

УДК 538.956, 539.122.04, 539.1.043

PACS 77.22.Gm, 77.84.-s, 78.70.-g

DOI: 10.24144/2415-8038.2016.40.13-17

О. О. Молнар, Г. В. Васильєва, І. І. Гайсак, М. Т. Саболчій,

І. М. Стойка, О. О. Грабар

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

e-mail: [alex.molnar@uzhnu.edu.ua](mailto:alex.molnar@uzhnu.edu.ua)

## ВПЛИВ ЕЛЕКТРОННОГО ТА ГАММА-ОПРОМІНЕННЯ НА ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

У роботі представлені результати досліджень впливу опромінення високоенергетичними  $\beta$ - і  $\gamma$ - частинками нелегованих кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  на їх діелектричні спектри. Встановлено, що отримані відмінності в діелектричних спектрах, викликані опроміненням, є нестабільними, і демонструють повільні зміни в початковий стан протягом 2-3 тижнів. При цьому вплив  $\beta$ - і  $\gamma$ - опромінення на діелектричні властивості кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  суттєво відрізняється від результатів освітлення інтенсивним білим світлом.

**Ключові слова:** діелектричний спектр,  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , сегнетоелектрик, радіаційне опромінення.

### Вступ

Кристали  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  є власними сегнетоелектриками з фазовим переходом другого роду ( $P2_1/n \rightarrow Pn$ ) при  $T_0 \approx 337$  К, і відомі як перспективні п'єзоелектричні, піроелектричні, фоторефрактивні та нелінійно-оптичні матеріали. Їх потенційні застосування стимулюють пошук ефективних способів модифікації ключових параметрів матеріалу [1]. Одним з відомих методів модифікування є індукування дефектів шляхом радіаційного опромінення. В даній роботі досліджувався вплив опромінення високоенергетичними електронами та гамма-квантами на низькочастотні діелектричні спектри кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ .

### Методика проведення експерименту

Комплексна діелектрична проникність  $\epsilon^*$  вимірювалася в інтервалі частот від 10 Гц до 100 кГц та в діапазоні температур 80-450 К з використанням високоточного (0.05%) вимірювача LCR-819 фірми GW Instek, керованого комп'ютером. Нелеговані зразки монокристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , отриманих методом газотранспортних реакцій, були виготовлені у виді пластинок, вирізаних перпендикулярно полярній осі, з типовими розмірами  $5 \times 5 \times 2$  мм<sup>3</sup>. На полярні

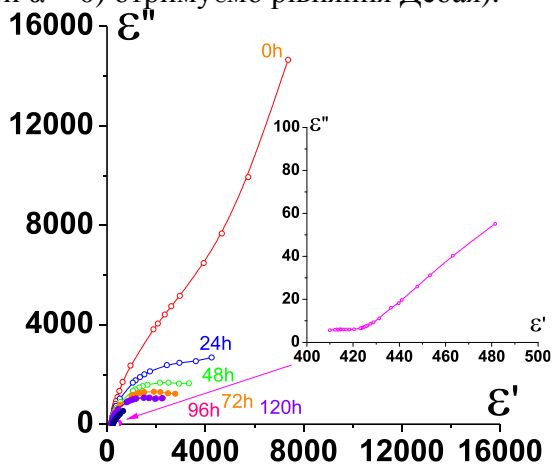
зрізи були нанесені електроди зі срібної пасти. Напруженість вимірного поля встановлювалася на рівні 100 мВ/см. Діелектричні спектри вимірювалися після попереднього відпалу при температурі 400 К на протязі трьох годин, і ці результати були використані в якості еталонних.

