

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ НА ГРАНИЦЕ СЛОЕВ
КРИСТАЛЛОВ ТГС, ЛЕГИРОВАННЫХ ХРОМОМ

¹Толстихина А.Л., ¹Белугина Н.В., ²Шут В.Н., ²Мозжаров С.Е., ³Кашевич И.Ф.

¹Институт кристаллографии им А.В. Шубникова РАН, г. Москва, Россия

²Институт технической акустики НАН Беларуси, г. Витебск, Беларусь

³ВГУ им. П.М. Машерова, г. Витебск, Беларусь, E-mail: kashevich@tut.by

Известно, что свойства сегнетоэлектрических кристаллов, в том числе, и характер доменной структуры, в значительной степени определяются свойствами доменных стенок, их конфигурацией, подвижностью, шириной, их закреплением на легирующих примесях («пиннинг») и т.д. [1]. В большинстве случаев получение «оптимальной» доменной структуры соответствует созданию «оптимальных» доменных границ заданными параметрами или формированием специальных границ – искривленных, иглоподобных, двойниковых и т.п. Наиболее информативными в этом плане могут являться исследования доменных границ в кристаллах с периодической примесной ростовой структурой и, в частности, в кристаллах состоящих из двух областей – номинально чистой и легированной примесью. Изучение особенностей формирования доменной структуры на границе слоев с разной концентрацией примеси в таких сегнетоэлектрических кристаллах, позволит выяснить механизм влияния примесных дефектов на конфигурацию доменных стенок, разработать подходы для управления свойствами сегнетоэлектриков, процессами переключения спонтанной поляризации.

Целью данной работы явилось выращивание двухслойных кристаллов триглицинсульфата ТГС, состоящих из двух областей – номинально чистой и легированной трехвалентными ионами хрома, и исследование особенностей формирования доменной структуры на границе слоя методами НЖК и АСМ микроскопии.

Выращивание двухслойных кристаллов ТГС–ТГС+Cr проводилось в сегнетофазе ($T_p=31,5$ °С) путем двухступенчатого выращивания: сначала проводилось выращивание номинально чистого кристалла, а затем доращивание его в растворе, содержащем 1 % мол. примеси ионов хрома. Растворы помещались в различные секции одного и того же кристаллизатора, поэтому режимы роста для чистой области и примесной были одинаковы в обоих случаях.

Для изучения конфигурации доменов и особенностей формирования доменной структуры на границе слоев на оптическом уровне использовали метод, основанный на применении нематических жидких кристаллов (НЖК). Исследование доменной структуры методом НЖК в области границы двух слоев показало наличие как монодоменных участков (рис.1,а), так и укрупненной полидоменной структуры (рис.1,б). По-видимому, это связано с различными пирамидами роста, через которые проходит граница слоев.

Отметим, что к достоинствам неразрушающего НЖК метода можно отнести возможность изучения оптически неразличимой доменной структуры ТГС. Вместе с тем следует отметить и ряд ограничений применимости метода НЖК. Одно из них, это то, что пространственное разрешение определяется толщиной слоя НЖК и не превышает 1-2 мкм.

Метод АСМ позволил в деталях исследовать конфигурацию доменов на границе ростовых слоев с различным примесным составом и рельеф поверхности. Для изучения доменной структуры двухслойных кристаллов ТГС–ТГС+Cr методом АСМ использовали электрическую модификацию этого метода – микроскопию пьезоэлектрического отклика (МПО), в основе которой лежит регистрация локального пьезоотклика материала при приложении переменного электрического поля с помощью проводящего зонда микроскопа. Визуализация доменной структуры проводится путем измерения сигнала электромеханического отклика [2].

