



УДК 621.762

© 2008

Член-кореспондент НАН України М. Д. Глинчук, І. П. Биков,  
В. В. Лагута

### Дослідження полярних нанокластерів у твердих розчинах $(\text{PMN})_{1-x} - (\text{PT})_x$ методом ЯМР

*The investigation of NMR spectra of  $^{207}\text{Pb}$  and  $^{93}\text{Nb}$  nuclei in the relaxor ferroelectric ceramics  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  and a solid solution  $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  is carried out. The basic mechanisms (chemical shift, quadrupole coupling) determining the characteristics of  $^{207}\text{Pb}$  and  $^{93}\text{Nb}$  resonance spectra are studied. Spin-spin and spin-lattice relaxations for  $^{207}\text{Pb}$  ions (spin 1/2) in these materials are measured for the first time. It is established that fluctuations of the orientations and the sizes of polar nanoclusters are the main reasons of both the dielectric relaxation and the nuclear magnetization relaxation.*

Проведено дослідження спектрів ЯМР ядер  $^{207}\text{Pb}$  та  $^{93}\text{Nb}$  у кераміці релаксорного сегнетоелектрика  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  та твердому розчині  $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ . Вивчено основні механізми (хімічний зсув, квадрупольний зв'язок), що зумовлюють характеристики резонансних спектрів  $^{207}\text{Pb}$  і  $^{93}\text{Nb}$ . Вперше проведено виміри спин-спінової та спин-граткової релаксації для іонів  $^{207}\text{Pb}$  (спін 1/2) в даних матеріалах. Встановлено, що флуктуації орієнтації та величини полярних нанокластерів є основними причинами як діелектричної релаксації, так і релаксації ядерної намагніченості.

1. Релаксорні сегнетоелектрики являють собою клас неупорядкованих за структурою діелектриків, що характеризуються великими значеннями діелектричної проникності в широкому температурному інтервалі з сильною частотною дисперсією [1, 2]. Завдяки цьому такі діелектрики інколи ще називають сегнетоелектриками з розмитим фазовим переходом.

Найбільш яскравим представником релаксорних сегнетоелектриків є магніюніобат свинцю,  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PMN). Цей матеріал привертає особливу увагу дослідників, оскільки тверді розчини на основі PMN, як, наприклад  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$ , проявляють надзвичайно високі п'єзоелектричні характеристики. Так, в монокристалічних зразках PMN: 22% PT коефіцієнт електромеханічного зв'язку досягає рекордно великих величин 0,92–0,94 [3]. Зразки з меншим вмістом Ti мають високі електрострикційні коефіцієнти з малим механічним гістерезисом, що важливо в таких застосуваннях, як електромеханічні мікропереміщувачі.

PMN належить до так званих 1 : 2 неупорядкованих сегнетоелектриків зі структурою перовскиту  $A(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$ , де іони типу В переважно хаотично займають свої положення в кисневому октаедрі, так, що співвідношення 1 : 2 виконується лише в середньому. Діелектрична проникність цього матеріалу досягає величини 20 000 на частоті 1 кГц. Однак, на відміну від звичайних сегнетоелектриків, діелектрична аномалія прямо не пов'язана зі структурним фазовим переходом, а є результатом певних релаксаційних процесів дипольних кластерів. Дійсно, дослідження рентгенівської та нейтронної дифракції не виявили в PMN структурних змін до температури 5 К; симетрія залишалась в середньому кубічною при всіх температурах [4] на противагу, наприклад,  $PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$  (PSN), який має спонтанний кубічно-ромбоєдричний фазовий перехід при  $T_c \cong 355$  К [5].

Проте це лише дуже спрощене уявлення про структурні зміни в обох релаксорах. Дослідження більш тонкими дифракційними методами [5, 6] показали, що локальна структура відрізняється від усереднено кубічної навіть при  $T \gg T_M$ . Так, наприклад, в PMN іони  $Pb^{2+}$  випадково зміщені з центрально-симетричних позицій при температурах нижче  $\approx 650$  К [7], тобто при температурі, набагато вищій за  $T_M$ . При цій високій температурі коефіцієнт оптичного заломлення  $n(T)$  відхиляється від лінійної залежності від температури [8], характерної для неполярних діелектриків. У зв'язку з цим було припущено, що така незвична температурна залежність коефіцієнта заломлення світла пов'язана з існуванням малих, випадково орієнтованих локальних полярних областей, що виникають в неполярній матриці при деякій температурі  $T_d$ , названій пізніше температурою Бернца [8]. Поява полярних нанообластей також підтверджується спостереженням в PMN рентгенівського та нейтронного дифузного розсіяння при  $T < T_d$  [4]. Недавні виміри нейтронівського непружного розсіяння були інтерпретовані в рамках моделі, що передбачає появу полярних нанообластей внаслідок конденсації поперечної м'якої оптичної (ТО) моди при температурі  $T_d$  [9].

