

DOI: 10.5862/JPM.225.3

УДК: 538.9

А.А. Босак <sup>1</sup>, С.Б. Вахрушев <sup>2,3</sup>, А.А. Набережнов <sup>2,3</sup>, П.Ю. Ванина <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Европейский центр синхротронного излучения, Франция

<sup>2</sup> Физико-технический институт

им. А.Ф. Иоффе РАН, Российская Федерация

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Российская Федерация

## ОСОБЕННОСТИ ДИФFUЗНОГО РАССЕЯНИЯ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА МОНОКРИСТАЛЛЕ SBN-60 ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Проведено исследование диффузного рассеяния синхротронного излучения на монокристалле  $\text{Sr}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN-60) при комнатной температуре в нулевом приложенном электрическом поле и выявлено сосуществование двух различных типов рассеяния, описываемых разными корреляционными функциями. Определены соответствующие корреляционные длины, которые для первой компоненты равны примерно 10 и 15 нм, а для второй – 3 и 25 нм.

РЕЛАКСОР, КОРРЕЛЯЦИОННАЯ ДЛИНА, ДИФРАКЦИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ, ДИФFUЗНОЕ РАССЕЯНИЕ.

### Введение

Сегнетоэлектрики-релаксоры [1, 2], среди которых важное место занимают твердые оксидные растворы со структурой перовскита или вольфрамовой бронзы, являются неоднородными системами с упорядоченной структурой. В связи с этим их физические свойства обладают целым рядом уникальных особенностей. Например, в отличие от обычных сегнетоэлектриков, фазовый переход (ФП) релаксоров существенно размыт в широком диапазоне температур (область Кюри), а значения диэлектрических, пьезо- и пирозлектрических, электро- и нелинейно-оптических характеристик чрезвычайно высоки и слабо зависят от температуры [3, 4]. При этом высокие значения диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  (от  $10^3$  до  $10^5$ , в зависимости от состава) имеют на частотной зависимости пологий максимум и заметную низкочастотную дисперсию в диапазоне температур 300 – 400 К.

Кристаллы твердых растворов ниобата бария-стронция  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN- $x$ ) при концентрациях  $x = 0,60 - 0,75$  [5] принад-

лежат к классу релаксоров, и их параметры перехода в релаксорное состояние (его температура и степень размытия) можно регулировать составом, т. е. соотношением концентраций стронция и бария [5, 6].

Структура кристалла SBN-60 ( $x = 0,60$ , т. е. 60 %) была уточнена в работе [6]. В высокотемпературной фазе она является тетрагональной с пространственной группой  $4/mmm$ , а в низкотемпературной соответствует группе  $4mm$ ; параметры элементарной ячейки:  $a = 12,4566(9)$  Å,  $c = 7,8698(6)$  Å. Следует отметить, что структура SBN-60 характеризуется наличием векторов модуляции  $\mathbf{q}_1 = 0,3075(6) (\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*)$ ,  $\mathbf{q}_2 = 0,3075(6) (\mathbf{a}^* - \mathbf{b}^*)$ , где  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$  – векторы обратного пространства. Влияние модуляции нагляднее всего проявляется в смещениях позиций атомов кислорода (на 0,5 Å) и позиции 4с, занятой атомами стронция и бария. Авторы статьи [7] выяснили, что полученные данные соответствуют указанной структуре только в случае упрощенной модели, в которой эта атомная позиция 4с заселена атомами стронция и бария с одинаковой вероятностью. Стоит отметить, что



при уточнении структуры авторы работы [7] использовали только первый порядок волны модуляции, но велика вероятность того, что для получения полного решения необходимо использовать спутники высших порядков и более сложную модель.

Цель данной работы — получить максимум информации об особенностях кристаллической структуры монокристалла SBN-60, проанализировать формы линий диффузного и брэгговского рассеяния синхротронного излучения в различных сечениях обратного пространства.

