

УДК 538.958

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ СИЛЬНОТОЧНОГО ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА НА РЕЛАКСОРНУЮ СЕГНЕТОКЕРАМИКУ ЦТСЛ 8/65/35 С ПОМОЩЬЮ ЛАЗЕРНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КОНФОКАЛЬНОЙ МИКРОСКОПИИ

*В. Л. Аксенов^а, В. В. Ефимов^а, Е. А. Ефимова^а, Ю. С. Ковалев^а,
Б. Н. Маврин^б, В. В. Сиколенко^а, С. И. Тютюнников^а, А. Р. Штернберг^в*

^а Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

^б Институт спектроскопии РАН, Троицк, Россия

^в Институт физики твердого тела, Рига

Приводятся результаты измерения спектров комбинационного рассеяния (КРС) на $\lambda = 441,6$ и $\lambda = 1060$ нм линиях возбуждения релаксорной сегнетокерамики из цирконата, титаната свинца, модифицированного лантаном $(\text{Pb}_{(1-x)}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35})_{1-x/4}\text{O}_3$ с молярным содержанием лантана $x = 8\%$, при ее облучении на линейном индукционном ускорителе (ЛИУ) сильноточным импульсным пучком электронов (ИСЭП) с энергией $E_e = 800$ кэВ, плотностью тока $I_e = 200$ А/см² и длительностью $\tau = 200$ нс. Получены трехмерные изображения необлученной и облученной частей образца на раман-активной моде $\nu_2 = 217$ см⁻¹. В облученном образце обнаружены пространственные области с аномально высокой интенсивностью ν_2 -моды. Рассматриваются возможные механизмы эффекта влияния сильноточного импульсного электронного облучения на релаксор ЦТСЛ 8/65/35.

The results of measurements of Raman spectra on unirradiated and irradiated relaxor $(\text{Pb}_{(1-x)}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35})_{1-x/4}\text{O}_3$ ceramics with $x = 8\%$ by a linear inductive accelerator (LIA) are given in this paper. The parameters of the high-current pulsed electron beam (PHEB) were: energy $E_e = 800$ keV, beam current density $I_e = 200$ A/cm², pulse duration $\tau = 200$ ns. The 3D pictures for unirradiated and irradiated parts of the sample were obtained using Raman-active mode $\nu_2 = 217$ cm⁻¹ (excitation line $\lambda = 441.6$ nm). The regions with anomalous-high intensity of Raman-active mode ν_2 have been found. The mechanisms of the pulsed electron influence effect for the relaxor PLZT 8/65/35 are analyzed.

ВВЕДЕНИЕ

Прозрачная сегнетокерамика цирконата-титаната свинца, модифицированная лантаном (ЦТСЛ $x/65/35$; x — содержание лантана в атомных процентах, 65/35 — отношение цирконий–титан), является одним из интенсивно изучаемых объектов благодаря разнообразному набору оптических, диэлектрических, электрооптических и пьезоэлектрических свойств. Особый интерес как для прикладных, так и фундаментальных исследований представляют соединения керамики ЦТСЛ с содержанием лантана от 6 до 12%, которые проявляют целый ряд аномальных свойств, связанных с релаксорным поведением, характеризующимся широким частотно-зависящим максимумом комплексной

