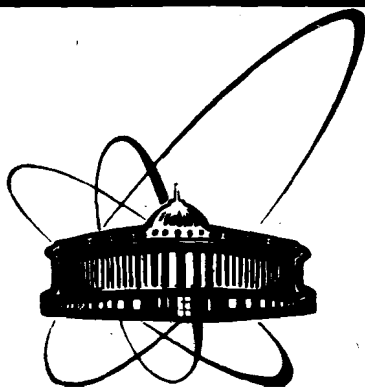


89-767



СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

П 803

P14-89-767

Ф.Прокерт*, Б.Н.Савенко, Д.Сангаа

НЕЙТРОННО-ДИФРАКЦИОННОЕ ИЗУЧЕНИЕ

$\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ МОНОКРИСТАЛЛОВ

*Центральный институт ядерных исследований
АН ГДР, Россендорф

1989

1. ВВЕДЕНИЕ

Смешанная кристаллическая система $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN-x, $0,25 \leq x \leq 0,75$) со структурой типа вольфрамовой бронзы имеет дополнительное композиционное разупорядочение, так как пять Sr/Ba атомов распределены по шести позициям в базисной тетрагональной ячейке^{1/}, и более того, кристаллы этой системы при данных x характеризуются несоизмеримой модулированной структурой^{2/}. Изучение различных свойств кристаллов при фазовых переходах и характеристик модулированной структуры в них^{3/} было начато при $x = 0,70$ и продолжено на кристаллах с $0,75 > x > 0,46$, включая слабо допированные образцы SBN-61 (0.2% Mn) и SBN-46 (1% Nd).

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Эксперименты проводились на времяпрелетном дифрактометре ДН-2 на импульсном реакторе ИБР-2 в Дубне. Использование позиционно-чувствительного детектора позволило наблюдать дифракционную картину в большой области обратного пространства кристалла.

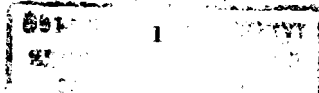
Образцы были вырезаны из монокристаллов, выращенных по методу Чохральского, объем их составлял от 0,2 до 1 см³, на плоскости (001) были нанесены электроды из Al.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Несоизмеримая модуляция структуры исследовалась с помощью спутниковых рефлексов первого и второго ранга, расположенных на дифракционной картине в точках

$\vec{r}_{hklm}^{\delta} = \vec{r}_{hkl} + m\vec{a}_5$ (h, k, l, m - целые числа; $m = 1, 2$)
с вектором модуляции

$$\vec{a}_5 = (1+\delta)\vec{a}^*/4 + (1+\delta)\vec{b}^*/4 + \vec{c}^*/2$$



($\vec{\tau}_{hkl}$ - вектор обратной решетки, δ - параметр несоизмеримой модуляции). Положения сильных спутных пиков первого ранга ($m=1$) при сканировании в различных направлениях и на разных образцах оставались неизменными, и по ним были определены характеристики модуляции. На рис.1 показано, что параметр несоизмеримой модуляции δ очень мало изменяется с увеличением содержания Sr.

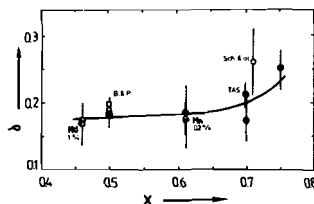


Рис.1. Зависимость параметра δ несоизмеримой модуляции от состава (●), (○) - допированные образцы, (□) - другие методы, (●) - трехосный спектрометр^{3/}.

Очевидно, что параметр модуляции δ нечувствителен к слабому допированию, которое, тем не менее, существенно изменяет диэлектрические и другие свойства кристалла при фазовом переходе^{4/}. Уменьшение интенсивности дифракционного пика с увеличением температуры показано на рис.2 для спутника второго ранга $\tau_{92\bar{1}2}^{\delta\pm}$. Изменений параметра δ , выходящих за пределы ошибок, не обнаружено.

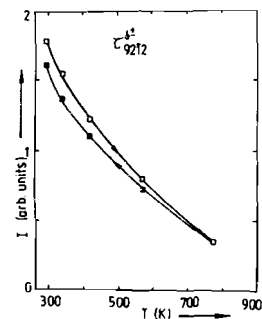


Рис.2. Температурная зависимость интенсивности спутника второго ранга $\tau_{92\bar{1}2}^{\delta\pm}$, полученная на образце SBN-70 в (001) плоскости (значения при нагревании (○) и охлаждении (■) отличаются из-за температурного гистерезиса).

В используемом методе очень трудно заметить малый скачок δ , который наблюдался с помощью электронной дифракции^{5/} на SBN-70 при 190 K. Тем не менее в исследованных образцах ($x=0,70; 0,61$ и $0,50$) этот низкотемпературный фазовый переход (при $T \approx 190$ K) выделяется аномалиями как в интенсивностях основных рефлексов, так

и в интенсивностях спутных пиков. Это показано на рис. 3 для направления [111] в образце SBN-70. Однако соизмеримая сверхструктура типа $\{n+1/2, 0\}$, о которой сообщалось в работе^{5/}, не была нами обнаружена при этом фазовом переходе.

