

# ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

На правах рукописи

14-89-653

С 129

САВЕНКО  
Борис Николаевич

УДК 537.226.33:  
539.125.5.164.078

## ИССЛЕДОВАНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ И СЕГНЕТОЭЛАСТИКОВ НА НЕЙТРОННОМ ДИФРАКТОМЕТРЕ ПО ВРЕМЕНИ ПРОЛЕТА

Специальность: 01.04.01 - экспериментальная физика

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Дубна 1989

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики  
Объединенного института ядерных исследований.

Научные руководители:

доктор физико-математических наук, профессор Шувалов Л. А.  
кандидат физико-математических наук Балагуров А. М.

Официальные оппоненты

доктор физико-математических наук, с. н. с. Нозик Ю. З.  
кандидат физико-математических наук, с. н. с. Шмытько И. М.

Ведущая организация:

Ленинградский институт ядерной физики АН СССР  
им. Б. П. Константинова, Гатчина

Защита диссертации состоится "\_\_\_" \_\_\_\_\_ 1989 года в  
\_\_\_ часов на заседании специализированного совета Д047.01.05  
при Лаборатории нейтронной физики и Лаборатории ядерных  
реакций Объединенного института ядерных исследований (Дубна,  
Московская обл.).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОИЯИ.

Автореферат разослан "\_\_\_" \_\_\_\_\_ 1989 года.

Ученый секретарь специализированного совета Таран Ю. В.

Актуальность темы. Сегнетоэлектрики, сегнетоэластики и родственные им кристаллы составляют обширный и своеобразный класс твердых тел. Характерной особенностью таких кристаллов является то, что при определенных внешних условиях они испытывают фазовый переход в упорядоченную (сегнетоэлектрическую, сегнетоэластическую и т. п.) фазу, при котором на микроуровне происходит смещение или упорядочение различных структурных элементов, а на макроуровне - возникновение определенной доменной структуры, которая наряду с кристаллической структурой также определяет важнейшие свойства таких твердых тел.

Физика сегнетоэлектричества является одним из ведущих разделов современной физики твердого тела. Многие идеи, методы и представления, возникшие при развитии учения о сегнетоэлектричестве, оказались плодотворными для физики твердого тела в целом. Другое важное обстоятельство, определяющее постоянный и все возрастающий интерес к сегнетоэлектрикам, связано с богатейшими возможностями их технического использования.

Особое значение в связи с использованием уникальных свойств сегнетокристаллов приобретают исследования статистики и динамики доменов, которые однако на субмикроскопическом уровне изучены еще недостаточно, а также исследования структурных особенностей фазовых переходов. Решение таких задач требует проведения дифракционного эксперимента с обязательным сканированием больших объемов обратного пространства кристалла. Наиболее эффективно такие эксперименты можно осуществить на нейтронном дифрактометре по времени пролета с позиционно-чувствительным детектором; при этом можно получить данные о конфигурации доменных систем, об ориентации доменов и об относительных объемах доменов разных знаков в доменных конфигурациях во всем объеме исследуемого монокристалла при различных внешних воздействиях на него.

Наряду с фазовыми переходами в сегнетоэлектрическое, сегнетоэластическое и т. п. состояния, весьма распространенное явление в кристаллах, как выяснилось сравнительно недавно, - возникновение несоизмеримых фаз. Несоизмеримые фазы характеризуются появлением в структуре одной или нескольких волн смещений ионов, несоизмеримых с периодом исходной решетки кристалла. Они, как правило, возникают как промежуточные состояния между двумя обычными кристаллическими структурами; важность исследования этих фаз для прогресса в области физики фазовых переходов несомненна и интерес к ним продолжает возрастать.

Обычная дифракционная методика малоэффективна при изучении несоизмеримых фаз, так как в этом случае также требуется тщательное сканирование больших областей обратного пространства кристалла.

Перечисленные обстоятельства позволили считать исследования структурных фазовых переходов в сегнетоэлектрических и сегнетоэластических кристаллах, характеристик новых фаз, геометрии доменных систем и их трансформаций при внешних воздействиях на нейтронном дифрактометре по времени пролета весьма актуальной темой.

Цель и задачи работы. Настоящая диссертационная работа посвящена разработке методики и исследованию ряда сегнетоэлектрических и сегнетоэластических монокристаллов на нейтронном дифрактометре по времени пролета. В связи с этим в работе решались следующие основные задачи:

1) Создание установки - дифрактометра по времени пролета на импульсном реакторе с позиционно-чувствительной детекторной системой для исследования монокристаллов.

2) Разработка методики наблюдения больших областей обратного пространства для изучения доменных структур в кристаллах сегнетоэлектриков-сегнетоэластиков и чистых сегнетоэластиков, кристаллов с несоизмеримой структурой.

3) Изучение геометрических характеристик доменной структуры кристаллов  $KD_2PO_4$  и  $KD_3(SeO_3)_2$ , исследование перестройки доменной структуры при поляризации и переполаризации кристалла  $KD_2PO_4$  в электрическом поле и связи динамики доменной структуры с реальной структурой кристалла.

