

УДК 536.42 : 537.226.33

ЗАРОЖДЕНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ФАЗЫ D_{4h} НА ДИСЛОКАЦИЯХ В ПРИПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ SrTiO_3

*Е. В. Балашова, В. В. Леманов,
С. С. Рувимов, Л. М. Сорокин,
А. Б. Шерман*

На основе акустических и электронно-микроскопических исследований проанализировано влияние дислокаций на образование зародышей низкотемпературной фазы D_{4h} в матрице O_h в кристаллах титаната стронция. Показано, что в приповерхностном слое механически обработанных образцов, содержащем повышенную плотность дислокаций, фазовый переход $O_h \rightarrow D_{4h}$ происходит при более высоких температурах, чем в объеме. Полученные результаты хорошо согласуются с известными из литературы теоретическими представлениями, согласно которым дислокации являются центрами зарождения низкотемпературной фазы.

В [1-5], посвященных исследованию структурного фазового перехода $O_h \rightarrow D_{4h}$, в титанате стронция были обнаружены особенности рентгеновского рассеяния и отличие упругих свойств поверхностного слоя кристалла от его объемных свойств в интервале температур, несколько превышающих температуру фазового перехода $T_c \cong 105$ К. Это отличие связывалось с возникновением в поверхностном слое кристалла в указанной области температур низкотемпературной фазы D_{4h} . Появление фазы D_{4h} , как было показано в [5], обусловлено дефектами, образующимися в поверхностном слое в результате механической обработки исследуемых образцов. Механическая обработка приводит к увеличению в образце плотности дислокаций, причем прежде всего в поверхностном слое.

Теоретически вопрос о влиянии дислокаций на фазовый переход рассматривался в [6, 7]. В [6] было показано, что вблизи дислокации могут образовываться зародыши низкотемпературной фазы при температурах, превышающих температуру фазового перехода в матрице. Образование такого смешанного двухфазного состояния в соответствии с [7] должно вызвать перенормировку комплексных модулей упругости кристалла в окрестности фазового перехода.

Поскольку механически обработанные кристаллы, как правило, имеют наибольшую плотность дислокаций в приповерхностном слое, акустические аномалии, связанные с дислокационным механизмом образования низкотемпературной фазы, должны проявляться наиболее ярко при исследовании именно этой области кристалла. Соответственно представляется интересным проанализировать экспериментальные результаты исследования акустических свойств поверхностного слоя кристаллов титаната стронция, подвергнутых механической обработке, и сравнить их с теоретическими выводами работы [7], а затем сопоставить результаты такого анализа с прямыми электронно-микроскопическими измерениями плотности дислокаций в исследуемых кристаллах.

Для изучения вклада дислокаций были проведены измерения температурных зависимостей скорости и затухания поверхностных и объемных акустических волн в различных образцах титаната стронция, отличающихся качеством обработки поверхности. Использование одновременно поверхностных (ПАВ) и объемных акустических волн (ОАВ) позволяет

сравнить упругие свойства кристалла в приповерхностной области, где плотность дислокаций повышена, с упругими свойствами в его объеме. Наряду с акустическими исследованиями проводились измерения плотности дислокаций методом просвечивающей электронной микроскопии.

Исследуемые образцы титаната стронция вырезались из кристаллов, выращенных по методу Вернейля. ПАВ на частоте 114 МГц возбуждались

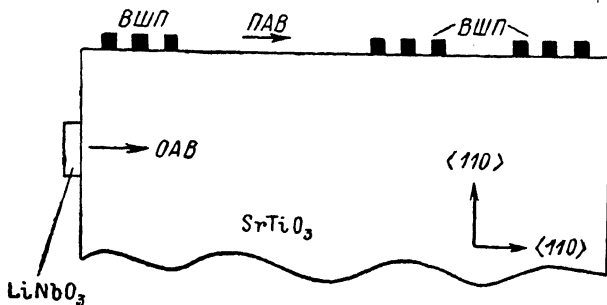


Рис. 1. Схема эксперимента.

встречно-штыревыми преобразователями (ВШП) [8], нанесенными на поверхность кристалла методом фотолитографии, и распространялись вдоль направления типа $\langle 110 \rangle$ по поверхности образцов $\{110\}$. В тех же кристаллах и в том же кристаллографическом направлении исследовались характеристики распространения объемных (продольных и поперечных)

