

- [1] Volkov A. A., Kozlov G. V., Goncharov Y. G., Wada M., Sawada A., Ishibashi Y. // J. Phys. Soc. Jpn. 1985. V. 54. N 2. P. 818—821.
- [2] Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. 736 с.
- [3] Preu P., Haussuhl S. // Sol. St. Comm. 1982. V. 41. N 8. P. 627—630.
- [4] Минаева К. А., Струков Б. А., Варнсторфф К. // ФТТ. 1968. Т. 10. № 7. С. 2125—2128.
- [5] Струков Б. А., Кхана С. К., Минаева К. А. // ФТТ. 1976. Т. 18. № 11. С. 3318—3327.
- [6] Лайхо Р., Левола Т., Прохорова С. Д., Синий И. Г., Таганцев А. К., Виндш В. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 46. № 7. С. 278—281.
- [7] Таганцев А. К. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 45. № 7. С. 352—355.
- [8] Леванюк П. А. // ЖЭТФ. 1965. Т. 49. № 7. С. 1304—1312.
- [9] Гарланд К. Физическая акустика. Т. 7 // Под ред. У. Мезона и Р. Терстона. М.: Мир 1974. 429 с.
- [10] Imai J. S., Rudnick I. // Phys. Rev. Lett. 1969. V. 22. N 14. P. 694—697.
- [11] Kawasaki K. // Phys. Lett. 1970. V. 31A. N 4. P. 165—166.
- [12] Khalatnikov I. M., Pokrovskii V. L., Semir D. M. // J. Low Temp. Phys. 1972. V. 6. N 3/4. P. 305—321.
- [13] Паташинский А. З., Покровский В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982. 381 с.

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

Поступило в Редакцию  
21 марта 1990 г.

УДК 538.69 : 539.124

© Физика твердого тела, том 32, № 10, 1990  
Solid State Physics, vol. 32, N 10, 1990

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ МИКРОСТРУКТУРЫ МАГНИОНИОБАТА СВИНЦА МЕТОДОМ ЯМР

*В. В. Лагута, М. Д. Глинчук, И. П. Быков,  
А. Н. Титов, Е. М. Андреев*

Наличие размытого фазового перехода и связанных с ним особенностей свойств магнониобата свинца (PMN) объясняют обычно разупорядочением ионов Mg и Nb по катионным позициям типа В структуры перовскита [1]. Однако информация о степени этого разупорядочения до настоящего времени не была получена. В данной работе этот вопрос исследуется с помощью метода ЯМР.

Впервые спектры ЯМР в PMN были получены нами в [2]. Наблюдалась существенная зависимость формы и ширины линии ЯМР  $^{93}\text{Nb}$  от температуры: в интервале  $T=400\div 700$  К спектр имел сложную форму и не зависел от температуры, при  $T=170\div 400$  К имело место уширение спектра с понижением температуры. Последнее связывалось с появлением полярных областей. Цель настоящей работы — изучение микроструктуры PMN при  $T > 400$  К на основе анализа спектра ЯМР  $^{93}\text{Nb}$ .

Кристаллы PMN были выращены на затравочный кристалл из раствора в расплаве и имели хорошее оптическое качество. Спектры ЯМР измерялись на импульсных спектрометрах СХР-200 и СХР-300 с применением методики спинового эха. На рис. 1, а представлен спектр  $^{93}\text{Nb}$ , измеренный при 450 К и ориентации магнитного поля  $\mathbf{B} \parallel [001]$ . Линия поглощения имеет сложную форму и состоит из широкой ( $\Delta\nu=30$  кГц) и узкой ( $\Delta\nu=3$  кГц) частей. При изменении ориентации кристалла спектр уширялся и становился асимметричным. Увеличение частоты спектрометра приводило к сужению спектра.

