

Л.Н. Марголин,
кандидат физико-математических наук,
доцент кафедры общей и теоретической физики БГПУ;
В.Ф. Гонтарев,
ведущий инженер кафедры информатики
и основ электроники БГПУ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ γ-ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ ГРУППЫ TGS

Введение. Исследованию процессов поляризации и доменных переориентаций в сегнетоэлектрических кристаллах посвящено множество работ. Однако в связи с разработкой новых высокоэффективных пьезоэлектрических материалов эти исследования остаются актуальными.

Монокристаллы группы триглицинсульфата (TGS) перспективны для улучшения параметров устройств, работающих в длинноволновой ИК-области спектра, за порогом чувствительности полупроводниковых детекторов.

Вместе с тем известно, что пьезоэлектрические свойства кристаллов группы TGS сильно зависят от степени униполярности кристаллов и устойчивости сохранения такого состояния. Для воздействия на структуру кристаллов с целью целенаправленного изменения их свойств применяют как введение примесей при выращивании кристаллов, так и создание дефектов в кристалле посредством γ и рентгеновской радиации.

Сегнетоэлектрические кристаллы группы триглицинсульфата (TGS) со сложной системой водородных связей очень чувствительны к различным воздействиям. Поэтому целесообразно исследовать характер изменения пьезоэлектрических свойств кристаллов группы TGS при воздействии внешних электрических полей.

Спонтанная поляризация в кристаллах группы TGS связана с наличием микроскопических областей самопроизвольной поляризации – доменов. Внесение образцов таких кристаллов в электрическое поле приводит к ориентации доменов вдоль линии напряженности внешнего электрического поля.

Когда поляризация сегнетоэлектрического кристалла под действием внешнего электрического поля изменяет свое направление, то доменная структура должна претерпевать радикальные изменения. Для оценки динамических свойств доменов и в целом характеристик переключения в кристаллах проводят исследования реполяризации, то есть изменения полярности в кристалле на противоположную под действием импульсных внешних электрических полей.

Нами впервые разработан метод и проведены исследования поляризации и реполяризации при наблюдении пьезоэффекта в динамическом режиме на γ -облученных чистых и легированных кристаллах группы TGS.

Объект исследования. Кристаллы TGS и модифицированные L- α -аланином (L-Ala) были выращены при постоянной температуре роста 30 °C и постоянном пересыщении раствора. Содержание лиганда (L-Ala) составляло 10 молярных процентов в растворе для кристаллов 0,1L-AlaTGS и 30 молярных процентов – для 0,3L-AlaTGS.

Для изучения влияния электрических воздействий на пьезоэлектрические свойства выращенных кристаллов из крупных кристаллов были вырезаны области (блоки) в определенных пирамидах роста. При этом установка кристаллографических осей и обозначение пирамид роста выбраны согласно работе [1].

Облучение блоков проведено при 20 °C на стандартном кобальтовом источнике Co^{60} с энергией 1,25 МэВ. Дозы облучения от 0,01 Мрад до 20 Мрад набирались при интенсивности облучения \approx 6 Мрад/ч.

Кристаллы TGS, 0,1L-AlaTGS, 0,3L-AlaTGS имеют несовершенную спайность в направлении, перпендикулярном полярной оси. Поэтому образцы для исследований изготавливались из пластинок, сколотых перпендикулярно полярной оси из предварительно облученных блоков. Полученные образцы имели площадь $S \approx 0,25 \text{ см}^2$ и толщину $d \approx (0,50 \pm 0,05) \text{ мм}$. Поверхность образцов чернилась проводящим графитовым покрытием.

Методика и результаты исследований. Изучение пьезоэлектрических свойств кристаллов группы TGS проведено в динамическом режиме, описание которого подробно изложено в работе [2], на установке, блок-схема которой рассмотрена в работе [3].

а) *Внешнее поляризирующее поле.* В сегнетоэлектрической области при 20°C , то есть вдали от температуры фазового перехода, к образцам кристаллов TGS, 0,1L-AlaTGS, 0,3L-AlaTGS прикладывались внешние электрические поля, рассчитанные по формуле $E = U/d$. Значения напряженностей внешнего поляризирующего поля составляли: (0,25;

0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 10,0) кВ/см. Поляризирующее поле совпадало с направлением естественной поляризации. Это направление поляризации определялось по наклону пьросигнала по отношению к прямоугольному импульсу на экране осциллографа (рисунок 1).