### Експериментальні результати

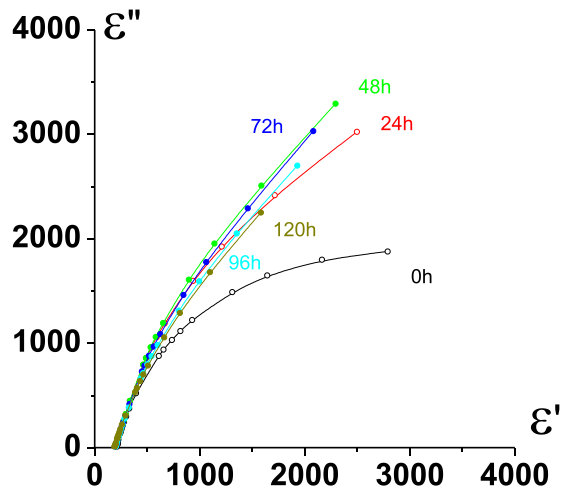
Зразки опромінювалися потоком  $\beta$ - часток (енергія 8,6 МеВ, струм 0,15 мкА, густина потоку  $10^{10}$  ел/см<sup>2</sup> с протягом 10 хвилин, доза опромінення  $8 \cdot 10^3$  Р), безпосередньо після чого досліджувалася частотна залежність діелектричних спектрів. Послідовні вимірювання проводились з інтервалом 24 години. Для аналізу та наглядного представлення впливу опромінення на електрофізичні характеристики кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , були побудовані діаграми Коула-Коула (рис. 1), які дозволяють виявити у спектрах наявність дисперсії релаксаційного типу. Для опису такого типу дисперсії  $\epsilon^*(\omega)$  в діелектриках з "розмитим" спектром використовують емпіричне рівняння, запропоноване К. Коулом і Р. Коулом [2]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (1)$$

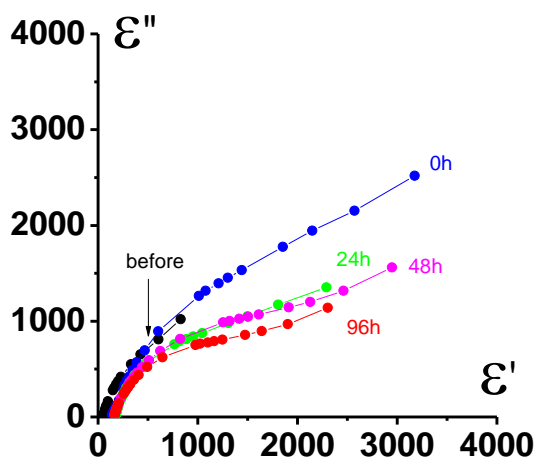
в якому  $\Delta\varepsilon$  - діелектричний внесок,  $\tau$  - середній час релаксації,  $\alpha$  - параметр, який характеризує міру розмиття часів релаксації. У випадку відсутності розмиття (при  $\alpha = 0$ ) отримуємо рівняння Дебая).



a



b



c

Відзначимо, що такі зміни спостерігаються лише на низьких ( $10^{-2} \div 10^{-1}$  Гц) частотах. Це ймовірно пов'язано з появою заряджених дефектів, або приповерхневих областей об'ємного заряду, рух яких в вимірному полі дає додатковий внесок в  $\varepsilon'$  та  $\varepsilon''$ . Сильна частотна залежність вказує на великий розмір цих заряджених областей, або обумовлена їх малою рухливістю, і скоріше за все зміни спектрів визначає комбінація цих явищ. З часової залежності діаграм видно, що до початкових значень  $\varepsilon'$

Як видно з рис. 1 а, після опромінення суттєво (майже в 20 разів) зростають дійсна частина діелектричної проникності  $\varepsilon'$  та більш ніж 200 разів – уявна частина  $\varepsilon''$ , що характеризує діелектричні втрати.

Рис. 1. Часова еволюція діаграм Коул-Коула, що характеризує зміни параметрів ефективних релаксаторів у зразках  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , при температурі 300К: а – після опромінення  $\beta$ -частинками (на вставку винесена діаграма, отримана після 120 годин), б – після освітлення білим світлом, та с – після опромінення  $\gamma$ -частинками.

