

ЯМР ^{23}Na в сегнетоэлектрике-релаксоре $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$

© И.П. Александрова, Ю.Н. Иванов, А.А. Суховский, С.Б. Вахрушев*

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: alexin@iph.krasn.ru, inga_alexandrova@rambler.ru

Спектры ЯМР ^{23}Na в кристалле $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ (NBT) исследованы в интервале температур 150–720 К на частотах 79.4 и 15.7 МГц. При всех температурах в кристалле обнаружено существование областей, соответствующих почти кубической матрице и полярным кластерам. Получена температурная зависимость локального искажения окружения Na в кластерах. Рассмотрена динамика реориентации локальной поляризации кластеров в тетрагональной и тригональной фазах NBT.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-02-16437-а) и гранта Президента РФ „Научная школа“ (ПИ-112/001/041).

PACS: 76.60.-k, 77.80.-e

Соединение $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ (NBT) относится к сегнетоэлектрикам-релаксорам типа перовскита ABX_3 с замещением по позиции А. NBT испытывает последовательность фазовых переходов из кубической структуры $Pm\bar{3}m$ при 813 К (T_1) в тетрагональную $P4bm$, $Z = 2$ и при температуре около 600 К (T_2) в тригональную фазу $R3c$, $Z = 6$ [1–5]. В интервале 533–693 К по некоторым данным (см., например, [2–5]) находится обширная область сосуществования тетрагональной и тригональной фаз. С другой стороны, в литературе неоднократно высказывалось мнение о существовании в этом интервале промежуточной фазы.

В настоящее время также не вполне понятна взаимосвязь между локальной структурой полярных нанокластеров и средней структурой тетрагональной и тригональной фаз. Метод ЯМР успешно используется для изучения локальной структуры частично разупорядоченных кристаллов и неомогенных сред. Задачей настоящей работы является исследование симметрии искажения окружения ядра ^{23}Na в различных областях гетерофазной структуры NBT в широком интервале температур, охватывающем фазовые переходы. Явление позиционного обмена ионов Na рассматривается в связи с флуктуационной реориентацией локальной поляризации кластеров. Отметим, что ранее исследования спектров ЯМР проводились только в „истинных“ релаксорах $\text{AB}_{1-x}\text{B}'_x\text{X}_3$, средняя структура которых остается кубической вплоть до самых низких температур [6,7]. В этих работах выполнялись симуляции наблюдаемой формы линии с использованием определенных моделей псевдоспинового стекла (см., например, [7]).

1. Особенности эксперимента

Спектры ЯМР ^{23}Na в монокристалле NBT были исследованы на ларморовских частотах 79.4 и 15.7 МГц в области температур 150–720 К. Измерения в сильном магнитном поле выполнялись на спектрометре Avance-300

с использованием импульсной последовательности solid echo. Длительность 90° импульса составляла $2.5\ \mu\text{s}$, интервал между импульсами — $12\ \mu\text{s}$. При измерениях в слабом поле использовался непрерывный метод регистрации с накоплением первой производной формы линии.

2. Результаты измерений и обсуждение

Характерная форма линии в „истинных“ релаксорах представляет собой суперпозицию заметно уширенной центральной компоненты перехода ($-1/2 \leftrightarrow 1/2$) и перекрытых сателлитов первого порядка, образующих широкую „подошву“ [7]. Константа квадрупольной связи e^2qQ/h в кубической фазе равна нулю, и наблюдаемые квадрупольные эффекты в спектре определяются более низкой симметрией полярных кластеров. Форма узкой компоненты в пределе быстрого движения является сверткой неоднородного уширения $f(v')$, обусловленного распределением локальной поляризации кластеров, и однородной ширины, которая определяется в основном межъядерным диполь-дипольным взаимодействием

$$F(v) = \int f(v') L(v - v') dv'. \quad (1)$$

Средняя структура NBT в исследованной нами области температур имеет симметрию ниже кубической, что усложняет интерпретацию квадрупольных эффектов в спектре. Однако можно воспользоваться тем обстоятельством, что ядро Na в тетрагональной и тригональной фазах расположено на осях симметрии C_4 и C_3 соответственно. В этом случае известна ориентация главных осей тензора градиента электрического поля (ГЭП) на ядре и параметр асимметрии равен нулю. В тригональной фазе главная ось V_{zz} тензора ГЭП направлена вдоль оси симметрии третьего порядка C_3 псевдокубической

