

УДК 548.534 534.222.2 537.226.4

ВЛИЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ЛИНЕЙНЫЕ И НЕЛИНЕЙНЫЕ АКУСТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА

А. И. Кондратков, О. Ю. Сердобольская

Экспериментально исследовано влияние радиационных дефектов, инициированных рентгеновским излучением, на линейные и нелинейные свойства продольной и поверхностной волн, распространяющихся вдоль оси кристалла ТГС. Показано, что в зависимости от величины поглощенной дозы можно обнаружить несколько механизмов влияния радиационных дефектов на аномалии поглощения звука в области фазового перехода. Показано, что амплитудная аномалия второй акустической гармоники эффективно подавляется при малых дозах, что говорит в пользу флуктуационного механизма этой аномалии. Отмечается большая чувствительность аномалий поверхностной волны к радиационному повреждению полярной плоскости кристалла ТГС.

Влияние дефектов, в том числе радиационных, на свойства сегнетоэлектриков исследуется достаточно широко [1]. Ряд работ посвящен исследованию свойств дефектных кристаллов триглицинсульфата, который широко используется в пироприемниках инфракрасного излучения; внесение примесей и дефектов позволяют улучшить его рабочие характеристики. Влияние радиационных дефектов на скорость и затухание звука в ТГС в образцах, подвергнутых действию рентгеновского и γ -излучения изучалось в [2, 3], где показано, что увеличение дозы облучения приводит к размытию акустических аномалий в области фазового перехода и смещению пика затухания в сторону низких температур.

Однако вопрос о влиянии радиационных дефектов на акустические характеристики ТГС в области фазового перехода требует дальнейшего исследования прежде всего потому, что при облучении образуются дефекты различных типов, и их влияние на аномалии физических свойств не может определяться только величиной дозы облучения. Это в особенности относится к рентгеновскому излучению, так как коэффициент поглощения рентгеновских лучей в ТГС сильно зависит от их энергии [4]. Обычно в акустических экспериментах мягкая составляющая рентгеновского излучения, которая поглощается в тонком приповерхностном слое ТГС, отсекается с помощью фильтров. Использование поверхностных акустических волн (ПАВ) позволяет получать информацию о состоянии приповерхностной области кристалла, где дефекты в основном обусловлены поглощением мягкого рентгеновского излучения.

Кроме того, нелинейные акустические параметры, определяемые из экспериментов по генерации второй акустической гармоники, должны быть более чувствительны к дефектному состоянию образца вблизи фазового перехода как для объемных, так и для поверхностных волн, поэтому исследование нелинейных эффектов в облученных кристаллах ТГС также представляет определенный интерес.

Нами исследовались акустические аномалии продольной волны в направлении оси Z и поверхностной волны, распространяющейся в том же направлении по полярной плоскости. Методика эксперимента была выбрана следующей. Образцы облучались при комнатной температуре со

стороны полярной плоскости и имели вдоль полярной оси Y достаточно большую длину (~ 3 см) для того, чтобы рентгеновское излучение в них существенно ослаблялось и концентрация возникающих дефектов менялась по глубине не менее чем на порядок. Измерения проводились послойно, начиная с наиболее облученной полярной плоскости кристалла (с помощью ПАВ) и далее на различных расстояниях от этой поверхности — с помощью продольных волн — так, чтобы акустический луч захватывал

