

ИССЛЕДОВАНИЕ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ TGS С ПЕРИОДИЧЕСКИМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ РАЦЕМИЧЕСКОЙ ПРИМЕСИ D,L- α -АЛАНИНА

¹Толстихина А.Л., ¹Белугина Н.В., ¹Гайнутдинов Р.В., ¹Иванова Е.С., ¹Лашкова А.К.,
²Шут В.Н., ²Мозжаров С.Е., ³Кашевич И.Ф.*

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия,

²Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск, Беларусь,

³ВГУ имени П.М. Машерова, Витебск, Беларусь

* *kashevich@tut.by*

Одно из основных направлений получения и исследования новых функциональных сегнетоэлектрических материалов связано с целенаправленным созданием в них статических и динамических неоднородностей, которые формируются в результате технологических процессов и путем воздействия различных физических полей. Это определяется тем, что характер и природа неоднородностей (примесей и дефектов) в сегнетоэлектриках могут давать широкие возможности для изменения физических характеристик уже известных материалов, и способствовать получению новых материалов с уникальным набором свойств. Одной из проблем функционирования неоднородных сегнетоэлектриков является проблема старения доменной структуры, и, соответственно, снижение воспроизводимости их свойств.

Целью работы явилось исследование влияния процессов старения на доменную структуру и свойства сегнетоэлектрических кристаллов триглицинсульфата (TGS) с периодическим послойным распределением рацемической примеси D,L- α -аланина (DLATGS-LATGS).

Путем периодического доращивания затравки кристалла TGS в растворах разного состава получены кристаллы послойно легированные примесью D,L- α - и L- α -аланина (DLATGS-LATGS) и однородные кристаллы DLATGS. Кристаллы были подвержены процессам старения как путем многочисленного термоциклирования с переходом через точку Кюри, так и естественному долговременному хранению при $T_{\text{комн}}$. Доменная структура кристаллов DLATGS-LATGS и DLATGS исследовалась оптическим методом нематических жидких кристаллов (НЖК) [1] и методами силовой атомной микроскопии (АСМ) [2].

Известно, что на отдельных гранях кристаллов DLATGS, при содержании рацемической примеси более 3 вес.% может самопроизвольно формироваться полосчатая доменная структура с антипараллельным направлением спонтанной поляризации в полосах. Это объясняется тем, что примеси L, α - и D, α -аланина стабилизируют спонтанную поляризацию в двух противоположных направлениях в силу избирательного вхождения этих примесей. Указанная полосчатая доменная структура монодоменных областей с противоположной ориентацией вектора спонтанной поляризации наблюдалась для выращенных кристаллов DLATGS. Граница раздела между двумя частями кристалла с различной поляризацией проходила перпендикулярно полярной оси (010). При более низких концентрациях примеси наблюдалась униполярная доменная структура, но с различным знаком коэффициента униполярности.

Избирательность вхождения примесей аланина позволяет формировать полосчатую доменную структуру при последовательном выращивании кристалла из растворов, содержащих рацемическую примесь аланина и L- α (или D- α) –аланина. Доменная структура

границы $\{110\}$ кристалла DLATGS–LATGS, полученная методом НЖК, представляла собой полосы с чередующимися монодоменными и полидоменными участками: полоса кристалла DLATGS была полидоменной в отличие от практически монодоменированной полосы LATGS. На состаренных образцах DLATGS–LATGS какие-либо изменения доменной структуры методами оптической микроскопии не были обнаружены.

Более тонкая доменная структура состаренных кристаллов была выявлена с помощью атомной силовой микроскопии. Исследования доменной структуры DLATGS–LATGS методами АСМ проводились в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН. Для исследования использовалась электрическая модификация метода атомно-силовой микроскопии – микроскопия пьезоэлектрического отклика (МПО), в основе которой лежит регистрация локального пьезоотклика ($H\omega$) материала при приложении переменного электрического поля с помощью проводящего зонда [2].

