

06

Локальная структура разупорядоченного $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ в области размытого перехода тетрагональная фаза—тригональная фаза

© И.П. Александрова¹, А.А. Суховский¹, Ю.Н. Иванов¹, И.П. Раевский²

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

² Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: lvv@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 19 июля 2011 г.)

Методом ядерного магнитного резонанса ^{45}Sc проведено исследование локальной структуры сегнетоэлектрика—релаксора $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ в интервале температур 550–220 К. Обнаружено, что в параэлектрической фазе ниже 550 К кристалл состоит из областей упорядоченной структуры эльпасолита и включений разупорядоченной тетрагональной фазы перовскита со смещениями вдоль направлений типа [001]. Относительный вес тетрагональной структуры в области параэлектрической фазы порядка 0.28. Ниже температуры перехода разупорядоченной модификации в полярную фазу вес тетрагональной фазы уменьшается с понижением температуры. Тетрагональная структура вытесняется тригональной полярной структурой. В обширной области температур (~ 50 К) наблюдается характерная для релаксоров гетерофазная структура. Отметим, что радиус корреляции смещений в тетрагональной фазе должен быть очень мал, чтобы объяснить отсутствие признаков существования этой фазы в дифракционных данных.

Работа поддержана грантом Президента РФ „Ведущие научные школы НШ-4645.2010.2“.

1. Введение

До настоящего времени не вполне понятно происхождение особых диэлектрических свойств сегнетоэлектриков-релаксоров. Важное место в этом вопросе занимает взаимосвязь между локальной и средней структурой сложных перовскитов. Именно поэтому важно сопоставление данных локальных методов ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и электронного парамагнитного резонанса с данными дифракционных методов и диффузного рассеяния.

В настоящей работе методом ЯМР проведено исследование кристалла сегнетоэлектрика $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PSN), принадлежащего к группе подстановочно-разупорядоченных сложных перовскитов.

Известно достаточно много работ по определению структуры $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ дифракционными методами. При обсуждении результатов измерений ЯМР ^{45}Sc мы будем использовать, в основном, результаты наиболее поздних исследований [1] и [2].

В параэлектрической фазе существуют две модификации кристаллов PSN. Структура эльпасолита, с удвоенным параметром вдоль трех кубических направлений, упорядочена по посадкам чередующихся ионов Sc и Nb в одномерных цепочках вдоль ребер куба и его диагоналей. Пространственная группа $Fm\bar{3}m$. Отметим, что даже в структуре эльпасолита упорядочение катионов Sc—Nb имеет длину когерентности около 200 Å. Кубическая структура, случайным образом разупорядоченная по позициям Sc/Nb, с пространственной группой $Pm\bar{3}m$ относится к перовскитам. Обе модификации имеют фазовые переходы из кубической фазы в тригональную

сегнетоэлектрическую фазу $R3m$. Фазовый переход в упорядоченном PSN наблюдается около 350 К, а в разупорядоченной модификации — около 375 К [3–5]. Часто в достаточно крупных монокристаллических образцах две модификации сосуществуют в весовых соотношениях, зависящих от условий роста кристалла [4].

Тригональная полярная фаза появляется в результате слабого перехода первого рода с очень небольшим скачком решеточных постоянных. При понижении симметрии происходит сдвиг ионов Pb и Sc/Nb в одном и том же направлении вдоль оси симметрии третьего порядка $[111]_p$ высокотемпературной фазы [1,3,5]. Это направление становится полярной осью.

У PSN со структурой эльпасолита диэлектрическая проницаемость ϵ' довольно низкая, и релаксация в пике почти отсутствует. PSN со структурой перовскита имеет высокое значение ϵ' и заметную релаксацию в пике ϵ' по типу релаксора [4,5].

Сдвиги ионов Sc и Nb в фазовом переходе очень малы (~ 0.16 Å), и R -фактор при ритвельдовском анализе PSN практически не зависит от направления смещения этих ионов, что приводит к некоторой потере информации о структуре.

Как известно, из анализа брэгговских пиков определяется средняя структура кристалла. Исследования эллипсоидов смещений и диффузного рассеяния обнаруживают отклонения симметрии локальных областей от средней структуры [1,2]. Информация, которую можно получить, используя резонансную спектроскопию, несколько другая. Тензор градиента электрического поля (ГЭП) в месте локализации резонансного ядра определяется его ближайшим окружением в радиусе при-

