

Влияние отрицательного химического давления на некоторые сегнетоэлектрики типа смещения

© С.В. Барышников, Э.В. Бурсиан, В.В. Казаков

Российский государственный педагогический университет,
191186 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: erik.bursian@altavista.net

(Поступила в Редакцию 12 октября 1998 г.

В окончательной редакции 21 декабря 1998 г.)

Исследовано влияние внедренного гелия на температуру фазовых переходов и свойства сегнетоэлектриков типа смещения. Показано, что гелий, внедренный в кристаллы, приводит к эффекту, противоположному гидростатическому сжатию температуры сегнетоэлектрических фазовых переходов повышаются, а антисегнетоэлектрических понижаются.

При бомбардировке ионами гелия твердых тел гелий проникает в них, и при высоких температурах благодаря малым размерам ($r_{\text{atom}} = 0.291 \text{ \AA}$ [1]) его атомы могут мигрировать по кристаллической решетке, достаточно равномерно распределяясь по объему. При этом изменяются физические свойства кристаллов [2–4], в частности снижается температура плавления, увеличивается химическая активность, изменяются температуры сверхпроводящих переходов. В работе [2] было показано, что увеличение концентрации гелия в состоянии замещения узлов кристаллической решетки может снижать энергию связи.

В работах [5,6] нами была предложена методика внедрения гелия в сегнетоэлектрические кристаллы и показано, что растворенный гелий вызывает увеличение постоянной кристаллической решетки, что можно интерпретировать как "отрицательное" давление. Влияние гидростатического сжатия, уменьшающего межатомные расстояния, на сегнетоэлектрические характеристики (величину спонтанной поляризации, диэлектрическую проницаемость и температуру фазового перехода) достаточно хорошо изучено [7,8]. Однако изменение сегнетоэлектрических свойств при увеличении постоянных кристаллической решетки практически не исследовано. В этой связи интересно проследить изменение свойств сегнетоэлектрических кристаллов при внедрении в них гелия.

В настоящем сообщении обобщаются результаты исследования влияния внедренного гелия на сегнетоэлектрические свойства различных кристаллов: типичного сегнетоэлектрика BaTiO_3 , параэлектрика SrTiO_3 , антисегнетоэлектрика NaNbO_3 и слоистого сегнетоэлектрика $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$.

Внедрение гелия проводилось в разряде переменного тока. Напряженность поля в камере составляла 1–2 kV/cm, давление газа поддерживалось в пределах 1–10 Па. Для увеличения коэффициента диффузии образцы разогревались до температуры 950–1150 К в зависимости от типа кристаллов. Для исследования использовались образцы в виде пластинок толщиной 100–200 μm , для которых в условиях эксперимента достигалось доста-

точно однородное распределение внедренного гелия по толщине. Температуры фазовых переходов определялись по максимуму диэлектрической проницаемости. Везде в тексте типы переходов приведены в порядке понижения температуры (обозначение перехода ПФ–СЭ означает, что низкотемпературная фаза — это сегнетоэлектрик).

Кристаллы BaTiO_3 после часовой обработки по описанной методике при $T = 1150 \text{ K}$ приобретали зеленоватый оттенок, а при двухчасовой обработке имели серо-зеленый цвет. Температура перехода BaTiO_3 из кубической фазы в тетрагональную (ПФ–СЭ) после внедрения гелия увеличивается.

Однородность распределения внедренного гелия по глубине исследовалась для титаната бария следующим образом. В образце с гелием и эталонном образце температура перехода определялась по наблюдению доменной структуры в поляризационном микроскопе. При нагревании эталонный кристалл становился непрозрачным в скрещенных поляризаторах на 3–5 К ниже, чем образцы с внедренным гелием. После этого толщина образца уменьшалась с обеих сторон, и снова проводились измерения. Уменьшение толщины достигалось двумя способами: механическим шлифованием и химическим травлением ортофосфорной кислотой. В табл. 1 приведены данные о температуре перехода одного из образцов BaTiO_3 с гелием в зависимости от толщины. Видно, что температура фазового перехода BaTiO_3 :He по мере удаления поверхностных слоев изменяется не более, чем на десятки доли градуса, т.е. кристаллы достаточно однородны.

