

# СТРУКТУРА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА, ПОСЛОЙНО ЛЕГИРОВАННЫХ ПРИМЕСЯМИ ВНЕДРЕНИЯ

*А.К. Лашкова<sup>1</sup>, Р.В. Гайнутдинов<sup>1</sup>, А.Л. Толстихина<sup>1</sup>, А.А. Ширяев<sup>2</sup>,  
А.Г. Иванова<sup>1</sup>, В.Н. Шут<sup>3</sup>, И.Ф. Кащевич<sup>4</sup>, С.Е. Можсаров<sup>3</sup>, И.Е. Сипаков<sup>4</sup>*

<sup>1</sup>*Москва, Институт кристаллографии имени А.В. Шубникова*

<sup>2</sup>*Москва, Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН*

<sup>3</sup>*Витебск, ВГТУ*

<sup>4</sup>*Витебск, ВГУ имени П.М. Машерова*

Кристаллы семейства сегнетоэлектриков играют важную роль в развитии современной электроники. Они широко применяются для создания элементной базы систем обработки и хранения информации, средств автоматики, радиоэлектроники, оптоэлектроники и т.д. Расширение области применения сегнетоэлектрических кристаллов и повышение эффективности их использования в перспективе связано с усовершенствованием способов управления свойствами этих кристаллов. Послойное введение легирующей примеси в процессе роста является одним из таких методов. Комплексное исследование с помощью методик сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) доменной и ростовой полосчатой структуры сегнетоэлектрических кристаллов, послойно легированных примесями, позволяет составить максимально полную картину о влиянии условий роста на характеристики получаемых кристаллов.

Целью данной работы является проведение комплексного исследования доменной и ростовой полосчатой структуры сегнетоэлектрических кристаллов триглицинсульфата, послойно легированных примесями типа внедрения – хромом (Cr) и медью (Cu).

**Материал и методы.** В данной работе объектами исследования сегнетоэлектрические кристаллы семейства триглицинсульфата (TGS) с периодической структурой из чередующихся ростовых полос номинально чистого TGS и легированных неизоморфной трехвалентной примесью ионов хрома (TGS–TGS+Cr) и двухвалентной примесью ионов меди ионами меди (TGS–TGS+Cu), которые были выращены скоростным методом при постоянной температуре роста 31,4°C. Подробная методика получения неоднородных кристаллов описана в [1, 2]. Металлические примеси по характеру вхождения в решетку относятся к примесям типа внедрения. Кристаллы TGS – TGS + Cr были выращены при концентрации ионов хрома в растворе около 5 мас.%, TGS–TGS+Cu – при концентрации около 1 мас.%. Ширина полос, содержащих легирующую примесь, задавалась временем нахождения кристалла в соответствующем растворе. Структура указанных кристаллов исследовалась методами сканирующей зондовой микроскопии СЗМ, а именно - емкостной силовой микроскопии (СЕСМ) и сканирующей микроскопии пьезоотклика (СМП).

Для СЗМ-исследований образцов из пирамиды роста грани  $\pi$  вырезали бруски с большой осью, параллельной сегнетоэлектрической оси  $b$ . Затем раскалывали по плоскости спайности (010) на пластины толщиной 1,5–2,0 мм. Подготовка образцов и исследование поверхности проводились в контролируемых условиях измерительного комплекса TRACKPORE ROOM-05, класс чистоты – 5 ИСО (100) с использованием оборудования ЦКП «Структурная диагностика материалов» Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт».

**Результаты и их обсуждение.** Слоистая структура образцов была визуализирована высокоразрешающим методом сканирующей микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМП), который позволяет получать изображения доменной структуры.

В связи с тем, что ширина полос разного состава существенно больше максимального поля сканирования микроскопа, представить общую картину доменной структуры в зонах с разным составом позволяет соединение большого количества последовательных сканов в одно целое изображение – панораму. На рисунке 1 приведена панорама, полученная с образца TGS – TGS + Cr.

