

## ФОРМИРОВАНИЕ РЕГУЛЯРНОЙ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ В КРИСТАЛЛАХ TGS – TGS + Cr С ПРОФИЛЬНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ПРИМЕСИ

© 2015 г. Н. В. Белугина, Р. В. Гайнутдинов, А. Л. Толстихина, Е. С. Иванова,  
И. Ф. Кашевич\*, В. Н. Шут\*\*, С. Е. Мозжаров\*\*

\* Институт кристаллографии РАН, Москва

E-mail: alla@ns.crys.ras.ru

\* Витебский государственный университет, Беларусь

\*\* Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск

Поступила в редакцию 06.11.2014 г.

Проведено комплексное исследование кристаллов TGS – TGS + Cr с профильным распределением примеси ионов хрома  $\text{Cr}^{3+}$  на макро- (измерение диэлектрических свойств, метод нематических жидких кристаллов) и микроуровне (доменная структура по данным атомно-силовой микроскопии). Установлено, что примесные периодические слои формируются не по всему объему кристалла, а только в отдельных пирамидах роста на участках, вектор поляризации в которых имеет ненулевую составляющую на направлении нормали к граням роста. Методом микроскопии пьезоэлектрического отклика исследована конфигурация доменов на границе ростовых слоев с различным примесным составом. Статическая униполярность слоев с введением хрома и без примеси примерно одинакова, в то время как плотность доменных границ в областях с примесью примерно в 7 раз выше, чем в областях без примеси.

DOI: 10.7868/S0023476115040086

### ВВЕДЕНИЕ

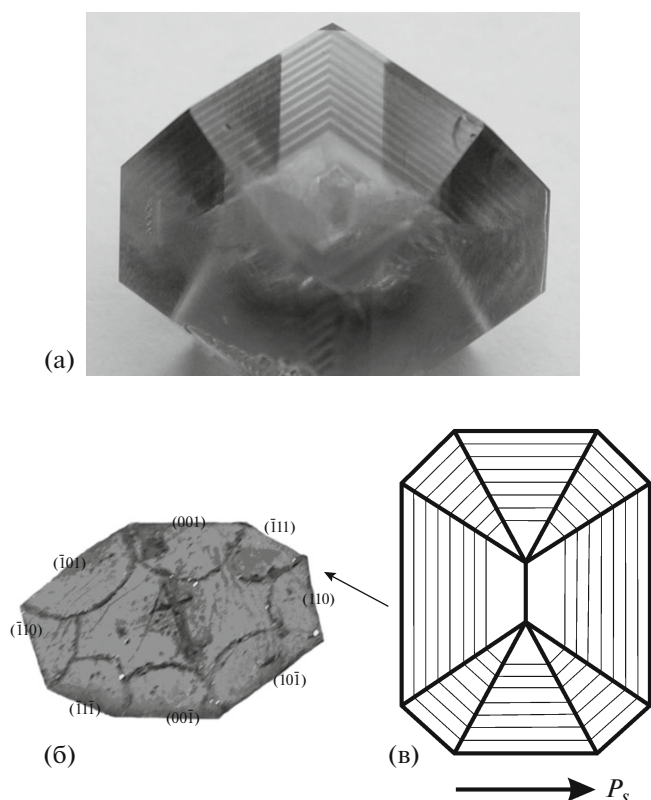
Кристалл триглицинсульфата  $(\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{COOH})_2(\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{COO}^-)\text{SO}_4^{2-}$  (TGS) используется для изготовления ИК-детекторов и пировидиконов [1]. Для практического применения наиболее предпочтительны кристаллы, легированные различными примесями – LADTGS + ADP, DTGS, TGS + Cr. Кристалл также служит модельной системой, на которой изучают влияние пространственного изменения состава на сегнетоэлектрические характеристики [2, 3]. Изменение состава в объеме кристалла достигается за счет варьирования условий роста с получением областей с различной концентрацией примеси. Несмотря на то что величина градиента состава невелика, его влияние на сегнетоэлектрические свойства может быть значительным [4]. Установлено, что неоднородное введение примесей позволяет получать кристаллы с более высокой степенью униполярности и стабильностью сегнетоэлектрических характеристик, чем в кристаллах с однородным распределением примеси [4, 5]. Предметом многочисленных исследований разнообразными методами стала зависимость свойств кристалла от концентрации дефектов и характера их распреде-

ления в структуре кристалла TGS – TGS + Cr, а также их связи с доменной структурой.

