

## 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  $\epsilon$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$ . Эти зависимости существенно немонотонны и обнаруживают области разного поведения  $\epsilon$  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  $\epsilon$  [6], приходящиеся на слабые ( $\sim 10$  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  $\gamma$ -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  $\epsilon_{\text{eff}}$  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<sup>+3</sup>), L,  $\alpha$ -аланина (АТГС) и дейтерированного ТГС (ДТГС). Кристаллы были выращены при температуре ниже точки Кюри с содержанием примесей в растворе  $\sim 1$  wt.%. Степень дейтерирования кристаллов ДТГС составляла  $\sim 80\%$  [10]. Для определения величины  $\epsilon_{\text{eff}}$  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  $E_{\text{th}}$  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  $\text{CH}_2\text{COOH}$ , 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

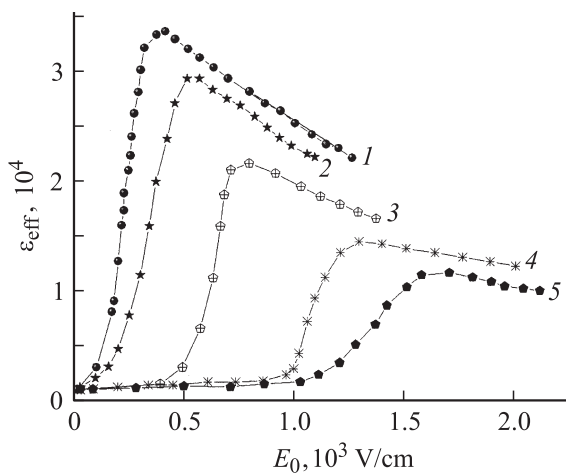
роль радикалов первого типа существенно уменьшалась [19].

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  $\epsilon_{\text{effmax}}$  и увеличивается  $E_{0\text{max}}$  (рис. 1, кривые 2–5).

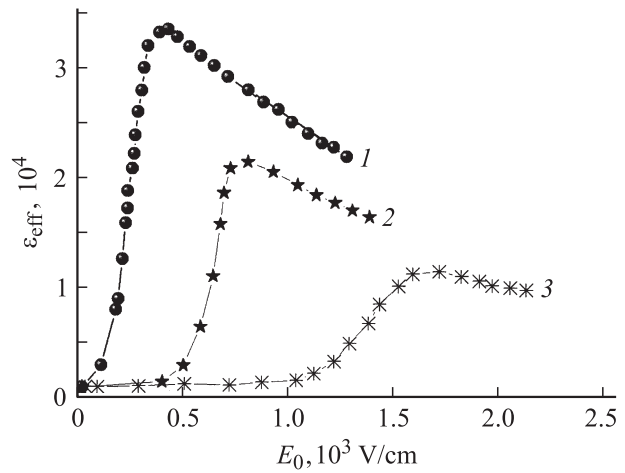
Появление амплитудно-независимого участка на зависимостях  $\epsilon_{\text{eff}}(E_0)$  вызвано закреплением части доменных стенок радиационными дефектами и выключением части объема образца из процессов переполаризации.

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 +  $\text{Cr}^{3+}$  и до облучения кривые  $\epsilon_{\text{eff}}(E_0)$  имеют участки слабой и сильной амплитудной зависимости, разделенные пороговым полем  $E_{\text{th}}$  разной величины, зависящей, вероятно, от природы и концентрации примеси (кривые 1, рис. 2–4).

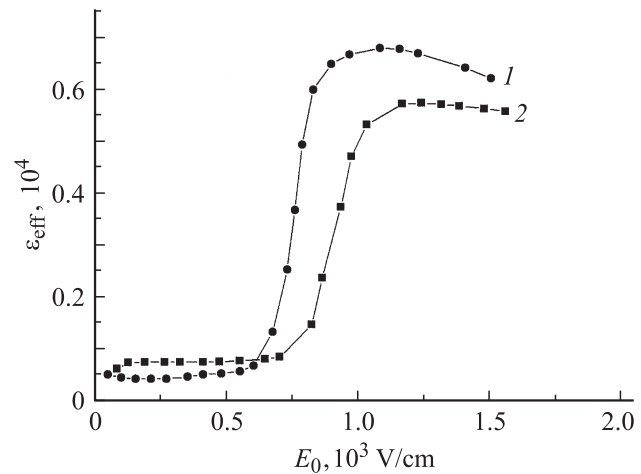
При введении в примесные кристаллы ТГС радиационных дефектов пороговый характер зависимостей  $\epsilon_{\text{eff}}(E_0)$  сохраняется, однако влияние облучения на основные параметры  $\epsilon_{\text{effmax}}$ ,  $E_{0\text{max}}$ ,  $E_{\text{th}}$  для этих кристаллов различно. Так, облучение кристалла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



