ИССЛЕДОВАНИЕ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ TGS, ПОСЛОЙНО ЛЕГИРОВАННЫХ ПРИМЕСЬЮ *D,L*-α – И *L*-α – АЛАНИНА, МЕТОДАМИ АСМ-МИКРОСКОПИИ

А.Л. Толстихина[1], В.Н. Шут[2,3], С.Е. Мозжаров[3], И.Ф. Кашевич[2]
Москва, Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН[1]
Витебск, ВГУ имени П.М. Машерова[2]
Витебск, ИТА НАН Беларуси[3]

Кристалл триглицинсульфата (TGS) обладает значительным пироэффектом и используется для создания тепловых датчиков и приемников лучистой энергии, например, для детектирования инфракрасного (ИК) и СВЧ-излучения [1]. Пироэлектрические сенсоры на основе TGS одинаково чувствительны к излучению в области длин волн от УФ до ближнего ИК и при этом не требуют охлаждения при работе по сравнению с квантовыми детекторами. Высокая чувствительность этого материала в сочетании с низкой стоимостью стимулирует разработки в области технологий выращивания кристаллов с целью улучшения пироэлектрических свойств и расширения температурного диапазона для детектирования ИК-излучения, получения пластин больших размеров, перпендикулярных полярной оси. Ведется поиск новых легирующих добавок и способов стабилизации спонтанной поляризации и управления доменной структурой. Несмотря на то, что кристалл TGS хорошо изучен – на нем отрабатывались самые различные методы наблюдения сегнетоэлектрических доменов – данные по доменной структуре легированных кристаллов ограничены оптическим уровнем.

Целью данной работы было исследование доменной структуры методом атомно-силовой микроскопии, а также свойств монокристаллов TGS с профильным распределением примесей *D,L*-α–аланина (DLATGS) и *L*,α–аланина (LATGS).

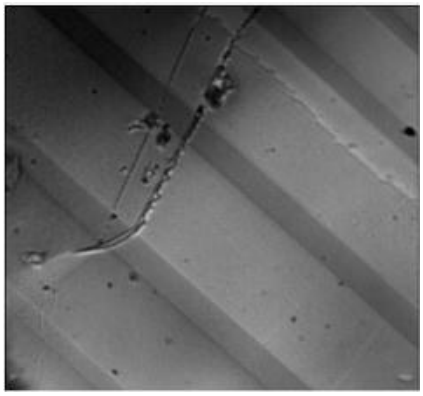
Материал и методы. Материалом исследования служили кристаллы TGS с профильным распределением примеси *D*,α– и *L*,α–аланина, выращенные в Институте технической акустики НАН Беларуси. Кристаллы DLATGS–LATGS выращивали из двух различных кристаллизационных растворов, один из которых был только с примесью *L*,α – аланина, а другой с рацемической смесью (комбинированной) *D,L*-α–аланина, путем последовательного периодического доращивания кристалла в каждом из растворов. Размер слоев, легированных *L*,α–аланином (LATGS) и смесью *D,L*-α–аланина (DLATGS), задавался временем роста кристалла в каждом растворе. Для визуализации доменной структуры и оценки ее параметров нами был использован один из методов атомно-силовой микроскопии – метод микроскопии пьезоэлектрического отклика (МПО). Все эксперименты по подготовке и прецизионному исследованию поверхности образцов проводили в контрольно-измерительном комплексе «TRACKPORE ROOM-05», класс чистоты 8 ИСО(100), в составе которого имеется сканирующий зондовый микроскоп NTEGRA Prima (НТ-МДТ).

Результаты АСМ микроскопического анализа структуры полосчатых монокристаллов (DLATGS–LATGS) были сопоставлены с данными оптического метода нематических жидких кристаллов, а также результатами макроскопических исследований диэлектрических и пироэлектрических свойств.