4) Исследование в широком интервале температур фазовых переходов в кристалле  $LiKSO_4$ , проведение симметричного анализа фазовых переходов и получение на его основе конфигурации возможного расщепления узлов обратной решетки кристалла в сегнетофазе, сравнение экспериментальных результатов с рассчитанной конфигурацией узлов.

5) Исследование в широком интервале температур фазы с несоизмеримой структурой в кристалле  $Sr_{0,7}Ba_{0,3}Nb_2O_6$  при приложении к кристаллу электрического поля и без него; исследование в области размытого фазового перехода 300+350 К поведения диффузного рассеяния под действием электрического поля.

Объекты исследования. Основными объектами исследования в настоящей работе являлись сегнетоэлектрические и

сегнетоэластические кристаллы  $KD_2PO_4$  (DKDP),  $KD_3(SeO_3)_2$  (DKTS),  $LiKSO_4$  (LKS),  $Sr_{0,7}Ba_{0,3}Nb_2O_6$  (SBN). DKDP - классический модельный собственный сегнетоэлектрик-сегнетоэластик, домены в котором являются одновременно сегнетоэлектрическими и сегнетоэластическими и в котором исследовалась как геометрия так и трансформация доменной структуры под действием электрического поля. DKTS - классический собственный сегнетоэластик, доменная структура которого подобна доменной структуре DKDP. Кристалл LKS имеет уникальный набор различных по симметрии фаз, в том числе целый ряд сегнетоэластических, геометрия доменных структур которых, как и в выше названных объектах, исследовалась с помощью созданного для этих целей дифрактометра. SBN - один из интереснейших и перспективных для практики кислородно-октаэдрических кристаллов, одна из фаз которого, как выяснилось в последнее время, несоизмеримая. Несоизмеримая фаза и ее характеристики были основным направлением исследований этого сегнетоэлектрического кристалла.

Научная новизна проведенных исследований заключается в следующем: развита методика исследования кристаллов с несоизмеримой структурой и геометрии доменной структуры кристаллов сегнетоэлектриков-сегнетоэластиков на нейтронном дифрактометре по времени пролета с позиционно-чувствительным детектором<sup>1,2</sup>;

впервые с помощью нейтронной дифракции исследована перестройка доменной структуры кристалла DKDP под действием электрического поля, установлены закономерности перестройки и связь динамики доменной структуры кристалла с его реальной структурой<sup>2+3</sup>;

исследована геометрия доменной структуры сегнетоэластического кристалла DKTS в интервале температур 80+293 К<sup>4</sup>;

впервые проведено нейтронографическое исследование кристалла LKS в интервале температур 15+960 К, проведен симметричный анализ фазового перехода при 189 К и получена на его основе конфигурация возможного расщепления узлов обратной решетки кристалла в сегнетофазе, которая подтверждена экспериментально<sup>7-9</sup>;

впервые проведено нейтронографическое исследование модулированной несоизмеримой структуры в кристалле SBN в интервале температур 293+773 К, получены данные о направлении и величине вектора модуляции, исследовано поведение диффузного рассеяния в области существования размытого фазового перехода (Т 300+350 К), которое под действием электрического поля почти полностью исчезает<sup>10</sup>.

**Практическое значение** Созданный дифрактометр с позиционно-чувствительной детекторной системой и разработанная методика наблюдения на нем больших областей обратного пространства, широкий диапазон длин волн, доступный в методе времени пролета позволяют эффективно решать с помощью этого прибора ряд задач физики структурных фазовых переходов, имеющих важное значение для физики твердого тела. Результаты диссертации могут быть использованы в дальнейших исследованиях структурных фазовых переходов, доменных комплексов в кристаллах и несоизмеримых структур.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на I, II, III и IV Всесоюзных семинарах по физике сегнетоэластиков (Бологое, 1978; Воронеж, 1982; Калинин, 1985 и Днепропетровск, 1988); на IX Всесоюзном совещании по сегнетоэлектричеству (Ростов-на-Дону, 1979); на IV и VI Европейских конференциях по сегнетоэлектричеству (Порторож, Югославия, 1979 и Познань, Польша, 1987).

**Публикации.** По результатам диссертации опубликовано 10 работ.

**Содержание работы**

**Во введении** кратко обсуждается актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, дано обоснование использования метода времени пролета для достижения указанной цели, перечислены основные положения, выносимые на защиту, приведено краткое изложение содержания работы по главам.

**В первой главе** описывается созданный на импульсном реакторе ИБР-30 ЛНФ ОИЯИ нейтронный дифрактометр по времени пролета. Основным отличием от прототипа (рис. 1, а) является использование в созданном дифрактометре (рис. 1, б) позиционно-чувствительной детекторной системы, что позволило существенно сократить время эксперимента и улучшить его качество за счет одновременности наблюдения различных точек обратного кристалла без каких-либо изменений в геометрии эксперимента.

