

ВЛИЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКОЙ РАДИАЦИИ НА ДИСПЕРСИЮ И ТЕМПЕРАТУРНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ СЕГНЕТОВОЙ СОЛИ

Н. А. Романюк и А. М. Костецкий

Исследована дисперсия (260—800 нм) и температурная ($-120 \div +42^\circ\text{C}$) зависимость показателей преломления n облученных кристаллов сегнетовой соли (доза рентгеновской радиации $\leq 6 \cdot 10^5 \text{ P}$). При облучении до 10^3 P изменения n малы ($\delta n = n_{\text{обл.}} - n_{\text{исх.}} \approx -3 \cdot 10^{-4}$), при больших дозах ($\sim 6 \cdot 10^5 \text{ P}$) они резко возрастают ($\delta n \sim -2 \cdot 10^{-3}$). Радиационные изменения n связываются с соответствующими изменениями характеристик УФ и ИК осцилляторов. Постоянные дисперсионной формулы Зельмейера имеют экстремумы в точках Кюри сегнетовой соли, а также при ~ 5 и -60°C .

В настоящее время широко исследованы радиационные изменения ряда физических свойств кристаллов сегнетовой соли (СС) [$1-6$] и предложено несколько моделей соответствующих поврежденных образца [$2, 6$]. В то же время оптические свойства, связанные с микроскопическими параметрами вещества, исследованы меньше, а радиационные изменения показателей преломления не изучались вообще.

Нами изучены дисперсионные (800—260 нм) и температурные ($-120 \div +42^\circ\text{C}$) изменения показателей преломления кристаллов СС при облучении образца рентгеновской радиацией. Дисперсионные измерения выполнены с помощью рефрактометра, а также фотографическим и иммерсионным методом Обреимова [7]; необходимое для расчетов термическое расширение измерено на идентично облученных образцах СС.

Исследования рефрактометрическим методом показали, что при дозах до 10^4 P показатель преломления СС в видимой области спектра изменяется мало и может уменьшаться либо возрастать по сравнению с n необлученного образца (рис. 1). При дозах порядка $2 \cdot 10^4 \text{ P}$ изменения показателя преломления ($\delta n = n_{\text{обл.}} - n_{\text{исх.}}$) проходят через максимум, а начиная с доз $D \sim 10^5 \text{ P}$ резко возрастают и при $D \approx 6 \cdot 10^5 \text{ P}$ достигают величины $\delta n \sim -2 \cdot 10^{-3}$. Рост показателя преломления при слабом облучении напоминает увеличение максимума начальной диэлектрической проницаемости ϵ_{max} , наблюдавшееся в ряде работ при соответствующих условиях

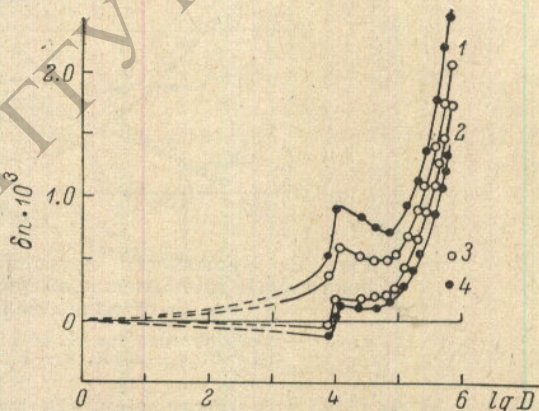


Рис.1. Зависимость приращений ($\delta n = n_{\text{обл.}} - n_{\text{исх.}}$) показателей преломления кристаллов СС от дозы облучения при $t = 21^\circ\text{C}$.

1 — $\lambda = 485 \text{ нм}$, 2 — $\lambda = 655 \text{ нм}$, 3 — $E \parallel Z$, 4 — $E \parallel X$.