### Экспериментальная часть

Эксперимент проводился на линии ID29 источника синхротронного излучения в геометрии Лауэ, в Европейском центре синхротронного излучения (ESRF — European Synchrotron Radiation Facility), во Франции. Длина волны падающего излучения составляла  $\lambda = 0,7749 \text{ \AA}$ , ширина полосы  $\Delta\lambda/\lambda \approx 2 \cdot 10^{-4}$ . Образцы представляли собой игольчатые кристаллы длиной около 100 мкм. Двумерные распределения интенсивности рассеяния излучения при комнатной температуре получены при помощи детектора PILATUS 6M [8]. Уточнение матрицы ориентаций и предварительная

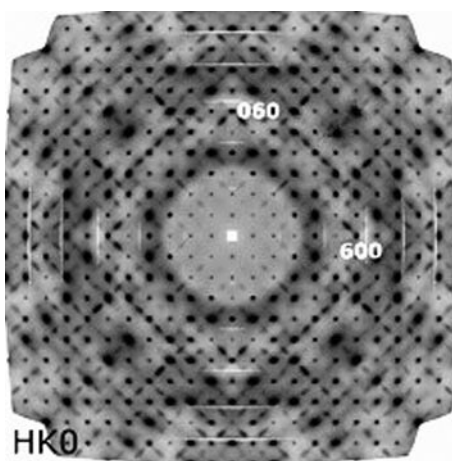
реконструкция обратного пространства были проведены с использованием пакета программного обеспечения CrysAlis [9]. Двумерные распределения интенсивностей рассеяния излучения были получены и проанализированы в следующих сечениях: (H K 0), (H K 1/2), (H K 1), (H K 2), (H 0 L) и (H H L).

### Результаты и их обсуждение

Двумерные распределения интенсивностей в плоскостях (H K 0) и (H H L) для кристалла  $\text{Sr}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{Nb}_2\text{O}_6$  приведены на рис. 1.

На распределениях хорошо видны главные (с целыми индексами) дифракционные пики, а также пики с дробными индексами, появление которых связано с наличием модулированной структуры [6]. Главные дифракционные пики можно проиндексировать в тетрагональной ячейке с постоянными решетки  $a = 12,37 \text{ \AA}$  и  $c = 3,91 \text{ \AA}$ , что согласуется с предыдущими дифракционными экспериментами, выполненными на кристалле со слегка иной стехиометрией ( $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ) [6]. В плоскости обратного пространства (H K 1/2) интенсивности рассеяния, расположенные при полуцелых значениях L, сливаются в диффузные пики. Подобные, значительно более слабые осо-

a)



b)

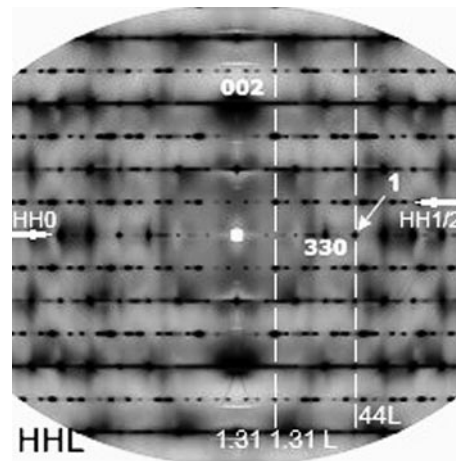


Рис. 1. Двумерные распределения рассеяния синхротронного излучения в плоскостях H K 0 (a) и H H L (b) монокристалла SBN-60.

Нулевой узел расположен в центре каждого рисунка. Стрелки (рис. 1, b) указывают направления интегрирования; маркер 1 со стрелкой — положение узла (4 4 0); вертикальные пунктирные линии — направления интегрирования 4 4 L и 1,31 1,31 L (см. текст и рис. 2)