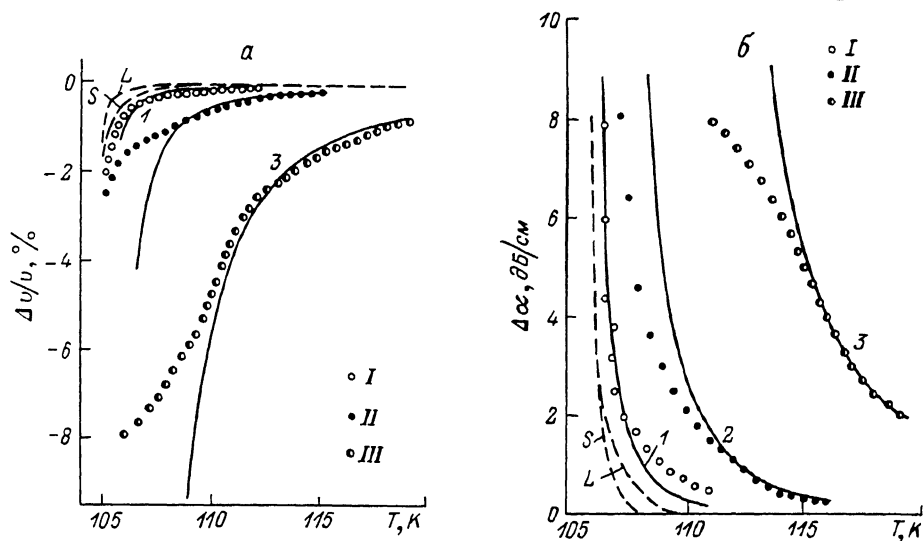


Рис. 2. Температурные зависимости скорости (а) и затухания (б) поверхностных и объемных (L — продольная, S — сдвиговая) акустических волн в трех образцах SrTiO_3 (I — химико-механическая полировка, II и III — механическая полировка).

Сплошные кривые — расчет в соответствии с выражениями (1) и (2) при различных значениях плотности дислокаций N , см^{-2} : 1 — 10^9 , 2 — 10^{10} , 3 — $1.2 \cdot 10^{11}$. Частота — 114 МГц.

акустических волн с частотой 110 МГц, возбуждаемых пьезопреобразователями из ниобата лития. Схема эксперимента представлена на рис. 1. Для измерения относительного изменения скорости ПАВ использовался метод интерференционных биений электромагнитных сигналов с двух выходных ВШП, расположенных на различных расстояниях от возбуждающей волну ВШП. Затухание ПАВ измерялось путем сравнения амплитуд этих сигналов. Для измерения затухания и скорости ОАВ использовался обычный эхо-импульсный метод.

Результаты температурных измерений скорости и затухания представлены на рис. 2 для трех образцов, отличающихся способом обработки по-

верхности (*I* — химико-механическая полировка поверхности, *II—III* — механическая полировка алмазными порошками, причем в случае образца *III* полировка более «жесткая»). Как видно из рисунка, имеется суще-

