

УДК 539.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОННОГО И ЛАЗЕРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ КЕРАМИКИ ЦТСЛ С ПОМОЩЬЮ ЛАЗЕРНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КОНФОКАЛЬНОЙ МИКРОСКОПИИ

В. В. Ефимов, Е. А. Ефимова, Ю. С. Ковалев, С. И. Тютюнников

Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

Приводятся результаты измерения спектров комбинационного рассеяния (КРС) с помощью лазерного сканирующего конфокального микроскопа (ЛКСМ) на $\lambda = 441,6$ нм линии возбуждения релаксорной сегнетокерамики ЦТСЛ 8/65/35 при ее облучении лазерным и сильноточным импульсным пучком электронов (ИСЭП) с различными дозами. Получены двумерные изображения и данные сканирования по слоям необлученной и облученной частей образца на раман-активной моде $\nu_{\text{TO}_4} = 536 \text{ см}^{-1}$. В облученном образце обнаружены пространственные области с аномально высокой интенсивностью ν_{TO_4} -моды. Рассматриваются возможные механизмы эффекта сильноточного импульсного электронного облучения на ЦТСЛ 8/65/35.

The results of the Raman measurements using the laser scanning confocal microscope (LSCM) with the excitation line $\lambda = 441.6$ nm on the unirradiated and irradiated relaxor PLZT 8/65/35 ceramics by means of laser and high-current pulse electron irradiation are given. Two-dimensional pictures and layered scanning of unirradiated and irradiated parts of the sample have been obtained using the Raman-active mode $\nu_{\text{TO}_4} = 536 \text{ cm}^{-1}$. The appearance of the regions with the anomalously high intensity Raman-active mode ν_{TO_4} has been found. The mechanisms of the pulsed electron influence effect for the PLZT 8/65/35 are discussed.

ВВЕДЕНИЕ

Влияние облучения электронами, нейтронами, γ -лучами на структуру и физические свойства различных веществ [1–3] широко исследуется, поскольку радиационное легирование, радиационно-управляемая диффузия и другие радиационные воздействия стали незаменимыми методами получения материалов с заданными свойствами [4] и изучения их радиационной стойкости.

Известно, что облучение прозрачных керамик $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35})\text{O}_3$ (ЦТСЛ $x/65/35$) стационарными радиационными полями, такими как γ -кванты [5], электроны [6, 7], многозарядные ионы [8], нейтроны [9] в целом не изменяют кристаллическую структуру материала, а лишь ведут к появлению некоторого «размытия» вблизи края фундаментального поглощения, уширения фазового перехода, определяемого по максимуму зависимости диэлектрической постоянной от температуры $\varepsilon \sim f(T)$, а также к значительному понижению величины спонтанной поляризации и коэрцитивного поля [10]. Однако недавно с помощью рентгеновской порошковой дифрактометрии [11–13] при облучении керамики ЦТСЛ 8/65/35 сильноточным импульсным электронным пучком

с различными дозами был обнаружен эффект структурных изменений кристаллической решетки. Вследствие этого появляется смещение фононных мод, значительное изменение их интенсивности, а также новые частоты.

Цель настоящей работы — исследование влияния сильноточного импульсного электронного пучка больших доз и лазерного излучения на оптические свойства, морфологию поверхности и объемную структуру керамики ЦТСЛ 8/65/35 с помощью лазерного конфокального сканирующего микроскопа (ЛКСМ).

МЕТОДИКА

Образцы керамики ЦТСЛ изготовлены методом двухстадийного горячего прессования из исходных химически чистых материалов и отполированы до необходимого оптического качества. Толщина образцов — 0,6 мм [5].

Облучение образцов керамики ЦТСЛ 8/65/35 проводилось на линейном индукционном ускорителе ЛИУ-3000 [14] сильноточным импульсным электронным пучком с током $I_e = 200$ А, энергией $E_e = 800$ кэВ, длительностью импульса $\tau = 200$ нс. Облучаемый образец находился в вакуумной камере с давлением остаточного газа $P \approx 10^{-6}$ Торр. Применялся режим однократного облучения с дозой $k = 5 \cdot 10^{14}$ электрон \cdot см $^{-2}$ (1 импульс), а также $5 \cdot 10^{15}$ и $5 \cdot 10^{16}$ электрон \cdot см $^{-2}$ (10 и 100 импульсов соответственно). Образец был помещен между проводящими экранами, которые находились под потенциалом земли, что исключало накопление пространственного заряда. Пролет электронов в образце составляет для этой энергии 0,5 мм [12].