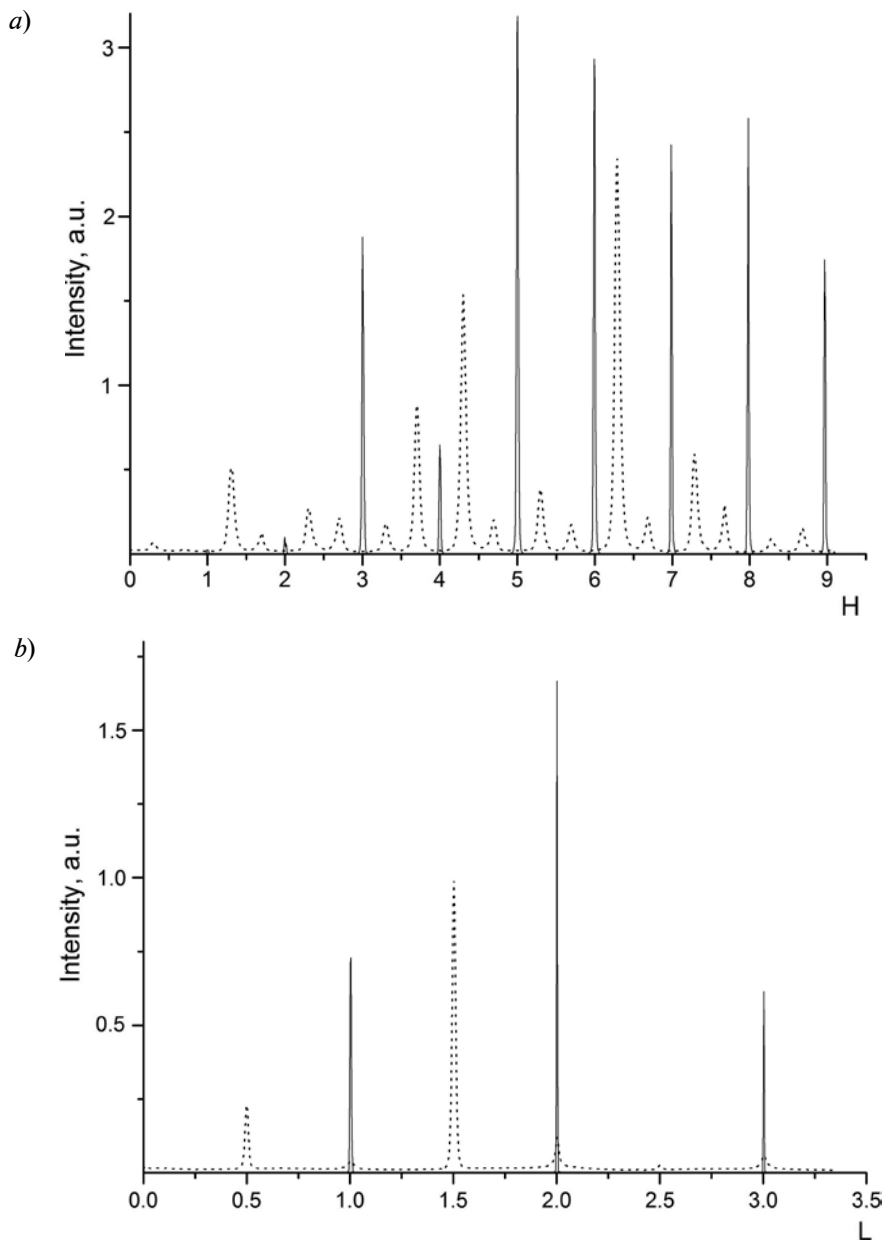


Рис. 2. Одномерные распределения интенсивности рассеяния СИ в SBN-60 вдоль двух направлений:  $\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*$  (a) и оси  $\mathbf{c}^*$  (b);

a – картины, соответствующие отражениям семейств (H H 0) и (H H 1/2), показаны соответственно сплошной и пунктирной линиями; интенсивности пиков семейства (H H 1/2) увеличены в 25 раз для наглядности; b – картины, соответствующие пикам семейств (4 4 L) и (1,31 1,31 L), показаны соответственно сплошной и пунктирной линиями (см. также рис. 1)

бенности, наблюдаемые в плоскостях обратного пространства (H K 0), (H K 1/2) и (H K 1), можно интерпретировать как отражения второго порядка, сгруппированные по два или по четыре.