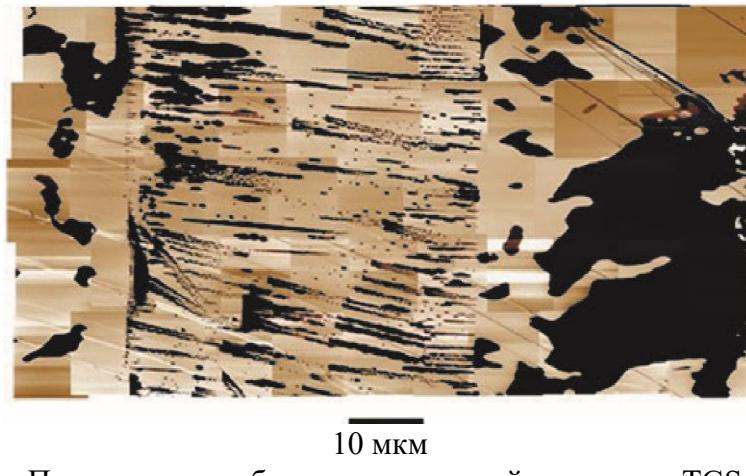


Рисунок 1 – Панорамное изображение доменной структуры TGS – TGS + Cr

На изображении явно видна полоса с мелкодисперсной доменной структурой, выделяющаяся на фоне более крупных доменов на соседних участках. Это свидетельствует о том, что во время роста кристалла в пределах одного цикла (чистый раствор – раствор с примесью) заметно меняется конфигурация доменов. Кристалл с примесью растет в четыре раза медленнее, чем чистый. Сопоставив ширину полос и информацию о времени роста данного кристалла в растворах разного состава, было установлено, что полосы с мелкодисперсной доменной структурой соответствуют легированным участкам кристалла.

На рисунках 2 и 3 представлены карты распределения флуоресцентного излучения, соответствующего  $\text{K}\alpha\text{-Cr}$ , полученные для кристалла TGS – TGS + Cr.

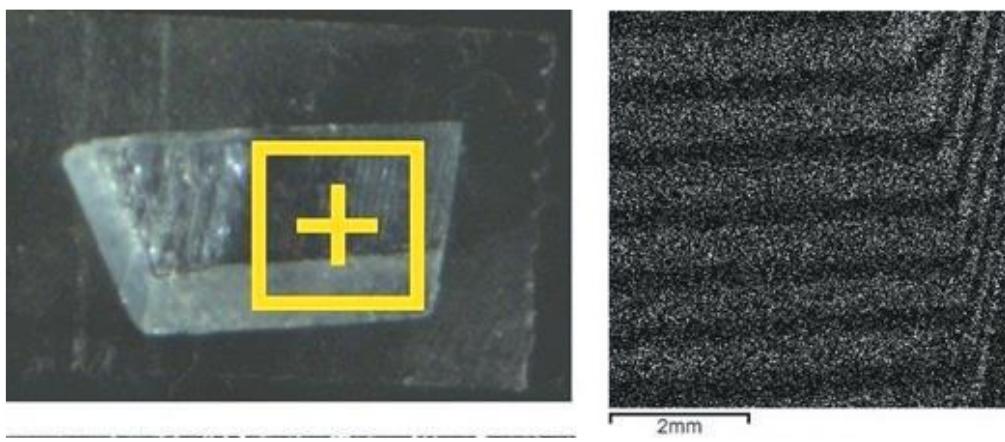


Рисунок 2 – Карты распределения хрома в образце TGS – TGS + Cr по данным рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА: *a* – спектрометр XGT-7200)

Результаты панорамного анализа хорошо коррелируют с картами распределения хрома, на картах четко видна слоистая структура, состоящая из полос разного состава, параллельных естественным граням и выходящих на поверхность скола перпендику-

лярно плоскости спайности, ширина полос разного состава совпадает с данными панорамного СМП-исследования. В пределах полосы TGS + Cr примесь входит достаточно однородно и наблюдаются четко очерченные границы между чистыми и легированными полосами.