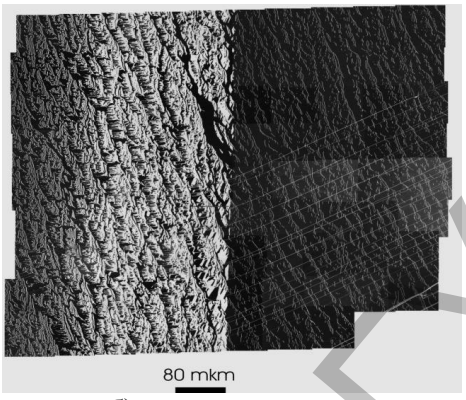
Для измерения диэлектрических свойств использовали образцы кристаллов размерами 5×1.5×5 мм. На поверхность (010) образцов наносили электроды серебряной пастой. Измерения температурной зависимости диэлектрической проницаемости ε в области фазового перехода проводили на частоте (f) 1 кГц при напряжении 1 В/см. Петли диэлектрического гистерезиса были получены компенсационным электрометрическим методом на частоте 1×10^{-3} Гц при температуре 24ºС. Измерения пироэлектрического коэффициента кристаллов проводили динамическим методом в режиме охлаждения на образцах толщиной 2.1 мм с напыленными алюминиевыми электродами. Частота модуляции теплового излучения составляла 10 Гц.

Результаты и их обсуждение. По данным метода НЖК в кристаллах (25%) DLATGS – (25%) LATGS в отдельных пирамидах роста формируется регулярная доменная структура, и полосы проходят почти через весь кристалл (рис.1а). Методом МПО исследовали доменную структуру грани {110} кристалла (0.25%) DLATGS–(0.25%) LATGS и были получены контрастные изображения доменов разного знака на полярной поверхности того же образца.

Репозиторий ВГУ



а)



б)

Рис.1 – НЖК – изображение поверхности кристалла (0.25%) DLATGS – (25%) LATGS (а); панорамное МПО изображение доменной структуры: слева полоса DLATGS, справа – LATGS. Пирамида роста {110}(б).

На рисунке1б приведено панорамное изображение, составленное из 90 сканов, на котором можно проследить изменение доменной структуры при нарастании кристалла. Видны две разнополярные полосы DLATGS и LATGS, параллельные естественной грани (фронту роста), шириной ~ 250 мкм. Характер доменов в обеих полосах (большая изрезанность стенок, широкий диапазон колебаний размеров доменов и ориентации стенок) говорит о высокой степени дефектности и сильных механических напряжениях, воздействующих на доменообразование при росте. По полученным изображениям доменов неклассической формы можно судить об усилении анизотропии структуры в полосах DLATGS и LATGS.

С помощью программного обеспечения SPIP 6.1.1(Image Metrology) была проведена обработка МПО-изображений двух участков поверхности с одинаковой площадью 15.7×10^4 мкм^2: первый – участок с похожими по размерам доменами сложной формы (полоса с примесью DLATGS), второй – практически монодоменный участок с ветвящимися доменами противоположной компоненты (полоса с примесью LATGS). Данные участки сравнивали по двум параметрам: по статической униполярности k и суммарному периметру l доменных стенок. Статическая униполярность в разных полосах отличается в 2 раза: $k_1 = 0.46$, $k_2 = 0.93$. Суммарный периметр доменных стенок отличается в 2.5 раза: $l_1 = 9 \times\cdot 10^4$ мкм, $l_2 = 3.6\ 10^4$ мкм. То есть, добавление примеси изомера D,α – к L,α – аланину в равном количестве в два раза уменьшает статическую униполярность, и при этом в 2.5 раза увеличивается периметр доменных стенок. Таким образом, в объеме кристалла DLATGS–LATGS формируются периодические полосы с доменной структурой, локальные сегнетоэлектрические характеристики которых отличаются примерно в два раза.

Заключение. Проведенное исследование доменной структуры кристаллов с профильным распределением примеси L,α– и D,α– аланина АСМ методом показало, что введение примеси L,α – и D,α – аланина приводит к образованию сложных конфигураций доменных границ, соответствующих сильно искаженной дефектной структуре, закрепленной системой чередующихся полос. Установлено, что такие кристаллы характеризуются модулированной дефектной структурой, которая проявляет высокую степень анизотропии, и могут быть перспективны для практического применения в качестве пироэлектрических элементов и чувствительных тензодатчиков.

Список литературы

1. Aggarwal M.D., Batra A.K., Guggilla P., Edwards M.E., Penn B.G., Currie Jr. J.R. Pyroelectric Materials for Uncooled Infrared Detectors Applications. Технический отчет NASA NASA/TM—2010–216373 P.27-39.

Репозиторий ВГУ