Данная работа посвящена исследованию высокоразрешающим методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в режиме пьезоэлектрического отклика доменной структуры в кристаллах TGS с закономерно неоднородным распределением примеси хрома, формирующейся в процессе роста, и выявлению специфики конфигурации доменных границ, образующихся в градиентных структурах. Последнее представляет особый интерес в связи с проблемой создания “оптимальных” доменных границ с заданными параметрами. Привлечен комплекс методов для получения разносторонней информации о доменной и периодической примесной структуре на оптическом и микроскопическом уровне и макроскопических сегнетоэлектрических свойствах кристаллов.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Основным объектом исследования служили кристаллы TGS – TGS + Cr с профильным распределением примеси ионов хрома, выращенные в Институте технической акустики НАН Беларуси. Кристаллы выращивались скоростным методом при постоянной температуре роста 31.4°C



**Рис. 1.** Кристалл TGS – TGS + Cr ( $\sim 30 \times 30 \times 20$  мм) с периодической примесной ростовой структурой (а). Скол кристалла по плоскости спайности (010) с указанием индексов граней. Масштаб 1:1. Стрелкой указана область, откуда вырезались образцы для исследования методом АСМ. Темные полукружия – следы от электродов (б). Схематическое изображение формирования слоев роста. Зоны 1, 2, 3 соответствуют различному влиянию спонтанной поляризации  $P_S$  на процесс роста кристалла (в).

(температура Кюри TGS –  $49.15^\circ\text{C}$ ), пересыщение чистого раствора  $0.1^\circ\text{C}$ , раствора с примесью –  $0.5^\circ\text{C}$ . Кристаллическая решетка TGS является моноклинной; в парафазе точечный вид симметрии  $2/m$ , в сегнетоэлектрической фазе 2. Кристаллы обладают совершенной спайностью по направлению  $[010]$ ; параметры элементарной ячейки  $a = 0.915$ ,  $b = 1.269$ ,  $c = 0.573$  нм,  $\beta = 105^\circ 40'$ . Слоистые кристаллы TGS – TGS + Cr получали путем периодического дорастивания заправки в растворах разного состава из номинально чистого и содержащего легирующую примесь

ионов хрома ( $\text{Cr}^{3+}$ ). Концентрация ионов хрома в растворе 5–6 мас. %. Время роста заправки в чистом растворе – 1.5 ч, в примесном растворе – 4 ч за один цикл.

На рис. 1а приведена фотография типичного кристалла TGS – TGS + Cr, на которой видны периодические слои роста с разной концентрацией примеси  $\text{Cr}^{3+}$ . Габитус реального кристалла при выращивании с примесью меняется из-за изменения скорости роста различных пирамид, однако сохраняется принцип послойного нарастания. На рис. 1б приведена фотография кристалла TGS – TGS + Cr, расколотого по плоскости спайности (010) с указанием области, откуда вырезались образцы для исследования методом АСМ и диэлектрических измерений. Приведено схематическое изображение формирования слоев роста при выращивании кристаллов с примесью (рис. 1в).

Для сравнения были выбраны кристаллы TGS + Cr с однородным распределением примеси, выращенные в ИК РАН методом изотермического испарения в сегнетоэлектрической фазе с введением в раствор 5 мас. % Cr.

При подготовке образцов для исследований методом 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  $b$ . 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). Точность поддержания влажности в чистой зоне в диапазоне 30–70% составляет  $\pm 1\%$ . Точность поддержания температуры в диапазоне  $25 \pm 5^\circ\text{C}$  составляет  $\pm 0.05^\circ\text{C}$ . Поверхность естественного скола образцов изучали при относительной влажности 35% и температуре  $24^\circ\text{C}$ .