Спектры (КРС) измерены на ЛКСМ с использованием излучения He–Cd-лазера ($\lambda = 441,6$ нм), со спектральным разрешением $\Delta\nu = 4$ см $^{-1}$ и диаметром луча лазера на мишени 0,8 мкм [15]. 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. Изучение на ЛКСМ влияния облучения малыми дозами (однократное облучение) исследовалось нами ранее [15].

В работе представлены результаты измерений, выполненных на атомно-силовом микроскопе (АСМ) SOLVER P-47 (NT-MDT, Зеленоград, Россия), работающем в полупроводящем режиме.

Учитывая сложный характер воздействия ИСЭП, включающий в себя радиационное, тепловое и ударное воздействие [16], с целью выделения теплового и ударного эффекта приняли решение провести облучение ЦТСЛ 8/65/35 лазером с $\lambda = 1060$ нм, мощностью 1 МВт, длительностью импульса $\tau = 10$ нс.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На рис. 1 представлены спектры комбинационного рассеяния необлученной и облученной разными дозами ИСЭП, а также подвергнутой лазерному облучению керамики. Классификация активных мод в ЦТСЛ-керамике проведена в [17, 18]. Изменение интенсивностей и расщепление фононных мод (TO_2 , TO_3) связано с трансформацией кристаллической структуры. TO_4 – деформационное колебание вследствие растяжения (сжатия) В–О перовскитной структуры ABO_3 [17].

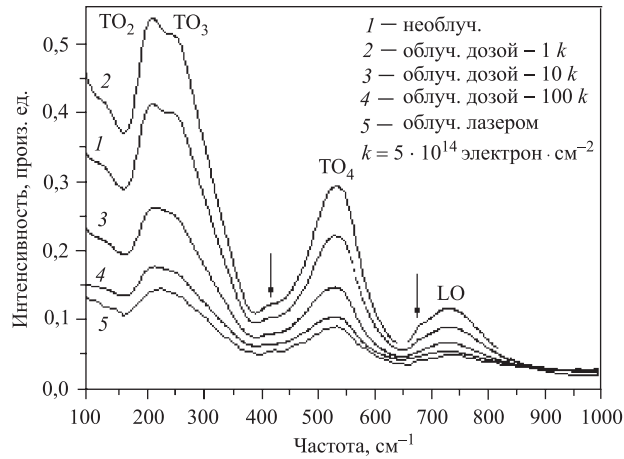


Рис. 1. Усредненные по площади образца спектры КРС необлученной и облученной различными дозами ИСЭП и лазером частей образца на длине волны возбуждения, равной 1060 нм

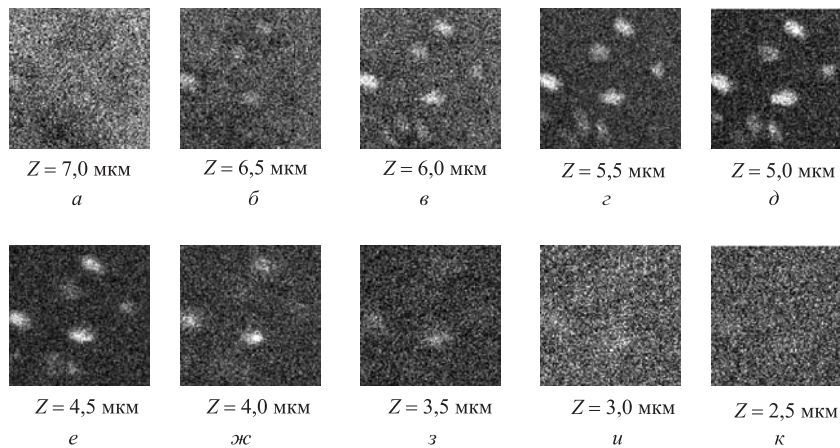


Рис. 2. Сканирование объема образца, облученного дозой 10 *k*, в режиме КРС 536 см⁻¹, шаг по осям *X*, *Y* — 147 нм, по оси *Z* — 0,5 мкм, каждая картинка 100×100 шагов

При сканировании в рамановской моде по координатам *X*, *Y* и по слоям (рис. 2) облученного дозой 10 *k* образца на глубине 4–6 мкм в образце наблюдаются светлые пятна диаметром ~2,8 мкм до глубины ~2,8 мкм. Измерения на ЛКСМ выполнены на фоновой моде $TO_4 = 536 \text{ см}^{-1}$. Следует отметить, что поверхности необлученных образцов однородны и выглядят аналогично изображенным на рис. 2, *a*.

