

9. Яновский В. К., Воронкова В. И., Леонов А. П. и др. Сегнетоэлектрические свойства кристаллов группы KTiOPO_4 // ФТТ.—1985.—27, N 8.
10. Цветков Е. Г., Фатеев В. М. Исследование особенностей выращивания объемных монокристаллов титанил-фосфата-калия (КТР) модифицированным методом Чохральского // Тез. докл. 7-й Всесоюз. конф. по росту кристаллов.—М., 1988.—Т. 2.
11. Antsigin V. D., Egorov V. M., Kostsov E. G. et al. Ferroelectric properties of thin strontium barium niobate films // Ferroelectrics.—1985.—63.—P. 235.
12. Анцыгин В. Д., Косцов Э. Г., Соколов А. А. Пироэлектричество в тонких сегнетоэлектрических пленках // Автометрия.—1986.—N 2.
13. Antsigin V. D., Petrov S. A., Nuriev E. I. Determination of dominant charge carriers in $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ single crystals // Sol. St. Commun.—1990.—74, N 6.—P. 529.
14. Shahi K. Transport studies on superionic conductors // Phys. St. Sol. A.—1977.—41.—P. 11.

УДК 537.226.4:539.16.043

Х. Вебер, Г. Ж. Гринвалдс, С. С. Диндун, Х. Клима,
А. А. Круминя, А. Н. Рубулис, А. А. Спрогис, У. А. Улманис,
Х. Швабл, А. Р. Штернберг

(Вена, Австрия — Рига — Саласпилс, Латвия)

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ ЦТСЛ X/65/35

Введение. Прозрачная сегнетоэлектрическая керамика (ПСК) является перспективным материалом для создания оптоэлектронных устройств, включающих электрооптические модуляторы света для различных функциональных целей [1, 2]. В ряде применений требуется работа этих приборов в условиях радиационного фона. Изучение процессов радиационного повреждения ПСК, кроме практической важности, имеет большой научный интерес с точки зрения материаловедения. Кроме того, прозрачная сегнетоэлектрическая керамика, и в особенности хорошо известная система цирконат — титанат свинца, легированный лантаном (ЦТСЛ X/Y/Z, X = La, Y = Zr, Z = Ti), является модельным материалом при исследовании размытых фазовых переходов.

Многие основные свойства сегнетоэлектрических материалов, и в частности оптические и электрооптические свойства, определяются дефектами типа кислородной вакансии, перераспределением вакансий между A- и B-положениями в кристаллической решетке, а также добавками ионов переходных металлов [3]. Воздействие облучения позволяет изменять дефектную структуру контролируемым образом и создавать в материале дефекты нового типа. Предварительные результаты наших исследований по влиянию облучения на ПСК были опубликованы ранее [4—6] и анализировались в [7]. В данной работе мы представляем изменения свойств ЦТСЛ X/65/35 под действием облучений разного типа. Особое внимание уделяется полученным впервые результатам по изменению оптических свойств ПСК под действием реакторных нейтронов.

Экспериментальная часть. Эксперименты выполнены на керамических образцах ЦТСЛ состава X/65/35 (X = 4,5—10,5 ат. % La). Образцы

изготовлены из химически сосажденного исходного сырья методом двухступенчатого горячего прессования. Параметры кристаллической решетки и фазовый состав образцов контролировались рентгеновским дифрактометром ДРОН-2; определение стехиометрии выполнялось методом нейтронного активационного анализа.

Для создания однородного распределения дефектов при облучении электронами применялись образцы толщиной 0,2 мм, размером 10×10 мм с оптически полированными поверхностями. Для диэлектрических измерений использовались образцы размерами $5 \times 5 \times 1$ мм³, имеющие электроды из возженной серебряной пасты.