Как известно, ядро  $^{93}\text{Nb}$  ( $I=9/2$ ) имеет большой квадрупольный момент ( $eQ=-0.28e\cdot 10^{-28}$  м<sup>2</sup>), поэтому его спектр ЯМР весьма чувствителен

в наличии градиентов электрического поля (ГЭП) и их возможным изменениям. Так как все ионы в структуре РМН занимают позиции с кубической симметрией, основным источником ГЭП может быть разупорядоченность ионов Mg и Nb по катионным позициям либо смещение ионов из узельных положений. Поскольку в рассматриваемой области температур спектр ЯМР температурно независим, основной вклад в ГЭП должны вносить разупорядоченные ионы Mg и Nb. Величина ГЭП также будет зависеть и от степени упорядочения этих ионов. Первоначально рассмотрим случай, когда ионы Mg и Nb статистически независимо занимают катионные позиции, а зарядовая компенсация осуществляется в среднем по кристаллу. Поскольку наблюдался только спектр, соответствующий переходу  $\pm 1/2$ , квадрупольный сдвиг линии ЯМР рассчитывался во втором порядке теории возмущений по формулам, приведенным, например,

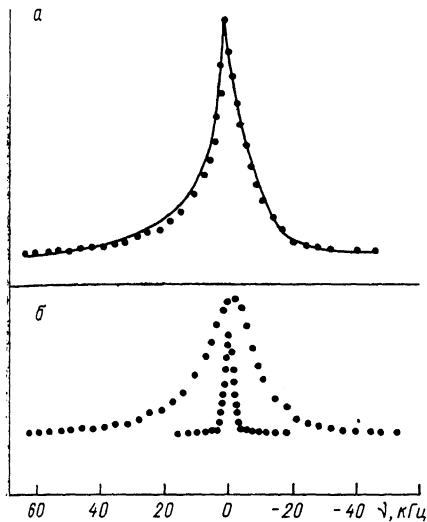


Рис. 1. Спектр ЯМР<sup>93</sup>Nb в PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>9</sub> при  $\mathbf{V} \parallel [001]$ , частоте спектрометра  $\nu_0 = 49$  МГц и  $T = 450$  К.

а — экспериментальный спектр (точки — расчет), б — рассчитанный спектр от областей с идеальной (узкая линия) и разупорядоченной (широкая линия) структурами.

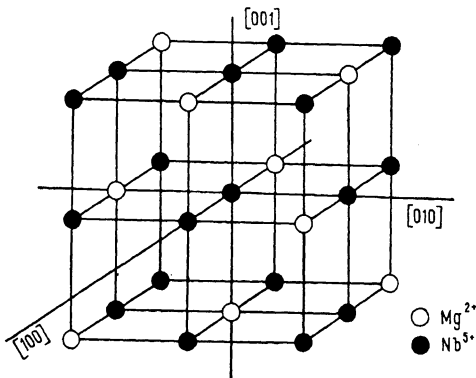


Рис. 2. Расположение ионов Mg и Nb в идеальной структуре PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>9</sub>.

в [3]. Компоненты тензора ГЭП были получены в модели точечных зарядов. Форма линии рассчитывалась с учетом возможных конфигураций в размещении ионов Mg и Nb и магнитного диполь-дипольного взаимодействия. Использовался численный метод Монте-Карло. При расчете учитывались вклады от ионов, находящихся на расстояниях до 20 Å (вклад более далеких ионов оказался пренебрежимо мал). Рассчитанная таким образом линия представлена на рис. 1, б (широкая линия). Видно, что она не описывает наблюдаемую форму линии ЯМР, в которой присутствует узкая компонента. Очевидно, что последняя может быть обусловлена только отсутствием беспорядка в расположении ионов Mg и Nb. Такая «идеальная» структура, соответствующая формуле Pb<sub>3</sub>MgNb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, представляет собой цепочки из трех кислородных октаэдров с одним ионом Mg и двумя ионами Nb. При такой идеальной структуре РМН любой ион Nb всегда будет содержать вблизи себя три иона Nb и три иона Mg, расположенных в одном из восьми эквивалентных направлений типа [111] (рис. 2). Конфигурация ионов (рис. 2) однозначно определяет местоположение ионов Mg и Nb во всей решетке. Форма линии ЯМР рассчитывалась с учетом магнитного диполь-дипольного взаимодействия ядер и квадрупольных вкладов от восьми возможных конфигураций ионов. Оказалось, что основной вклад в ширину линии вносит магнитное диполь-дипольное взаимодействие. Результат расчета приведен на рис. 1, б (узкая линия). Наблюдаемая форма линии ЯМР была получена сложением вкладов от идеальных и разупорядоченных областей кристалла при отношении их объемов приблизительно 1 : 10 (точки на рис. 1, а).

