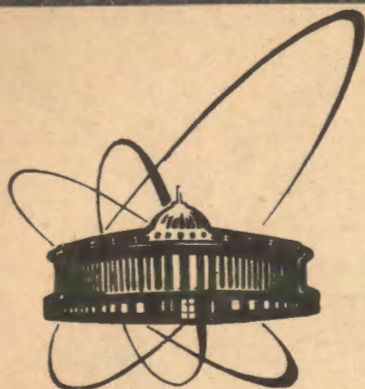


90-239



СООБЩЕНИЯ  
ОБЪЕДИНЕННОГО  
ИНСТИТУТА  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА

П 803

14-90-239

Ф.Прокерт\*, А.М.Балагуров, Б.Н.Савенко, Д.Сангаа

НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ  
НА КРИСТАЛЛЫ  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  ( $x=0,70; 0,75$ )

---

\* Центральный институт ядерных исследований АН ГДР,  
Россендорф

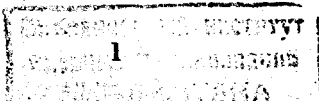
1990

## Введение

Кристаллы твердого раствора  $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$  (SBN-x) при высоком содержании Sr ( $x > 0,60$ ) являются сегнетоэлектриками с размытым (диффузным) фазовым переходом<sup>/1/</sup>. Особенности фазовых переходов в таких кристаллах в последнее время многократно исследовались самыми разнообразными методами. Из результатов макроскопических экспериментов: оптических (рассеяние света и двулучепреломление), диэлектрических (тепловая деполяризация), dilatометрических и электромеханических (измерение пьезоэлектрических и электрострикционных констант, распространение и затухание ультразвука) был сделан вывод, что фазовый переход в сегнетоэлектрическую фазу в кристалле происходит вначале только в малых объемах внутри исходной фазы, при этом образуется состояние, аналогичное фазе дипольного стекла<sup>/2/</sup> без дальнего порядка. Предполагается, что такие кластеры полярной фазы появляются уже при температуре  $T_c > T_m$  ( $T_m$  - температура, при которой диэлектрическая проницаемость достигает максимума), и предлагается рассматривать отношение объема полярных областей к объему, занимаемому исходной фазой, в качестве параметра порядка для таких размытых фазовых переходов<sup>/3/</sup>.

Дальний порядок в сегнетоэлектрической фазе может быть индуцирован приложением внешнего поляризующего электрического поля  $E$ , большего чем некоторое пороговое поле  $E_s$ , и при температурах, меньших, чем температура перехода  $T_c$ , он является стабильным<sup>/4,5/</sup>. Выше  $T_c$  это состояние нестабильно и степень дальнего порядка уменьшается со временем.

Данные, полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DTA) на кристаллах SBN-61<sup>/5/</sup> в области фазового перехода, свидетельствуют о том, что ниже  $T_c$  не полностью упорядоченная полярная фаза в небольшом количестве появляется и



без влияния электрического поля. Однако в сильно разупорядоченных кристаллах обнаружена значительная степень стабилизации параэлектрической фазы, такая, что даже в сильных электрических полях упорядочение отсутствует.

Исследования кривых диэлектрического и электрооптического гистерезиса при  $T < T_c$  показали, что при переключении поляризации кристалл проходит через неполярное состояние, которое проявляет некоторые признаки состояния, получающегося при тепловой деполяризации (СГД). Электрическое поле, вызывающее реверс поляризации,  $E_s$  зависит от температуры кристалла<sup>/3/</sup>.

В настоящей работе дифракция нейтронов использована для прямого изучения структурных перестроек, вызываемых влиянием электрического поля. Результаты, полученные этим микроскопическим методом, сравниваются с данными макроскопических экспериментов. Как показано ранее<sup>/6,7/</sup>; зависящее от переданного импульса квазиупругое диффузное рассеяние нейтронов изменяется с температурой, и отсюда можно получить информацию об изменении корреляционного радиуса небольших по размеру полярных областей в кристалле. Поэтому, кроме изучения дифракционных (брегговских) пиков, мы анализируем интенсивность квазиупругого рассеяния нейтронов.