У зв'язку з цим слід наголосити, що дифракційні методи не дозволяють отримати вищезгадану характеристику спотворень кристалічної ґратки та іонних зміщень в релаксорах, оскільки останні є структурно та полярно неупорядкованими матеріалами на нанорозмірній шкалі. Тому локальні методи, такі як магнітний резонанс і, насамперед, ядерний магнітний резонанс (ЯМР), в даному випадку можуть бути надзвичайно корисними та інформативними. В ЯМР експерименті ядра чутливі до свого оточення на відстані менше 1–2 нм. Крім того, ЯМР оперує в довшій часовій шкалі ( $10^{-5}$ – $10^{-8}$  с) порівняно з нейтронними або рентгенівськими методами ( $10^{-15}$ – $10^{-16}$  с), що дає можливість в багатьох випадках відрізнити статичні зміщення іонів від динамічних.

В даній роботі розглянуті статичні та динамічні властивості полярних нанокластерів в твердому розчині PMN-PT за їх впливом на спектри ЯМР та спин-ґраткову релаксацію ядер  $^{207}Pb$  та  $^{93}Nb$ .

**2. Методика експерименту та зразки.** Однофазні тверді розчини  $(1 - x) \times \times PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3 - xPbTiO_3$  [(1 - x)PMN - xPT] синтезувалися при  $T = 720 \div 800$  °С, 1 год, з використанням попередньо синтезованого  $MgNb_2O_6$  (структура колумбіту),  $TiO_2$  та  $PbO$ , взятих в необхідній пропорції. Температура спікання керамічних зразків системи (1 - x)PMN - xPT, де вміст титанату свинцю змінювався від 0 до 0,3, знаходилася в межах 1140–1220 °С і дещо знижувалася зі збільшенням величини  $x$ . Однофазність та структурні параметри синтезованих зразків контролювалися за допомогою рентгенофазового та структурного аналізу. Більш детально технологія одержання зразків твердих розчинів (1 - x)PMN - xPT описана нами в [10]. Деякі з вимірів виконувалися також і на монокристалічних зразках PMN, які вирощувалися методом спонтанної кристалізації.

Спектри ЯМР вимірювались на спектрометрі Bruker MSL-400 в магнітному полі 9,2 Т на частоті  $\nu_L = 92,9$  МГц для ядер  $^{45}\text{Nb}$  ( $I = 9/2$ ) і 79,4 МГц для ядер  $^{207}\text{Pb}$  ( $I = 1/2$ ). Температура стабілізувалася в гелієвому проточному кріостаті з точністю до 0,1 К. Неоднорідно уширені спектри  $^{93}\text{Nb}$   $^{207}\text{Pb}$  отримано шляхом Фур'є-перетворення сигналу спінової луни після прикладення до ядерної спінової системи височастотної імпульсної послідовності  $(90_x - \tau) - (90_y - \tau)$ . Ширина  $90^\circ$  імпульсів для резонансу ядер  $^{93}\text{Nb}$  — 2,1 мкс, ширина  $90^\circ$  імпульсу для  $^{207}\text{Pb}$  — 4 мкс, час затримки  $\tau$ , як правило, становив 40 мкс для всіх ядер.

**3. Загальна характеристика спектрів ЯМР в неупорядкованих перовскітових сегнетоелектриках.** Перед наведенням експериментальних даних дамо основні особливості ЯМР ядер  $^{207}\text{Pb}$  і  $^{93}\text{Nb}$  в структурно неупорядкованих матеріалах і покажемо, як ці особливості можуть проявлятися в спектральних лініях та їх інтерпретації.

1. Ядро  $^{207}\text{Pb}$  має спин  $I = 1/2$  і тому є найбільш простим при інтерпретації спектра ЯМР. Сильне екранування зовнішнього магнітного поля багаточисловою електронною оболонкою цього важкого іону призводить до великого так званого хімічного зсуву Ларморової частоти, що сприяє високій чутливості ЯМР ядра  $^{207}\text{Pb}$  до місцезнаходження іону та хімічного зв'язку. Крім того, симетрія та величина тензору хімічного зсуву ( $\delta_{ij}$ ) відображає симетрію та величину спотворення кристалічної ґратки поблизу резонуючого ядра при фазовому переході.