мерно 20 \AA [6]. Квадрупольная константа чувствительна к изменению межатомных расстояний на величину $\sim 0.05 \text{ \AA}$. Для ядер ^{45}Sc (со спином $I = 5/2$) тензор ГЭП определяется из ориентационных зависимостей относительно небольшого сдвига центральной компоненты спектра от ларморовской частоты. Специфическая трудность исследования спектров релаксоров состоит в том, что наблюдаемая линия ЯМР является суперпозицией центральных компонент спектра кристалла, имеющего мелкую мультидоменную структуру. Кроме этого, для релаксоров типичны обширные области сосуществования кристаллографических фаз с разной симметрией, что также повышает число компонент в плохо разрешенных спектрах ядер ^{45}Sc . В этом случае невозможно сделать достоверное разложение суперпозиции на спектральные компоненты. Но возможен расчет ориентационной зависимости формы спектрального распределения исходя из предполагаемой симметрии смещений ионов Sc. Используется не только форма спектров, но и различие типа ориентационных зависимостей формы линии для разной симметрии смещений. Это значительно повышает достоверность определения вариационных параметров. В наших последних работах эта методика была применена для исследования локальной структуры кристалла $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ (NBT) [7,8].

Отметим, что кристаллы PSN ранее уже изучались методом ЯМР, но при интерпретации спектров использовалось достаточно произвольное разложение наиболее разрешенных спектров ^{45}Sc на компоненты [9].

2. Методика эксперимента

Нами исследовались изометрические монокристаллы PSN размером 4–6 mm по ребру, полученные методом массовой кристаллизации из раствора в расплаве с использованием в качестве растворителя системы $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ [4].

Измерения ориентационных зависимостей формы суперпозиции центральных компонент спектров ЯМР ^{45}Sc были проведены на ларморовской частоте 72.9 MHz с использованием импульсного спектрометра AVANCE 300. Вращение монокристалла PSN в системе координат кубической ячейки высокотемпературной фазы производилось вокруг псевдокубической оси $[110]_p$. Отметим, что при таком вращении вектор внешнего магнитного поля последовательно оказывается направленным вдоль осей симметрии кубической ячейки C_4 ($[001]_p$), C_3 ($[111]_p$) и C_2 ($[011]_p$). Спектры были получены Фурье-преобразованием накопленного сигнала индукции, наблюдаемого после 90-градусного импульса, или методом solid echo. Длительность 90° импульса составляла около $2.5 \mu\text{s}$. Ориентационные зависимости были измерены при двадцати фиксированных температурах в диапазоне от 140 K до 549 K. При температурах 200, 295 и 420 K ориентационные зависимости измерялись с шагом 5–10°. При остальных температурах спектры

измерялись в ориентациях, где вектор магнитного поля направлен вдоль осей симметрии $[001]_p$, $[111]_p$ и $[011]_p$.

3. Используемые модели

В основе использованного нами способа анализа спектров лежит соотношение (1) для квадрупольного сдвига второго порядка центральной компоненты спектра ЯМР ядра со спином I и квадрупольным моментом Q [6]

$$v = \alpha v_Q^2;$$

$$\alpha = -\frac{1}{16} \frac{(I(I+1) - 3/4)}{v_L} (1 - \cos^2 \theta)(9 \cos^2 \theta - 1); \quad (1)$$

$$v_Q = \frac{3(eV_{zz}Q/h)}{2I(2I-1)},$$

где v_L — ларморовская частота, θ — угол между главной осью z аксиально симметричного тензора ГЭП и направлением внешнего магнитного поля H_0 , V_{zz} — главное значение тензора ГЭП, e — заряд электрона, h — постоянная Планка.

Использование соотношения (1) для аксиально-симметричного тензора ГЭП накладывает ограничения на смещения, анализируемые в наших моделях. Это могут быть смещения иона Sc вдоль элементов симметрии кубической ячейки. Отметим, что смещения ионов типа B, наблюдаемые при фазовых переходах в сложных перовскитах, соответствуют этому ограничению.

При моделировании ориентационной зависимости формы спектра задается направление смещения иона Sc из позиции в кубической структуре, тем самым определяется направление главной оси тензора ГЭП, соответствующей значению V_{zz} . Константа квадрупольной связи $q = eQV_{zz}/h$ является вариационным параметром. При симуляции спектра учитываются все равновероятные направления выбранного смещения из положения исследуемого ядра в кубической фазе. Тензор ГЭП, безусловно, одинаков для структурно эквивалентных ядер в кристалле, однако угол θ в соотношении (1) различен для ядер, принадлежащих разным доменам. Такие „магнитно неэквивалентные“ позиции Sc приводят к появлению в спектре ЯМР группы линий, соответствующих структурно-эквивалентным ядрам. Это усложняет наблюдаемый спектр, однако любой выбранной симметрии смещения соответствует присущая ей ориентационная зависимость сдвига центральной компоненты. Суперпозиция ориентационных зависимостей частот линий в спектре мультидоменного кристалла также определяется симметрией смещения.