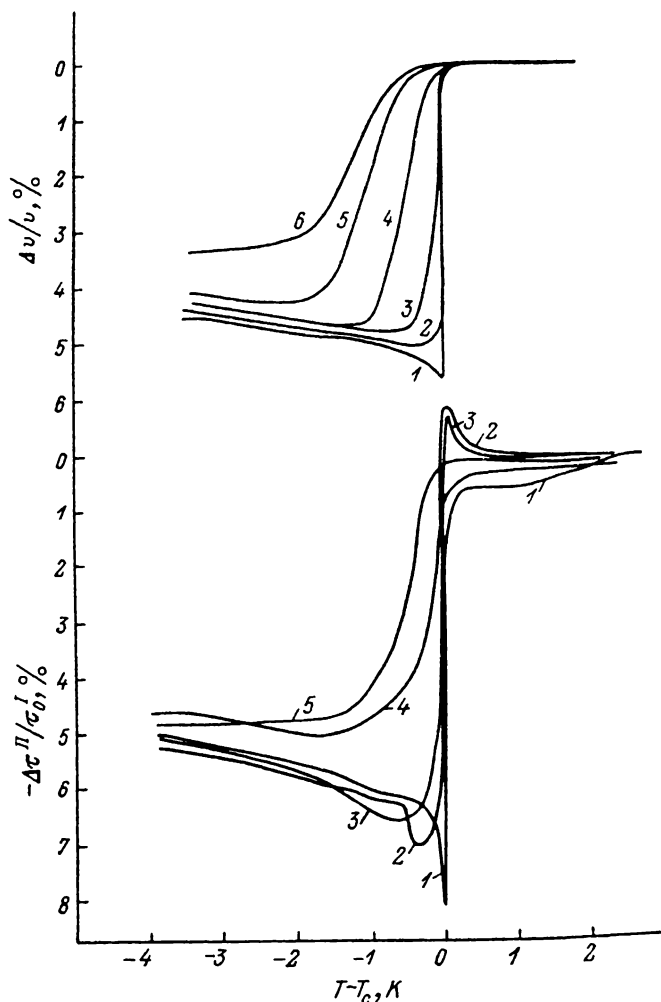


Рис. 1. Температурная зависимость скорости звука и фазы второй гармоники в облученном рентгеном кристалле ТГС для продольной волны вдоль оси Z при различной величине поглощенной дозы.

D , Мрад %: 1 — 0, 2 — 0,1, 3 — 0,3, 4 — 0,6, 5 — 3,0, 6 — 6,0.

слой толщиной порядка 3 мм. Расчет средней поглощенной дозы в каждом слое проводился по методике, описанной в [4]. Для облучения использовалась рентгеновская трубка БСВ-4 с вольфрамовым анодом (режим работы $U=40$ кВ, $I=15$ мА). Интенсивность рентгеновского излучения на поверхности образца составляла $P_{\text{вср}}=18$ кР/мин. Акустические измерения проводились в импульсном режиме на частоте 6—12 МГц не ранее, чем через 100 часов после облучения, чтобы исключить влияние короткоживущих радикалов, образующихся в ТГС при рентгеновском облучении.

Результаты исследования влияния рентгеновского излучения на аномалию скорости продольной волны представлены на рис. 1. Необходимо

отметить наличие скачка скорости волны в области фазового перехода для поглощенных доз $D \leq 1.5$ Мрад. Остающаяся «ступенька» на температурной зависимости скорости звука объясняется тем, что радиационные дефекты могут распределяться по объему кристалла неравномерно. Наряду с дефектными областями имеются и бездефектные, вклад которых ответствен за сохранение скачка скорости волны. При увеличении дозы «ступенька» исчезает и переход размывается. Острый минимум скорости звука, обычно наблюдаемый в области перехода в сегнетофазе, исчезает при минимальных дозах облучения, что подтверждает предположение о его доменном происхождении [3, 5], так как дефекты, в частности радиационные, резко уменьшают подвижность доменных стенок.

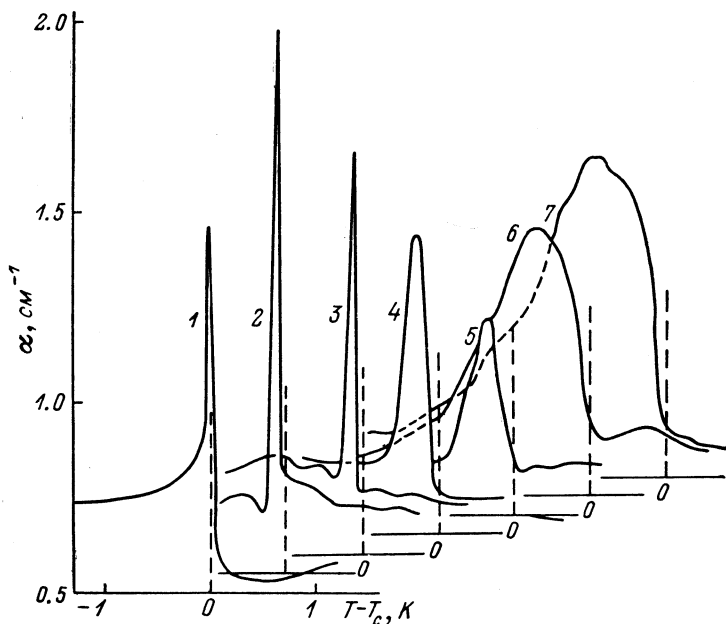


Рис. 2. Затухание продольной волны при различной величине поглощенной дозы.

