

5. Соколов В. К., Малый А. Ф. Когерентные оптические системы с обратными связями для обработки изображений.— Там же, с. 116.
6. Нежевенко Е. С. Новый подход к оптической аналоговой вычислительной технике.— Там же, с. 35—60.
7. Ferraro J., Häusler J. TV optical feedback systems.— Opt. Eng., 1980, v. 19, N 4, p. 442—451.
8. Collins S. A. Feedback in optics.— Opt. Eng., 1980, v. 19, N 4, p. 441.
9. Гаврилов Г. А. и др. Оптико-телевизионный процессор с инерционной обратной связью.— В кн.: Оптические и оптико-электронные методы обработки изображений и сигналов/Под ред. С. Б. Гуревича, В. К. Соколова. Л.: ЛФТИ, 1982, с. 77.
10. Matsuoka K. et al. Iterative image restoration by means of optical-digital hybrid system.— Appl. Opt., 1982, v. 21, N 24, p. 4493.
11. Гибин И. С., Разумова И. И., Тарков В. А. и др. Исследование двумерного параллельно-последовательного коррелятора изображений с интегрированием во времени.— В кн.: IV Всесоюз. школа молодых ученых и специалистов по оптической обработке информации: Тез. докл. Минск; ЛФТИ, 1982, ч. 1, с. 9—10.
12. Афанасьева О. А., Борзов С. М., Гибин И. С. и др. Восстановление изображений в итеративной оптико-электронной системе с обратной связью.— Автометрия, 1986, № 2.
13. Разумова И. И., Худик В. П. Прикладные вопросы реализации алгоритма ван Циттерта в оптико-электронной системе с обратной связью.— В кн.: Оптическая обработка изображений/Под ред. С. Б. Гуревича. Л.: Наука, 1985, с. 56—66.

Поступила в редакцию 27 августа 1985 г.

УДК 537.226.4 : 539.12.043

Г. Ж. ГРИНВАЛДС, С. С. ДИНДУН, А. Н. РУБУЛИС,  
А. А. СПРОГИС, У. А. УЛМАНИС,  
Л. А. ШЕБАНОВ, А. Р. ШТЕРНБЕРГ  
(Рига)

## ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА ПРОЗРАЧНЫХ СЕГНЕТОКЕРАМИК ЦТСЛ И СНС

**Введение.** Благодаря технологичности и доступности исходного сырья, полифункциональности, а также коррозионной и радиационной устойчивости керамика считается перспективным материалом для решения ряда научно-технических проблем. Уникальные электрооптические и фотоэлектрические свойства прозрачной сегнетокерамики (ПСК) уже находят применение в ряде твердотельных фотоэлектронных устройств, в том числе при создании быстродействующих модуляторов света, свето- и термозащитных фильтров, электрически управляемых цветных фильтров, пространственно-временных модуляторов света и дисплеев, оптоэлектронных измерителей напряжения (см., например, [1, 2]).

Одним из методов исследования и изменения параметров вещества является его радиационная обработка. Создаваемые радиацией дефекты могут путем влияния на электронную подсистему объекта изменить стабильность решетки и взаимодействовать с дефектами, уже существующими в исследуемом материале до облучения. Последнее свойство наиболее вероятно у сегнетоэлектриков с неупорядоченной структурой (в сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом). Классический модельный материал подобных сегнетоэлектриков — магнитоинат свинца (PMN), а также прозрачная сегнетокерамика ЦТСЛ (цирконат — титанат свинца, модифицированный лантаном), являющаяся объектом настоящего исследования. Сильнодефектная структура ЦТСЛ (вакансии в подрешетках А и В перовскитовой структуры с концентрацией порядка  $10^{21} \text{ см}^{-3}$ , кислородные вакансии, возможность внедрения ионов лантана в подрешетку В) предопределяет существование локальных диполей при

температуре, намного превышающей (около  $100^{\circ}\text{C}$  и более) температуру максимума диэлектрической проницаемости  $T_m$ , и обуславливает сильное размытие фазового перехода в керамике [3, 4].

Цель проведенных нами экспериментов, являющихся продолжением работ [5—7], — изучение влияния различного типа ионизирующего излучения на физические свойства сегнетокерамических материалов с разной степенью упорядоченности структуры.