Облучение осуществлялось тремя разными источниками. Образцы облучались γ -квантами на Саласпилском исследовательском реакторе: средняя энергия — 1,15 МэВ, мощность — 1050 рад/с, доза — до $6 \cdot 10^8$ рад, температура образца при облучении 45—60 °С. Бомбардировка образцов электронами проводилась на линейном ускорителе в Саласпилсе: энергия электронов — 4,5 МэВ, плотность потока — 10^{12} 1/см² · с,

доза — до $4 \cdot 10^7$ — 1/см². Облучение нейтронами и γ -квантами осуществлялось в Вене на реакторе TRIGA MARK II [8]. Плотность потоков при мощности реактора 250 кВт составляла для нейтронов: $2,1 \cdot 10^{13}$ (полная) и $7,6 \cdot 10^{12}$ 1/см² · с (при $E > 0,1$ МэВ) при дозе до 10^{18} 1/см² — и γ -квантов: $2,7 \cdot 10^4$ рад/с. Температура образца при облучении не превышала 60 °С.

Разность спектров оптического поглощения ΔD в облученных и контрольных образцах соответствующего состава записывалась на автоматическом двухлучевом спектрометре (Perkin-Elmer Lambda 9) в области длин волн 340—3200 нм. Кривые диэлектрического гистерезиса снимались в квазистатическом режиме методом Сойера — Тауэра. Для этого использовался сверхнизкочастотный высоковольтный генератор сигналов специальной формы "Cilpotajs 2000 EP", разработанный в Институте физики твердого тела (Рига). Длительность полного цикла измерений составляла около 60 с. Емкость и диэлектрические потери образцов измерялись с помощью цифрового моста GR1657 на частоте 1 кГц. Все оптические и диэлектрические измерения выполнены при комнатной температуре. Эксперименты по отжигу образцов проводились в термостате, обеспечивающем как заданные скорости изменения температуры, так и быстрое охлаждение до комнатных температур после каждого цикла отжига с целью "замораживания" конкретной дефектной структуры.

Результаты и обсуждение. *Оптические свойства.* Осмотр всех облученных образцов ЦТСЛ показывает, что после облучения у них появляется желтая окраска, указывающая на появление дополнительного поглощения в ультрафиолетовой области спектра. Это наблюдение подтверждается спектральными измерениями. На рис. 1 представлен типичный спектр (здесь для ЦТСЛ 9/65/35), который характерен для всех образцов с содержанием лантана от 8 до 11 ат. %.

Резко выраженный максимум в спектре разности оптического поглощения для всех облученных образцов находится на длине волны ~380 нм, т. е. не зависит от типа облучения (нейтроны, электроны, γ -кванты). Из этого можно предположить, что в изменении оптических свойств исследуемых керамик участвует только один тип дефектов, который может создаваться всеми видами облучения.

Эти дефекты имеют низкую энергию активации, поскольку они полностью отжигаются при температурах 400—500 °С.

Наиболее значительные изменения оптических свойств: $\Delta D \approx 0,8$ — наблюдаются при облучении нейтронами ($5 \cdot 10^{17}$ 1/см², $E > 0,1$ МэВ). В образцах, облученных электронами, $\Delta D \approx 0,2$ ($4,2 \cdot 10^{17}$ 1/см², $E =$

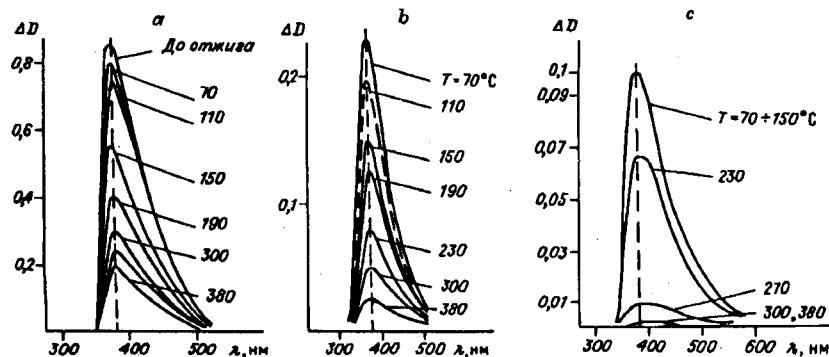


Рис. 1. Разность оптических плотностей ΔD керамики ЦТСЛ 9/65/35 в зависимости от длины волны:
 а — облучение нейтронами ($5 \cdot 10^{17}$ 1/см²); б — облучение электронами ($4,2 \cdot 10^{17}$ 1/см²); в — облучение γ -квантами (доза: $6,36 \cdot 10^8$ рад). Цифры обозначают температуры отжига (время отжига во всех экспериментах 8 мин); верхние кривые показывают состояние облученного образца перед отжигом

= 4,5 МэВ), а при γ -облучении $\Delta D \approx 0,1$ при дозе $6,36 \cdot 10^8$ рад. Сравнение эффективности облучений между собой затруднено, поскольку для этих соединений расчеты по дефектообразованию отсутствуют.

