

УДК 537.226+539.26

© 1991

КИСЛОРОДНО-ТЕТРАЭДРИЧЕСКИЕ КРИСТАЛЛЫ

 AB_2O_4 (A=Ba, Sr; B=Al, Ga):

ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА

И ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

В. В. Журов, А. А. Буш, С. А. Иванов,
С. Ю. Стефанович, Б. Н. Романов

В температурном интервале 100—1200 К проведено комплексное физико-химическое исследование монокристаллов AB_2O_4 (A=Ba, Sr; B=Al, Ga), выращенных методом бестигельной зонной плавки и с помощью раствор-расплавной технологии. Совокупность полученных экспериментальных данных свидетельствует, что кристаллы $BaAl_2O_4$, $SrAl_2O_4$, $BaGa_2O_4$ имеют полярные фазы ниже 400, 940, 1210 К соответственно. Обнаруженные фазовые переходы в указанных соединениях, сопровождающиеся полярными искажениями структуры «заполненного» тридимита, классифицированы как несобственные сегнетоэлектрические. Установлено также наличие анионной проводимости, особенно заметной в плоскости, перпендикулярной (псевдо)гексагональной оси кристалла.

Сложные оксиды AB_2O_4 , где A=Ba, Sr, B=Al, Ga, кристаллизуются в структурном типе «заполненного» тридимита. Возможность возникновения спонтанно-поляризованного состояния в указанном семействе впервые обсуждалась в [1] на примере составов $BaLi_{2x}Al_{2-2x}F_{4-x}O_{4-x}$ ($0.15 \leq x \leq 0.30$). Вслед за тем сегнетоэлектрические и родственные им свойства были обнаружены у $BaZnGeGeO_4$ [2], $CsCoPO_4$ [3] и некоторых других оксидов с тридимитоподобными каркасами. В частности, в [4] сделан вывод, что $BaAl_2O_4$ является сегнетоэлектриком с $T_c=400$ К. Вместе с тем диэлектрические и структурные свойства близких аналогов последнего соединения изучены недостаточно. В связи с этим нами предпринято комплексное исследование монокристаллов $BaAl_2O_4$, $BaGa_2O_4$, $SrAl_2O_4$, $(Ba, Sr)Al_2O_4$ в широком интервале температур.

1. Выращивание монокристаллов

Монокристаллические образцы $Ba_{1-x}Sr_xAl_2O_4$ с $0 \leq x \leq 0.5$ были получены в процессе выращивания монокристаллов $R(Ba, Sr)_2Cu_3O_y$ (R=Y, лантаноиды) путем медленного охлаждения расплавов смесей R_2O_3 —BaO—SrO—CuO в алундовых тиглях [5]. Кристаллы прозрачны, бесцветны или со слабо-зеленоватой окраской, имеют вид гексагональных пластин размерами $1 \times 2 \times 2$ мм, не проявляют спайности.

Выращивание монокристаллов $SrAl_2O_4$ и $BaGa_2O_4$ проводилось методом бестигельной зонной плавки с оптическим нагревом на установке УРН-2-3П, описанной в [6]. Зонную перекристаллизацию керамических стержней составов $SrO \cdot Al_2O_3$ и $BaO \cdot Ga_2O_3$ проводили на воздухе с линейной скоростью 3—10 мм/ч и скоростью вращения штоков 40—100 об./мин. Для синтеза кристаллов использовали реактивы Al_2O_3 и Ga_2O_3 марки ос. ч., $SrCO_3$ — ч. д. а., BaO — ос. ч. В случае $SrAl_2O_4$ получены монокристаллические булы диаметром до 10 и длиной до 40 мм; монокристаллы прозрачны, бесцветны. В процессе зонной перекристаллизации $BaO \cdot Ga_2O_3$

Состав кристаллов (по данным РСМА)	Пространственная группа	Параметр ячейки				T_g, K	Пироэлектрическая постоянная при 300 К $\gamma, \text{пКл} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$
		a	b	c	β		
$Ba_{0.98}Al_2O_{4-\delta}$ ($Y < 0.01$ ат. %, $Sr < 0.03$ ат. %)	$R6_3$	10.452 (2)		8.799 (2)		400	400
$(Ba_{0.93}Sr_{0.07})_{0.97}Al_2O_{4-\delta}$	$R6_3 22$	5.222 (1)		8.700 (2)		—	—
$Sr_{1.1}Al_2O_{4+\delta}$	$P2_1$	8.437 (1)	8.813 (1)	5.156 (1)	93.44 (2)	940	4
$Ba_{1.05}Ga_2O_{4+\delta}$	$R6_3$	18.604 (1)		8.659 (1)		1070	170

наблюдалось образование кристаллических буль черного цвета, которые при охлаждении светлели и растрескивались на мелкие бесформенные кристаллики. Удалось выделить прозрачные бесцветные монокристаллы $BaGa_2O_4$ размерами до $0.5 \times 1 \times 1$ мм.

