

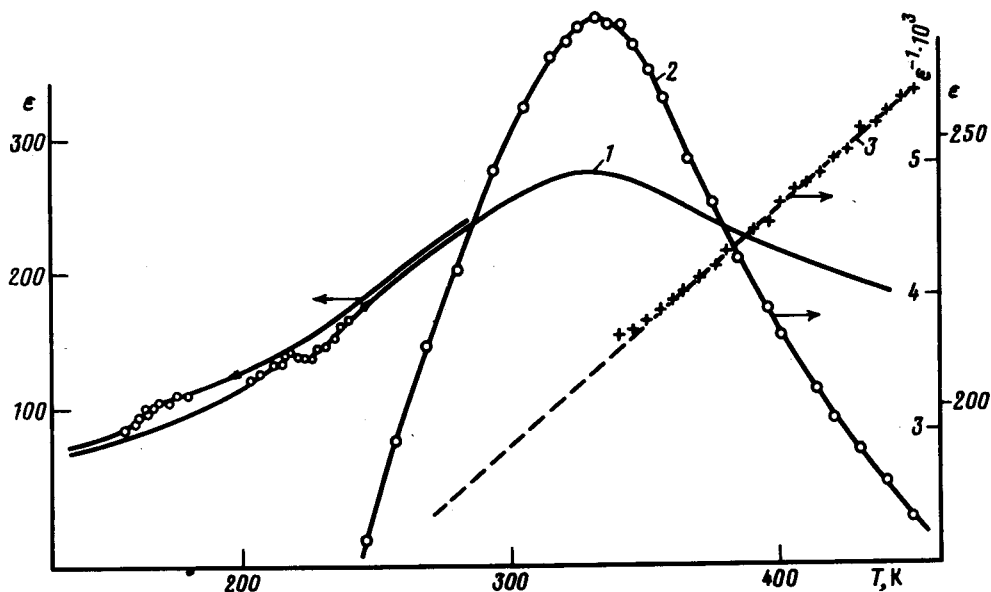
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ОКСИДАХ СЕМЕЙСТВА ПЕРОВСКИТА

В.М.Ищук, Л.А.Квичко, В.П.Семиноженко,
В.Л.Соболев, Н.А.Спиридонов

Обнаружены аномалии диэлектрической проницаемости $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, аналогичные аномалиям при фазовых переходах в сегнето- и антисегнетоэлектриках типа BaTiO_3 .

Открытие высокотемпературной сверхпроводимости повысило интерес к исследованию перовскитных оксидов. Поскольку сложные оксиды семейства перовскита обладают ярко выраженными особенностями диэлектрических свойств, то в них возможны сегнето-(СЭ) и антисегнетоэлектрические (АСЭ) фазовые переходы (ФП). Поэтому представляет интерес исследование диэлектрических свойств оксидов, возможных СЭ и АСЭ состояний в них.

В настоящее время имеется ряд экспериментальных результатов, позволяющих предположить существование СЭ (или АСЭ) упорядочения в оксидах типа 1–2–3 (краткий обзор этих данных приведен в ¹). Судя по имеющимся результатам, СЭ упорядочение должно быть связано с диэлектрическими доменами, существующими в металлической матрице оксида. С другой стороны, имеются подтверждения такой гетерофазной структуры $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ²⁻⁴, при этом в ^{3,4} показано, что в кристалле существуют домены с пониженным содержанием кислорода. В связи с этим, целью данной работы является исследование диэлектрических свойств $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ с пониженным содержанием кислорода.



Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (1, 2) (2 — вблизи ϵ_{max}) и обратной диэлектрической проницаемости (3)

Образцы для диэлектрических исследований были получены прессованием отожженных порошков $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($T_s \approx 90$ К) давлением 2 кбар с органическим диэлектрическим связующим при 250–280 °С в виде дисков диаметром 10 и толщиной 1 мм. В качестве связующего использовали фторопласт ФТ-3М, степень наполнения 40%. Диэлектрическая проницаемость ФТ-3М практически не зависит от температуры (при 200 К $\epsilon \approx 2,5$, при

370 К $\epsilon \approx 3,0^5$). Прессование давлением 2 кбар при температурах, при которых начинается десорбция кислорода из кристаллической решетки, высокая газопроницаемость связующего, способствующая удалению кислорода от зерен керамики, позволяет получить образцы с пониженным содержанием кислорода. Диамагнитный отклик отсутствует. Электроды на торцевые поверхности впрессовывались в процессе изготовления образцов, что позволило избавиться от дополнительной термообработки для вжигания электродов.