опыта [8], и по аналогии может быть отнесен к радиационному отжигу образца; уменьшение n при дальнейшем облучении образца частично можно связывать с ростом числа разрушенных молекул CC , либо с действием внутренних полей смещения (электрооптический эффект). Качественно подобные изменения показателя преломления мы наблюдали под воздействием внешнего поля на необлученных кристаллах. Здесь при коммутации слабых полей имели место рост либо уменьшение показателя преломления ($\partial n/\partial E \approx \pm 6.5 \cdot 10^{-5}$ см/кВ); в полях, больших коэрцитивного, наблюдалось только уменьшение n ($\partial n/\partial E \approx -0.5 \cdot 10^{-5}$ см/кВ). Однако при полях до 8 кВ/см $\delta n(E)$ здесь не превышали радиационных изменений n , соответствующих дозе $\sim 10^5$ Р (внутреннее поле

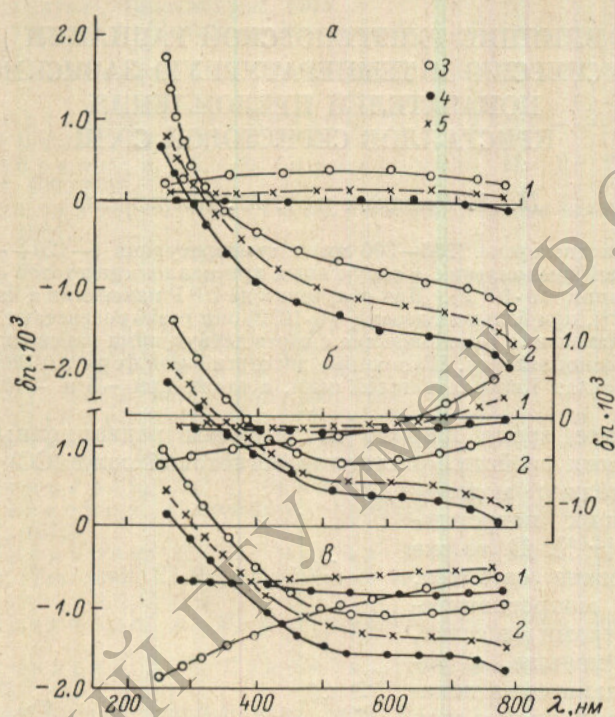


Рис. 2. Зависимость приращений ($\delta n = n_{\text{обл.}} - n_{\text{вск.}}$) показателей преломления облученных кристаллов CC от длины волны.

$a, б, в$ — соответственно при 42, 10 и $-60^\circ C$. 1 — $2 \cdot 10^4$ Р, 2 — $2 \cdot 10^5$ Р; 3 — $E \parallel X$, 4 — $E \parallel Y$, 5 — $E \parallel Z$.

$\sim 2 \cdot 10^3$ В/см [2]). Это может говорить либо о более высоких, чем в [2], значениях радиационных полей, либо о неидентичности воздействия внутренних и внешних полей на показатели преломления, что естественно связывать с различиями свойств облученных и чистых кристаллов.

Дополнительные сведения о воздействии радиации на показатель преломления можно получить, изучая дисперсионные и температурные изменения n . Такие измерения выполнены для двух доз облучения $2 \cdot 10^4$ и $2 \cdot 10^5$ Р. По сравнению с необлученным образцом здесь установлены в основном лишь количественные изменения n (см. таблицу). Дисперсия показателя преломления облученных образцов осталась нормальной, не изменилось наименование осей индикатрисы, а приращения показателей преломления δn оказались зависящими от направления в кристалле, дозы облучения и длины волны (рис. 2). Качественные изменения претерпели только величины $\delta n/\delta \lambda$ (см. таблицу).