Состав кристаллов контролировался методом рентгеноспектрального микроанализа на спектрометре САМЕВАХ-301. Результаты анализа представлены в таблице.

2. Рентгенодифракционные исследования

Выбор элементарной ячейки при комнатной температуре, а также установление закона рентгеновских погасаний для специально приготовленных сферических монокристаллов $BaAl_2O_4$ и $Ba_{0.93}Sr_{0.07}Al_2O_4$ размером 0.2 мм проводились на дифрактометре Nicolet РЗ/РЗ (MoK_α). Для двух других кристаллов в связи с их интенсивным двойникованием ячейка выбиралась на основании индцирования порошковых с учетом данных об ацентризме

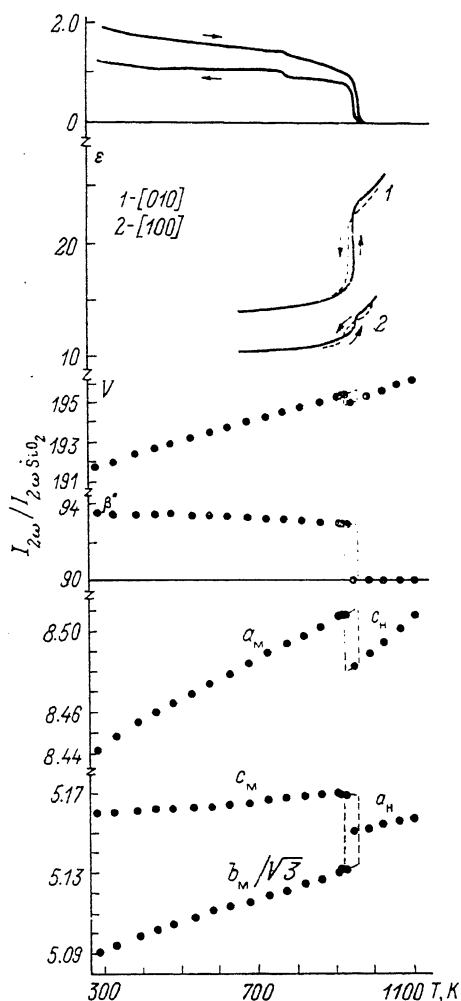


Рис. 1. Температурные зависимости параметров (Å) и объема (Å^3) элементарной ячейки, диэлектрической проницаемости ϵ (вдоль двух кристаллографических направлений) и сигнала второй оптической гармоники $I_{2\omega}/I_{\omega SiO_2}$ (на нагрев и охлаждение) для кристаллов $SrAl_2O_4$.

структуры и ориентации полярной оси, полученных в ходе нелинейно-оптических и электрофизических исследований.

Съемку порошковых диаграмм проводили на дифрактометре ДРОН-3 (CuK_α -излучение, β -фильтр, скорость сканирования $1/4$ град/мин). Препараты готовили растиранием монокристаллов с последующим осаждением порошка из спиртовой суспензии на подложку из плавяного кварца. По-

рошкограммы расшифровывались с помощью программы автоматического индцирования DICVOL [7], адаптированной для ЭВМ IBM PC/AT.

На порошкограмме $BaAl_2O_4$ не удалось зарегистрировать очень слабые сверхструктурные отражения, обусловленные удвоением элементарной ячейки вдоль оси a , наблюдавшиеся нами, а также в [8], при рентгеновском изучении монокристаллов. Для $BaGa_2O_4$ на порошкограмме надежно фиксируются сверхструктурные отражения, отвечающие учетверению параметра a , что согласуется с данными [9]; свидетельств ромбичности [10]