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости приведена на рисунке. Она имеет вид, характерный перовскитным СЭ и АСЭ с ФП второго рода — $\epsilon(T)$ проходит через максимум, а при более высоких температурах $\epsilon^{-1}(T)$ подчиняется закону Кюри–Вейсса. Температурного гистерезиса нет. Постоянная Кюри–Вейсса близка к значениям постоянных Кюри–Вейсса в хорошо изученных СЭ и АСЭ со структурой перовскита: PbHfO_3 , PbTiO_3 , PbZrO_3 , BaTiO_3 .

При более низких температурах обнаружена аномалия диэлектрических свойств, указывающая на ФП первого рода: нагревание вызывает переход при 218 К, охлаждение — при 167 К. Обращает на себя внимание совпадение положения данной аномалии с положением аномалий температурных зависимостей других физических характеристик: сопротивления в виде ПТКР⁶, внутреннего трения и затухания звука^{6,7}, позитронной аннигиляции⁸. В⁹ проведено измерение $\epsilon(T)$ на керамических образцах с содержанием кислорода, близким к 6,0 при температурах ниже 290 К. Отмечается корреляция температурной зависимости ϵ , приведенной в⁹ и полученной нами. В этой работе также указывается на аномалию зависимости $\epsilon(T)$ при 220 К.

Подобно тому как при большом содержании кислорода в металлической матрице существуют включения диэлектрической фазы, так и при малом содержании кислорода в диэлектрической (полупроводниковой) матрице возможны домены металлической фазы. В этом случае на поверхности раздела возникает барьерный слой, обладающий емкостью $\epsilon(T)/d$ (d — толщина барьерного слоя. Этот вопрос подробно обсуждается в¹⁰ для СЭ BaTiO_3). В этом случае сохраняется характер температурной зависимости $\epsilon(T)$ с особенностями при ФП, в том числе и закон Кюри–Вейсса в парафазе, но константа Кюри–Вейсса перенормируется.

Таким образом, в работе обнаружены аномалии диэлектрических свойств в системе Y–Ba–Cu–O, которые можно связать с переходами в дипольно упорядоченные состояния. Постоянная Кюри–Вейсса порядка 10^5 К указывает на ФП типа смещения. (Для другого известного типа СЭ или АСЭ ФП "порядок–беспорядок" постоянная Кюри–Вейсса на два порядка меньше).

Литература

1. Kurtz S.K., Cross L.E., Setter N. et al. Mater. Lett., 1988, 10, 317.
2. Алексеевский Н.Е., Гарифуллин И.А., Гарифьянов Н.Н. и др. Письма в ЖЭТФ, 1988, 48, 36.
3. Chen C.H., Werder D.J., Schneemeyer L.E. et al. Phys. Rev. B, 1988, 38, 2888.
4. Sarikaya M., Stern E.A. Phys. Rev. B, 1988, 37, 9373.
5. Справочник по пластическим массам. — М.: Химия, 1975, 1, 448.
6. Calemchuk R., Bonjour E., Henry J.Y. et al. Physica C, 1988, 153–155, pt. 1, 960.
7. Xiahua C., Linhai S., Yening W. et al. Mod. Phys. Lett. B, 1988, 2, 737.
8. Balog A.G., Puff W., Litzky L. et al. Phys. Rev. B, 1988, 38, 2883.
9. Testardy L.R., Moulton W.G., Mathias H. et al. Phys. Rev. B, 1988, 37, 2324.
10. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков. — М.: Энергия, 1976, с. 335.

Поступила в редакцию
23 ноября 1988 г.