

УДК 548 : 537.226.4

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ПЕРЕПОЛЯРИЗАЦИИ ЛОКАЛЬНО ОБЛУЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА

Л. И. Донцова, Н. А. Тихомирова, А. В. Гинзберг

Методом нематических жидких кристаллов (НЖК) изучен процесс переполаризации образцов ТГС, локально облученных рентгеновскими лучами вдоль и перпендикулярно P_3 в монокристаллическом состоянии. Показано, что независимо от расположения облученной области в образце формируется внутреннее поле, которое проявляется в наличии порогового поля переключения части образца, содержащей облученную область. Распределение пороговых полей в образце $E_{п} = E_{0п} e^{-kx}$ коррелирует с законом Бугера—Ламберта $I = I_0 e^{-\mu x}$. При этом поглощение рентгеновских лучей кристаллами ТГС избирательно и имеет не менее трех полос поглощения квантов рентгеновского излучения, приводящих к возникновению нескольких видов радиационных дефектов.

Радиационные дефекты, создаваемые различными видами излучения в сегнетоэлектрических материалах, приводят к возникновению внутреннего смещающего поля и существенно изменяют те характеристики образцов, которые связаны с процессами переполаризации: $\varepsilon(E)$, $\tau_3(E)$, $P(E)$, $\text{tg } \delta(E)$ [1]. Все эти величины являются усредненными для каждого образца, а их зависимости от дозы облучения измеряются на разных образцах, что не позволяет однозначно судить о влиянии только радиационных дефектов. В настоящей работе использован метод НЖК, позволяющий непосредственно наблюдать изменение динамики доменов после облучения и количественно оценивать процесс переполаризации по таким характеристикам, как время переключения τ_3 и скорость бокового движения доменных стенок v [2]. Кроме того, образцы облучались локально, что позволяет сравнивать процесс переполаризации в облученной и необлученной областях одного и того образца.

Исследования проводились на образцах, изготовленных из однородных блоков пирамиды $\{m\}$ кристалла ТГС, выращенного в сегнетоэлектрической области температур методом постоянного пересыщения. Затем образцы отжигались при $T = 110^\circ\text{C}$ в течение 2—4 ч, охлаждались до комнатной температуры со средней скоростью $\sim 1^\circ/\text{мин}$ и монодоменизировались полем $E = 1.5$ кВ/см. Отобранные методом НЖК однородные монокристаллические образцы облучались при комнатной температуре через соответствующие диафрагмы различной дозой рентгеновского излучения от трубки БСВ-4 с молибденовым анодом на установке УРС-60. Поглощенная доза рассчитывалась по методике, предложенной в [3]. Для выяснения роли полярной поверхности в процессе зарождения доменов и формирования внутреннего смещающего поля облучение производилось как по полярной оси, так и перпендикулярно ей.

1. Результаты

1) Облучение образцов ТГС по P_3 . Облучение образцов ТГС размером $10 \times 10 \times 1$ мм производилось через диафрагму $\varnothing 1$ мм. Наблюдение процесса переполаризации производилось через различные

промежутки времени после облучения. Как показано в [4], в процессе поляризации и последующего старения в монодоменезированных образцах ТГС формируется пороговое поле $E_{пм}$. Пороговое поле облученной области $E_{п0}$ создается в процессе облучения, возрастая пропорционально дозе (до доз ≤ 10 Мрад), и, как показано в [5], продолжает возрастать в процессе старения с большим ($\sim 10^6$ ч) временем релаксации. При этом всегда $E_{п0} \gg E_{пм}$.

В синусоидальных электрических полях $E_{пм} < E_{=} < E_{п0}$ переключение из исходного монодоменного состояния (имевшегося при облучении) начинается образованием зародышей в необлученной области («матрице»). При визуализации методом НЖК она выглядит темной. В полях $E_{=} > E_{п0}$ в облученной области также начинается процесс переполаризации образованием зародышей доменов (рис. 1, а).