## 2. Эксперимент

Эксперименты были проведены на нейтронном дифрактометре по времени пролета ДН-2 на импульсном реакторе ИБР-2 в ЛНФ ОИЯИ. Параметры установки и процедура измерения дифракционных спектров подробно описаны в<sup>/7/</sup>. Монокристаллы SBN с  $x = 0,75$  и  $0,70$  были выращены методом Чохральского. При исследовании влияния электрического поля на образец дифракционные спектры в основном измерялись вдоль высокосимметричных направлений обратного пространства:  $(001)$ ,  $(110)$  и  $(111)$  в плоскости  $[1\bar{1}0]$ . Электроды наносились на грани  $(001)$ . Температурные измерения проводились в вакуумной печи в диапазоне от комнатной температуры до 773 К. При температурах выше 600 К кристаллы темнели, из них выделялся кислород, и они превращались в полупроводники. Вследствие этого результаты с применением электрического поля получались стабильными только до 500 К. Нагревание на воздухе при 800 К в течение нескольких часов возвращало кристаллы в исходное состояние.

Несмотря на то, что объем кристаллов был сравнительно большим ( $0,7 - 1,0 \text{ см}^3$ ), измерение диффузного рассеяния занимало около

20 мин. Наиболее сильные дифракционные пики  $(002)$  и  $(001)$  при стандартных условиях эксперимента - угол рассеяния  $2\theta = 90^\circ$ , расстояние образец - детектор  $L = 78 \text{ см}$  - измерялись за время 5 мин. Этими величинами и определялись минимальные времена, по которым происходило усреднение возможных релаксационных процессов в образце.

## 3. Результаты

Эксперименты по влиянию внешнего электрического поля на кристаллы SBN позволили ответить на следующие вопросы:

- есть ли разница в дифракционных спектрах, измеренных при охлаждении кристалла под воздействием поля и без поля (SBN-75);
- как действует поляризующее поле на кристаллы, находящиеся в состоянии тепловой деполяризации, т.е. охлажденные без поля от 500К (SBN-70 и SBN-75);
- как действует переключающее поле при комнатной температуре (SBN-70 и SBN-75);
- каковы временные зависимости интенсивностей дифракционных пиков при воздействии переключающего поля и при снятии поля с кристалла (SBN-70).

Результаты, касающиеся охлаждения кристаллов при выключенном поле были уже частично опубликованы ранее<sup>/7/</sup>. Наблюдалось сильное увеличение интенсивности квазиупругого диффузного рассеяния нейтронов в окрестности узлов обратной решетки кристалла. На рис.1 показаны температурные зависимости интенсивности диффузного рассеяния, полученной суммированием по нескольким участкам

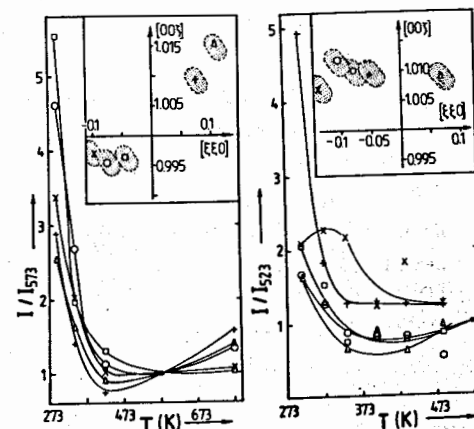


Рис.1. Температурная зависимость относительной интенсивности диффузного рассеяния в отмеченных областях обратного пространства кристалла. Слева - результаты для кристалла SBN-70, справа - SBN-75. Показана область вблизи пика  $(001)$ , плоскость рассеяния  $(1\bar{1}0)$ .

при различных значениях волнового вектора  $\vec{q} = \vec{Q} - 2\pi\vec{\tau}_{hkl}$ , где  $\vec{Q}$  - вектор рассеяния,  $\vec{\tau}$  - вектор обратной решетки. На рис. 2 показана температурная зависимость интенсивности дифракционного пика (002), проинтегрированной по большой площади; это увеличение хорошо видно в случае охлаждения кристалла без поля и, наоборот, отсутствует, если охлаждение ведется под полем.

Изменения пиковой интенсивности различных порядков отражения от плоскости (001) кристалла SBN-75 при охлаждении его без поля показаны на рис. 3. Только у рефлекса (005) пиковая интенсивность растет в области комнатной температуры. Следует отметить, что

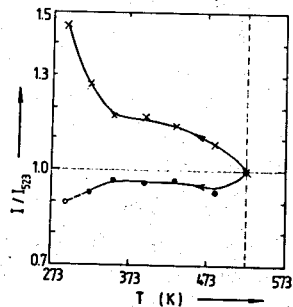


Рис. 2. Зависимость от температуры интегральной интенсивности дифракционного пика (002) от кристалла SBN-75, измеренной при охлаждении без поля (x), с полем 0,75 кВ/см (o) и с полем 1,0 кВ/см (●).

