

05

Влияние нейтронного облучения на температуру Кюри–Вейсса антисегнетоэлектрической пленки цирконата свинца

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

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург, Россия
E-mail: trushin@theory.ioffe.rssi.ru

Атомный Институт Австрийских Университетов, Вена, Австрия
Институт Физики Твердого Тела, Латвийский Университет, Рига, Латвия

Поступило в Редакцию 7 февраля 2002 г.

Предложена физическая модель, объясняющая изменения температуры Кюри–Вейсса антисегнетоэлектрической пленки цирконата свинца PbZrO_3 при нейтронном облучении. Показано что относительные изменения температуры Кюри–Вейсса пропорциональны квадрату дозы нейтронов. Получено удовлетворительное согласие теоретических оценок и экспериментальных результатов.

Тонкие сегнетоэлектрические и антисегнетоэлектрические пленки являются перспективным материалом для создания детекторов-болометров [1–4]. В болометрах важнейшей характеристикой прибора является зависимость диэлектрической проницаемости материала от температуры. В ряде применений требуется функционирование этих устройств в условиях радиационного фона, при температурах, когда материал находится в параэлектрической фазе. Вследствие радиационного воздействия происходит изменение диэлектрической проницаемости, что может привести к снижению точности прибора. Поэтому необходимо изучать поведение диэлектрической проницаемости таких материалов под воздействием радиационного излучения. Настоящая работа посвящена исследованию поведения при нейтронном облучении температуры Кюри–Вейсса в тонких антисегнетоэлектрических пленках цирконата свинца PbZrO_3 при нейтронном облучении.

Облучение нейтронами проводилось в исследовательском ядерном реакторе Атомного Института Австрийских университетов (Вена).

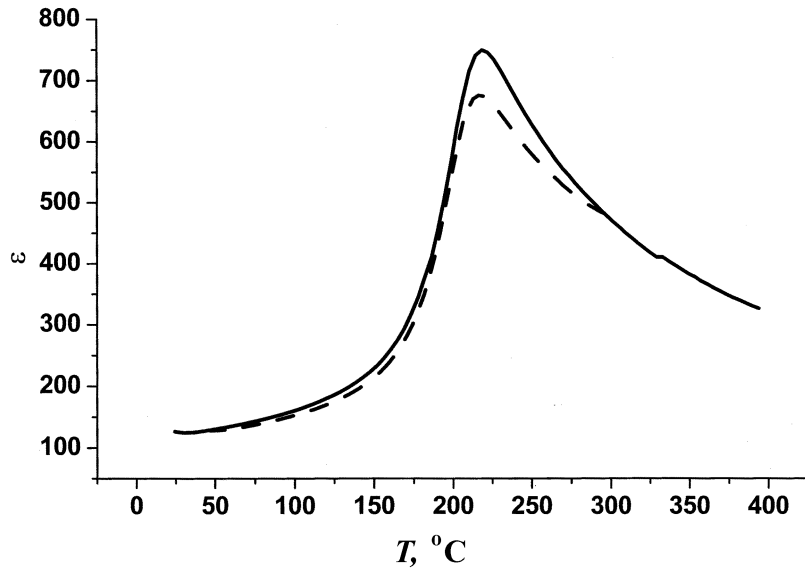


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости пленки PbZrO_3 от температуры: сплошная линия — до облучения, пунктирная линия — после облучения нейтронами дозой 10^{22} n./m^2 .