Включенные в диссертацию эксперименты по способу их проведения можно разбить на три основные группы

1. Разработка методики наблюдения доменной структуры сегнетоэлектриков-сегнетоэластиков и исследования доменной структуры "жесткого" и "мягкого" кристаллов DKDP проводились на дифрактометре с обычным ("точечным") детектором на реакторе ИБР-30 (рис. 1, а).

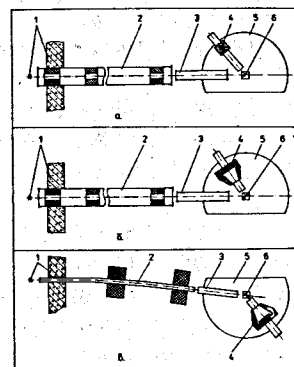


Рис. 1. Схема дифрактометра. 1 - активная зона реактора и биологическая защита (а, б - реактор ИБР-30; в - реактор ИБР-2), 2 - нейтронотвод (а, б - вакуумный; в - изогнутый, зеркальный, заполненный Ar), 3 - нейтронотвод с Ar, 4 - детектор в защите на поворотной платформе (а - "точечный" детектор, б, в - позиционно-чувствительный), 5 - основание дифрактометра, 6 - гониометр с образцом.

2. Эксперименты по изучению доменной структуры "промежуточного" кристалла DKDP были проведены после оснащения дифрактометра на реакторе ИБР-30 позиционно-чувствительным детектором (рис. 1, б).

3. Почти все остальные включенные в диссертацию эксперименты были проведены на том же дифрактометре с позиционно-чувствительным детектором на реакторе ИБР-2 (рис. 1, в). Разница между установками состоит в том, что на ИБР-2 для формирования нейтронного пучка используется зеркальный изогнутый заполненный Ar нейтронотвод вместо прямого вакуумного на ИБР-30. Кроме того, через некоторое время после начала эксплуатации дифрактометра на реакторе ИБР-2 позиционно-чувствительная детекторная система была заменена на аналогичную, разрешающая способность которой в два раза выше при той же светосиле.

Помимо этого, некоторые эксперименты с кристаллом LKS были проведены на дифрактометре на стационарном реакторе ИЯИ АН ЧССР и с кристаллом SBN - на трехосевом спектрометре TKS-400 на стационарном реакторе ЦИЯИ АН ГДР.

Дифрактометр состоит из основания с расположенным на нем трехосным гониометром GKS-100 и поворотной платформой с коллиматором и детектором. Вращение платформы позволяет устанавливать угол рассеяния от  $5^\circ$  до  $160^\circ$  с точностью  $2^\circ$ . Гониометр GKS-100 позволяет осуществлять вращение образца в пределах  $0^\circ + 360^\circ$  вокруг оси z и  $\pm 20^\circ$  вокруг осей x и y. Изогнутый зеркальный нейтронотвод дифрактометра на ИБР-2 предназначен,

во-первых, для транспортировки нейтронов на большое расстояние без существенных потерь в интенсивности, и во-вторых, для устранения облучения образца быстрыми нейтронами и  $\gamma$ -квантами.

Однокоординатный позиционно-чувствительный детектор выполнен на основе стандартного счетчика нейтронов СНМ-41 с заменой обычного анода на нихромовую нить Х20Н80  $\varnothing 20$ мкм. Цилиндрический корпус счетчика имеет диаметр 3см и длину 20см, длина позиционно-чувствительной части 15см, полное сопротивление анодной нити 700 Ом. Наполнение счетчика: 7 атм.  $^3\text{He}$ , 3 атм. Ar и 0,5 атм.  $\text{CO}_2$ . Сигналы с обоих концов детектора после усиления проходят обработку в ряде электронных блоков, где производится дискриминация сигналов от шума и кодирование времени и места регистрации нейтрона. На выходе формируется 15-ти разрядное слово, являющееся адресом ячейки запоминающего устройства. После окончания измерительного цикла информация через СМ-4 передается в PDP-11/70 для обработки и долговременного хранения. Характеристика детектора при разбиении на 64 группы отклоняется от линейной только в крайних пяти группах. Разрешение самого детектора составляло около 1 см., в новом варианте 0,5 см. Отклонение эффективности от константы не превышает 5% для центральной части (10 см.) детектора.

Во второй главе в первом разделе изложена методика исследования на дифрактометре по времени пролета геометрии доменной структуры, возникающей в кристалле при структурном фазовом переходе, и продемонстрировано применение этой методики на примере модельного сегнетоэлектрика-сегнетоэластика DKDP. Приведены основные соотношения, необходимые для описания и анализа формы дифракционных пиков, возникающих при трансформационном двойниковании кристаллов.