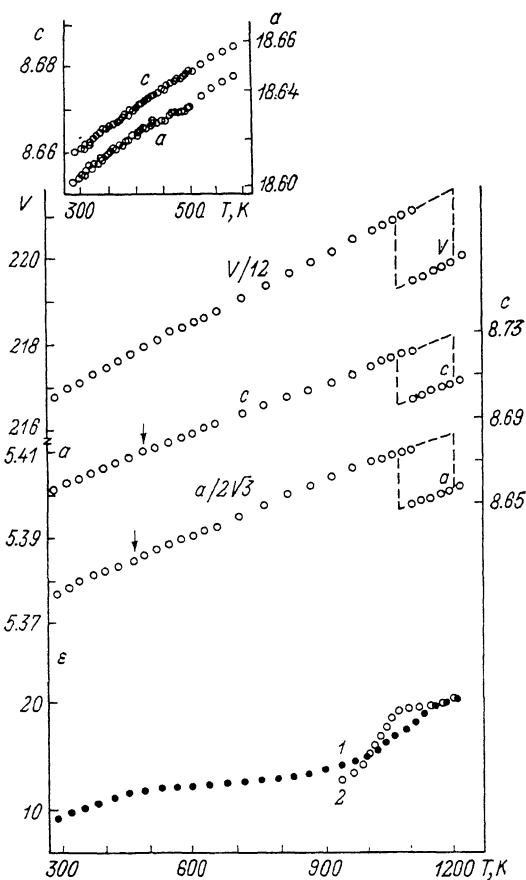


Рис. 2. Температурные зависимости параметров (\AA) и объема (\AA^3) элементарной ячейки, диэлектрической проницаемости ϵ вдоль полярной оси (1 — нагрев, 2 — охлаждение) для кристаллов $BaGa_2O_4$.

Участок, отмеченный стрелкой приведен для наглядности в другом масштабе.

элементарной ячейки нами не обнаружено. Для $SrAl_2O_4$ индцирование порошкограммы привело к моноклинной ячейке с параметрами, близкими к указанным в [11]. Наличие пирозффекта только вдоль оси b ориентирует полярную ось $SrAl_2O_4$ именно в этом направлении.

Высокотемпературные рентгеновские эксперименты выполнены на дифрактометре ДРОН-3 с нагревательной камерой [12], снабженной регулятором ВРТ-2, в режиме поточечного сканирования с шагом 0.02 град (CuK_α - и SrK_α -излучения, β -фильтр). Точность поддержания температуры составляла ± 2 K, погрешность определения положения дифракционного максимума $\Delta 2\theta \approx 0.01 \div 0.03$ град. При низкотемпературных измерениях использовали приставку УРНТ-180.

Монокристаллы $Ba_{0.93}Sr_{0.07}Al_2O_4$ при комнатной и более высокой температуре гексагональны и ацентричны, пр. гр. $R6_322$. Их кислородно-тетраэдрический каркас в максимальной степени приближается к струк-

туре β -тридимита. Изменений в строении $\text{Ba}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{Al}_2\text{O}_4$ не обнаружено и при понижении температуры до 200 К.

Из рис. 1—3 следует, что структурные изменения в BaAl_2O_4 , SrAl_2O_4 и BaGa_2O_4 происходят при температурах как выше, так и ниже комнатной. В SrAl_2O_4 моноклинная симметрия изменяется на гексагональную выше 940 К. При этом параметры ячейки и ее объем испытывают скачок (рис. 1), характерный для фазовых переходов I рода. В BaGa_2O_4 тоже имеет место переход I рода, однако он реализуется в широком интервале температур 1070—1210 К (рис. 2). Переход сопровождается исчезновением сверхструктуры, связанной с учетверением параметра a , гексагональная форма ячейки при этом сохраняется. Выше 1210 К вероятно пр. гр. $P6_322$.