диэлектрической проницаемости [1] и сложной фазовой диаграммой [2], обусловленной морфотропной фазовой границей между высоко- ($F_{R(HT)}$) и низкотемпературной ($F_{R(LT)}$) ромбоэдрическими фазами. Большого внимания заслуживает исследование влияния на фазовые переходы различных внешних воздействий, приводящих к изменению метастабильных состояний. Облучение прозрачных керамик ЦТСЛ стационарными радиационными полями, такими как γ -кванты [3], электроны [4, 5], многозарядные ионы [6], нейтроны [7], в целом не изменяет структуру материала, а лишь ведет к появлению некоторого «размытия» вблизи края фундаментального поглощения, к повышению уширения фазового перехода, определяемого по максимуму зависимости диэлектрической постоянной от температуры $\varepsilon \sim f(T)$, а также к значительному понижению величины спонтанной поляризации [8]. Однако, как недавно было обнаружено [9–11], при облучении сильноточными импульсными пучками электронов и ионов керамики ЦТСЛ возникает эффект структурных изменений кристаллической решетки и, как следствие этого, смещение фононных мод, изменение параметров их затухания и сил соответствующих осцилляторов. Работы, проводимые в этом направлении, имеют большое значение не только с академической точки зрения, но представляют значительный практический интерес, поскольку радиационное легирование, радиационно-управляемая диффузия и ряд других радиационных методов стали незаменимыми методами получения материалов с заданными свойствами [12].

Цель настоящей работы — исследование влияния сильноточного импульсного электронного пучка на оптические свойства релаксора ЦТСЛ 8/65/35 с помощью уникального спектрального комплекса, лазерного сканирующего конфокального микроскопа (ЛКСМ), созданного белорусско-японским предприятием СОЛАР ТИИ.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы керамики из ЦТСЛ с содержанием La 8 атомных процентов были изготовлены методом двухстадийного горячего прессования из исходных химически чистых материалов. Далее они были отполированы до необходимого оптического качества. Толщина образцов составляла 0,7 мм. Спектры комбинационного рассеяния (КР) измерены на двух установках с разными источниками возбуждения на длинах возбуждающих волн $\lambda = 1060$ и 441,6 нм. В первом случае измерения проводились на фурье-раман-спектрометре RFS100 фирмы «Bruker» со спектральным разрешением $\Delta\nu = 4 \text{ см}^{-1}$ в режиме прохождения лазерного излучения всей толщины образца (геометрия обратного рассеяния). Диаметр пятна излучения 100 мкм. Во втором случае спектры комбинационного рассеяния и изображение поверхности в этом свете были выполнены на ЛКСМ (рис. 1) со спектральным разрешением $\Delta\nu = 8 \text{ см}^{-1}$ с использованием излучения He-Cd-лазера ($\lambda = 441,6 \text{ нм}$) с диаметром луча лазера на мишени 0,8 мкм.



Рис. 1. Общий вид ЛКСМ

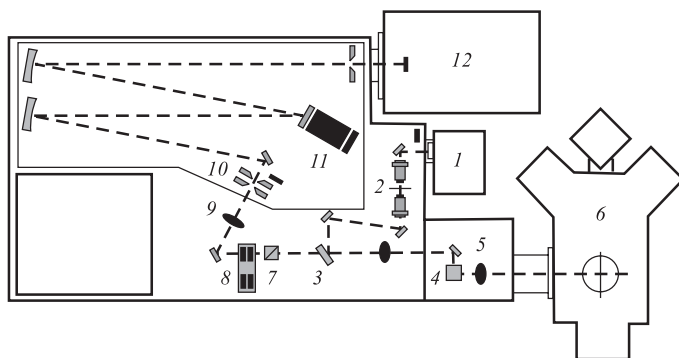


Рис. 2. Оптическая схема ЛКСМ

На рис. 2 приведена блок-схема конфокального рамановского микроскопа. Луч света с длиной волны $\lambda = 441,6$ нм, испускаемый лазером (1), попадает в объектив (2). Объектив создает параллельный пучок света, который приходит на полупрозрачное зеркало-фильтр (3) и попадает на гальванозеркала (4), которые предназначены для перемещения точки фокусировки пучка объективом микроскопа (6) при поверхностном сканировании образца. Размер точки излучения на образце составляет 0,8 мкм. На приборе установлены объективы $\times 100$ и $\times 10$. Рассеянный образцом свет в 180° геометрии собирается тем же объективом микроскопа и, проходя через делитель пучка (3), попадает на второй notch-фильтр, поглощающий длину волны, соответствующую лазерной линии. Далее пучок проходит через поляризатор (7) и нейтральный светофильтр (8) на собирающую линзу (9). Фокус линзы (9) находится на изменяемой точечной диафрагме (10). Таким образом, изображение из точки фокуса объектива микроскопа «переносится» на диафрагму (10), а изображения соседних точек «отсекаются», что позволяет получить высокое пространственное разрешение. Далее свет попадает на сменную дифракционную решетку — монохроматор (11) — и на детектор (12). В качестве детектора используется фотоэлектронный умножитель либо двухкоординатный полупроводниковый детектор 2048×512 пикселей. Пропускание оптической системы более 25 %.