На рис. 2 представлены одномерные дифрактограммы, полученные при ин-

тегрировании двумерных распределений интенсивности в плоскости (H H L) вдоль двух различных направлений: по линии  $\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*$  (рис. 2, a; см. также стрелки (H H 0) и (H H 1/2) на рис. 1, b), по оси  $\mathbf{c}^*$  (рис. 2, b; см. также стрелку на рис. 1, b) через узел (4 4 0) – вертикальная пунктирная ли-

ния  $H H L$  и вдоль вертикальной линии  $1,31 \ 1,31 \ L$ .

Важно отметить, что картины этих распределений принципиально отличаются. На рис. 2, *a* сплошные узкие, практически соответствующие инструментальному разрешению, линии соответствуют брэгговским отражениям (интегрирование вдоль  $H H 0$  на рис. 1, *b*), а пунктирные (сканирование вдоль  $H H 1/2$  на рис. 1, *b*) – сверхструктурным пикам, которые значительно уширены, по сравнению с упругими пиками. В то же время на рис. 2, *b* видно, что и упругие, и сверхструктурные пики, положение которых соответствует известным векторам модуляции, довольно острые и, как показала дальнейшая обработка, хорошо описываются квадрированным лоренцианом.

Таким образом, экспериментально показано, что ширина линии у пиков с полупелым значением  $L$  (в дальнейшем будем называть этот вклад первой компонентой диффузного рассеяния) значительно отличается от собственной ширины линии упругих брэгговских отражений.

Первая компонента диффузного рассеяния вблизи точки обратного пространства  $6,31 \ 6,31 \ 0,50$  (рис. 3, *a*) хорошо описывается квадрированным лоренцианом по всем направлениям:

$$\tilde{G}(q) \sim \frac{\xi_{ab}^2 \xi_c^2}{(1 + \xi_{ab}^2 (q_x^2 + q_y^2) + \xi_c^2 q_z^2)^2}, \quad (1)$$

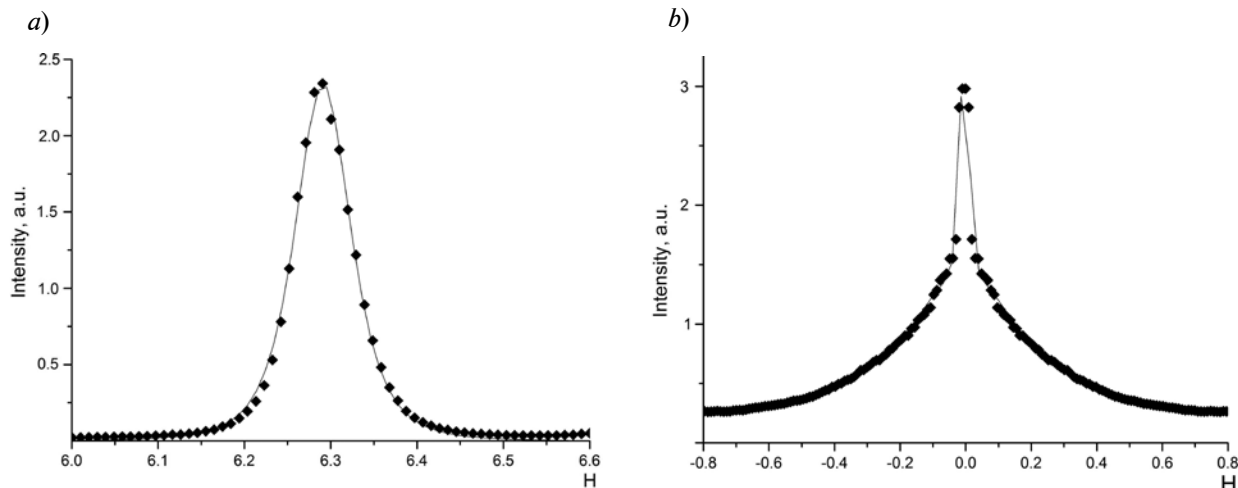


Рис. 3. Формы линий интенсивности первой (*a*) и второй (*b*) компонент рассеяния СИ в SBN-60, отвечающих полупелому (*a*) и целому (*b*) значениям  $L$ . Символы соответствуют экспериментальным значениям интенсивности, сплошная линия – аппроксимация

где  $q_x, q_y, q_z$  – компоненты приведенного волнового вектора;  $\xi_{ab}, \xi_c$  – корреляционные длины вдоль направления  $a^* + b^*$  и вдоль оси  $c^*$ .