Для изучения морфологии поверхности кристаллов в различных пирамидах роста на оптическом уровне использовали метод нематических жидких кристаллов (НЖК).

Для исследования доменной структуры использовали электрическую модификацию метода АСМ – микроскопию пьезоэлектрического от-

#### Макроскопические сегнетоэлектрические характеристики кристаллов

Кристалл	$f$ , Гц	$P_S$ , мкКл/см <sup>2</sup>	$E_{см}$ , кВ/см	$E_K$ , кВ/см	$\epsilon$ , отн. ед.
TGS – TGS + Cr	$1 \times 10^{-4}$	2.50	0.025	0.375	
TGS – TGS + Cr	50	1.80	0.140	0.450	12000
TGS + Cr	50	1.1	0.1	0.9	4000

клика (МПО), в основе которой лежит регистрация локального пьезоотклика материала при приложении переменного электрического поля с помощью проводящего зонда микроскопа. Визуализация доменной структуры проводилась путем измерения сигнала электромеханического отклика. Этот сигнал пропорционален пьезоэлектрическому коэффициенту  $d_{33}$ , в свою очередь пропорциональному остаточной поляризации  $P_e$  [6]. При прохождении зондом доменов разного знака вследствие инверсии знака пьезокоэффициента  $d_{33}$  меняется знак электромеханического отклика  $H_\omega$ , который и регистрируется. Использовались стандартные кремниевые кантилеверы марки C21, балка  $B$  с покрытием Pt фирмы Mikrosience.

Для измерения диэлектрических свойств использовались образцы кристаллов размером  $5 \times 1,5 \times 5$  мм. На поверхность (010) образцов наносились электроды серебряной пастой. Образец помещался в криостат, позволяющий стабилизировать температуру в интервале от  $-50$  до  $+70^\circ\text{C}$  с точностью  $\pm 0.05^\circ\text{C}$ . Измерения температурной зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  в области фазового перехода проводили на частоте ( $f$ ) 1 кГц при напряжении 1 В/см. Петли диэлектрического гистерезиса были получены с использованием схемы Сойера–Тауэра на частоте 50 Гц и компенсационным электрометрическим методом на частоте  $1 \times 10^{-4}$  Гц [7] при температуре  $24^\circ\text{C}$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Для образцов TGS – TGS + Cr были измерены петли диэлектрического гистерезиса, которые позволяют рассчитать спонтанную поляризацию  $P_S$ , смещающие поля  $E_{см}$  и коэрцитивные поля  $E_k$  (таблица).