Образцы облучались различными дозами (Φ) нейтронов ($5 \cdot 10^{21} \text{ n./m}^2$ и 10^{22} n./m^2), при этом до и после облучения измерялась диэлектрическая проницаемость антисегнетоэлектрической пленки цирконата свинца. Экспериментально наблюдаемые авторами зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ) от температуры (T) облученных и необлученных пленок PbZrO_3 представлены на рис. 1. Анализ полученных экспериментальных данных показал точное соответствие закону Кюри–Вейсса в параэлектрической фазе (например, рис. 1):

$$\epsilon = \frac{T_{CW}}{T - T_0}, \quad (1)$$

где T_{CW} — константа Кюри–Вейсса, T_0 — температура Кюри–Вейсса. Из обработки экспериментальных зависимостей $\epsilon(T)$ получено, что

облучение приводит к уменьшению температуры Кюри–Вейсса:

$$\Delta T_0 = T_0^{irr} - T_0^{unirr} \quad (2)$$

где T_0^{unirr} и T_0^{irr} — температуры Кюри–Вейсса необлученного и облученного образцов соответственно.

Согласно микроскопической теории сегнетоэлектриков [5], можно записать следующее выражение для температуры Кюри–Вейсса:

$$T_0 = \frac{B}{a} \langle P_0^2 \rangle, \quad (3)$$

где a и B — константы, входящие в разложение термодинамического потенциала, и $\langle P_0^2 \rangle$ — усредненный по пространству квадрат поляризации при нулевой температуре.

В соответствии с работой [6] в сегнетоэлектрических пленках с распределенным по объему зарядом температура Кюри–Вейсса понижается, и ее уменьшение может быть представлено в следующем виде:

$$\Delta T_0 = -\frac{3B}{a} \langle P_b^2 \rangle, \quad \text{причем } \Delta T_0 < 0, \quad (4)$$

где $\langle P_b^2 \rangle$ — усредненный по пространству квадрат поляризации, обусловленной распределенным зарядом в пленке.

Деля выражение (4) на (3), можно получить следующую формулу для коэффициента относительного изменения температуры Кюри–Вейсса в виде:

$$\gamma = -\frac{\Delta T_0}{T_0} = \frac{3\langle P_b^2 \rangle}{\langle P_0^2 \rangle}. \quad (5)$$

Пользуясь результатами работы [6], оценим выражение для γ по (5) следующим образом:

$$\gamma \approx \left(C_{ch} \frac{d_{ch}}{d_{dis}} \right)^2, \quad (6)$$

где C_{ch} — относительная концентрация распределенного заряда (относительная плотность заряда); d_{ch} — толщина слоя распределенного заряда, d_{dis} — среднее смещение ионов в сегнетоэлектрической фазе (приблизительно несколько десятых ангстрем, для оценок считаем $d_{dis} \approx 0.03$ nm).

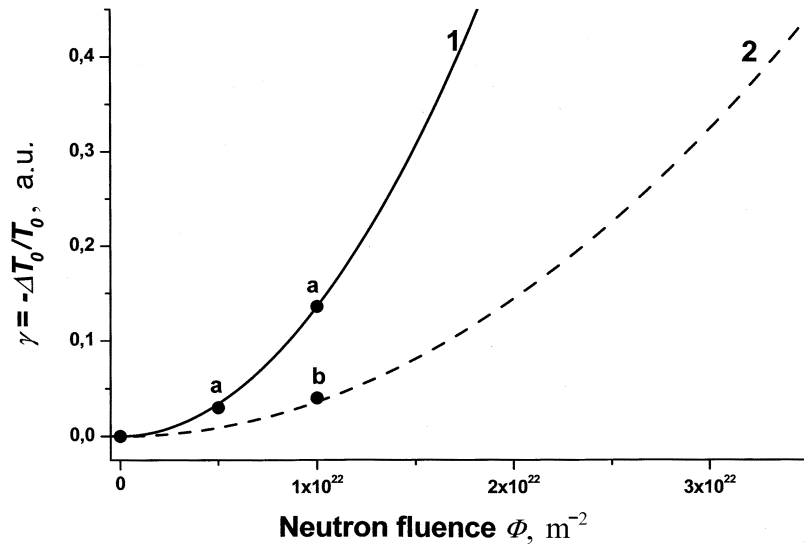


Рис. 2. Зависимость относительного уменьшения температуры Кюри–Вейсса (γ) антисегнетоэлектрика PbZrO_3 от дозы облучения нейтронами (Φ): символы — экспериментальные данные для отожженных (a) и неотожженных (b) образцов; линии — теоретические результаты по формуле (8) $\gamma = K\Phi^2$ для $K \approx 1.36 \cdot 10^{-45} \text{ m}^4$ (кривая 1) и $K \approx 3.6 \cdot 10^{-46} \text{ m}^4$ (кривая 2), что соответствует большей и меньшей плотности заряда соответственно.