2. ЯМР ядер  $^{93}\text{Nb}$  ( $I = 9/2$ ) є більш складним для аналізу, оскільки внески від градієнтів електричного поля і механізму магнітного екранування приблизно однакові для полів 7–9 Тл. Так, наприклад, в  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$  анізотропний хімічний зсув для ядра  $^{93}\text{Nb}$  дорівнює 230 частинок на млн, в той час як квадрупольна константа дорівнює 19 МГц. Це означає, що квадрупольний зсув частоти центрального переходу і хімічний зсув можуть бути величинами одного порядку на Ларморовій частоті  $\nu_L \cong 90$  МГц. Приблизно таке саме співвідношення між обома внесками в частоту ЯМР існує і в сегнетоелектричній фазі  $\text{KNbO}_3$ . Таким чином, при аналізі спектра  $^{93}\text{Nb}$  в PSN ми повинні враховувати також обидва ці механізми, що безумовно ускладнює інтерпретацію спектрів  $^{93}\text{Nb}$  порівняно зі спектром  $^{207}\text{Pb}$ .

**4. Спектри ЯМР  $^{207}\text{Pb}$  в  $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ .** Спектри ЯМР вимірювались на керамічних зразках. Деякі зразки перед вимірами були подрібнені для кращого заповнення простору в котушці спектрометра. Це, звичайно, не впливало на вигляд і характеристики спектрів ЯМР. Деякі з виміряних спектрів для різних концентрацій  $\text{PbTiO}_3$  наведені на рис. 1.

Видно, що спектри надзвичайно широкі, повна ширина на піввисоті становить близько 50 кГц і дещо більша для 30% РТ, оскільки для цього складу зразок знаходився в полярній сегнетоелектричній фазі. Для інших складів це була або скляна фаза, або змішана сегнето-скляна. Зауважимо, що центр ваги спектра зміщується в бік менших частот при збільшенні вмісту фази РТ. Для 30% РТ цей зсув досягає 12–15 кГц. Відзначимо, що даний зсув в спектрі не залежить від температури і тому не пов'язаний з фазовими перетвореннями в матеріалі. Найбільш ймовірною причиною зсуву спектра ЯМР є ізотропний хімічний зсув, що породжується іонами Ті, які статистично рівномірно заміщують іони Mg та Nb в кисневому октаедрі. Іони Ті мають іншу електронну оболонку, ніж іони Mg і Nb, тому істотно змінюють хімічний зв'язок для іонів Pb і, як наслідок, величину магнітного екранування, тобто з'являється так званий хімічний зсув резонансної частоти ЯМР. Знайдений феномен може бути використаний для швидкого і неруйнівного визначення концентрації іонів Ті в кераміці PMN-РТ.

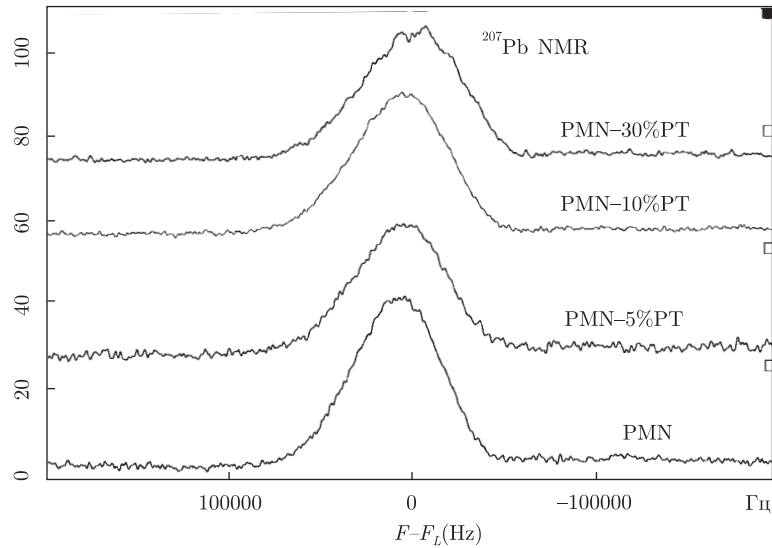


Рис. 1. Спектри ЯМР ізоотопу  $^{207}\text{Pb}$  в  $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ , виміряні при  $T = 295\text{ K}$