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



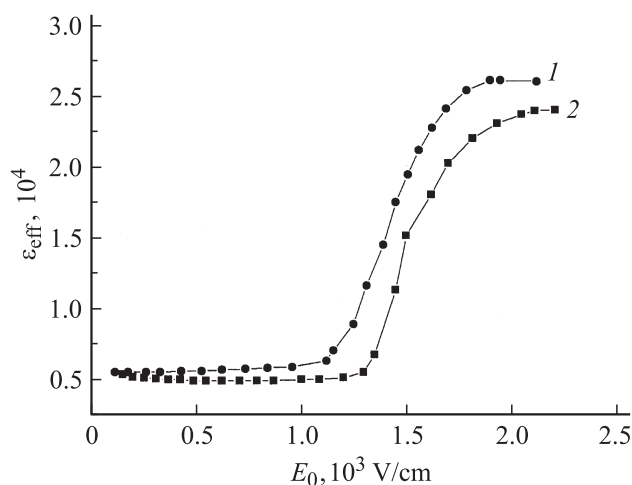
**Рис. 3.** Зависимости  $\epsilon_{\text{eff}}(E_0)$  для кристалла АТГС при различных дозах облучения.  $D, \text{kR}$ : 1 — 0, 2 — 198. Температура измерений  $T = 20^\circ\text{C}$ , частота измерительного поля  $f = 50 \text{ Hz}$ .

Из зависимостей порогового поля  $E_{\text{th}}$  от дозы облучения видно (рис. 5), что для кристаллов ТГС и ДТГС при увеличении дозы (увеличении концентрации радиационных дефектов) происходит заметный рост значений  $E_{\text{th}}$  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

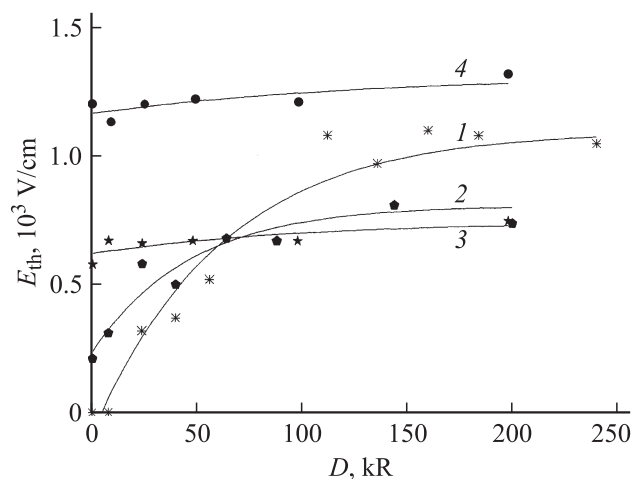
переполаризация кристалла в слабых полях невозможна. По этим причинам пороговые поля переполаризации растут вместе с дозой.

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

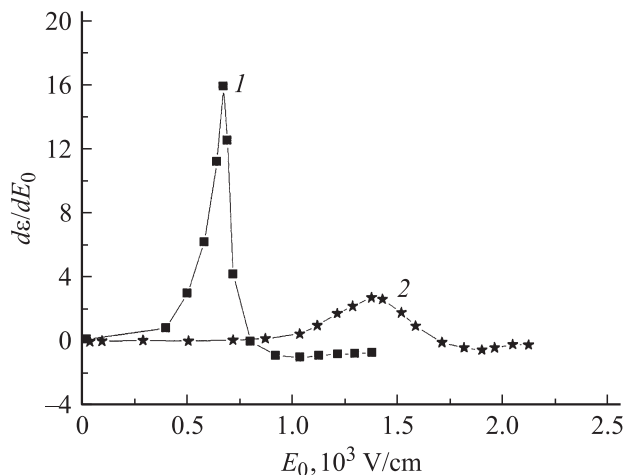
Различия в поведении зависимости  $E_{\text{th}}(D)$  можно объяснить, предположив, что характер воздействия возникающих в результате облучения радикалов на доменную структуру исследованных кристаллов не является идентичным и определяется природой введенных ранее дефектов.



