

УДК 538.913; 538.958

ОПТИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ PLZT $x/65/35$ ($x = 4, 8 \%$) СЕГНЕТОКЕРАМИКИ, ОБЛУЧЕННОЙ СИЛЬНОТОЧНЫМ ИМПУЛЬСНЫМ ПУЧКОМ ЭЛЕКТРОНОВ

*Е. А. Виноградов^а, В. В. Ефимов^б, А. В. Калмыков^б, Б. Н. Маврин^а,
В. Ф. Минашкин^б, Н. Н. Новикова^а, В. В. Сиколенко^б, А. В. Скрыпник^б,
С. И. Тютюнников^б, В. А. Яковлев^а*

^а Институт спектроскопии РАН, Троицк

^б Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

Приводятся результаты измерения спектров комбинационного рассеяния и спектров отражения в диапазоне $50\text{--}5000\text{ см}^{-1}$ 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 $x = 4$ и 8% , а также при ее облучении сильноточным импульсным пучком электронов с энергией $E_e = 250\text{ кэВ}$, током $I_e = 1000\text{ А}$, длительностью $\tau = 300\text{ нс}$. Получены зависимости реальной ε' и мнимой ε'' частей диэлектрической проницаемости от частоты как методом Крамерса–Кронига, так и с помощью модели лоренцевских осцилляторов. Из рентгеноструктурных данных обнаружен эффект перестройки перовскитной ABO_3 -структуры облученной PLZT-керамики и как следствие этого — смещение поперечных и продольных фоннных мод, изменение сил осцилляторов, величины их затухания, интенсивности рамановских частот, полученных на основе данных инфракрасной спектроскопии и комбинационного рассеяния света. Анализируются механизмы эффекта импульсного электронного воздействия (облучения) как для «жесткого сегнетоэлектрика» PLZT 4/65/35, так и для релаксора PLZT 8/65/35.

The results of measurements of Raman and infrared reflectivity spectra in the region of $50\text{--}5000\text{ cm}^{-1}$ obtained on $(\text{Pb}_{(1-x)}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{1-x/4}\text{O}_3$ ceramics with $x = 4$ and 8% and on the same ceramics but irradiated by a high-current pulsed electron beam, are given in this paper. The beam parameters were: $E_e = 250\text{ keV}$, beam current $I_e = 1000\text{ A}$, pulse duration $\tau = 300\text{ ns}$. The real ε' and imaginary ε'' parts of permittivity were obtained by using the Kramers–Kronig method and the Lorenz oscillators model. The reconstruction effect of perovskite ABO_3 structure of the irradiated PLZT ceramics has been found by means of X-ray diffraction measurements and as a consequence the changes of transverse and longitudinal phonon modes, oscillators strength, damping of the modes, the intensity of Raman frequencies have been registered by using the IR and Raman spectroscopy data. The mechanisms of the pulsed electron influence effect for «hard ferroelectrics» PLZT 4/65/35 and for the relaxor PLZT 8/65/35 are analyzed.

