

УДК 548.0 : 537.226.4

© 1991

СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ И ПОВЫШЕНИЕ ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ КРИСТАЛЛОВ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА РАДИАЦИОННЫМИ ДЕФЕКТАМИ

*Л. И. Донцова, М. Д. Катрич, Н. А. Тихомирова,
И. И. Беспальцева, А. П. Оженко*

Методами НЖК и индентирования показано, что процессы стабилизации поляризации и повышения трещиностойкости кристаллов ТГС при облучении рентгеновскими лучами и низкоэнергетическими электронами качественно аналогичны. Величины порогового поля процесса переполаризации E_n и критического размера трещины s^* с глубиной проникновения излучения в кристалл уменьшаются по экспонентам, коэффициенты ослабления которых изменяются на расстоянии 3.3 мкм от облученной поверхности для пучка электронов и 2 мм — для рентгеновских лучей. Обнаружено, что при облучении кристалла ТГС наряду с точечными формируются сложные крупномасштабные радиационные дефекты, происходит десорбция фрагментов структуры с поверхности и по границам блоков ростовой блочной структуры.

В отличие от металлов и полупроводников успехи в понимании физики радиационных эффектов в неметаллических кристаллах, в частности в сложном молекулярном сегнетоэлектрическом кристалле ТГС, скромны, что обусловлено как недостаточной разработанностью теоретических представлений, так и неполнотой экспериментальных исследований природы и механизмов образования в них радиационных дефектов. Необходимость совместного исследования влияния радиационных дефектов на процессы переполаризации и хрупкого разрушения в сегнетоэлектриках вытекает, кроме того, и из запросов практики. В [1] показано, что при облучении кристалла ТГС низкоэнергетическими (до 17.8 кэВ) электронами радиационные дефекты (РД) приводят к стабилизации заданного направления спонтанной поляризации P_s и повышению трещиностойкости поверхностного слоя образца ≈ 10 мкм. В настоящей работе приведены результаты сравнительных исследований влияния рентгеновских лучей (РЛ) и низкоэнергетичных электронов на процессы переполаризации и хрупкого разрушения монокристаллов ТГС с целью выяснения закономерностей и механизма формирования его напряженного состояния при радиационном повреждении.

Исходные образцы ТГС, отожженные при 110 °С, перед облучением монодоменизировались электрическим полем. Облучение РЛ производилось через диафрагму от трубки БСВ-4 с молибденовым анодом на установке УРС-60, электронами — помещением непосредственно на полярную поверхность образца ТГС тритиевого источника электронов [1]. Локальность облучения образцов позволяла сопоставлять радиационно поврежденные и необлученные участки кристалла, имеющие одинаковую историю.

Степень устойчивости спонтанной поляризации оценивалась методом НЖК [2] по величине порогового поля E_n — внешнего электрического поля, которое нужно приложить к монодоменному образцу, чтобы возникли зародыши доменов обратного знака.

Для прочностных исследований применен метод индентирования [3, 4] пирамидой Виккерса на микротвердомере ПМТ-3 в интервале нагрузок $P=0.05 \div 1$ Н. По средним (при каждой нагрузке) значениям диагонали отпечатка d и длины трещины около него c строились диаграммы вдавливания $\lg P$ ($\lg d$) и $\lg P$ ($\lg c$), с помощью которых изучались закономерности соответственно упругопластического деформирования и хрупкого разрушения кристалла и вычислялись микротвердость H , критический коэффициент интенсивности напряжений (вязкость разрушения) K_{Ic} и критический размер трещины c^* [3, 4].

1. Результаты исследования

1. При прохождении РЛ через вещество их интенсивность убывает по закону Бугера—Ламберта, поэтому следует ожидать аналогичной зависимости в распределении РД в образце на пути РЛ. По зависимости

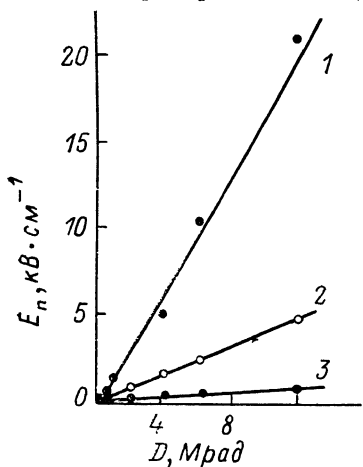


Рис. 1. Зависимость от дозы D порогового поля E_n процесса переключения образца ТГС (локально облученного перпендикулярно P_s) на разном расстоянии x от входа РЛ в образец. $x=0$ (1), 2.5 (2) и 9 мм (3).