D , мрад, %: 1 — 0, 2 — 0.05, 3 — 0.07, 4 — 0.3, 5 — 0.5, 6 — 3.2, 7 — 8.

Температурная зависимость аномального поглощения звука (рис. 2) позволяет выделить несколько интересных эффектов, которые ранее в ультразвуковых исследованиях не наблюдались. Для малых доз (~ 0.05 Мрад) максимальная величина пика поглощения объемной волны возрастает, а его ширина уменьшается. Этот эффект, возможно, связан с радиационным отжигом дефектной структуры, существующей в необлученном кристалле. Похожий эффект для диэлектрической проницаемости наблюдался для сегнетовой соли BaTiO_3 и некоторых сегнетокерамик [6, 7]. При увеличении поглощенной дозы ($0.05 \text{ Мрад} \leq D < 1 \text{ Мрад}$) пик затухания расплывается, уменьшаясь по величине и сдвигаясь в сторону низких температур, как это наблюдается для γ -облученных кристаллов [2, 3]. Однако при дальнейшем возрастании поглощенной дозы максимальное значение поглощения снова начинает возрастать при одновременном уширении температурной области аномалии. Кроме того, с ростом поглощенной дозы увеличивается фоновое поглощение звука как в парафазе, так и в сегнетофазе.

Поведение аномального поглощения звука при малых дозах излучения (уменьшение и уширение пика затухания) напоминает изменение аномального поглощения под влиянием примесей внедрения типа Fe^{3+} и Cu^{2+} [3, 5]. При больших величинах поглощенной дозы температурная зависимость затухания звука похожа на зависимость, наблюдаемую в кристаллах

с примесью VO^{2+} [8]. Таким образом, можно предположить, что небольшая (до 1 Мрад) поглощенная доза рентгеновского излучения приводит к появлению точечных полярных дефектов, которые по своему влиянию на кристалл ТГС напоминают внедренные ионы металлов, не вносящие значительного искажения в кристаллическую решетку, так что их действие в основном определяется внутренним смещающим электрическим полем, возникающим из-за увеличения дипольного момента в месте расположения дефекта [9]. При больших дозах облучения существенно увеличивается концентрация свободных радикалов, которые сильно искажают кристаллическую решетку и, в частности, вызывают появление полей механических напряжений, что напоминает действие крупного иона ванадила VO^{2+} (примесь внедрения) или действие примеси замещения α -аланина [9, 10].

При изучении характеристик ПАВ, распространяющихся по полярной плоскости облученного кристалла, следует прежде всего отметить существенно большее влияние рентгеновского излучения на характеристики ПАВ по сравнению с объемной волной, что связано, как упоминалось выше, с сильным поглощением мягкого рентгена поверхностным слоем. Однако поглощенную дозу в слое порядка длины рэлеевской волны не представляется возможным вычислить из-за отсутствия данных по коэффициенту ослабления рентгеновского излучения в слое столь малой толщины. Однако сравнение можно производить по времени экспозиции и величине экспозиционной дозы. Эксперимент показал, что усиленное дефектообразование в поверхностном слое приводит к тому, что ПАВ вблизи перехода примерно на два порядка чувствительнее к рентгеновскому излучению, чем объемные волны даже для такой сравнительно низкой частоты, когда глубина проникновения ПАВ составляет доли миллиметра. Экспозиционная доза $P \sim 4$ кР приводит к размытию фазового перехода, исчезновению острого минимума скорости ПАВ в области перехода со стороны сегнетофазы и практически полному подавлению аномалии поглощения на частоте 6 МГц. Экспозиционная доза $P \sim 1.2$ МР приводит к полному исчезновению аномалии скорости ПАВ, что указывает на сравнимость концентрации дефектов в поверхностном слое с концентрацией молекул ТГС, и это приводит к полному исчезновению сегнетоэлектрических свойств.

