

05

## Физическая модель эволюции кислородной подсистемы PLZT-керамики при нейтронном облучении и отжиге

© Д.В. Куликов, Д.А. Лесных, Ю.В. Трушин,  
Х.В. Вебер, К. Хумер, Р. Битнер, А.Р. Штернберг

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург  
E-mail: trushin@natalie.ioffe.rssi.ru  
Атомный институт австрийских университетов, Вена  
Институт физики твердого тела, Латвийский университет, Рига

Поступило в Редакцию 28 ноября 2000 г.

Предложена физическая модель эволюции дефектов кислородной подсистемы сегнетоэлектрической PLZT-керамики при нейтронном облучении и изохронном отжиге. Модель учитывает влияние содержания лантана на свойства материала. Рассчитанные по предложенной модели изменения концентрации кислородных вакансий дают удовлетворительное согласие с экспериментальным поведением поляризации при отжиге облученного материала.

В настоящее время происходит активное внедрение сегнетоэлектрических материалов в современные технологии. Прозрачная сегнетоэлектрическая керамика является хорошим материалом для создания оптоэлектронных приборов, работающих в инфракрасном диапазоне. Также возможно применение PLZT-керамики в детекторах-болометрах. В ряде случаев, например в термоядерных реакторах, требуется работа этих устройств в условиях радиационного фона. Таким образом, необходимо изучать поведение сегнетоэлектрических материалов в условиях жестких облучений, а также исследовать возможности восстановления их свойств в процессе отжига.

В работах [1,2] приведены результаты исследований по влиянию высокоэнергетического облучения (нейтроны, электроны,  $\gamma$ -кванты) на сегнетоэлектрическую PLZT-керамику ( $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ ) следующего состава: X/65/35, где X — содержание лантана, X = 4.5–11 at.% La, 65 и 35 at.% — содержание циркония и титана соответственно. Показано, что при облучении нейтронами происходит значительное снижение

спонтанной поляризации и диэлектрической проницаемости независимо от состава керамики [1,2], т.е. степени легирования лантаном. После облучения проводился изохронный отжиг с повышением температуры со скоростью  $2^\circ$  в минуту. При отжиге поведение керамик оказывается, что существенно, различным в зависимости от их состава: образцы с различным содержанием La начинают восстанавливать диэлектрические свойства при разных температурах.

Изменение содержания La в PLZT-керамике оказывает влияние на структуру и свойства материала [1–3]. Так, в работе [3] показано, что в промежутке между 6 и 8% содержания La происходит фазовый переход, когда исчезают микронные домены в материале, а появляются так называемые полярные нанодомены размером около  $50 \text{ \AA}$ .

В работах [4,5] авторами была предложена модель эволюции дефектной структуры кислородной подсистемы PLZT-керамики при нейтронном облучении и отжиге, а также влияния таких дефектов на поляризацию материала. Были рассчитаны концентрации дефектов кислородной подсистемы при отжиге после малых доз облучения и получено удовлетворительное соответствие теоретических результатов и экспериментальных данных [1,2]. Целью настоящей работы является развитие предложенной ранее [4,5] физической модели с учетом больших доз нейтронного облучения и большего содержания лантана в материале.

Сформулируем следующую физическую модель эволюции кислородных дефектов в PLZT-керамике с различным содержанием лантана при нейтронном облучении и отжиге.

1. Согласно работе [6], в тетрагональной фазе титаната свинца ( $\text{PbTiO}_3$ ) имеются два типа кислородных вакансий в Ti–O–Ti цепочках, которые по-разному влияют на поляризацию ( $V^u$  и  $V^s$ ):

1) около вакансий  $V^u$  атомы релаксируют таким образом, что дипольные моменты в направлении оси  $c$  соседних кристаллических ячеек "над" и "под" вакансией имеют противоположное направление (см. [2,5]), что приводит в среднем к уменьшению поляризации вблизи вакансий такого типа вакансий;

2) релаксация атомов решетки около вакансии  $V^s$  не оказывает никакого влияния на поляризацию.

2. Предполагается, что минимум потенциала для вакансии  $V^s$  лежит ниже минимума для вакансии  $V^u$ . Это может объясняться тем, что конфигурация атомов, когда поляризация около вакансии имеет разные

направления, энергетически менее выгодна, чем в случае с однонаправленной поляризацией.

3. Предполагается, что вакансии могут переходить из одного состояния ( $V^u$ ) в другое ( $V^s$ ) и обратно, преодолевая некоторые потенциальные барьеры ( $\varepsilon_{us}$  и  $\varepsilon_{su}$ ). Причем в соответствии с п. 2 переход из состояния  $V^u$  в состояние  $V^s$  происходит легче, чем в обратном направлении, т. е.  $\varepsilon_{us} < \varepsilon_{su}$ .