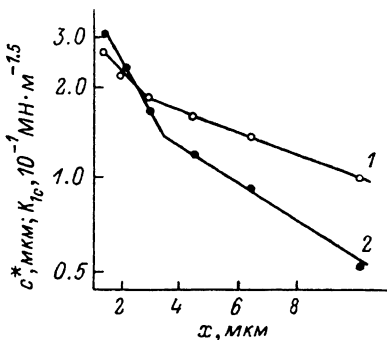


Рис. 2. Зависимости $K_{Ic}(x)$ (1) и $c^*(x)$ (2) в полулогарифмических координатах для облученного электронным пучком образца ТГС ($D=0.6$ Mrad).

порогового поля E_n от дозы облучения можно получить информацию о распределении РД и степени стабилизации заданного направления P_s . С этой целью образец ТГС локально облучался РЛ в направлении, перпендикулярном P_s . Тем самым в образце создавалась радиационно поврежденная область, переключение различных частей которой в постоянном поле, коллинеарном P_s , наблюдалось методом НЖК.

На рис. 1 представлены дозные зависимости E_n для участков облученной области, удаленных на различные расстояния x от входа РЛ. Видно, что величина E_n пропорциональна дозе облучения D для каждого из выбранных значений x . Однако прямые $E_n(D)$ имеют существенно различный наклон (наибольший у входа ($x=0$) РЛ в образец), соответствующий различным коэффициентам ослабления α_{1-3} на разных глубинах проникновения РЛ [2]: $\alpha_1=6 \pm 2$ см $^{-1}$ при $x < 0.2$ см, $\alpha_2=3.0 \pm 0.4$ см $^{-1}$ при $0.2 < x < 1.0$ см и $\alpha_3=1.1 \pm 0.2$ см $^{-1}$ при $x > 1$ см. Так как $E_n=E_0 \exp(-\alpha x)$ [2] и $E_n \sim D$ (рис. 1), то и концентрация радиационных дефектов $n \sim D$ будет описываться экспоненциальной зависимостью $n=n_0 \exp(-\alpha x)$ с теми же значениями α_{1-3} , соответствующими различным типам РД. Аналогичный характер распределения РД по глубине следует ожидать и при облучении РЛ и электронами вдоль P_s .

2. Из диаграммы вдавливания $\lg P$ ($\lg d$) следует, что микротвердость H не зависит от P (так как $P \sim d^2$ в выбранном интервале нагрузок) и составляет 0.9 ГПа для всех испытанных участков кристалла. Следова-

тельно, облучение РЛ (вдоль P_z), кристалла ТГС, так же как и воздействие электронным пучком [1], не повлияло на процесс его упругопластического деформирования.

Из диаграммы $\lg P$ ($\lg c$) следует, что на каждом из исследованных участков кристалла (при $P=0.1 \div 1$ Н) выполняется (как и для большинства хрупких материалов) соотношение $P \sim c^{1.5}$, т. е. вязкость разрушения K_{1c} оказывается не зависящей от P . Численные значения K_{1c} составляют: для необлученного ТГС — 0.08, для поверхности кристалла на входе РЛ — 0.11, а на выходе — 0.10 МН·м^{-1.5}. Размеры критической трещины для соответствующих участков 0.35, 0.64 и 0.52 мкм. Следовательно, при облучении РЛ происходит повышение трещиностойкости ТГС, причем на входе РЛ в кристалл оно значительнее, чем на выходе.

Меняя глубину проникновения индентора в кристалл (x) путем изменения нагрузки на индентор, получаем возможность выявить толщинную зависимость прочностных характеристик. Поскольку с глубиной проникновения поглощенная доза убывает, то толщинная зависимость одновременно является и дозой зависимостью прочностных характеристик облученных участков кристалла. При воздействии РЛ на кристалл ТГС не удается обнаружить зависимость прочностных характеристик (H , K_{1c} и c^*) радиационно поврежденных областей кристалла от величины нагрузки. Этого следовало ожидать, так как при коэффициенте ослабления РЛ в ТГС $\alpha=6$ см⁻¹ толщина испытываемого слоя в выбранном интервале нагрузок не превышает 10 мкм и слишком мала для ощутимого изменения прочностных характеристик.