На рис. 3 представлены фотографии поверхности и с глубины 15 мкм облученного дозой 10 *k* образца, а также сканирования на частоте 536 см⁻¹ колебания TO_4 . На рис. 3, *б* приведена одна из цепочек дефектов (предположительно связанных с релакса-

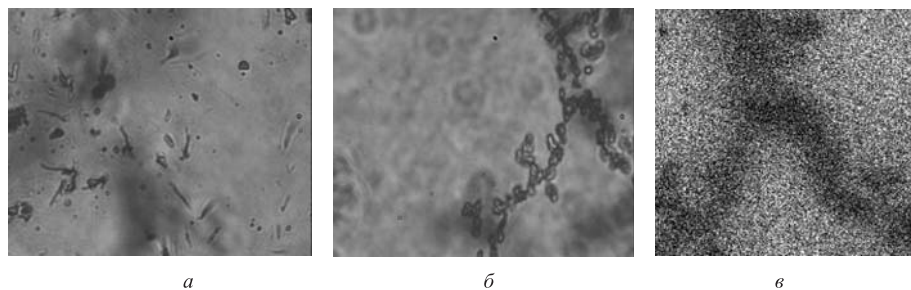


Рис. 3. Изображения образца, облученного дозой 10 k ; а) фотография поверхности образца размером 40×34 мкм, б) фотография образца размером 40×34 мкм; глубина 15 мкм; в) сканирование образца на глубине 15 мкм в моде КРС 536 см^{-1} , шаг 100 нм, 198×198 шагов

цией пространственного заряда). Каждая цепочка лежит в одной плоскости, параллельно поверхности образца, на некоторой его глубине. Цепочки занимают, по крайней мере, половину площади слоя и не перекрываются. У поверхности образца с обеих сторон подобных цепочек не наблюдается. Из рис. 3, в видно, что ни трещины, ни «цепочки» не «светятся» в модах КРС.

Сравнивая рис. 2 и 4, можно увидеть отличие между поверхностями образцов, облученных дозами 10 и 100 k — в последнем наблюдается укрупнение темных пятен, при сканировании в модах КРС (рис. 4, в) видно, что их размеры составляют ~ 5 мкм и более.

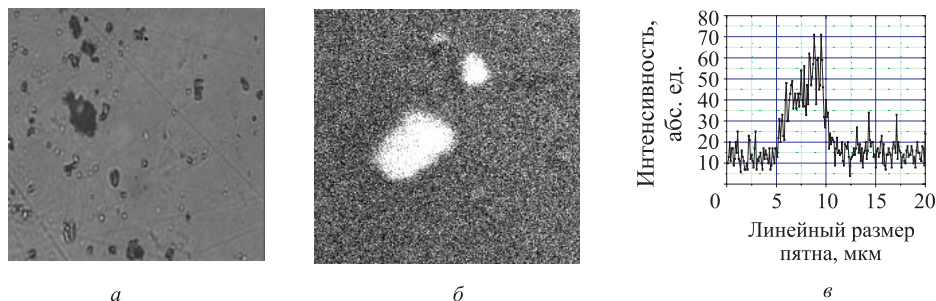


Рис. 4. а) Фотография поверхности образца размером 40×34 мкм, облученного дозой 100 k ; б) сканирование поверхности образца в моде КРС 536 см^{-1} , шаг 100 нм, 200×200 шагов; в) распределение интенсивности моды КРС 536 см^{-1} вдоль горизонтальной прямой, проходящей через светлое пятно

При сканировании по слоям образца (рис. 5) можно установить размеры пятен, они составили: в диаметре $\sim 8-10$ мкм, а по глубине $\sim 3-4$ мкм. На рис. 6 представлено сканирование образца с помощью АСМ. Над общей поверхностью образца наблюдается образование кластеров с формой, близкой к цилиндрической, высотой $\sim 0,5$ мкм.