Прибор позволяет производить сканирование исследуемого прозрачного объекта по объему $100 \times 100 \times 80$ мкм с разрешением до 200 нм по осям X и Y , до 500 нм — по оси Z ; а также сканирование по длинам волн от 265 до 1000 нм со спектральным разрешением 0,1 нм. Облучение образцов производилось на линейном ускорителе ЛИУ-3000 [13] импульсами электронов с током $I_e = 200$ А, энергией $E_e = 800$ кэВ, длительность импульса составляет $\tau = 200$ нс. Облучаемый образец находился в вакуумной камере с давлением остаточного газа $P \approx 10^{-6}$ торр. Облучение проводилось в режиме однократного облучения с дозой $5 \cdot 10^{14}$ электрон/см². Часть образца была экранирована свинцовой пластиной. Пробег электронов в образце составляет для этой энергии 0,5 мм [11]. Отжиг облученного образца проводился при 200 °С в течение часа.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 3 для необлученной и облученной частей образца представлен спектр комбинационного рассеяния света (КРС) с возбуждающей линией $\lambda = 1060$ нм. На рис. 4 приведен спектр, полученный с помощью ЛКСМ на длине возбуждающей волны $\lambda = 441,6$ нм.

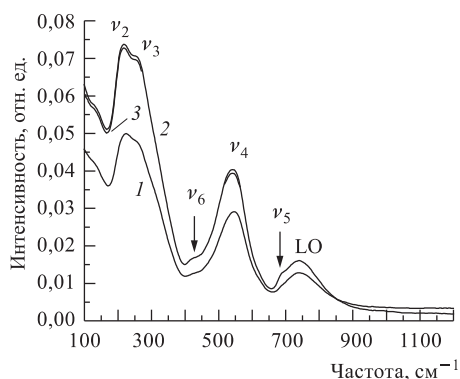


Рис. 3. Спектры КРС необлученной (1), облученной (2) и отожженной (3) частей образца ЦТСЛ 8/65/35 на длине волны возбуждения 1060 нм

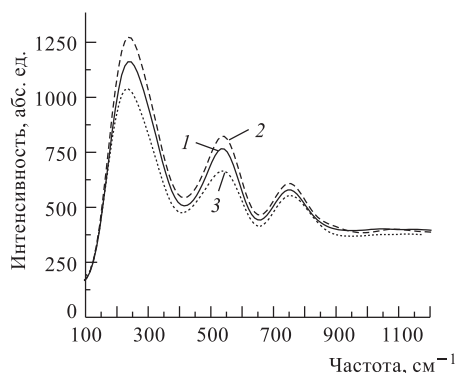


Рис. 4. Спектры КРС необлученной (1) и облученных частей образца ЦТСЛ 8/65/35 (2 — светлая область; 3 — темная) на длине волны возбуждения 441,6 нм

Следует отметить, что при комнатной температуре керамика ЦТСЛ 8/65/35 находится в кубической фазе (пространственная группа $Rm-3m$, $Z = 1$), поэтому полосы в КРС являются запрещенными. Однако для неупорядоченных (стеклоподобных) систем, сходных с ЦТСЛ 8/65/35, как известно из [14], спектры КРС пропорциональны плотности колебательных состояний.

В таблице приведены рамановские моды облученной и необлученной частей образца ЦТСЛ 8/65/35-керамики. Колебание ν_4 соответствует растяжению (сжатию) связей $Zr(Ti)-O$, ν_3 — кручению октаэдра $[Zr(Ti)O_6]$, ν_2 — деформационным колебаниям $O-Zr(Ti)-O$; колебание LO относится к продольному [12].