Именно эти факторы делают возможным создание компьютерной программы, позволяющей определять константы квадрупольной связи и их температурные зависимости из суперпозиции уширенных центральных компонент спектров. Для сопоставления с реальными

экспериментальными спектрами в программе необходимо ввести уширение отдельных спектральных компонент. Уширение линий обусловлено как наличием химического беспорядка, так и магнитными диполь-дипольными взаимодействиями.

В упорядоченной структуре с дальним порядком достаточно хорошим приближением является однородное гауссово уширение линий. Замещение Sc/Nb приводит к случайному разбросу градиентов электрических полей в местах локализации ядер Sc. В связи с нелинейной зависимостью квадрупольного сдвига второго порядка от V_{zz} уширение линии за счет разброса градиентов является неоднородным.

Мы использовали функцию, описывающую неоднородное уширение спектра за счет случайного разброса градиентов электрического поля, предложенную в работе [10]

$$P(\nu) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\alpha\nu\Delta}} \exp\left(-\frac{\nu + \alpha(\nu_Q^0)^2}{2\alpha\Delta^2}\right) \cos h \frac{\nu_Q^0}{\Delta^2} \sqrt{\frac{\nu}{\alpha}}, \quad (2)$$

где Δ — ширина гауссова распределения относительно среднего значения V_{zz}^0 , α определено в соотношении (1), ν_Q^0 — частота, соответствующая среднему значению V_{zz}^0 .

Форма индивидуальной компоненты спектра является сверткой однородно уширенной линии и функции $P(\nu)$

$$I(\nu) = \frac{1}{\delta\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} P(\nu') \exp\left[\frac{(-\ln 2(\nu - \nu')^2)}{\delta^2}\right] d\nu', \quad (3)$$

где δ — параметр однородного уширения.

При минимизации отклонения экспериментального контура спектра от расчетного использовался метод наименьших квадратов. Степень совпадения контуров линий оценивалась R -фактором при вариации по одному массиву из 10 спектров, составляющих ориентационную зависимость. В программе предусматривается вариант сосуществования разных смещений и возможна оценка относительных долей соответствующих структур.

4. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены спектры ЯМР в параэлектрической фазе при 505 К для трех ориентаций кристалла в магнитном поле. Спектр является суперпозицией узкой интенсивной линии и широкой компоненты. Такая же форма спектра ^{45}Sc наблюдалась в параэлектрической фазе PSN на монокристаллах другого происхождения [9]. Как видно из рисунка, положение в спектре узкой линии не зависит от ориентации кристалла в магнитном поле. Максимум интенсивности линии находится на ларморовской частоте ν_L с точностью до малого по величине химического сдвига. Нулевое (в пределах точности измерений) значение сдвига квадрупольной частоты для

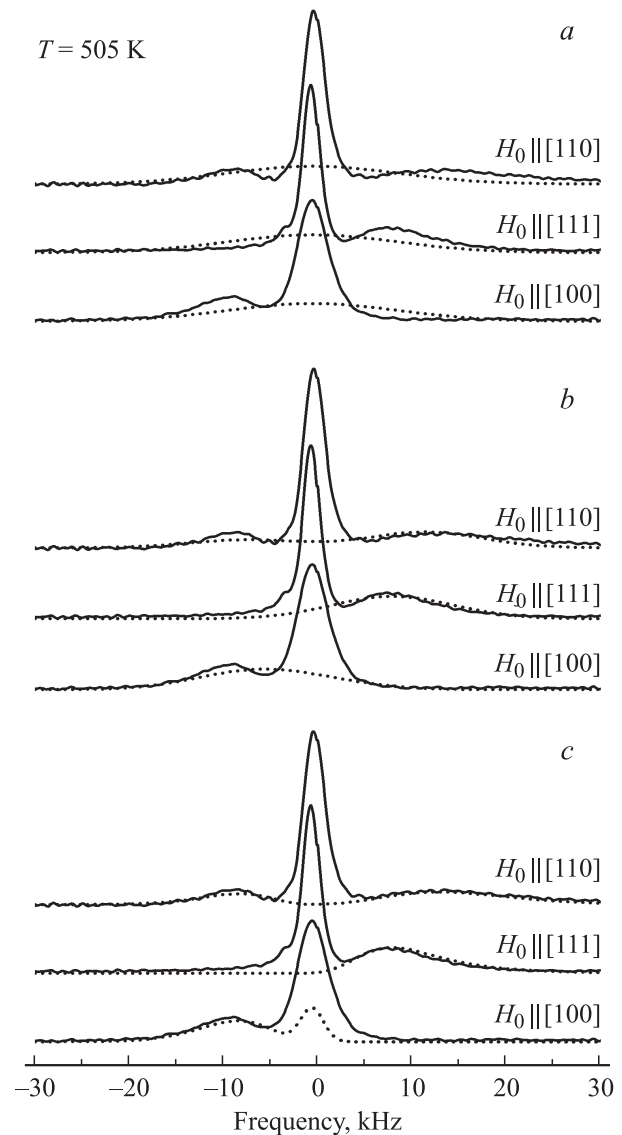


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{45}Sc в параэлектрической фазе при 505 К для трех ориентаций кристалла PSN в магнитном поле. Сплошная линия — экспериментальный спектр, пунктирные линии — расчетные спектры. В модели задано смещение ионов скандия: вдоль направлений типа $[111]_p$ (a); вдоль направлений типа $[001]_p$ (b), (c). (a) и (b) — однородное гауссово уширение компонент, (c) — добавлено неоднородное уширение за счет разброса параметров тензора ГЭП.