Описание (1) соответствует реальной пространственной корреляционной функции

$$G(r) \sim \exp\left(-\frac{r}{(\xi_{ab}^2(x^2 + y^2) + \xi_c^2 z^2)^{1/2}}\right). \quad (2)$$

Применение указанных аппроксимаций дает значения корреляционной длины  $\xi_{ab}^{(1)}$  примерно 10 нм вдоль направления  $a^* + b^*$  и  $\xi_c^{(1)}$ , равной около 15 нм вдоль оси  $c^*$ . Кроме того, такая форма пространственной корреляционной функции свидетельствует о том, что в данном случае резкая граница области упорядочения отсутствует.

Помимо первой, существует и вторая компонента диффузного рассеяния, наблюдаемая в плоскостях обратного пространства с целым значением  $L$ . Эта компонента достаточно резко ограничена вдоль оси  $c^*$  и сильно уширена в направлении  $a^* + b^*$ . На рис. 3, *b* приведен профиль наблюдаемого рассеяния в окрестности одного из таких отражений, в данном случае это  $(5 \ 0 \ 2)$ .

Хорошо видно, что интенсивность рассеяния синхротронного излучения состоит из двух компонент: достаточно узкого упругого брэгговского пика и широкой колоколообразной кривой диффузного рассеяния.

Профиль брэгговских отражений легко описывается гауссианом, что позволяет надежно выделить вторую диффузную компоненту. Она хорошо описывается обычным лоренцианом, и корреляционная функция в этом случае имеет следующий вид:

$$\tilde{G}(q) \sim \frac{\xi_{ab}\xi_c}{1 + \xi_{ab}^2(q_x^2 + q_y^2) + \xi_c^2 q_z^2}. \quad (3)$$

Из этой аппроксимации с помощью выражения (3) был получен второй набор корреляционных длин  $\xi_{ab}^{(2)} \approx 3$  нм вдоль направления  $a^* + b^*$  и  $\xi_c^{(2)} \approx 25$  нм вдоль оси  $c^*$ . Отметим, что последнее значение близко к значению длины корреляции при температуре, которая ниже температуры перехода в релаксорное состояние (значение 25 нм получено в работе [10] при исследовании критического рассеяния нейтронов в SBN-60).

Важно обратить внимание на тот факт, что оба типа рассеяния соразмерны с упругими отражениями, характерными для исходной структуры SBN-60, поэтому нет оснований полагать, что существует реальная двухфазность кристаллической структуры. Скорее всего, справедлива гипотеза о сосуществовании двух типов частичного упорядочения катионов в А- и В-каналах [11]. Мгновенную фотографию такой структуры можно представить, например, как «каплю» несоразмерно упорядоченных катионов в матрице, причем цепочки в соседних каналах практически не коррелируют друг с

другом. Стоит отметить, что такая картина не обязательно является статичной.

### Заключение

Исследование обратного пространства  $\text{Sr}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN-60) при комнатной температуре позволило выявить сосуществование двух различных видов упорядочений с разными значениями длины корреляции и разными формами корреляционных функций. Первая компонента рассеяния хорошо описывается квадрированным лоренцианом и имеет характерные корреляционные длины  $\xi_{ab}^{(1)} \approx 10$  нм и  $\xi_c^{(1)} \approx 15$  нм. Вторая компонента описывается лоренцианом (как в базисной плоскости, так и в осевом направлении) и характеризуется малой корреляционной длиной вдоль направления  $a^* + b^*$  ( $\xi_{ab}^{(2)} \approx 3$  нм) и гораздо большей длиной вдоль оси  $c^*$  ( $\xi_c^{(2)} \approx 25$  нм).