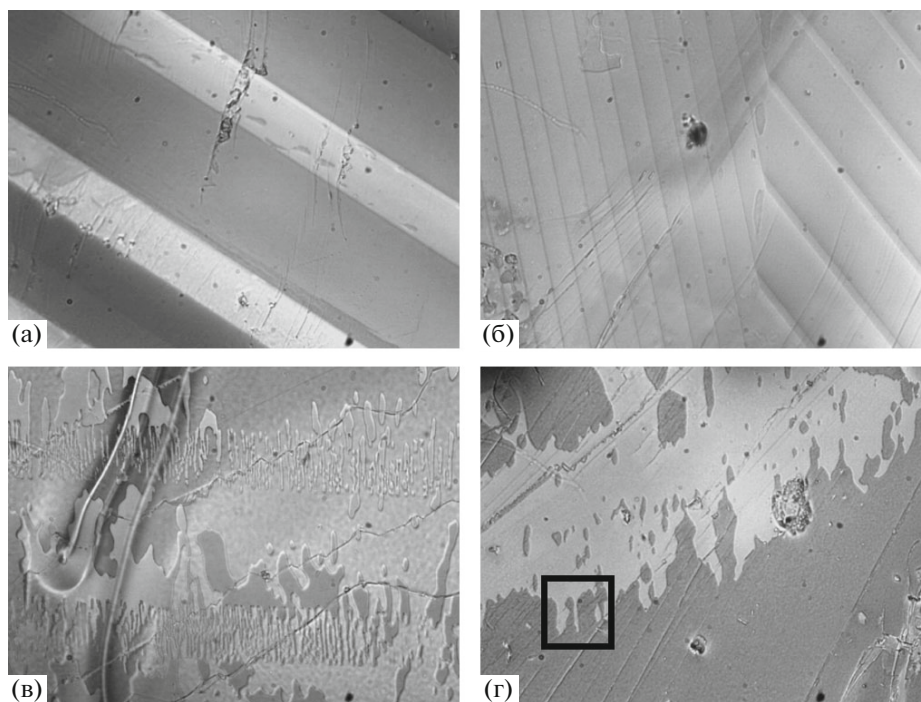
Анализ результатов измерения петель гистерезиса на разных частотах (50 и  $1 \times 10^{-4}$  Гц) демонстрирует участие в переполяризации на сверхнизкой частоте большего объема кристалла. Это подтверждается увеличением  $P_S$  и уменьшением коэрцитивного и смещающего полей на сверхнизкой частоте. Дополнительную информацию о свойствах сегнетоэлектрических кристаллов дают измерения температурной зависимости диэлектрической проницаемости. Для кристаллов TGS – TGS + Cr максимальная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_{\max}$  составляет  $\sim 12000$  (отн. ед.). Диэлектрическая проницаемость образцов TGS + Cr, выращенных обычным методом, составляет 4000, что примерно в 3 раза меньше, чем в кристаллах с периодическим распределением примеси. При этом температуры, соответствующие максимуму диэлектрической проницаемости, совпадают и составляют  $\sim 48.5^\circ\text{C}$ . Таким образом, кристаллы TGS – TGS + Cr, выращенные

с периодическим распределением примеси Cr, отличаются от кристаллов TGS + Cr более высокими значениями спонтанной поляризации и смещающих полей.

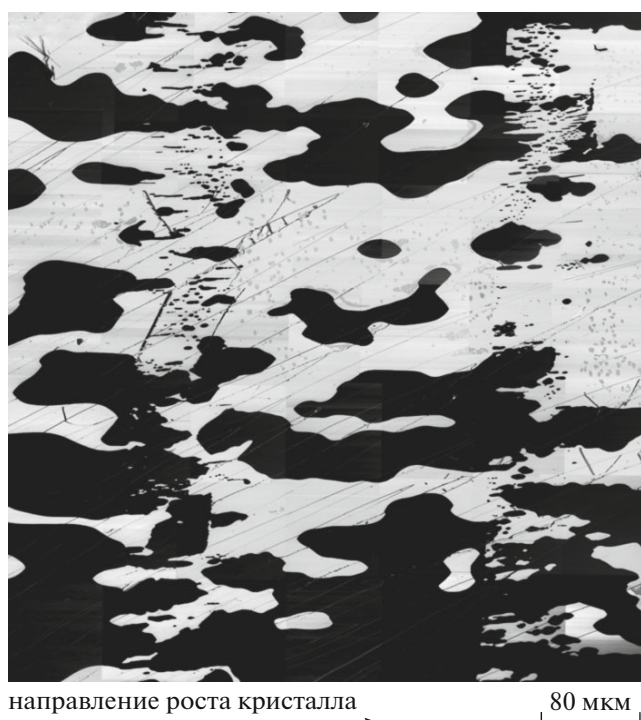
В поляризационном микроскопе методом НЖК на ряде кристаллов TGS – TGS + Cr наблюдалось контрастное изображение полос с различной концентрацией примеси в проходящем свете (рис. 2). Обнаруживаются участки кристалла с полосчатой структурой: периодической 1D-решетки (рис. 2а) или две 1D-решетки с разными периодами на стыке двух пирамид роста (рис. 2б). При этом наблюдается образование полидоменных (рис. 2в, 2г) и монодоменных (рис. 2а, 2б) полос, а также полос с извилистыми границами (рис. 2в, 2г). Анализ НЖК-изображений не позволил сделать однозначный вывод о формировании регулярной доменной структуры, так как примесные полосы кристалла являются более темными по сравнению с беспримесной областью и поворот поляризатора на  $90^\circ$  почти не изменяет их цвет. Однако изображения полос на поверхности (010), полученные методом МПО, однозначно свидетельствуют о разнополяриности полос с примесью хрома и без него, что наглядно выявляется посредством панорамного анализа.