Получены формулы, связывающие экспериментальные координаты с координатами обратного пространства кристалла для случая наблюдения сечения  $(x^*, y^*)$  обратного пространства. На основе формулы, описывающей двумерное распределение интенсивности  $I(t, 2\theta)$  ( $t$  - время пролета,  $2\theta$  - угол рассеяния) в окрестности узла обратной решетки кристалла, получены соотношения, связывающие геометрические характеристики расщепления узла обратной решетки с наблюдаемым распределением интенсивности. Эти результаты используются при интерпретации экспериментов по изучению доменной структуры кристалла DKDP, двумерные дифракционные спектры от которого были получены в координатах  $(t, 2\theta)$  с помощью сканирования детектором.

При охлаждении кристалла

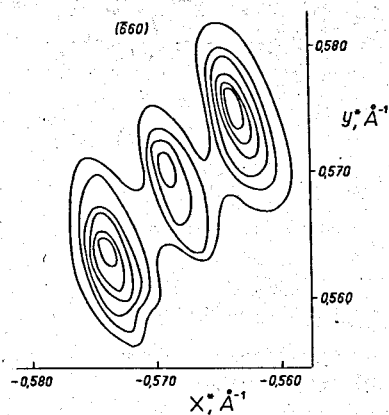


Рис. 2. Сечение узла  $(\bar{6}60)$  кристалла DKDP при  $T < T_c$  в координатах обратной решетки  $(x^*, y^*)$ .

сечение узла  $(\bar{6}60)$ , преобразованное в координаты обратной решетки  $(x^*, y^*)$ . Отчетливо видно расщепление узла на 3 компоненты, что подтверждает вариант упаковки доменов в DKDP, отвечающий простым сдвигам в доменах разного знака по направлениям  $[110]$  и  $[\bar{1}\bar{1}0]$  (в общей системе координат, отвечающей тетрагональной фазе) с сохранением сплошности кристалла (рис. 3, а). Определение параметров расщепления пиков при  $T=80$  К позволило вычислить угол спонтанного сдвига  $\alpha_{xy} = (31, 3 \pm 0, 6)$  и изменение (скачок) параметров элементарной ячейки при фазовом переходе  $|\Delta a| = |\Delta b| = 0,052$  Å. Полученные результаты хорошо согласуются с данными работ Зейна\* и Накано\*\*.

Во втором разделе рассмотрены результаты изучения перестройки доменной структуры кристалла DKDP при поляризации и переполаризации в электрическом поле.

\*/ Nakano J., Shiozaki Y., Nakamura E. X-ray structural study of  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  // *Ferroelectrics*. - 1974. - V.8, N2. - P.483-484.

\*\*/ Zeyen C.M.E., Meister H. Order parameter of the KDP ferroelectric phase transition measured by neutron diffraction // *Ferroelectrics*. - 1976. - V.14, N1/2. - P.731-734.

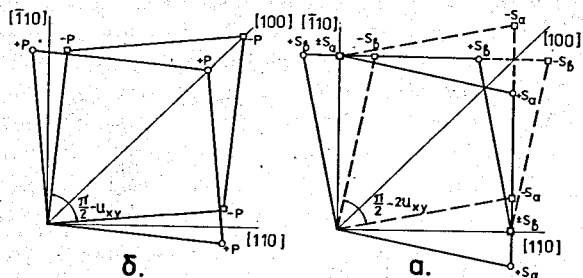


Рис. 3. Схемы расщепления узлов обратной решетки DKDP при двойниковании в результате: а - простых сдвигов по  $[110]$  и  $[\bar{1}10]$  направлениям исходной тетрагональной парафазы, б - чистых сдвигов по  $[100]$  и  $[010]$  направлениям.

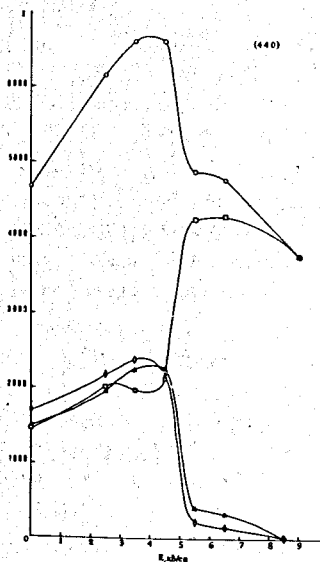


Рис. 4. Зависимость интенсивностей  $\Delta$  - левой,  $\square$  - центральной,  $\diamond$  - правой и  $\circ$  - суммы компонент дифракционного пика (440) "жесткого" кристалла DKDP в сегнетоэлектрической фазе при  $T = 210$  K от величины приложенного электрического поля.

Эксперименты с "жестким" кристаллом (коэффициентное поле  $E_{zc} > 4,5$  кВ/см) проводились на дифрактометре с "точечным" детектором (рис. 1, а) без углового сканирования. Левая и правая компоненты расщепленного дифракционного пика типа  $(hh0)$  соответствуют отражениям от  $\pm S_a$  доменов, в центральной компоненте совмещены отражения от  $\pm S_b$  доменов. При приложении электрического поля вплоть до величины  $E = 4,5$  кВ/см доменная структура не претерпевает существенных изменений. Это связано, по-видимому, с большим количеством дефектов в кристалле, которые затрудняют перемещения когерентных границ между + и - доменами внутри каждой доменной конфигурации.