На рис. 7 представлены фотографии поверхностей образца, облученной лазером и противоположной. Следует отметить, что цепочки по слоям не возникают в случае облучения лазером (как при облучении 10 k (рис. 3)). Из рис. 7 можно увидеть, что облученная сторона имеет неоднородную структуру и состоит из проплавленных кластеров

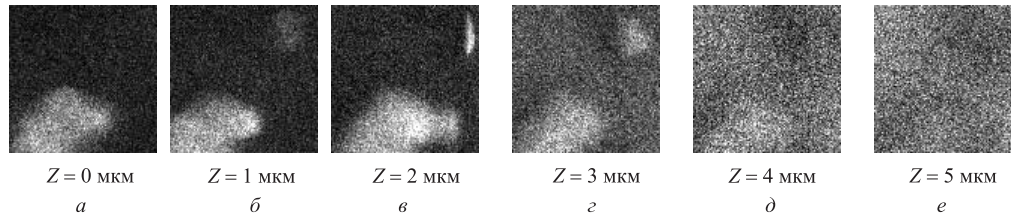


Рис. 5. Сканирование объема образца в режиме КРС 536 см^{-1} , шаг по осям X, Y — 100 нм , Z — 1 мкм , 100×100 шагов

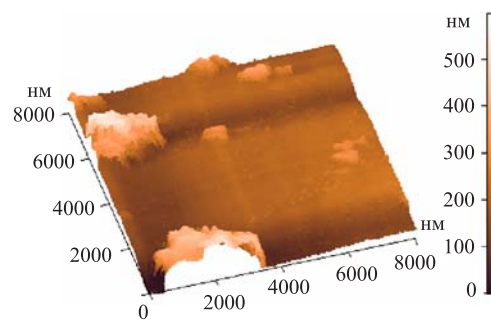


Рис. 6. Изображение поверхности образца, облученного дозой 100 к , полученное с помощью АСМ

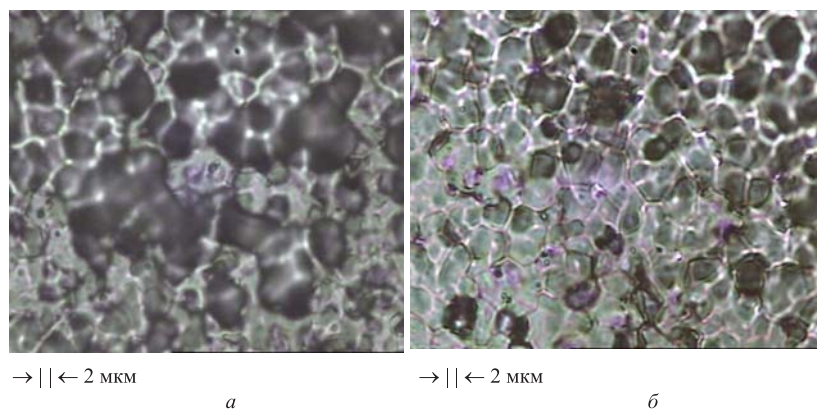


Рис. 7. Внешний вид поверхности облученного лазером образца, полученный с помощью видеокамеры: а) облученная сторона; б) обратная сторона

с размерами $\sim 2\text{ мкм}$. Проплавление имеет место практически на всю глубину, однако противоположная сторона облученного образца испытывает нагрев в меньшей степени и поэтому меньше проплавлена.

На рис. 8 представлены 2D-спектры КРС этой же поверхности, из которых видна кластеризация поверхности облученного лазером образца, распространяющаяся на всю

