

Влияние рентгеновского излучения на эффективную нелинейность кристаллов группы триглицинсульфата

© О.М. Голицына, С.Н. Дрождин

Воронежский государственный университет,
Воронеж, Россия

E-mail: golitsynaom@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 8 апреля 2009 г.
В окончательной редакции 2 июня 2009 г.)

Исследовано влияние малых доз радиации на пороговый характер поведения эффективной диэлектрической проницаемости кристаллов группы триглицинсульфата в переменном электрическом поле. Показано, что характер воздействия возникающих в результате облучения радикалов на доменную структуру исследованных кристаллов не является идентичным и определяется природой введенных ранее дефектов. Рассчитаны значения энергии взаимодействия доменных стенок с дефектами.

Изучение нелинейных свойств сегнетоэлектрических кристаллов остается одной из приоритетных задач физики сегнетоэлектриков. Это связано как с востребованностью сегнетоэлектрических материалов современной техникой, так и с решением фундаментальных задач физики нелинейных динамических систем [1]. Диэлектрическая нелинейность сегнетоэлектриков в значительной мере определяется наличием в них доменной структуры и характерными особенностями процессов ее переключения во внешних электрических полях.

Вопросам нелинейности реальных сегнетоэлектрических кристаллов в переменных электрических полях посвящено большое количество работ [2–10], в которых преимущественно исследовались амплитудные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$. Эти зависимости существенно немонокотонны и обнаруживают области разного поведения ϵ и $\text{tg } \delta$: участок слабой зависимости и участок резкого увеличения этих величин при возрастании амплитуды поля E_0 . Могут наблюдаться как одна [9,10], так и две области резкого увеличения ϵ [6], приходящиеся на слабые (~ 10 V/cm [9]) и сильные поля (10^3 V/cm [6,10]). Различным участкам зависимостей $\epsilon(E_0)$ и $\text{tg } \delta(E_0)$ соответствуют и разные механизмы движения доменных стенок, взаимодействующих с точечными дефектами. Согласно [2,3,6,9,11–13], в малых и средних полях имеет место непрерывное (релаксационное) обратимое движение доменных стенок, а в сильных полях — скачкообразное (гистерезисное) необратимое движение. Существенное влияние на нелинейные свойства сегнетоэлектрического кристалла оказывают толщина образца [3], температура [9], наличие ростовых [5,14] и специально введенных дефектов [5,9]. Повышение дефектности кристалла приводит к сдвигу порога нелинейности в область сильных полей [10,14].

Известные литературные данные не позволяют составить однозначное представление о влиянии природы и концентрации дефектов кристаллической структуры на нелинейные свойства даже хорошо изученных модельных сегнетоэлектрических кристаллов. Надежным

способом контролируемого введения в кристалл дефектов является его рентгеновское или γ -облучение, при котором концентрация радиационных дефектов прямо пропорциональна дозе облучения [15]. При этом можно сопоставить свойства одного и того же образца до и после образования в нем дефектов. В настоящей работе исследовалось влияние рентгеновского излучения на поведение амплитудных зависимостей эффективной диэлектрической проницаемости ϵ_{eff} кристаллов группы триглицинсульфата (ТГС) в переменном электрическом поле. Особый интерес, как было продемонстрировано ранее [16,17], представляют исследования влияния малых доз радиации (не более 300 kR).

Объектами исследования являлись образцы номинально чистого ТГС, ТГС с примесью хрома (ТГС + Cr⁺³), L, α -аланина (АТГС) и дейтерированного ТГС (ДТГС). Кристаллы были выращены при температуре ниже точки Кюри с содержанием примесей в растворе ~ 1 wt.%. Степень дейтерирования кристаллов ДТГС составляла $\sim 80\%$ [10]. Для определения величины ϵ_{eff} по емкости образца при данном амплитудном значении поля E_0 использовалась схема Сойера–Тауэра. Значения амплитуды переменного поля E_0 варьировались в пределах от 50 до 2500 V/cm. Величины порогового поля E_{th} определялись по точке пересечения пологой и крутой ветвей зависимостей $\epsilon_{\text{eff}}(E_0)$ [9]. Образцы полярного среза с напыленными в вакууме серебряными электродами подвергались рентгеновскому облучению при комнатной температуре характеристическим излучением $\text{CuK}\alpha$ с энергией 30 keV. Для каждого образца доза D накапливалась последовательно с шагом 24 kR. Измерения проводились при температуре 20° C в диапазоне частот 50–1000 Hz. При рентгеновском излучении в кристалле ТГС создаются два основных вида радиационных дефектов [18]: нестабильный радикал CH_2COOH , существующий в двух состояниях с временами жизни от нескольких часов до нескольких суток, и стабильный радикал $\text{NH}_3^+ \text{CHCO}_2^-$, вызывающий в конечном итоге стабилизацию поляризации. Поэтому все измерения проводились через неделю после облучения, когда

роль радикалов первого типа существенно уменьшалась [19].