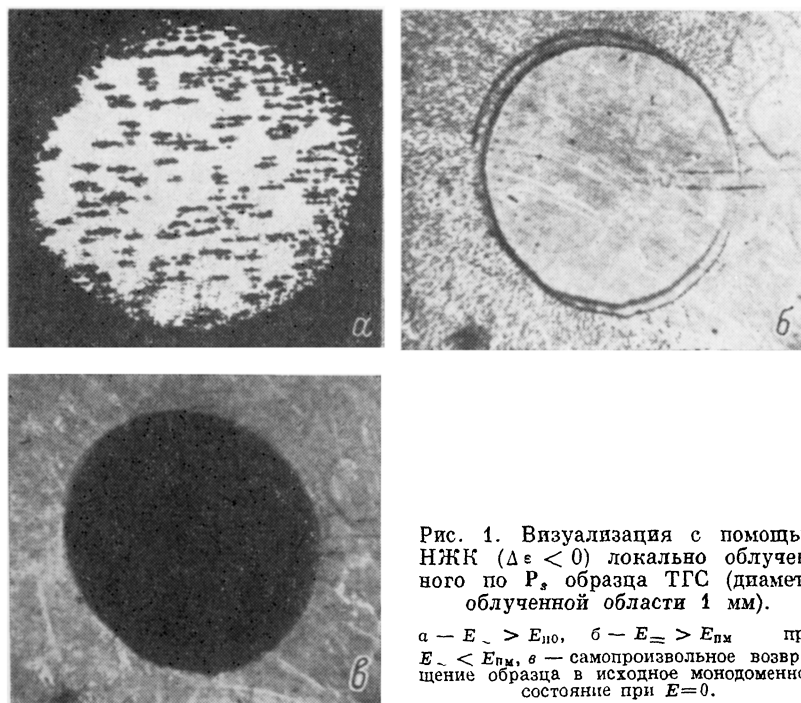


Рис. 1. Визуализация с помощью НЖК ($\Delta \epsilon < 0$) локально облученного по P_s образца ТГС (диаметр облученной области 1 мм).

а — $E_{=} > E_{п0}$, б — $E_{=} > E_{пм}$ при $E_{=} < E_{пм}$, в — самопроизвольное возвращение образца в исходное монодоменное состояние при $E=0$.

В постоянных электрических полях $E_{пм} < E_{=} < E_{п0}$ переключение происходит путем образования зародышей доменов в матрице, их последующего роста боковым движением доменных стенок и коалесценцией и заканчивается формированием доменной границы, окаймляющей облученную область. При наблюдении методом НЖК она выглядит в виде тонкой темной линии на светлом фоне остальной части образца (рис. 1, б). В полях $E_{=} > E_{п0}$ возможно образование зародышей доменов и движение доменных стенок как в матрице, так и в облученной области.

После выключения внешнего постоянного поля существующее в месте облучения внутреннее поле приводит к «самопроизвольному» возвращению образца в исходное, имевшееся во время облучения, монодоменное состояние. Этот процесс начинается также с образования зародышей доменов с плотностью, экспоненциально зависящей от величины внутреннего поля. При наблюдении методом НЖК такой процесс приводит к обращению контраста: облученная область выглядит темной на светлом фоне матрицы (рис. 1, в).

На рис. 2 приведены полевые зависимости времени переключения матрицы (1) и облученных различными дозами областей того же образца ТГС (схема облучения — на вставке). Начальные точки кривых 2—4 соответствуют пороговым полям $E_{п0}$ процесса переполаризации соответствующим

Поля активации α и δ процессов переполаризации
для необлученной и облученной по P_z областей
одного и то же образца ТГС

| Поле активации | Участок переполаризующего поля | Интервал значений переполаризующих полей, В/см | Поля активации необлученной области, В/см | Поля активации облученной области, В/см | | |
|----------------|--------------------------------|--|---|---|------|------|
| | | | | доза облучения, Мрад | | |
| | | | | 0.065 | 0.27 | 0.54 |
| α | I | 100—300 | 310 | 370 | — | — |
| | II | 300—600 | 600 | 1500 | 1620 | 4180 |
| | III | 600—1000 | 1100 | 3960 | 4420 | 6050 |
| δ | I | 100—300 | 270 | 240 | — | — |
| | II | 300—600 | 520 | 600 | 900 | 2950 |