Из рис. 3 и таблицы видно, что интенсивности линий в КРС облученной части образца резко возросли, а некоторые из них сдвинулись в длинноволновую инфракрасную (ИК) область, а также стали более узкими и симметричными. Однако из-за более низкого разрешения ЛКСМ полосы в КРС (рис. 4) не удается наблюдать таких изменений.

Частоты	Рамановские моды частей образца, cm^{-1}		
	Необлученный	Облученный	Отожженный
ν_2	217	212	212
ν_3	264	260	260
ν_6	—	446	446
ν_4	544	537	537
ν_5	—	680	680
LO	745	745	745

Были проведены измерения распределения интенсивности рамановской моды $\nu_2 = 217 \text{ cm}^{-1}$ по поверхности образца (2D-измерения), а также трехмерные по его глубине.

Режим получения изображения по поверхности осуществляется сканированием луча лазера с помощью гальванозеркал с частотой $f = 10 \text{ кГц}$.

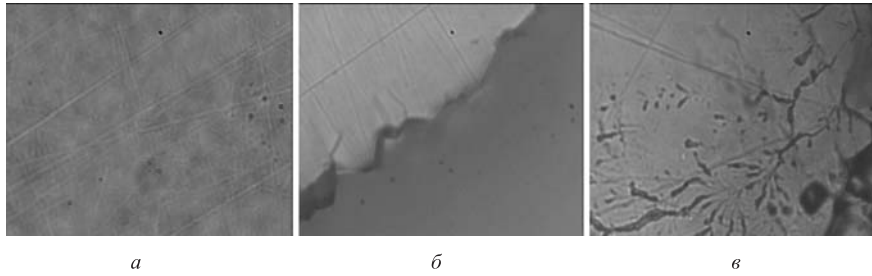


Рис. 5. Изображения поверхности образца ЦТСЛ размером 50×50 мкм, полученные с помощью видеокамеры. *а*) Необлученный образец; *б*) верхняя левая часть — необлученная, нижняя правая — облученная электронами; *в*) облученный электронами образец (снимок сделан на периферии образца)