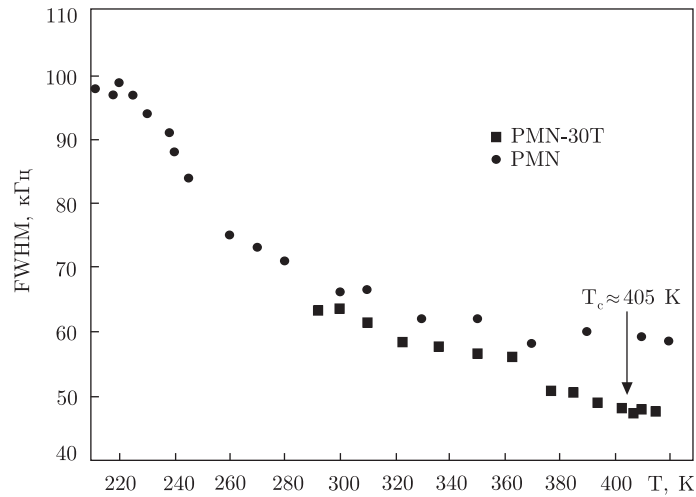


Рис. 2. Температурна залежність повної ширини лінії на половині висоти (FWHM) в  $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$  для  $x = 0\%$  і  $30\%$

Нами були також проведені температурні виміри спектрів ЯМР ядер  $^{207}\text{Pb}$  в температурному інтервалі 200–430 K, що перебиває температури від параелектричної фази до глибокої сегнетоелектричної фази. Несподіваним є те, що видимі зміни в спектрі при фазовому переході в  $\text{PMN}-30\%\text{PT}$  не були виявлені, незважаючи на те, що спектр  $^{207}\text{Pb}$  надзвичайно чутливий до іонних зміщень в ґратці. Так, наприклад, в іншому релаксорному сегнетоелектрику  $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  при фазовому переході при  $T = 360\text{ K}$  спектр розщеплюється на величину близько 40 кГц [11]. Виміряна температурна залежність ширини спектра наведена на рис. 2. Зазначимо, що при температурах від 430 K до кімнатних форма лінії ЯМР є гауссовою, як і в чистому  $\text{PMN}$ . ЯМР лінія при високих температурах дещо вужча в чистому  $\text{PMN}$ , але при пониженні температури, починаючи від 360 K ширини ліній практично однакові.

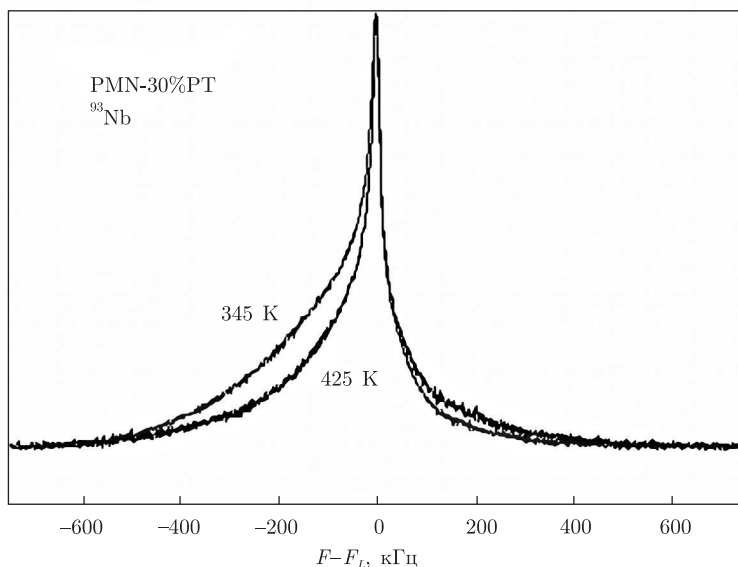


Рис. 3. Спектри ЯМР  $^{93}\text{Nb}$  в  $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$  для  $x = 30\%$  при  $T = 425\text{ K}$  (параелектрична фаза) і  $T = 345\text{ K}$  (сегнетоелектрична фаза)

**5. Спектри ЯМР  $^{93}\text{Nb}$  в  $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ .** Спектри ЯМР  $^{93}\text{Nb}$  вимірювалися в інтервалі температур (425–300) К. Деякі з них наведені на рис. 3. Як і у випадку ядер  $^{207}\text{Pb}$ , зміни в спектрі при пониженні температури є незначними. Широкий п'єдестал в спектрі зумовлений нерозділеними квадрупольними переходами ядра  $^{93}\text{Nb}$ , що має ядерний спин  $9/2$  і великий квадрупольний момент. Вузька центральна компонента є центральним  $1/2 \leftrightarrow -1/2$  переходом, який мало чутливий до градієнтів електричного поля і, відповідно, спотворень ґратки при фазових перетвореннях. Саме на квадрупольних переходах і спостерігаються зміни при пониженні температури. Однак кількісний аналіз даних змін надзвичайно складний, оскільки окремі квадрупольні переходи не розділяються, і, крім того, необхідно враховувати внески від механізму хімічного зсуву. Враховуючи цю обставину, ми основну увагу приділяли дослідженню спектрів  $^{207}\text{Pb}$ .

