

ИССЛЕДОВАНИЕ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА С ПЕРИОДИЧЕСКИМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ПРИМЕСИ

В.Н. Шут, С.Е. Мозжаров, И.Ф. Кашевич,
Р.В. Гайнутдинов, А.Л. Толстихина, Н.В. Белугина

УДК 538.2; 548.4

РЕФЕРАТ

НЕОДНОРОДНЫЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ, РОСТ КРИСТАЛЛОВ, ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТ, ДОМЕННАЯ СТРУКТУРА

Объектами исследования являются монокристаллы триглицинсульфата с послойно-периодическим изменением состава.

Цель работы: исследование доменной структуры закономерно-неоднородных сегнетоэлектрических кристаллов, состоящих из регулярно чередующихся номинально чистых слоев и слоев, содержащих легирующие примеси.

Методы исследования: доменная структура исследовалась методами нематических жидких кристаллов и силовой атомной микроскопии в режиме пьезоэлектрического отклика.

В результате выполнения работы выращены монокристаллы триглицинсульфата с заданным послойно-периодическим изменением состава с различным периодом роста, проведено исследование доменной структуры кристаллов в зависимости от пирамиды роста и от периода роста. Показано, что образование примесных полос в кристалле происходит по-разному в зависимости от пирамиды роста. Установлено, что регулярное введение примеси приводит к образованию полос со специфической мелкодисперсной доменной структурой. Плотность доменных границ в слоях с неизоморфной примесью приблизительно в 2 раза выше, чем в слоях без примеси.

Полученные результаты могут быть использованы для получения активных элементов ИК-детекторов и пировидиконов на основе кристаллов триглицинсульфата.

ABSTRACT

INHOMOGENEOUS FERROELECTRICS, CRYSTAL GROWTH, TRIGLYCINE SULFATE, DOMAIN STRUCTURE

A complex research of the features of the triglycine sulfate crystals domain structure with the periodic distribution of the chromium ions Cr^{+3} impurity **TGS-TGS+Cr** on the optical (method NLC) and the micro level (the domain structure according to the piezoelectric response data of the AFM). The results are compared with domain structure of **TGS+Cr** with a uniform distribution of the impurities in bulk. The domain configurations on the border of the growth layers with different impurity distribution was investigated by AFM mode piezoelectric response. It is found that periodic impurity layers are formed not over the whole crystal volume of **TGS-TGS+Cr**, but only in certain areas, in which the polarization vector has non-zero component at a direction normal to the growth faces. Static unipolarity of domain walls in areas with the introduction of chromium and without impurities was defined. It is shown that for almost the same unipolarity density of the domain walls in chromium-doped layers is 2.3 times higher than in the layers without impurities. It was concluded that the impurity crystals with layered structure have a spatially inhomogeneous conductivity

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделено исследованию сегнетоэлектрических материалов, связано с их практическим использова-

нием благодаря уникальным характеристикам (высокие значения диэлектрической проницаемости, пьезоэлектрической активности, спонтанной поляризации, пироэлектрического коэффи-

циента). Эти свойства в значительной степени обусловлены доменной структурой материалов, исследование которой в последние годы привлекает большое внимание ученых и инженеров во всем мире. Фундаментальный интерес представляют исследования, связанные с выяснением закономерностей формирования доменной структуры, с поиском надежных способов управления ее параметрами («доменная инженерия»). Основная цель работ в указанном направлении – создание стабильных регулярных доменных структур (РДС), которые обладали бы параметрами, необходимыми для практического использования [1, 2]. Однако решение проблемы управляемого изменения доменной структуры еще далеко от завершения.

Для эффективного управления характеристиками кристаллов актуальным является получение и изучение свойств легированных примесью кристаллов. Искусственное создание дефектных зон, распределенных в объеме кристалла по определенному закону внедрением специальных примесей, качественно изменяет свойства и характер доменной структуры и во многих случаях приводит к формированию РДС в процессе роста кристалла [3, 4].

В данной работе описаны способы получения закономерно-неоднородных сегнетоэлектрических кристаллов, выращиваемых из растворов, которые состоят из регулярных слоев, содержащих примеси, и беспримесных слоев; представлены результаты исследования влияния периодического распределения примеси на характер и конфигурацию доменной структуры монокристаллов триглицинсульфата (ТГС).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования являлись кристаллы сегнетоэлектрика триглицинсульфата (химическая формула – $(N^+H_3CH_2COOH)_2(N^+H_3CH_2COO^-)SO_4^{2-}$) с профильным распределением примеси ионов хрома Cr^{3+} (ТГС-ТГС+Cr). Кристалл ТГС используется для изготовления ИК-детекторов и пировидиконов [5]. Для практического применения наиболее предпочтительны кристаллы, легированные различными примесями, в основном изоморфной примесью *L*- α -аланином. Кристаллы ТГС также служат модельной системой,