узкой компоненты спектра указывает на ее принадлежность областям структуры с кубической симметрией. Малая ширина этой линии обусловлена соответствием структуре с дальним порядком, т.е. структуре эльпосолита. Параметр δ определялся из ориентационной зависимости второго момента спектра линии ЯМР ^{45}Sc , рассчитанной исходя из известных координат атомов структуры PSN [1]. Магнитные диполь-дипольные взаимодействия с соседними ядрами учитывались в сфере радиусом 50 \AA в приближении жесткой решетки. Так как спектры рассчитываются в очень широком интервале

температур, в расчетах δ имеет небольшую варьируемую поправку.

Широкая компонента спектра, форма и положение которой зависит от ориентации кристалла в магнитном поле, означает присутствие областей со структурой ниже кубической даже в глубокой параэлектрической фазе. Так как температура Бернса в PSN около 630 K, присутствие таких областей в кристалле ожидаемо, например из данных по диффузному рассеянию [1,11]. Перед нами стояла цель установить структуру (или структуры), ответственную за широкую спектральную компоненту в параэлектрической фазе. Нами использовались различные структурные модели и программа компьютерной симуляции спектров.

В простейшей модели (далее — модель 1) для смещений ^{45}Sc , соответствующих широкой линии спектра, тестировались направления типа $[111]_p$, (рис. 1, *a*) и $[100]_p$ (рис. 1, *b*).

На рис. 1, *a* и 1, *b* для всех линий спектра использовано гауссово уширение. Экспериментальному спектру достаточно хорошо соответствует расчетный спектр на рисунке 1, *b*. Во втором приближении для смещений вдоль $[100]_p$ был введен случайный разброс квадрупольной константы с использованием соотношения (2). Это привело к очень хорошему совпадению экспериментального и расчетного спектра (рис. 1, *c*). Таким образом, согласно проведенному анализу, широкая линия ^{45}Sc в спектре параэлектрической фазы соответствует позиционно разупорядоченным областям с тетрагональным искажением кубической структуры. Вид спектра ^{45}Sc , представленный на рис. 1, *c*, сохраняется во всей исследованной области существования параэлектрической фазы. С повышением температуры происходит лишь плавное сужение компонент спектра ЯМР.

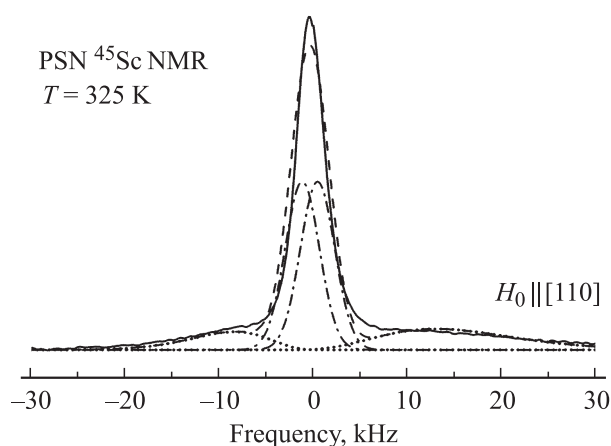


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{45}Sc в сегнетоэлектрической фазе (325 K). Штрихпунктирная линия — спектра ^{45}Sc , принадлежащий тригональным доменам структуры эльпасолита, пунктир — вклад в форму линии от разупорядоченной по посадкам Sc/Nb тетрагональной структуры перовскита. Штриховая линия — суммарный расчетный спектр.

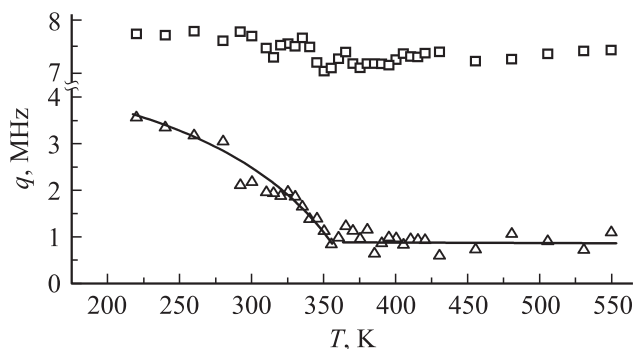


Рис. 3. Температурные зависимости констант квадрупольной связи q_{tetr} (квадраты) и q_{trig} (треугольники) в модели 1.