ВВЕДЕНИЕ

Прозрачная сегнетокерамика цирконата-титаната свинца, модифицированного лантаном (ЦТСЛ $x/65/35$; x — содержание лантана в атомарных 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 PLZT-керамики с содержанием лантана от 6 до 12 ат. %, которые проявляют целый ряд аномальных свойств, связанных с релаксорным поведением, характеризующимся широким частотно-зависимым 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. Такое разнообразие свойств PLZT-керамики связывают с присутствием в ней полярных нанодоменов, которые являются причиной возникновения спонтанной поляризации. Кинетика полярных нанокластеров во внешних электрических полях определяет природу фазового перехода от ферроэлектрического полярного к параэлектрическому неполярному состоянию [3]. Исследования оптических свойств релаксорной (PLZT 8–9.75/65/35)-керамики при разных температурах в широкой области спектра (20 Гц–100 ТГц) были проведены в работах [2, 4–6]. Они позволили получить зависимости времен релаксации полярных нанокластеров от температуры, выделить продольные ω_L и поперечные ω_T фононные моды, идентифицировать моды, активные в рамановском рассеянии [6]. Большого внимания заслуживает исследование влияния на фазовые переходы различных внешних воздействий, приводящих к изменению метастабильных состояний. К такому воздействию можно отнести эффекты радиационного облучения частицами с разной ионизирующей способностью: γ -кванты, электроны, многозарядные ионы, нейтроны [7, 8]. В зависимости от сорта частиц создаются различные дефекты в элементарной ячейке, изучая влияние которых на ферроэлектрические свойства, можно выделить механизмы возбуждения и разрушения локальных полярных микрообластей. Облучение прозрачных PLZT-керамик стационарными радиационными полями, такими как γ -кванты, электроны [9], многозарядные ионы [10], нейтроны в целом не изменяет структурные свойства, а ведет к появлению интенсивного поглощения в видимой области спектра 0,3–0,8 мкм, а также к увеличению размытия фазового перехода, определяемого по зависимости диэлектрической постоянной от температуры $\epsilon \sim f(T)$ [8]. Однако при облучении импульсными пучками электронов и ионов PLZT-керамики впервые в работе [11] был обнаружен эффект структурных изменений кристаллической решетки. 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 импульсного электронного пучка на структурные и оптические свойства ЦТСЛ $x/65/35$ ($x = 4, 8\%$) керамик. Одними из наиболее эффективных и информативных методов изучения механизмов взаимодействия импульсного излучения с образцом являются рентгеновская дифракция, комбинационное рассеяние света и ИК-спектроскопия. Данные методы позволяют получить наиболее полную информацию как о деформации структуры кристаллической решетки, так и о динамике полярных нанодоменных областей.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы керамики из PLZT $[(Pb_{(1-x)}La_x)(Zr_{0,65}Ti_{0,35})_{1-x/4}O_3]$ с содержанием La от 2 до 9,75 ат. % были изготовлены методом двухстадийного горячего прессования из исходных химически чистых материалов. Спектры отражения в широкой области

Таблица 1.

Сорт частиц	Энергия частиц, кэВ	Плотность тока, А/см ²	Длительность импульса, с	Полная энергия, Дж	Пробег частиц, см
Электроны	250	1000	$3 \cdot 10^{-7}$	15	$2 \cdot 10^{-2}$
Ионы	250	200	$3 \cdot 10^{-7}$	3	$1 \cdot 10^{-4}$

измерялись на фурье-спектрометре Bruker IFS66V при комнатной температуре с разрешением 1 см^{-1} . Спектры комбинационного рассеивания были получены на рамановском микроскопе фирмы «Jobin Ivon» с использованием излучения аргонового лазера ($\lambda = 514,5 \text{ нм}$). При измерениях спектров комбинационного рассеяния разрешение по длинам волн соответствует также 1 см^{-1} . Рентгеноструктурные измерения проводились на автоматизированном дифрактометре ДРОН-2М с использованием линий $\text{Cu } K_{\alpha 1} K_{\alpha 2}$ -излучения [13]. Облучение электронами и ионами проводилось на установке, представленной в [11]. Параметры пучков заряженных частиц даны в табл. 1.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Результаты измерений спектров отражения сегнетокерамик при $T = 295 \text{ К}$ с различным содержанием лантана PLZT 4/65/35 и PLZT 8/65/35, соответственно, представлены на рис. 1, *а, б*. На этом же рисунке показаны результаты облучения импульсным пучком электронов с интегральной дозой $N_e = 2 \cdot 10^{14} \text{ электрон/см}^2$.

Для получения полной информации о колебательных модах, присутствующих в исследуемых образцах, были измерены рамановские спектры (рис. 2).