В отличие от РЛ электроны полностью поглощаются в тонком поверхностном слое толщиной ≈ 10 мкм [1]. Тогда по диаграммам вдавливания, полученным при β -облучении кристалла ТГС [1], можно судить не только о кинетике процесса разрушения, но и об изменении прочностных свойств материала и о распределении РД на разных и весьма малых расстояниях от облученной поверхности, где затруднительно исследование влияния облучения другими методами. Из рис. 2 видно, что толщинные зависимости $K_{1c}(x)$ и $c^*(x)$ являются экспонентами, показатель степени которых α изменяется при $x=3.3$ мкм. (Излом, как показано в [2], наблюдается и на линейной зависимости $\ln E_n(x)$ при облучении ТГС РЛ, естественно, при намного большем значении $x=0.2$ см). Значения α , рассчитанные для каждого участка экспоненты $c^*(x)$, составляют $13 \cdot 10^3$ см⁻³ при $x=0 \div 3.3$ мкм и $4 \cdot 10^3$ см⁻¹ при $x=3.3 \div 10$ мкм.

Предположив, что при прохождении РЛ через кристалл c^* уменьшается также по экспоненте, и используя экспериментальные значения c^* на входе и выходе РЛ из кристалла, можно рассчитать коэффициент ослабления α для РЛ. Получено, что $\alpha=6$ см⁻¹, что совпадает со значением α , найденным из зависимости $E_n(x)$ при $x < 0.2$ см (рис. 1). Таким образом, значение α при β -облучении на 3 порядка выше, чем при воздействии РЛ.

Отметим также, что влияние потока электронов на прочностные свойства ТГС значительнее (максимальное увеличение K_{1c} в 3, а c^* — в 6 раз), чем РЛ (40 и 80 % соответственно).

3. Изменение многих свойств сегнетоэлектриков в результате облучения обычно связывают только с возникновением точечных радиационных дефектов (ТРД) и их концентрацией. Однако замечено, что облученная область образца имеет меньшую прозрачность, чем необлученная, особенно после облучения электронами. Изучение поверхности образца в отраженном свете оптического микроскопа выявило на облученной части фигуры «травления» (рис. 3, а), свидетельствующие о потере фрагментов структуры при облучении — процессе десорбции. Размеры ямок травления различны по глубине, что указывает на разное время их возникновения и, следовательно, различную стойкость локальных участков кристалла к радиационному воздействию. С помощью техники электронной микроскопии были обнаружены на облученной поверхности неоднородно распределенные оваловидные (линзовидные) дефекты, имеющие сложную субструктуру и окруженные россыпью более мелких дефектов (рис. 3, б). Установ-

лена преимущественная ориентация большой оси линзовидных дефектов в кристаллографическом направлении [001]. Отметим, что подобным образом ориентированные области радиационного повреждения наблюдали ранее методом декорирования облученной γ -лучами поверхности ТГС хлористым серебром в вакууме [5].

При той же дозе облучения (≈ 2 Мрад) имеются дефекты и с другим, неупорядочным, характером повреждения поверхности, содержащие включения, бесформенные кристаллики новой фазы (рис. 3, в, г).

