

ВЕРОЯТНОСТЬ РЕЗОНАНСНОГО  $\gamma$ -ИЗЛУЧЕНИЯ  $^{238}\text{Pu}$  И  $^{119}\text{Sn}$  И АНГАРМОНИЗМ АТОМНЫХ КОЛЕБАНИЙ  
В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ ТИПА ПЕРОВСКИТА

*М. В. Плотникова, К. П. Митрофанов, Ю. Н. Веневцев*

Проведены прецизионные измерения ЯГР на примесных ядрах  $^{119}\text{Sn}$  в сегнетоэлектриках  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  и антисегнетоэлектрике  $\text{PbZrO}_3$ . Характер температурной зависимости вероятности эффекта Мессбауэра позволил сделать вывод о наличии низкотемпературного ангармонизма в колебаниях решеток  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{PbTiO}_3$  во всей температурной области существования этих кристаллов.

Одной из центральных проблем в области сегнетоэлектричества является создание квантовомеханической теории, учитывающей ангармонические эффекты. Однако экспериментальные данные о характере ангармонизма в сегнетоэлектриках (СЭ) отсутствуют. В этом направлении метод ЯГР может дать ценную и в ряде случаев уникальную информацию. Знание абсолютной величины вероятности эффекта Мессбауэра  $f$  и ее температурной зависимости дает возможность оценить степень ангармонизма атомных колебаний и определить величины некоторых динамических параметров кристалла [1, 2].

Экспериментальные работы по изучению ЯГР в СЭ содержат сведения о поведении относительной величины  $f$  и других мессбауэровских параметров в сравнительно узкой температурной области вблизи фазовых переходов. В ряде таких работ были обнаружены аномальные изменения в  $\gamma$ -спектрах вблизи точек Кюри  $T_c$  (например, [3]). В других исследованиях подобных эффектов не наблюдалось (в том числе [4,5]).

В настоящей работе впервые приводятся температурные зависимости абсолютной величины  $f(T)$  и даются зависимости изомерного химического сдвига  $\delta(T)$  для примесных атомов  $\text{Sn}^{119}$  в СЭ  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  и в антисегнетоэлектрике  $\text{PbZrO}_3$ . Исследования велись в температурном диапазоне от 77 до 1000°К. Результаты позволили обнаружить низкотемпературный ангармонизм (НТА) в колебаниях ионов олова в  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{PbTiO}_3$ . Дана оценка размеров центральной плоской части потенциальной ямы для ионов олова в кубической фазе этих СЭ.

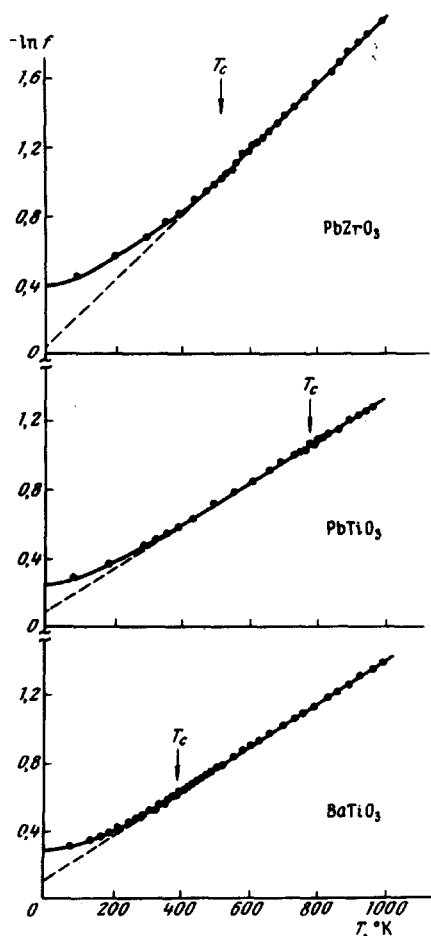


Рис. 1. Зависимости  $f(T)$  для  $\text{Sn}^{119}$  в решетках  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  и  $\text{PbZrO}_3$

Применение резонансного счетчика [6, 7] при измерении эмиссионных спектров образцов увеличило отношение полезного сигнала к фону до 6 раз и обеспечило высокую точность измерений. Погрешность в определении абсолютной величины  $f$  составляла 2% и для  $\delta \pm 0,003$  мм/сек. Измерения вблизи фазовых переходов велись с особой тщательностью и многократно повторялись, при этом отмечалась хорошая воспроизводимость результатов.

Исследуемые поликристаллы  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{PbZrO}_3$  с добавкой радиоактивного  $\text{Sn}^{119}$  в количестве 1 ат. % готовились по стандартной керамической технологии. Известно, что ионы  $\text{Sn}^{4+}$  в этих веществах со структурой перовскита  $\text{ABO}_3$  занимают места ионов В

в центрах кислородных октаэдров. Особые диэлектрические свойства и точки Кюри этих соединений слабо меняются при малых концентрациях олова.

Мессбауэровские спектры всех образцов имели вид одиночной линии, в разной степени слабо уширенной и смещенной относительно линии  $\text{BaSnO}_3$ . При изменении температуры ширина и форма спектров не менялась.