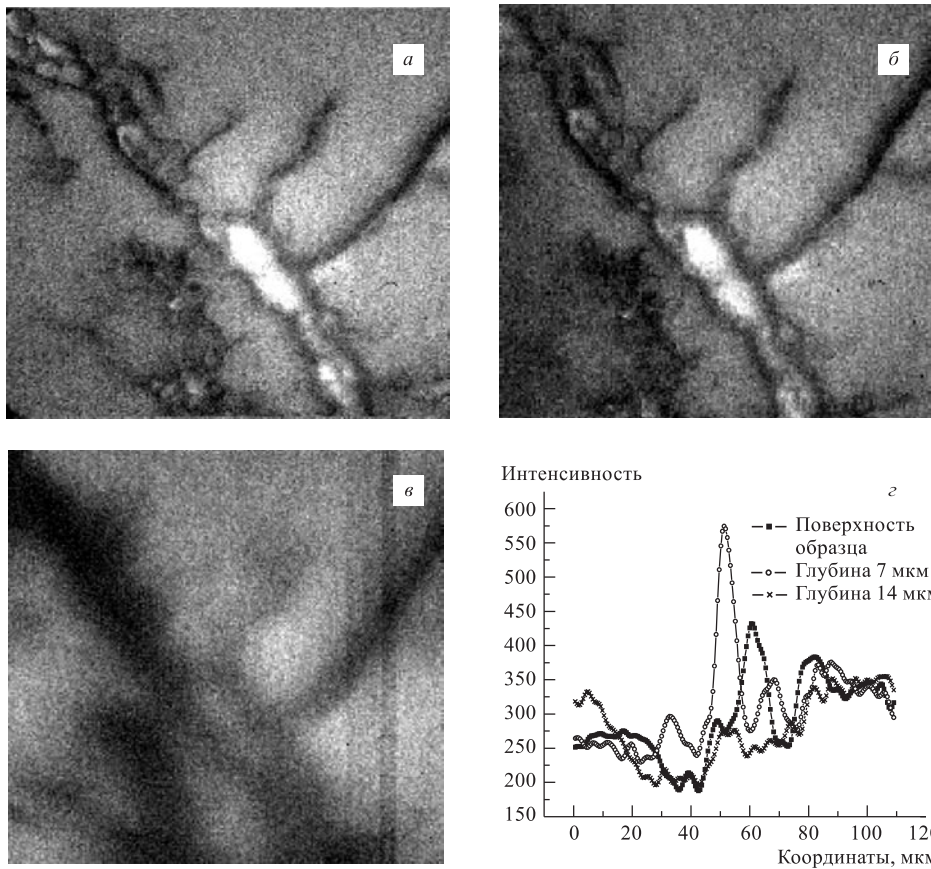


Рис. 6. *а*) Изображение облученной поверхности образца размером 100×100 мкм в спектре комбинационного рассеяния на частоте 210 см^{-1} . *б*) То же самое на глубине, соответствующей 7 мкм. *в*) То же самое на глубине, соответствующей 21 мкм. *г*) Распределение интенсивностей рамановской моды вдоль оси X

На рис. 5, *a–в* представлены изображения с участков поверхности размером 50×50 мкм до и после облучения образца, полученные с помощью видеокамеры. Из рисунков видно, что на облученной поверхности появляются области с неоднородным рельефом.

На рис. 6, *a–г* представлены двумерные распределения интенсивности моды ν_3 по поверхности и на глубинах $h = 7; 14$ и 21 мкм. Измерения на глубине образца проводились перестройкой фокуса объектива микро-

скопа с помощью пьезопривода. Более светлые участки поверхности соответствуют большей интенсивности рамановской моды. Рядом с изображением поверхности приводятся одномерные профили по координате X (рис. 6, *з*), из которых виден масштаб областей повышенной яркости. Размер по X этой области составляет примерно 20 мкм. Интересно отметить, что на глубине $h \geq 14$ мкм изображение становится однородным. Для уточнения возможного механизма взаимодействия пучка электронов с образцом были измерены спектры поглощения необлученной, облученной и отожженной частей образца на спектрофотометре в ближней ИК- и видимой областях. На рис. 7 представлены зависимости коэффициента поглощения от энергии оптических квантов. Видно, что облучение приводит к сдвигу фундаментального края поглощения на $\Delta E \approx 0,09$ эВ в сторону меньших энергий и к росту величины коэффициента поглощения, максимум которого находится в спектральной области 1–2,5 эВ. Следует отметить, что отжиг облученного образца частично восстановил значение коэффициента поглощения и края фундаментального поглощения до величины необлученного (рис. 7, вставка).

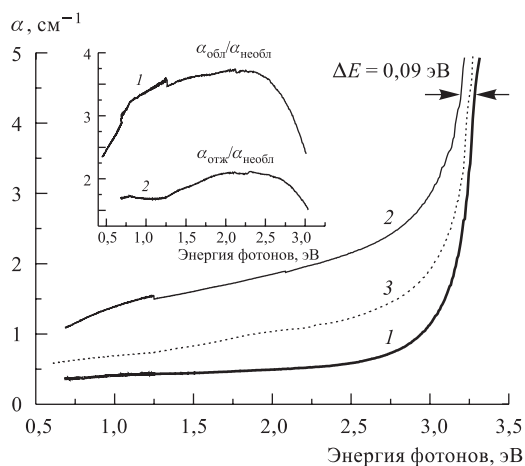


Рис. 7. Спектральные зависимости коэффициентов поглощения для необлученной (1), облученной (2) и отожженной (3) частей образца ЦТСЛ 8/65/35

3. АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Исследования пространственного распределения интенсивности рамановского излучения с частотой $\nu_2 = 217 \text{ см}^{-1}$ на облученном образце привели к обнаружению областей с повышенной яркостью (рис. 6). Эти области находятся вблизи фигур Лихтенберга, которые, очевидно, соответствуют искровому пробою, за счет накопленного при облучении пространственного заряда ($\sim 10^{-5}$ Кл) внутри сегнетоэлектрика. Их размер составляет в плоскости XY около 20 мкм, по глубине $\Delta z \leq 20$ мкм. Из литературы известно, что при облучении многих диэлектриков электронными пучками образуются отрицательно заряженные слои [15], которые приводят к искровым пробоям как на поверхности, так и в глубине диэлектрика. Поэтому внутренние электрические поля, возникающие в образце, могут приводить к существенным структурным изменениям, как следствие этого появляются области с возросшей интенсивностью полос КРС [14, 16]. В необлученном образце

их интенсивность по поверхности однородна (рис. 5, а). Анализ рентгеноструктурных спектров показал, что при однократном облучении импульсными электронами происходит трансформация структуры из кубической фазы (пространственная группа $R\bar{3}m$, $Z = 1$) в орторомбическую (пространственная группа $Rmmm$, $Z = 1$) с меньшим объемом элементарной ячейки [17]. На понижение симметрии облученного образца также указывает резкий рост интенсивностей полос ν_2 , ν_3 и ν_4 в КРС и появление двух новых (таблица, рис. 3 и 4).

Вторичные электроны, возникающие в результате торможения инжектированного пучка, могут захватываться искажениями кристаллической решетки, образуя поляроны. Подтверждением образования поляронов является уменьшение запрещенной зоны на 0,09 эВ (рис. 7), а также появление широкого максимума коэффициента поглощения в области 1–2,5 эВ (рис. 7, вставка). Подобные эффекты возникают в ионных кристаллах ниобата лития при допировании магнием [18].

Авторы выражают благодарность А. К. Каминскому и его коллегам за предоставленную возможность провести облучение на ЛИУ-3000.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Corker D. S. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1998. V. 10. P. 6251–6269.
2. *Kamba S. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2000. V. 12. P. 497–519.
3. *Sternberg A. et al.* // Ferroelectrics. 1989. V. 90. P. 89.
4. *Sternberg A. et al.* // Ferroelectrics. 1992. V. 131. P. 275.
5. *Meldrum A., Boatner L. A.* // Nucl. Instr. Meth. B. 1998. V. 141. P. 374.
6. *Sternberg A. et al.* // Ferroelectrics. 1994. V. 153. P. 309.
7. *Sternberg A. et al.* Defects and Surface — Induced Effects in Advanced Perovskites. Riga, 2000. P. 341–353.
8. *Sternberg A. et al.* // Ferroelectrics. 1996. V. 183. P. 301.
9. *Efimov V. V. et al.* // Ferroelectrics. 2003. V. 285. P. 265.
10. *Efimov V. et al.* // Ferroelectrics. 2001. V. 257. P. 39–50.
11. *Efimov V. V. et al.* // Part. Nucl., Lett. 2002. No. 6[116]. P. 39.
12. *Ицук В.М., Завадский Э.А.* Метастабильные состояния в сегнетоэлектриках. Киев, 1987. С. 256.
13. *Kaminsky A. A. et al.* Experiments on the Efficiency Increase of FEL Amplifier on the Base of LIU-3000 // Part. Accelerators. 1990. V. 33. P. 189–194.
14. *Dimza V.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1996. V. 8. P. 2887–2903.
15. *Gross B.* // Phys. Rev. 1957. V. 107. P. 368.
16. *Dellis J.-L., Daeleennest J., Carpentier J.-L.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1994. V. 6. P. 5164–5168.
17. *Efimov V. V. et al.* // Ferroelectrics. 2003 (in press).
18. *Kitaeva G. et al.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 054304-1.

Получено 14 апреля 2004 г.