**Объект и методика исследований.** Исследовались прозрачные сегнетокерамики ЦТСЛ X/65/35, где  $X = 1-10$  ат. % лантана и  $\text{Pb}(\text{Sc}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$  (СНС) [4].

ПСК была получена методом двухстадийного горячего прессования; в ЦТСЛ использовалось химически соосажденное сырье.

Образцы подвергались:

$\gamma$ -облучению в радиационном контуре при температуре  $45-50^{\circ}\text{C}$ ; мощность дозы  $1050$  Р/с, средняя энергия излучения  $\approx 1,15$  МэВ, доза облучения до  $3 \cdot 10^9$  рад (проведено также прямое исследование изменения диэлектрических свойств керамики при интенсивности  $\gamma$ -лучей  $10-10^3$  Р/с);

воздействию электронного потока; энергия  $\approx 4,5$  МэВ, мощность дозы  $\approx 10^{12}$  эл./ $\text{см}^2 \cdot \text{с}$ , доза до  $10^{18}$  эл./ $\text{см}^2$ ;

прямому облучению в горизонтальном канале ядерного реактора; энергия нейтронов  $\geq 0,1$  МэВ, доза до  $10^{18}$  н/см<sup>2</sup>. Плотность потока нейтронов менялась от  $1,8 \cdot 10^{11}$  до  $2,4 \cdot 10^{12}$  н/см<sup>2</sup> · с. Температура образцов во время облучения не превышала  $85^{\circ}\text{C}$ .

Проведенные исследования включали:

рентгеноструктурные измерения, проведенные на дифрактометре ДРОН-2 с применением методики просчета дифракционных профилей по точкам и непрерывного сканирования для определения относительных интегральных интенсивностей;

измерение диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и потерь  $\text{tg } \delta$  при частотах  $10^2, 10^3$  Гц;

получение петель диэлектрического гистерезиса в квазистатическом режиме по схеме Сойэра — Тауэра; по той же схеме измерялась и проводимость образцов;

измерение оптических спектров поглощения автоматическим спектрофотометром АСТА — МVII.

Для получения данных по восстановлению параметров облученной керамики проводился изохронный (длительностью до 30 мин) отжиг при соответствующей постепенно возрастающей температуре, после чего образец быстро охлаждался (до  $20^{\circ}\text{C}$ ) для фиксации образующегося метастабильного состояния.

**Экспериментальные результаты и их обсуждение.** Для  $\gamma$ -облученной и облученной электронами керамики ЦТСЛ (например, для ЦТСЛ 8/65/35) уменьшение диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и расширение максимума  $\epsilon(T)$  сопровождается сдвигом  $T_m$  в сторону высоких температур, что характерно и для большинства сегнетоэлектриков, подвергнутых ионизирующей радиации. Если проследить изменение  $\epsilon$  для керамики, облученной при постоянно нарастающих дозах в горизонтальном канале реактора, то в пределах доз от  $10^{17}$  до  $10^{18}$  н/см<sup>2</sup> выясняется тенденция ее значительного уменьшения, при этом эффект усиливается с увеличением дефектности исходного состава (с увеличением концентрации лантана X). В вышеупомянутых пределах доз имеет место также значительное увеличение проводимости образцов (с выраженным экспоненциальным спадом до некоторой «стационарной» величины в течение нескольких часов после выноса образцов из активной зоны канала) и уменьшение значений полной поляризации (рис. 1), определенных после установления «стационарной» величины проводимости.

Характерные изменения петель диэлектрического гистерезиса с увеличением интенсивности излучения в  $\gamma$ -контуре для ПСК состава ЦТСЛ 8/65/35 и СНС приводятся на рис. 2, а, б. В результате проведенных в

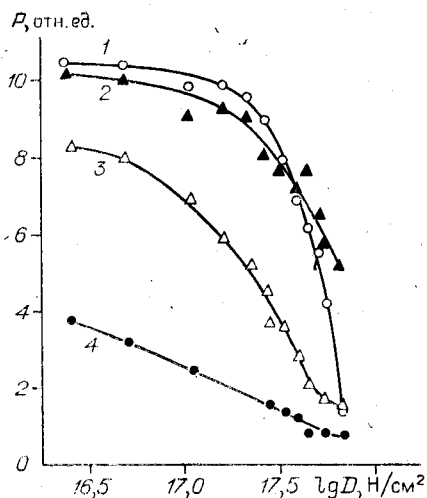


Рис. 1. Изменение значений полной поляризации  $P$  образцов ПСК в зависимости от дозы облучения нейтронами,  $E = 10$  кВ/см;  $T = 20^\circ\text{C}$ : 1 — для СНС, 2 — для ЦТСЛ 10/65/35, 3 — для ЦТСЛ 8/65/35, 4 — для ЦТСЛ 1/65/35.