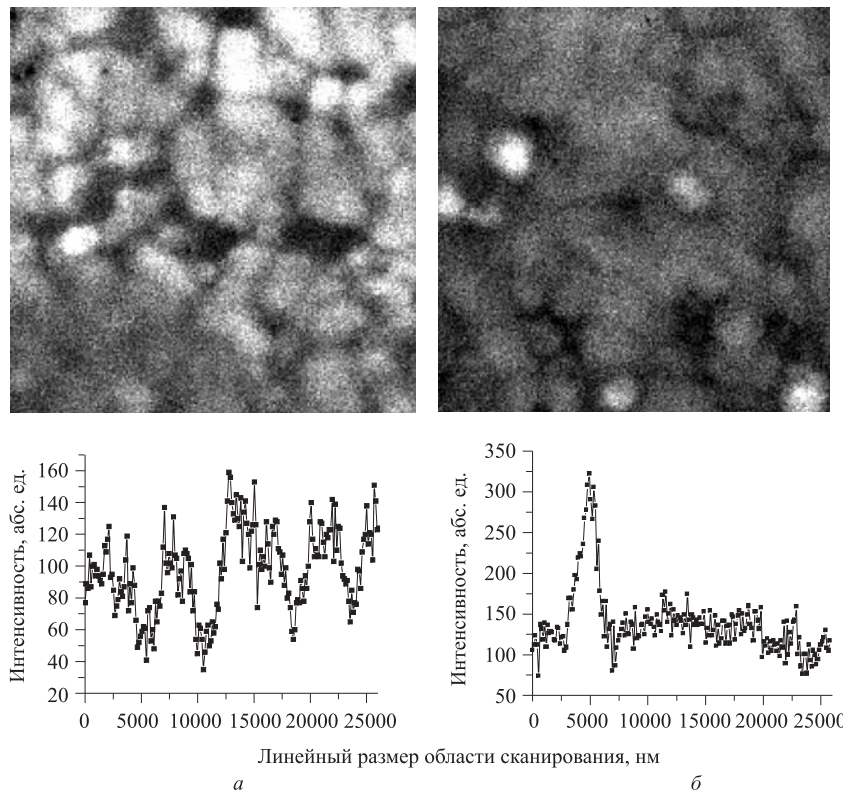


Рис. 8. Сканирование в моде 536 см^{-1} поверхностей образца, облученного лазером: а) облученная сторона; б) противоположная сторона

его глубину, но следует отметить, что количество кластеров с глубиной убывает из-за градиента температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Помимо приведенных выше оптических измерений, на этих же образцах были проведены рентгеноструктурные исследования на длине волны $\text{CuK}\alpha$. Зависимость от дозы облучения основных параметров элементарной ячейки электрооптической керамики приведена на рис. 9.

Из рис. 9 видно, что характер изменения таких величин, как $\Delta d/d$, $\Delta\omega/\omega$, $\Delta I/I$, отличается. При $D = 5 \cdot 10^{14}$ электрон $\cdot \text{см}^{-2}$ происходит увеличение интенсивности КРС-моды TO_4 , сдвиг этой частоты в сторону меньших частот и деформация ячейки: уменьшение размера, увеличение тетрагональных искажений. При облучении СЭП дозами 10 и 100 k происходят другие структурные изменения (увеличение ячейки, резкое уменьшение интенсивности мод КРС и появление областей неоднородностей с увеличенной интенсивностью моды 536 см^{-1}).

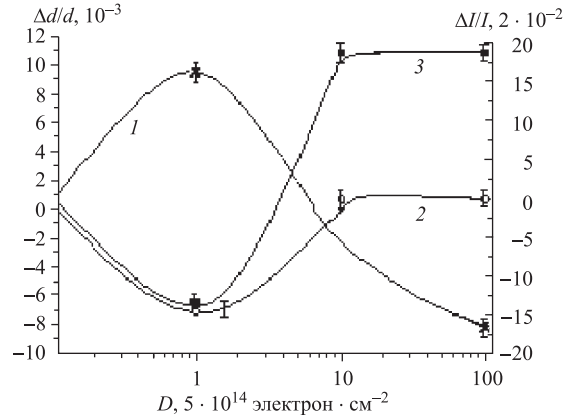


Рис. 9. Зависимости основных параметров ЦТСЛ от дозы облучения: 1 — $\Delta d/d$, 10^{-3} (d — межплоскостное расстояние); 2 — $\Delta\omega/\omega_0$ — сдвиг частоты моды ω_0 (ω_0 — частота КРС, соответствующая моде TO_4); 3 — $\Delta I/I$, $2 \cdot 10^{-2}$ (I — интенсивность КРС, соответствующая моде TO_4)

При взаимодействии импульсного пучка электронов с образцом одновременно или практически одновременно могут происходить следующие процессы:

- 1) импульсный нагрев со скоростью $\sim 10^9$ К/с;
- 2) образование и распространение ударной волны в образце;
- 3) инжекция пространственного заряда в глубь образца.

Величина инжектированного электронного заряда, составляющая $Q \sim 4 \cdot 10^{-5}$ Кл (при плотности электронов 10^{-5} Кл/см² и размере образца $S = 4$ см²), приводит к появлению электрического поля с максимальной напряженностью $E \approx 10^8$ В/см для $\varepsilon = 1$. Существенным обстоятельством для формирования электрического поля внутри сегнетоэлектрика является поведение ε как функции от температуры. С увеличением числа импульсов температура образца постепенно растет. По окончании воздействия пучка электронов температура может значительно возрасти. При этом происходит уменьшение ε , и, соответственно, увеличение значения напряженности поля внутри образца. Появление электрического поля в глубине образца может привести к деформации кристаллической решетки, вытягиванию ее вдоль E_z . Если при этом тепловом воздействии и появляется расплав на поверхности, то в электрическом поле он сможет поляризоваться и кристаллизоваться в виде нитей, кластеров цилиндрической формы. Пространственное распределение электрического поля в образце облученной керамики формируется температурным полем $T(x, y, z)$, определяющим напряженность $E(x, y, z)$. В точках с максимальным значением поля будут наблюдаться максимальные структурные изменения, приводящие к изменению интенсивности моды КРС TO_4 . Импульсное облучение наряду с воздействием электрического поля обладает и тепловым механизмом, и при последовательном облучении образца происходит температурный нагрев, а поскольку между импульсами температура образца не успевает релаксировать до начального состояния, и происходит постоянный рост температуры образца. Это может приводить к тому, что начинает превалировать тепловое воздействие — импульсное и стационарное. В результате действия этих факторов в образце образуются цилиндрические кластеры с отличной