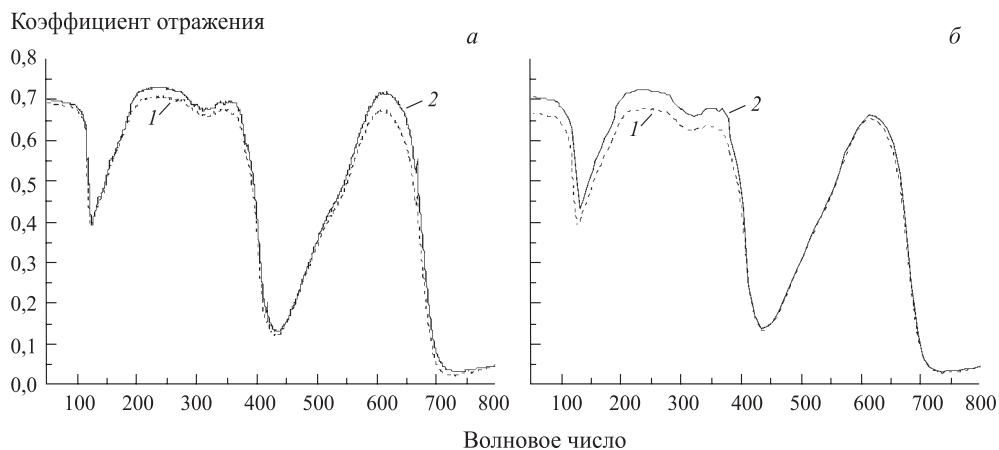


Рис. 1. Спектры отражения облученных (1) и необлученных (2) PLZT 4/65/35- (а) и PLZT 8/65/35-керамик (б)

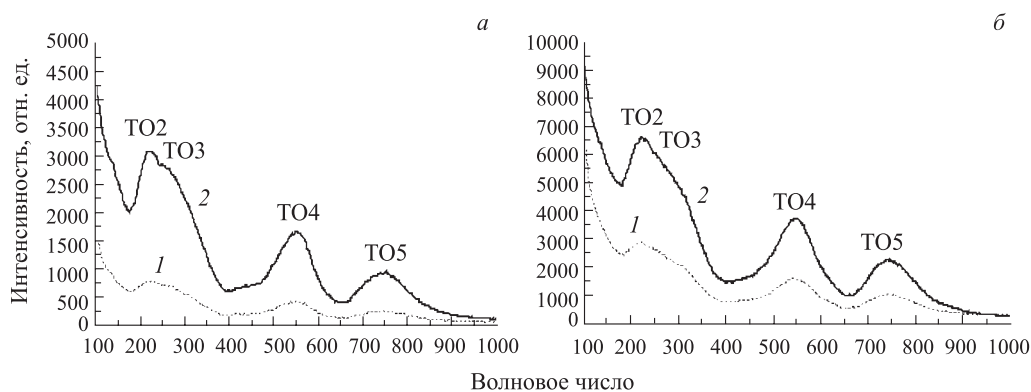


Рис. 2. Рамановские спектры облученных (1) и необлученных (2) PLZT 4/65/35- (а) и PLZT 8/65/35-керамик (б)

Для выяснения связи изменения фоновых мод при радиационном воздействии со статическими равновесными конфигурациями ионов в кристаллической решетке были проведены рентгеноструктурные исследования PLZT-сегнетокерамики с различным содержанием лантана для облученных и необлученных образцов. На рис. 3 показаны некоторые фрагменты дифракционных спектров PLZT 4/65/35- и PLZT 8/65/35-керамик. Погрешность представленных экспериментов равна $\pm 0,002$ градуса.

В табл. 2 приводятся параметры основных рефлексов, ответственных за искажения кристаллической решетки и изменение перераспределения вакансий в подрешетках А и В перовскитной структуры ABO_3 .

Как видно из табл. 2 и рис. 2, облучение приводит к сдвигу основных рефлексов в сторону меньших углов, аналогично тому, что мы наблюдали в работе [11]. Рентгеноструктурные исследования показали, что при облучении импульсными электронами происходит изменение основных параметров кристаллической ячейки, а также увеличение ее объема. Однако увеличение отношения интегральных интенсивностей дифракцион-