Величина температурного сдвига зависит от режима обработки образцов. Максимальный сдвиг, полученный в

Таблица 1. Влияние последовательного утоньшения кристалла BaTiO_3 :He на температуру фазового перехода

d (μm)	Исходный образец	Образец с He				
		180	125	80	50	30
T_{tr} К	390.2	394.8	394.5	394.1	394.0	394.0

Таблица 2. Температуры фазовых переходов в ВаТiO₃

Кристалл	T_{tr} (К) (тригональная– ромбическая)	T_{tr} (К) (ромбическая– тетрагональная)	T_{tr} (К) (тетрагональная– кубическая)
Исходный	176	270	380
С гелием	174	273	393

экспериментах, составляет 15 К. Температура перехода из тетрагональной фазы в ромбическую также увеличивается, а переход в ромбоэдрическую фазу происходит при более низкой температуре. Постоянная Кюри–Вейсса уменьшается незначительно, температурный гистерезис верхнего фазового перехода увеличивается с 2 до 8 К. Сравнительная характеристика температур фазовых переходов для одного из образцов приведена в табл. 2 (данные приведены для кристаллов ВаТiO₃ + 0.2 ат% Fe, поэтому температуры фазовых переходов исходного образца несколько отличаются от приводимых в литературе). Попытки дальнейшего увеличения концентрации внедренного гелия путем повышения температуры и времени внедрения оказались безуспешными ввиду сильного ухудшения качества образцов, которые становились хрупкими, непрозрачными и проводящими.

При многократном прогревании образцов, насыщенных гелием, на воздухе температура перехода ПФ–СЭ снижалась, что можно объяснить выходом гелия из кристалла. Причем первоначально выход гелия происходит достаточно быстро, в результате прогревания в течение часа при температуре 520–570 К температура перехода снижается примерно на 5–6 К. В дальнейшем процесс замедляется, и свойства кристалла на протяжении длительного времени не меняются. (При комнатной температуре возврат характеристик контрольного образца к исходным произошел лишь через четыре года.)

Из рентгеноструктурных измерений параметров тетрагональной решетки титаната бария при комнатной температуре получены следующие результаты. Исходный образец имел параметры: $c = 4.019 \text{ \AA}$, $a = 3.984 \text{ \AA}$. Параметры образца с внедренным гелием: $c = 4.023 \text{ \AA}$, $a = 3.985 \text{ \AA}$. Данные усреднены по партии образцов, выращенных в одной плавке (здесь и далее погрешность измерения $\delta \sim 0.001 \text{ \AA}$). Интерпретируя расширение кристаллической решетки как "отрицательное" давление и используя данные работы [7] о сжимаемости ВаТiO₃, можно оценить величину отрицательного давления, создаваемую гелием, оно составляет 1–1.5 kbar.

Объяснение результатов вызывает некоторые трудности в связи с тем, что в зависимости от энергии ионы гелия могут выбивать один из атомов кристаллической решетки, занимая его место, или размещаться на уже имеющихся вакансиях и в междоузлиях. Выбивание атомов кристаллической решетки ионами гелия при используемых ускоряющих напряжениях ($\sim 10 \text{ kV}$) маловероятно. В пользу этого утверждения говорят и

данные для металлов [3]. Согласно [9] гелий, находясь в междоузлиях, вызывает внутреннее напряжение сжатия, поэтому вероятнее всего атомы гелия располагаются на вакансиях. Можно предложить следующий механизм образования вакансий в ВаТiO₃. Поскольку при внедрении гелия кристаллы длительное время выдерживаются при высоких температурах и пониженном давлении, то согласно [10], это приводит к частичной потере кислорода. По-видимому, гелий занимает место ушедшего кислорода. Причем на одну вакансию может садиться несколько атомов гелия [11,12]. Увеличение параметров кристаллической решетки происходит, как указывалось в [9], вследствие образования в кристалле гелий-вакансионных комплексов He_mV_n . Энергия отрыва от комплекса отдельной вакансии или атома гелия зависит от соотношения между m и n , достигая максимального значения при $m = n = 1$. Комплекс HeV наиболее устойчив при температурных и механических воздействиях, что может объяснять замедление выхода гелия со временем.

Повышение температуры перехода ПФ–СЭ в рамках динамической теории можно объяснить следующим образом. Эффективная силовая постоянная, определяющая частоту "мягкой" моды, зависит от разности между короткодействующими возвращающими и дальнедействующими кулоновскими силами; $\omega_{TO}^2 \sim (F_{\text{short-range}} - F_{\text{coul}})$. В нормальных диэлектриках $F_{\text{short-range}}$ в несколько раз превышает F_{coul} , что и обеспечивает устойчивость. Нарушение устойчивости одного из ТО-колебаний решетки происходит при выполнении условия $F_{\text{short-range}} \leq F_{\text{coul}}$ и возможно либо за счет аномального уменьшения $F_{\text{short-range}}$, либо в результате аномального роста F_{coul} .

Увеличение объема элементарной ячейки при внедрении He, по-видимому, ведет к более быстрому убыванию сил ближкодействия по сравнению с кулоновскими, так что их разность убывает.