Количественные изменения описаны с помощью формулы Зельмейера, учитывающей ультрафиолетовые и инфракрасные осцилляторы

$$n^2 = 1 + \frac{B\lambda^2\lambda_{01}^2}{\lambda^2 - \lambda_{01}^2} + \frac{B'\lambda^2\lambda_{02}^2}{\lambda^2 - \lambda_{02}^2} \quad (1)$$

Показатели преломления и их дисперсия для «чистых» и облученных кристаллов СС

λ , нм	260			600			265			
	n_x	n_y	n_z	n_x	n_y	n_z	$\frac{\partial n_x}{\partial \lambda}$	$\frac{\partial n_y}{\partial \lambda}$	$\frac{\partial n_z}{\partial \lambda}$	
$D, P \left\{ \begin{array}{l} 0 \\ \sim 2 \cdot 10^4 \\ \sim 2 \cdot 10^5 \end{array} \right.$	0	1.5622	1.5576	1.5566	1.4948	1.4914	1.4891	68	71	77
	$\sim 2 \cdot 10^4$	1.5626	1.5577	1.5567	1.4951	1.4911	1.4890	70	72	78
	$\sim 2 \cdot 10^5$	1.5653	1.5573	1.5566	1.4942	1.4895	1.4879	82	62	79

Здесь λ_{01} и λ_{02} — длины волн «центра тяжести» ультрафиолетовой и инфракрасной полос поглощения, B и B' — коэффициенты, имеющие смысл поляризуемости и связанные с силой осциллятора f выражением

$$B = \frac{4\pi e^2 N_0}{m^* c^2} f, \quad (2)$$

N_0 — количество активных частиц в единице объема; e, m^* — заряд и эффективная масса осциллятора, c — скорость света. Имея в виду область

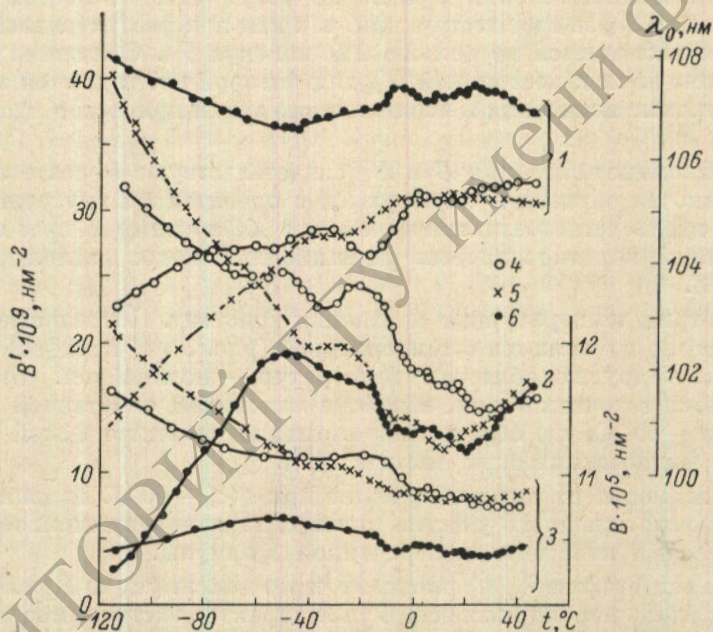


Рис. 3. Температурные изменения констант дисперсионной формулы (1) для «чистых» и облученных кристаллов СС.

1 — λ_{0x} , 2 — B_x , 3 — B'_x . Доза облучения: 4 — 0 Р, 5 — $2 \cdot 10^4$ Р, 6 — $2 \cdot 10^5$ Р.

спектра с $\lambda \leq 800$ нм и учитывая, что сильное поглощение СС лежит при $\lambda > 2.5$ мкм, последний член (1) записан в виде $(-B'\lambda^2)$, что значительно упрощает расчеты, но несколько ослабляет влияние инфракрасных осцилляторов.

Рис. 3 на примере сегнетоэлектрического направления иллюстрирует температурные изменения констант дисперсионной формулы (1), рассчитанных по экспериментальным кривым $n(t)$ исходного и облученного образцов.