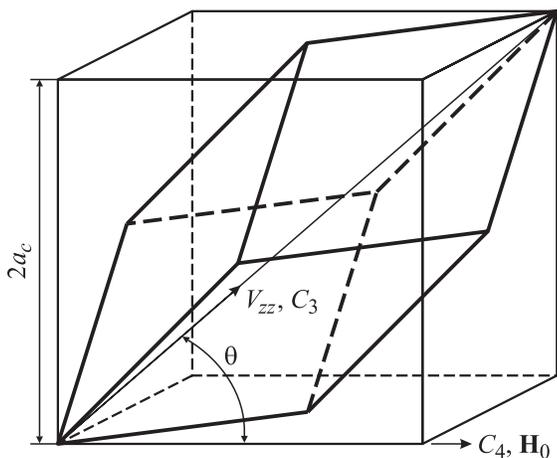


Рис. 1. Ориентация ячейки тригональной фазы NBT относительно псевдокубической ячейки с параметром $a_p = 2a_c$ и направления, определяющие ориентацию кристалла в магнитном поле.

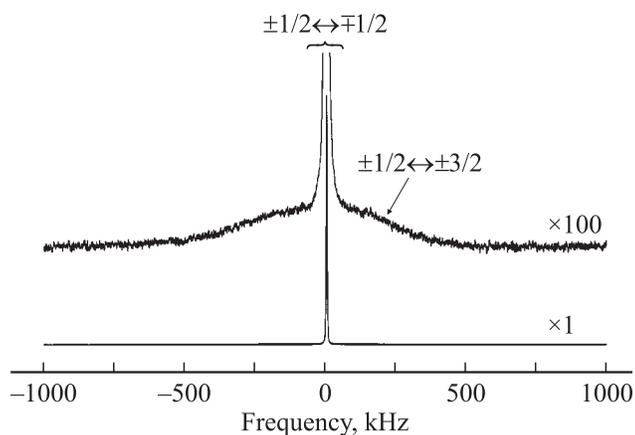


Рис. 2. Форма линии ЯМР ^{23}Na на частоте 79.4 МГц при ориентации магнитного поля вдоль оси C_4 кубической ячейки.

ячейки (рис. 1). Форма линии ^{23}Na ($I = 3/2$) (рис. 2) была зарегистрирована в специальной ориентации магнитного поля вдоль оси четвертого порядка C_4 . Угол θ между направлением V_{zz} и магнитным полем \mathbf{H}_0 в известном соотношении (2) (см., например, [8]) в этом случае соответствует „магическому“ значению $54^\circ 44'$, когда квадрупольное расщепление спутников $\Delta\nu$ в первом порядке теории возмущений

$$\Delta\nu = \frac{3}{4} \frac{2m-1}{I(2I-1)} \frac{e^2qQ}{h} \frac{1}{2} (3\cos^2\vartheta - 1) \quad (2)$$

равно нулю для всех равновероятных ориентаций оси C_3 . Спектр имеет уширенную центральную компоненту и четко наблюдаемую платформу, образованную спутниками первого порядка. Такая форма линии может возникнуть в тригональной структуре только как следствие потери дальнего порядка. При этом должен существовать набор ориентаций главных осей тензора ГЭП

в локальных областях относительно оси C_3 средней структуры. Сдвиг центральной компоненты во втором порядке теории возмущений

$$\delta\nu = -\frac{9}{64} \frac{(I(I+1) - 3/4)}{(I(2I-1))^2} \left(\frac{e^2qQ}{h}\right)^2 \times \frac{1}{\nu_L} (1 - \cos^2\vartheta)(9\cos^2\vartheta - 1) \quad (3)$$