именно этот порядок отражения наиболее чувствителен к изменениям интенсивности, так как он существенно слабее, чем остальные

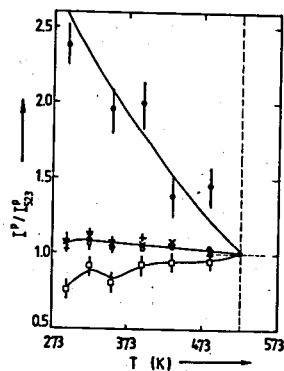


Рис. 3. Зависимость от температуры относительной пиковой интенсивности рефлексов типа (001) Кристалл SBN-75, охлаждение без поля, плоскость рассеяния  $-(1\bar{1}0)$ . Обозначения: (001)-(x), (002)-(o), (003)-□ (004)-(+), (005)-(●).

рефлексы. Похожее поведение пиковых интенсивностей зарегистрировано у кристалла SBN-70 (рис. 4): только у (005) интенсивность

растет при охлаждении.

Точное определение брэгговских интенсивностей было затруднено из-за наличия небольшого расщепления пиков. Недостаточное разрешение дифрактометра не позволяло провести надежное разделение компонент, и только в случае малых индексов Миллера его иногда удавалось выполнить. Расщепление пиков, впервые зарегистрированное на кристаллах SBN-70<sup>7/7</sup>, наблюдалось более или менее устойчиво не

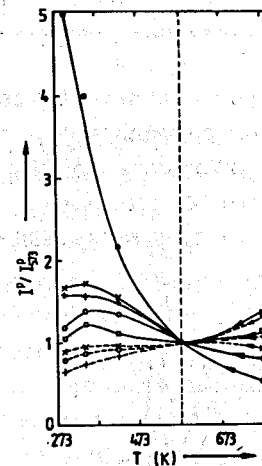


Рис. 4. Зависимость от температуры относительной пиковой интенсивности рефлексов типа (001). Кристалл SBN-70, охлаждение без поля, плоскость рассеяния  $-(1\bar{1}0)$ . Сплошные и пунктирные линии соответствуют двум компонентам расщепленного пика.

только для кристаллов с большим содержанием Sr, но и при  $x=0,61$ ; 0,50 и 0,46. Поскольку это расщепление существует при температурах намного больших, чем  $T_m$  в параэлектрической фазе, оно не может

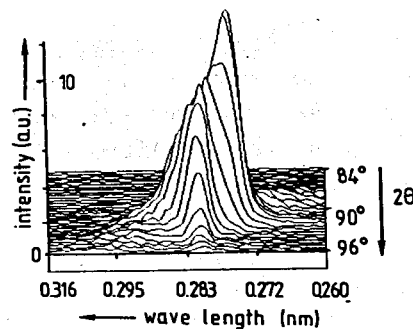


Рис. 5. Пик (002) от кристалла SBN-75 при  $T=523$  К.

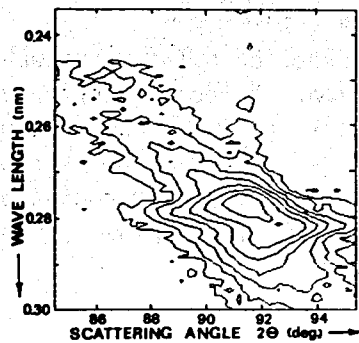


Рис. 6. Карта уровней для пика на рис. 5. Изолиниям соответствуют интенсивности: 800, 400, 200, 100, 50, 25 и 12.

быть связано с диффузным сегнетоэлектрическим фазовым переходом. Присутствие расщепления проиллюстрировано на рис. 5, где показан пик (002) от кристалла SBN-75, измеренный при 523 К. На рис. 6 показан этот же пик в виде карты уровней, а на рис. 7 и 8 изображен пик (002) от кристалла SBN-70, измеренный при 773 К.

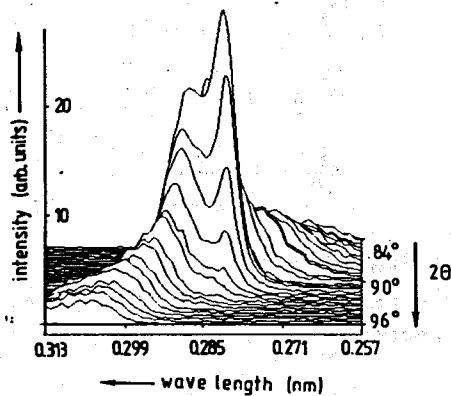


Рис. 7. Пик (002) от кристалла SBN-70 при  $T=773$  К.