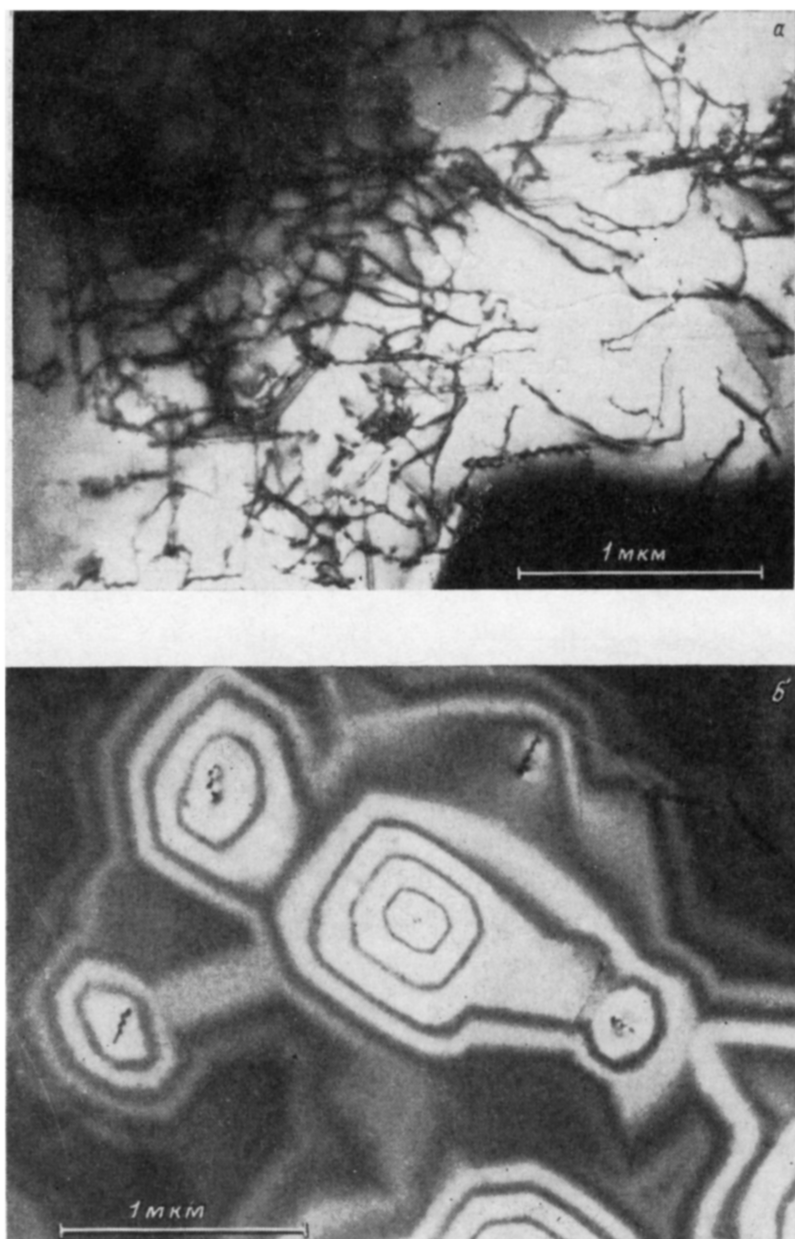


Рис. 3. Дислокационная структура SrTiO_3 .

— поверхностный слой образца *III* (механическая полировка), *б* — ростовые дислокации в объеме кристалла (в точках выхода дислокаций на поверхность кристалла видны ямки травления, окаймленные толстыми экстинкционными контурами).

ственное различие в температурных зависимостях скорости и в величинах затухания ПАВ для трех образцов, в то время как аналогичные объемные характеристики для всех образцов одинаковы. Если для образца *I* аномалии скорости и затухания ПАВ близки к соответствующим аномалиям для объема кристалла, то для образцов *II* и *III* аномалии упругих свойств

в приповерхностной области сдвинуты в сторону более высоких температур и характеризуются большим размытием.

Электронно-микроскопические исследования проводились на микроскопе JEM-7A при ускоряющем напряжении 100 кВ. Предварительно кристаллы разрезались на пластинки размерами 2.5×2.5 мм², которые утоньшались химико-динамическим способом [9] в травителе состава $1 \text{ HF} + 2 \text{ HNO}_3 + 2 \text{ H}_2\text{O}$ до появления отверстия в центре. Исследовались тонкие области кристалла (толщиной до 0.3 мкм) вблизи отверстия в пластине. Для изучения приповерхностных областей образцы утоньшались только с одной стороны, тогда как другая защищалась слоем воска. Для исследования плотности дислокаций в объеме кристалла пластинки утоньшались с двух сторон.

На рис. 3 приведены типичные изображения объемной (а) и приповерхностной областей (б) образца III, полированного механическим способом. Плотность дислокаций в объеме кристалла $N = 10^6 \div 10^7$ см⁻² оказывается на несколько порядков ниже, чем в приповерхностной области, где $N = 10^{10} \div 10^{11}$ см⁻². Дислокации в приповерхностной области распределены неравномерно и образуют скопления, отвечающие наиболее сильно деформированным в процессе механической полировки участкам кристалла. Когда расстояние между дислокациями становится сравнимым с экстинкционной длиной для используемого отражения, т. е. меньше 0.1 мкм, их изображения перекрываются, образуя на снимке темные области (рис. 3, а). По данным дифракционного анализа, значительную долю составляют краевые дислокации с вектором Бюргера типа $(a/2) \langle 110 \rangle$. В объеме кристалла дислокации, обусловленные ростом, также распределены неравномерно и образуют малоугловые границы.

Проанализируем полученные экспериментальные результаты, воспользовавшись теоретической моделью, развитой в [6, 7]. Согласно этой модели, около дислокаций благодаря упругим напряжениям при температурах, превышающих температуру фазового перехода в матрице, появляются зародыши новой фазы. В исследуемых нами кристаллах титаната стронция зародыши низкотемпературной фазы D_{4h} могут образовываться в упругом поле краевых дислокаций, которые сопровождаются тетрагональными искажениями кубической матрицы.

Вклад дислокационного механизма образования зародышей новой фазы в акустические аномалии вблизи точек фазовых переходов второго рода был рассмотрен в [7]. В случае $\Omega\tau < 1$ (Ω — частота звука, τ — время релаксации параметра порядка) для обусловленной дислокациями добавки к упругому модулю имеем

$$\text{Re } \Delta c = -\Delta c_0 \pi N r_0^2, \quad (1)$$

$$\text{Im } \Delta c = -\Delta c_0 \pi N r_0^2 \Omega \tau, \quad (2)$$

где

$$r_0 = \frac{B_d}{2} \left(\frac{T_c}{T - T_c} \right), \quad \tau = \tau_0 \left(\frac{T_c}{T - T_c} \right),$$

Δc_0 — скачок модуля упругости в точке фазового перехода второго рода в кристалле без дислокаций, $B_d \approx 10d^2$ (d — параметр решетки). Относительный скачок эффективного модуля упругости для ПАВ в соответствии с рис. 2, а равен приблизительно 0.2.