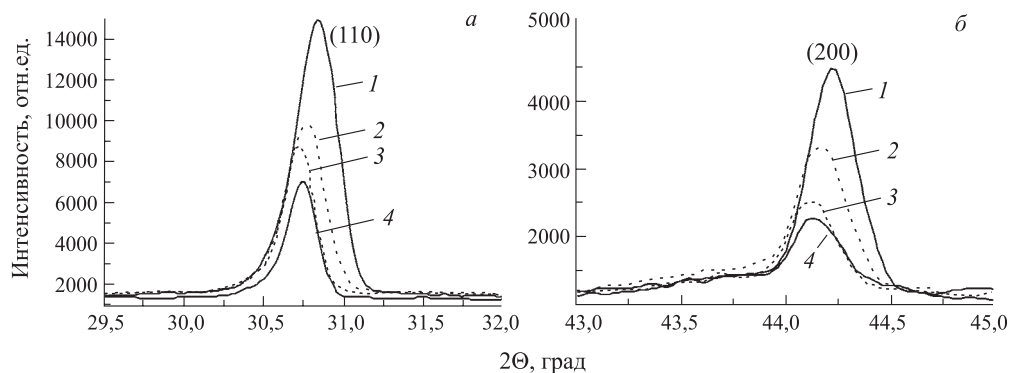


Рис. 3. Отдельные дифракционные линии облученных (2, 3) и необлученных (1, 4) PLZT 4/65/35- (1, 2) и PLZT 8/65/35-керамик (3, 4)

Таблица 2.

HKL	PLZT 4/65/35				PLZT 8/65/35			
	Необлученные		Облученные		Необлученные		Облученные	
	Position 2Q	Int.	Position 2Q	Int.	Position 2Q	Int.	Position 2Q	Int.
100	21,634	1775	21,571	1505	21,545	892	21,498	972
110	30,823	9480	30,755	5761	30,729	2850	30,705	3591
200	44,198	2525	44,117	1556	44,107	554	44,095	687
210	49,682	653	49,625	412	49,661	117	49,629	162
211	54,945	2815	54,871	1850	54,814	997	54,816	1175
220	64,443	873	64,363	551	64,266	431	64,311	431

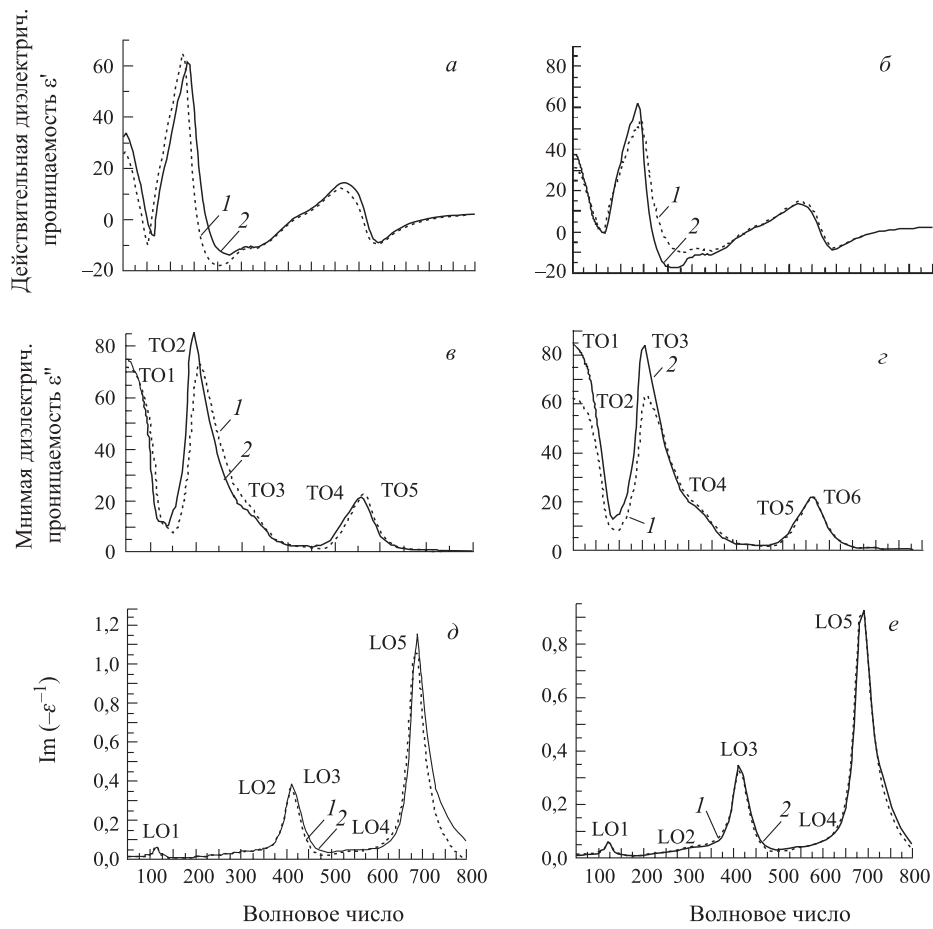


Рис. 4. Реальные (а, б) и мнимые (в, г, д, е) части диэлектрической проницаемости облученных (1) и необлученных (2) образцов PLZT 4/65/35- (а, в, д) и PLZT 8/65/35-керамик (б, г, е)

Таблица 3.