4. Исходя из работы [6] (см. п. 1, 2 и 3), предположим, что в PLZT-керамике в результате облучения нейтронами образуются вакансии кислорода  $V^u$ , способствующие уменьшению поляризации. При отжиге вакансии такого типа могут рекомбинировать с межузельным кислородом или переходить в состояние  $V^s$  и обратно, что в конечном итоге приводит к восстановлению поляризации.

5. Изменение содержания La в PLZT-керамике, оказывающее влияние на структуру материала [6], может влиять и на переходы вакансий в разные состояния. При большем содержании La, когда существуют небольшие по размеру нанодомены, энергетические барьеры для переходов вакансий кислорода из состояния  $V^u$  в состояние  $V^s$  и обратно меньше, чем в образцах с малой концентрацией La. Это может быть связано с тем, что изменять направление поляризации (что происходит при переходах вакансий) легче в отдельных небольших нанодоменах, нежели в микронных областях.

6. Границы доменов служат стоками для кислородных межузлий: чем больше содержание La, тем меньше размер домена [3] и меньше расстояние между границами, тем больше сила этого стока  $S_i$ .

7. Предполагается, что при больших температурах отжига кислородные межузлия могут выходить из стока, преодолевая потенциальный барьер  $\varepsilon_{is}$ .

Для описания эволюции дефектов в кислородной подсистеме PLZT-керамики при отжиге облученного материала запишем систему балансных кинетических уравнений (см., например, [7,8]), учитывающих вышеперечисленные процессы:

$$\frac{\partial C_{vs}(t)}{\partial t} = -\mu(D_i + D_v)C_i C_{vs} + \chi_{us}C_{vu} - \chi_{su}C_{vs}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_{vu}(t)}{\partial t} = -\mu(D_i + D_v)C_i C_{vu} - \chi_{us}C_{vu} + \chi_{su}C_{vs}, \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_i(t)}{\partial t} = -\mu(D_i + D_v)C_i(C_{vu} + C_{vs}) - D_i C_i S_i + \chi_{is} C_{is}, \quad (3)$$

$$\frac{\partial C_{is}(t)}{\partial t} = D_i C_i S_i - \chi_{is} C_{is}, \quad (4)$$

где  $C_{vu}(t)$  и  $C_{vs}(t)$  — относительные концентрации (на одну ячейку) кислородных вакансий типов  $V^u$  и  $V^s$  соответственно;  $C_i(t)$  и  $C_{is}(t)$  — относительные концентрации кислородных межузлий, свободных и захваченных стоками соответственно;  $\mu = 4\pi r_R$ ,  $r_R$  — параметр рекомбинации;  $r_R \approx a$ ;  $a = 4 \text{ \AA}$  — параметр решетки;  $D_j = D_0 \exp(-\varepsilon_j^m/kT)$  — коэффициент диффузии,  $\varepsilon_j^m$  — энергия активации миграции кислородных дефектов типа  $j$  ( $j = vs, vu, i$ );  $\chi_l$  — параметр перескоков кислородных вакансий из состояния  $V^u$  в состояние  $V^s$  и обратно,  $l = su, us$ ;  $\chi_{is}$  — параметр выхода кислородных межузлий из стока;  $\chi_l = \nu^* \exp(-\varepsilon_l/kT)$ ,  $l = us, su, is$ ,  $\nu$  — частота перескоков кислородных межузлий (порядка Дебаевской).

В ходе расчетов использовались следующие значения параметров:

—  $\varepsilon_j^m = 1.7 \text{ eV}$  ( $j = vs, vu, i$ ) [4,5];

—  $\nu \approx 3 \cdot 10^{11} \text{ 1/s}$  (точное значение неизвестно, но эта частота должна быть близкой по величине к частоте для сверхпроводника YBaCuO, который имеет сходную с PLZT структуру [8]);