та  $\varepsilon''$  повертаються приблизно за 120 годин. Така дуже повільна зміна може бути пояснена тим, що надлишкові електрони, які потрапили в об'єм зразка за рахунок опромінення, були захоплені внутрішніми зарядженими дефектами матеріалу, і тому має місце дуже повільна їхня рекомбінація.

Для аналізу еволюції параметрів релаксаційних процесів були побудовані часові залежності параметрів, які входять до виразу (1) і отримуються з діаграм Коула-Коула (рис. 2). Крім того, оскільки

подібні зміни параметрів діелектричних спектрів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  спостерігаються також після інтенсивного освітлення, були досліджені діелектричні спектри цих кристалів після опромінення білим світлом на протязі також 15 хвилин. Як можна бачити на рис. 1 b, в даному випадку часова еволюція  $\epsilon^*$  суттєво відрізняється. Після освітлення,  $\epsilon'$  та  $\epsilon''$  зростають (відповідно в 6 та 20 разів), але часова залежність цих параметрів не є монотонною, і проходить через максимум при  $\sim 50$  годинах після опромінення (рис. 2 b,c). Найбільш імовірною є комбінацію двох процесів: з одного боку, зростання кількості носіїв заряду за рахунок освітлення, та з іншого, їх компенсація приелектродними об'ємними зарядами (перерозподіл зарядів).

Можливий також варіант збудження носіїв заряду з рівнів прилипання в зону провідності та їх повільна рекомбінація. Останній варіант підтверджується прискоренням даних процесів при нагріванні зразка.

З отриманих даних можемо також зробити висновок про те, що кристали  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  за рахунок напівпровідникових властивостей дуже світлочутливі, і мають ефекти фотоелектричної пам'яті. Це означає, що при проведенні електрофізичних досліджень для одержання даних, які відповідають рівноважному стану, зразки мають знаходитись в темряві, та перед вимірюваннями відпалюватись при температурі 400-450К на протязі не менше 3 годин.