Ниже температуры перехода в полярную фазу линия кубической структуры эльпасолита уже не является синглетом. Минимум *R*-фактора достигается для смещений иона Sc вдоль четырех эквивалентных направлений $[111]_p$ (рис. 2). При направлении магнитного поля вдоль $[110]_p$ наблюдаются две линии эльпасолита с удвоенной интенсивностью.

На рис. 3 приведены температурные зависимости констант квадрупольной связи q_{tetr} и q_{trig} , полученные из анализа контура суперпозиции центральных компонент спектров ^{45}Sc . Отметим, что очень малая величина $q_{trig} \neq 0$, показанная на рис. 3 в области параэлектрической фазы, является необходимым для работы вариационной программы „затравочным“ значением. Соответствующий сдвиг частоты линий спектра меньше экспериментальной точности его определения. Нелинейный температурный ход константы q_{trig} ниже 350 K отображает в модели 1 фазовый переход в сегнетоэлектрическую фазу в упорядоченном PSN со структурой эльпасолита. Величина константы q_{tetr} на рис. 3 соответствует достаточно сильному тетрагональному искажению кубической структуры PSN в разупорядоченных областях. Однако величина этой константы в области перехода изменяется незначительно.

Рассмотренная выше модель полностью описывает спектр параэлектрической фазы, но фазовый переход в ней четко определяется лишь в областях кристалла с упорядоченной структурой. Полученный нами результат обусловлен тем, что модель 1, адекватная параэлектрической фазе, слишком проста для описания полярного состояния.

В полярной фазе анализируется набор смещений и соответственно группа линий спектра упорядоченной по посадкам Sc/Nb структуры PSN, а также группа смещений и линий спектра, дающая возможность моделировать ситуацию в разупорядоченных областях кристалла (далее — модель 2). В разупорядоченном PSN допускается сосуществование смещений Sc вдоль направлений $[111]_p$ и $[100]_p$. Выше точки перехода в полярную фазу присутствие тригональной фазы определяется долей ~ 0.25 (рис. 4). При температуре ниже

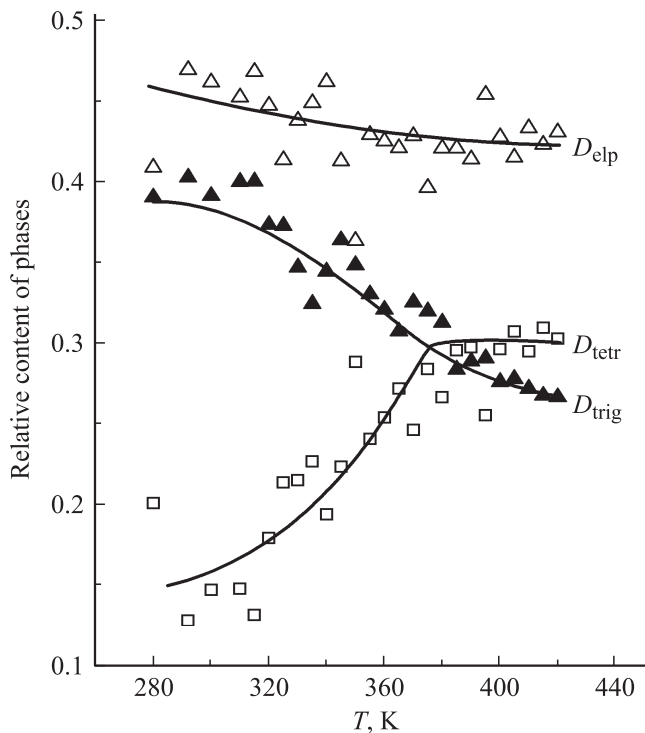


Рис. 4. Температурные зависимости относительных содержаний тетрагональной и тригональных фаз в кристалле PSN.

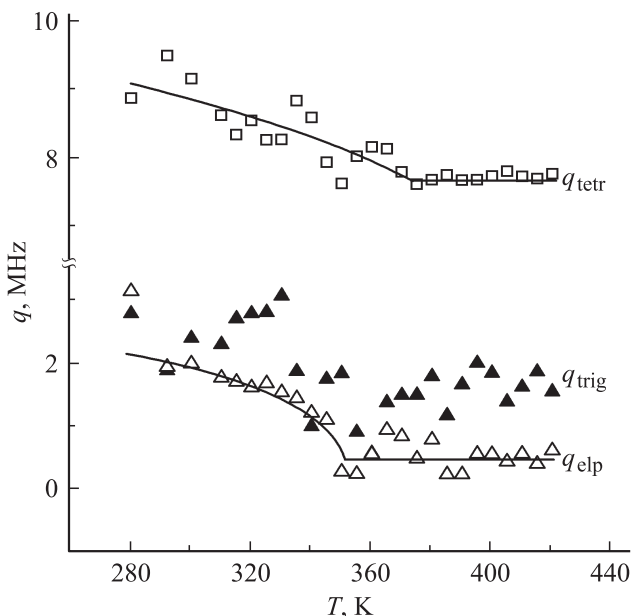


Рис. 5. Температурные зависимости констант квадрупольной связи в модели 2.