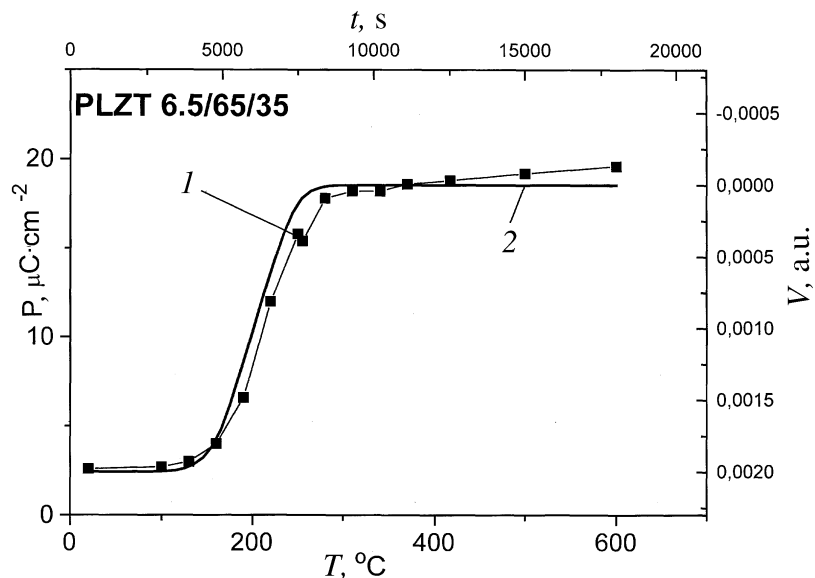
— сила стока  $S \approx 1/L^2$ ,  $L$  — величина порядка половины размера домена; для образца с содержанием La 6.5% величина  $L \approx 10^{-5} \text{ см}$ , т.е.  $S \approx 10^{10} \text{ см}^{-2}$ , для содержания La 8.5% величина  $L \approx 2 \cdot 10^{-7} \text{ см}$ , т.е.  $S \approx 3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  (см. [3]).

Потенциальные барьеры для перехода кислородных вакансий из состояния  $V^u$  в состояние  $V^s$  и обратно были выбраны следующим образом:

— для образца с содержанием La 6.5% величины энергий  $\varepsilon_{us} = 1.45 \text{ eV}$  [4,5],  $\varepsilon_{su} = 1.7 \text{ eV}$  (это означает, что для такой структуры переход  $V^s \rightarrow V^u$  не происходит, как и было нами предположено в работе [5] для PLZT с содержанием La 4.5 и 7%);

— для образцов с содержанием La 8.5% величины  $\varepsilon_{us}$  и  $\varepsilon_{su}$  являлись варьируемыми параметрами, поскольку информация о них в литературе отсутствует.

Варьировался также и потенциальный барьер  $\varepsilon_{is}$  для выхода кислорода из стока.

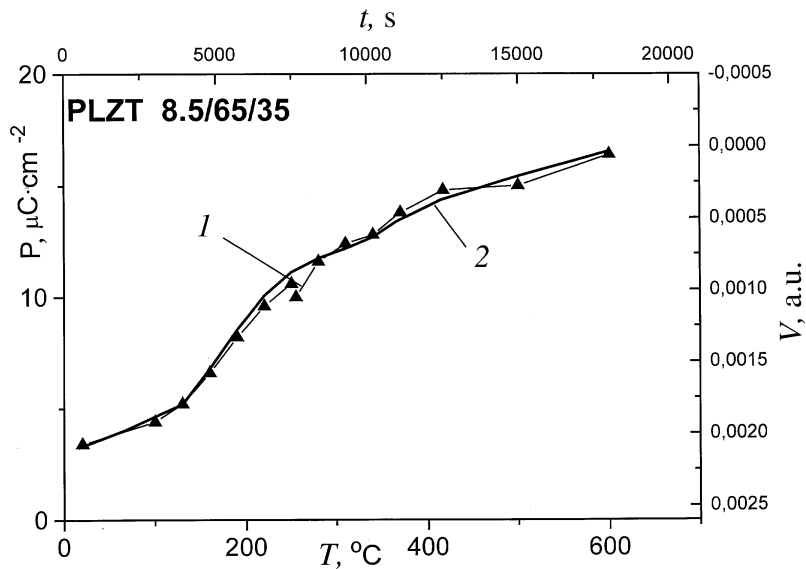


**Рис. 1.** Зависимость от времени концентрации вакансий кислорода  $C_{vi}(t)$  и экспериментальной поляризации при изохронном отжиге PLZT-керамики с содержанием La 6.5%. 1 — эксперимент; 2 — расчет.

Концентрации дефектов после облучения нейтронами дозой  $2 \cdot 10^{18} \text{ n/cm}^2$  были оценены с помощью программы TRIRS [4,5,9] как  $C_{vs}(0) = 10^{-3}$ ,  $C_{vi}(0) = 2 \cdot 10^{-3}$ ,  $C_i(0) = 3 \cdot 10^{-3}$ .