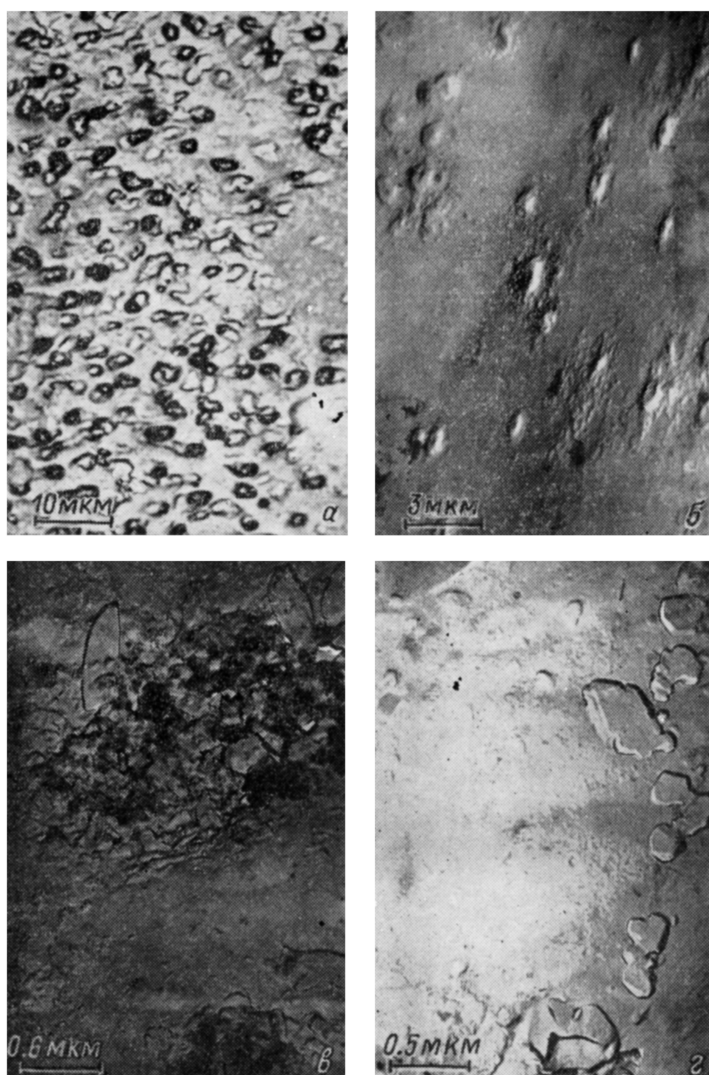


Рис. 3. Крупномасштабные радиационные дефекты на поверхности ТГС, облученного потоком электронов $\Phi = 2.8 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$.

а — наблюдение в отраженном свете оптического микроскопа ($\times 1000$); б—г — электронно-микроскопические снимки с угольной реплики с нетравленной облученной поверхностью. $\times 3350$ (б), $\times 18\ 000$ (в), $\times 20\ 000$ (г).

Дефекты (рис. 3) следует отнести к крупномасштабным КРД. Их размеры при увеличении дозы от 0.04 до 2 Мрад увеличиваются от долей мкм до нескольких мкм.

Электронно-микроскопическое исследование протравленной (водой) после облучения поверхности кристалла ТГС с использованием угольных реплик обнаруживает наличие блочной структуры с четко выявляемыми субграницами (рис. 4). При одной и той же экспозиционной дозе на одних

участках кристалла поверхность кажется неповрежденной и можно предположить наличие лишь точечных РД, на других — отдельные КРД (рис. 3), на третьих видна граница между областью со слабо выраженной блочной структурой и без нее (рис. 4, а), на четвертых — система границ с разным размером блоков (рис. 4, б—г).