**6. Дослідження характерних особливостей фазових перетворень в  $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$  за даними спин-спінової релаксації  $^{207}\text{Pb}$ .** Як відомо, релаксаторні сегнетоелектрики з неупорядкованою структурою мають великі ширини резонансних ліній. Уширення має в основному неоднорідний характер і слабо залежить від орієнтації зразка навіть у випадку монокристалу (див., наприклад, [11, 12]). Ширина спектра також порівняно мало залежить від температури. Таким чином, зміни в “статичному” спектрі при фазовому переході набагато менші за загальну ширину резонансної лінії. Але такі невеликі зміни в спектрах ЯМР можна виявити із вимірів однорідної ширини лінії, яка пов’язана з часом спин-спінової релаксації простим співвідношенням:

$$FWHM^{\text{hom}} = \frac{1}{\pi T_2}, \quad (1)$$

де  $T_2$  — час спин-спінової релаксації, а  $FWHM^{\text{hom}}$  — однорідна ширина лінії. Оскільки однорідна ширина лінії набагато менша за неоднорідну (в PMN вони відносяться як 1 : 100), то виміри спин-спінової релаксації дійсно можуть служити тонким інструментом при ви-

вченні фазових переходів у структурно неупорядкованих матеріалах. Виміри спін-спінової релаксації спочатку були використані для дослідження природи полярних нанокластерів.

**Спін-спінова релаксація в PMN та динаміка полярних нанокластерів.** Для з'ясування динаміки нанокластерів були виконані виміри часу спін-спінової (поперечної) релаксації  $T_2$  ядерної намагніченості ядер  $^{207}\text{Pb}$  як в режимі ZFC, так і в режимі FC. Для цього використовувалась імпульсна послідовність Carr-Purcell-Meiboom-Gill [13] з імпульсним розділенням  $\tau = 100$  мкс. Спад сигналів спінової луни у випадку ядер зі спіном  $1/2$  описується простим експоненціальним законом типу

$$M = M_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right), \quad (2)$$

де  $\tau$  — час затримки сигналу спінової луни, а  $M$  — амплітуда спінової луни. Таким чином, з використанням співвідношення (2) час спін-спінової релаксації може бути визначений із експерименту.

Виміри виконувалися при  $V||E||$  [111] на відстані  $-40$  кГц та  $+20$  кГц від Ларморової частоти як при охолодженні в нульовому електричному полі  $E = 0$  (ZFC), так і ненульовому полі (FC). При охолодженні від  $400$  К  $T_2$  різко зменшувалось зі зниженням температури, що відповідало замороженню динаміки нанокластерів в скляній матриці (рис. 4, а). Подібна поведінка спостерігається також і в температурній залежності часу спін-решіткової релаксації  $T_1$  (рис. 4, б), але величини  $T_1$  на три порядки більші за  $T_2$ . Крім того, мінімум зміщений в бік високих температур, оскільки температурна залежність  $T_1$  визначається флуктуаціями склового параметра порядку на частоті  $\nu_L \gg 1/\tau = 10$  кГц.

Поблизу температури  $255$  К з'являється чіткий мінімум типу Bloembergen-Pound-Purcell [14]. Температура мінімуму  $T_2$  збігається з температурою аномалії в діелектричній сприйнятливості, виміряній на частоті  $f_m = 1/\tau = 10$  кГц. Таким чином, один і той самий механізм, а саме флуктуації в орієнтації та величині полярних нанокластерів, відповідає як за діелектричну релаксацію, так і за релаксацію ядерної намагніченості. При цьому середня частота орієнтаційних флуктуацій поляризації приблизно дорівнює  $10$  кГц при температурі  $255$  К.