На рис. 1 представлены зависимости $\epsilon_{\text{eff}}(E_0)$ номинально чистого ТГС как до (кривая 1), так и после облучения (кривые 2–5) разными дозами. Видно, что создание в кристалле ТГС радиационных дефектов приводит к качественному изменению зависимостей $\epsilon_{\text{eff}}(E_0)$: появляется пологий участок (рис. 1, кривые 2,3), который выражен тем сильнее, чем выше суммарная доза облучения (рис. 1, кривые 3–5). Кроме того, происходит подавление нелинейности: уменьшается ϵ_{effmax} и увеличивается $E_{0\text{max}}$ (рис. 1, кривые 2–5).

Появление амплитудно-независимого участка на зависимостях $\epsilon_{\text{eff}}(E_0)$ вызвано закреплением части доменных стенок радиационными дефектами и выключением части объема образца из процессов переполаризации.

Примесные дефекты, введенные в кристалл в процессе роста, также стабилизируют доменную структуру, затрудняя процесс переполаризации и приводя к пороговому поведению зависимостей $\epsilon_{\text{eff}}(E_0)$ [6,13]. Наши предыдущие исследования показали [10], что для кристаллов ДТГС, АТГС, ТГС + Cr^{3+} и до облучения кривые $\epsilon_{\text{eff}}(E_0)$ имеют участки слабой и сильной амплитудной зависимости, разделенные пороговым полем E_{th} разной величины, зависящей, вероятно, от природы и концентрации примеси (кривые 1, рис. 2–4).

При введении в примесные кристаллы ТГС радиационных дефектов пороговый характер зависимостей $\epsilon_{\text{eff}}(E_0)$ сохраняется, однако влияние облучения на основные параметры ϵ_{effmax} , $E_{0\text{max}}$, E_{th} для этих кристаллов различно. Так, облучение кристалла ДТГС приводит к значительному уменьшению значения ϵ_{effmax} и одновременному увеличению $E_{0\text{max}}$ (рис. 2); в кристаллах ТГС + Cr^{3+} и АТГС происходят незначительные изменения максимальных значений ϵ_{effmax} и $E_{0\text{max}}$ (рис. 3, 4).

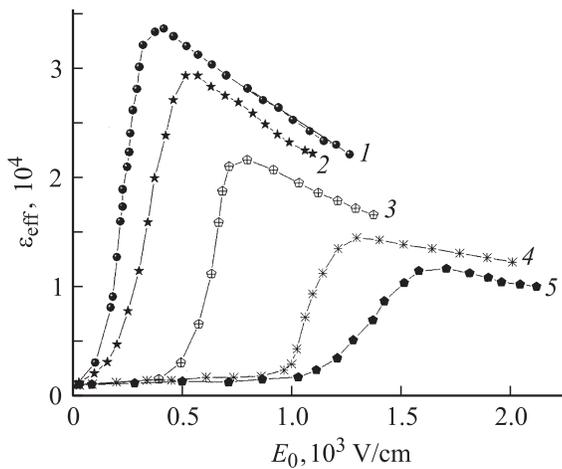


Рис. 1. Зависимости $\epsilon_{\text{eff}}(E_0)$ для номинально чистого ТГС при различных дозах облучения. D, kR : 1 — 0, 2 — 8, 3 — 56, 4 — 136, 5 — 240. Температура измерений $T = 20^\circ\text{C}$, частота измерительного поля $f = 50 \text{ Hz}$.