Методом МПО исследовали доменную структуру по направлению от затравки к естественной грани {110} кристалла и были получены контрастные изображения доменов разного знака на полярной поверхности того же образца. Представить общую картину доменной структуры в разных полосах роста позволяет соединение большого количества последовательных сканов в единое изображение. На рис. 3 приведено панорамное изображение, составленное из 49 сканов, на котором можно проследить изменение доменной структуры при нарастании кристалла TGS – TGS + Cr от затравки к поверхности (слева направо). На фоне крупной доменной структуры с шириной доменов  $\sim 80$  мкм видны две полосы, параллельные естественной грани (фронту роста), с мелкодисперсной структурой с шириной доменов  $\sim 40$  мкм. Они соответствуют примесным участкам кристалла. Так, во время роста кристалла в пределах одного цикла (чистый раствор – раствор с примесью) заметно меняется конфигурация доменов. Чередование циклов приводит к формированию в отдельных областях кристалла периодической двумерной решетки с перепадами величины диэлектрической проницаемости.

Переход от одного слоя к другому с иным примесным составом может сопровождаться как образованием слоев, строго параллельных фронту роста кристалла, так и извилистыми доменными границами. Метод АСМ позволил в деталях рассмотреть конфигурацию доменов на границе ростовых слоев с различным примесным составом и



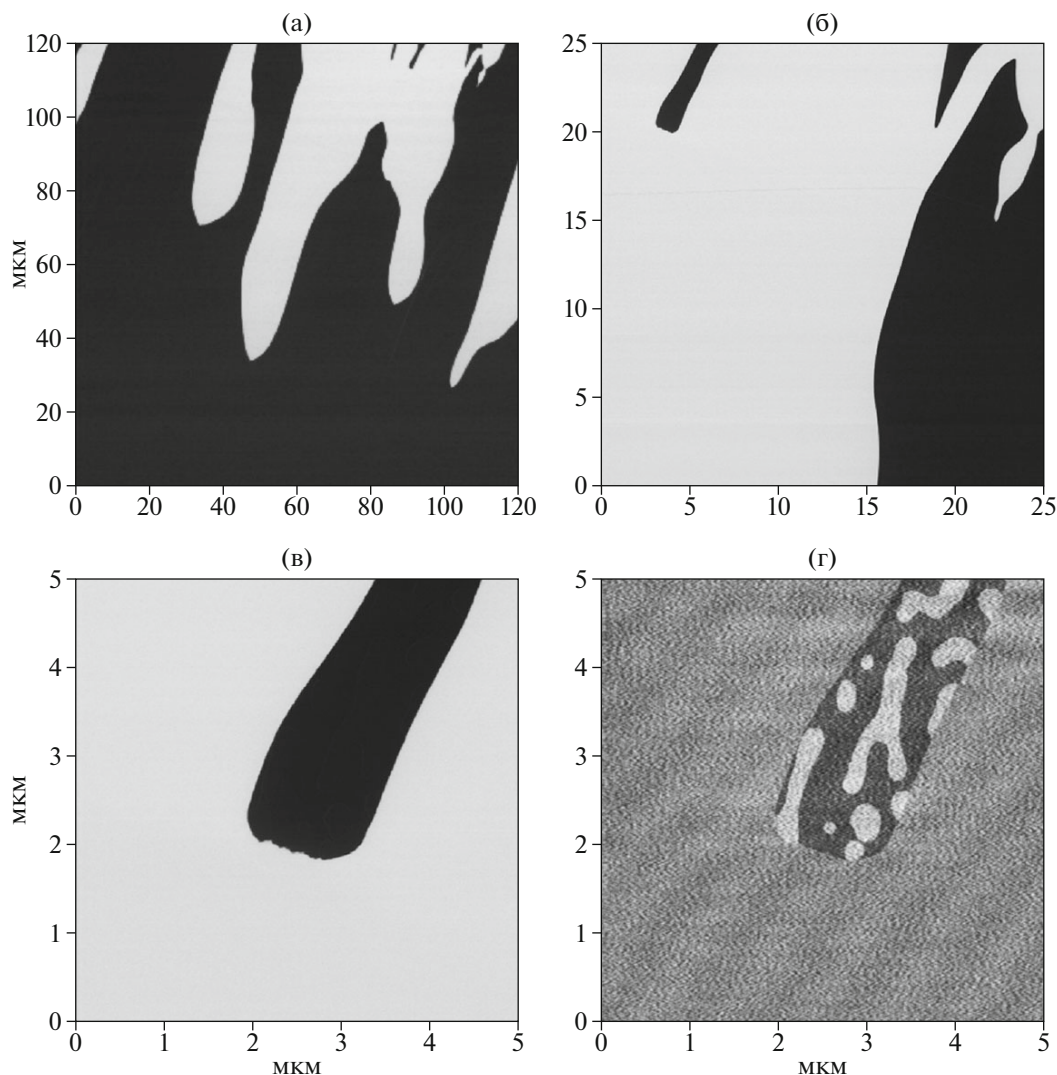
**Рис. 2.** НЖК-изображения доменной структуры кристалла TGS – TGS + Сг для различных пирамид роста; плоскость (010). Ширина темных полос с большей концентрацией хрома ~200 мкм (а); стык разных пирамид роста (б); извилистые границы слоев (в, г).