Таким образом, относительная концентрация  $C_{vi}$  вакансий кислорода после облучения равна примерно  $10^{-3}$ , т. е. одна вакансия приходится на 1000 ячеек решетки, или одна вакансия содержится в кубе со стороной  $10a$ , и в этом кубе поляризация имеет конфигурацию, изображенную на рис. 2 (в и г) в работе [5], т. е. направления поляризации около вакансии разные вдоль оси  $c$ , что в сумме дает почти ноль. Во время отжига при различных температурах для образцов с разным содержанием La концентрация вакансий  $C_{vi}$  уменьшается за счет рекомбинации или перехода в состояние  $V^s$ , что ведет к увеличению поляризации.

Система уравнений (1)–(4) решалась численно. Результаты расчетов для концентрации кислородных вакансий в состоянии  $V^u$ , которые



**Рис. 2.** Зависимость от времени концентрации вакансий кислорода  $C_{vm}(t)$  и экспериментальной поляризации при изохронном отжиге PLZT-керамики с содержанием La 8.5%: 1 — эксперимент, 2 — концентрация.

уменьшают поляризацию, представлены на рис. 1 и 2 для образцов с содержанием La 6.5 и 8.5% соответственно. На рис. 1 и 2 также изображены изменения поляризации в процессе отжига (данные работы [2]).

Удовлетворительное совпадение экспериментальных данных и результатов расчетов для материала с содержанием La 6.5% (рис. 1) позволяет определить значения потенциальных барьеров для перехода кислородных вакансий из состояния  $V^u$  в состояние  $V^s$ :  $\varepsilon_{us} = 1.38 \text{ eV}$  и  $\varepsilon_{su} = 1.42 \text{ eV}$ , и потенциального барьера для выхода кислорода из стока  $\varepsilon_{is} = 2.2 \text{ eV}$  (при таких значениях получается наилучшее соответствие расчетных и экспериментальных данных). Видно, что за счет возможности переходов из состояния  $V^u$  в состояние  $V^s$  и обратно (см. п. 3 модели) для образцов с содержанием La 8.5% уменьшение концентрации вакансий в состоянии  $V^u$  происходит медленнее, чем в образцах с содержанием La 6.5% (рис. 1 и 2) и 4.5% [14,5].

Таким образом, в настоящей работе предложена физическая модель эволюции дефектов в кислородной подсистеме сегнетоэлектрической PLZT-керамики при нейтронном облучении различными дозами и отжиге. Были описаны изменения в микроструктуре материала и связанное с этим поведение поляризации керамики. Рассчитаны зависимости концентраций дефектов кислородной подсистемы от времени отжига, удовлетворительно согласующиеся с экспериментальными данными. В предложенной модели учтено влияние содержания лантана на структуру и свойства материала, а также влияние вакансий кислорода в различных состояниях кристаллической решетки на поляризационные свойства керамики. Из удовлетворительного согласия между рассчитанными изменениями концентрации вакансий кислорода и экспериментальным поведением поляризации при отжиге облученных образцов получены значения потенциальных барьеров для перехода кислородных вакансий из состояния  $V^u$  в состояние  $V^s$ , а также потенциального барьера для выхода кислорода из стока.

Работа выполнена при поддержке Австрийской академии наук, а также РФФИ (проекты N 99-02-17990 и 00-15-16796).

## Список литературы

- [1] Sternberg A., Shebanov L., Birks E. et al. // Fourth Euro Ceramics. 1995. V. 5. P. 233–240.
- [2] Sternberg A., Shebanov L., Birks E. et al. // Ferroelectrics. 1996. V. 183. P. 301–310.
- [3] Viehland D., Dai X.H., Li J.F., Xu Z. // J. Appl. Phys. 1998. V. 84. N 1. P. 458–471.
- [4] Kulikov D.V., Trushin Yu.V., Kharlamov V.S. et al. // Proc. of SPAS. 2000. V. 4. Preprints and Program NDTCS-2000. P. E15–E17.
- [5] Kulikov D.V., Trushin Yu.V., Kharlamov V.S. et al. // Proc. of SPIE. 2001 (to be published).
- [6] Park C.H., Chadi F.J. // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. N 22. P. R13961–R13964.
- [7] Trushin Yu.V. Theory of radiation processes in metal solid solution. N.Y.: Nova Science Publishers Inc., 1996, 439 p.
- [8] Kulikov D.V., Suris R.A., Trushin Yu.V. // Supercond. Sci. Technol. 1995. V. 8. P. 303–310.
- [9] Trushin Yu.V., Ber B.J., Kharlamov V.S., Zhurkin E.E. // J. Nucl. Mater. 1996. V. 233–237. P. 991–997.