В интервале  $4,5 < E_z < 5,5$  кВ/см  $\pm$  домены  $S_a$  конфигурации одновременно и почти полностью исчезают, и увеличивается объем, занимаемый  $\pm$  доменами  $S_b$  конфигурации. Такое изменение можно объяснить скачкообразным поворотом доменов  $S_a$  конфигурации к доменам  $S_b$  конфигурации. Причины, по которым уцелела именно  $S_b$  конфигурация, носят, скорее всего, случайный характер. Результаты эксперимента показаны на рис. 4. Увеличение интенсивностей всех компонент при возрастании напряженности поля до 4,5 кВ/см и уменьшение сначала суммарной интенсивности, а затем и интенсивности центральной компоненты связаны с изменениями вторичной и первичной экстинкций.

Эксперименты с "мягкими" кристаллами DKDP ( $E_{zc} < 1$  кВ/см) дают существенно отличную картину перестройки доменной структуры под действием электрического поля. При увеличении напряженности поля (со знаком +) от 0 до  $E_z \approx E_{zc} = 0,8$  кВ/см одновременно смещаются когерентные границы между + и - доменами обеих  $S_a$  и  $S_b$  конфигураций в сторону увеличения объемов  $+S_a$  и  $+S_b$  доменов. Одновременно со смещением когерентных границ происходят изменения положений узлов обратной решетки, которые объясняются тем, что в одних участках кристалла ориентации  $+S_a$  и  $+S_b$  доменов остаются неизменными, в то время как в других (с монодоменным состоянием  $+S_a$  или  $+S_b$ ) имеет место постепенный разворот  $S_a$  и  $S_b$  комплексов навстречу друг другу до совпадения их ориентаций. В результате кристалл переходит под действием поля в +P состояние (рис. 3, б).

Изучение процесса переполаризации кристалла проводилось на основании анализа одномерных спектров. Выключение электрического поля не разрушает достигнутого в процессе поляризации монодоменного состояния, которое сохраняется, по крайней мере, несколько часов. При наложении на кристалл поля обратного знака наблюдаются постепенное разрушение исходного монодоменного состояния и переход через полидоменное в новое монодоменное состояние. Постепенное выделение дискретных компонент может происходить, например, за счет появления в кристалле доменов с непрерывно распределенными около исходного направления ориентациями. В идеальном незакрепленном кристалле переключение знака поляризации доменов должно происходить одновременно с поворотом  $S$  и  $S$  конфигураций навстречу друг другу и именно такое поведение наблюдалось в "мягком" кристалле.

Кристалл DKDP с  $E_{zc} = 2$  кВ/см занимает промежуточное положение между "жестким" и "мягким" кристаллами по характеру перестройки

доменной структуры при поляризации во внешнем поле. В "промежуточном" кристалле не наблюдается одновременного поворота  $S_a$  и  $S_b$  доменов с переходом в P конфигурацию. Конечным результатом процесса монодоменизации в наших экспериментах является  $+S_a$  ориентация доменов, но в то же время переход происходит постепенно и характеризуется образованием единого широкого максимума из  $+S_a$  и  $+S_b$  пиков. Образование подобного максимума можно объяснить только появлением в кристалле доменов с ориентациями, непрерывно распределенными в интервале между ориентациями  $+S_a$  и  $+S_b$  доменов. Ориентация  $-S_a$  и  $-S_b$  доменов при поляризации не изменяется, а интенсивность уменьшается. Таким образом, в начальной стадии происходит переключение знака доменов за счет движения когерентных границ между + и - доменами обеих конфигураций, и после достижения в некоторой области кристалла состояния с определенным знаком поляризации становится возможным поворот к домену альтернативной конфигурации.

Можно сделать следующий общий вывод. Степень взаимности происходящих поворотов доменов зависит от реальной структуры кристаллов: в "мягких" образцах поворот доменов взаимен и постепенен, в "жестких" он происходит скачкообразно, в "промежуточном" случае поворот постепенен, но поворачивается только менее устойчивая конфигурация доменов.

В третьем разделе II-ой главы рассмотрены результаты изучения геометрических характеристик доменной структуры кристалла DKTS при температурах от 80 К до 293 К. Двумерные распределения интенсивностей полностью согласуются со схемой расщепления узлов обратной решетки кристалла DKTS, аналогичной схеме расщепления узлов для кристалла DKDP. Из анализа расщепления узла (002) была получена зависимость угла спонтанного сдвига  $u_{yz}$  от температуры

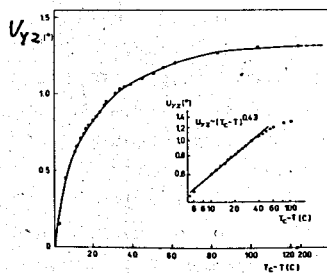


Рис. 5. Температурная зависимость угла спонтанного сдвига кристалла DKTS, найденная из анализа расщепления узла (002) при охлаждении образца (обычный и двойной логарифмический масштаб).