ющих областей. С увеличением дозы облучения время переключения растет (при одинаковом значении E_{\parallel}), что связано как с уменьшением плотности зародышей доменов, так и с уменьшением скорости бокового движения доменных стенок в месте облучения (рис. 3). Зависимости $1/\tau_s(E)$ и $v(E)$ являются экспоненциальными, значения полей активации α и δ [6]

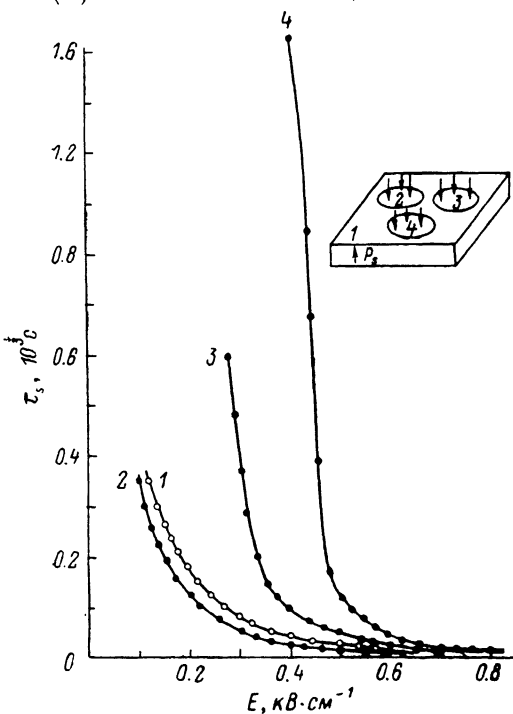


Рис. 2. Полевые зависимости полного времени переключения локально облученного образца ТГС для матрицы (1) и образцов, облученных дозами 0.065 (2), 0.27 (3) и 0.54 Мрад (4) областей.

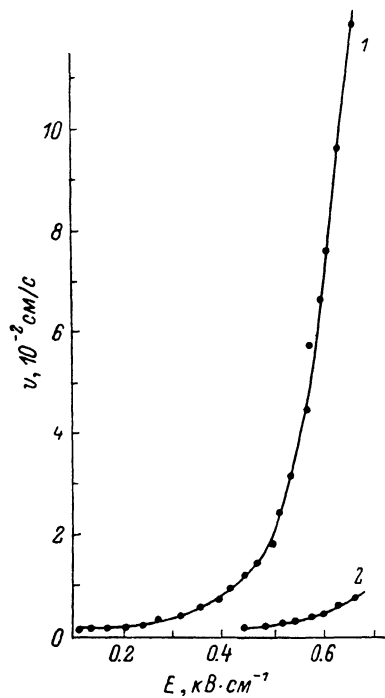


Рис. 3. Полевые зависимости скорости бокового движения доменных стенок образца ТГС в матрице (1) и в области, облученной дозой 0.54 Мрад (2).

возрастают с увеличением дозы (см. таблицу), что коррелирует с данными работ [7, 8], в которых α в облученных образцах ТГС определялось по методике Мерца. Как видно из таблицы, на зависимостях $\ln 1/\tau_s$ ($1/E$) и $\ln v$ ($1/E$) для матрицы и слабо облученной (< 0.1 Мрад) области в исследованном интервале внешних переполаризующих полей (10^2 — 10^3 В/см) имеются три линейных участка с различными значениями α и δ . При увеличении дозы первой линейный участок уменьшается (из-за увеличения E_{\parallel}) и при дозах $D > 0.2$ Мрад отсутствует. Если для матрицы величина α ,

близка к верхней границе соответствующего интервала внешних полей (как показано в [9]), то для облученной области на 2-м и 3-м участках зависимостей $\ln 1/\tau$, $(1/E)$ поля активации α , существенно выше значений внешнего переполаризующего поля (см. таблицу), что отмечено и в [7, 8].