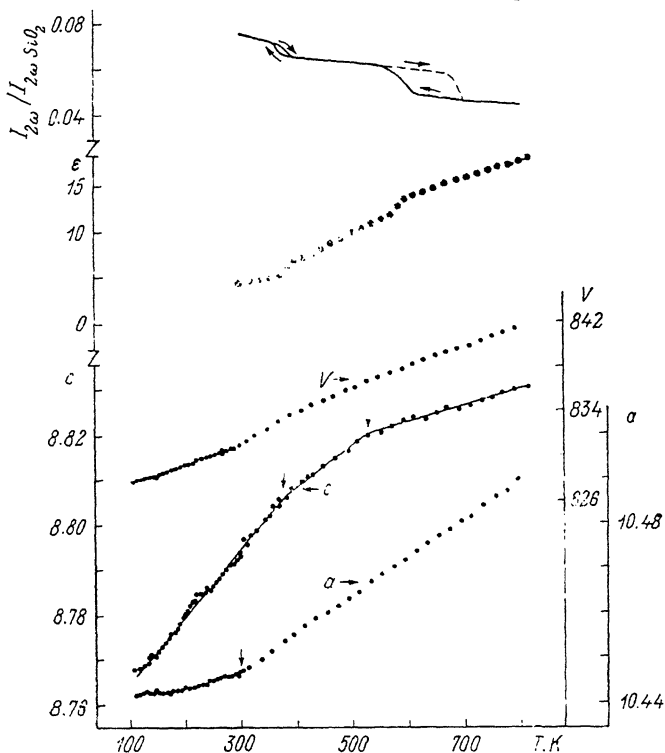


Рис. 3. Температурные зависимости параметров (\AA) и объема (\AA^3) элементарной ячейки, диэлектрической проницаемости ϵ вдоль оси c и сигнала второй оптической гармоники $I_{2\omega}/I_{2\omega\text{SiO}_2}$ (на нагрев и охлаждение) для кристаллов BaAl_2O_4 .

На температурной зависимости размеров элементарной ячейки BaAl_2O_4 отсутствуют скачкообразные изменения, но наблюдаются изломы при 300, 370, 530 К (рис. 3). Очень слабые интенсивности сверхструктурных рефлексов на порошкограмме BaAl_2O_4 не позволяют однозначно связать указанные аномалии с изменениями сверхструктуры, однако для превращения II рода вблизи 370 К факт изменения сверхструктуры вытекает из сопоставления монокристалльных рентгеноструктурных данных для BaAl_2O_4 с данными для его аналога с частичным замещением бария на стронций (см. таблицу). Природа двух других изломов на температурных зависимостях параметров пока неизвестна, однако можно предположить, что им также отвечают фазовые превращения II рода.

3. Генерация второй оптической гармоники

Изучение нелинейных оптических свойств проводилось порошковым методом [13], для чего из монокристаллов были приготовлены поликристаллические препараты с размером частиц 3—5 мкм. Сигнал второй

оптической гармонике (ВГ) возбуждался в них излучением ИАГ: Nd-лазера (ЛТИ-ПЧ-7) и регистрировался по схеме «на отражение» [14]. В качестве эталона использовался порошок α -кварца той же степени дисперсности. При 300 К нормированная на кварц величина ВГ составила 0.07 для BaAl_2O_4 , 0.1 для BaGa_2O_4 и около 1.5 для SrAl_2O_4 . Оптическая нелинейность этих кристаллов изменяется от характерного для ацентричных кристаллов группы кварца значения $0.5 \cdot 10^{-12}$ м/в (SrAl_2O_4) до аномально малых значений $0.1 \cdot 10^{-12}$ м/в в случае алюмината и галлата бария. Резкое падение ВГ для SrAl_2O_4 при 940 К отвечает фазовому переходу I рода в неполярное состояние (рис. 1), для остальных составов изменения ВГ с температурой незначительны. Небольшие аномалии вблизи 400 К и в интервале 580—650 К для BaAl_2O_4 согласуются с данными высокотемпературной рентгенографии. Некоторое различие в положении для высокотемпературной аномалии для BaAl_2O_4 связано, вероятно, с высокой скоростью изменения температуры при изучении ВГ (5—10 К/мин) в отличие от термостатического режима при рентгеновских исследованиях.

4. Электрофизические свойства

Изучение пьезоэлектрического эффекта проводили квазистатическим методом в интервале 120—600 К. В случае BaAl_2O_4 измерения проводили на пластинчатых монокристаллах с нанесенными на грани (001) металли-