Такой вид корреляционных функций позволяет говорить о справедливости гипотезы о сосуществовании двух типов частичного упорядочения катионов в А- и В-каналах, причем цепочки, имеющие локальное упорядочение и находящиеся в соседних каналах, практически не коррелируют друг с другом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-22-00136 «Структура и свойства самоорганизованных и композитных мезоструктурированных сегнето- и пьезоэлектриков и мультифункциональных материалов, 14-22-00136»).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Cross L.E. Relaxor ferroelectrics // *Ferroelectrics*. 1987. Vol. 76. Pp. 241–267.
- [2] Oliver J.R., Neurgaonkar R.R., Cross L.E. A thermodynamic phenomenology for ferroelectric tungsten bronze  $\text{Sr}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN:60) // *J. Appl. Phys.* 1988. Vol. 64. Pp. 37–48.
- [3] Lines M.E., Glass A.M. Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. Oxford, Oxford Univ. Press, 1977.
- [4] Кузьминов Ю.С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. М.: Наука, 1982.
- [5] Viehland D., Xu Z., Huang W.-H. Structure-property relationships in strontium barium niobate // *Philosophical Magazine A*. 1995. Vol. 71. No. 2. Pp. 205–217.
- [6] Woike T., Petricek V., Dusek M., et al. The modulated structure of  $\text{Ba}_{0,39}\text{Sr}_{0,61}\text{Nb}_2\text{O}_6$  // *Acta Cryst.* 2003. Vol. B 59. Pp. 28–35.
- [7] Чарная Т.С., Максимов Б.А., Волк Т.Р., Ивлева Л.И., Симонов В.И. Атомное строение монокристалла  $\text{Sr}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{Nb}_2\text{O}_6$  и связь состав-структура-свойства в твердых растворах (Sr,Ba)  $\text{Nb}_2\text{O}_6$  // *Физика твердого тела*. 2000. Т. 42. Вып. 9. С. 1668–1672.
- [8] Brönnimann C., Eikenberry E.F., Henrich B., et al. The PILATUS 1M detector // *J. Synchrotron. Radiat.* 2006. Vol. 13. Pp. 120–130.
- [9] Agilent, CrysAlis PRO, Agilent Technologies, Yarnton, Oxfordshire, England, 2011.



[10] **Борисов С.А., Окунева Н.М., Вахрушев С.Б. и др.** Критическое рассеяние нейтронов в одноосном релаксоре  $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$  // Физика твердого тела. 2013. Т. 55. Вып. 2. С. 295–301.

[11] **Jamieson P.B., Abrahams S.C., Bernstein J.L.** Ferroelectric tungsten bronze type crystal structures. I. Barium Strontium Niobate  $\text{Ba}_{0.27}\text{Sr}_{0.75}\text{Nb}_2\text{O}_5$  // J. Chem. Phys. 1968. Vol. 48. Pp. 5048–5057.

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**БОСАК Алексей Алексеевич** — доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник Европейского центра синхротронного излучения, г. Гренобль, Франция.

71, avenue des Martyrs, Grenoble, 38000, France  
alexei.bossak@esrf.fr

**ВАХРУШЕВ Сергей Борисович** — доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией нейтронных исследований Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН, профессор кафедры физической электроники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.

194021, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26  
195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29  
s.vakhrushev@mail.ioffe.ru

**НАБЕРЕЖНОВ Александр Алексеевич** — доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории нейтронных исследований Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН, старший научный сотрудник кафедры физической электроники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.

194021, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26  
195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29  
alex.naberezhnov@mail.ioffe.ru

**ВАНИНА Полина Юрьевна** — инженер кафедры физической электроники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29  
p.yu.vanina@gmail.com

### *Bosak A.A., Vakhrushev S.B., Naberezhnov A.A., Vanina P.Yu.* PECULIARITIES OF DIFFUSE SYNCHROTRON RADIATION SCATTERING IN THE SBN-60 SINGLE CRYSTAL AT ROOM TEMPERATURE.