При  $T > 250$  К  $T_2$  мало залежить від величини зміщення частоти, що відповідає приблизно однаковій динаміці нанокластерів в різних частинах матеріалу. При цих температурах також не має різниці між вимірами в режимі ZFC і FC. Проте значна різниця між вимірами  $T_2$  в режимах ZFC і FC з'являється при  $T < T_c$ . В температурній залежності  $T_2$  після охолодження в електричному полі спостерігається другий мінімум поблизу  $140$ – $150$  К (рис. 4, а), що вказує на появу нового релаксаційного процесу в спіновій системі. Новий релаксаційний процес може бути завдячений руху доменних стінок при рості полярних кластерів при перколяційному фазовому переході. Це підтверджується тим фактом, що поблизу і нижче температури перколяційного переходу  $T_2$  істотно залежить від зміщення частоти РЧ поля. Так, при вимірах на частоті, що відповідає максимуму сигналу від [111] орієнтованих сегнетоелектричних областей ( $-40$  кГц), аномалія в  $T_2$  є максимальною. І, навпаки, при вимірах на частоті, що відповідає максимуму сигналу від скляної ізотропної фази матеріалу ( $+20$  кГц), ця аномалія зменшується і повністю зникає, якщо зразок охолоджується в нульовому електричному полі, тобто, коли перколяційний фазовий перехід відсутній.

Таким чином, релаксаційна динаміка ядерних спінів  $^{207}\text{Pb}$  однозначно вказує на появу полярних нанокластерів в скляній матриці PMN з нецентральним зміщенням іонів Pb вздовж напрямків  $\langle 111 \rangle$ . Реорієнтація та ріст полярних нанокластерів в електричному полі