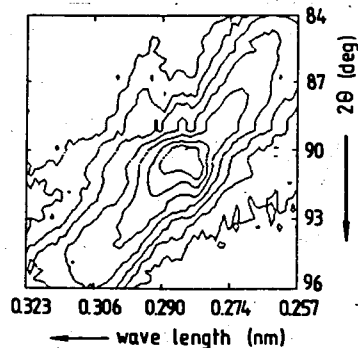


Рис. 8. Карта уровней для пика, показанного на рис. 7. Изолиниям соответствуют интенсивности: 2000, 1200, 600, 300, 150, 80 и 40.

Интенсивность рефлексов типа (00 $l$ ) от кристалла, прошедшего тепловую деполаризацию, сильно возрастает уже при воздействии небольших электрических полей.

Дальнейшее увеличение поля сопровождается меньшими изменениями интенсивности пиков. Это продемонстрировано на рис. 9 для пика (001) от кристалла SBN-70. При выключении поля интенсивности компонент пика изменяются противоположным образом. Это интересное явление наблюдалось также для других рефлексов как SBN-70, так и SBN-75.

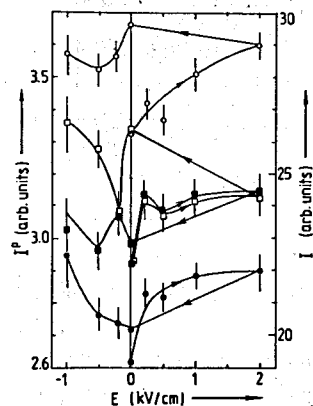


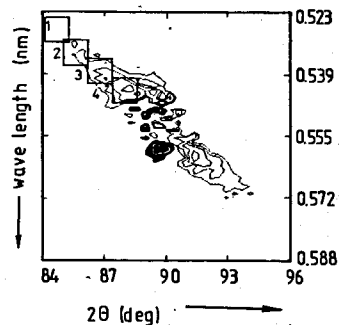
Рис. 9. Зависимость от величины приложенного поля пиковой (кружки) и интегральной (квадраты) интенсивностей двух компонент расщепленного рефлекса (001). Измерение выполнено при комнатной температуре на кристалле SBN-70, прошедшем тепловую деполаризацию. После достижения 2 кВ/см поле выключалось, и изменялась его полярность.

На рис. 10 показана область пика (001) в плоскости (110). Области, в которых под действием поля произошло увеличение интенсивности, закрашены. Изолинии проведены на уровнях: 140, 80, 50, 30, 15, -100 и -200. В отмеченных квадратах области интенсивности просуммированы и показаны на рис. 11.

Как и ожидалось, под воздействием поля при комнатной температуре происходит уменьшение интенсивности диффузного рассеяния, причем начальный высокий уровень интенсивности резко уменьшается уже при небольших полях, а затем идет слабое уменьшение с ростом электрического поля. При комнатной температуре этот низкий уровень диффузного рассеяния удерживается и при выключении поля. Это продемонстрировано на рис. 10, где показана карта уровней интенсивности, представляющей собой разность двух состояний SBN-70 при выключенном поле: кристалл не подвергавшийся воздействию поля, и кристалл после его воздействия. Расщепленные

компоненты дифракционного пика после воздействия поля ведут себя различным образом, что можно видеть по темным областям на рис.10, которые означают увеличение интенсивности. На рис.11 приведены зависимости от величины поля интенсивностей диффузного рассеяния,

Рис.10. Карта разностей интенсивностей, полученная вычитанием из спектра, измеренного от кристалла, находящегося в состоянии тепловой деполаризации, спектра, зарегистрированного после воздействия поля на кристалл.



просуммированных внутри областей при различных значениях волнового вектора  $\varphi$ . При наложении поля противоположного знака и его увеличении интенсивность диффузного рассеяния растет, но исходной (до включения поля) величины уже не достигает. Из кривых рис.11 видно, что значение поля  $E_c$  слегка увеличивается при уменьшении  $\varphi$ .