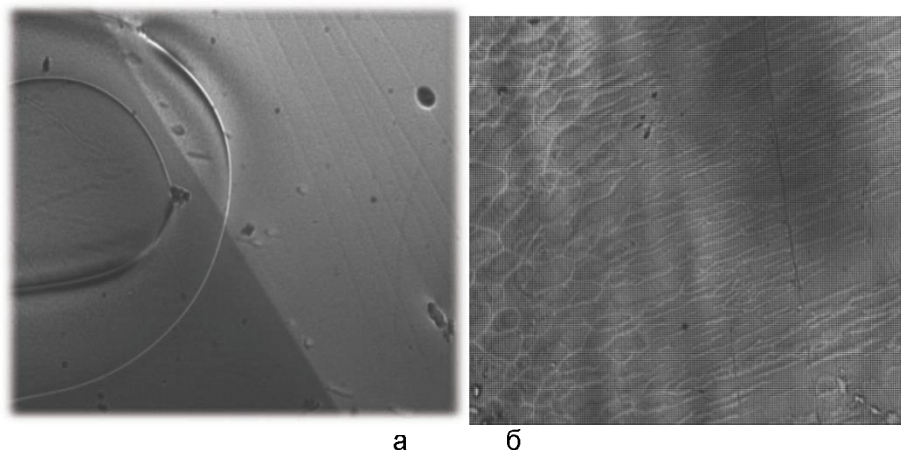


Рисунок 1 – Доменная структура кристаллов ТГС-ТГС+Сг в области границы слоев разного состава (легированная хромом область – справа): а) монодоменная структура, б) полидоменная структура (увеличение $\times 80$)

Методом МПО исследовали доменную структуру по направлению от затравки к естественной грани $\{110\}$ кристалла. При подготовке образцов для исследований АСМ из пирамиды роста грани m вырезались бруски с большой осью, параллельной сегнетоэлектрической оси b , которые затем раскалывались на образцы толщиной 1,5–2 мм по плоскости спайности (010) , перпендикулярной оси b . В режиме пьезоотклика получены контрастные изображения доменов разного знака на полярной поверхности того же образца. На рисунке 2,а,б четко видны малые домены разных знаков (шириной 10–40 мкм), которые располагаются вдоль границы ростового слоя (шириной ~ 200 мкм) различного примесного состава.

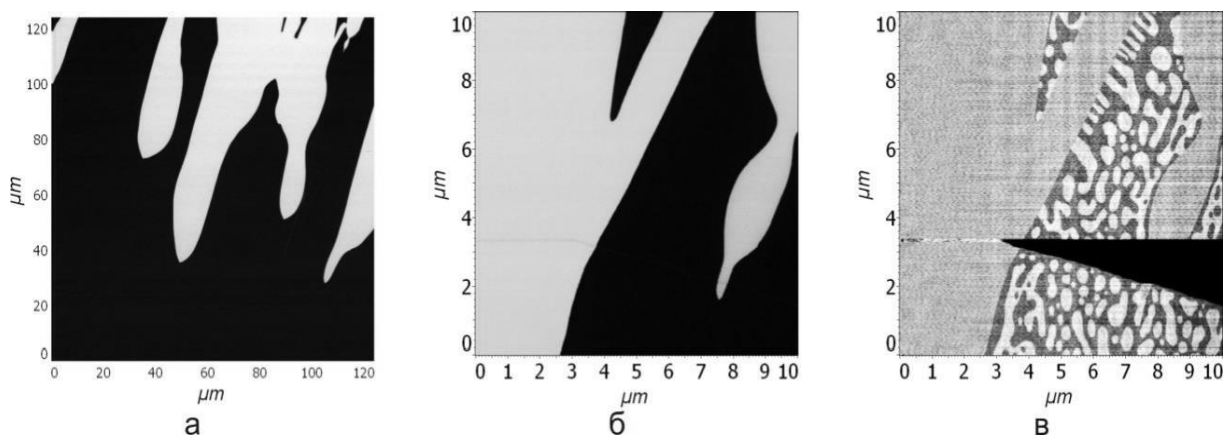


Рисунок 2 – Изображение доменной структуры (режим пьезоотклика АСМ) и рельефа поверхности кристаллов ТГС-ТГС+Сг: (а) – участок на границе примесного слоя (размером 120×120 мкм), (б) – тот же участок (размером 10×10 мкм) внутри границы слоя; (в) – соответствующий рельеф поверхности

На рисунке 2,в можно видеть сколовый рельеф в виде остроугольной впадины и характерный нанорельеф поверхности естественного скола (010) с высотой 0,63 нм ($\sim \frac{1}{2} b$).