Для разных типов облучения температуры отжига оказываются различными (см. рис. 1). Для образцов, облученных нейтронами, процессы отжига начинаются при комнатной температуре (см. разницу между верхними кривыми на рис. 1, а), в то время как у образцов, облученных электронами и γ -квантами, заметное влияние отжига появляется только при температурах ~ 110 и ~ 140 °С соответственно. В случае нейтронного и электронного облучений начальные оптические свойства образцов восстанавливаются при температурах 400—500 °С, в то время как разница в поглощении у γ -облученных и контрольных образцов уже при температуре ~ 300 °С становится меньше экспериментального разрешения.

Аналогичные результаты (в частности, максимум вблизи ~ 380 нм) получены на образцах ЦТСЛ 4,5—7/65/35. Однако в зависимости от состава соединения и состояния его поляризации наблюдаются некоторые качественные и количественные различия, которые требуют дополнительных экспериментальных исследований.

Диэлектрические свойства. Влияние воздействия нейтронного потока на диэлектрические свойства (петли гистерезиса) показано на рис. 2 для двух доз облучения: $5 \cdot 10^{17}$ и 10^{18} 1/см². При снятии петель гистерезиса для образцов ЦТСЛ 4,5/65/35 использовались электрические поля 15 кВ/см, а для других составов — 10 кВ/см.

Свойства керамик до облучения могут быть представлены кривыми, близкими к сплошным линиям в столбце V рис. 2 (отжиг при 380 °С после воздействия нейтронами дозой $5 \cdot 10^{17}$ 1/см²). Влияние воздействия нейтронного потока наблюдается во всех исследуемых образцах. Наиболее значительные изменения в форме петель диэлектрического гистерезиса наблюдаются у образцов ЦТСЛ 4,5/65/35; это можно объяснить классическим механизмом возникновения внутренних электрических полей [9]. При этом дефекты, создаваемые облучением, стабилизируют направление спонтанной поляризации, что приводит к возрастанию коэрцитивного поля и препятствует процессам переполяризации. В частности, у образцов ЦТСЛ 4,5/65/35 переключения в полях до 15 кВ/см не происходило до тех пор, пока они не отжигались при

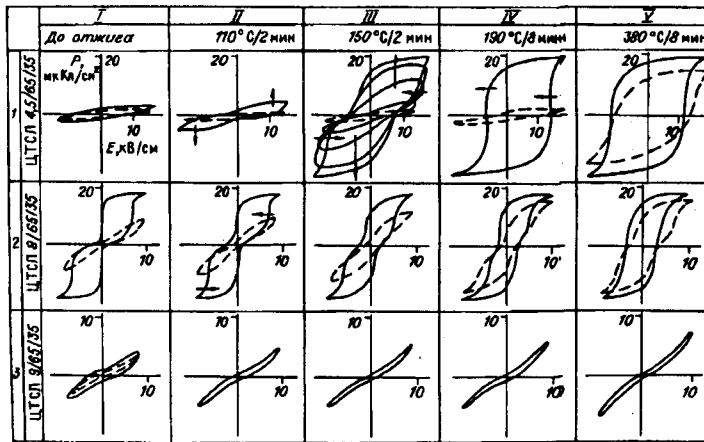


Рис. 2. Петли диэлектрического гистерезиса керамики ЦТСЛ X/65/35, подвергнутой облучению нейтронами и отжигу. Все измерения выполнены при комнатной температуре

температурах ≈ 150 °C ($5 \cdot 10^{17}$ 1/см²) или ≈ 270 °C (10^{18} 1/см²) (см. ряд 1, рис. 2). Кроме того, дефекты понижают величину спонтанной поляризации из-за нарушений дальнедействующего взаимодействия, и, следовательно, фазовый переход в материале после облучения становится более размытым. Такое поведение иллюстрирует последний рисунок в ряду 1 (столбец V), где представлены петли гистерезиса для полностью отожженного образца (после дозы $5 \cdot 10^{17}$ нейтронов/см², сплошная линия) и отожженного не полностью (штриховая линия, после дозы $1 \cdot 10^{18}$ 1/см²).