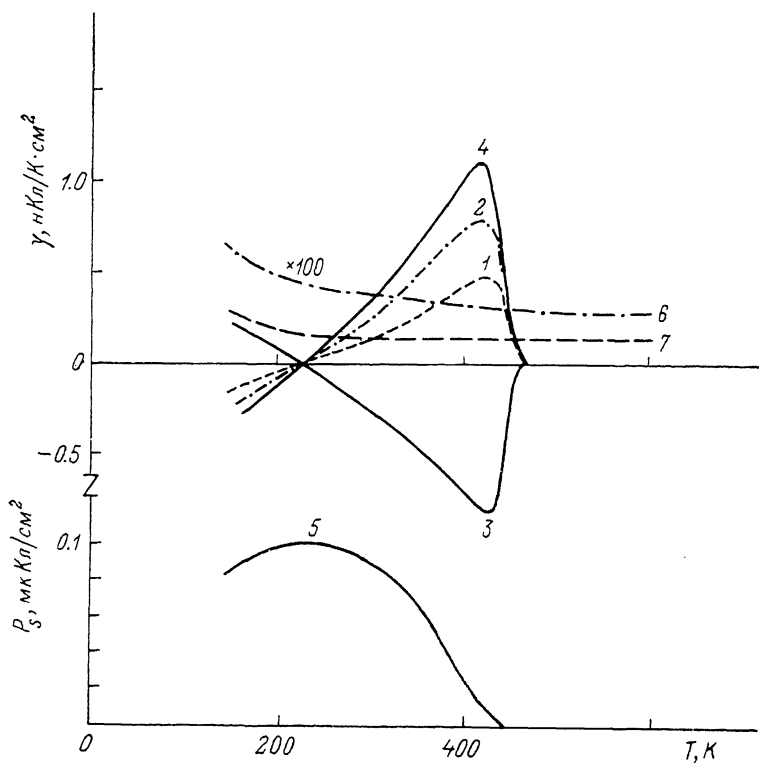


Рис. 4. Температурные зависимости γ для кристаллов BaAl_2O_4 (1—4), SrAl_2O_4 (6), BaGa_2O_4 (7) и P_s для BaAl_2O_4 (5).

Кривые 1—4 получены после поляризации кристаллов в полях +0.6, +1.8, -1.8, +4.0 кВ/см соответственно. При измерении кривых 1, 2, 4 и кривой 3 кристалл подключался к входу электрометра разными сторонами.

ческими электродами; в случае SrAl_2O_4 использовали вырезанные из були пластины, ориентированные вдоль псевдоромбических осей a , b и c ; в случае BaGa_2O_4 измерения проводились на пластинчатых осколках кристаллов, ориентация которых не контролировалась. Поляризацию кристаллов

осуществлялись приложением к образцам электрического поля напряженностью 4 кВ/см при их охлаждении от 600 до 300 К.

Кристаллы $BaGa_2O_4$ и $SrAl_2O_4$ проявляют пьезоэлектрическую активность во всей изученной области температур, кристаллы $BaAl_2O_4$ — только ниже 400 К, для $Ba_{0.93}Sr_{0.07}Al_2O_4$ пьезоэффект не обнаружен. Для $BaAl_2O_4$ приложенное поле изменяет величину пьезоэффекта и его знак. Максимальные значения пьезокоэффициента γ приведены в таблице.

На зависимости $\gamma(T)$ для кристаллов $BaAl_2O_4$ наблюдаются выраженный экстремум при 400 К, слабая аномалия при 230 К, а также изменение знака при 200 К (рис. 4). Зависимости $\gamma(T)$ воспроизводятся при повторных измерениях, если температуру не поднимать выше 400 К. В противном случае требуется новая поляризация кристалла. Пьезоэффект на кристаллах $SrAl_2O_4$ наблюдался только в направлении оси b . В перпендикулярных оси b направлениях пьезоэффект отсутствует. С повышением температуры пьезоактивность $SrAl_2O_4$, а также $BaGa_2O_4$ уменьшается, что можно связать с ростом электропроводности кристаллов. Величина пьезосигнала для $SrAl_2O_4$ и $BaGa_2O_4$ не зависит от условий их поляризации.

Диэлектрическая проницаемость ϵ измерялась на ориентированных монокристаллах с серебряными и золотыми электродами на частотах 1 кГц и 1 мГц. Для всех составов ϵ содержит значительный вклад поляризации ионного смещения, который монотонно растет с температурой. При фазовых переходах I рода в $SrAl_2O_4$ и $BaGa_2O_4$ выше 940 и 1070 К ϵ дополнительно возрастает и демонстрирует значительный температурный гистерезис. Для $BaAl_2O_4$ имеются две аномалии ϵ : резкая вблизи 400 К и размытая в области 580—650 К (рис. 3).