**Рис. 3.** Панорамное изображение доменной структуры кристаллов TGS – TGS + Сг, характеризующее изменение структуры при нарастании кристалла от затравки к поверхности (слева направо). Пирамида роста {110}. Ширина полосы мелкодисперсной доменной структуры, параллельной естественной грани (фронту роста), составляет 40 мкм. Микроскопия пьезоотклика.

рельеф поверхности (рис. 4). Изображения, полученные методом МПО, подтверждают факт образования разнополярных областей на стыке двух слоев с различным составом (рис. 4а, 4б). Увеличенная деталь участка поверхности в верхнем левом углу рис. 4б дана в виде двух изображений, полученных в разных режимах (МПО – рис. 4в, топография – рис. 4г). На топографическом изображении проявляется характерный для кристалла TGS нанорельеф поверхности естественного скола (010) с высотой 0.63 нм ( $\sim 1/2b$ ) [3]. На рис. 4а, 4б четко видны малые домены разных знаков, которые располагаются вдоль границы ростовых слоев различного примесного состава. Вероятно, различие в формировании различных конфигураций переходных границ связано с влиянием спонтанной поляризации и внутренних смещающих полей на процесс вхождения примеси в кристалл при его росте. В качестве иллюстрации рассмотрим схему формирования слоев роста (рис. 1в). Если направление роста, перпендикулярное фронту роста и, в конечном счете, граням кристалла (на схеме рис. 1в показано формирование полосчатой доменной структуры параллельно фронту роста кристалла), совпадает с направлением смещающих полей и вектора спонтанной поляризации  $P_S$ , то их влияние на вхождение примеси будет максимально (на схеме для пирамиды 3). Поэтому примесные периодические слои формируются не по всему объему кристалла TGS – TGS +