Из-за внутреннего смещающего поля, создаваемого облучением, петли гистерезиса в "жестких" сегнетоэлектриках, таких как ЦТСЛ 4,5/65/35, становятся асимметричными (см. рис. 2, ряд 1, столбец IV), в "мягких" сегнетоэлектриках — двойными (см. рис. 2, ряд 2), а в образцах с узкой петлей гистерезиса — "пропеллерообразными" (см. рис. 2, ряд 3). Напряженность внутреннего поля возрастает с увеличением дозы облучения нейтронами, а также при понижении содержания лантана в соединении.

После каждой стадии отжига наблюдается формирование петель гистерезиса, снятых при повторном циклировании в одних и тех же электрических полях (на рис. 2 стрелки указывают направление формирования петель). Такой процесс может быть связан с перестройкой и релаксацией дефектов, созданных облучением. Наиболее эффективное формирование петель гистерезиса наблюдается тогда, когда внешнее приложенное поле компенсирует поле, создаваемое дефектами, и спонтанная поляризация начинает менять свое направление. Величина переключаемой поляризации вначале растет, а затем стабилизируется после определенного числа циклов (рис. 3). Такое сильно выраженное формирование петель гистерезиса наблюдалось у образцов ЦТСЛ 4,5/65/35, подвергнутых облучению нейтронами ($5 \cdot 10^{17}$ 1/см²) и отожженных при 150 °C в течение 2 мин (см. рис. 2, ряд 1, столбец III и рис. 3).

При наблюдении формирования петель гистерезиса обнаруживается дополнительная интересная особенность. Она заключается в том, что, как видно из рис. 3, петля после некоторого количества циклов становится симметричной. Однако при повышении температуры отжига кривая гистерезиса снова становится асимметричной (см. рис. 2, ряд 1, столбцы III и IV), что можно объяснить перераспределением (дрейфом, диффузией) радиационных дефектов.

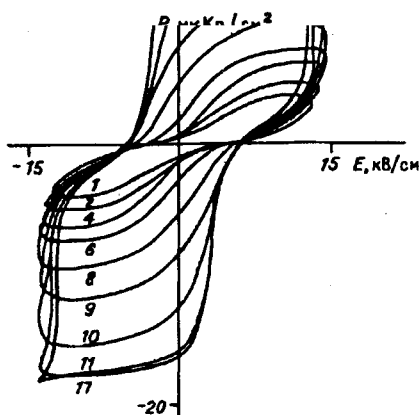


Рис. 3. Формирование петель диэлектрического

Вследствие малого ромбоэдрического искажения кристаллической решетки керамики ЦТСЛ X/65/35 с $7,5 \leq X < 9$ в полярном состоянии они очень чувствительны к внешним воздействиям типа электрического поля или механического давления [10] и обладают наибольшими электрооптическими коэффициентами. Облучение их приводит к более размытому фазовому переходу, максимум $\epsilon(T)$ уширяется, а поляризация и коэрцитивная сила уменьшаются. Результатами радиационного воздействия могут быть изменение заряда ионов и

перераспределение вакансий в подрешетках A и B [7]. Вышеупомянутая чувствительность данной керамики проявляется и по отношению к внутреннему полю, созданному облучением. Как видно из рис. 2 (ряд 2, столбцы I и II), после облучения нейтронами ($5 \cdot 10^{17}$ $1/\text{см}^2$) наблюдаются почти прямоугольные петли гистерезиса, суженные в центре, похожие на кривые облученных полидоменных монокристаллов. Из-за малых значений коэрцитивной силы при снятии внешнего электрического поля остаточная поляризация спадает практически до нуля. Этот процесс осуществляется за несколько секунд и протекает по близкому экспоненциальному закону.