обратно пропорционален ларморовской частоте ν_L [8]. Таким образом, в слабом поле ширина линии определяется в основном функцией распределения сдвигов второго порядка $f(\nu)$. Сопоставление вторых моментов (M_2) линии ($-1/2 \leftrightarrow 1/2$) в слабом и сильном полях показывает, что в нашем случае вклад от диполь-дипольного уширения в слабом поле составляет не более 1% от общей величины M_2 .

Измерения температурной зависимости формы центральной компоненты были проведены на частоте 15.7 МГц. На рис. 3 приведены некоторые из полученных спектров. Во всем исследованном интервале температур линия асимметрична, причем ее форма непрерывно меняется. Этот факт предполагает присутствие, как минимум, двух перекрывающихся линий с изменяющимся с температурой взаимным положением. На рис. 4 линия при нескольких температурах представлена как суперпозиция двух гауссовых компонент 1 и 2. Относительно узкая компонента 1 центрирована на ν_L , ее положение и ширина не меняются в пределах ошибки измерений во всем исследованном интервале температур. Более

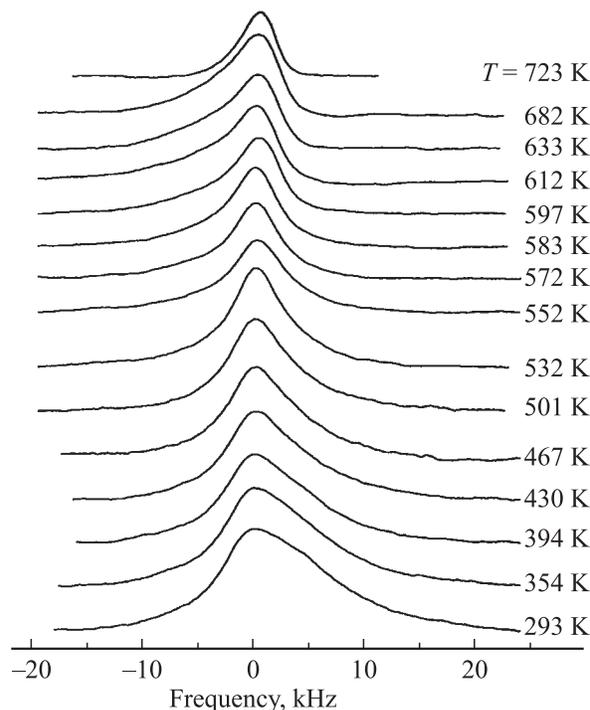


Рис. 3. Эволюция формы центральной линии с изменением температуры.

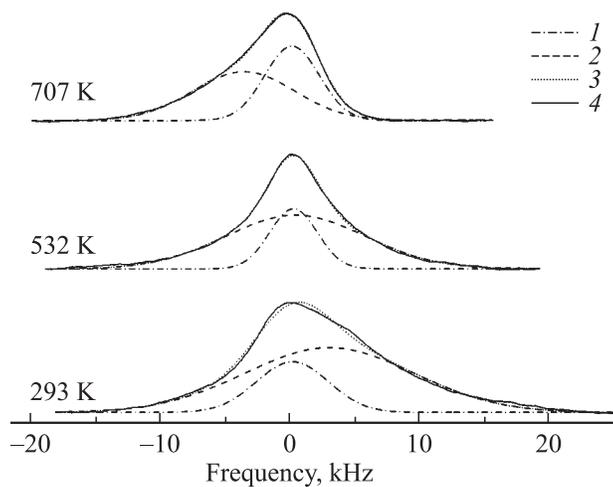


Рис. 4. Разложение спектральной формы центральной линии на компоненты 1 и 2 при различных температурах. Контур 3 соответствует сумме кривых 1 и 2, 4 — экспериментальная кривая.