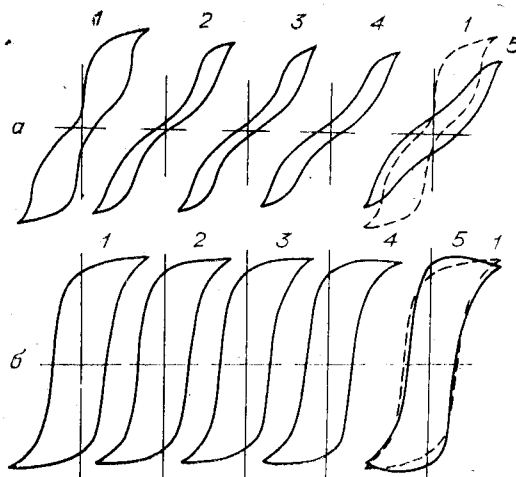


Рис. 2. Изменения формы петель диэлектрического гистерезиса для керамики ЦТСЛ 8/65/35 (а) и СНС (б) с увеличением интенсивности излучения в  $\gamma$ -контуре,  $E = 10$  кВ/см;  $T = 20^\circ\text{C}$ : 1 — при 0; 2 — при 10,3; 3 — при 140; 4 — при 300; 5 — при 800 Р/с.

$\gamma$ -контуре экспериментов не выявлены остаточные явления в изменении диэлектрических параметров керамики; так, например, полностью восстанавливаются первоначальные петли гистерезиса.

Керамика СНС более устойчива к воздействию  $\gamma$ -излучения по сравнению с ЦТСЛ (см. [5—7] и рис. 2). Она еще более стойка в отношении сохранения первоначальных диэлектрических характеристик под воздействием электронного потока вплоть до доз  $5 \cdot 10^{17}$  эл./см<sup>2</sup>. Изменения значений полной поляризации  $P$ , остаточной поляризации  $P_{\text{ост}}$  и коэрцитивной силы  $E_c$  при этом незначительны. Однако для ЦТСЛ 8/65/35 при тех же дозах облучения электронами (рис. 3) полная поляризация уменьшается примерно в 2,5 раза (кривая отжига 1), остаточная поляризация — примерно в 5 раз (кривая 2) и коэрцитивная сила примерно в 2,3 раза (кривая 3) по сравнению с исходным состоянием образца. Для ЦТСЛ 10/65/35 при тех же условиях поляризация уменьшается не столь значительно (кривая 4), однако в образцах, отожженных вплоть до температуры  $150^\circ\text{C}$ , все же имеют место остаточные явления. Для большей наглядности на рис. 3 схематически представлены петли диэлектрического гистерезиса облученных электронами (а, б) и отожженных (близких к исходным) образцов (в, г) керамики ЦТСЛ 8/65/35 (а, в) и ЦТСЛ 10/65/35 (б, г). Толщина образцов  $d = 300$  мкм.

Анализ результатов измерения свойств сегнетокерамики в результате воздействия различного рода облучения указывает на существенную роль химического состава, дефектности и степени упорядоченности на различных уровнях (атомном, кластерном, доменном) исследуемого материала и на влияние состояния поляризации вещества в условиях радиации на вышеупомянутые изменения.

Для ЦТСЛ  $X/65/35$  с  $X \leq 6$  ат. % La влияние радиационных дефектов можно анализировать, считая доминирующими классические представления об образовании в полярных диэлектриках внутренних полей, приводящих к смещению петель диэлектрического гистерезиса, двойным петлям, увеличению коэрцитивного поля  $E_c$  (см., например, [8]). Экспериментальный пример: образовавшиеся в результате нейтронного облучения внутренние поля в керамике состава ЦТСЛ 4/65/35 обуславливают униполярность и невозможность переключения поляризации облученных образцов.