Отношение γ/ε определялось динамическим методом [2], но без отключения поляризирующего внешнего поля E_{\pm} . В каждом из полей, которые прикладывались к образцу в порядке возрастания, образец выдерживался ≈ 10 мин до прекращения заметного нарастания поляризации. Выбор начального значения внешнего поля ($E_{\pm} = 0,25 \text{ кВ/см}$) обусловлен тем, что при меньших значениях E_{\pm} у кристаллов с дозами облучения меньше 5 Мрад отмечается неустойчивое состояние поляризации, наблюдается неперіодическое скачкообразное число импульсов γ/ε . Такое неустойчивое состояние практически сохраняется достаточно длительное время (более 1,5 ч).

На рисунке 2 представлены полевые зависимости γ/ε (E_{\pm}) для кристаллов TGS, легированных L-Ala, подвергнутых различным дозам γ -облучения.

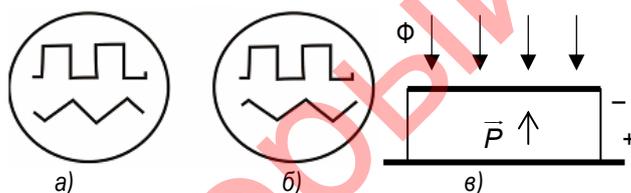


Рисунок 1 – Прямоугольные импульсы ИК-облучения и треугольные пьроимпульсы на экране двухканального осциллографа:

- а) поляризация \vec{P} образца противоположна направлению потока облучения Φ ;
 б) поляризация \vec{P} образца совпадает с направлением потока облучения Φ ;
 в) схема ИК-облучения и поляризации образца

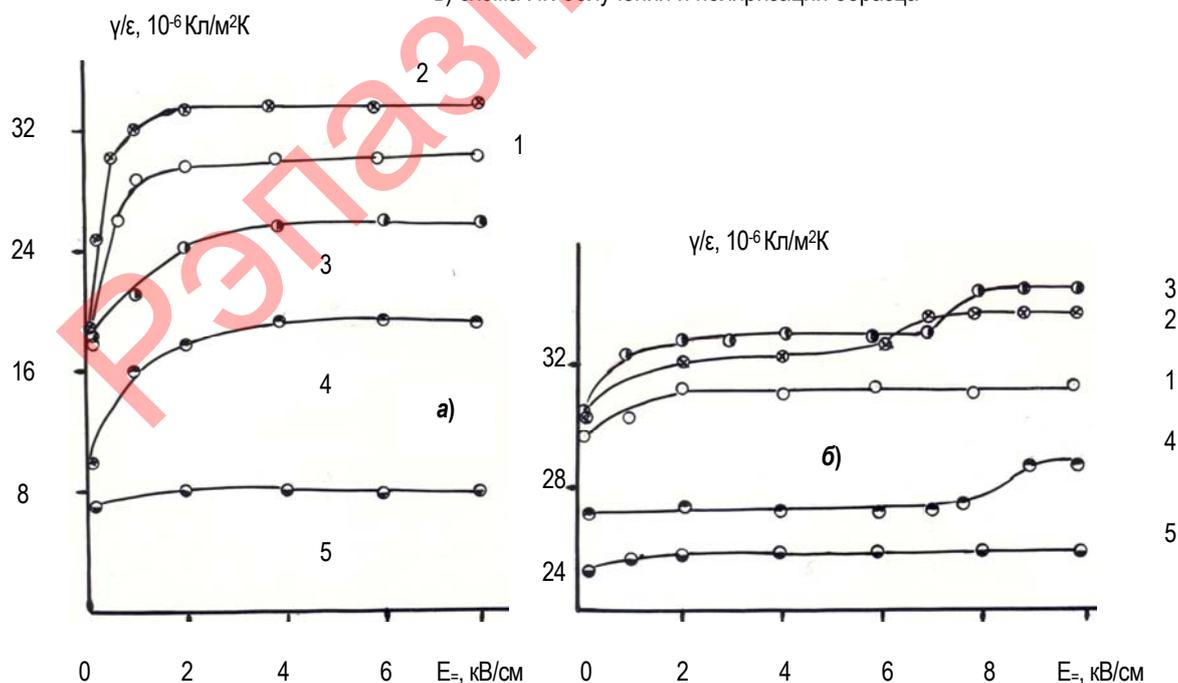


Рисунок 2 – Зависимости γ/ε (E_{\pm}) кристаллов TGS (а) и 0,1L-AlaTGS (б). Пирамида роста (110). Температура роста 30°C .
 1 – доза облучения $D = 0$; 2 – $D = 0,1 \text{ Мрад}$; 3 – $D = 0,5 \text{ Мрад}$; 4 – $D = 1,0 \text{ Мрад}$; 5 – $D = 10,0 \text{ Мрад}$

