

## ЭФФЕКТ МЕССБАУЭРА В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКЕ $Pb(Fe_{1/2} Nb_{1/2})O_3$

В.В.Скляревский, И.И.Лукашевич, В.П.Романов, Н.И.Филиппов,  
Ю.Н.Веневцев, А.С.Висков

В работах [1,2] было найдено, что вероятность эффекта Мессбауэра на примесных ядрах  $Sn^{II9}$  в системах  $Ba(Ti_{0,8} Sn_{0,2})O_3$  и  $Ba(Ti_{0,99} Sn_{0,01})O_3$  имеет минимум вблизи температуры сегнетоэлектрического фазового перехода  $T_c$ . Такой же эффект наблюдался в работе [3] для примесных ядер  $Co^{57}$  в  $BaTiO_3$ . В этой работе наблюдались также особенности при  $T_c$  в поведении квадрупольного расщепления и положения центра симметрии мессбауэровского спектра.

В настоящей работе исследовалось изменение параметров мессбауэровского спектра поглощения ядер  $Fe^{57}$  в сегнетоэлектрике  $Pb(Fe_{1/2} Nb_{1/2})O_3$  при сегнетоэлектрическом фазовом переходе ( $T_c = 114^\circ C$ ) [4]. В нашем случае мессбауэровское ядро  $Fe^{57}$  является составной частью решетки сегнетоэлектрика, в отличие от исследовавшихся ранее примесных ядер  $Sn^{II9}$  и  $Fe^{57}$  в  $BaTiO_3$ .

Образцы поглотителей из  $Pb(Fe_{1/2} Nb_{1/2})O_3$  готовились по обычной керамической технологии с использованием  $Fe_2^{57}O_3$  (60%  $Fe^{57}$ ). Рентгеновский анализ показал, что образцы были однофазными и имели хорошо сформированную структуру типа перовскита. Источником служил  $Co^{57}$  в нержавеющей стали. Мессбауэровские спектры измерялись на 212

установке, работающей в режиме постоянных скоростей с вибратором на постоянных магнитах [5,6]. Закрепленный на вибраторе источник находился при комнатной температуре, а неподвижный поглотитель — в печи. Нестабильность температуры поглотителя не превышала  $1^{\circ}$ .