Титанат стронция является параэлектриком. Он не испытывает фазового перехода в сегнетоэлектрическую фазу вплоть до 0 К, поэтому для него оценивалось только изменение температуры Кюри–Вейсса. На рис. 1 приведены зависимости диэлектрической проницаемости чистого титаната стронция и образца с внедренным при температуре 1070 К гелием. Из графиков видно, что диэлектрическая проницаемость при внедрении He увеличивается.

Использование для исходного кристалла SrTiO₃ соотношения

$$\varepsilon = \frac{C}{(\Theta_1/2)\text{cth}(\Theta_1/2T) - T_C}$$

с параметрами $\Theta = 80 \text{ K}$, $T_C = 27 \text{ K}$ и $C = 0.84 \cdot 10^5 \text{ K}$ [13] и статистической обработки зависимости $\varepsilon(T)$ на ЭВМ по методу наименьших квадратов дает увеличение температуры Кюри–Вейсса на 3–4 К. Параметр кубической решетки при комнатной температуре, определенный из рентгеноструктурных измерений, при этом увеличивается с 3.906 до 3.908 Å.

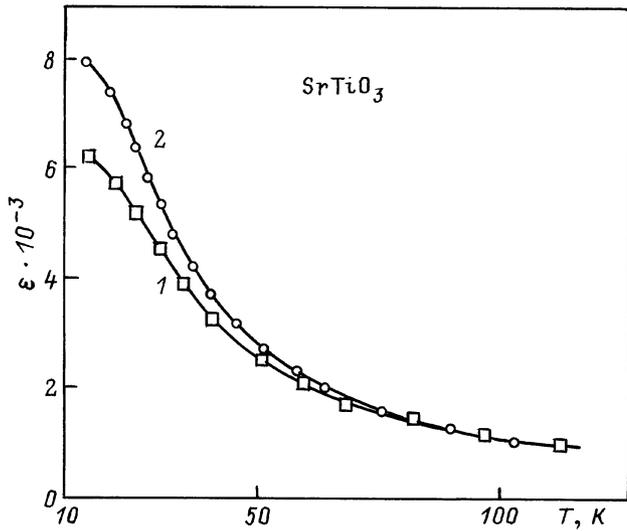


Рис. 1. Зависимость $\epsilon(T)$ для SrTiO_3 : 1 — исходный образец; 2 — образец с гелием.

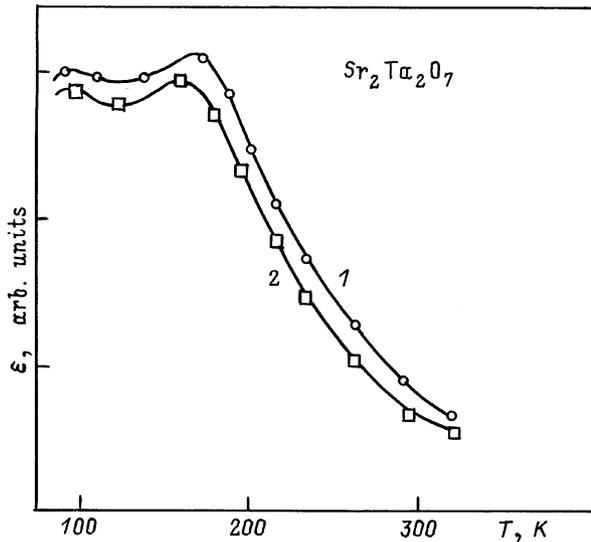


Рис. 2. Зависимость $\epsilon(T)$ для $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$: 1 — исходный образец; 2 — образец с гелием.

Ниобат натрия представляет интерес в связи с тем, что в антисегнетоэлектрике, согласно правилу Самары [8], давление смещает температуру фазового перехода в противоположную сторону по сравнению с сегнетоэлектриками. Поэтому, если исходить из концепции "отрицательного" давления, внедрение гелия в антисегнетоэлектрики должно приводить к уменьшению температуры перехода.

Нами исследован переход при 623 К (переход при охлаждении из неполярной фазы в антисегнетоэлектрическую). Внедрение гелия понижает температуру наблюдаемого максимума диэлектрической проницаемости до 615 К. Однако интерпретация этого факта со-

пряжена с трудностями. Тип перехода достоверно не установлен. Изменение объема ячейки ν очень мало. По данным [14], ν ниже перехода чуть меньше, чем до перехода, а по данным [15] — чуть больше. Но и в том, и другом случае эта разница находится в пределах погрешности измерений. Кроме того, к этому переходу близко расположен переход 743 К, при котором объем ячейки при охлаждении снижается уже заметно.