Метод МПО позволил более детально исследовать доменную структуру и получить контрастные изображения доменов разного знака на полярной поверхности того же образца. На рисунке 1а 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. Полоса DLATGS представлена полидоменной структурой с клиновидными и игольчатыми доменами с шириной от 500 до 20000 нм.

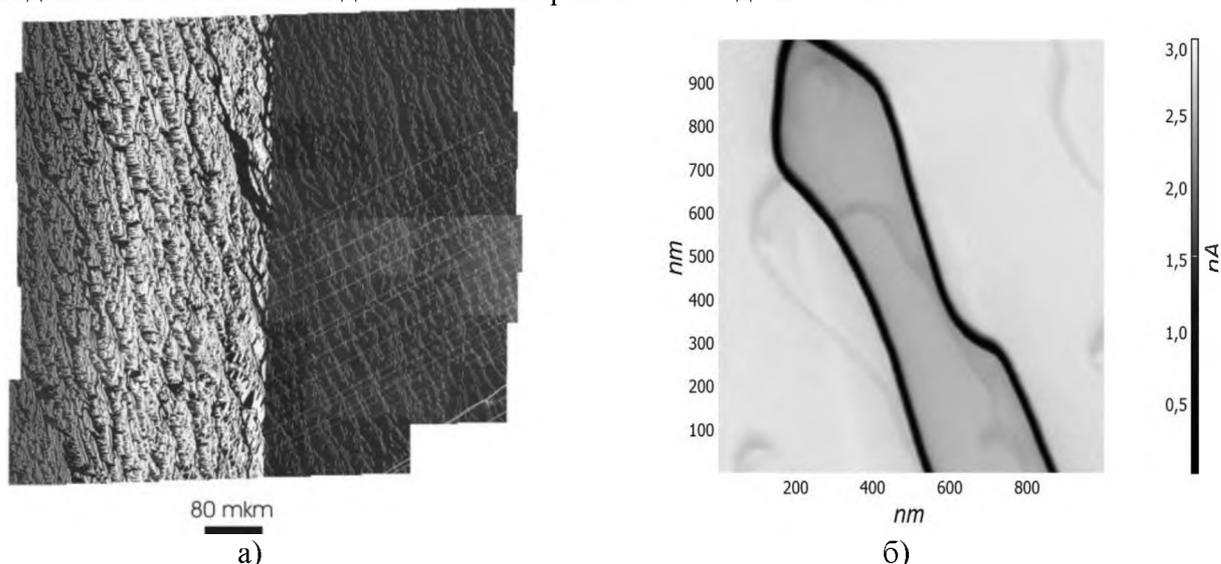


Рисунок 1. Панорамное изображение доменной структуры полосчатых кристаллов (25%)DLATGS–(25%)LATGS. Слева полоса DLATGS, справа – LATGS. Пирамида роста $\{110\}$. Ширина полос, параллельных естественной грани (фронту роста), составляет ~ 250 мкм (а); форма отдельного сегнетоэлектрического домена (амплитудный контраст). Размер области сканирования 70×70 мкм² (а-в), 900×1000 нм² (б). Микроскопия пьезоотклика.

Видно, что полоса LATGS практически монодоменированная, пронизана ветвящимися доменами противоположной компоненты, которые не просматриваются на оптическом уровне. Ширина доменов около 600 нм. Положительные домены образуют ветвистые структуры с углами между осью c и направлением преимущественной ориентации стенок доменов в 20° . 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 большом увеличении на МПО-изображении (амплитудный контраст) видно, что сложные доменные конфигурация в полосах DLATGS образуются из обычных линзовидных доменов микро- и наноразмеров (рисунок 1 б) обратной компоненты и связаны, по-видимому, с процессами старения доменной структуры.