Как следует из полученных кривых $\gamma/\varepsilon(E_{\pm})$, у кристаллов TGS наблюдается одна область насыщения (рисунок 2а). Для кристаллов 0,1L-AlaTGS с дозами облучения до 0,5 Мрад отмечаются две области нелинейности (рисунок 2б, кривые 2, 3), а при дозах 1 Мрад и выше – только одна область насыщения (рисунок 2б, кривая 4). Поля, при которых достигается область насыщения, с увеличением дозы γ -облучения возрастают. Так, для кристаллов TGS области насыщения возрастают от 2,2 кВ/см до 5,0 кВ/см с увеличением дозы облучения. У кристаллов 0,1L-AlaTGS и 0,3L-AlaTGS первая область насыщения достигается при $E_{\pm} = (3-4)$ кВ/см, а вторая – при $E_{\pm} = (7,6-8,5)$ кВ/см (при дозах облучения < 1 Мрад). При дозе облучения 1 Мрад область насыщения γ/ε происходит при $E_{\pm} = (9,5-10,0)$ кВ/см. Для всех исследованных кристаллов, облученных дозами 10 Мрад, практически не удалось изменить величину γ/ε даже в полях $E_{\pm} > 8$ кВ/см.

б) *Внешнее переполаризующее поле.* Согласно работе [4], ток смещения, возникающий во время поляризации сегнетоэлектрика, сопровождается импульсами переходного типа (скачки Баркгаузена). Такие импульсы можно наблюдать (регистировать) при медленной поляризации сегнетоэлектрика под действием плавно нарастающего (или ступенчатого) электрического поля.

При изучении влияния переполаризующего поля на пирозлектрические свойства γ -облученных кристаллов TGS, 0,1L-AlaTGS, 0,3L-AlaTGS было установлено, что процесс переполаризации происходит в основном плавно, что свидетельствует о перестройке структуры в образце. Наблюдаемые при перестройке структуры импульсы переключения (скачки Баркгаузена) условно разделены нами на следующие типы: редкие импульсы; массовые (интенсивные) импульсы; импульсы с уменьшенной и как бы «расплывающейся» амплитудой (число таких импульсов было сравнительно невелико).

Способность образцов исследуемых кристаллов изменять направление поляризации наблюдалась и оценивалась при воздействии на кристалл постоянного электрического поля, направленного навстречу вектору поляризации в образце. Такое переполаризующее поле плавно увеличивалось от минимальных значений $E_{\pm} = 50$ В/см (то есть $U_{\pm} \approx 2$ В) до значений $E_{\pm} = (10-12)$ кВ/см ($U_{\pm} \approx 500$ В).

Увеличение внешнего поля прекращалось при появлении редких единичных скачков (импульсов). При этом фиксировалось изменение пирозлектрического сигнала (γ/ε) в течение некоторого промежутка времени. Промежуток времени наблюдения за кристаллом (оценка γ/ε) зависел от того, насколько быстро происходило изменение (уменьшение) величины пиросигнала и прекращения импульсов, отображающих скачки в перестройке структуры. Когда изменение пиросигнала существенно замедлялось (или не наблюдалось), плавное увеличение переполаризующего поля возобновлялось и продолжалось до следующего появления импульсов и изменения величины пиросигнала. Таким образом, при некотором значении внешнего переполаризующего поля происходила полная деполаризация в кристалле (отсутствие пиросигнала γ/ε), которая наблюдалась по виду осциллограмм (рисунок 1). Дальнейшее увеличение внешнего поля в первоначальном направлении проводилось аналогично до тех пор, пока значения γ/ε не достигали насыщения, но уже в полностью переполаризованном образце. Затем внешнее поле плавно уменьшалось до $E_{\pm} = 0$. Такая методика исследования позволила определить значения внешних переполаризующих полей, при которых происходит переключение поляризации в кристалле, и оценить способность кристаллов восстанавливать первоначальное направление поляризации после снятия внешнего переполаризующего поля.