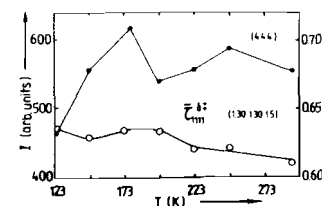


Рис.3. Температурная зависимость интенсивностей (444) рефлекса (●) спутника первого ранга $\tau_{111}^{\delta\pm}$ (○) растянутая шкала), измеренных при охлаждении на SBN-70.

Из анализа формы брэгговских рефлексов обнаружены два различных характерных явления на измеренных двумерных дифракционных спектрах: заметное диффузное рассеяние и расщепление пиков.

Диффузное рассеяние появляется вокруг (001) рефлексов перпендикулярно c^* оси. Это рассеяние очень сильное по интенсивности и широкое по сравнению с брэгговским пиком, особенно вокруг (002) рефлекса, и более ярко выражено в образцах с более высоким содержанием Sr ($x \geq 0.50$). Диффузное рассеяние I^d состоит из различных частей, и, как было обнаружено для образцов с $x > 0,60$, зависящая от температуры часть I^d связана с диффузным фазовым переходом в данном типе сегнетоэлектриков^{6/}. Характерные особенности этого типа фазовых переходов были определены измерением зависимости диффузного (квази-) упругого рассеяния I^d от температуры и волнового вектора $\vec{q} = \vec{Q} - 2\pi\vec{\tau}_{hkl}$ (\vec{Q} - вектор рассеяния).

Оценивая данные, приведенные на рис. 4, можно заключить, что при охлаждении фазовый переход начинается с появления малых кластеров новой фазы внутри исходной. Помимо увеличения количества, при дальнейшем охлаждении полярные кластеры вырастают в размерах только до нескольких сотен ангстрем.

Под действием электрического поля диффузное рассеяние вокруг изолированного брэгговского пика уменьшается, а интенсивность самого пика возрастает. Оба эти факта указывают на структурные изменения при переходе в сегнетоэлектрическое состояние с дальним порядком, которое наблюдалось ранее многими макроскопическими методами^{7/}. Однако этот переход не связан, как правило, с

появлением $(h+1/2 \quad k+1/2 \quad l+1/2)$ сверхструктуры, как это предполагается в работе ^{3/}.

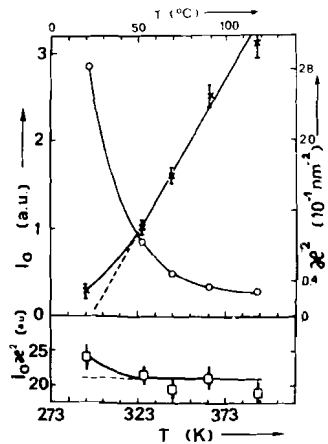


Рис. 4. Оценка данных критического рассеяния на SBN-70 с помощью соотношения Орнштейна-Церника $I^d \approx A / (q^2 + \kappa^2)$. ($1/\kappa$ - корреляционная длина; $I_0(T) = I^d(T)$ при $q=0$; $\kappa^2(T)$ - справа; $A = I_0 \kappa^2$ - внизу).

При изучении формы брэгговских пиков небольшое расщепление было замечено почти во всех образцах. По-видимому, величина расщепления определяется не только составом образца, но и его историей. Расщепление показано на рис. 5, где собраны двумерные сечения (карты изолиний - линии равной интенсивности) нескольких рефлексов.

При понижении симметрии от тетрагональной до ромбической расщепление рефлексов должно наблюдаться только в $[100]-[010]$ плоскости. Но в действительности существует также расщепление в $[110]-[001]$ плоскости, что указывает на дальнейшее понижение симметрии, по крайней мере, до моноклинной. Этот тип расщепления, который отражает существование немного отличающихся ориентацией сегнетоэластических доменов, можно наблюдать до самых высоких температур. При охлаждении от высоких температур и после воздействия электрического поля наблюдалось перераспределение брэгговской интенсивности между компонентами расщепленного рефлекса, причиной которого является изменение сегнетоэластической доменной структуры.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из измерений на SBN-75 и SBN-61 было сделано предположение о существовании параэлектрической сегнетоэластической фазы

ниже сегнетоэластического диффузного фазового перехода при $T \approx 500^{\circ}K$. Наши результаты подтверждают это предположение. Из-за диффузного характера фазового перехода как расщепление, так и остаточную интенсивность пиков несоизмеримой структуры можно наблюдать и при более высоких температурах.