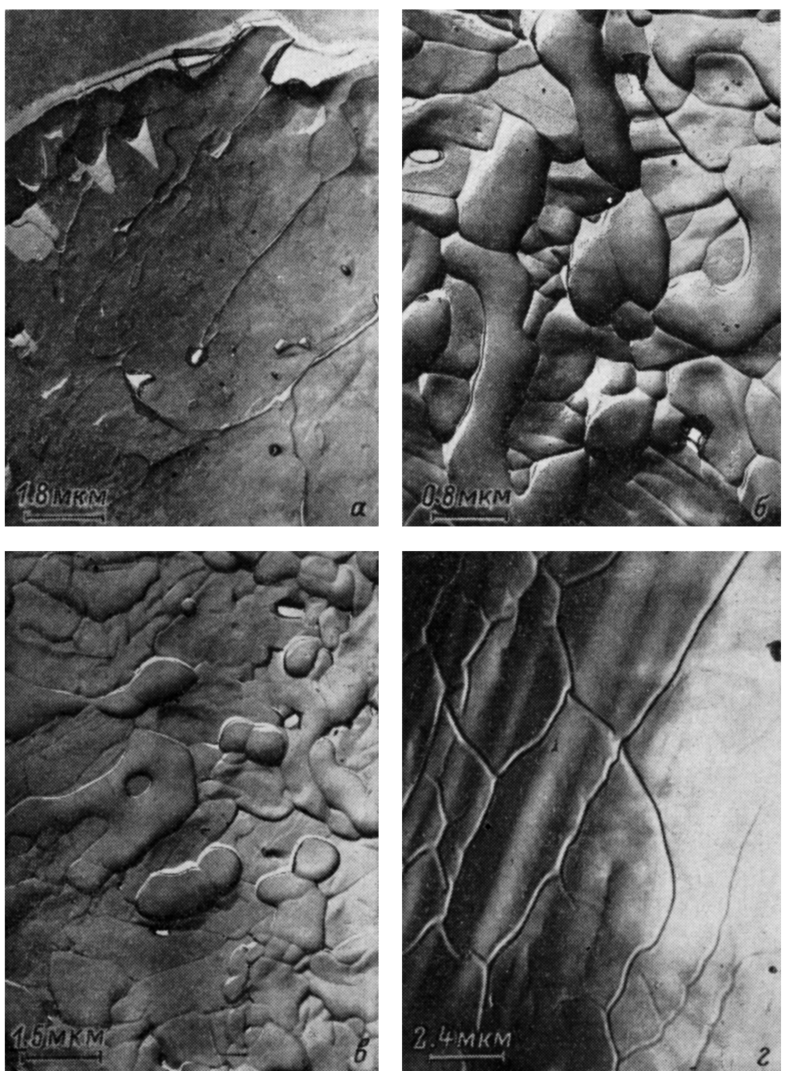


Рис. 4. Блочная структура кристалла ТГС на различных локальных участках поверхности, облученной электронами $\Phi = 2.8 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$.

Реплики с подкрашенной водой облученной поверхности. $\times 5500$ (а), $\times 13\,000$ (б), $\times 6500$ (в), $\times 4200$ (г).

2. Обсуждение результатов

При анализе полученных результатов следует учесть, что энергии падающих на образец частиц (электронов или фотонов РЛ) близки между собой (до 17.5 и до 40 кэВ соответственно). В обоих случаях основными радиационными процессами являются ионизация и возбуждение за счет вторичных электронов. Идентичными должны быть и возникающие радиационные дефекты (но разыгрываются вторичные радиационные процессы дефектообразования на существенно различных глубинах; для электронов, как отмечалось, радиационно поврежденный слой всего $\approx 10 \text{ мкм}$).

При этом эффективность радиационного дефектообразования на поверхности существенно выше, чем в объеме.

Структурными исследованиями облученных кристаллов ТГС [6-9] установлено, что при облучении возникают парамагнитные радикальные центры в виде анион- и катион-радикалов в позициях всех глициновых молекул. Стабильными при комнатной температуре являются катион-радикалы $\text{NH}_3^+\text{CHCOO}^-$ (образующиеся на молекулах GII и GIII) [7]. Эти радикалы несимметричны, и, по-видимому, с их присутствием связана стабилизация поляризации. Анион-радикал $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH}$ распадается, образуя парамагнитный дефект CH_2COOH и аммиак NH_3 [9]. Последний может покидать поверхность. Анализ парциального давления [10] и изучение масс-спектрометрическими методами [11] показали, что основными продуктами испарения с поверхности ТГС в вакууме являются NH_3 , NH_2 , OH , H_2O . Радиационная десорбция наиболее легко осуществляется с поверхности кристалла и на границах ростовой блочной структуры, приводя к возникновению фигур «радиационного травления» (рис. 3) и уменьшению прозрачности кристалла ТГС в области пропускания.

Температура 300 К для ТГС является (в связи с близостью к температуре разложения) достаточно высокой, поэтому облучение ТГС при комнатной температуре происходит в условиях интенсивного теплового движения молекул, что приводит к образованию ряда других дефектов [9] и диффузии ТРД [12]. В результате области, в которых локализуются дефекты, могут быть весьма большими, а за счет десорбции с поверхности их можно обнаружить и простыми методами (световой микроскоп). Поскольку, как установлено нами ранее [12], процесс диффузии РД в ТГС анизотропен и максимальное значение коэффициент диффузии имеет в кристаллографическом направлении [001], то уже в процессе облучения (особенно если оно длительное, как в нашем случае облучения низкоэнергетическими электронами — несколько суток) и последующего старения формируются дефекты овалообразной (линзовидной) формы, вытянутые по [001] (рис. 4, е).