2) Облучение образцов ТГС в направлении, перпендикулярном P_s . Предварительно отожженные и монодоменизированные образцы ТГС размером $1 \times 1 \times 1$ см локально облучали таким образом, чтобы облученные области располагались на различном расстоя-

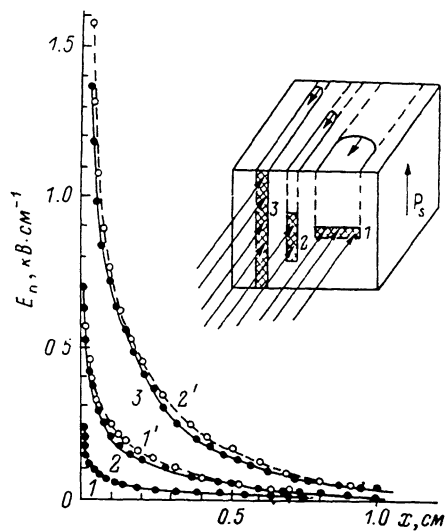


Рис. 4. Зависимость порогового поля E_n процесса переключения от расстояния x в локально облученном перпендикулярно P_s образце ТГС для областей, содержащих полоски 1, 2, 3 (кривые 1, 2, 3 соответственно).

1' и 2' получены пересчетом кривых 1 и 2.

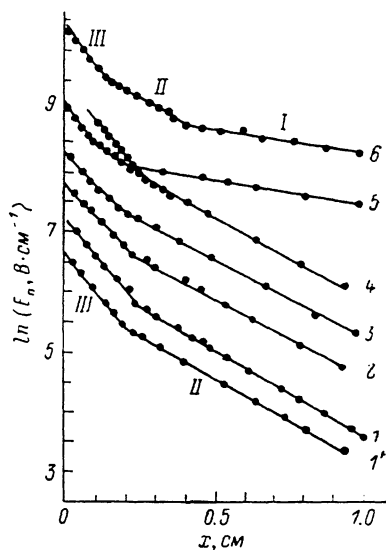


Рис. 5. Зависимости порогового поля E_n процесса переключения от расстояния x в локально облученных перпендикулярно P_s образцах ТГС (I—4 — чистый, 5 — ТГС+10 вес. % L - α -аланина в растворе, 6 — ТГС+50 вес. % L - α -аланина в растворе) с различной предисторией, температурой облучения T_0 и дозой D облучения.

1 — $T_0=22$ °C, $D=2$ Мрад (1' — тот же образец, что и 1, после отжига в течение 3 ч при $T=110$ °C); 2 — 50, 6,5; 3 — 25, 4,3; 4 — 25, 6,5.

нии от полярных поверхностей образца (схема эксперимента — на вставке к рис. 4). Наблюдение процесса переполаризации проводилось на полярных поверхностях при приложении электрического поля в полярном направлении. В постоянном электрическом поле E_{\perp} сначала переключается необлученная матрица, затем при U_{n1} — область, содержащая полоску 1, при U_{n2} — область с полоской 2, и последней начинает переключаться область с полоской 3 при U_{n3} . Переключение каждой из этих полосок начинается с края образца, наиболее удаленного от входа рентгеновских лучей. При $E=\text{const}$ доменные границы, окаймляющие еще не переключенную часть полосок, будут находиться на разном расстоянии x от входа рентгеновских лучей в образец (см. вставку на рис. 4). На рис. 4 приведены зависимости пороговых полей E_n переключения областей, содержащих локально облученные объемы 1—3, от расстояния x . Величина E_n рассчитывалась как U_n/d , где d — толщина образца по полярному направлению. Так как полоска 3 была облучена на всю толщину образца, то для нее $U_n/d=E_n$ — истинное значение порогового поля. Остальные, кроме облученного объема, содержат и необлученные области и переключаются поэтому при меньших U_n и соответственно E_n . Величина E_n зависит