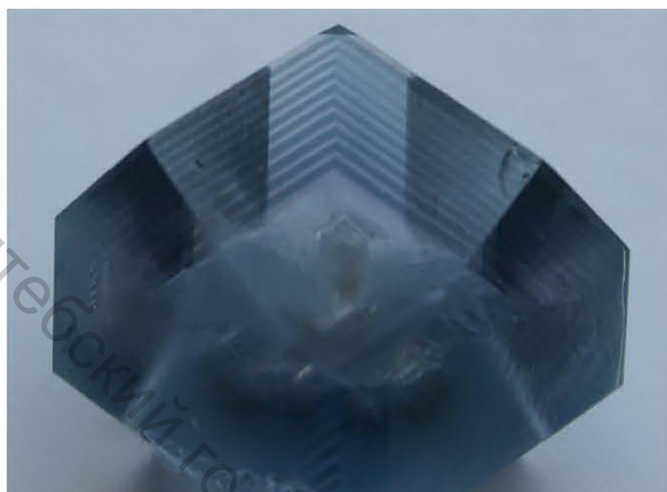
на которой изучают влияние пространственного изменения состава на сегнетоэлектрические характеристики [2]. В наших экспериментах кристаллы выращивались скоростным методом при постоянной температуре роста 31,3 °С (температура Кюри ТГС – 49,15 °С). Кристаллическая решетка ТГС является моноклинной; в парафазе точечный вид симметрии – $2/m$, в сегнетоэлектрической фазе – 2. Кристаллы имеют совершенную спайность по направлению [010]; параметры элементарной ячейки $a = 0,915$ нм, $b = 1,269$ нм, $c = 0,573$ нм, $\beta = 105^\circ 40'$.

Неоднородные кристаллы ТГС-ТГС+Cr получали путем периодического доращивания кристалла в растворах разного состава – из номинально чистого и содержащего легирующую примесь ионов хрома (Cr^{3+}). Концентрация ионов хрома в растворе составляла 5 – 6 вес.%. Время роста в чистом растворе – 1,5 часа, в примесном растворе – 4 часа за один цикл. На рисунке 1 приведена фотография выращенного кристалла ТГС-ТГС+Cr, на которой видны периодические слои роста с разной концентрацией примеси Cr^{3+} . Оптимальной была выбрана структура с размерами слоев от 60 до 150 мкм, для которой наблюдалась более устойчивая зависимость пироккоэффициента от температуры, чем в контрольных образцах [6, 7]. Концентрация хрома в примесных слоях, определенная методами спектrophотокалориметрии, не превышала 0,1 вес. %.

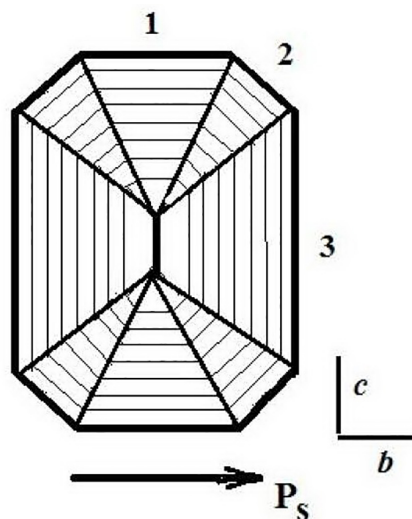
На рисунке 1 б показана схема нарастания слоев для идеального кристалла ТГС-ТГС+Cr с указанием кристаллографических осей *c*, *b* и направления вектора спонтанной поляризации *P_s*, совпадающего с *b*. Габитус реального кристалла меняется из-за изменения скорости роста различных пирамид в присутствии примеси, однако сохраняется принцип послойного нарастания (рис. 1 а).

Для сравнения были выбраны номинально чистые кристаллы ТГС и с однородным распределением примеси хрома, которые были выращены методом изотермического испарения в сегнетоэлектрической фазе с введением в раствор 5 вес. % Cr.

Доменная структура исследовалась методами нематических жидких кристаллов (НЖК) и силовой атомной микроскопии (АСМ). При



а



б

Рисунок 1 – Кристалл **TFC-TFC+Cr** (размером $\sim 30 \times 30 \times 20$ мм) с периодической примесной ростовой структурой (а) и схематическое изображение формирования слоев роста (б). Зоны 1,2,3 соответствуют различному влиянию спонтанной поляризации P_s на процесс роста кристалла

подготовке образцов для исследований 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 методом АСМ 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 ± 1 %. Точность поддержания температуры в диапазоне 25 ± 5 °C составляет ± 0.05 °C. Поверхность естественного скола образцов изучали при относительной влажности 35 % и температуре 24 °C.

Атомно-силовая микроскопия способна работать с непроводящими материалами. Однако, складываясь при своем воздействии, различные силы дают интегральный эффект. Возникает проблема интерпретации получаемых в АСМ изображений – важно насколько правильно, какие особенности поверхности нашли свое отражение на картинке. В этом помогают различные режимы и модификации АСМ [8].

