

## ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В НАТРИЙ-ВИСМУТОВОМ ТИТАНАТЕ

С.Б.Вахрушев, Б.Е.Квятковский, Н.М.Окунева,  
Э.Л.Плаченова, П.П.Сырников

Методом рассеяния нейтронов исследованы фазовые переходы (ФП) в  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  при высоких температурах. Показано, что ФП при 813 К связан с конденсацией мягкой моды в точке  $M_4$ , а размытый ФП в области 600 К с конденсацией  $R_{25}$  моды и одновременно с исчезновением возникшей ранее сверхструктуры.

Кристалл  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  (NBT) обладает в высокотемпературной фазе (при  $T > 813$  К) структурой перовскита. При понижении температуры до комнатной этот кристалл испытывает два ФП: первый при 813 К и второй — размытый ФП в области  $470 \div 620$  К. Исходя из данных оптических измерений доменной структуры<sup>1,2</sup>, предполагают, что после первого перехода структура кристалла становится тетрагональной, а после второго — ромбоэдрической.

В настоящей работе приведены результаты исследований фазовых переходов кристалла NBT с помощью рассеяния нейтронов. Все измерения проводились на спектрометре "Нейтрон-3", установленном на реакторе ВВР-М, с постоянной энергией падающих нейтронов — 14 мэВ<sup>3</sup>. В качестве монохроматора использовался пиролитический графит (002), в качестве анализатора — монокристалл меди (111), а в ряде случаев — пластически деформированный германий. Монокристаллический образец NBT имел объем — 1,5 см<sup>3</sup>, а его мозаичность определенная на  $\gamma$ -дифрактометре, не превышала 15'. При измерениях температура образца поддерживалась с точностью  $\pm 1^\circ$ .

Нами было обнаружено, что при ФП при 813 К в точках  $(h + 1/2, k + 1/2, l)$  возникает сверхструктура, связанная с конденсацией мягкой моды в точке  $M_4$  кубической зоны Брилла. Сопоставление измеренных и вычисленных интенсивностей квазиупругого рассеяния нейтронов в точке  $M_4$  показало, что конденсирующейся модой является мода  $M_3^4$ , соответствующая поворотам кислородных октаэдров вокруг одной из осей кубической решетки. На рис.1, а приведены кривые неупругого рассеяния нейтронов в точке  $(3/2, 1/2, 0)$  обратной решетки, полученные при различных температурах. При температуре 1000 К видны два разрешенных пика, соответствующие рождению и уничтожению фонона. По мере приближения к ФП энергия фонона уменьшается и, начиная с определенной температуры, наблюдается один пик квазиупругого рассеяния. При ФП квазиупругое рассеяние переходит в сверхструктурный рефлекс (СР). На рис.2 представлена температурная зависимость интенсивности СР — кривая 2. Видно, что эта возникающая при 813 К сверхструктура при дальнейшем понижении температуры исчезает, и одновременно с ее исчезновением возникает сверхструктура типа  $(h + 1/2, k + 1/2, l + 1/2)$ , связанная, как определено, с конденсацией  $R_{25}$  моды. На рис.1, б приведены кривые неупругого рассеяния нейтронов в точке  $(3/2, 1/2, 1/2)$  обратной решетки, иллюстрирующие процесс смягчения указанной фононной моды, а на рис.2

(кривая 4) температурная зависимость интенсивности соответствующего СР. На этом же рисунке представлены температурные зависимости величины  $T/I \sim \omega^2$ , где  $\omega$  – частота фонона,  $T$  – абсолютная температура,  $I$  – интегральная интенсивность квазиупругого рассеяния в точках  $R$  и  $M$ . При соблюдении закона Кюри – Вейса зависимость  $T/I = f(T)$  должна ложиться на прямую, пересекающую ось абсцисс в точке  $T = T_c$ , где  $T_c$  – внутренняя динамическая температура ФП. Как видно из рисунка, при малых значениях  $T - T_c$  для точки  $R$  наблюдается отклонение от линейной зависимости.