от размера облученной области по P_s . Пороговые поля всех локально облученных объемов оказываются близки между собой, если произвести пересчет полей $E_{п1}$ и $E_{п2}$ с учетом соотношения между высотой полосок d_1 и d_2 по P_s и толщиной образца d_3 , т. е. $E'_{п1} = E_{п1}d_2/d_1$, $E'_{п2} = E_{п2}d_3/d_2$ (рис. 4, кривые 1', 2'), что и следовало ожидать, так как дозы облучения для всех образцов практически одинаковы (возможна некоторая неоднородность рентгеновского пучка по образцу).

На рис. 5 представлены зависимости $E_{п}(x)$ для полосок типа 2 образцов ТГС с различной предысторией, различными примесями и температурой облучения. Во всех случаях зависимости являются экспоненциальными: $E_{п} = E_{он}l^{-kx}$, где $E_{он}$ — пороговое поле у облучаемой поверхности находится экстраполяцией прямой $\ln E_{п}(x)$ к значению $x=0$. Зависимость $E_{п} = E_{он}l^{-kx}$ коррелирует с законом изменения интенсивности рентгеновских лучей $I = I_0e^{-\mu x}$, где μ — линейный коэффициент ослабления. Однако из рис. 5 можно видеть, что зависимости $\ln E_{п}(x)$ содержат несколько линейных участков с различными значениями показателя экспоненты k . Значения k на соответствующих участках $k_1 = 1.1 \pm 0.2$, $k_2 = 3 \pm 0.3$, $k_3 = 6 \pm 2$ см $^{-1}$ не зависят от предыстории образца, температуры облучения, рода и концентрации примеси. При этом участки зависимостей $\ln E_{п}(x)$ с одинаковым значением k для кристаллов ТГС и ТГС: $L-\alpha$ -аланин смещены по x относительно друг друга. Для чистых кристаллов ТГС 1-й участок с $k = 1.1 \pm 0.2$ см $^{-1}$ находится на расстоянии $x > 1$ см от входа рентгеновских лучей в образец. Величина порогового поля процесса переключения $E_{п}$ зависит от дозы, температуры облучения ($T < T_c$ или $T > T_c$) и предыстории образца, при этом во всех исследованных образцах ТГС на пути рентгеновских лучей в 1 см пороговые поля изменяются в 15–30 раз.

Если облучение монодоменного образца производилось в полярной фазе ($T = 25$ °C), то переполаризация области, содержащей облученный объем, происходит при одном знаке поля ($E \uparrow P_s$) и в поле $E=0$ эта область самопроизвольно возвращается в исходное состояние со скоростью, зависящей от дозы облучения. При облучении образца в неполярной фазе (при $T = 50$ °C) пороговое поле $E_{п}$, измеренное после охлаждения при комнатной температуре, линейно зависит от дозы облучения, но облученная область переключается при обоих знаках поля.

2. Обсуждение результатов

Исследование локально облученных образцов ТГС показало, что кинетика процесса переключения изменяется не только при облучении полярной поверхности, но и при облучении любой части объема образца. Во всех случаях формируется внутреннее поле, что проявляется в существовании порогового поля процесса переполаризации части образца, содержащей радиационные дефекты. Даже если зарождение доменов произойдет на полярной поверхности в более слабых полях, чем $E_{п}$, то полное переключение образца не произойдет до тех пор, пока зародыши доменов не прорастут сквозь поврежденный облучением объем, а для этого необходимо повысить внешнее поле до $E_{п}$. Этот процесс непосредственно наблюдался с помощью НЖК на поверхности (100) образца ТГС при приложении постоянного поля по P_s .

Независимость показателя k в выражении $E_{п} = E_{он}e^{-kx}$ от условий облучения и предыстории образца указывает на образование во всех случаях дефектов одинаковой природы. Напротив, величина порогового поля (т. е. количество возникающих радиационных дефектов) весьма чувствительна к исходному состоянию образца, количеству и виду примеси в нем и к условиям облучения.