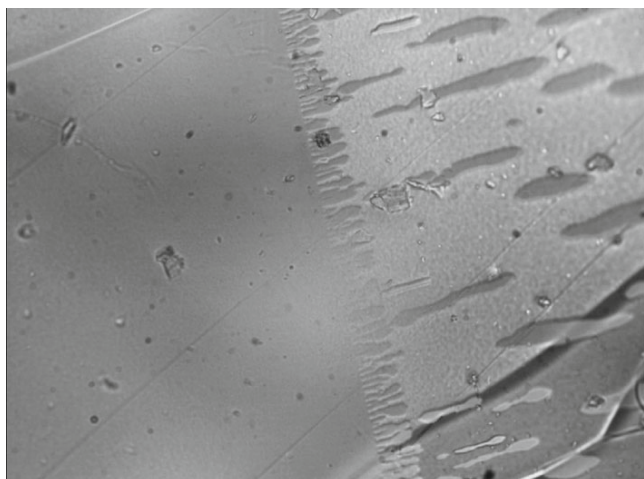


**Рис. 4.** Доменная структура и рельеф поверхности кристаллов TGS — TGS + Cr: участок на границе примесных слоев ( $120 \times 120$  мкм), примерно соответствующий приведенному в квадрате на рис. 2г (МПО) (а); участок с большим увеличением (б); тот же участок (в, г) ( $5 \times 5$  мкм) на границе между слоями, соответствующий левому верхнему углу рис.; б — доменная структура (МПО) (в) и соответствующий рельеф поверхности (г).

+ Cr, а только на отдельных участках. Исследование диэлектрических свойств косвенным образом указывает на реализацию регулярной доменной структуры на отдельных пирамидах роста, вектор поляризации в которых имеет ненулевую составляющую на направление нормали к граням кристалла.

Отметим, что иногда внутри самих примесных слоев можно выявить несколько этапов его формирования: от мелких доменов в начале до крупных в конце. Наглядной иллюстрацией служат изображения, полученные методом НЖК и МПО (рис. 3, 5). Здесь приведем следующее соображение. Известно, что присутствие Cr в растворе значительно замедляет скорость роста кристалла в зависимости от пирамиды роста и температурно-

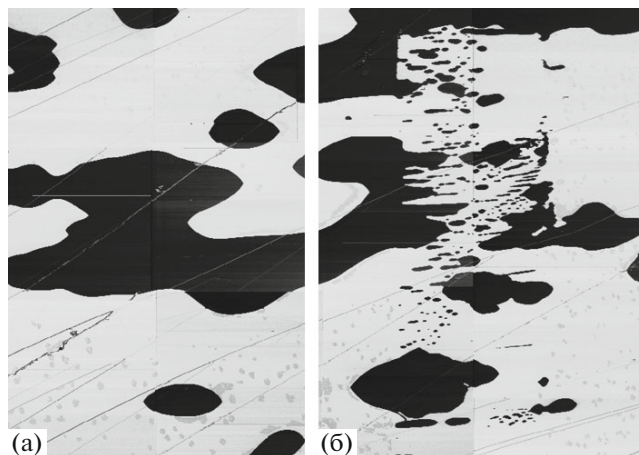
го режима. Хром в TGS является примесью внедрения, при этом он образует на поверхности роста хелатные связи с кислородом  $\text{SO}_4$ , кислородом глициновых молекул и атомом азота. Осаждаясь на растущей поверхности, эти комплексы перекрывают к ней доступ маточного раствора, что приводит к падению скорости кристаллизации и, соответственно, увеличению концентрации ионов хрома в растворе. При достижении ею определенной величины снова происходит увеличение скорости роста с изменением количества входящей примеси, что отражается на формирующейся в процессе роста доменной структуре. Была проведена качественная оценка распределения примеси хрома внутри примесного слоя с помощью измерения оптической плотности. Для



**Рис. 5.** НЖК-изображение границы между слоями роста с примесью и без нее; плоскость (010). Направление роста от затравки к внешней грани кристалла — слева направо.

этого использовали спектрофотокалориметр КФК-3. Эксперименты проводились в неполяризованном свете, что было вызвано необходимостью измерения больших оптических плотностей легированных кристаллов (до 0.35 в области пропускания). В видимой области спектр оптической плотности кристалла характеризовался несколькими слабо разрешаемыми линиями. Качественная оценка поглощения света в примесной полосе показала, что при росте кристалла с примесью сначала формируется переходный слой, в котором концентрация хрома возрастает постепенно. Величина слоя зависит от пересыщения примесного раствора. Этот результат подтверждает высказанное соображение о механизме формирования примесных полос со сложной доменной структурой. Влияние  $E_{\text{см}}$  и  $P_s$  накладывается на ростовые процессы и формирование доменной структуры.