Природа заряженных дефектов может быть различна, например, примеси, межузлия, вакансии. При облучении в пленке образуется большое количество таких дефектов. Вследствие этого температура Кюри–Вейсса T_0 должна уменьшаться в облученных образцах, что в действительности и происходит. Из обработки экспериментальных результатов можно оценить порядок величины относительного уменьшения температуры Кюри–Вейсса: $\gamma \approx 0.01 \div 0.1$ для различных доз облучения (точные величины γ , полученные из обработки экспериментальных данных, приведены на рис. 2).

Анализ выражения (6) позволяет заключить, что могут существовать два предельных случая распределения заряда:

- 1) заряжены только тонкие слои около электродов;
- 2) весь заряд распределен по объему пленки.

Оценим плотность заряда в этих предельных случаях по (6), принимая $\gamma = 0.1$.

В первом предельном случае, если принять толщину заряженных слоев d_{ch} порядка нескольких десятков нм (при толщине пленки 1000 нм), то относительная плотность заряда $C_{ch} \sim 10^{-4}$, что по порядку величины совпадает с концентрацией точечных дефектов в цирконате свинца при реакторном облучении [3,4].

Во втором предельном случае, когда толщина слоя, содержащего заряды, d_{ch} равна толщине пленки; относительная плотность заряда оказывается $C_{ch} \sim 10^{-5}$.

В действительности возможны промежуточные варианты, например, заряд может быть распределен по всему объему, но также вероятно наличие около электродов тонких слоев материала, которые заряжены иначе. Можно предположить, что для антисегнетоэлектрических материалов (таких как цирконат свинца) случай 2 более предпочтителен. В антисегнетоэлектрике дипольные моменты соседних кристаллических ячеек имеют противоположные направления [5], и следовательно, среднее электрическое поле в кристалле приблизительно равно нулю. Поэтому значительное количество заряженных дефектов не перемещаются на границы доменов или поверхность, а остаются в объеме. При этом можно полагать, что заряды почти однородно распределены в объеме пленки, поскольку при облучении нейтронами дефекты создаются в объеме материала равномерно.

Для низких доз облучения нейтронами (Φ) плотность заряда (концентрация дефектов) должна быть пропорциональна дозе облучения

$$C_{ch} = \alpha\Phi, \quad (7)$$

где α — коэффициент пропорциональности. Следовательно, относительное уменьшение температуры Кюри–Вейсса (γ) должно изменяться с дозой по квадратичному закону (см. выражение (6)):

$$\gamma \approx \left(C_{ch} \frac{d_{ch}}{d_{dis}} \right)^2 = \left(\frac{d_{ch}}{d_{dis}} \right)^2 \alpha^2 \Phi^2 = K\Phi^2, \quad (8)$$

где $K = \left(\frac{d_{ch}}{d_{dis}} \right)^2 \alpha^2$ — коэффициент пропорциональности.

Из обработки полученных экспериментальных результатов по измерению диэлектрической проницаемости облученных нейтронами пленок цирконата свинца были найдены значения относительных изменений

температуры Кюри–Вейсса (γ) для двух различных доз облучения нейтронами: $5 \cdot 10^{21}$ н./м² (один образец) и 10^{22} н./м² (два образца) (рис. 2). Один из образцов, облученных дозой 10^{22} н./м², не был отожжен перед облучением, при этом T_0 мало уменьшилась. Другой был предварительно отожжен, и в этом случае T_0 уменьшилась значительно.