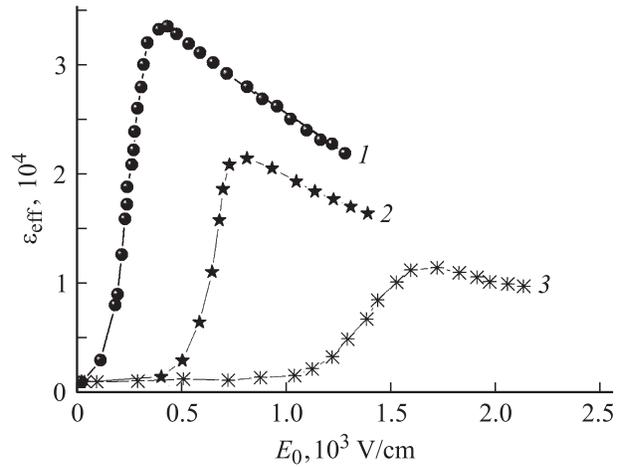


Рис. 2. Зависимости $\epsilon_{\text{eff}}(E_0)$ для кристалла ДТГС при различных дозах облучения. D, kR : 1 — 0, 2 — 24, 3 — 240. Температура измерений $T = 20^\circ\text{C}$, частота измерительного поля $f = 50 \text{ Hz}$.

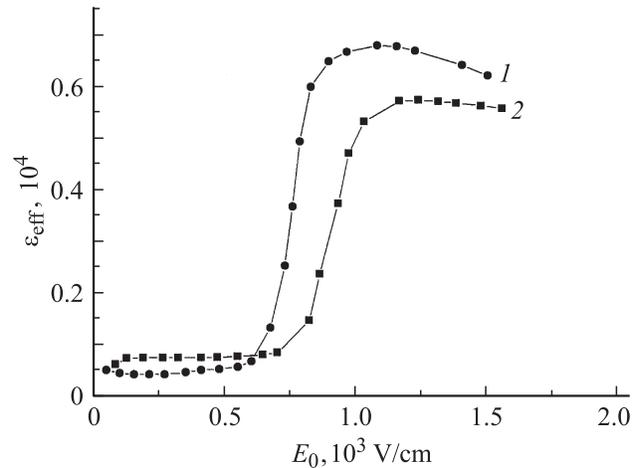


Рис. 3. Зависимости $\epsilon_{\text{eff}}(E_0)$ для кристалла АТГС при различных дозах облучения. D, kR : 1 — 0, 2 — 198. Температура измерений $T = 20^\circ\text{C}$, частота измерительного поля $f = 50 \text{ Hz}$.

Из зависимостей порогового поля E_{th} от дозы облучения видно (рис. 5), что для кристаллов ТГС и ДТГС при увеличении дозы (увеличении концентрации радиационных дефектов) происходит заметный рост значений E_{th} с выходом на насыщение (рис. 5, кривые 1,2). Это обстоятельство является следствием того, что с ростом дозы все большее количество доменных стенок выключается из процесса переполаризации [15–20]. Подобный эффект увеличения порогового поля в результате рентгеновского облучения наблюдался ранее при изучении процессов переполаризации методом НЖК (НЖК — нематические жидкие кристаллы) [21], где было показано, что облучение при комнатной температуре ведет к значительному увеличению плотности высокоэнергетических центров зарождения доменов при полном исчезновении низкоэнергетических центров, и поэтому

переполаризация кристалла в слабых полях невозможна. По этим причинам пороговые поля переполаризации растут вместе с дозой.

В кристаллах АТГС и ТГС + Cr^{3+} значения поля E_{th} под влиянием облучения практически не меняются (рис. 5, кривые 3,4). Это показывает, что примеси ионов хрома и L , α -аланина существенно повышают радиационную стойкость, что согласуется с исследованиями других авторов [14].

Различия в поведении зависимости $E_{\text{th}}(D)$ можно объяснить, предположив, что характер воздействия возникающих в результате облучения радикалов на доменную структуру исследованных кристаллов не является идентичным и определяется природой введенных ранее дефектов.

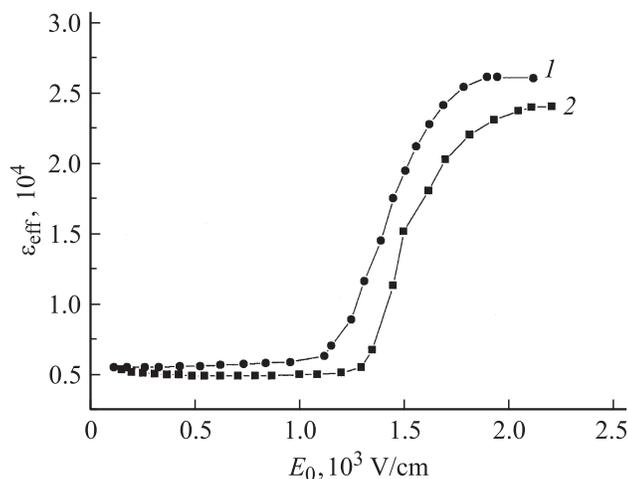


Рис. 4. Зависимости $\epsilon_{\text{eff}}(E_0)$ для кристалла ТГС + Cr^{3+} при различных дозах облучения. D, kR : 1 — 0, 2 — 198. Температура измерений $T = 20^\circ\text{C}$, частота измерительного поля $f = 50 \text{ Hz}$.