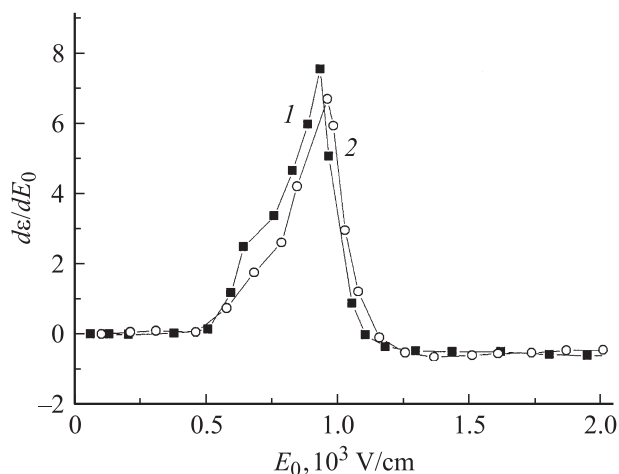
**Рис. 4.** Зависимости  $\epsilon_{\text{eff}}(E_0)$  для кристалла ТГС +  $\text{Cr}^{3+}$  при различных дозах облучения.  $D, \text{kR}$ : 1 — 0, 2 — 198. Температура измерений  $T = 20^\circ\text{C}$ , частота измерительного поля  $f = 50 \text{ Hz}$ .



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



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



**Рис. 7.** Зависимости  $d\epsilon/dE_0(E_0)$  для кристалла ТГС +  $\text{Cr}^{3+}$  при различных дозах облучения  $D, \text{kR}$ : 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  $\epsilon_{\text{eff}}$  (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  $\epsilon_{\text{eff}}$  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 + Cr<sup>3+</sup>, 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  $E_{\text{th}}$  определяется взаимодействием доменных стенок с дефектами. Согласно модели движения доменных стенок, взаимодействующих с дефектами [24], в достаточной степени электрических полях поле  $E_{\text{th}}$  прямо пропорционально энергии взаимодействия  $U_{\text{in}}$  стенок с дефектами. Поэтому можно считать, что поле  $E_{\text{th}}$  характеризует энергию отрыва доменной стенки от дефекта. На основе зависимостей  $\varepsilon_{\text{eff}}(E_0)$  в рамках модели [25] были рассчитаны значения энергий взаимодействия  $U_{\text{in}}$  доменных стенок с дефектами:  $U_{\text{in}}$  (ТГС + радиационные дефекты) =  $2.90 \cdot 10^{-2}$  eV;  $U_{\text{in}}$  (ДТГС) =  $1 \cdot 10^{-2}$  eV ( $D = 0$ ),  $1.4 \cdot 10^{-2}$  eV ( $D = 240$  kR);  $U_{\text{in}}$  (АТГС) =  $2.10 \cdot 10^{-2}$  eV ( $D = 0$ ),  $2.20 \cdot 10^{-2}$  eV ( $D = 198$  kR);  $U_{\text{in}}$  (ТГС + Cr<sup>3+</sup>) =  $3.0 \cdot 10^{-2}$  eV ( $D = 0$ ),  $3.10 \cdot 10^{-2}$  eV ( $D = 198$  kR). Полученные значения по порядку величины хорошо согласуются с оценками  $U_{\text{in}}$ , приведенными в [24].

Согласно полученным результатам, после введения радиационных дефектов наиболее существенные изменения  $U_{\text{in}}$  наблюдаются в номинально чистом ТГС и ДТГС; в кристаллах АТГС, ТГС + Cr<sup>3+</sup> 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  $E_{\text{th}}$  кристаллов АТГС и ТГС + Cr<sup>3+</sup> 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 + Cr<sup>3+</sup>.

## 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. Галиярова, 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.