The study of  $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN-60) crystal structure at room temperature and at the zero applied electric field has been carried out by synchrotron radiation scattering. The wavelength of incident X-rays was  $\lambda = 0.7749 \text{ \AA}$ , the  $\Delta\lambda/\lambda$  value was  $\approx 2 \cdot 10^{-4}$ . The two-dimensional distributions of diffuse and elastic intensities were obtained and analyzed in the several cross-sections: (H K 0), (H K 1/2), (H K 1), (H K 2), (H 0 L) and (H H L). As a result, it was shown the coexistence of two different types of ordering with different correlation lengths and various correlation functions: the first type is described by squared Lorentzian and the second one — by Lorentzian. The first component is characterized by the correlation lengths  $\xi_{ab}^{(1)} \approx 10 \text{ nm}$  and  $\xi_c^{(1)} \approx 15 \text{ nm}$ , the second one is with  $\xi_{ab}^{(2)} \approx 3 \text{ nm}$  and  $\xi_c^{(2)} \approx 25 \text{ nm}$ .

RELAXOR, CORRELATION LENGTH, X-RAY DIFFRACTION, DIFFUSE SCATTERING.

#### REFERENCES

[1] **L.E. Cross**, Relaxor Ferroelectrics, Ferroelectrics, 76 (1987) 241–267.

[2] **J.R. Oliver, R.R. Neurgaonkar, L.E. Cross**, A thermodynamic phenomenology for ferroelectric tungsten bronze  $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN:60), J. Appl. Phys., 64 (1988) 37–48.

[3] **M.E. Lines, A.M. Glass**, Principles and

Applications of Ferroelectrics and Related Materials, Oxford Univ. Press, Oxford, 1977.

[4] **Yu.S. Kuz'minov**, Ferroelectric Crystals for Control of Laser Radiation, Nauka, Moscow, 1982.

[5] **D. Viehland, Z. Xu, W.-H. Huang**, Structure-property relationships in strontium barium niobate, Philosophical Magazine A, 71 (2) (1995), 205–217.

[6] T. Woike, V. Petricek, M. Dusek, et al., The modulated structure of  $Ba_{0.39}Sr_{0.61}Nb_2O_6$ , Acta Cryst, B 59 (2003) 28-35.

[7] T.S. Charnaya, B.A. Maksimov, T.R. Volk, et al., Atomic Structure of  $Sr_{0.75}Ba_{0.25}Nb_2O_6$  Single Crystal and Composition–Structure–Property Relation in (Sr,Ba)  $Nb_2O_6$  Solid Solutions, Physics of the Solid State, 42 (9) (2000) 1716–1721.

[8] C. Brönnimann, E.F. Eikenberry, B. Henrich, et al., The PILATUS 1M detector, J. Synchrotron. Radiat., 13 (2006) 120–130.

[9] Agilent, CrysAlis PRO, Agilent Technologies, Yarnton, Oxfordshire, England, 2011.

[10] S.A. Borisov, N.M. Okuneva, S.B. Vakhrushev, A.A. Naberezhnov, Critical scattering of neutrons in uniaxial relaxor  $Sr_{0.6}Ba_{0.4}Nb_2O_6$ , Physics of the Solid State, 55 (2) (2013) 295–301.

[11] P.B. Jamieson, S.C. Abrahams, J.L. Bernstein, Ferroelectric tungsten bronze type crystal structures. I. Barium Strontium Niobate  $Ba_{0.27}Sr_{0.73}Nb_2O_5$ , J. Chem. Phys., 48 (1968) 5048–5057

#### THE AUTHORS

##### **BOSAK Alexey A.**

*European Synchrotron Radiation Facility*  
71, avenue des Martyrs, Grenoble, 38000, France  
alexei.bossak@esrf.fr

##### **VAKHRUSHEV Sergey B.**

*Ioffe Physical Technical Institute of the Russian Academy of Sciences*  
26, Politekhnicheskaya St., St. Petersburg, 194021, Russian Federation  
*Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University*  
29 Politekhnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation  
s.vakhrushev@mail.ioffe.ru

##### **NABEREZHNOV Alexander A.**

*Ioffe Physical Technical Institute of the Russian Academy of Sciences*  
26, Politekhnicheskaya St., St. Petersburg, 194021, Russian Federation  
*Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University*  
29 Politekhnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation  
alex.naberezhnov@mail.ioffe.ru

##### **VANINA Polina Yu.**

*Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University*  
29 Politekhnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation  
p.yu.vanina@gmail.com