Интуитивно представляется, что при охлаждении из парафазы в сегнетоэлектрическую объем ячейки увеличивается, так как удлинение вдоль оси c не полностью компенсируется сокращением по оси a , а при охлаждении в антисегнетоэлектрическую фазу объем должен уменьшаться (антипараллельная поляризация в соседних ячейках ведет к более плотной упаковке). С микроскопической точки зрения конденсация колебаний в центре и на краю зоны Бриллюэна также должна вести к разным результатам.

Если это так, то наши наблюдения согласуются и с правилом Самары и с термодинамическим соотношением Клаузиуса–Моссотти, согласно которому при $\nu_{\text{low}} < \nu_{\text{up}}$ приращения dp и dT_{tr} должны иметь одинаковые знаки, так что создание отрицательного химического давления ведет к снижению температуры перехода. Однако, естественно, все сказанное требует дальнейшего уточнения.

Внимание к танталату стронция объясняется тем, что это вещество является исключением из правила Самары [16]. Причина этого отклонения может объясняться либо слоистостью кристалла (гидростатическое давление эффективно соответствует одноосному сжатию), либо переходом в сегнетоэлектрическое состояние из промежуточной фазы со сверхструктурой.

Для $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ внедрение гелия производилось при температуре 1250 К. Кристалл при этом приобретает светло-желтый оттенок, проводимость увеличивается, но не более, чем на порядок. Температурный ход диэлектрической проницаемости для образцов с гелием и без гелия показаны на рис. 2, из которого видно, что внедрение гелия приводит к снижению сегнетоэлектрического фазового перехода на 7–10 К. Отжиг образцов в воздухе при температуре ~ 850 К возвращает температуру фазового перехода к исходному значению. Рентгеноструктурные измерения показали, что в слоистом сегнетоэлектрике $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ наибольшее изменение при внедрении гелия претерпевает межслоевое расстояние, т.е. параметр b , в контрольных образцах $b = 26.997 \text{ \AA}$, в образцах с гелием $b = 27.075 \text{ \AA}$.

Таким образом, по-видимому, внедрение гелия приводит к сдвигу фазовых переходов, противоположному действию гидростатического сжатия.

Работа поддержана грантом РФФИ (грант № 98-02-17934) и грантом Министерства образования РФ.

Список литературы

- [1] М.М. Протодяконов, И.Л. Герловин. Электронное строение и физические свойства кристаллов. Наука, М. (1975). С. 201.
- [2] R. Manzke, M. Compagna. *Sol. Stat. Commun.* **39**, 2, 313 (1981).
- [3] D.W. Palmer. From Idea to Application (Some Selected Nuclear Techniques in Research and Development). International Atomic Energy Agency, Vienna (1979). 420 p.
- [4] А.В. Худяков. Деп. ВИНТИИ, рег. № 3904-78 (1978). 81 с.
- [5] С.В. Барышников, Э.В. Бурсиан, В.В. Казаков. Тез. Дальневосточной школы-семинара по физике и химии твердого тела. ДВНЦ АН СССР, Благовещенск (1985). С. 49.
- [6] В.В. Казаков, С.В. Барышников, А.В. Ружников, Р.М. Рахманкулов. Изв. АН СССР. Сер. физ. **47**, 4, 736 (1983).
- [7] G.A. Samara. *J. Phys. Soc. Jap. Suppl.* **28**, 2, 399 (1970).
- [8] G.A. Samara, P.S. Peercy. *Solid State Phys.: Adv. Res. Appl.* **36**, 1 (1981).
- [9] А.В. Худяков. Тез. Дальневосточной школы-семинара по физике и химии твердого тела. ДВНЦ АН СССР, Благовещенск (1985). С. 17.
- [10] Э.В. Бурсиан. Нелинейный кристалл. Титанат бария. Наука, М. (1974). С. 247.
- [11] R. Vassen, H. Trinkaus, P. Jang. *Phys. Rev.* **B44**, 9, 4206 (1991).
- [12] В.В. Кирсанов, А.М. Орлов. УФН **142**, 2, 219 (1984).
- [13] E. Hegenbarth. *Phys. Stat. Sol.* **2**, 5, 1544 (1962).
- [14] G. Shirane, R. Newnham, R. Pepinsky. *Phys. Rev.* **96**, 3, 581 (1954).
- [15] С.П. Соловьев, Ю.Н. Веневцев, Г.С. Жданов. Кристаллография **6**, 2, 218 (1961).
- [16] В.В. Казаков, Р.М. Рахманкулов, Ю.П. Удалов, А.В. Ружников, Э.В. Бурсиан. ФТТ **23**, 11, 3449 (1981).