Как показали исследования, увеличение переполаризующего поля приводит к изменению значений γ/ε кристаллов TGS, 0,1L-AlaTGS, 0,3L-AlaTGS и при некотором значении поля происходит полная деполаризация ($\gamma/\varepsilon = 0$). Значения этих полей зависят как от типа кристалла (наличия в кристалле примеси L- α -аланина), так и от дозы γ -облучения. Так, если для необлученных кристаллов TGS ($D = 0$) значение $E_{\pm} \approx 0,35$ кВ/см, то с увеличением дозы облучения до 1 Мрад значения полей возрастают от $E_{\pm} \approx 0,69$ кВ/см (доза $D = 0,01$ Мрад) до $E_{\pm} \approx 1,8$ кВ/см (доза $D = 1,0$ Мрад). Подобный характер изменения $\gamma/\varepsilon(E_{\pm})$ наблюдается и для кристаллов 0,1L-AlaTGS и 0,3L-AlaTGS (рисунок 3). При этом и значения деполаризующих полей возрастают (таблица).

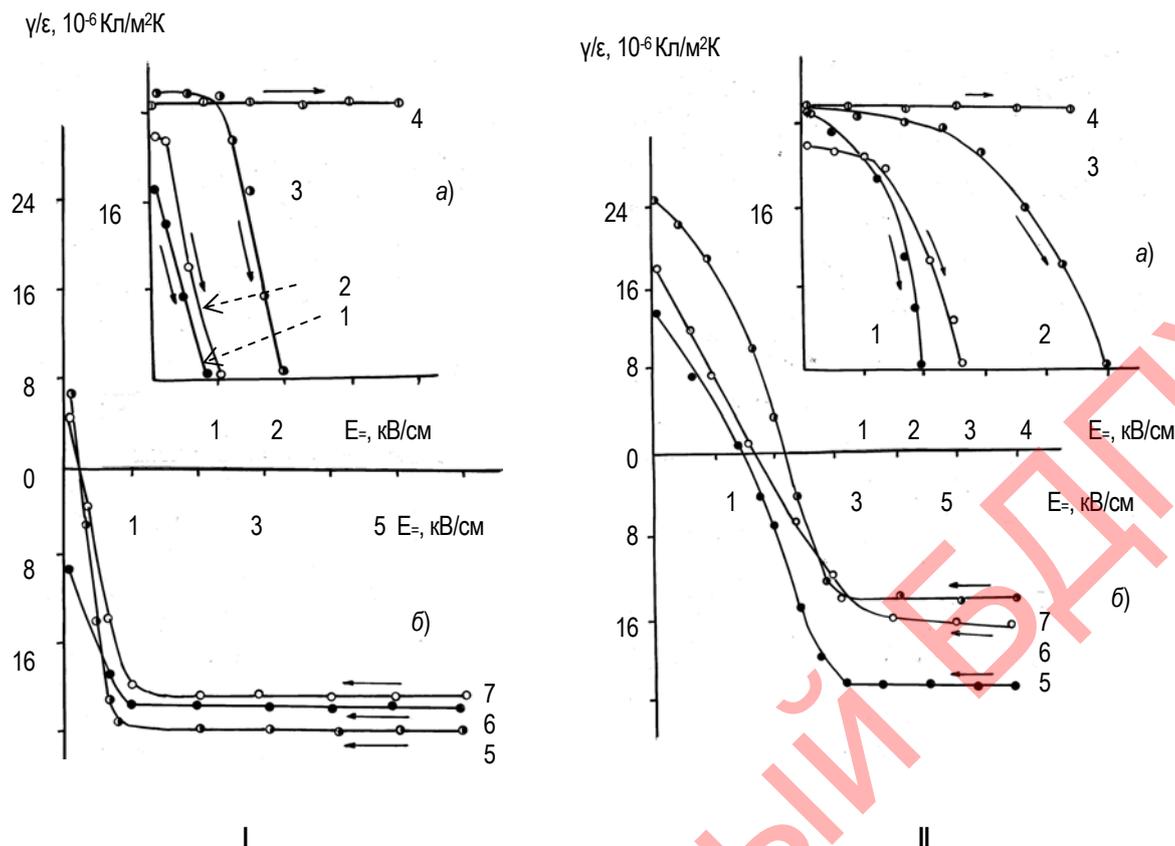


Рисунок 3 – Полевые зависимости величины γ/ϵ (E_x) при изменении переполаризующего поля в кристаллах 0,1L-AlaTGS (I) и кристаллах 0,3L-AlaTGS (II) для различных доз γ -облучения:

- а) увеличение переполаризующего поля;
 б) уменьшение переполаризующего поля.
 1 и 5 – доза $D = 0$ Мрад; 2 и 6 – $D = 0,1$ Мрад;
 3 и 7 – $D = 1,0$ Мрад; 4 – $D = 5,0$ Мрад

Для всех исследованных кристаллов отсутствие переключения поляризации отмечается уже при дозах облучения больших 1 Мрад (рисунок 3, кривые 4).