(рис. 5), которая подтверждает ранее сделанный вывод о том, что фазовый переход в DKTS - II рода, а угол спонтанного сдвига может быть принят за параметр порядка; сам же фазовый переход является собственным или, по крайней мере, квазисобственным сегнетоэластическим переходом.

В третьей главе рассмотрены результаты симметричного анализа фазового перехода при 189 К и экспериментального исследования этого и некоторых других фазовых переходов в кристалле LKS.

Различные фазы LKS составляют следующую последовательность:

I - 290 К II - 200 К III - 240 К IV - 189 К V - 170 К VI.

На основе представлений о составной обратной решетке и о принципе сохранения симметрии парафазы при переходе в сегнетофазу в работе получены соотношения для расщепления узлов обратной решетки в сегнетоэластической фазе V. Рассмотрены три конкретные гипотезы относительно изменения точечной симметрии при переходе из фазы IV в фазу V:  $6mm \rightarrow mm2$ ,  $6mm \rightarrow 2$  и  $6mm \rightarrow 1$ . Триклинную симметрию оказалось возможным отвергнуть на основании анализа дифракционной картины от базисной плоскости (001). Выбор между группами  $mm2$  и  $2$  произведен на основании сравнения результатов экспериментов с рассчитанными расщеплениями узлов обратной решетки кристалла LKS.

Характерной особенностью расщепления узлов при переходе  $6mm \rightarrow mm2$  является образование шести компонент, четыре из которых лежат на одной прямой (рис. 6). Сравнение рис. 6 и рис. 7, б показывает, что при переходе из фазы IV в сегнетоэластическую фазу V в координатах  $(\lambda, 2\theta)$  A + F - положения максимумов компонент.

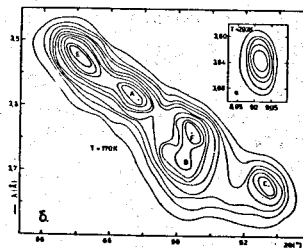
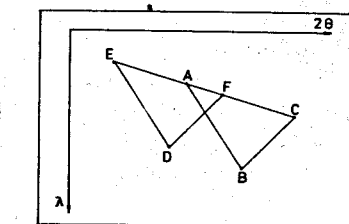


Рис. 7. Сечение узла  $(1\bar{2}0)$  кристалла LKS в координатах  $(\lambda, 2\theta)$ : а) в фазе IV при  $T=293$  К, б) в сегнетоэластической фазе V при  $T=170$  К

геометрическое подобие положений максимумов на этих рисунках. Отсутствие четко выраженного пика, отвечающего точке D на рис. 6 можно объяснить малым числом доменов соответствующего типа. Из экспериментальных данных по расщеплению дифракционных максимумов были определены изменения параметров элементарной ячейки при переходе в сегнетоэластическую фазу V:  $\Delta a/a = -\Delta b/b = 0,018$  и поворот ячейки как целого вокруг оси  $\hat{c}$  на угол  $\pm 15^\circ$ .

Экспериментальное исследование перехода в фазу VI показало, что узлы обратной решетки в фазе VI расщеплены и конфигурация расщепления имеет другой вид, чем в фазе V, т.е. произошла перестройка доменной структуры кристалла. Исследование цепочки фазовых переходов I - II - III позволяет сделать заключение о возникновении в фазе II сегнетоэластических доменов и подтвердить сделанный в работе Краевского\* вывод о гексагональной симметрии фазы I.

В четвертой главе рассмотрены результаты экспериментального исследования размытого фазового перехода и несоизмеримой модулированной структуры в кристалле SBN.

Сателлитные рефлексы  $\hat{\tau}^\delta$  обнаружены в точках обратного пространства:  $\hat{\tau}_{hklm}^\delta = \hat{\tau}_{hkl}^\delta + m\hat{q}_\delta$ , где  $h, k, l, m$  - целые числа,  $\hat{\tau}_{hkl}^\delta$  - вектор обратной решетки,  $\hat{q}_\delta$  - вектор модуляции (рис. 8). Параметр модуляции  $\delta = 0,22 \pm 0,01$  был определен по позициям сателлитов 1-го ранга ( $m=1$ ) в дифракционных спектрах, снятых на трехосном спектрометре (рис. 9). В этих же спектрах идентифицированы пики, соответствующие сателлитам высших рангов: 2-го и 4-го (векторы модуляции  $2\hat{q}_\delta$  и  $4\hat{q}_\delta$ ), появляющиеся в сечениях (hkl)-типа и 3-го (вектор модуляции  $3\hat{q}_\delta$ ), появляющийся в сечениях (h k l+1/2)-типа.