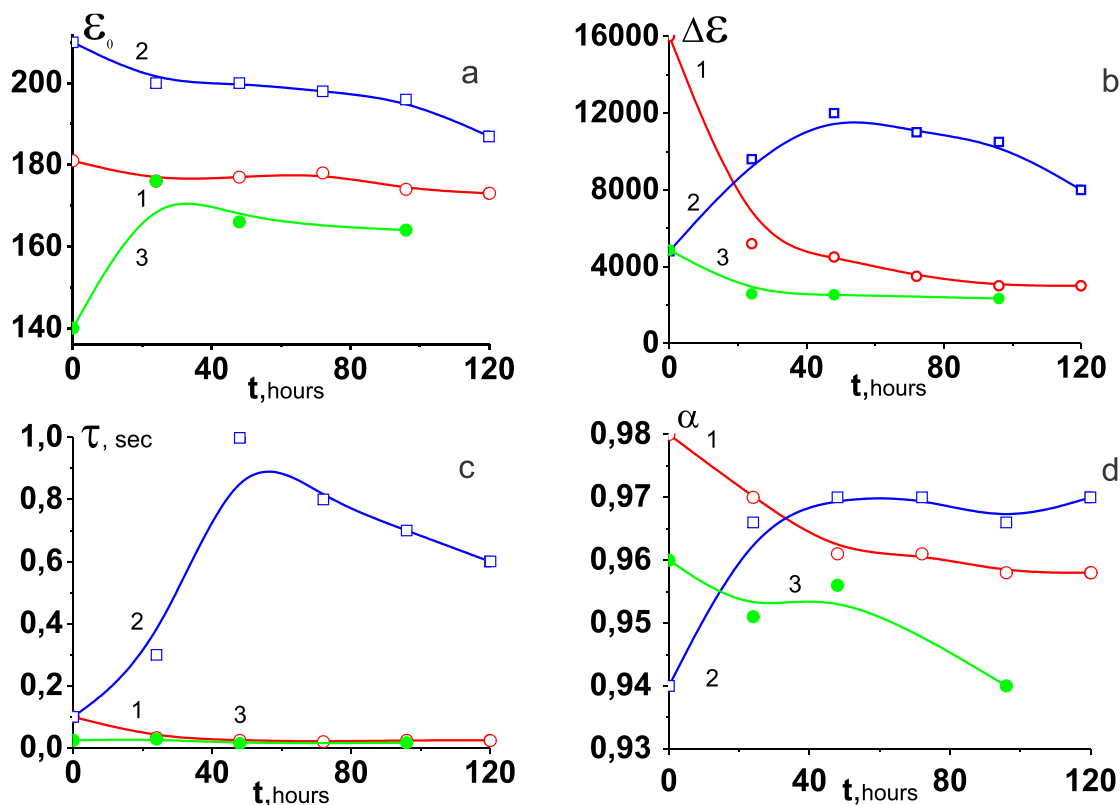


Рис. 2. Часові зміни параметрів релаксаційних процесів зразків  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ : 1 – опроміненого  $\beta$ -частинками, 2 – освітленого білим світлом, та 3 – опроміненого  $\gamma$ -частинками.

Для створення незаряджених дефектів зразки опромінювались гамма-квантами (середня енергія  $\sim 20$  MeV, густина потоку  $10^8$  квант/см<sup>2</sup>с) з часами експозиції 15 та 45 хв, що відповідає дозам  $1,05 \cdot 10^3$  Р і  $3,15 \cdot 10^3$  Р відповідно. Встановлено, що отримані зміни у діелектричних

спектрах, викликані таким опроміненням, є нестабільні, і демонструють повільні зміни: релаксація в початковий стан досягається протягом 5-7 днів. Аналіз діелектричних спектрів свідчить, що гамма-випромінювання стимулює збільшення діелектричної проникності  $\epsilon'$  на низьких

частотах (20-100 Гц) приблизно в п'ять разів; діелектричні втрати також збільшуються в 1,5 - 2 рази. Імовірно, це також пов'язано з появою додаткових заряджених дефектів, рух яких в вимірному полі створює додатковий внесок в  $\epsilon^*$ . Збільшення дози гамма-випромінювання (45 хв) призводить до невеликого збільшення провідності, і практично не змінює величину діелектричної проникності у порівнянні з нижчими дозами радіації (15 хв). Значення діелектричної проникності при низькій частоті зменшується з часом (протягом 96 годин на 30 відсотків), а діелектричні втрати зменшуються вдвічі за той же час.

Аналогічна поведінка спостерігається при меншій дозі опромінення.

### Висновки

Радіаційне ( $\beta$  і  $\gamma$ ) опромінення нелегованих кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , приводить до суттєвого збільшення діелектричної проникності та діелектричних втрат на низьких частотах (10-100 Гц). Дані зміни є нестабільними, і демонструють повільну релаксацію у початковий стан протягом 1-2 тижнів. При цьому вплив радіаційного опромінення обох типів на діелектричні властивості кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  суттєво відрізняється від впливу інтенсивного білого світла.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Vysochanskii, Yu. M., Janssen, T., Currat, R., Folk, R., Banys, J., Grigas, J., Samulionis, V. (2006) "Phase transitions in ferroelectric phosphorous chalcogenide crystals", Vilnius: Vilnius University, p. 453.
2. Cole, K.S.; Cole, R.H. (1941). "Dispersion and Absorption in Dielectrics - I Alternating Current Characteristics", Journal of Chemical Physics, Vol. 9, pp. 341–352.
3. Lefkowitz, I., Kramer, K., Kroeger, P. (1965), "Ferroelectrics: Their electrical behavior during, and subsequent to ionizing radiations", CFSTI, 142 p.