№ п/п	PLZT 4/65/35									
	Необлученные					Облученные				
	$\omega_{\text{ТО}}$	$\gamma_{\text{ТО}}$	$\omega_{\text{ЛО}}$	$\gamma_{\text{ЛО}}$	$\Delta\varepsilon$	$\omega_{\text{ТО}}$	$\gamma_{\text{ТО}}$	$\omega_{\text{ЛО}}$	$\gamma_{\text{ЛО}}$	$\Delta\varepsilon$
1	50	52				50	53		8	
2	97	19	113	9	58	98	21	112		54
3	198 (200)	47 (50)	320		251 (1094)	201 (200)	49 (51)	316		244 (1034)
4	305 (304)	52 (55)	414 (415)	18 (23)	280 (437)	309 (307)	56 (60)	411 (413)	19 (24)	271 (448)
5	530 (529)	41 (44)	542 (543)	17 (15)	113 (559)	535 (531)	43 (45)	539 (540)	19 (17)	65 (550)
6	567 (565)	30 (32)	692 (694)	21 (20)	396 (524)	574 (569)	33 (34)	687 (690)	23 (21)	377 (489)

Примечание. В скобках указаны значения, полученные с использованием модели лоренцевских осцилляторов.

Таблица 4.

№ п/п	PLZT 8/65/35									
	Необлученные					Облученные				
	$\omega_{\text{ТО}}$	$\gamma_{\text{ТО}}$	$\omega_{\text{ЛО}}$	$\gamma_{\text{ЛО}}$	$\Delta\varepsilon$	$\omega_{\text{ТО}}$	$\gamma_{\text{ТО}}$	$\omega_{\text{ЛО}}$	$\gamma_{\text{ЛО}}$	$\Delta\varepsilon$
1	53	52				55	53			
2	100	19	121	8	68	103	21	120	8	61
3	203	23	310	43	234	207	24	308	44	228
4	308	37	415	20	278	311	39	414	19	273
5	536	24	561	32	165	539	25	559	33	148
6	570	18	688	22	385	572	20	685	21	376

ных линий с различным числом четных индексов, например I_{210}/I_{211} , предположительно можно связать с увеличением характера вакансионного распределения в подрешетке В [14]. Для определения действительной ε' и мнимой ε'' частей диэлектрической проницаемости использовался метод Крамерса–Кронига. Хорошо известно, что в случае решеточного отражения максимумы зависимостей $\omega \operatorname{Im}(-\varepsilon^{-1}) = f'(\omega)$ и $\omega \operatorname{Re}(\varepsilon)$ определяют частоты продольных ЛО и поперечных ТО фононов, а полуширины кривых — параметры их затухания $\gamma_{\text{ЛО}}$ и $\gamma_{\text{ТО}}$ соответственно. Имея измеренную величину отражательной способности $R(\omega)$, поперечные моды, параметры затухания и силу осцилляторов получили с помощью дисперсионного анализа, используя модель лоренцевских осцилляторов. Дальнедействующие кулоновские силы в сегнетокерамике с частично ионной связью приводят к расщеплению частоты каждого осциллятора на две: $\omega_{\text{L}j}$ и $\omega_{\text{T}j}$. Разность частот $\omega_{\text{L}j} - \omega_{\text{T}j}$ отражает степень ионности керамики, т. е. силу осциллятора $\Delta\varepsilon = (\omega_{\text{L}j}^2 - \omega_{\text{T}j}^2)/\omega_{\text{T}j}^2$, которая, в свою очередь, характеризует способность образца поглощать свет на характерной частоте осциллятора. На рис. 4 приведены зависимости

$\text{Re}(\varepsilon)$, $\text{Im}(\varepsilon)$ и $\text{Im}(-\varepsilon^{-1})$ облученной и необлученной PLZT-керамики с содержанием лантана 4 и 8 % соответственно.