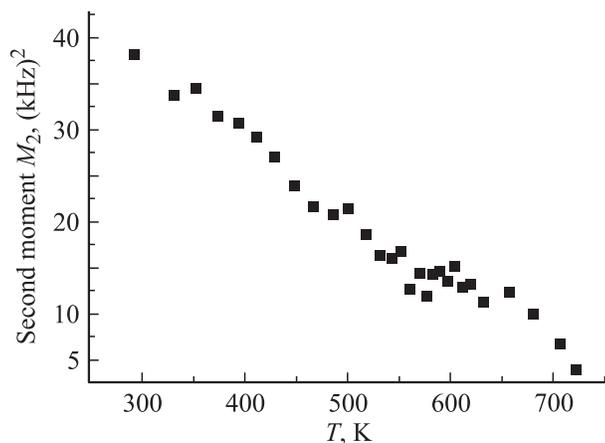


Рис. 5. Температурная зависимость второго момента центральной линии спектра.

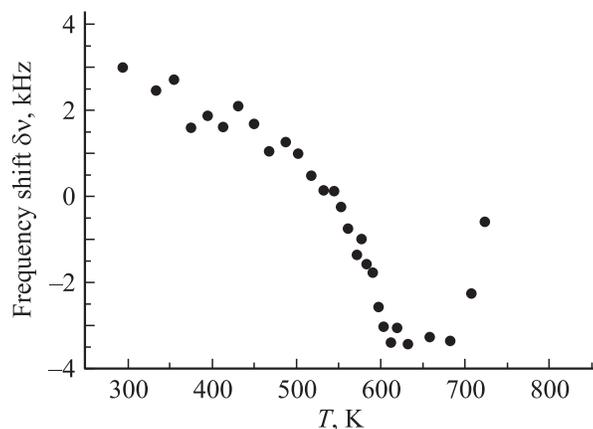


Рис. 6. Температурная зависимость квадрупольного сдвига второго порядка для линии 2.

широкая компонента 2 имеет изменяющийся с температурой сдвиг второго порядка (рис. 5) и зависящую от температуры ширину линии (рис. 6). Относительная интенсивность линий 1 и 2 составляет примерно 1:3 ниже 680 К, при дальнейшем повышении температуры интенсивность узкой компоненты возрастает и соотношение стремится к 1:2.

В элементарной ячейке тригональной структуры $R3c$ имеется один структурный тип ионов Na, расположенных на оси симметрии третьего порядка. Наличие двух перекрывающихся центральных компонент указывает на существование областей структуры с различным типом искажения окружения рабочего ядра. Линия 1 происходит от областей с незначительным отклонением от кубической структуры. Метод ЯМР с его высокой чувствительностью к изменению ближайшего окружения ядра в выбранной ориентации кристалла не регистрирует заметного изменения частоты и ширины этой линии во всем интервале температур. Значительный, меняющийся с температурой квадрупольный сдвиг линии 2 соответствует искаженным областям структуры.

Характерное сужение этой линии с возрастанием температуры (рис. 6) указывает на существование позиционного обмена иона Na между несколькими минимумами его потенциального рельефа. Возникновение этого вида движения возможно, если ион Na смещен с оси симметрии и в частном положении находится лишь в среднем по времени. Позиционный обмен присутствует как в тетрагональной, так и в тригональной фазе, поскольку предел быстрого движения достигается выше 550 К. Смещение иона Na с оси четвертого порядка в тетрагональной фазе понижает локальную симметрию кластера до моноклинной. Вероятно, ион Na в тетрагональной фазе смещается в промежуточное положение между направлениями [001] и [111]. Быстрый обмен между четырьмя возможными положениями Na приводит к существованию ненулевого среднего по времени смещения вдоль направления [001] и соответствующего вклада в электрический дипольный момент. В тригональной фазе смещение флуктуирует между тремя равновероятными положениями относительно направления [111]. Ниже 300 К второй момент спектра мало меняется с температурой, позиционный обмен „выморожен“ в шкале ЯМР. Средняя тригональная структура при низких температурах существует как статически усредненная. Это определяет форму линии в сильном поле при комнатной температуре (рис. 2). Приведенные соображения схематически объясняют характер флуктуаций дипольных моментов кластеров в тетрагональной и тригональной структурах NBT и соотношение между локальной и средней симметрией этих фаз. Отметим также, что наблюдаемые движения должны соответствовать частоте обмена, скоррелированного в пределах полярной области. Это значительно более низкие частоты, чем можно ожидать для независимых перекоков между минимумами потенциального рельефа иона Na.