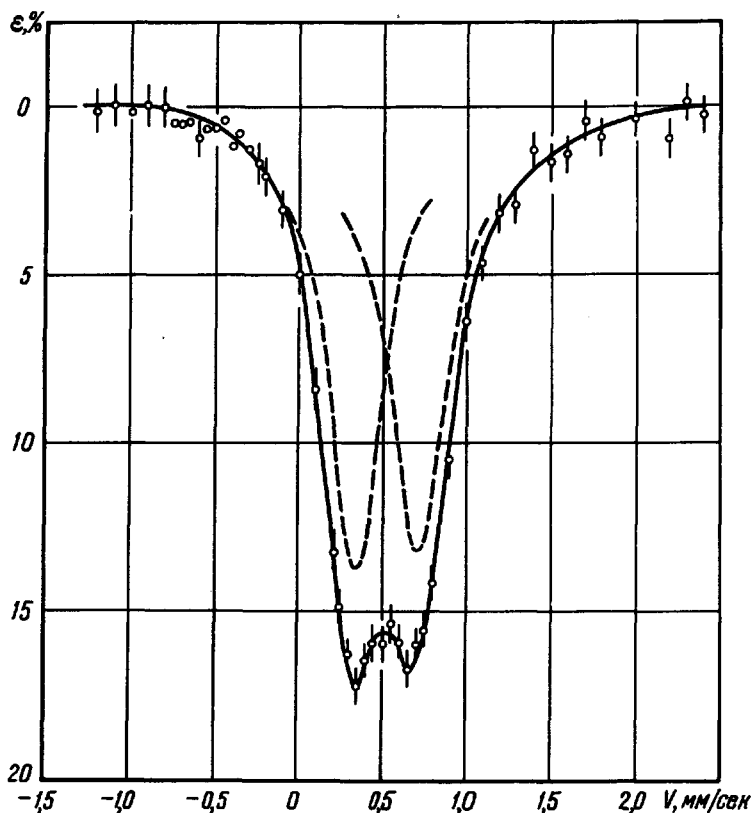


Рис. 1

На рис. 1 показан типичный спектр поглощения  $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$  (толщина поглотителя  $5 \text{ мг/см}^2$ ;  $T = 20^{\circ}\text{C}$ ). Для этого спектра изомерный сдвиг равен  $0,52 \pm 0,02 \text{ мм/сек}$ , что соответствует трехвалентному железу, а квадрупольное расщепление равно  $0,37 \pm 0,02 \text{ мм/сек}$ . На рис. 2,а показаны температурные зависимости площади спектра  $S(T)$  (нормированной к площади спектра при  $T = 20^{\circ}\text{C}$ ), на рис. 2,б — величины квадрупольного расщепления  $\Delta E_{KB}(T)$ , а на рис. 2,в — положения центра симметрии спектра  $\delta(T)$  (рис. 2,в). Кривые  $\Delta E_{KB}(T)$  и  $\delta(T)$  получены с поглотителем  $5 \text{ мг/см}^2$ . Кривая  $S(T)$  — с поглотителем  $1 \text{ мг/см}^2$

$Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$  ( $\sim 0,05$  мг/см<sup>2</sup>  $Fe^{57}$ ), который можно считать тонким ( $\sigma f' \sim 0,8$ , если принять для оценки, что  $f' \sim 0,5$  при  $T = 20^\circ C$ ). Значения  $\Delta E_{KB}$  и  $\delta$  определены путем обработки мессбауэровских спектров на машине М-20. Как видно из рис. 2, все эти параметры спектра имеют особенность в области точки Кюри  $T_c = 114^\circ C$ .

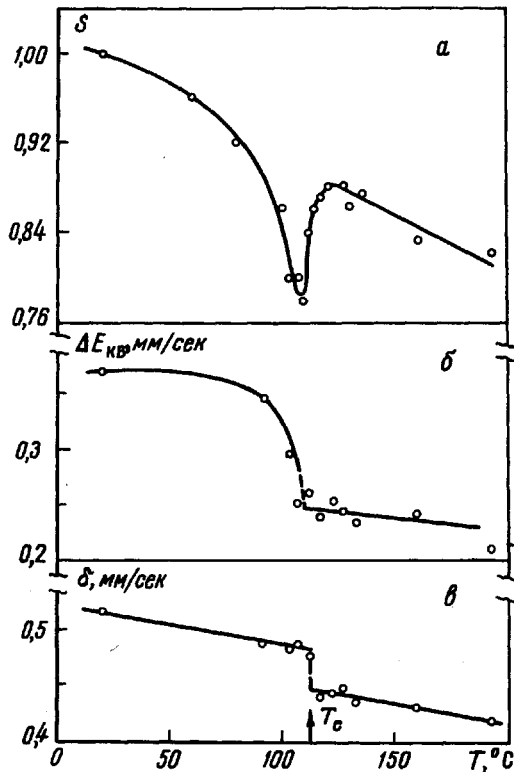


Рис. 2

Минимум в  $S(T)$  в области  $T_c$ , то есть фактически в вероятности эффекта Мессбауэра  $f'$ , по-видимому, связан (как и наблюдавшиеся ранее минимумы в случае  $BaTiO_3$ ) с тем, что, как показано в работах [7-9], при приближении к точке сегнетоэлектрического перехода в кристаллах со структурой типа перовскита происходит аномальное уменьшение частоты одного из поперечных оптических колебаний решетки ( $\omega^2(T) \sim (T - T_c)$ ). В работе [10] было показано, что такое поведение частоты должно приводить к изменению  $f'$  вблизи  $T_c$ . Отметим, что ширина минимума в  $S(T)$  ( $\sim 10^\circ C$ ) значительно меньше, 214

чем в аналогичных кривых, полученных в работах [1-3] ( $\sim 30^\circ\text{C}$ ).

Кривая  $\mathcal{S}(T)$  для поглотителя  $5 \text{ мг/см}^2$ , которую мы не приводим, также имеет минимум при  $T_c$ , но более широкий ( $\sim 20^\circ\text{C}$ ).

Уменьшение  $\Delta E_{\text{КР}}(T)$  с ростом температуры до  $T_c$  связано с уменьшением спонтанной поляризации. Элементарная ячейка  $Pb(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_2\text{O}_3$  является слабо ромбоэдрически-искаженной ниже  $T_c$  [11]. С ростом температуры степень искажения ячейки уменьшается и выше  $T_c$  ячейка является кубической. Оставшееся при  $T > T_c$  квадрупольное расщепление, очевидно, связано с тем, что из-за статистического распределения ионов  $\text{Fe}$  и  $\text{Nb}$  в решетке (об этом надежно свидетельствуют магнитные измерения [4]), симметрия окружения этих ионов не является кубической.