Эти постоянные представляют собой некие эффективные величины; в частности, λ_{0i} может не совпадать с конкретным резонансом в вакуумной области спектра, тем более, что соответствующие полосы поглощения, как правило, широкие и несимметричные. Вместе с тем анализ изменений этих

констант при нагревании и облучении образца в большей мере характеризует его свойства, чем температурные и спектральные изменения n .

Рассмотрим радиационные изменения констант λ_{0i} , B , B' . Как видно из рис. 3, все они изменяются уже при дозе 10^4 Р, и хотя в этом случае кривые облученных и необлученных образцов расположены близко, либо имеют общие точки, можно заметить изменение величины знака их наклонов. При дозе 10^5 Р численные различия констант уже значительны. В частности, λ_{0z} возрастает на 10—30 Å, B_x , B_y , B_z , B'_x в районе комнатной температуры уменьшаются на 3,2, 2,5, 1,8 и 26%, а B'_y и B'_z возрастают на 30 и 40% соответственно. Изменения λ_{0i} можно связывать с возникновением радиационных полос поглощения в области прозрачности образца [9], либо с размытием и сдвигом краев зон радиационными дефектами и связанными с ними внутренними полями. Скорее всего проявляются оба механизма, однако при рассматриваемом уровне облучения образца преобладает второй из них. Действительно, несмотря на то что в наших условиях радиационные полосы при $\lambda > 250$ нм относительно слабы (в их районе еще не возникают аномалии дисперсии показателя преломления) и поляризованы с преобладанием Y - и Z -компонент, радиационное изменение λ_{0z} больше соответствующих изменений λ_{0y} и λ_{0x} .

Наблюдаемые изменения B и B' не могут быть полностью отнесены к уменьшению N_0 за счет деструкции, так как при рассматриваемых дозах облучения распадается не больше 1% молекул [2]. Сказанное в первую очередь относится к постоянной B' , для которой наблюдаются значительные абсолютные изменения и неодинаковые знаки приростов вдоль разных осей.

Радиационные изменения B и B'_x свидетельствуют о росте электрической жесткости образца и согласуются с ориентацией внутренних полей дефектов вдоль сегнетоэлектрической оси X , а также с преобладающей поляризацией коротковолновых радиационных полос поглощения вдоль осей Y и Z .

Рассмотрим температурные изменения констант. Постоянные λ_0 , B , B' также заметно изменяются с температурой (рис. 3). В парафазе эта связь линейная, в других областях температур — нелинейная. Экстремумы наблюдаются в точках Кюри, в районе максимума спонтанной поляризации и при -65°C , где обнаружена аномалия диэлектрической проницаемости на радиотехнических частотах [10].

В зависимости от дозы облучения при $t < -60^\circ\text{C}$ изменяется знак наклона почти линейного участка кривых, характеризующих температурные изменения констант дисперсионной формулы.

Если в сегнетофазе $\lambda_{0x}(t)$ проходит через максимум, то B_x и B'_x — через минимум; вдоль неполярных осей Y и Z характер экстремумов изменяется (λ_{0y} и λ_{0z} — минимум, B_y , B_z , B'_y , B'_z — максимум). Рассмотренные температурные изменения констант λ_0 , B , B' имеют вид, характерный и для температурных изменений других физических свойств СС: поляризации подрешеток, времени релаксации [11], частот мягкой и квазимягкой мод [12]. При этом $\lambda_{0x}(t)$ по форме отвечает той из частот релаксации, которая вносит слабый вклад во флуктуации поляризации [13], а λ_{0x} и λ_{0y} — компоненте, определяющей дебаевскую релаксацию в СС.

Температурные изменения констант облученных образцов говорят о росте электрической жесткости вдоль полярного направления внутри сегнетофазы и уменьшении ее при удалении от точек Кюри вне сегнетофазы. Это согласуется с уменьшением внутренних полей при подходе к точкам Кюри из сегнетофазы. В работе [9] по измерениям спектров отражения СС в области положительных температур сделано заключение, что инфракрасное отражение при рентгеновском облучении образца изменяется так же, как и при нагревании чистого препарата. В области одинаковых температур с этим выводом согласуется обнаруженное здесь изменение констант B_x , B'_x , B_z , B'_z .