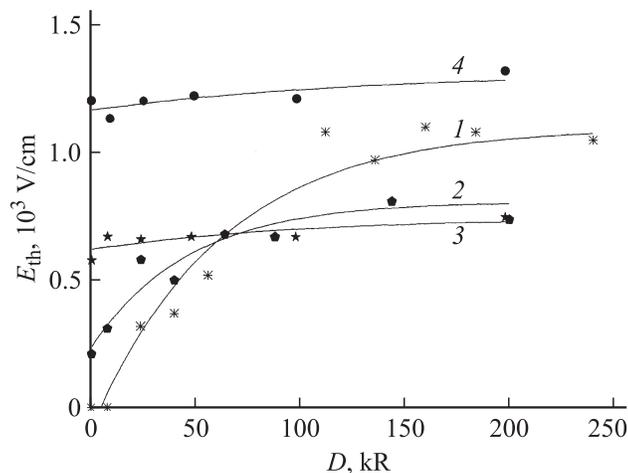


Рис. 5. Зависимость порогового поля E_{th} от дозы облучения D для различных кристаллов. 1 — ТГС, 2 — ДТГС, 3 — АТГС, 4 — ТГС + Cr^{3+} .

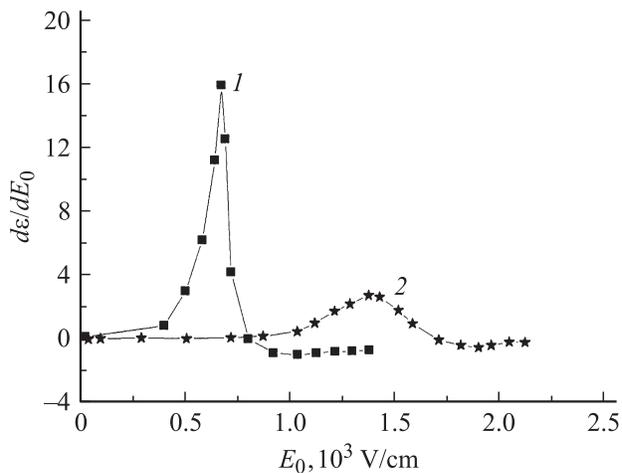


Рис. 6. Зависимости $d\epsilon/dE_0(E_0)$ для номинально чистого ТГС при различных дозах облучения. D, kR : 1 — 0, 2 — 240.

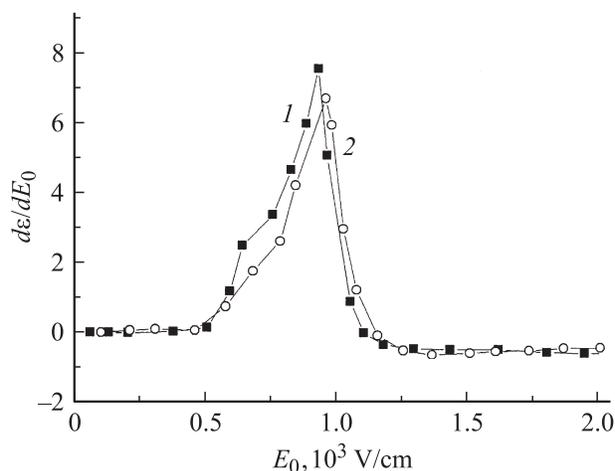


Рис. 7. Зависимости $d\epsilon/dE_0(E_0)$ для кристалла ТГС + Cr^{3+} при различных дозах облучения. D, kR : 1 — 0, 2 — 198.