Облучение ЦТСЛ X/65/35 с $9 \leq X \leq 11$ приводит к уменьшению полной поляризации и появлению в них малых объемов, обладающих остаточной поляризацией. Поведение при отжиге (см. рис. 2, ряд 3) имеет иной характер по сравнению с керамикой с более низким содержанием лантана, а форма петель гистерезиса мало отличается для обеих доз нейтронного облучения, которые получены на образцах, во всяком случае при температурах отжига выше 100°C .

Общей особенностью для всех облученных образцов является уменьшение диэлектрической проницаемости ϵ при комнатной температуре. Диэлектрическая проницаемость измерялась как после каждого этапа отжига, так и непосредственно после измерений кривых гистерезиса. В последнем случае начальные значения ϵ всегда были больше и уменьшались со временем по близкому к экспоненциальному закону. Такое поведение является типичным в случае стабилизации структуры, сопровождаемой релаксацией дефектов.

Заключение. В работе установлено, что под действием облучения керамики ЦТСЛ X/65/35 нейтронами, электронами и γ -квантами происходят значительные изменения оптических и диэлектрических свойств ПСК.

Из измерений оптических свойств керамик мы выяснили, что независимо от типа облучения в них появляется характерный дополнительный максимум спектра разности оптического поглощения ΔD на длине волны ~ 380 нм. В отличие от этого в процессе отжига наблюдается различное поведение ПСК в зависимости от типа радиационного воздействия. Дефекты, создаваемые облучением, имеют низкую энергию активации, поскольку они отжигаются при температурах $400\text{--}500^\circ\text{C}$.

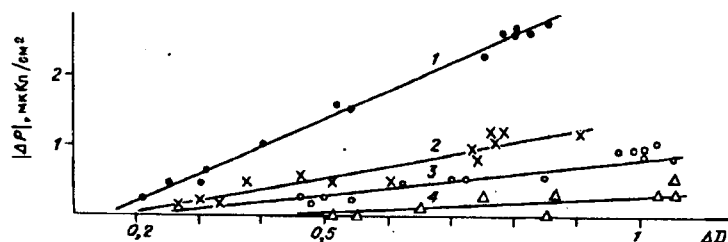


Рис. 4. Соотношение изменений поляризации $|\Delta P|$ и разности оптической плотности ΔD (на 380 нм) для образцов ЦТСЛ, подвергнутых облучению нейтронами ($5 \cdot 10^{17}$ $1/\text{см}^2$) и соответствующему отжигу.

Состав керамики: 1 — 9/65/35; 2 — 9,75/65/35; 3 — 10,5/65/35; 4 — 8/65/35

Отметим, что в случае γ -облучения отжиг осуществляется уже при ≈ 300 °С.

Из анализа диэлектрических свойств ПСК следует, что облучение реакторными нейтронами приводит к значительным изменениям формы и размера петель диэлектрического гистерезиса, особенно в материалах с низким содержанием лантана. В ряде случаев наблюдается формирование петли гистерезиса в течение нескольких периодов циклического изменения поля. Диэлектрическая проницаемость ϵ при комнатной температуре, как правило, уменьшается после облучения.

В заключение отметим, что между изменениями оптических и диэлектрических свойств наблюдается интересная корреляция. Наиболее ярко она проявляется в материалах, у которых структура решетки близка к кубической ($X > 9$ ат.% La). Поскольку спектральное распределение разности оптического поглощения ΔD постоянно, а величина максимума зависит от дозы облучения и температуры отжига, то можно предположить, что ΔD пропорционально концентрации дефектов. Из рис. 4 видно, что относительное изменение полной поляризации образцов $|\Delta P| = P_{\text{обл}} - P_{\text{необл}}$ линейно зависит от ΔD . При этом величина наклона $|\Delta P|(\Delta D)$ уменьшается с повышением содержания лантана. Это означает, что при увеличении содержания La в ПСК влияние дефектов на спонтанную поляризацию понижается. Следует, однако, отметить, что при приближении решетки ПСК к кубической структуре в вышеупомянутой серии образцов абсолютные значения поляризации и электрооптических коэффициентов также уменьшаются. В случае керамики с $X < 9$ ат.% La (материалы с некубической решеткой) эта корреляция становится менее очевидной (см. рис. 4, кривая 4). Такое поведение не является неожиданным, поскольку взаимодействие дефектов с полярной макроскопической структурой становится более сложным, а оптические свойства керамики существенно зависят от состояния поляризации.