Исследования показали, что у кристаллов TGS ни один из образцов не восстанавливает первоначального направления поляризации при снятии внешнего поля ($E_x = 0$).

Таблица – Средние значения деполаризующих полей E_x (при $\gamma/\epsilon = 0$)

Доза γ -облучения, Мрад	E_x , кВ/см (TGS)	E_x , кВ/см (0,1L-AlaTGS)	E_x , кВ/см (0,3L-AlaTGS)
0	0,35	0,67	2,08
0,01	0,69	0,75	2,40
0,1	0,85	0,95	2,69
0,5	1,22	1,85	3,50
1,0	1,80	2,15	5,00

Из графиков рисунка 3 следует, что при уменьшении переполаризующего поля обратное переключение направления поляризации (то есть возвращение первоначального состояния) отмечается только у кристаллов

0,1L-AlaTGS и 0,3L-AlaTGS. Так, при дозах облучения 0,1 Мрад и 1,0 Мрад в кристаллах 0,1L-AlaTGS переключение поляризации происходит уже при значениях полей $E_x = 0,2$ кВ/см, а для кристаллов 0,3L-AlaTGS переключение наблюдается только в более сильных полях от 1,45 кВ/см до 2,25 кВ/см в зависимости от дозы облучения (рисунок 3).

Таким образом, исследования показали, что γ -облучение существенно затрудняет процесс переполаризации и сдвигает его в сторону более сильных полей, то есть облучение закрепляет доменную структуру кристаллов группы TGS, что приводит к возникновению больших внутренних смещающих полей, а следовательно, к большей униполярности кристаллов. Для стабилизации структуры таких кристаллов достаточно облучить их дозами до 5 Мрад. Применение в качестве лиганда L- α -аланина позволяет получать кристаллы группы TGS, обладающие большей радиационной стойкостью структурных элементов, ответственных за

возникновение и сохранение поляризации в кристаллах.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Кристаллы с примесями L- α -аланина имеют две области насыщения пьезоэлектрического параметра γ/ϵ при поляризации постоянным электрическим полем. Поля, при которых достигается насыщение γ/ϵ , возрастают с увеличением дозы γ -облучения.
2. Переполяризация постоянным электрическим полем в γ -облученных кристаллах группы TGS возможна только при дозах γ -облучения до 1 Мрад. При дозах облучения больше 1 Мрад происходит полная необратимая стабилизация структуры в кристаллах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wood, E.A. Monoclinic glycine sulphate crystallographic data / E.A. Wood, A.H. Holden // Acta Cryst. – 1957. – Vol. 10, № 2. – P. 145–146.
2. Кременчугский, Л.С. Пьезоэлектрические приемники излучений / Л.С. Кременчугский, О.В. Ройцина // Киев, 1979. – 387 с.
3. Марголин, Л.Н. Влияние ионов Cd^{2+} и $[\text{PO}_4]^{3-}$ на диэлектрические свойства кристаллов TGS / Л.Н. Марголин, В.Ф. Гонтарев // Весці БДПУ. Серія 3. – 2010. – № 4. – С. 12–16.
4. Рудяк, В.М. Вязкостные явления в сегнетоэлектриках и сегнетоэластиках // Изв. АН СССР. Серия физ. – 1983. – Т. 47. – № 4. – С. 798–808.

SUMMARY

The results of investigation of pyroelectric properties of crystals of TGS, containing L- α -alanine and subjected to various doses of γ -irradiation are given. Pyroelectric parameters γ/ϵ under the influence of an external polarizing and depolarizing fields are determined. It is established that the threshold and the saturation field for the complete depolarization of the parameter γ/ϵ in crystals of TGS depends on the content of L- α -alanine and γ -irradiation dose of the crystals.

Поступила в редакцию 16.03.2012 г.