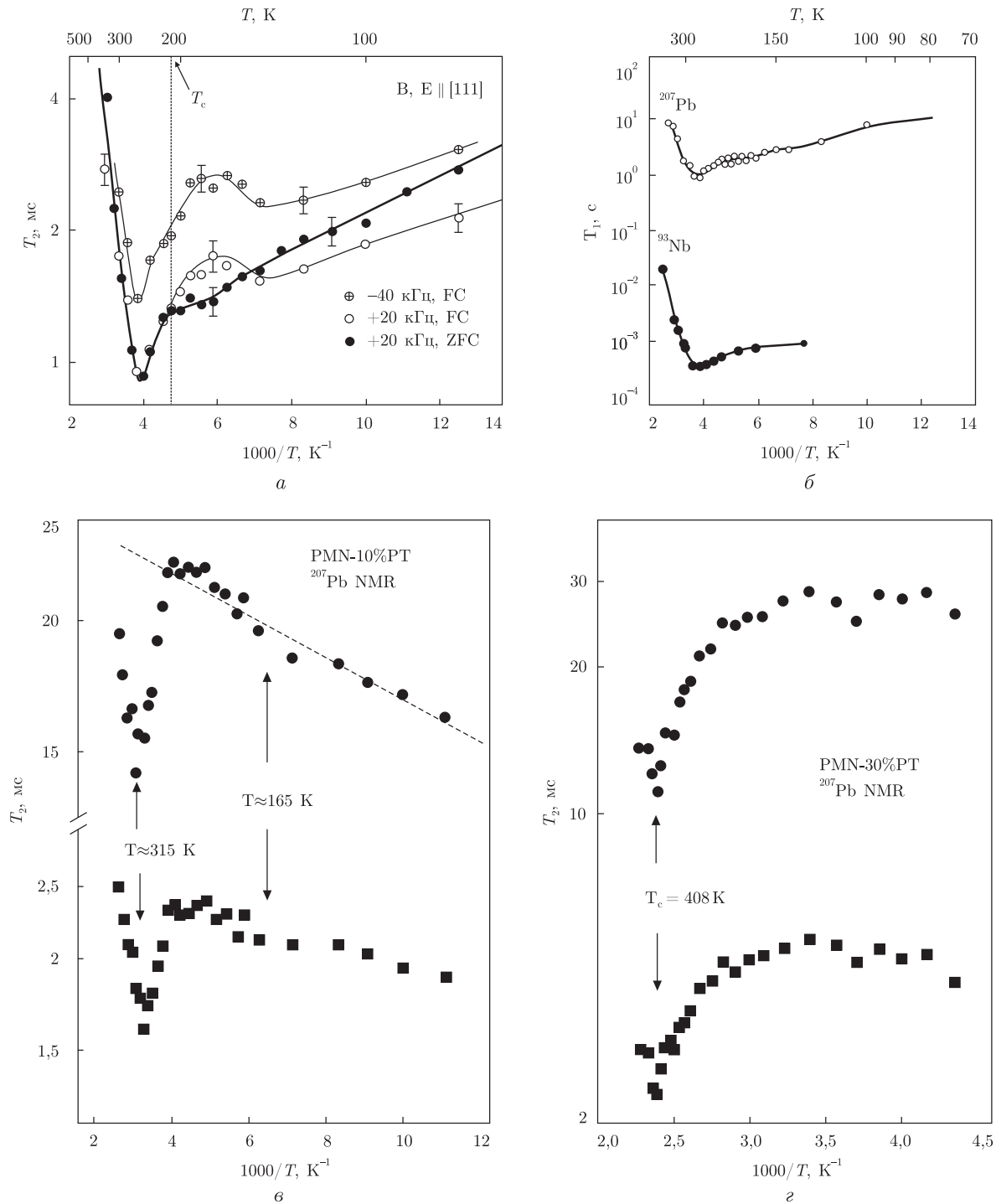


Рис. 4. Температурна залежність часу: *a* — спин-спінової; *b* — спин-ґраткової релаксації в PMN. Мінімум при 250 К відповідає замороженню динаміки полярних кластерів, які зароджуються при температурі Бернса. Другий мінімум в  $T_2$  при 145 К відповідає за динаміку доменних стінок сегнетоелектричних доменів, які з'являються після охолодження PMN в електричному полі  $E = 3$  кВ/см; *в*, *г* — спин-спінової релаксації, виміряної зі спектрів ЯМР  $^{207}\text{Pb}$  в  $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$  для  $x = 10\%$  (*в*) та  $30\%$  (*г*). Дві часові шкали для величин  $T_2$  відповідають двом динамічним процесам з різними величинами релаксації

спричиняють перколяційний фазовий перехід при  $T_c \approx 210$  К з утворенням стійких сегнетоелектричних макродоменів, при цьому близько половини об'єму матеріалу знаходиться в скляній фазі.

Дослідження фазових перетворень в  $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$  з вимірів спінової релаксації  $^{207}\text{Pb}$ . Як і у випадку чистого PMN, використовувалась імпульсна послідовність Carr-Purcell-Meiboom-Gill [13] з імпульсним розділенням  $\tau = 100$  мкс для 10% PT і  $\tau = 125$  мкс для 30% PT. Виміри виконувалися в температурному інтервалі 100–440 К. На відміну від чистого PMN, де спостерігався практично однократно експоненціальний спад сигналів спінової лунки, в даному випадку спад магнітної індукції відбувається на двох і навіть трьох різних часових проміжках і описується відповідно двома або трьома експонентами:

$$M = M_0(Ae^{-2\tau/T_{2a}} + Be^{-2\tau/T_{2b}} + \dots). \quad (3)$$

На рис. 4, в, з наведена виміряна температурна залежність часу спінової релаксації в  $\text{PMN}-10\%\text{PT}$ . В даному випадку спад ядерної намагніченості задовільно описується двома експонентами. Як видно з рисунку, на відміну від статичного неоднорідно уширеного спектра, температурна залежність часу спінової релаксації має ряд яскраво виражених аномалій. Так, при температурі 315 К спостерігається глибокий мінімум, подібний до того, що має місце в чистому PMN при температурі 255 К. Положення цього мінімуму збігається з максимумом в діелектричній проникності. Оскільки за даними рентгенівської дифракції при цій температурі не спостерігаються зміни в структурі матеріалу, то дана аномалія пов'язана виключно із замороженням динаміки полярних нанокластерів, як це має місце і в чистому PMN. Цілком очевидно, що температура аномалії, тобто замороження, є вищою при добавці Ti, оскільки останній вносить в ґратку полярний порядок. При температурі близько 165 К спостерігається другий мінімум в температурній залежності часу  $T_2$ . Дана аномалія не є такою великою, як при температурі заморожування полярних кластерів, і не характеризується відповідною аномалією в діелектричній проникності. Однак рентгено- та нейтроноструктурні дослідження вказують на можливу зміну симетрії матеріалу з кубічної до ромбоєдричної при цій температурі [15]. Наші ЯМР дослідження підтримують цей висновок.

На рис. 4, з наведена виміряна температурна залежність часу спінової релаксації в  $\text{PMN}-30\%\text{PT}$ . В даному випадку спад ядерної намагніченості задовільно описується уже трьома експонентами, але на рисунку подано дані лише для двох експонент. На відміну від  $\text{PMN}-10\%\text{PT}$ , аномалія в  $T_2$  має місце при температурі 408 К, що відповідає температурі фазового переходу з кубічної параелектричної фази до полярної тетрагональної для даного складу кераміки. В діапазоні температур 408–250 К поведінка  $T_2$  досить складна і ймовірно відображає складні фазові перетворення в матеріалі, які на даний момент все ще є предметом інтенсивних наукових досліджень та дискусій відносно їх типу та природи. Лише при температурах, нижчих за 250 К, поведінка  $T_2$  наближається до нормальної залежності, очікуваної для звичайного матеріалу зі стійкою кристалічною структурою.