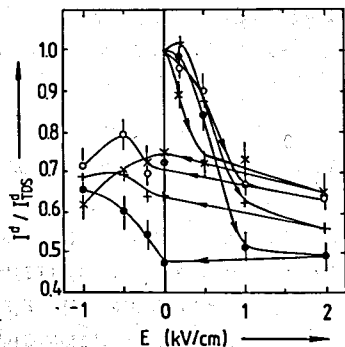


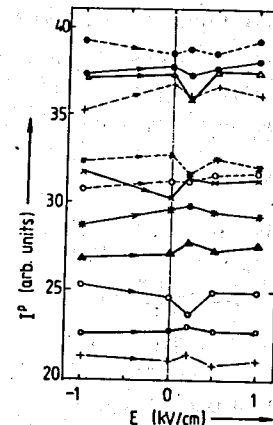
Рис.11. Относительные изменения интенсивности диффузного рассеяния в зависимости от величины поля. Условия такие же, как для рис.10. Интенсивности просуммированы внутри квадратов, отмеченных на рис.10: 1 - (x), 2 - (o), 3 - (+), 4 - (bullet).

Эта любопытная тенденция наблюдалась и для диффузного рассеяния

вокруг пиков (002) и (003).

Дополнительно влияние поля было изучено для других направлений в кристалле. Было найдено, что при температурах, много больших  $T_m$ , пики типа (hho) в плоскости рассеяния (110) также имеют

Рис.12. Зависимость пиковой интенсивности рефлексов типа (hho) от величины поля, приложенного вдоль оси с кристалла SBN-70. Измерения выполнены при комнатной температуре, в сечении (110), величина поля последовательно уменьшалась до 0, а затем возрастала с противоположным знаком. Сплошные и пунктирные линии соответствуют двум компонентам расщепленного пика: (220) - (o), (330) - (bullet), (440) - (x), (550) - (triangle), (660) - (+), (770) - (\*), (800) - (square), (900) - (triangle).



слабое расщепление. Заметное влияние поля на пики типа (hho) было обнаружено только при переключении поля и для "критической" величины поля  $E_c$ . Эти зависимости показаны на рис.12, из которого видно также, что расщепленные компоненты пиков изменяются противоположным образом.

#### 4. Обсуждение

В экспериментах по изучению влияния поля на кристаллы двух составов (SBN-70 и SBN-75) не было замечено какой-либо существенной разницы между ними. Однако диффузное рассеяние и структурные перестройки более выражены для кристалла SBN-70. Следует отметить, что именно для исследованного в настоящей работе кристалла SBN-70 в некоторых случаях после нагревания вблизи температуры  $T_m$  наблюдались различные невоспроизводимые дифракционные картины, что говорит о возникновении модулированных структур, сильно искажающих интенсивности основных рефлексов. Это

подтверждает структурную нестабильность кристаллов SBN, которая проявляется также в очень сильной зависимости параметров решетки кристалла от его предыстории. Но эти эффекты нуждаются в дальнейшем изучении и не обсуждаются.

Помимо влияния поля на дифракционную картину, нам хотелось бы обратить внимание на результаты, которые не согласуются с известной структурной моделью SBN<sup>9, 10/</sup>. Расщепление вдоль  $c^*$  и [110] далеко от области сегнетоэлектрического фазового перехода противоречит как тетрагональной, так и ромбической симметрии кристалла и может существовать только, если симметрия моноклинная и ниже. Измеренное расщепление соответствует тому, что в доменах различной ориентации угол между тетрагональной осью и направлением [110] не равен точно  $90^\circ$ . При фазовом переходе число различных состояний доменов возрастает в два раза. Существование в кристалле сегнетоэлектрической доменной структуры могло бы дать

новое объяснение необычным оптическим результатам, полученным на SBN-75 и SBN-60<sup>4, 11, 12/</sup>. Если поляризующее поле приложено при комнатной температуре к кристаллу, находящемуся в состоянии тепловой деполаризации, то наблюдается рост многочисленных небольших по размеру доменоподобных полос. Но даже при высоких значениях поля наблюдается полидоменная структура, не переходящая в монодоменную. Для истинно одноосных сегнетоэлектриков возникновение такой структуры при наложении поля было объяснено образованием границ между остатками парафазы и индуцированной полярной фазы<sup>11/</sup>.

Эта структура, состоящая из полос, оказалась чувствительной к давлению, и поэтому обсуждались сегнетоэластические свойства кристаллов в связи с орторомбической симметрией парафазы. Дополнительный анализ дилатометрических экспериментов позволил сделать вывод<sup>12/</sup> о том, что в ходе диффузного сегнетоэластического перехода при 750 К исходная тетрагональная фаза переходит в ромбическую.