375 К содержание этой фазы начинает расти за счет линий разупорядоченной тетрагональной фазы, достигая значения ~ 0.4 при 275 К. Доля тетрагональной структуры при 275 К падает до уровня точности определения весовых вкладов в модели 2. При более низких темпе-

ратурах спектр разупорядоченных областей PSN теряет выраженную структуру, и относительные вклады тетрагональной и тригональной фаз определяются с низкой точностью. Доля упорядоченной структуры эльпасолита в параэлектрической фазе ~ 0.43 .

На рис. 5 приведены температурные зависимости констант квадрупольной связи. Светлыми треугольниками обозначена константа квадрупольной связи q_{elp} , соответствующая структуре эльпасолита. При температуре ~ 350 К наблюдается нелинейное возрастание этой константы от „затравочной“ величины в параэлектрической фазе. Температурная зависимость q_{elp} близка к полученной в модели 1. Темными треугольниками отмечены значения q_{trig} для разупорядоченных областей кристалла со смещениями Sc вдоль направлений типа [111]. Величина этой константы при высоких температурах заметно больше, чем „затравочное“ значение для эльпасолита. Из-за большого разброса величины q_{trig} трудно указать точно температуру, где начинается медленное возрастание квадрупольной константы. Тем не менее на рис. 4 хорошо обозначилась область температур, где в модели начинается рост содержания разупорядоченной тригональной фазы. Это 375 К — температура, соответствующая переходу в полярную фазу в разупорядоченном PSN. На температурной зависимости константы q_{tetr} для разупорядоченных областей с тетрагональной структурой также виден переход при 375 К.

Итак, в модели 2 в параэлектрической фазе кроме областей, упорядоченных по позициям Sc/Nb кубической структуры эльпасолита, существуют также области разупорядоченной структуры с тригональным и тетрагональным искажениями. Относительное содержание этих структур при различных температурах показано на рис. 4. Тригональная разупорядоченная фаза при температурах ниже 375 К постепенно вытесняет разупорядоченную тетрагональную фазу. Так выглядит в модели размытый фазовый переход в разупорядоченном по позициям Sc/Nb кристалле PSN. Отрицательной стороной модели 2 является достаточно большой разброс ее параметров при прохождении по температуре. При минимизации величины R-фактора появляются локальные минимумы с несколько различающимися комбинациями параметров. Тем не менее в модели ясно прослеживается существование в разупорядоченной модификации PSN размытого фазового перехода из тетрагональной фазы в тригональную.

Модель 2 наиболее полно отображает изменения, происходящие в структуре PSN в исследованном интервале температур. Изменения, наблюдаемые в структуре эльпасолита, находятся в соответствии с дифракционными данными [1,2] в широком интервале температур. Однако широкая линия спектра ^{45}Sc разупорядоченного PSN во всей области параэлектрической фазы хорошо описывается смещениями Sc вдоль направлений типа $[100]_p$, а не $[111]_p$, как это следует из данных определения структуры методом Ритвельда [1,2].

В разупорядоченном PSN по данным дифракции нейтронов средняя кубическая структура существует до фазового перехода в полярную фазу при 375 К [1,2]. Но ниже 630 К локальная структура заметно отличается от средней структуры, что обнаруживается по росту диффузного рассеяния вокруг некоторых брэгговских пиков с понижением температуры [1,2]. Результаты [1,2] находятся в согласии с данными [11], сообщавших о росте сегнетоэлектрических флуктуаций из наблюдений диффузного рассеяния вокруг трехсот рефлексов при понижении температуры в параэлектрической фазе до температуры фазового перехода. К сожалению, слабая интенсивность диффузного рассеяния в PSN не позволила определить величину и направление смещения атомов Pb из позиции в кубической структуре. В ранее исследованном кристалле $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PMN) возрастание диффузного рассеяния выше перехода в полярную фазу было интерпретировано как результат возникновения и роста кластеров — предшественников ромбоэдрической полярной фазы в кубической фазе. Эта интерпретация поведения диффузного рассеяния с приближением к температуре сегнетоэлектрического перехода была заимствована [1,2] для объяснения похожего явления в PSN.