Расчетные зависимости скорости и затухания звука в кристалле с дислокациями, соответствующие выражениям (1) и (2), представлены на рис. 2. Наилучшее согласие между теорией и экспериментом получается при $\tau_0 = 9 \cdot 10^{-13}$ с и при плотности дислокаций N (см⁻²), равной 10^9 , 10^{10} , $1.2 \cdot 10^{11}$ для образцов I, II и III соответственно.

Полученные таким образом значения N удовлетворительно совпадают с электронно-микроскопическими данными. Что касается времени релаксации τ_0 , то оно несколько превышает значение $\tau_0 = 1.5 \cdot 10^{-13}$ с, полученное в [10] для $T < T_c$. Эта разница может быть связана с отличием динамических свойств параметра порядка в однородной низкотемпературной

фазе D_{4h} от его динамических свойств в зародыше этой фазы в матрице высокотемпературной фазы O_h .

При приближении к точке фазового перехода наблюдается отклонение экспериментальных зависимостей от теоретических. Такое отклонение прежде всего связано с нарушением в этой области температур условия, при котором дислокации можно считать не взаимодействующими ($Nr_0^2 < 1$, где r_0 — радиус зародыша). Действительно, при приближении к T_c r_0 увеличивается по закону $T_c/(T-T_c)$, и при плотности дислокаций, например, $N=10^{11}$ см⁻² имеем $Nr_0^2 \geq 1$ при $T-T_c \leq 5$ К.

Таким образом, соответствие результатов акустических и электронно-микроскопических исследований и развитой в [7] теории позволяет считать, что дислокации действительно являются центрами зарождения низкотемпературной фазы D_{4h} . При этом необходимо подчеркнуть, что в механически обработанных образцах, поверхностный слой которых содержит повышенную плотность дислокаций, D_{4h} фаза образуется преимущественно вблизи поверхности. В результате фазовый переход в приповерхностном слое происходит при более высоких температурах, чем в объеме. Соответственно обнаруженные в [1] особенности рентгеновского рассеяния связаны, как мы полагаем, не с влиянием поверхности как таковой, а с повышенной плотностью дислокаций в приповерхностном слое образца. В [11] с помощью метода двухкристалльной рентгеновской дифракции показано, что фазовый переход в объеме и в приповерхностной области происходит при одной и той же температуре. Однако в отличие от [1] в [11] поверхность механически обработанных образцов предварительно протравливалась в фосфорной кислоте. Наши исследования также показывают, что при тщательной химико-механической полировке, в результате которой нарушенный приповерхностный слой удаляется, температура фазового перехода для всего кристалла в целом оказывается одинаковой.

Л и т е р а т у р а

- [1] *Darlington C. N. W., O'Connor D. A. J. Phys. C*, 1976, vol. 9, N 19, p. 3561—3571.
- [2] *Höhlly U. T., Rohrer H. Phys. Rev. Lett.*, 1982, vol. 48, N 3, p. 188—191.
- [3] *Balashova E. V., Lemanov V. V., Sherman A. B. Ferr. Lett.*, 1983, vol. 44, N 10, p. 301—304.
- [4] *Balashova E. V., Lemanov V. V., Sherman A. B. Ferr. Lett.*, 1984, vol. 2, N 2, p. 89—92.
- [5] *Балашова Е. В., Леманов В. В., Шерман А. Б. ФТТ*, 1986, т. 28, № 9, с. 2717—2720.
- [6] *Набутовский В. М., Шапиро Б. Ю. ЖЭТФ*, 1978, т. 75, № 3, с. 948—959.
- [7] *Леванюк А. П., Сигов А. С., Кушинец Ю. М., Морозов А. И. ФТТ*, 1987, т. 29, № 2, с. 601—604.
- [8] *Балашова Е. В., Шерман А. Б. Письма в ЖТФ*, 1983, т. 9, № 2, с. 108—112.
- [9] *Прохоров В. И., Сорокин Л. М. ПТЭ*, 1973, № 3, с. 220—222.
- [10] *Laubereau A., Zurek R. Z. Naturforsch.*, 1970, Bd 25a, N. 3, S. 391—401.
- [11] *Okazaki A., Ohata N., Müller K. A. J. Phys. C*, 1986, vol. 19, N 25, p. 5019—5024.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
9 февраля 1988 г.