Возможно, что противоположное изменение интенсивностей расщепленных компонент, наблюдаемое у определенных рефлексов при охлаждении, связано с образованием доменной структуры, которая уменьшает напряжения в кристалле.

Особенности сегнетоэлектрического фазового перехода в кристаллах SBN-70 и SBN-75 уже обсуждались ранее<sup>7/</sup>. Анализ диффузного рассеяния показал, что существование малых полярных

областей в матрице неполярной параэлектрической фазы и увеличение при охлаждении как их числа, так и объема отдельной области является наиболее важной характеристикой процесса охлаждения при выключенном поле. В присутствии поля охлаждение сопровождается увеличением интенсивностей дифракционных пиков и уменьшением в соответствующей пропорции диффузного рассеяния. Оба факта говорят о том, что в возникающей полярной фазе устанавливается дальний порядок. Причем это - не проявление экстинкционных эффектов, так как интенсивности компонент расщепленных пиков изменяются противоположным образом под воздействием поля.

Проведенные эксперименты показали дополнительно, что существование доминирующей соизмеримой сверхструктуры после индуцированного полем фазового перехода, как описано ранее<sup>8/</sup>, не является обязательным и не может служить характеристикой полярной фазы.

Из нейтронографических данных по изменению диффузного рассеяния следует, что при комнатной температуре рост доменов с обратной поляризацией начинается после достижения промежуточного состояния, характеризующегося уменьшением дальнего порядка в полярных областях при определенном "критическом" поле  $E_c$ , и это согласуется с феноменологическими результатами. Зависимость от волнового вектора указывает на то, что в областях с большей длиной корреляции это достигается при больших значениях  $E_c$ . Следует, однако, заметить, что эффекты, связанные с изменением поля шаг за шагом, могут перекрываться с релаксационными процессами. Как известно из различных феноменологических экспериментов<sup>13/</sup> и как удалось подтвердить нам, эффекты, связанные с влиянием поля зависят от времени и могут быть разделены на быстрые и медленные процессы. Т.к. время измерения спектров определяется скоростью набора статистики, то при исследовании диффузного рассеяния не удается наблюдать одновременно оба типа процессов. Для получения более подробной информации необходимо усовершенствование методики проведения экспериментов.

Авторы благодарны И. Бому и Р. Шальге за предоставление кристаллов SBN, Х. Арндту и Г. Шмидту за многочисленные обсуждения и полезные советы.

## Литература

1. Kersten O., Rost A., Schmidt G. -phys.stat.sol.(a), 1983, v.75, p.495.
2. Schmidt G. -Ferroelectrics, 1988, v.78, p.199.
3. Arndt H., Schmidt G. -Ferroelectrics, 1988, v.79, p.149.
4. Arndt H. -Thesis (B), Martin-Luther-Universitaet, Halle-Wittenberg, (1987)
5. Arndt H.; Sauerbier F., Schmidt G., Shebanov L.A. -Ferroelectrics, 1988, v.79, p.145.
6. Вахрушев С.В., Квятковский В.Е., Мальшева Р.С. Набережнов А.А. Окунева Н.М., Сырников П.П., Известия АН СССР, серия физ., 1987, т.51, с.2142.
7. Prokert F., Balagurov A.M., Beskrovny A.I., Sangaa D., Savenko B.N., KTB der MLU Halle-Wittenberg. Ferroelektrizitaet '89 1990/1 (0 10) p.100.
8. Balagurov A.M., Prokert F., Save'ntko B.N. -phys.stat.sol.(a), 1987, v.103, p.131.
9. Jamieson P.B., Abrahams S.C. and Bernstein J.L. -J.Chem.Phys. 1968, v.48, p.5048.
10. Bursill L.A., Peng Ju Lin. -Acta cryst. B43 1987, p.49; -Phil.Mag., B54, 1986, p.157.
11. Arndt H., Schalge R., Schmidt.-KTB der MLU Halle-Wittenberg. Ferroelektrizitaet '81/1 1981/49 (0 9), p.74.
12. Arndt H., Tran Van Dung. -KTB der MLU Halle-Wittenberg. Ferroelektrizitaet '84 1985/2 (0 16) p.41.
13. Roth P., Hegenbarth E. -KTB der MLU Halle-Wittenberg. Ferroelektrizitaet '88 1989/5 (0 26) p.146.

Рукопись поступила в издательский отдел  
13 апреля 1990 года.