Таким чином, в роботі вперше спостережено та проаналізовано спектри ЯМР  $^{207}\text{Pb}$  та  $^{47,49}\text{Ti}$  у твердому розчині  $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ . Проведено виміри спінової та спіно-ґраткової релаксації для іонів  $^{207}\text{Pb}$  (спін 1/2). Встановлено, що флуктуації орієнтації та величини полярних нанокластерів є основними причинами діелектричної релаксації та ядерної намагніченості.

Показано, що як статичні спектри ЯМР, так і релаксаційна динаміка ядерних спінів  $^{207}\text{Pb}$  однозначно вказують на появу полярних нанокластерів в скляній матриці PMN



з нецентральною зміщенням іонів Рb вздовж напрямків  $\langle 111 \rangle$ . Реорієнтація та ріст полярних нанокластерів в електричному полі спричиняють перколяційний фазовий перехід при  $T_c \approx 210$  К з утворенням стійких сегнетоелектричних макродоменів, при цьому близько половини об'єму матеріалу знаходиться в скляній фазі. Це свідчить про появу мішаної сегнето-скляної фази.

*Роботу виконано в рамках проекту УНТЦ 3898 “Текстурована кераміка на основі наноструктурованих релаксорних сегнетоелектриків”.*

1. *Smolensky G. A.* Physical phenomena in ferroelectrics with diffused phase transition // J. Phys. Soc. Jpn. (Suppl.). – 1970. – **28**. – P. 26–37.
2. *Cross L. E.* Relaxor ferroelectrics // Ferroelectrics. – 1987. – **76**. – P. 241–267.
3. *Park S.-E., Shrout T. R.* Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals // J. Appl. Phys. – 1997. – **82**. – P. 1804–1810.
4. *Bonneau P., Garnier P., Calvarin G. et al.* X-ray and neutron diffraction studies of the diffuse phase transition in  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  ceramics // J. Solid State Chem. – 1991. – **91**. – P. 350–361.
5. *Malibert C., Dkhil B., Durand D. et al.* Order and disorder in the relaxor ferroelectric perovskite  $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  (PSN): comparison with simple perovskites  $\text{BaTiO}_3$  and  $\text{PbTiO}_3$  // J. Phys.: Condens. Matter. – 1997. – **9**. – P. 7485–7500.
6. *Bonneau P., Garnier P., Husson E., Morell A.* Structural study of PMN ceramics by x-ray diffraction between 297 and 1023 K // Mater. Res. Bull. – 1989. – **24**. – P. 201–206.
7. *Vakhrushev S., Zhukov S., Fetisov G., Chernyshov V.* The high temperature structure of lead magnoniobate // J. Phys.: Condens. Matter. – 1994. – **6**. – P. 4021–4028.
8. *Burns G., Dacol F. H.* Index of refraction in “dirty” displacive ferroelectrics // Solid State Commun. – 1973. – **13**. – P. 423–427.
9. *Gehring P. M., Wakimoto S., Ye Z.-G., Shirane G.* Soft mode dynamics above and below the Burns temperature in the relaxor  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  // Phys. Rev. Lett. – 2001. – **87**. – P. 277601–277605.
10. *Белоус А. Г., Янчевский О. З., Вьюнов О. И. и др.* Получение и электрофизические характеристики твердых растворов  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  // Неорган. матер. – 2008. – **44**, № 3. – С. 1–6.
11. *Laguta V. V., Glinchuk M. D., Vykov I. P. et al.* NMR study of ionic shifts and polar ordering in relaxor ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  // Phys. Rev. B. – 2004. – **69**. – P. 054103–1–9.
12. *Blinc R., Gregorovich A. A., Zalar B. et al.*  $^{207}\text{Pb}$  NMR study of the relaxor behavior in  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  // Ibid. – 2000. – **63**. – P. 24104–1–10.
13. *Carr H. Y., Parcell E. M.* Effect of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments // Phys. Rev. – 1954. – **94**. – P. 630–638.
14. *Bloembergen N., Parcell E. M., Pound R. V.* Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption // Ibid. – 1948. – **73**. – P. 679–712.
15. *Xu G., Viehland D., Li J. F. et al.* Evidence of decoupling lattice distortion and ferroelectric polarization in the relaxor system  $\text{PMN}-x\text{PT}$  // Phys. Rev. B – 2003. – **68**. – P. 212410.

*Інститут проблем матеріалознавства  
ім. І.М. Франевича НАН України, Київ*

*Надійшло до редакції 21.11.2007*