Наиболее выраженной аномалии ϵ в виде ступеньки в направлении оси b в кристалле $SrAl_2O_4$ отвечает аналогичная аномалия электропроводности, которая непосредственно выше перехода в гексагональную фазу достигает в этом направлении значения $10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. В перпендикулярной плоскости проводимость на порядок ниже. Это обстоятельство, а также пренебрежимо малый вклад электронной проводимости позволяют отнести весь перенос в $SrAl_2O_4$, а также в алюминате и галлате бария, где он выражен менее ярко, за счет перемещения анионов кислорода по цепочкам позиций в плоскости, содержащей кольца из AlO_4 тетраэдров. Косвенным свидетельством в пользу такого вывода являются структурные данные о разупорядоченности трех из четырех независимых анионов в тридимитоподобном каркасе соединения $CsMnPO_4$ [15].

5. Обсуждение результатов

Совокупность полученных данных свидетельствует, что все три соединения $BaAl_2O_4$, $SrAl_2O_4$ и $BaGa_2O_4$ имеют полярные фазы ниже 400, 940 и 1210 К соответственно. Для $BaAl_2O_4$ бесспорной является сегнетоэлектрическая природа полярного состояния, на что указывает возможность обращения знака пьезосигнала электрическим полем. Ряд специфических черт этого сегнетоэлектрика — малость аномалии ϵ , скорее линейная, чем степенная с показателем 1/2 зависимость спонтанной поляризации от температуры вблизи $T_c=400$ К — заставляют отнести его к числу несобственных. Близкими свойствами обладает и $BaGa_2O_4$, за исключением того, что для него не удалось наблюдать влияния поля на пироток (возможно, из-за высокого значения $T_c=1210$ К). В соответствии с представлениями о несобственном сегнетоэлектричестве фазовый переход в $BaGa_2O_4$ сопровождается кратным изменением объема элементарной ячейки. Моноклинное искажение структуры $SrAl_2O_4$ и отсутствие непрерывности изменения свойств в твердых растворах $(Ba, Sr)Al_2O_4$ указывают на самостоятельный механизм перехода полярная—неполярная фаза в этом кристалле при 940 К. В пользу сегнетоэлектрической природы перехода здесь говорит существование довольно сильной зависимости от температуры интенсивности второй гармоники, а значит, и спонтанной поляризации при $T \rightarrow T_c=940$ К.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Dunne T. G., Stemple N. R. // *Phys. Rev.* 1960. V. 120. N 6. P. 1949—1950.
- [2] Sakashita H., Terauchi H., Tanba N. et al. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1986. V. 55. N 11. P. 3918—3923.
- [3] Blum D., Peuzin J. C., Henry J. H. // *Ferroelectrics.* 1984. V. 61. N 4. P. 265—279.
- [4] Буш А. А., Лаптев А. Г. // *ФТТ.* 1989. Т. 31. № 3. С. 317—318.
- [5] Буш А. А., Сиротинкин В. П., Титов Ю. В. и др. // *СФХТ.* 1989. Т. 2. № 9. С. 38—44.
- [6] Balbashov A. M., Egorov S. K. // *J. Cryst. Growth.* 1981. V. 52. P. 498—504.
- [7] Louer D., Vargas R. // *J. Appl. Cryst.* 1982. V. 15. P. 542—545.
- [8] Horkner W., Muller-Buschbaum Hk. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1979. V. 451. P. 40—44.
- [9] Кобзарева В. П., Лыкова Л. Н., Ковба Л. М. // *Вестник МГУ.* 1975. № 4. С. 445—447.
- [10] Ковба Л. М., Лыкова Л. Н., Кобзарева В. П. и др. // *ЖНХ.* 1975. Т. 20. В. 9. С. 1970—1973.
- [11] Schulze A.-R., Muller-Buschbaum Hk. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1981. V. 475. P. 205—210.
- [12] Капышев А. Г. // Автореф. канд. дис. М., 1975. 124 с.
- [13] Kurts S. K., Perry T. T. // *J. Appl. Phys.* 1968. V. 39. N 8. P. 3798—3813.
- [14] Леонов А. П., Стефанович С. Ю. // *Получение и применение сегнето- и пьезо-электриков в народном хозяйстве.* М., МДНТП, 1984. С. 21—26.
- [15] Якубович О. В., Симонов М. А., Мельников О. К. // *Кристаллография.* 1990. Т. 35. № 1. С. 42—46.

Научно-исследовательский
физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило в Редакцию
28 ноября 1990 г.