Сравнение спектров ЯМР от ряда образцов, полученных в различных технологических условиях, показало, что отношение объемов областей с идеальной и разупорядоченной структурами изменяется мало. Это свидетельствует о том, что как обнаруженные нами области идеальной структуры, так и широко обсуждавшаяся ранее разупорядоченная структура PMN не связаны с технологией получения кристалла, а присущи природе магнониобата свинца.

### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Исупов В. А. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1964. Т. 28. № 5. С. 653—657.
- [2] Быков И. П., Коновалов В. И., Лагута В. В. // Тез. докл. XII Всес. конф. по физике сегнетоэлектриков. Ростов н/Д, 1989. Т. 3. С. 152.
- [3] Raziro Narita, J. Umeda, H. Rosutono. // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. N 7. P. 2719—2723.

Институт проблем материаловедения  
АН УССР  
Киев

Поступило в Редакцию  
27 марта 1990 г.

УДК 537.226.4:538.956

© Физика твердого тела, том 32, № 10, 1990  
Solid State Physics, vol. 32, N 10, 1990

## ОСОБЕННОСТИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15} : \text{Ti}$

*М. Д. Волмянский, А. Ю. Кудзин, Т. В. Швец*

Монокристаллы гептагерманата лития  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  (ЛГО) относятся к слабым сегнетоэлектрикам, которые характеризуются рядом уникальных свойств [1]. Для выяснения природы сегнетоэлектрического (СЭ) фазового перехода (ФП) в кристаллах ЛГО представляется полезным исследовать изовалентное и неизовалентное замещения ионов  $\text{Li}^{1+}$  и  $\text{Ge}^{4+}$ . Ранее [2, 3] нами сообщались результаты измерений диэлектрических свойств  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  при изовалентном замещении  $\text{Li} \rightarrow \text{Na}$ ,  $\text{Ge} \rightarrow \text{Si}$ , которое приводит к практически линейному смещению температуры СЭ ФП в сторону низких температур. Представляется интересным изучить поведение кристаллов ЛГО при изовалентном замещении ионов  $\text{Li}$  или  $\text{Ge}$  с использованием замещающих ионов большого ионного радиуса.

В данном сообщении приводятся результаты исследований диэлектрических свойств кристаллов  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ , допированных ионами  $\text{Ti}$ , в районе температур СЭ ФП.

Исследуемые образцы приготавливались из монокристаллов  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15} : \text{Ti}$ , выращенных методом Чохральского по методике, описанной в [4]. Концентрация вводимой примеси  $\text{Ti}$  изменялась путем добавления в исходную шихту стехиометрического состава  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  до 1.1 вес. %  $\text{TiO}_2$ . Введение примеси титана до 0.5 вес. % практически не ухудшает качества выращенных кристаллов ЛГО; при дальнейшем росте концентрации  $\text{Ti}$  появляются непрозрачные области молочного цвета и микротрещины вначале в верхней части були и периферийных областях, а затем и во всем объеме кристалла. При концентрации  $\text{Ti} > 1.1$  вес. % не удалось вырастить кристаллы ЛГО, пригодные для измерений диэлектрических свойств.

Методика приготовления образцов и проведения измерений диэлектрической проницаемости аналогична описанной в [3]. Зависимости  $\epsilon(T)$  исследованных образцов  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15} : \text{Ti}$  приведены на рис. 1, из которого видно, что поведение диэлектрической проницаемости в зависимости от температуры при различных концентрациях  $\text{Ti}$  изменяется сложным образом. До концентрации 0.8 вес. % температура СЭ ФП, определенная по