Интересно отметить, что в тетрагональной фазе с повышением температуры наблюдается последующее

сильное сужение линии практически до аппаратурного модуляционного уширения. Это сужение указывает на появление диффузионного обмена между всеми решеточными позициями Na. Природа этого процесса также хорошо видна из рис. 5, где выше 680 К наблюдается резкое стремление к нулю квадрупольного сдвига второго порядка. Быстрый позиционный обмен ионов Na между кластерами и матрицей является существенной особенностью высокотемпературной области тетрагональной фазы. Приведенные данные позволяют понять природу резкого скачкообразного уменьшения смещения Na/Vi вблизи 680 К, наблюдаемого методом дифракции нейтронов [2].

Основной вклад в сдвиг второго порядка вносит смещение Na из его положения равновесия в кубической фазе. На температурной зависимости $\delta\nu$ при нагревании образца хорошо определяется точка фазового перехода 610 К. Ниже этой температуры локальное искажение окружения Na в полярных областях последовательно возрастает. Обычно по температурной зависимости $\delta\nu$ можно более точно исследовать изменения искажения окружения ядра. Однако на температурной зависимости (рис. 5) существует особая точка, где величина $\delta\nu$ меняет знак. Вид ориентационной зависимости (3), ее особые точки определяются симметрией и в пределах одной фазы должны сохраняться. Смена знака сдвига частоты означает некоторую неординарную ситуацию. Согласно нашим предварительным данным, вид ориентационных зависимостей в тригональной фазе NBT заметно меняется с температурой. Это необычное явление может быть обусловлено фактом сосуществования тетрагональной и тригональной фаз в широкой области температур. На данном этапе исследования нельзя исключить также возможность существования промежуточной фазы между тетрагональной и тригональной структурами. В настоящее время нами проводятся измерения ориентационных зависимостей квадрупольного сдвига второго порядка при различных температурах и компьютерное моделирование вариантов их интерпретации.

Список литературы

- [1] Г.А. Смоленский, В.А. Исупов, А.И. Аграновская, Н.Н. Крайник. ФТТ **2**, 11, 2982 (1960).
- [2] G.O. Jones, P.A. Thomas. Acta Cryst. B **58**, 168 (2002).
- [3] С.Б. Вахрушев, Б.Е. Квятковский, Н.М. Окунева, Э.Л. Плаченова, П.П. Сырников. Письма в ЖЭТФ **35**, 111 (1982).
- [4] С.Б. Вахрушев, Б.Е. Квятковский, Р.С. Малышева, Н.М. Окунева, П.П. Сырников. ФТТ **27**, 737 (1985).
- [5] С.Б. Вахрушев, Б.Е. Квятковский, Р.С. Малышева, Н.М. Окунева, Э.Л. Плаченова, П.П. Сырников. Кристаллография **34**, 154 (1989).
- [6] M.D. Glinchuk, I.P. Vukov, V.V. Laguta. Ferroelectrics **124**, 225 (1991).
- [7] R. Blinc, B. Zalar, A. Gregorovič, R. Pirc, M.D. Glinchuk. Ferroelectrics **240**, 207 (2000).
- [8] А. Абрагам. Ядерный магнетизм. ИЛ, М. (1963). 219 с.