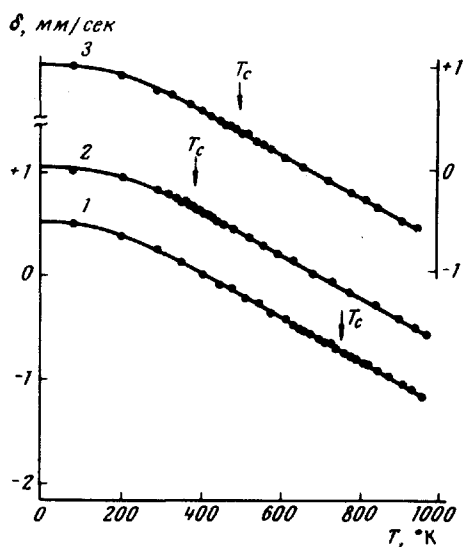


Рис. 2. Кривые 1, 2, 3 — зависимости  $\delta(T)$  для  $\text{Sn}^{119}$  в решетках для  $\text{RbTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{PbZrO}_3$  (правая шкала относится к кривой 3)

Представленные на рис. 1 и 2 зависимости  $f(T)$  и  $\delta(T)$  имеют плавный ход без аномальных скачков во всем исследуемом диапазоне температур. Выше  $400 \div 500^\circ\text{K}$  функции  $f(T)$  становятся прямолинейными, достигая классического предела. В целом  $f(T)$  для  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{RbTiO}_3$  близки к теоретическим кривым, вычисленным по модели Эйнштейна и приподнятым на некоторый отрезок по оси ординат. Такой вид  $f(T)$  характерен для атома, в колебаниях которого проявляется так называемый низкотемпературный ангармонизм [2]. НТА имеет место во всей температурной области существования кристалла и связан с особой формой потенциальной ямы, в которой в отличие от гармонического потенциала дно как бы более плоское, а стенки круче. В реальных случаях рельеф центральной части ямы довольно сложен, однако для простоты форму дна считают плоской. По величине отрезка, отсекаемого по оси ординат при экстраполяции прямолинейного участка  $f(T)$ , возможна приблизительная оценка радиуса  $R$  плоской части дна потенциала [2]. Результаты таких оценок представлены в таблице. Кроме того, в таблице приводятся для ионов  $\text{Sn}^{119}$  величины квадратов амплитуд нуле-

вых колебаний  $\langle x^2 \rangle_0$ , полученных при экстраполяции  $f(T)$  к  $0^\circ\text{K}$ , и величины температур Дебая  $\Theta_D$ , подсчитанные по наклону высокотемпературных участков  $f(T)$ .

Образец	$\Theta_D, \text{K}$	$R, \text{Å}$	$\langle x^2 \rangle_0, \text{Å}^2$
	$368 \pm 2$	0,024	$0,19 \times 10^{-2}$
	$371 \pm 2$	0,017	$0,15 \times 10^{-2}$
	$305 \pm 2$	0,005	$0,28 \times 10^{-2}$

Заметная величина ангармонического искажения получена для потенциала иона Sn в  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{PbTiO}_3$ , где велики смещения ионов Ti относительно кислородных октаэдров в сегнетофазе. В случае  $\text{PbZrO}_3$ , где смещения ионов Zr ниже  $T_c$  мало, НТА практически не заметен.

Аналогичные измерения абсолютной величины  $f(T)$  в соединениях  $\text{BaSnO}_3$  и  $\text{CaSnO}_3$  показали отсутствие НТА. Эти результаты дают основание предположить, что НТА в колебаниях примесного атома Sn связан с особыми диэлектрическими свойствами  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{PbTiO}_3$  и характеризует колебания ионов подрешетки В в этих СЭ. Принципиальным является тот факт, что НТА в указанных СЭ существует как в сегнетофазе, так и во всей параэлектрической области.

Важно также отметить, что плавный ход зависимости  $\delta(T)$  указывает на отсутствие с точностью до 0,1% скачкообразных изменений ионности связи В — О при фазовых переходах во всех исследованных системах.

Авторы благодарят В.С.Шпинеля за интерес к работе и полезные обсуждения результатов.

Институт ядерной физики

Московского

государственного университета  
им. М.В.Ломоносова

Поступила в редакцию  
18 декабря 1972 г.

### Литература

- [1] R.M.Housley, F.Hess. Phys. Rev., 146, 517, 1966.
- [2] I.G.Dash, D.P.Johnson, W.M.Visscher. Phys. Rev., 168, 1087, 1968.
- [3] V.G.Bhide, M.S.Hegde. Phys. Rev., 5B, 3488, 1972.
- [4] M.I.Clauser. Phys. Rev., 1B, 357, 1970.
- [5] H.G.Maguire, L.V.C.Rees. Suppl. au J. Phys., 33, 4, C2-173, 1972.
- [6] К.П.Митрофанов, М.В.Плотникова, Н.И.Рохлов. ПТЭ, №4, 55, 1965.
- [7] М.В.Плотникова, К.П.Митрофанов, В.С.Шпинель. Письма в ЖЭТФ, 3, 323, 1966.