В табл. 3 и 4 сведены основные оптические и динамические константы для указанных выше образцов.

3. АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Как видно из табл. 2–4, изменение содержания лантана в образцах PLZT от 4 до 8 % приводит к незначительному сдвигу поперечных фононных мод в высокочастотную область, тогда как продольных — в сторону меньших частот. Облучение образцов PLZT импульсным электронным пучком приводит к сдвигу поперечных фононных мод в сторону больших частот порядка $2\text{--}7\text{ см}^{-1}$, продольных — в низкочастотную область примерно на $1\text{--}4\text{ см}^{-1}$, причем сдвиг частот для образца с содержанием лантана 8 % несколько меньше, чем для образца с 4 % содержанием лантана. Одновременно с сдвигами поперечных и продольных мод наблюдается уменьшение силы осцилляторов, что может интерпретироваться как появление дополнительного разупорядочивания структуры при облучении. Фононные моды, активные в инфракрасном диапазоне, относятся к движению ионов Zr, Ti, O внутри октаэдра, т. е. к колебаниям сжатия-растяжения, крутильным и изгибным, а также решеточным колебаниям [15]. Так, например, колебание при 567 см^{-1} соответствует растяжению (Ti–O)- и (Zr–O)-связей, 305 см^{-1} — кручению (Ti(Zr)–O₃), величина 198 см^{-1} принадлежит изгибному (O–Ti–O)-колебанию, а 97 см^{-1} соответствует решеточной катион–TiO₃-моду. Анализ рентгеновских спектров (табл. 2, 3 и рис. 3) показывает, что воздействие импульсного электронного пучка на образцы с различным содержанием лантана приводит к сдвигу основных рефлексов в сторону малых углов, что указывает на увеличение объема элементарной ячейки. Однако интенсивности дифракционных пиков облученного «жесткого сегнетоэлектрика» PLZT 4/65/35 уменьшаются одновременно с сужением их полуширин (рис. 3). В релаксоре PLZT 8/65/35 происходит обратный эффект — увеличение интегральных интенсивностей дифракционных линий. Последнее, вероятно, связано с изменением заряда ионов, перераспределением вакансий в А- и В-подрешетках, а также с ионным упорядочением в подрешетке В. В литературе отсутствуют результаты по облучению PLZT-керамик сильноточными импульсными пучками заряженных частиц, что касается стационарного облучения, то, как следует из работ [7, 8, 10], облучение электронами, нейтронами, γ -квантами не приводит к подобным структурным изменениям, которые мы наблюдаем в случае импульсного облучения с длительностью $\tau = 300\text{ нс}$. Можно высказать предположение о возможном механизме структурных изменений, связанных с тем, что время жизни электронов, образовавшихся в результате ионизационных потерь первичного пучка электронов при прохождении через исследуемую PLZT-керамику, сравнимо с длительностью пучка. В этом случае происходит накопление электронов в образце. Учитывая, что пробег электронов R с энергией $E = 250\text{ кэВ}$ составляет 200 мкм , а также размножение электронов за счет ионизационных потерь, можно оценить плотность электронов, возникших при прохождении первичного пучка. Она составляет для импульса электронов с током $I_e = 1000\text{ А}$, $\tau = 300\text{ нс}$, $n_e = (5\text{--}10) \cdot 10^{21}\text{ электрон/см}^3$, что может быть сравнимо с плотностью дефектов в решетке PLZT-керамики. Влияние содержания лантана на структурную перестройку при импульсном облучении может заключаться в