Известно [22], что изменение состояния доменной структуры кристалла ТГС во внешнем электрическом поле является термоактивационным процессом с широким спектром энергетических барьеров, возникающих из-за дефектов. Участок резкого возрастания ϵ_{eff} (рис. 1–4) соответствует началу отрыва доменных стенок от центров закрепления, в основном точечных дефектов, создающих целый спектр энергетических барьеров для стенок. При дальнейшем росте поля E_0 наряду со срывом существующих доменных стенок с „сильных“ дефектов происходит активируемое полем зародышеобразование новых доменов и пристеночных ступенчатых доменов там, где энергия их образования (энергия барьера) наименьшая [23]. Таким образом, изучая поведение ϵ_{eff} в широком интервале полей, можно получить представление о характере распределения барьеров, создаваемых дефектами различной природы, и, следовательно, доменных стенок по значениям их

энергий активации в процессах переполаризации сегнетоэлектрического кристалла. Поэтому корреляция между скоростью изменения $\varepsilon_{\text{eff}}d\varepsilon/dE_0$ и распределением энергий активации движения доменных стенок в электрическом поле E_0 является весьма оправданной.

На рис. 6, 7 представлены кривые $d\varepsilon/dE_0(E_0)$ для номинально чистого ТГС и ТГС + Cr³⁺, по виду которых можно предположить, что лавинообразный отрыв доменных стенок от дефектов в необлученных ТГС и ДТГС является коллективным процессом с примерно одинаковыми значениями энергии активации. После облучения максимумы кривых $d\varepsilon/dE_0(E_0)$ для ТГС и ДТГС смещаются в область более высоких полей и размываются (рис. 6, кривая 2), что свидетельствует об изменении распределения центров закрепления по энергиям в пользу высокоэнергетических за счет низкоэнергетических. Увеличение дозы D приводит к усилению такого перераспределения. В то же время в примесных кристаллах характер распределения, отражаемый зависимостями $d\varepsilon/dE_0(E_0)$ и заданный примесными дефектами, не изменяется после появления в кристалле радиационных дефектов, указывая на доминирующую роль первых.

Представленные в настоящей работе результаты развивают высказанное в [11] предположение о том, что поле E_{th} определяется взаимодействием доменных стенок с дефектами. Согласно модели движения доменных стенок, взаимодействующих с дефектами [24], в достаточной степени электрических полях поле E_{th} прямо пропорционально энергии взаимодействия U_{in} стенок с дефектами. Поэтому можно считать, что поле E_{th} характеризует энергию отрыва доменной стенки от дефекта. На основе зависимостей $\varepsilon_{\text{eff}}(E_0)$ в рамках модели [25] были рассчитаны значения энергий взаимодействия U_{in} доменных стенок с дефектами: U_{in} (ТГС + радиационные дефекты) = $2.90 \cdot 10^{-2}$ eV; U_{in} (ДТГС) = $1 \cdot 10^{-2}$ eV ($D = 0$), $1.4 \cdot 10^{-2}$ eV ($D = 240$ kR); U_{in} (АТГС) = $2.10 \cdot 10^{-2}$ eV ($D = 0$), $2.20 \cdot 10^{-2}$ eV ($D = 198$ kR); U_{in} (ТГС + Cr³⁺) = $3.0 \cdot 10^{-2}$ eV ($D = 0$), $3.10 \cdot 10^{-2}$ eV ($D = 198$ kR). Полученные значения по порядку величины хорошо согласуются с оценками U_{in} , приведенными в [24].

Согласно полученным результатам, после введения радиационных дефектов наиболее существенные изменения U_{in} наблюдаются в номинально чистом ТГС и ДТГС; в кристаллах АТГС, ТГС + Cr³⁺ эти изменения незначительны. Отмеченные особенности порогового поведения эффективной диэлектрической проницаемости от амплитуды переполаризующего поля в кристаллах группы ТГС определяются природой и концентрацией дефектов.

Таким образом, в работе получены следующие основные результаты.

1) Рентгеновское облучение приводит к появлению порогового поведения зависимости $\varepsilon_{\text{eff}}(E_0)$ чистого ТГС во всем исследованном диапазоне частот (50–1000 Hz) переполаризующего поля. С ростом дозы облучения

наблюдается увеличение значений порогового поля кристаллов чистого ТГС и ДТГС. На величину E_{th} кристаллов АТГС и ТГС + Cr³⁺ рентгеновское облучение дозами до 300 kR влияния не оказывает, что указывает на ведущую роль в них примесных дефектов и большую радиационную стойкость этих кристаллов в отношении процесса переполаризации.