Изменение $\lambda_{0i}(t)$ можно связывать с температурным смещением экстремумов в глубине фундаментальной полосы либо с перераспределением интенсивности в ней. В таком случае результаты настоящих измерений (рис. 3) говорят о том, что температурные коэффициенты энергетических щелей вдоль разных осей зоны Бриллюэна имеют неодинаковые знаки.

Ранее было показано, что край фундаментального поглощения кристаллов СС формируется непрямыми переходами с участием межмолекулярных и внутримолекулярных колебаний ($\nu \sim 400$ и 1600 см^{-1}) [6, 9], а температурный коэффициент его смещения составляет $\sim -5 \cdot 10^{-4}$ эВ/град. По настоящим измерениям температурное смещение «центра» фундаментальной полосы λ_{0i} лежит в пределах $4-14 \text{ \AA}$, и соответствующий температурный коэффициент несколько превышает числа, полученные для края собственного поглощения. Последнее свидетельствует о значительных температурных изменениях спектров СС в глубине ее фундаментальной полосы.

В исследуемом интервале температур и длин волн постоянные B много больше B'/B ($B' \sim 2 \cdot 10^4$) в связи с чем, как и следовало ожидать, определяющим здесь является ультрафиолетовый осциллятор. Температурные изменения B малы: в области $-60 \div +40^\circ \text{C}$ они составляют $2 \div 4\%$, что немного превышает соответствующие изменения N_0 ($\sim 1.6\%$); это говорит о незначительном температурном изменении отношения силы ультрафиолетового осциллятора к его эффективной массе.

Более резко изменяются константы B' : здесь B'_x уменьшается на 35% , B'_z и B'_y возрастают на 60 и 50% соответственно. Эти приращения значительны и практически полностью определяются изменениями m_3^* и f_2 . Учитывая отношение $B/B' \sim 2 \cdot 10^4$, можно утверждать, что ИК колебания лишь незначительно влияют на температурные изменения показателя преломления СС в видимой и УФ областях спектра.

Таким образом, изложенное выше говорит о связи механизмов, определяющих диэлектрические свойства кристаллов СС на радиотехнических и оптических частотах; температурные и радиационные изменения показателя преломления в видимой и УФ частях спектра определяются в основном ультрафиолетовыми осцилляторами.

Литература

- [1] И. С. Желудев, В. А. Юрин. Изв. АН СССР, сер. физ., 20, 2, 1956.
- [2] Е. В. Пешиков. Действие радиации на сегнетоэлектрики. ФАН, Ташкент, 1972.
- [3] В. А. Юрин. Кристаллография, 1, 734, 1956.
- [4] Н. А. Романюк, И. С. Желудев. Кристаллография, 9, 6, 1964.
- [5] Н. А. Романюк, Н. А. Пидзырайло. Кристаллография, 9, 6, 1964.
- [6] Н. А. Романюк, И. Ф. Виблей. Кристаллография, 15, 4, 1970.
- [7] И. В. Обреимов. О приложении френелевой дифракции для измерений физических и технических величин. Изд. АН СССР, М.—Л., 1945.
- [8] Н. Н. Kruеeger et al. J. Appl. Phys., 34, 218, 1964.
- [9] И. Ф. Виблей, Н. А. Романюк, В. В. Туркевич. Опт. и спектр., 34, 3, 1973.
- [10] Ю. М. Поплаво. ФТТ, 15, 2515, 1973.
- [11] В. Zeks, G. Shukla, R. Blinc. Phys. Rev., B3, 2306, 1971.
- [12] Н. Н. Кристофель. Изв. АН СССР, сер. физ., 39, 5, 1975.
- [13] Р. Блинц, Б. Жекш. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. «Мир», М., 1975.

Поступило в Редакцию 12 июля 1976 г.