При нагревании образцов до температуры 773 К положения сателлитов не изменяются; электрическое поле величиной до 3 кВ/см также не влияет на период несоизмеримой структуры; полосы диффузного рассеяния в области размытого фазового перехода 300 К  $T < 350$  К вытянуты перпендикулярно оси  $\hat{c}^*$  и не связаны с направлением несоизмеримой модуляции - все это свидетельствует об отсутствии связи между несоизмеримой модуляцией и сегнетоэлектрическими свойствами. В то же время интенсивность

\*/ Krajewski T., Breczewski T., Mroz B., Piskunovicz P. High temperature ferroelastic phase in LiKSO<sub>4</sub> crystals // Ferroelectrics Lett. - 1985. - V.4, N 3. - P.95-99.

сателлитных рефлексов с ростом температуры уменьшается, что вместе с расщеплением рефлексов (001) вплоть до температуры 773 К позволяет предполагать наличие еще одного фазового перехода при  $T > 773$  К.

В интервале температур  $T_1 < T < T_c$  ( $T_c$  - начало образования полярной фазы,  $T_1$  - возникновение стабильных полярных свойств) увеличение объема областей полярной фазы с появлением дальнего порядка может быть индуцировано внешним электрическим полем. Сильное упругое диффузное рассеяние при  $T < T_c$  связано с наличием областей измененной структуры, вытянутых вдоль  $\hat{c}$  оси кристалла. Под воздействием электрического поля происходит структурная перестройка, проявляющаяся в перекачке интенсивности из областей диффузного рассеяния в соседние брэгговские пики полярной фазы.

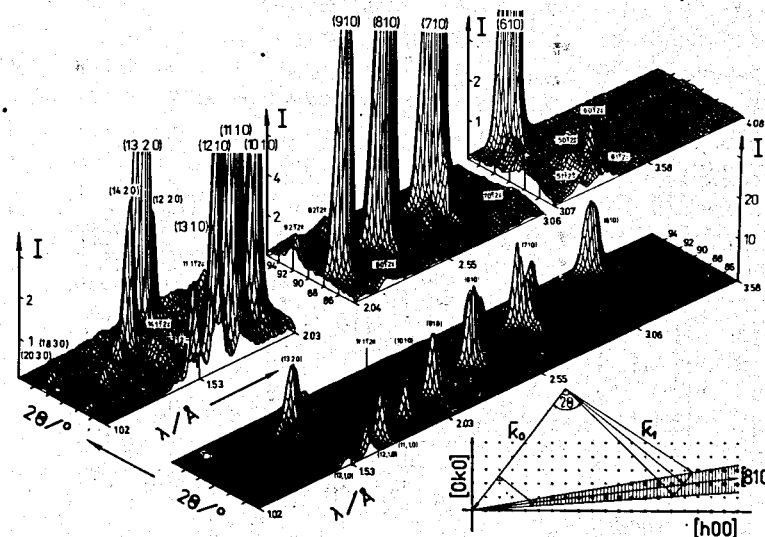


Рис. 8. Участок времяпролетного дифракционного спектра кристалла SBN-70 при комнатной температуре. На верхнем рисунке спектр представлен в большом масштабе. Диаграмма рассеяния (справа внизу) показывает ориентацию сектора (810), ограниченного пределами  $\Delta\theta = \pm 2,5^\circ$  по углу Брэгга и  $0,102 \text{ нм} \leq \lambda \leq 0,408 \text{ нм}$  по длине волны. Сателлиты 2-го ранга обозначены через  $hk12^\pm$ , брэгговские пики - через (hko).



Возрастание интенсивности дифракционных пиков с ростом напряженности электрического поля указывает на увеличение объема, занятого новой фазой. После снятия электрического поля происходит восстановление интенсивности диффузного рассеяния, что свидетельствует о нестабильности полярной фазы при этих температурах.

В заключении изложены основные результаты работы.

1. Создана установка - нейтронный дифрактометр по времени пролета с позиционно-чувствительным детектором для исследования монокристаллов.

2. Разработана методика наблюдения больших областей обратного пространства на дифрактометре по времени пролета для изучения доменной структуры кристаллов сегнетоэлектриков-сегнетоэластиков и чистых сегнетоэластиков, кристаллов с несоизмеримой структурой.

3. Изучены геометрические характеристики доменной структуры сегнетоэлектрика-сегнетоэластика дидейтерофосфата калия. Полученные сечения узлов обратной решетки подтверждают модель трансформационного двойникования кристалла при фазовом переходе.

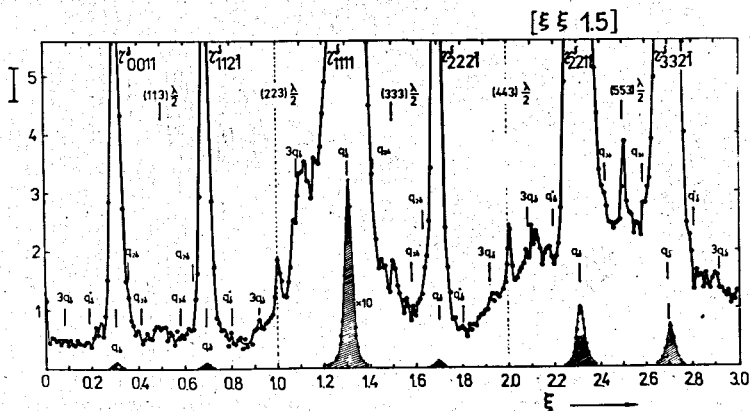


Рис. 9. Дифракционный спектр, измеренный на трехосном спектрометре при  $E_i = E_r = 13,8$  мэв при комнатной температуре вдоль направления  $Q = (2\pi/a)(\xi \xi (a/c)1)$  при  $0 \leq \xi \leq 3,0$  и  $l=1,5$ . Видны интенсивные сателлиты 1-го ранга  $q_5$  и сателлиты 3-го ранга  $3q_5$ .