Для получения более подробной информации о природе дефектов, создаваемых облучением, об их энергиях активации необходимы дальнейшие оптические, электрооптические и структурные исследования.

Авторы благодарны коллегам из лаборатории химического синтеза Института физики твердого тела за предоставленные образцы для исследований, авторы также благодарят Л. Шебанова за рентгеновские измерения, И. Попову за нейтронный активационный анализ образцов. Работа частично финансировалась Федеральным министерством науки и исследований Австрии в Вене.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Haertling G. H. PLZT electrooptic materials and applications—A review // *Ferroelectrics*.— 1987.—75.—Р. 25.

2. Sternberg A. Transparent ferroelectric ceramics: properties and applications // *Ferroelectrics*.—1989.—91.—P. 53.
3. Dimza V. I., Sprogis A. A., Kapenicks A. E. et al. Structure, dielectric and optical properties of (Mn, Fe, Co, Eu) doped PLZT ceramics // *Ferroelectrics*.—1989.—90.—P. 45.
4. Sternberg A., Shebanov L., Rubulis A. et al. Radiation-induced effects in transparent ferroelectric ceramics // *Ibid.*—P. 95.
5. Sternberg A., Dimza V., Sprogis A. et al. Optical and dielectric properties of transparent PLZT ceramics with various defects // *Ferroelectrics*.—1988.—80.—P. 301.
6. Гринвалдс Г. Ж., Димза В. И., Диндун С. С. и др. Влияние легирования и радиационной обработки на физические свойства прозрачной сегнетокерамики ЦТСЛ // *Автоматрия*.—1988.—N 4.
7. Sternberg A., Rubulis A., Shebanov L. et al. Radiation induced effects in transparent ferroelectric ceramics // *Ferroelectrics*.—1989.—90.—P. 89.
8. Weber H. W., Böck H., Unfried E. and Greenwood L. R. Neutron dosimetry and damage calculations for the triga MARK II reactor in Vienna // *J. of Nuclear materials*.—1986.—137.—P. 236.
9. Лайнс М. Е., Гласс А. М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы.—М.: Мир, 1981.
10. Штернберг А. Р., Фрицберг В. Я., Борман К. Я. и др. Комплексное исследование особенностей структуры и фазовых переходов в ЦТСЛ состава X/65/35 // *Электрооптическая керамика*.—Рига: Латв. гос. ун-т, 1977.

Поступила в редакцию 19 декабря 1990 г.

УДК 621.397.36

А. В. Антонов, А. Н. Антонец, М. Ю. Гусев, В. Н. Глушенко,
В. В. Лысак, С. Н. Савченко, Н. С. Неустроев

(Киев)

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ ЗАПИСЬ СИГНАЛОВ В ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНКАХ Bi-ЗАМЕЩЕННЫХ ГРАНАТОВ

Введение. Изучению возможности создания эффективных устройств записи информации на основе магнитооптических материалов посвящено большое количество теоретических и экспериментальных работ [1—4]. Интерес к этим исследованиям обусловлен потенциально высокими характеристиками регистрации сигналов, обеспечиваемыми такими средами. При этом одними из наиболее перспективных являются устройства термомагнитной записи (ТМЗ) с электронно-лучевой адресацией [5, 6], позволяющие формировать массивы данных с высокой плотностью и максимальной скоростью регистрации. В настоящее время применительно к устройствам ТМЗ разработан ряд основных структур носителей информации, среди которых наиболее близки к конкретному применению магнитооптические пленки Bi-замещенных ферритов-гранатов. Для приборов такого класса при заданных магнитооптических параметрах пленок эффективность регистрации, функциональные возможности — способность записи сигналов на бинарной среде как в цифровом коде, так и в аналоговом виде — определяются пространственно-временными и энергетическими характеристиками записи, которые, в свою очередь, зависят от условий формирования магнитограмм. Поэтому основная задача работы заключалась в экспериментальном анализе разрешающей способности, скорости и требуемой энергии термомагнитной регистрации в зависимости от амплитуды внешнего магнитного поля, температуры внешнего подогрева носителя, толщины эпитаксиальной пленки, теплофизических и геометрических характеристик отражающего (проводящего) покрытия вре-