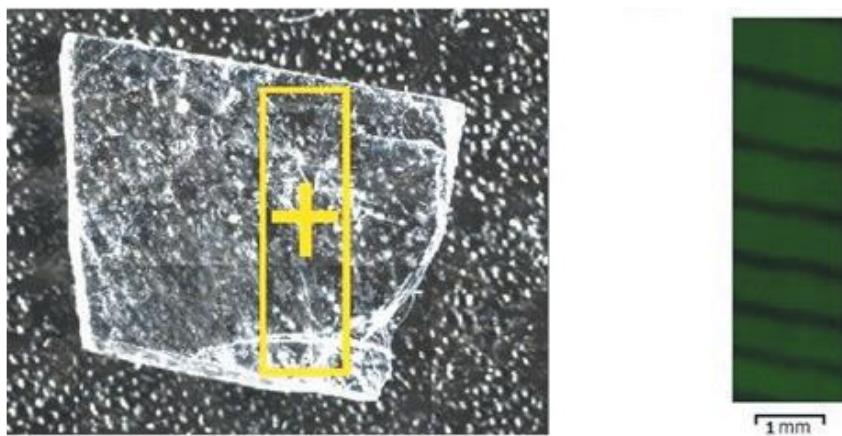


Рисунок 3 – Карты распределения хрома в образце TGS – TGS + Cr по данным РФлА (б – спектрометр EDAX)

К образцу TGS – TGS + Cu также были применены методы СМП и СЕСМ в разных точках поверхности, никаких косвенных признаков (кардинальной разницы в доменной структуре при последовательном сканировании зоны шириной более 1 мм, скачков сигнала на емкостных изображениях) слоистой структуры обнаружено не было. Концентрация хрома в примесной полосе, по данным РФлА, составила около 0,04 мас.%, а в номинально чистой полосе – менее 0,01 мас.% [3], что дало ощутимое различие в сигнале, формирующем емкостное изображение, несмотря на малую концентрацию. В кристалле TGS – TGS + Cu медь обнаружить с помощью РФлА не удалось, из чего можно сделать вывод, что при росте в кристалл вошло менее 0,01 мас.% меди (предел чувствительности прибора), и слоистой примесной структурой он не обладает.

Исследование доменной структуры методами СМП и СЕСМ показало, что на изображении СЕСМ можно разглядеть кроме границ крупного домена за счет пространственного изменения емкости на изображении присутствие промежуточного среднего контраста, соответствующего границе участков разного состава. Это свидетельствует о том, что контраст емкостного изображения формируется не только на доменных границах, но и в областях с градиентом примеси. Промежуточный средний контраст СЕСМ-изображения на примесных полосах обусловлен электрически активным состоянием

**Заключение.** На примере сегнетоэлектрических кристаллов триглицинсульфата со слоистой примесной структурой продемонстрированы возможности СЗМ-методик в изучении влияния условий роста на характеристики получаемых кристаллов. Данные о структуре изучаемых кристаллов, полученные СЗМ-методами, подтверждены РФлА.

1. Шут, В. Н. Сегнетоэлектрические свойства кристаллов триглицинсульфата с неоднородным распределением примеси / В. Н. Шут, И. Ф. Кашевич, С. Р. Сырцов // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50, вып. 1. – С. 115–118.

2. Выращивание сегнетоэлектрических монокристаллов ТГС с послойно-периодическим изменением состава / В. Н. Шут, И. Ф. Кашевич // Наука – образование, производству, экономике : материалы 73-й Регион. науч.-практ. конф. преподав., науч. сотрудников и аспирантов, Витебск, 11 марта 2021 г. – Витебск : ВГУ имени П. М. Машерова, 2021. – С. 73–75

3. Определение модуля Юнга в кристаллах триглицинсульфата с послойным распределением примеси / Р. В. Гайнутдинов, А. К. Лашкова, Д. А. Золотов [и др.] // Кристаллография. – 2022. – Т. 67, № 4. – С. 636–644.