов С. И. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 3. С. 801—806.
- [12] Yagi T., Tokunaga M., Tatsuzaki I. // J. Phys. Soc. Jpn. 1976. V. 40. N 7. P. 1659—1664.
- [13] Дороговцев С. Н. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1987. Т. 51. № 12. С. 2098—3002.
- [14] Леванюк А. П. // ЖЭТФ. 1965. Т. 49. № 7. С. 1304—1319.
- [15] Смоленский Г. А., Исупов В. А., Аграновская А. А., Попов С. Н. // ФТТ. 1960. Т. 2. № 10. С. 2906—2911.
- [16] Prokhorova S. D., Lushnikov S. G. // Ferroelectrics. 1989. V. 90. P. 187—190.
- [17] Коршунов О. Ю., Марковин П. А., Писарев Р. В. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 7. С. 2134—2140.
- [18] Lemanov V. V., Siny I. G. // Ferroelectrics. 1990. V. 118.
- [19] Вахрушев С. Б., Квятковский Б. Е., Малышева Р. С., Окунева Н. М., Плачнова Э. Л., Сырников П. П. // Кристаллография: 1989. Т. 34. № 1. С. 154—158.
- [20] Feile R., Loidl A., Knorr K. // Phys. Rev. B. 1982. V. 26. N 12. P. 6875—6880.
- [21] Schröder T., Loidl A., Vogt T. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. N 9. P. 6186—6193.
- [22] Kleemann W. Der vortrag zur 18. Frühjahrstagung «Ferroelectricität». Halle, DDR, 1990.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
26 апреля 1990 г.