Нелинейные акустические характеристики ТГС, их изменение при воздействии на кристалл рентгеновского излучения измерялись одновременно с линейными на тех же образцах. Для удобства сравнения фазовых характеристик акустических волн основной частоты и второй гармоники фаза последней пересчитана в некоторую «псевдоскорость». На графиках, приведенных на рис. 1 для второй гармоники, представлена величина $(\Delta v/v_0)_H^{II} = -\Delta \tau^{II}/\tau_0^I$, где τ_0^I — фиксированное «начальное» время задержки фазы первой гармоники в парафазе вдали от области аномального изменения акустических характеристик ТГС (при $T = +52$ °С), $\Delta \tau^{II}$ — температурно-зависимое изменение фазы второй гармоники.

Как видно из рис. 1, поведение фазы второй гармоники продольной волны имеет в ТГС более ярко выраженную аномалию по сравнению с фазой волны основной частоты, которая определяется температурным поведением скорости звука. Следует отметить наличие острого минимума слева от перехода для фазы второй гармоники. Величина этого минимума значительно превышает величину аналогичного минимума волны основной частоты. При увеличении дозы облучения этот минимум смещается в область низких температур и исчезает при больших поглощенных дозах, чем это имеет место для первой гармоники.

Обращает на себя внимание возрастание фазы второй гармоники в области фазового перехода со стороны парафазы в облученном кристалле там, где в необлученном кристалле фаза уменьшалась. Этот эффект напоминает поведение фазы второй гармоники продольной волны u_{33} при наложении на кристалл ТГС слабого электрического поля E_2 , направленного вдоль полярной оси кристалла. Так как наблюдаемый эффект имеет место только для некоторых средних поглощенных доз излучения ($D \sim$

~ 0.3 Мрад) и исчезает при дальнейшем увеличении поглощенной дозы, естественно предположить, для его объяснения действие внутреннего сдвигающего электрического поля $E_{сд}$, появляющегося в дефектном кристалле. С увеличением поглощенной дозы рентгеновского излучения становятся более значимыми поля механических напряжений дефектов, и максимум фазы второй гармоники вблизи перехода в парафазе исчезает. Отметим, что такое поведение фазы второй гармоники волны u_{33} коррелирует с поведением аномального поглощения звука для волны основной частоты, а также, что фаза первой гармоники не позволяет выделить этот эффект.

Фазовые сдвиги второй акустической гармоники относительно волны основной частоты можно объяснить вкладом в фазовые характеристики

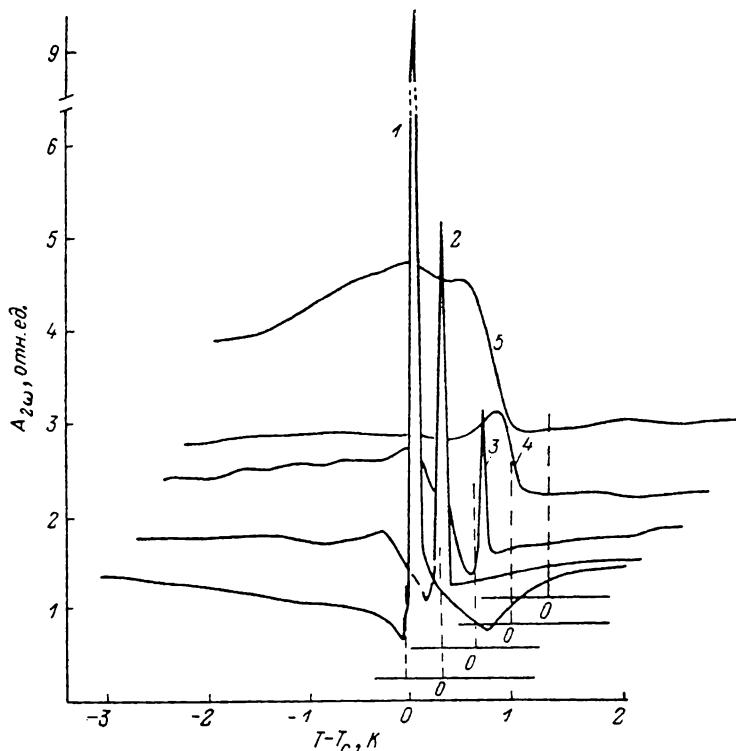


Рис. 3. Амплитуда второй гармоники продольной волны при различной величине поглощенной дозы.