Подставляя экспериментальные значения γ и соответствующие значения доз облучения в выражение (8), получаем, что для отожженных образцов коэффициент пропорциональности $K \approx 1.36 \cdot 10^{-45}$ м⁴ (отсюда при $d_{ch} = 1000$ нм и $d_{dis} \approx 0.03$ нм можно оценить коэффициент α в формуле (7) как $\alpha \approx 1.16 \cdot 10^{-27}$ м²). Построенная с использованием этого значения K по формуле (8) теоретическая кривая $\gamma(\Phi)$ представлена на рис. 2 (кривая 1). Видно, что два экспериментальных значения γ для различных доз удовлетворительно согласуются с этой теоретической оценкой (обозначено буквой **a** на рис. 2) в отличие от третьего значения (**b**), которое лежит ближе к оси ординат. Поскольку в этом последнем случае в образце, не отожженном перед облучением, существует большое количество структурных нарушений, таких как примеси или иные дефекты, то они могут служить центрами рекомбинации для зарядов. Следовательно, плотность заряда в этом образце меньше, чем в предварительно отожженном, где все такие центры рекомбинации удалены отжигаем. Действительно, если уменьшить значение коэффициента пропорциональности между плотностью заряда и дозой облучения до величины $\alpha \approx 6 \cdot 10^{-28}$ м² (т.е. уменьшить плотность заряда при той же дозе облучения), то коэффициент K станет равным $K \approx 3.6 \cdot 10^{-46}$ м⁴. Тогда теоретически кривая $\gamma(\Phi)$, построенная в соответствии с формулой (8) при этом значении K , будет хорошо соответствовать экспериментальному значению γ для неотожженного образца (кривая 2 на рис. 2). Таким образом, относительное уменьшение температуры Кюри–Вейсса (γ) для отожженного образца больше, чем для неотожженного.

Можно ожидать, что зависимость $\gamma(\Phi)$ будет отклоняться от квадратичного закона при высоких дозах, поскольку каскадные области начинают перекрываться, и рекомбинация зарядов становится более интенсивной. Поэтому плотность зарядов должна быть пропорциональна дозе в степени меньше, чем единица. Значит, относительное уменьшение температуры Кюри–Вейсса должно изменяться медленнее, чем по квадратичному закону, и при очень больших дозах возможен выход зависимости $\gamma(\Phi)$ на насыщение.

Таким образом, в настоящей работе приведены результаты экспериментального и теоретического исследования влияния нейтронного облучения на поведение диэлектрической проницаемости антисегнетоэлектрической пленки PbZrO. Показано, что температура Кюри–Вейсса в облученном материале уменьшается пропорционально квадрату дозы нейтронов, что может быть объяснено возникновением при облучении заряженных дефектов, распределенных в объеме пленки.

Работа выполнена при частичной поддержке ассоциации EURATOM–OEAW, Австрийской Академии Наук, РФФИ (проекты N 99–02–17990 и 00–15–96812), а также Министерства образования Российской Федерации (проект N E00–3.4–93).

Список литературы

- [1] *Di Maio M.* // PhD Thesis, RWTH Aachen, 1999. 120 p.
- [2] *Bittner R., Humer K., Weber H.W.* et al. // Proc. of ISIF 2001. March 11–24, 2001. Colorado Springs, USA.
- [3] *Kulikov D.V., Trushin Yu.V., Kharlamov V.S.* et al. // 4-th Int. Workshop NDTCS, A.I. Melker, Ed. Proc. of SPIE. 2001. V. 4348. P. 264–269.
- [4] *Куликов Д.В., Лесных Д.А., Трушин Ю.В.* и др. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. В. 8. С. 19–25.
- [5] *Strukov B.A., Levanyuk A.P.* Ferroelectric Phenomena in Crystals. Berlin: Springer, 1998. 405 p.
- [6] *Bratkovsky A.M., Levanyuk A.P.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. N 22. P. 15042–15050.