Из кривой  $\mathcal{S}(T)$  видно, что при  $T_c$  имеет место скачок в величине  $\mathcal{S}$  и возможно небольшое изменение наклона  $\mathcal{S}(T)$ . Проведенный нами расчет в предположении, что изомерный сдвиг на участках ниже и выше  $T_c$  не зависит от  $T$ , показал, что вклад в величину скачка  $\mathcal{S}(T)$  при  $T = T_c$  ( $\Delta E/E \cong 1,4 \cdot 10^{-13}$ ) за счет изменения наклона в  $\mathcal{S}(T)$  (то есть за счет изменения фононного спектра кристалла при  $T_c$ ) не превышает  $3 \cdot 10^{-14}$ . Таким образом, основной вклад в величину скачка в  $\mathcal{S}(T)$  при  $T = T_c$  вносит изменение изомерного сдвига, то есть изменение плотности  $\mathcal{S}$ -электронов на ядрах  $\text{Fe}^{57}$ .

Как видно из рис. 1, интенсивности (площади) двух линий квадрупольного расщепления неодинаковы. Нами получены предварительные результаты по температурной зависимости этой асимметрии, согласно которым величина асимметрии (отношение площадей двух линий) в области  $T_c$  имеет минимум и меняет знак. В настоящее время известны два эффекта, которые могут привести к асимметрии линий квадрупольного расщепления: анизотропия вероятности эффекта Мессбауэра [12, 13] и релаксация электронных спинов в парамагнетике [14, 15]. Исследование температурного хода асимметрии может дать важные сведения о динамике перестройки кристаллической решетки при сегнетоэлектрическом переходе.

Авторы выражают глубокую благодарность Ф.Е.Чукрееву и В.И.Манько за составление программы обработки мессбауэровских спектров на

электронно-вычислительной машине М-20, Ю.М.Кагану, А.М.Афанасьеву, Б.Н.Самойлову, Б.И.Веркину за плодотворные обсуждения, К.П.Алешину за создание электронной части мессбауэровского спектрометра, И.Б.Филиппову за неоценимую помощь в проведении опытов, Л.И.Казакевичу и Э.М.Кабановой за помощь в измерениях.

Поступило в редакцию  
17 января 1966 г.

#### Литература

- [1] В.А.Боков, В.П.Романов, В.В.Чекин. Физ. твердого тела, 7, 1886, 1965.
- [2] В.В.Чекин, В.П.Романов, Б.И.Веркин, В.А.Боков. Письма ЖЭТФ, 2, 186, 1965.
- [3] V.G.Bhide, M.S.Mhetani. Phys.Rev., 139, 1983, 1965.
- [4] В.А.Боков, Б.И.Мыльникова, Г.А.Смоленский. ЖЭТФ, 42, 643, 1962.
- [5] К.П.Алешин, И.И.Лукашевич, Б.Н.Самойлов, В.В.Скляревский, Е.П.Степанов, Н.И.Филиппов. ПТЭ, №4, 43, 1964.
- [6] К.П.Алешин, И.И.Лукашевич, В.В.Скляревский, Е.П.Степанов, Н.И.Филиппов. ПТЭ, в печати.
- [7] W.Cochran. Phys.Rev.Lett., 2, 412, 1958; Adv. Phys., 8, 387, 1960.
- [8] П.Андерсон. Физика диэлектриков, Тр. II Всес.сов., 1958, Изд. АН СССР, М.-Л., 1960, стр. 290.
- [9] В.Л.Гинзбург. Физ. твердого тела, 2, 2031, 1960.
- [10] S.Muzikar, V.Janovec, V.Dvorak, Phys. Stat. Sol., 2, 9, 1963.
- [11] C.F.Buhrer. J.Chem. Phys., 36, 798, 1962.
- [12] С.В.Карягин. Докл. АН СССР, 148, 1102, 1963.
- [13] В.И.Гольдманский, Е.Ф.Макаров, В.В.Храпов, ЖЭТФ, 44, 752, 1963.
- [14] M.Blume. Phys. Rev.Lett., 14, 96, 1965.
- [15] H.H.Wickman, A.M.Trozzolo. Phys.Rev.Lett., 15, 156, 1965.