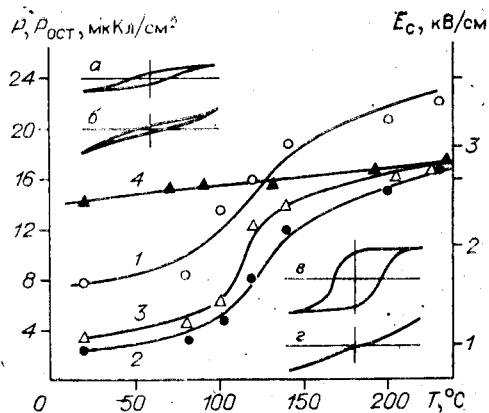


Рис. 3. Изменение полной поляризации (1, 4), остаточной поляризации (2), коэрцитивного поля (3) для облученной электронами (доза  $5 \cdot 10^{17}$  эл./см<sup>2</sup>) сегнетокерамики ЦТСЛ 8/65/35 (1–3) и ЦТСЛ 10/65/35 (4) в зависимости от температуры изохронного отжига (длительностью 30 мин). Температура измерения 20°C; толщина образцов 300 мкм.

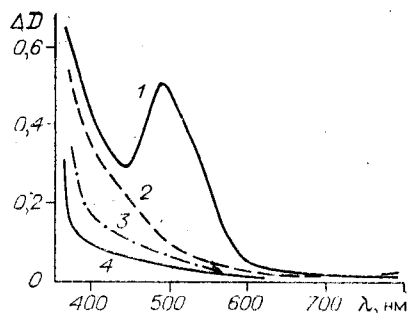


Рис. 4. Относительное изменение оптической плотности  $\Delta D = D_{\text{обл}}/D_{\text{необл}}$  облученных образцов по сравнению с исходными:

кривые 1 и 4 — для керамики СНС, облученной электронами (доза  $6 \cdot 10^{17}$  эл./см<sup>2</sup>) и  $\gamma$ -лучами ( $1,5 \cdot 10^9$  рад); 2 и 3 — для керамики ЦТСЛ 10/65/35, облученной электронами ( $6 \cdot 10^{17}$  эл./см<sup>2</sup>) и  $\gamma$ -лучами ( $3 \cdot 10^9$  рад);  $d=300$  мкм; температура измерения 20°C.

не обнаружено структурных изменений вплоть до  $E=40$  кВ/см, а фазовый переход в этих составах можно назвать «сверхсильно» размытым [9]. Следовательно, возможным объяснением результатов, иллюстрируемых рис. 3, для ЦТСЛ 10/65/35, облученного электронами, может служить предположение о процессе образования и стабилизации полярных областей в первоначальной сильнодефектной керамике, обусловленном влиянием радиационных дефектов.

Керамика ЦТСЛ X/65/35 с  $7 \leq X \leq 9,5$  ат.% La, в том числе ЦТСЛ 8/65/35, наиболее чувствительна к радиации. Эти составы из-за небольшого ромбоэдрического искажения в сегнетоэлектрическом (электрически поляризованном) состоянии максимально чувствительны и к внешним воздействиям другого типа: электрическому полю, гидростатическому давлению [9]. При сохранении однофазности, характера искажения элементарной ячейки и общих характеристик кристаллической структуры в облученных образцах обнаружено изменение отношения интегральных интенсивностей  $I_{h_1 k_1 l_1} / I_{h_2 k_2 l_2}$ , где в комбинации  $\{h_1 k_1 l_1\}$  количество четных индексов равно 2 или 0, а  $\{h_2 k_2 l_2\}$  содержит 3 или 1 четный индекс; эффект усиливается при возрастании дозы облучения [6, 7]. Анализ факторов, влияющих на отношения интегральных интенсивностей, показывает, что их изменение в случае ЦТСЛ может быть связано с изменением характера распределения вакансий, в результате чего меняются относительные числа заполнения подрешеток A и B перовскитовой структуры, что, в свою очередь, приводит к уменьшению  $\epsilon$ ,  $P$ ,  $P_{\text{ост}}$ ,  $E_c$  и дальнейшему размытию фазового перехода. Дополнительным подтверждением интерпретации рентгеноструктурных данных, свидетельствующих об обратимых изменениях атомного строения керамики под воздействием излучения и последующего отжига, являются данные по измерению микротвердости материала до облучения, после облучения и отжига (микротвердость измерялась при помощи метода микроиндентирования). Обратимое (путем отжига) уменьшение микротвердости облученных образцов свидетельствует о меньшей стабильности образовавшегося состояния вещества, причем для керамики ЦТСЛ с  $X \leq 6$  ат.% La изменения микротвердости не превышают 1–3% (доза до  $9 \cdot 10^9$  рад), а для составов с  $8 \leq X \leq 12$  ат.% La изменения достигают величины порядка 20%.