D , Мрад, %: 1 — 0, 2 — 0.1, 3 — 0.3, 4 — 3.0, 5 — 6.0.

второй гармоники мнимой части модулей упругости третьего порядка [11]. Заметим, что измерение температурной зависимости фазы первой гармоники на двойной частоте (12 МГц) дает результат, полностью совпадающий с поведением фазы продольной волны u_{33} на частоте 6 МГц.

Исследование аномального возрастания амплитуды второй акустической гармоники продольной волны в области фазового перехода (рис. 3) показывает, что пока в кристалле остаются (в силу неоднородного распределения радиационных дефектов) бездефектные области, то существует и некоторое аномальное возрастание амплитуды второй гармоники в парафазе, наличие которого отмечалось в [12], причем область аномального роста амплитуды гармоники с увеличением поглощенной дозы сужается (в отличие от затухания) с одновременным уменьшением максимального значения амплитуды. При больших поглощенных дозах излучения ($D \geq 3$ Мрад) аномальное возрастание амплитуды второй гармоники в области фазового перехода практически полностью исчезает, возникает широкий максимум амплитуды второй гармоники в области на 1.5 К ниже тем-

пературы фазового перехода в необлученном кристалле. Этот максимум коррелирует с увеличением затухания и является вкладом радиационных дефектов.

Таким образом, зависимость амплитуды второй гармоники волны u_{33} в области фазового перехода от поглощенной дозы рентгеновского излуче-

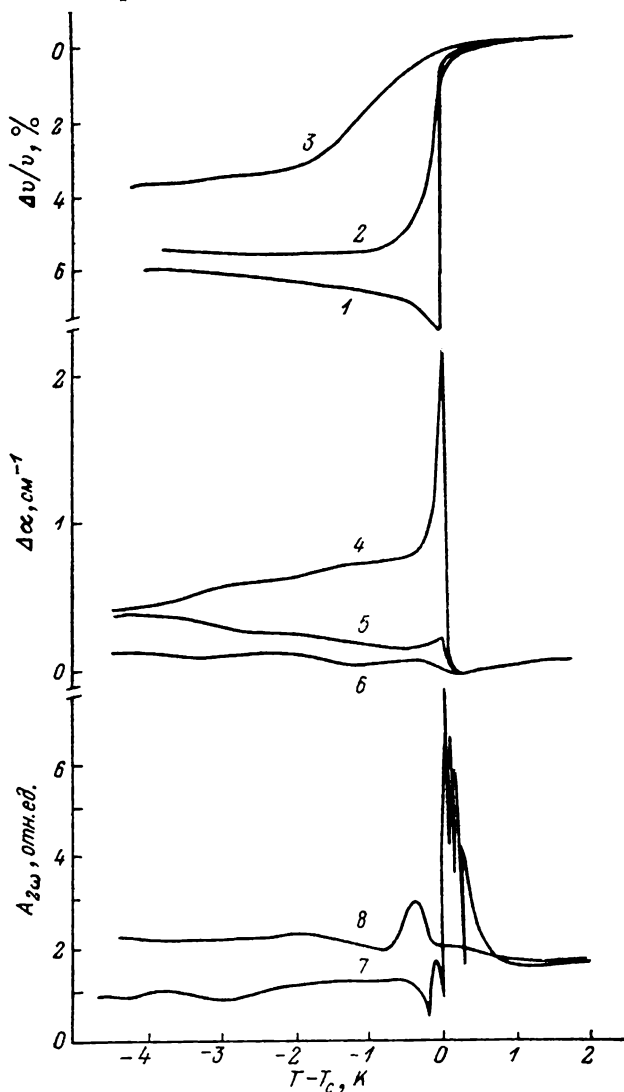


Рис. 4. Скорость, затухание и амплитуда второй гармоники рэлеевской волны, распространяющейся в полярной плоскости вдоль направления при различных экспозиционных дозах.

$P, \text{кР}: 1, 4, 7 - 0; 5 - 4; 3, 6, 8 - 46.$

ния показывает, что увеличение акустической нелинейности вблизи фазового перехода со стороны парафазы связано скорее всего с флуктуационным механизмом, поскольку в облученном кристалле эта аномалия сужается и исчезает, что можно объяснить подавлением флуктуаций радиационными дефектами.