Представить общую картину доменной структуры в разных слоях роста позволяет соединение большого количества последовательных сканов в одно целое изображение. Было выполнено панорамное изображение, которое характеризовало изменение доменной структуры при нарастании кристалла ТГС-ТГС+Сг от затравки к поверхности. Из него следовало, что во время выращивания кристалла в пределах изменения концентрации доменная структура меняется от мелкодисперсной до крупных доменов.

Мы предполагаем, что различие в формировании переходных границ связано с влиянием внутренних смещающих полей на процесс вхождения примеси в кристалл

при его росте. Если направление роста (перпендикулярное фронту роста и, в конечном счете, граням кристалла параллельным фронту роста кристалла) совпадает с направлением смещающих полей и вектора спонтанной поляризации P_s , то их влияние на вхождение примеси будет максимально.

С помощью программного обеспечения SPIP 6.1.1 была проведена обработка изображений двух участков поверхности с одинаковой площадью 78343,68 мкм²: первый – без примеси хрома, второй – с полосой мелкодисперсной доменной структуры, соответствующей введению примеси хрома при выращивании и перпендикулярной направлению роста кристалла. Данные участки сравнивали по двум параметрам: по статической униполярности k и по суммарному периметру L доменных стенок. Статическая униполярность для обоих участков была невысокая и практически одинаковая: $k_2=0,33$, $k_1=0,36$. В то же время суммарный периметр доменных стенок отличается в 2,3 раза: $L_1=2121$ мкм, $L_2=4878$ мкм.

В работе [3] методом сканирующей резистивной микроскопии было установлено, что доменные стенки в кристаллах ТГС обладают повышенной проводимостью. Поэтому можно предположить, что участки кристалла с большой плотностью доменных стенок на единицу площади должны также обладать повышенной проводимостью по сравнению с областями с меньшей плотностью доменных стенок.

Проведенное комплексное исследование и сравнение доменной структуры чистой и примесной областей полученных кристаллов на оптическом (метод НЖК) и микроуровне (доменная структура по данным АСМ пьезоотклика) выявило особенности конфигурации доменов ТГС–ТГС+Cr на границе ростовых слоев с различным примесным составом. Установлено, что в области перехода от чистого к легированному кристаллу в зависимости от пирамиды роста наблюдаются изрезанные или гладкие доменные границы. Показано, что при почти одинаковой униполярности доменной структуры чистых и примесных областей, плотность доменных границ в слоях с примесью хрома в 2,3 раза выше, чем в слоях без примеси. Это позволяет ожидать, что кристаллы с послойной примесной структурой могут проявлять пространственно неоднородные свойства, например повышенную проводимость в районе примесных полос.

Список литературы:

1. Ekhard Salje and Huali Zhang. Domain boundary engineering// Phase Transitions. - June 2009. - Vol. 82, No. 6. - P. 452–469.
2. Анкудинов А.В., Титков А.Н. (2005), Атомно-силовая микроскопия поляризационных доменов в сегнетоэлектрических пленках, Физика твердого тела. - 2005. - Т.47, вып.6. - С.1110 – 1117.
3. Gaynutdinov R.V., Belugina N.V., Tolstikhina A.L., Lysova O.A. (2008), Multimode atomic force microscopy of triglycine sulfate crystal domains structure, Ferroelectrics. – 2008. - V.368 (1). - pp. 42-48.