Рост кластеров — предшественников перехода в сегнетоэлектрическую фазу должен сопровождаться заметным возрастанием интенсивности линий ЯМР ^{45}Sc , соответствующих смещениям вдоль направлений $[111]_p$. Как следствие, в PSN в очень широком интервале температур, примерно от 635 К до температуры фазового перехода ~ 350 К, должна наблюдаться выраженная зависимость формы широкой компоненты спектра от температуры. Экспериментально наблюдается лишь уширение линий, образующих суперпозицию. С этой точки зрения интересно сопоставление наших данных с исследованием близкого по структуре и свойствам $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ (PST) [12]. Дифракционные данные в этой работе были получены с использованием синхротронного и импульсного нейтронного излучения. Средняя кристаллографическая структура определялась методом Ритвельда. Ниже сегнетоэлектрического перехода кристалл PST испытывает тригональное искажение, соответствующее смещениям атомов Pb вдоль направления $[111]$, т.е. оси легкой поляризации для структуры перовскита. Для исследования локальной структуры использовался метод pair-density function (PDF), позволяющий определять распределение атомной плотности как функцию межатомных расстояний в периодических структурах, стеклах и жидкостях. Этот метод применяется также для определения локальных отклонений структуры от средней структуры путем сравнения PDF, вычисленной для структуры с дальним порядком, с PDF, полученной из дифракционных данных [13]. Экспериментально PDF получается Фурье-преобразованием дифракционных данных, включающих брэгговские пики и диффузное рассеяние.

Анализ, проведенный в [12], показывает, что локально в области структуры, расширяющейся при моделировании от радиуса $\sim 8 \text{ \AA}$ до восьми элементарных ячеек, смещения атомов Pb происходят вдоль направлений типа $[100]_p$. Столь большое различие локальной и средней структур должно приводить к сложной фрустрированной структуре. В работе [12] представлена гипотетическая структура, где направление локального смещения Pb меняется на больших расстояниях от точки к точке между тремя эквивалентными направлениями типа $[111]_p$, давая в среднем кубическую структуру. Необходимо отметить, что подобная ситуация встречается не только в сложных перовскитах, содержащих свинец, но и в простых перовскитах, например $PbTiO_3$ [14] и $PbZrO_3$ [15], не обладающих свойствами релаксоров.

Дифрактограммы PSN и PST не содержат никаких указаний на существование тетрагональных искажений. Но известно, что если корреляционная длина смещений мала (несколько элементарных ячеек), то метод Ритвельда включает такие смещения в тепловой фактор. В кубической фазе PSN в интервале 375–653 К при определении структуры были получены anomalously большие тепловые B -факторы для свинца ($B_{iso} = 4.5 \text{ \AA}^2$), достаточно большие для кислорода и нормальные для Sc/Nb.

Из анализа линий диффузного рассеяния в параэлектрической фазе в работах [1,2] был сделан вывод о существовании в кубической структуре PSN малых областей со смещениями Pb в плоскостях $(\bar{1}\bar{1}0)$, ортогональных направлению $[111]_p$. Для разупорядоченного PSN смещение около 0.25 \AA вдоль направлений $[100]$, $[110]$, $[111]$ приводит к нормальной величине B -фактора: около 2.1 \AA^2 [1].

При низких температурах хорошо определяется положение атома Pb вдоль полярной оси, но остается позиционный беспорядок в плоскости ортогональной к этой оси. При 100 К в дополнение к брэгговским пикам 010, 110, 200 на фотографиях наблюдаются линии диффузного рассеяния, параллельные направлениям $[110]$ и $[110]$. Такое диффузное рассеяние указывает на существование статических или динамических коррелированных смещений в плоскостях $(\bar{1}\bar{1}0)$. Четкий минимум R -фактора был получен для смещения вдоль направления $[110]$. При учете смещений атома Pb в плоскости, ортогональной к оси третьего порядка, тепловой B -фактор уменьшается от 1.76 \AA^2 до нормального значения 0.66 \AA^2 . В пользу существования позиционного беспорядка ионов свинца свидетельствует также дискообразный эллипсоид смещений, удлиненный вдоль направлений, ортогональных к оси C_3 [1,2]. Ширина рефлексов соответствует длине корреляции порядка нескольких параметров решетки. Интенсивность сверхструктурных рефлексов очень низка, поэтому они не обнаруживаются нейтроновской и рентгеновской дифракцией. На основании исследований электронной дифракции для полярной фазы $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ (PZT) была предложена мультидоменная модель с коррелированными смещения-

ми вдоль направления $[100]_p$, перекрытыми со смещениями вдоль $[111]_p$ [16]. Интересно, что отмеченный выше дискообразный эллипсоид смещений Pb, наблюдаемый в PSN, может быть получен пространственным усреднением по трем сдвигам атомов свинца в направлениях $[100]_p$. Слабые сверхструктурные рефлексы $(1/2\ 3/2\ 0)$ и $(5/2\ 3/2\ 0)$, наблюдаемые в PSN, также совместимы с этой моделью.