Керамика ЦТСЛ X/65/35 с  $X \geq 10$  ат.% La характеризуется кубической структурой и в ней

Состояние образца	I210/I211	I211/I310	Микротвердость, кг/мм <sup>2</sup>
Необлученный (гермически деполяризованный)	0,23±0,004	0,394±0,004	695±25
Облученный: γ-лучами (4,2·10 <sup>8</sup> рад) (9·10 <sup>9</sup> рад)	0,263±0,007	0,415±0,008 0,439±0,008	565±20
Электронным потоком (5·10 <sup>17</sup> эл./см <sup>2</sup> )	0,252±0,007	0,431±0,008	600±15

Экспериментальный факт большей устойчивости керамики СНС к воздействию радиации по сравнению с ЦТСЛ (например, с ЦТСЛ 8/65/35-составом, по физическим параметрам наиболее близким к СНС) можно объяснить более разупорядоченной (дефектной) структурой последней: в ЦТСЛ существенно больше активированы процессы диффузии, что связано с наличием случайного силового поля в материале [10]. По-видимому, в сильно неупорядоченной среде всегда имеются диффузионные траектории с барьерами, ниже среднего [11]. Рентгеноструктурное исследование СНС, аналогично как и для ЦТСЛ, выявило увеличение отношения интегральных интенсивностей  $I_{h_1h_1l_1}/I_{h_2h_2l_2}$  и уменьшение микротвердости для облученной керамики (см. таблицу).

Рядом авторов ранее установлено упорядочивание ионов  $Sc^{3+}$  и  $Nb^{5+}$  в подрешетке В скандата — ниобата свинца в результате длительного отжига при высоких температурах (около 950°C) [12—14]. Возможно, что и в результате облучения происходят аналогичные процессы изменения степени упорядочения ионов керамики СНС. Анализ показывает, что это одна из альтернатив интерпретации вышеупомянутых рентгеноструктурных исследований. Однако ряд дополнительных особенностей, выявляющихся при облучении керамики СНС (увеличение  $\epsilon$  и появление с увеличением дозы нейтронного облучения, судя по форме петель диэлектрического гистерезиса, полупроводниковых свойств материала), пока не нашли однозначного объяснения.

Воздействие ионизирующего излучения приводит к изменению оптических свойств прозрачной сегнетокерамики (впервые это показано в работах [5—7]), образцы приобретают желтоватый оттенок. Если в ЦТСЛ и СНС при воздействии γ-лучей и электронного потока имеет место некоторое «размытие» в области края поглощения в сторону больших длин волн (рис. 4), то в СНС, облученном электронным потоком, дополнительно обнаруживается полоса наведенного поглощения в видимой области спектра (см. кривую 1 на рис. 4). Максимум полосы поглощения находится в области 485 нм (2,53 эВ), а ее интенсивность имеет выраженную зависимость от дозы облучения (исследования проводились от 10<sup>17</sup> до 10<sup>18</sup> эл./см<sup>2</sup>).

Нагревание образцов СНС выше 200°C приводит к полному отжигу наведенной полосы поглощения при 2,53 эВ, однако первоначальные оптические свойства в области края поглощения для облученных электронами керамик СНС и ЦТСЛ и γ-облученной керамики ЦТСЛ восстанавливаются лишь при температуре выше 300°C.

За «размытие» в области края поглощения, по-видимому, ответственным является целый комплекс полос на его спаде, обусловленных уменьшением энергии межзонных и экситонных переходов вблизи образовавшихся дефектов структуры материала.