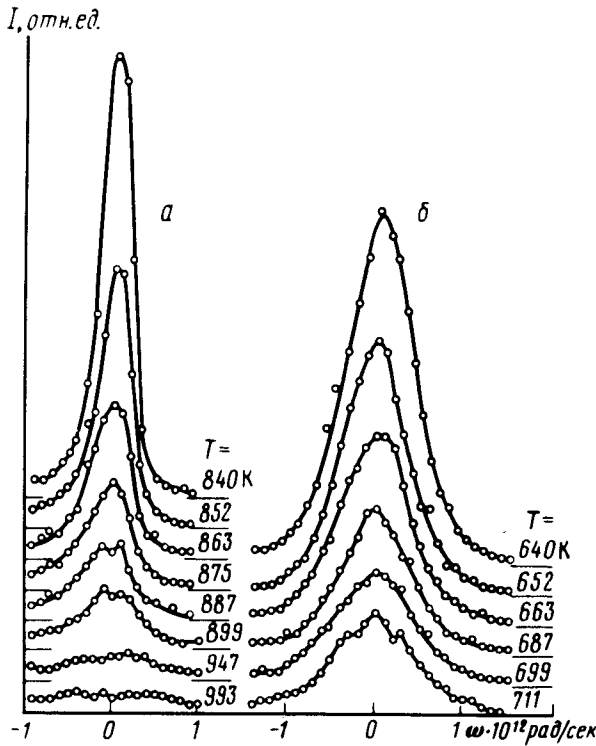


Рис.1. Температурная зависимость квазиупругого рассеяния нейтронов в точке  $M$  ( $3/2, 1/2, 0$ ) – (а) и в точке  $R$  ( $3/2, 1/2, 1/2$ ) – (б) кубической зоны Бриллюэна

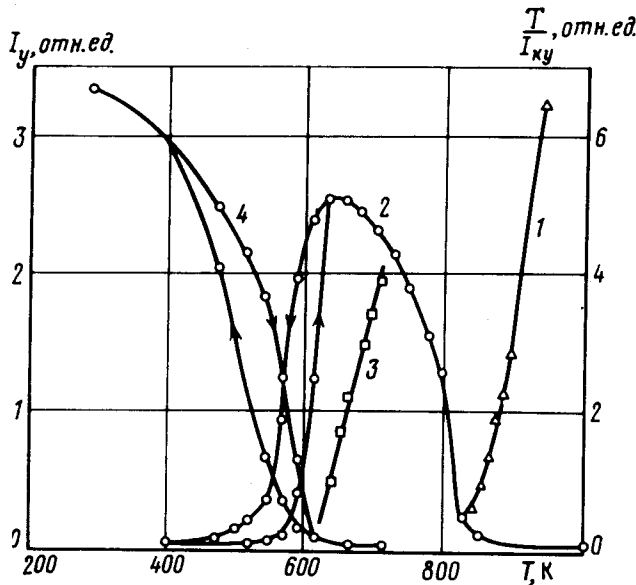


Рис.2. Температурная зависимость интенсивности сверхструктурных рефлексов, наблюдаемых на границе зоны Бриллюэна в точках  $M$  – (2) и  $R$  – (4). Температурная зависимость  $T/I$  в точках  $M$  – (1) и  $R$  – (3)

Наблюдаемая в настоящей работе последовательность ФП, связанных со смягчением  $M_3$  и атем  $R_{25}$  мод, отмечалось и для других перовскитов<sup>4-6</sup>. Однако обычно переход со смягчением в точке  $R$  не приводит к исчезновению сверхструктуры, возникавшей в результате редшествующего перехода в точке  $M$ .

Другая особенность этого второго ФП — то, что в его области не наблюдалось аномалий в точках  $X$  кубической зоны, которые после перехода по моде  $M_3$  должны становиться эквивалентными точке  $R$ . После ФП в тетрагональную фазу  $R_{25}$  мода расщепляется на дважды вырожденную  $Z_5$  и невырожденную  $Z_1$  моды. При этом мода  $Z_1$  связана с поворотом кислородных октаэдров вокруг той же оси кубической фазы, что и при переходе по моде  $M_3$ , а  $Z_5$  с поворотами вокруг других главных осей. Поскольку в исследовавшихся ранее пероскитах переход из тетрагональной фазы связан со смягчением именно этой моды  $Z_5$ , то можно предположить, что в NBT этот ФП обуславливается конденсацией моды  $Z_1$ . В пользу этого предположения свидетельствуют и данные коноскопического исследования, из которых следует, что при комнатной температуре кристалл NBT остается одноосным.

В заключение авторы благодарят Г.А.Смоленского за предложение темы исследования, В.А.Исупова и И.П.Пронина за полезное обсуждение, В.В.Жданову за проведение коноскопических исследований.

### Литература

1. Смоленский Г.А., Исупов В.А., Аграновская А.И., Крайник Н.Н. ФТТ, 1974, 2, 2982.
2. Pronin I.P., Syrnikov P.P., Isupov V.A., Egorov V.M., Zaitseva N.V. Ferroelectrics, 1980, 25, 395.
3. Вахрушев С.Б., Гросс Я.Г., Окунева Н.М., Плаченова Э.Л., Погребной В.И., Сураманов Р.Ф. Препринт ФТИ №585. Л., 1978.
4. Fujii Y., Hoshino S., Yamada Y., Shirane G. Phys. Rev., 1974, B9, 4549.
5. Hirotsu S., Harada J., Jizumi M., Gesi K. J. Phys. Soc. Jap., 1974, 37, 1393.
6. Jshida J., Honjo G. J. Phys. Soc. Jap., 1973, 34, 1279.

Физико-технический институт  
им. А.Ф.Иоффе  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
19 декабря 1981