Необходимо также отметить появление осцилляций амплитуды второй гармоники, связанных с влиянием дефектной структуры облученного кристалла. Заметим, что подобные осцилляции наблюдаются в необлученном кристалле ТГС при наложении на кристалл электрического поля E_2 вдоль полярной оси.

Проблема, связанная с пиком амплитуды в области парафазы ТГС, является в достаточной степени спорной. Поскольку критические индексы температурной зависимости модулей упругости третьего порядка C_{ijkl} значительно больше индексов, определяемых флуктуационной теорией ($\alpha = -1$) и приближаются к индексам, рассчитанным по теории, учитывающей протяженные дефекты ($\alpha = -2$), то возможно предположить, что описываемая аномалия частично обусловлена влиянием ростовых дефектов кристалла, а при облучении влияние дефектов роста подавляется электрическими и механическими полями радиационных дефектов.

Еще один механизм, объясняющий образование пика амплитуды второй акустической гармоники в парафазе, состоит в учете нелинейности более высоких порядков. При этом вторая гармоника получается за счет двух последовательных взаимодействий: четырехфононного — с образованием третьей гармоники, и трехфононного — с образованием разностной частоты ($3\omega - \omega = 2\omega$). В этом случае эффективность генерации второй гармоники определяется упругими модулями 4-го порядка, имеющими более сильное критическое поведение.

Для поверхностной волны, распространяющейся в полярной плоскости кристалла ТГС в направлении Z (рис. 4), отметим сильное подавление аномального возрастания амплитуды второй акустической гармоники для экспозиционной дозы рентгеновского излучения $P = 46$ кР, что можно было ожидать, исходя из эксперимента по распространению ПАВ основной частоты в облученном кристалле. Это подтверждает ранее сделанный вывод о большей чувствительности поверхностных волн к радиационному повреждению поверхности по сравнению с объемными волнами в кристалле ТГС.

Таким образом, приведенные экспериментальные результаты исследования линейных и нелинейных акустических характеристик в области фазового перехода позволяют более подробно изучить процессы, происходящие при радиационном повреждении сегнетоэлектрических кристаллов. Использование поверхностных волн представляет особый интерес, поскольку дает возможность изучать тонкие приповерхностные слои кристаллов и дефектообразование в них.

Авторы благодарны Т. Р. Волк и Г. М. Коляри за помощь в облучении кристаллов.

Л и т е р а т у р а

- [1] *Пешиков Е. В.* Действие радиации на сегнетоэлектрики. Тапконт: ФАН, 1972.
- [2] *Strikov B. A., Minaeva K. A.* Ferroelectrics, 1980, vol. 25, N 2, p. 399—406.
- [3] *Вихнин В. С., Рахимов И. К., Сарнацкий В. М., Чарная Е. В., Шутилова В. А.* Кристаллография, 1986, т. 31, № 1, с. 198—200.
- [4] *Медников С. В.* Автореф. канд. дис. 1983, ИКАН СССР.
- [5] *Szuda S.* Acta Phys. Pol., 1983, vol. A64, N 1, p. 39—53.
- [6] *Krueger H. H., Cook W. P., Satain C. C., Jockey H. P.* J. Appl. Phys., 1963, vol. 34, N 1, p. 218—224.
- [7] *Кузьмин И. И., Соловьев С. П., Вербицкая Т. Н., Харченко В. А.* ФТТ, 1967, т. 9, № 3, с. 918—920.
- [8] *Адхамов А. А., Морзаалмедов Х., Мухтаров Н. М., Рахимов И. К.* Докл. АН ТаджССР, 1981, т. 24, № 9, с. 548—549.
- [9] *Новик В. К., Гаврилова Н. Д., Галстян Г. Т.* Кристаллография, 1983, т. 28, № 6, с. 1165—1171.
- [10] *Струков Б. А., Спиридонов Т. П., Минаева К. А., Федорихин В. А., Давтян А. В.* Кристаллография, 1982, т. 27, № 2, с. 313—319.
- [11] *Сандлер Ю. М.* Автореф. канд. дис., 1979, Красноярск, ИФ СО АН СССР
- [12] *Сердобольская О. Ю., Сериков В. И.* ФТТ, 1975, т. 17, № 2, с. 627—629.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Москва

Поступило в Редакцию
24 июня 1987 г.