С целью исследования наведенной полосы поглощения при 2,53 эВ облученная электронами керамика СНС подвергалась воздействию короткими импульсами электронного потока ( $E = 270$  кэВ,  $I = 600$  А,  $t = 10^{-8}$  с,  $T = -163$ °C) или рентгеновского излучения. Обнаружено появление полосы люминесценции с максимумом при 2,3 эВ. Исследование кинетики этой полосы показало, что наблюдается люминесценция ре-

Авторы считают приятным долгом поблагодарить коллег из Отдела синтеза Отделения физики сегнетоэлектриков НИИ ФТТ ЛГУ им. П. Стучки за предоставление образцов для исследования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Session 10. PLZT goggles.— *Ferroelectrics*, 1980, v. 27, p. 173—202.
2. Peercy P. S., Land C. E. Optical image storage in ion implanted PLZT ceramics.— *Nucl. Instr. and Meth.*, 1981, v. 182/183, p. 787—796.
3. Burns E., Dacol F. H. Crystalline ferroelectrics with glassy polarization behavior.— *Phys. Rev. B*, 1983, v. 28, N 5, p. 2527—2530.
4. Sternberg A. R., Fritsberg V. J., Shebanov L. A., Dobre A. J. Transparent ferroelectric ceramics: phase transitions and new materials.— *Ferroelectrics*, 1981, v. 34, N 3, p. 153—155.
5. Берга Н. В., Гаевский А. П., Гринвалде Г. Ж. и др. Влияние  $\gamma$ -облучения на диэлектрические и электрооптические свойства сегнетокерамики типа перовскита.— *Автометрия*, 1981, № 5, с. 20—27.
6. Sternberg A. R., Shebanov L. A., Kapenieks A. E. Influence of irradiation and permanent magnetic field on physical properties of PLZT and PSN transparent ferroelectric ceramics.— *Ferroelectrics Lett.*, 1984, v. 2, p. 5—8.
7. Рубулис А. Н., Штернберг А. Р., Гринвалде Г. Ж. и др. Исследование влияния радиации на физические свойства сегнетокерамики ЦТСЛ, СНС и твердых растворов (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>.— В кн.: Фазовые переходы и сопутствующие им явления в сегнетоэлектриках. Рига: ЛатГУ, 1984, с. 107—121.
8. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы.— М.: Мир, 1981.
9. Фрицберг В. Я., Штернберг А. Р. О возможности описания особенностей фазовых переходов в сегнетокерамике типа ЦТСЛ на основе модели ангармонического осциллятора.— В кн.: Сегнетоэлектрические фазовые переходы. Рига: ЛатГУ, 1978, с. 43—64.
10. Круминь А. Э. Прозрачная сегнетокерамика в качестве объекта физических исследований, оптические и электронные свойства.— В кн.: Фазовые переходы и сопутствующие им явления в сегнетоэлектриках. Рига: ЛатГУ, 1984, с. 3—62.
11. Соловьев В. Н., Хрисанов В. А. К теории диффузионных процессов в неупорядоченных конденсированных средах.— *ФТТ*, 1984, т. 26, вып. 8, с. 2399—2404.
12. Stenger C. G. F., Burggraaf A. J. Order-disorder reactions in the ferroelectric perovskites Pb(Sc<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> and Pb(Sc<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>.— *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1980, v. 61, p. 653—664.
13. Chen Chili, Setter N., Cross L. E. Diffuse ferroelectric phase transition and cation order in the solid solution system Pb(Sc<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>: Pb(Sc<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>.— *Ferroelectrics*, 1981, v. 17, p. 619—622.
14. Bokov A. A., Raevskii I. P., Prokopalo O. I. Phase transitions and electric properties of Pb<sub>2</sub>InNbO<sub>6</sub> and Pb<sub>2</sub>ScNbO<sub>6</sub> crystals with differing degree of ion ordering in the sites of the crystalline lattice.— *Ferroelectrics*, 1984, v. 54, p. 241—244.

*Поступила в редакцию 15 сентября 1985 г.*

УДК 535.44 : 215.6

А. А. ИЗВАНОВ, А. Е. МАНДЕЛЬ,  
Н. Д. ХАТЬКОВ, С. М. ШАНДАРОВ  
(Томск)

### ВЛИЯНИЕ ПЬЕЗОЭФФЕКТА НА ПРОЦЕССЫ ЗАПИСИ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ ГОЛОГРАММ В ФОТОРЕФРАКТИВНЫХ КРИСТАЛЛАХ

**Введение.** Исследование записи голограмм в фоторефрактивных кристаллах позволяет определить материальные константы вещества, в частности компоненты фотovoltaического тензора  $\beta$  [1—3]. При этом представляют интерес и эксперименты, когда вектор голографической