В сегнетоэлектриках, которые, как ТГС, являются высокоомными диэлектриками, облучение сопровождается накоплением пространственного заряда, подтверждением чему служит увеличение электропроводности [13]. Неоднородное распределение КРД (как следствие неоднородного распределения дорадиационных дефектов [5, 9]) приводит к возникновению неоднородных электрических полей и соответственно внутренних механических напряжений [14, 15] локализацией последних вблизи скопления точечных дефектов. Вышесказанное подтверждается тем, что значения критического размера трещины c^* , характеризующего, как показано ранее [3, 4], масштаб области локализации напряжений, имеют тот же порядок и так же увеличиваются с дозой, как и обнаруженные на облученных участках поверхности ТГС крупномасштабные радиационные дефекты. В соответствии с увеличением критического размера трещины при облучении кристалла ТГС повышается его трещиностойкость.

Таким образом, можно сделать следующие выводы.

1. При облучении кристаллов ТГС низкоэнергетичными электронами и рентгеновскими лучами происходят следующие радиационно-стимулированные процессы: образование точечных радиационных дефектов на поверхности и в объеме (на глубине проникновения); формирование крупномасштабных радиационных дефектов (объемных областей со сложной субструктурой); десорбция с поверхности и на границах исходной (ростовой) блочной структуры.

2. Стабилизация поляризации и повышение трещиностойкости облученной области кристалла — следствие указанных процессов, причем размеры КРД и области локализации механических напряжений имеют одинаковый порядок величины и одинаковым образом увеличиваются с дозой.

3. Установлен экспоненциальный закон изменения значений прочностных характеристик K_{1c} и c^* по мере прохождения РЛ и потока элект-

тронов в кристалле ТГС. Определены коэффициенты ослабления α на различных участках экспонент. Характер дозных зависимостей прочностных параметров коррелирует с дозными зависимостями пороговых полей процесса переключения и концентрации РД.

Список литературы

- [1] Донцова Л. И., Тихомирова Н. А., Гинзберг А. В., Катрич М. Д., Беспальцева И. И., Чеботарев А. А. // Кристаллография. 1988. Т. 33. № 6. С. 1450—1454.
- [2] Донцова Л. И., Тихомирова Н. А., Гинзберг А. В. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 9. С. 2692—2697.
- [3] Katrich M. D., Dontsova L. J., Shilnikov A. V., Bepaltseva J. J., Sizova N. L. // *Ferroelectrics*. 1986. V. 69. P. 117—123.
- [4] Evans A. G., Charles E. A. // *J. Amer. Cer. Soc.* 1976. V. 59. P. 371—372.
- [5] Белугина Н. В., Герасимов Ю. М., Дистлер Г. И., Мелешина В. А., Юрин В. А. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1977. Т. 41. № 5. С. 1059—1064.
- [6] Fletcher S. R., Keve E. T., Skapski A. C. // *Ferroelectrics*. 1976. V. 14. P. 789—799.
- [7] Jen J. L., Miyagawa J. J. // *Phys. Chem. Solids*. 1977. V. 38. P. 1371—1376.
- [8] Виндш В. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1975. Т. 39. № 5. С. 914—918.
- [9] Шулга С. З., Демьянчук А. П. // Журн. прикл. спектр. 1980. Т. 32. № 2. С. 307—312.
- [10] Smitt H., Ziebert W. // *Ferroelectrics*. 1974. V. 6. P. 151—156.
- [11] Набитович И. Д., Цаль Н. А., Романюк Н. Н. // Кристаллография. 1989. Т. 34. № 4. С. 985—988.
- [12] Тихомирова Н. А., Донцова Л. И., Гинзберг А. В. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 10. С. 3135—3137.
- [13] Amin M., ABD—Elghani S., Enkonsol S., Riyad M. A. // *Ferroelectrics*. 1983. V. 47. N 1/2. P. 245—253.
- [14] Chynoweth A. G. // *Phys. Rev.* 1959. V. 113. P. 159.
- [15] Юрин В. А., Китаева В. Ф., Рывкин В. А., Желудев И. С., Соболев Н. Н. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1983. Т. 47. № 3. С. 607—610.

Институт кристаллографии АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
26 января 1990 г.

В окончательной редакции
7 июня 1990 г.