2) Для всех исследованных кристаллов рассчитаны значения энергии взаимодействия доменных стенок с дефектами. Эти значения по порядку величин совпадают с известными из литературы и рассчитанными по другим экспериментальным данным. Рентгеновское облучение приводит к увеличению энергии взаимодействия в ТГС и ДТГС и практически не влияет на параметр кристаллов АТГС и ТГС + Cr³⁺.

Список литературы

- [1] M. Diestelhorst. *Ferroelectrics* **316**, 67 (2005).
- [2] И.С. Желудев. Основы сегнетоэлектричества. Атомиздат, М. (1973). 472 с.
- [3] F. Giletta, P. Lauginie, L. Taurel. *C.R. Acad. Sci.* **270**, 1, В 94 (1970).
- [4] А.В. Шильников, Э.С. Попков, Л.А. Шувалов, Л.И. Донцова, А.М. Савин, В.П. Константинова. В сб.: Физика диэлектриков и полупроводников /Под ред. Л.А. Шувалова. ВПИ, Волгоград (1978). С. 7.
- [5] М.С. Цедрик, Г.А. Заборовский, Л.Н. Марголин, Э.М. Кравченя. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **47**, 4, 780 (1983).
- [6] М.С. Цедрик. Физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата. Наука и техника, Минск (1986). 216 с.
- [7] А.В. Шильников, А.П. Поздняков, В.Н. Нестеров, В.А. Федорихин, Л.А. Шувалов. *ФТТ* **43**, 8, 1516 (2001).
- [8] А.В. Шильников, А.П. Поздняков, Н.М. Галиярова, Л.А. Шувалов. *Изв. РАН. Сер. физ.* **67**, 8, 1117 (2003).
- [9] С.А. Гриднев, В.М. Попов, Л.А. Шувалов, В.Н. Нечаев. *ФТТ* **27**, 1, 3 (1985).
- [10] С.Н. Дрождин, С.В. Хоник, В.Е. Денисова. *ФТТ* **48**, 6, 1075 (2006).
- [11] А.С. Сидоркин, В.Н. Федосов. *ФТТ* **19**, 6, 1756 (1977).
- [12] Л.И. Донцова, Л.Г. Булатова, Э.С. Попов, А.В. Шильников, А.А. Чеботарев, Н.А. Тихомирова, А.И. Баранов, Л.А. Шувалов. *Кристаллография* **27**, 2, 305 (1982).
- [13] В.М. Рудяк. Процессы переключения в нелинейных кристаллах. Наука. М. (1986). 248 с.
- [14] Н.И. Хасиневич, В.М. Варикаш, Ж.П. Лагутина, Е.В. Тарасевич, Е.Ф. Андреев. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **47**, 4, 783 (1983).
- [15] Е.В. Пешиков. Радиационные эффекты в сегнетоэлектриках. Фан, Ташкент (1986). 139 с.
- [16] Л.Н. Камышева, Н.А. Бурданина, О.К. Жуков, Б.М. Даринский, Л.Н. Сизова. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **34**, 12, 2612 (1970).
- [17] Л.Н. Камышева, С.Н. Дрождин, О.М. Сердюк. *ЖТФ* **58**, 8, 1607 (1988).
- [18] С.З. Шульга, А.П. Демьянчук. *ЖПС* **32**, 2, 307 (1980).

- [19] О.М. Голицына, Л.Н. Камышева, С.Н. Дрождин. ФТТ **40**, 1, 116 (1998).
- [20] Н.С. Комлякова, А.Б. Лихов, З. Малек, В.М. Рудяк, Л.А. Шувалов. Кристаллография **22**, 3, 566 (1977).
- [21] Л.И. Донцова, Н.А. Тихомирова, А.В. Гинзберг. ФТТ **30**, 9, 2692 (1988).
- [22] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, Е.С. Иванова. ФТТ **39**, 2, 353 (1997).
- [23] А.В. Шильников, Н.М. Галярова, С.В. Горин, Д.Г. Васильев, Л.Х. Вологирова. Изв. АН СССР. Сер. физ. **55**, 3, 89 (1991).
- [24] А.С. Сидоркин. Доменная структура в сегнетоэлектриках и родственных материалах. Физматлит, М. (2000). 239 с.
- [25] С.А. Гриднев, Б.М. Даринский, В.С. Постников. Механизмы релаксационных явлений в твердых телах. Наука, М. (1972). С. 206.