Были исследованы диэлектрические и переполяризационные свойства кристаллов DLATGS, выращенных из растворов с различной концентрацией примеси (3, 7 и 25 вес.% в растворе). Полученные данные (рисунок 2) показали, что значения ϵ_{\max} и $\text{tg}\delta$ в точке Кюри высоколегированных кристаллов DLATGS уменьшаются более чем на два порядка по сравнению с аналогичными характеристиками номинально чистых кристаллов TGS. Температура Кюри T_c смещается приблизительно на 1°C в сторону высоких температур.

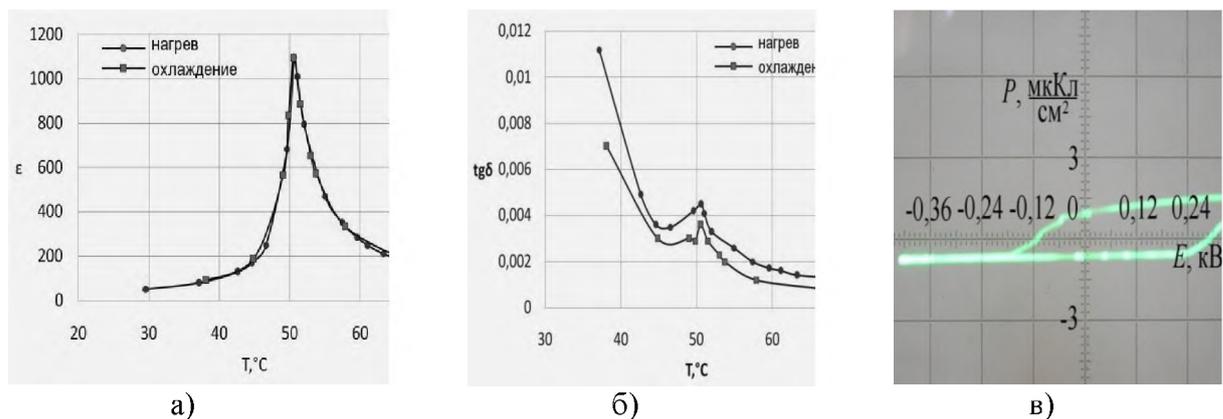


Рисунок 2. Температурная зависимость ϵ (а) и $\text{tg}\delta$ (б), диэлектрическая петля гистерезиса (в) для высоколегированного состаренного образца DLATGS.

Отличительной особенностью исследованных состаренных образцов было отсутствие температурного гистерезиса в режимах нагревания и охлаждения (рисунок 1а), характерного для нелегированных кристаллов. Это свидетельствует о жестко закрепленной (пиннинге) доменной структуре. Как показали измерения петли гистерезиса, образцы обладали высоким внутренним смещающим полем ($E_{\text{см}} \sim 300 \text{ В/мм}$) с коэффициентом униполярности доменной структуры около 100% (см. рисунок 2 в). Кроме того, значительное снижение значений реверсируемой спонтанной поляризации для высоколегированных кристаллов DLATGS свидетельствует о сегнетожестком состоянии образцов.

В целом, анализ полученных данных позволяет утверждать, что поведение реальной доменной структуры, определяло диэлектрические и переполяризационные свойства исследованных кристаллов DLATGS. Можно отметить, что временная релаксация доменной структуры и влияние внешних факторов на ее конфигурацию и подвижность доменных стенок не позволяют в полной мере практически использовать кристаллы TGS из-за нестабильности их свойств. Полученные результаты по исследованию свойств высоколегированных DLATGS показывают возможность их использования при создании активных элементов различных датчиков и сенсоров на сегнетоэлектриках.

- [1] Маскаева Л.Н, Марков В.Ф., Мухамедзянов Х.Н. Материалы современной электроники. Из-во Уральского университета, Екатеринбург, (2014). 275 стр.
 [2]. Донцова, Л.И., Тихомирова, Н.А., Булатова, Л.Г., Корина, Р.В. Кристаллография,- 1988.- Т. 33, Вып. 2, С. 450-45.
 [3]. Gaynutdinov, R.V., Belugina, N.V., Tolstikhina, A.L., Lysova, O.A. Ferroelectrics, 2008, V. 368 (1), pp. 42-48.