Поскольку $E_{п}$ характеризует устойчивость поляризации образца к обращению ее направления внешним полем, а этот процесс обязательно начинается со стадии образования зародышей доменов, то большие значения $E_{п}$ у образцов, облученных в сегнетофазе, по сравнению с облу-

ченными в парафазе свидетельствуют о том, что при наличии спонтанной поляризации образующиеся при облучении дефекты захватываются на более глубокие ловушки. Пропорциональность между P_s и величиной внутреннего поля установлена в [5]. С увеличением дозы растет количество радиационных дефектов, что также приводит к увеличению E_p .

Если считать, что значение показателя экспоненты k соответствует коэффициенту ослабления рентгеновских лучей μ в формуле $I=I_0e^{-\mu x}$, то из зависимости μ от энергии рентгеновских лучей [3] можно оценить энергию наиболее эффективно повреждающих кристаллы ТГС фотонов. Она составляет 27 ± 1 , 17.5 ± 0.5 и 14 ± 1 кэВ. Фотоны с такой энергией могут изменить лишь водородные связи в кристаллах ТГС, что согласуется с данными структурного анализа облученных образцов [10]. Показано, что при облучении рентгеновскими лучами происходит разрыв водородной связи глицин 1—сульфат-ион, в результате чего появляются свободные протоны, закрепляющиеся затем на ионе SO_4^{2-} . Различия в воздействии рентгеновских лучей на чистые кристаллы ТГС и с примесью $L-\alpha$ -аланина также указывают на роль водородных связей глициновой группы 1, так как именно эту молекулу замещает молекула $L-\alpha$ -аланина, а глицин 1 несет основную ответственность за реориентацию поляризации.

Таким образом, поглощение рентгеновского излучения кристаллами ТГС избирательно и имеются по крайней мере три полосы значений энергии квантов, наиболее эффективно повреждающих структуру ТГС, и соответственно несколько типов возникающих при этом радиационных дефектов. Изменяя толщину исследуемых образцов ТГС и толщину помещаемого перед ними фильтра (из того же материала), можно создавать дефекты одного типа, что облегчит выяснение их природы.

Л и т е р а т у р а

- [1] *Пешиков Е. В.* Действие радиации на сегнетоэлектрики. Ташкент: Фан, 1972. 136 с.
- [2] *Тихомирова Н. А., Донцова Л. И., Пикин С. А., Шувалов Л. А.* Письма в ЖЭТФ, 1979, т. 29, № 1, с. 37—40.
- [3] *Волк Т. Р., Медников С. В.* В сб.: Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. Калинин: Изд-во КГУ, 1982, с. 85—93.
- [4] *Тихомирова Н. А., Донцова Л. И.* и др. ФТТ, 1986, т. 28, № 11, с. 3319—3328.
- [5] *Павлячек Ч., Павловски А., Хильчер Б.* Кристаллография, 1979, т. 24, № 5, с. 1076—1078.
- [6] *Донцова Л. И., Булатова Л. Г.* и др. Кристаллография, 1982, т. 27, № 2, с. 305—312.
- [7] *Ravi R., Narayanan P. S.* Ferroelectrics, 1981, vol. 39, N 1/2/3/4, p. 1221—1224.
- [8] *Schlembach H., Jurisch F., Grummich B.* Ferroelectrisität, 1986, Martin—Luther—Universität, Halle—Wittenberg, Wissenschaftliche Beiträge, 1986/66 (021) Halle—(Saale), p. 103—1—6.
- [9] *Тихомирова Н. А., Донцова Л. И.* Письма в ЖЭТФ, 1985, т. 41, № 5, с. 183—185.
- [10] *Fletcher S. R., Keve E. T., Skapski A. C.* Ferroelectrics, 1976, vol. 14, N 3/4, p. 789—799.

Институт кристаллографии АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
18 марта 1988 г.