С помощью программного обеспечения SPIP 6.1.1 (Image Metrology) была проведена обработка МПО-изображений двух участков поверхности с одинаковой площадью 78343.68 мкм<sup>2</sup>: первый — без примеси хрома (рис. 6а), второй — с полосой мелкодисперсной доменной структуры, соответствующей введению примеси хрома при выращивании и перпендикулярной направлению роста кристалла (рис. 6б). Данные участки сравнивали по двум параметрам: по статической униполярности  $k$  и суммарному периметру  $L$  доменных стенок. Статическая униполярность обоих участков 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:  $L_1 = 2121$ ,



**Рис. 6.** МПО-изображение доменной структуры кристаллов TGS — TGS + Cr. Участок поверхности без примеси хрома (а). Участок поверхности с полосой мелкодисперсной доменной структуры, соответствующей введению примеси хрома при выращивании кристалла (б). Площади участков 78343.68 мкм<sup>2</sup>.

$L_2 = 4878$  мкм. Из-за специфики используемой программы примесная полоса составляет треть от обчитываемой площади изображения (рис. 6б), поэтому разница в периметре доменных стенок в итоге гораздо больше — не 2.3 раза, а почти в 7 раз.

В [8] методом сканирующей резистивной микроскопии было установлено, что доменные стенки в кристаллах TGS обладают повышенной проводимостью. Следовательно, 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. То есть кристаллы TGS — TGS + Cr с периодической примесной ростовой структурой могут характеризоваться модулированной неоднородностью свойств по объему, в частности проводимости.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплексное исследование кристаллов TGS — TGS + Cr с профильным распределением примеси ионов хрома  $\text{Cr}^{3+}$  выявило отличие их макро- и микросвойств от обычных кристаллов с однородным распределением примеси по объему. Отмечается более высокое значение спонтанной поляризации и смещающих полей. Контрастное изображение полосчатой структуры на поверхности (010), полученное методом МПО, однозначно свидетельствует о разнополярности полос с примесью хрома и без нее. Установлено, что примесные периодические слои формируются не по всему объему кристалла, а только в отдельных пирамидах роста на участках, вектор поляризации в

которых имеет ненулевую составляющую на направлении нормали к граням роста. Регулярное введение примеси хрома приводит к образованию полос со специфической мелкодисперсной доменной структурой с повышенной плотностью доменных границ (примерно в 7 раз выше, чем в слоях без примеси). Такие участки кристалла могут обладать повышенной проводимостью. Таким образом, кристаллы TGS – TGS + Cr с периодической примесной ростовой структурой характеризуются модулированной неоднородностью свойств по объему, в частности диэлектрическими свойствами и проводимостью.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ИК РАН при поддержке Минобрнауки (проект RFMEFI62114X0005).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Цедрик М.С.* Физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата. Минск: Наука и техника, 1986. 216 с.
2. *Шут В.Н., Кашевич И.Ф., Вотмс Б.Э.* // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 2. С. 253.
3. *Шут В.Н., Кашевич И.Ф., Сырцов С.Р., Шнайштейн И.В.* // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 3. С. 495.
4. *Белугина Н.В., Гайнутдинов Р.В., Ломакова Е.М. и др.* // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 6. С. 1139.
5. *Донцова Л.И., Тихомирова Н.А., Шувалов Л.А.* // Кристаллография. 1994. Т. 39. № 1. С. 158.
6. *Анкудинов А.В., Титков А.Н.* // ФТТ. 2005. Т. 47. Вып. 6. С. 1110.
7. *Гладкий В.В., Кириков В.А., Нехлюдов С.В., Иванова Е.С.* // ФТТ. 1997. Т. 39. Вып. 11. С. 2046.
8. *Gaynutdinov R.V., Belugina N.V., Tolstikhina A.L., Lysova O.A.* // Ferroelectrics. 2008. V. 368. № 1. P. 42.