Изучена перестройка доменной структуры при поляризации и переполаризации кристалла в электрическом поле, обнаружены закономерности перестройки и связь динамики доменной структуры с реальной структурой кристалла.

4. Исследована геометрия доменной структуры чистого сегнетоэластика  $KD_3(SeO_3)_2$  в интервале температур от 80 до 293 К. Показано, что в основном она аналогична доменной структуре в  $KD_2PO_4$ .

5. В интервале температур 15-960 К экспериментально исследованы структурные фазовые переходы в кристалле  $LiKSO_4$ , сделаны выводы о симметрии некоторых его фаз. Проведен симметричный анализ фазового перехода при 189 К и рассчитаны возможные конфигурации расщепления узлов обратной решетки кристалла в сегнетофазе. Сравнение результатов расчета с экспериментальными данными позволило сделать вывод, что симметрия низкотемпературной фазы -  $mm2$ .

6. Исследована несоизмеримая модулированная структура в кристалле  $Sr_{0,7}Ba_{0,3}Nb_2O_6$  в интервале от комнатной температуры до 773 К при приложении к кристаллу электрического поля и без него. Получены данные о направлении и величине вектора модуляции. В области размытого фазового перехода  $T$  (300+350 К) исследовано поведение диффузного рассеяния под действием электрического поля.

Основные положения диссертации изложены в следующих работах:

1. Balagurov A.M., Gordeliy V.I., Ishmukhametov M.Z., Novozhilov V.E., Savenko B.N., Shibaev V.D. A neutron time-of-flight diffractometer with a one-dimensional position sensitive counter // Nucl. Instr. Meth.- 1982.- V. 193, N 3.- P. 617-621.

2. Balagurov A.M., Dutt I.D., Gheorghiu Z., Savenko B.N., Shuvalov L.A. A method for observing the ferroelectric domain structure by using a time-of-flight neutron diffractometer // phys. stat. sol. (a).- 1979.- V. 51, N 1.- P. 367-374.

3. Балагуров А.М., Датт И.Д., Савенко Б.Н., Шувалов Л.А. Влияние электрического поля на доменную структуру  $KD_2PO_4$  (нейтронографические данные) // Изв. АН СССР, сер. физ. - 1979.- Т. 43, N 8.- с. 1740-1744.

4. Балагуров А.М., Датт И.Д., Савенко Б.Н., Шувалов Л.А. Нейтронографическое исследование доменной структуры кристаллов  $KD_2PO_4$  // ФТТ.- 1980.- Т. 22, N 9.- с. 2735-2742.

5. Balagurov A.M., Dutt I.D., Savenko B.N., Shuvalov L.A.

Study of domain structure rearrangement of  $KD_2PO_4$  in the electric field // *Ferroelectrics*. - 1983. - V. 48, N 1. - P. 163-167.

6. Балагуров А.М., Бескровный А.И., Датт И.Д., Савенко Б.Н., Шувалов Л.А. Геометрия доменной структуры и зависимость угла спонтанного сдвига от температуры в сегнетоэластике  $KD_2(SeO_3)_2$ . - Дубна, 1984, ОИЯИ Р14-84-69. - 6С.

7. Balagurov A.M., Savenko B.N., Dlouha M., Vratislav S., Jirak Z. A neutron diffraction study of crystal and domain structure in  $LiKSO_4$  // *phys. stat. sol.(a)*. - 1984. - V. 83, N 2. P. K117-K121.

8. Balagurov A.M., Popa N.C., Savenko B.N. Symmetry analysis of the low-temperature domain structure in ferroelastic  $LiKSO_4$  // *phys. stat. sol.(b)*. - 1986. - V. 134, N 2. - P. 457-464.

9. Balagurov A.M., Mroz B., Popa N.C., Savenko B.N. Investigation of the structural phase transitions in  $LiKSO_4$  in a wide temperature range // *phys. stat. sol.(a)*. - 1986. - V. 96, N 1 P. 25-31.

10. Balagurov A.M., Prokert F., Savenko B.N. Phase transition effects in the incommensurate modulated single crystal of  $Sr_{0.7}Ba_{0.3}Nb_2O_8$  // *phys. stat. sol.(a)*. - 1987. - V. 103. N 1. P. 131-144.

Рукопись поступила в издательский отдел  
14 сентября 1989 года.