5. Заключение

Авторы работы [16] отмечают, что из-за слабой проникающей способности излучения методом электронной дифракции исследуется поверхностный слой образца. В методе ЯМР информация поступает от локальных областей кристалла вне зависимости от их расположения в образце. В цитируемых в настоящей работе дифракционных данных R -фактор при ритвельдовском анализе практически не зависит от направления и величины смещений Sc в структуре PSN. Наши данные обнаруживают локальные смещения атомов Sc из позиции в кубической структуре параэлектрической фазы вдоль тех же направлений типа $[100]_p$, что и для атомов Pb по данным [12].

Следует отметить, что доля областей кристалла с такими смещениями, по нашим данным, достаточна (см. рис. 4), чтобы говорить о существовании тетрагональной фазы разупорядоченного PSN выше 375 К. Возможно, температура 630 К, рассматриваемая в литературе как температура Бернса, на самом деле является температурой фазового перехода из кубической фазы в тетрагональную разупорядоченную модификацию. Эта температура, к сожалению, недостижима на нашем спектрометре. Как отмечалось нами ранее, в разупорядоченном PSN выше 375 К существуют также области тригональной фазы. В области температур, где наблюдается сильная диэлектрическая релаксация, разупорядоченная модификация PSN имеет гетерофазную структуру, как и другие релаксоры, например NBT [8].

В исследованных кристаллах области тетрагональной фазы с малым радиусом корреляции смещений атомов Pb и Sc распределены в кубической матрице эльпосолита случайным образом. С приближением к T_c в разупорядоченных областях кристалла возрастает доля тригональной структуры. Ниже температуры ~ 320 К тетрагональная структура полностью замещается тригональной полярной фазой (рис. 4).

Отметим, что обнаружение тетрагональной фазы снимает вопрос о большом различии локальной и средней структуры PSN.

Список литературы

- [1] C. Malibert, B. Dkhil, J.M. Kiat, D. Durand, J.F. Berar, A. Spasojevic-de Bire. *J. Phys. Cond. Matter* **9**, 7485 (1997).
- [2] C. Perrin, N. Menguy, E. Suard, Ch. Muller, C. Caranoni, A. Stepanov. *J. Phys.: Cond. Matter* **12**, 7523 (2000).
- [3] Г.А. Смоленский, В.А. Исупов, А.И. Аграновская. *ФТТ* **1**, 170 (1959).
- [4] I.P. Raevski, S.A. Prosandeev, S.M. Emelyanov, V.G. Smotrakov, V.V. Eremkin, I.N. Zakharchenko, S.I. Raevskaya, E.S. Gagarina, F.I. Savenko, E.V. Sahkar. *Ferroelectrics* **298**, 267 (2004).
- [5] C.G.F. Stenger, A.J. Burggraaf. *Phys. Status Solidi A* **61**, 275 (1980).
- [6] А. Абтрагм. *Ядерный магнетизм*. ИИЛ, М. (1963). 551 с.
- [7] И.П. Александрова, А.А. Суховский, Ю.Н. Иванов, Ю.Е. Яблонская, С.Б. Вахрушев. *ФТТ* **50**, 479 (2008).
- [8] I.P. Aleksandrova, A.A. Sukhovsky, Yu.N. Ivanov, Yu.E. Yablonskaya, S.B. Vakhrushev. *Ferroelectrics* **378**, 16 (2009).
- [9] V.V. Laguta, M.D. Glinchuk, I.P. Bykov, R. Blinc, B. Zalar. *Phys. Rev. B* **69**, 054103 (2004).
- [10] V.V. Laguta, M.D. Glinchuk, S.N. Nokhrin, I.P. Bykov, R. Blinc, A. Gregorovic, B. Zalar. *Phys. Rev. B* **67**, 104106 (2003).
- [11] N. Takesue, M. Maglione, H. Chen. *Phys. Rev. B* **51**, 6696 (1995).
- [12] W. Dmowski, M.K. Akbas, P.K. Davies, T. Egami. *J. Phys. Chem. Solids* **61**, 229 (2000).
- [13] T. Egami. *Mater. Trans.* **31**, 163 (1990).
- [14] R.J. Nelmes, R.O. Piltz, W.F. Kuhs, Z. Tun, R. Restori. *Ferroelectrics* **108**, 165 (1990).
- [15] S. Teslic, T. Egami. *Acta Crystallogr. B* **54**, 750 (1996).
- [16] D.L. Corker, A.M. Glazer, R.W. Whatmore, A. Stallard, F. Fauth. *J. Phys.: Cond. Matter* **10**, 6251 (1998).