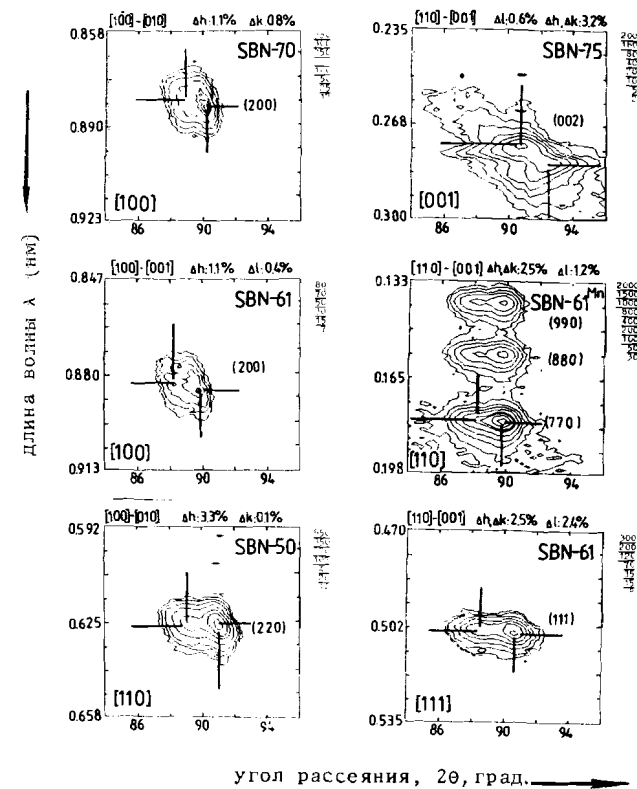


Рис. 5. Карты линий равных интенсивностей, измеренных на расщепленных рефлексах при комнатной температуре на образцах разного состава для главных направлений в указанных плоскостях. Приведенные относительные значения расщепления Δh , Δk и Δl относятся к первому порядку и были рассчитаны исходя из отмеченных положений на непосредственно полученных $(\lambda, 2\theta)$ графиках.

Туннельная электронная микроскопия высокого разрешения и электронная дифракция на **SBN-50** при комнатной температуре позволили прямо наблюдать помимо сегнетоэлектрических доменных стенок и сегнетоэластические доменные стенки^{5/}. Однако при исследованиях с помощью электронной дифракции расщепления рефлексов не обнаружено. В данном случае нейтронная дифракция является более подходящим методом, так как позволяет почувствовать малые отличия в положениях кислорода.

По-видимому, наблюдаемое расщепление более соответствует модели сверхструктуры для **SBN**, предложенной в работе^{5/}. Эта модель, которая описывает свойства несоизмеримой модуляции, очень подобна фундаментальной модели хорошо известного кристалла барий-натрий ниобата^{9/} со структурой типа вольфрамовой бронзы. Она также базируется (см. Fujiwara^{10/}) на периодическом смешивании двух ромбических сверхрешеток, которые отличаются только периодичностью антифазных границ. В рамках этой модели может быть объяснена наблюдаемая корреляция между расщеплением рефлексов и появлением несоизмеримой модуляции.

Авторы выражают благодарность А. М. Балагурову, Х. Арндту и Г. Шмидту (МПУ, Галле) и И. Бому (ЦОС, Берлин), Т. Р. Волк (ИЖ АН СССР, Москва), Я. Сеглишу (Латв ГУ, Рига) за полезные обсуждения и предоставленные образцы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jamieson P.B., Abrahams S.C., Bernstein J.L. J. Chem. Phys., 1968, v.48, p. 5048.
2. Schneck J., Denoyer F. Phys. Rev., 1981, v.B23, p.383.
3. Balagurov A.M., Savenko B.N., Prokert F. phys. stat. sol.(a), 1987, v.103, p.131; Ferroelectrics, 1988, v.79, p.153 and p.307.
4. Liu S.T., and Maciolek R.B. J. Electronic Mat., 1975. v.4, p.91
5. Bursill L.A. and Peng Ju Lin. Phil.Mag., 1980, v.B54, p.157; Acta Cryst., 1987, v.B43, p. 49.
6. Prokert F. Kongress und Tagungsberichte, MLU Halle-Wittenberg, 1988, 1(019), p.22.

7. Schmidt G. Ferroelectrics, 1988, v.78, p.199.
8. Arndt H. and Tran Van Dung. Kongress und Tagungsberichte, MLU Halle-Wittenberg, 1985, 2(016), p.41.
9. Van Tendelo G. et al. phys. stat. sol.(a), 1985, v.91, p.483.; Manolikas C. et al. Phys. Rev., 1987, v.B35, p.8884; Barre S. et al. Phys. Rev., 1988, v.B38, p.9113.
10. Fujiwara K. J. Phys. Soc. Japan, 1957, v.12, p.7.

Рукопись поступила в издательский отдел
15 ноября 1989 года.