от матрицы структурой. Размер этих кластеров, их глубина залегания зависят от дозы облучения. При большой температуре и дозе облучения 100 к эти кластеры выходят на поверхность (рис. 6). Сравнение результатов облучения лазерным пучком и облучения электронами дает нам возможность выделить «тепловой эффект и ударную волну». Характер поведения двумерных распределений КРС по поверхности и глубине различен в образцах, облученных разными способами. При лазерном облучении происходит образование на поверхности жидкой фазы, которая затем кристаллизуется как на поверхности, так и на глубине в виде кристаллов с размерами ~ 2 мкм. Причем эти кластеры наблюдаются по всей толщине образца (т.е. и на противоположной (необлученной) стороне образца). Их количество с глубиной уменьшается.

Анализ двумерных распределений КРС по глубине образцов, облученных электронами, показывает, что структурные изменения во всех случаях наблюдаются до глубины 10–15 мкм. Более глубокие слои дают однородное распределение интенсивности КРС. В образце, облученном импульсным лазером, наблюдаются изменения структуры по всей глубине образца. Такая аномально малая глубина структурных изменений при облучении электронами с энергией $E_e = 800$ кэВ свидетельствует о возможном эффективном торможении электронов за счет образовавшегося внутри сегнетоэлектрика собственного электрического поля. Тем самым эффективный пробег электронов может значительно уменьшиться вплоть до 10 мкм.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колонцова Е. В. и др. // Кристаллография. 1990. Т. 35, № 1. С. 209.
2. Согр А. А., Копылова И. Б. // Изв. РАН. Сер. физ. 1996. Т. 60, № 10. С. 150.
3. Яковлев В. Ю. и др. // ФТТ. 2001. Т. 43, № 8. С. 1520.
4. Ицук В. М., Завадский Э. А. Метастабильные состояния в сегнетоэлектриках. Киев: Наук. думка, 1987. 256 с.
5. Sternberg A., Rubulis A. // *Ferroelectrics*. 1989. V. 90. P. 89.
6. Sternberg A., Krumina A. // *Ferroelectrics*. 1992. V. 131. P. 275.
7. Meldrum A., Boatner L.A. // *Nucl. Instr. Meth. B*. 1998. V. 141. P. 374.
8. Sternberg A. et al. // *Ferroelectrics*. 1994. V. 153. P. 309.
9. Sternberg A. et al. *Defects and Surface — Induced Effects in Advanced Perovskites*. 2000. P. 341.
10. Sternberg A. et al. // *Ferroelectrics*. 1996. V. 183. P. 301.
11. Efimov V. V. et al. // *Ferroelectrics*. 2003. V. 285. P. 265.
12. Efimov V. V. et al. // *Ferroelectrics*. 2004. V. 302. P. 327.
13. Efimov V. V. et al. // *Phys. stat. solidi C*. 2004. V. 2, No. 1. P. 449.

42 *Ефимов В. В. и др.*

14. *Kaminsky A. A. et al.* // Part. Accel. 1990. V. 33. P. 189.
15. *Аксенов В. Л. и др.* Исследование воздействия сильноточного импульсного электронного пучка на релаксорную сегнетокерамику ЦТСЛ 8/65/35 с помощью лазерной сканирующей конфокальной микроскопии // Письма в ЭЧАЯ. 2005. Т. 2, № 1(124). С. 96–102.
16. *Бойко В. И., Вальев А. Н., Погребняк А. Д.* // УФН. 1999. Т. 169. С. 1243.
17. *Gross B.* // Phys. Rev. 1957. V. 107. P. 368.
18. *Dellist I. L.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1994. V. 6. P. 5161.

Получено 18 мая 2005 г.