А. А. Молнар, Г. В. Васильева, И. И. Гайсак, М. Т. Сабольчи,  
И. М. Стойка, А. А. Грабар

Ужгородский Национальный Университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

## ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО И ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

В работе представлены результаты исследования влияния высокоэнергетического облучения  $\beta$  и  $\gamma$  частицами нелегированных кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , на их диэлектрические спектры. Установлено, что полученные отличия в диэлектрических спектрах, обусловленные облучением, нестабильны, и демонстрируют медленные изменения в начальное состояние на протяжении 2-3 недель. При этом влияние  $\beta$ - и  $\gamma$ - излучения на диэлектрические свойства кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  существенно отличаются от влияния освещения белым светом.

**Ключевые слова:** диэлектрический спектр,  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , сегнетоэлектрик, радиационное облучение.

A. A. Molnar, H. V. Vasylyeva, I. I. Haysak, M. T. Sabolchiy,  
I. M. Stoika, A. A. Grabar

Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshina Str., 54

## INFLUENCE OF THE ELECTRON AND GAMMA-IRRADIATION ON DIELECTRIC PROPERTIES OF $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

In this work the results of our studies of the effect of high-energy irradiation of the nominally undoped  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  crystals grown by vapor-transport technique on their dielectric spectra are presented. The oriented (polar cut) samples were irradiated with *gamma*-rays with an average energy  $\sim 20$  MeV with various exposition times (from 15 to 45 min). It was found that the obtained variations in dielectric spectra, caused by the irradiation, are unstable, and demonstrate slow changes: the measurements performed with time intervals of about 24 hours show that the relaxation to the initial state is reached during 2-3 weeks. Besides, an analysis of the dielectric spectra leads to the following conclusions: *gamma*-radiation stimulates an increase of the dielectric constant  $\epsilon'$  at low frequencies (20-100 Hz), measured immediately after pre-illumination, approximately in five times. The dielectric losses also increase in 1.5-2 times. Most likely this occurs due to an appearance of additional charged defects, movements of which in measuring field produces an additional contribution to the  $\epsilon'$  values. These charged defects produce stronger impacts at low frequencies, indicating on their relatively large size and/or their low movability, i.e. their localization.

The measured dielectric spectra were compared with the same results obtained after radiation with fast electrons and intense white light. After lightening, as well as *beta*-irradiation, we observed decreasing of the value of low-frequency ( $\sim 10$  kHz) dielectric constant  $\epsilon_0$  with time. In contrast, *gamma*-radiation leads to increasing of the dielectric constant, and subsequent relaxation with saturation after  $\sim 40$  hours. The time evolution of the efficient parameters of the dielectric dispersion (dielectric contribution  $\Delta\epsilon$ , relaxation time  $\tau$  and diffusion parameter  $\alpha$ ) were estimated. After irradiation by *gamma*-rays and fast electrons is observed a decreasing of the  $\Delta\epsilon$ ,  $\alpha$  and time constant values. After lighting is observed more complicate relaxation when these parameters initially are rising, and then are falling. This indicates that the white-light lightening has a stronger effect on the dielectric properties of the  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  crystals as compared with *gamma*- and *beta*-radiation.

The results of our experiments with preliminary irradiated by *gamma*-rays, fast electrons or intense white light indicate on substantially different mechanisms of the induced defects, and relatively slow subsequent relaxation of the dielectric parameters. Note that variations of the optical density induced by the radiation were did not marked.

**Keywords:** dielectric spectra, ferroelectric,  $\beta$  and  $\gamma$  irradiation.

### REFERENCES

1. Vysochanskii, Yu. M., Janssen, T., Currat, R., Folk, R., Banys, J., Grigas, J., Samulionis, V. (2006) "Phase transitions in ferroelectric phosphorous chalcogenide crystals", Vilnius: Vilnius University, p. 453.
2. Cole, K.S.; Cole, R.H. (1941). "Dispersion and Absorption in Dielectrics - I Alternating Current Characteristics", Journal of Chemical Physics, Vol. 9, pp. 341–352.
3. Lefkowitz, I., Kramer, K., Kroeger, P. (1965), "Ferroelectrics: Their electrical behavior during, and subsequent to ionizing radiations", CFSTI, 142 p.

Стаття надійшла до редакції 28.10.16