изменении времени жизни носителей заряда [2] и поэтому приводит к разной плотности накапливаемого заряда, что ведет соответственно к появлению внутренних электрических полей в ферроэлектрике. Наиболее чувствительной характеристикой к процессу облучения является интенсивность линий рамановских спектров рис. 2. В работе [16] идентифицируется спектр комбинационного рассеивания для PLZT 9/65/35-керамики. Моды $TO_2 = 210 \text{ см}^{-1}$, $TO_3 = 290 \text{ см}^{-1}$, $TO_4 = 550 \text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям полярных доменов, тогда как $TO_2 + TO_4 = 750 \text{ см}^{-1}$ мода ответственна за статические напряжения и химические неоднородности в образце и является активной в рамановских спектрах второго порядка, поэтому она не меняет своей интенсивности даже в неполярной параэлектрической фазе, в которой спектры КР запрещены по правилу отбора. Увеличение температуры образца приводит к уменьшению интенсивности полярных мод TO_2 , TO_3 и TO_4 . Как видно из рис. 2, воздействие импульсного электронного пучка сводится к значительному уменьшению интенсивности всех рамановских мод, однако сдвигов по частоте при этом не наблюдается. Интересным является результат облучения PLZT-керамики с содержанием лантана 8 % одним импульсом электронов на линейном индукционном ускорителе (ЛИУ) с током $I_e = 200 \text{ А}$, $\tau = 300 \text{ нс}$ и $E_e = 1 \text{ МэВ}$. На рис. 5 представлен рамановский спектр этого облученного образца.

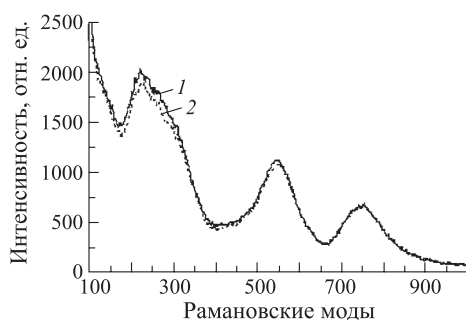


Рис. 5. Рамановские спектры PLZT 8/65/35-керамики, облученной (1) и не облученной (2) импульсным электронным пучком с током $I_e = 200 \text{ А}$, $\tau = 300 \text{ нс}$ и $E_e = 1 \text{ МэВ}$

так и сил осцилляторов фононных мод в спектрах ИК-отражения и дифракционных линий в рентгеноструктурных исследованиях. В настоящее время планируется изучение диэлектрических, электрических свойств облученной керамики, а также проведение исследований по уточнению структуры кислородного октаэдра перовскитной ABO_3 -структуры PLZT-образцов с помощью нейтронной дифракции, которая удачно дополняет результаты, полученные с помощью рентгеноструктурных исследований.

Из рисунка видно, что суммарная мода TO_5 не изменяется, мода TO_4 сдвигается на 5 см^{-1} в сторону меньших частот, а интенсивность полярных мод TO_2 и TO_4 при облучении возрастает. Это позволяет сделать предположение, что при однократном импульсном облучении происходит частичная поляризация на глубину проникновения импульсного электронного пучка. При увеличении плотности электронов в образце за счет уменьшения их пробега и увеличения интегрального потока наряду с процессом упорядочения полярных нанодоменов могут происходить процессы дефектообразования, которые будут превалировать над упорядочением нанодоменных областей, что приводит к значительному уменьшению как интенсивности рамановских частот,

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. Zelezny V. et al. // *Ferroelectrics*. 1990. V. 109. P. 149.
5. Kamba S. et al. // *Ferroelectrics*. 1992. V. 127. P. 263.
6. Petzelt J. et al. // *Phase Transition*. 1997. V. 63. P. 107–145.
7. Sternberg A. et al. // *Ferroelectrics*. 1994. V. 153. P. 309.
8. Sternberg A. et al. *Defects and Surface-Induced Effects in Advanced Perovskites*. 2000. P. 341–353.
9. Sternberg A. et al. // *Ferroelectrics*. 1992. V. 131. P. 275.
10. Meldrum A., Boatner L. A. // *Nucl. Instr. Meth. B*. 1998. V. 141. P. 374.
11. Efimov V. et al. // *Ferroelectrics*. 2000 (it will be published).
12. Ицук В.М., Завадский Э.А. *Метастабильные состояния в сегнетоэлектриках*. Киев, 1987. С. 256.
13. Балалыкин Н.И. и др. *Сообщение ОИЯИ 14-98-104*. Дубна, 1998.
14. Гринвалдс Г.Ж. и др. // *Автометрия*. 1988. №4. С. 50–55.
15. Perry C. H. et al. // *Phys. Rev. A*. 1965. V. 138, No. 5. P. A1537–A1538.
16. Dellist J.-L., Daelennest J., Carpentier J.-L. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1994. V. 6. P. 5164–5168.

Получено 25 сентября 2001 г.