Для изучения доменной структуры 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 электро-механического отклика. Этот сигнал пропорционален пьезоэлектрическому коэффициенту d_{33} , в свою очередь пропорциональному остаточной поляризации P_e [9]. При прохождении зондом доменов разного знака, вследствие инверсии знака пьезокоэффициента d_{33} , меняется знак электро-механического отклика H_w , который и регистрируется. Использовались стандартные кремниевые кантилеверы марки **CSC21**, балка **B** с покрытием **Ti/Pt** фирмы MikroMasch.

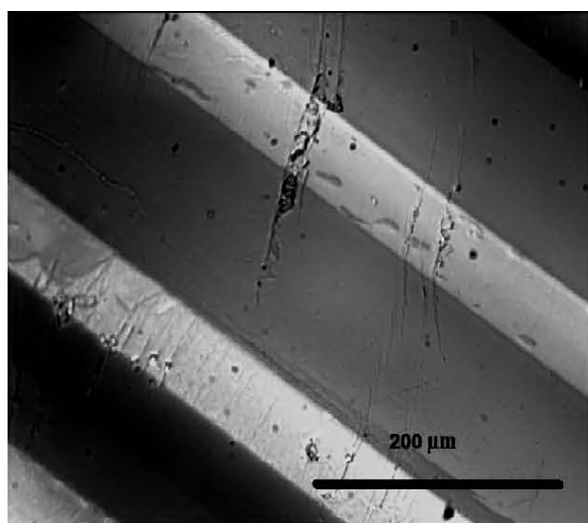
Для изучения конфигурации доменов и формирования примесных слоев на оптическом уровне использовали метод, основанный на применении нематических жидких кристаллов (НЖК). Доменная структура наблюдалась в поляризационном микроскопе на полярном сколе, покрытом НЖК [10]. При декорировании НЖК с $\epsilon > 0$ домены с поляризацией, направленной к поверхности, выглядят как темные области, до-

мены с противоположной ориентацией вектора спонтанной поляризации – как светлые области.

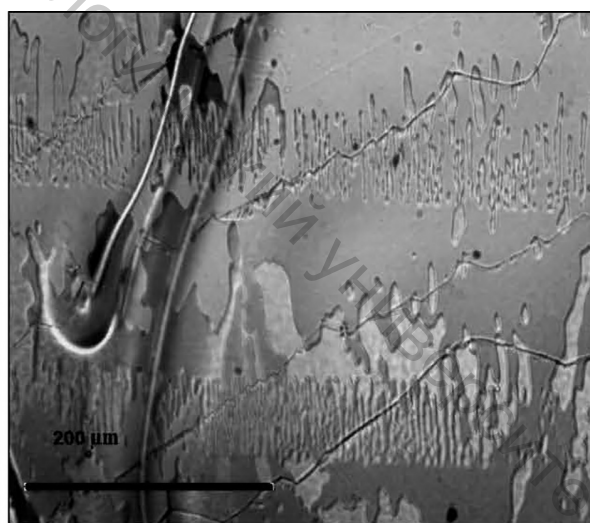
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В поляризационном микроскопе методом НЖК наблюдали контрастное изображение доменов в проходящем свете (рис. 2 а, б). Видны участки кристалла с полосчатой структурой как с четкими границами (рис. 2 а), так и образование примесных полос с извилистыми границами (рис. 2 б). Ширина примесных полос и тип доменных границ изменялись в зависимости от пирамиды роста. Отметим, что на некоторых участках поверхности слоистая примесная структура не наблюдалась, конфигурация доменов была типичной для кристаллов с примесью. Таким образом, переход от одного слоя к другому с иным примесным составом может сопровождаться как образованием извилистых доменных границ, так и границ между слоями, строго параллельных фронту роста кристалла. Анализ НЖК-изображений не позволил однозначно сделать вывод о формировании регулярной доменной структуры, так как примесные полосы кристалла являются более темными по сравнению с беспримесной областью, и поворот поляризатора на 90° почти не изменяет их цвет.

Метод АСМ позволил в деталях исследовать конфигурацию доменов на границе ростовых слоев с различным примесным составом и рельеф поверхности. На рис. 5 в можно видеть сколовый рельеф в виде остроугольной впадины и характерный нанорельеф поверхности естественного скола (010) с высотой 0.63 нм ($\sim 1/2$ б). Методом МПО исследовали доменную структуру по направлению от затравки к естественной грани {110} кристалла. В режиме пьезоотклика получены контрастные изображения доменов разного знака на полярной поверхности того же образца. На рис. 3 а, б четко видны малые домены разных знаков (шириной 10–40 мкм), которые располагаются вдоль границы ростовых слоев (шириной ~ 200 мкм) различного примесного состава. 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 – на схеме направленного формирования полосчатой доменной структуры параллельно фронту роста кристалла 1, 2, 3) совпадает с направлением смещающих полей и вектора спонтанной поляризации P_s , то их влия-



а



б

Рисунок 2 – Изображения доменной структуры кристаллов, полученные методом НЖК, для различных пирамид роста: а – участок поверхности пирамиды роста (111), б – участок поверхности пирамиды роста (001). Плоскость (010)

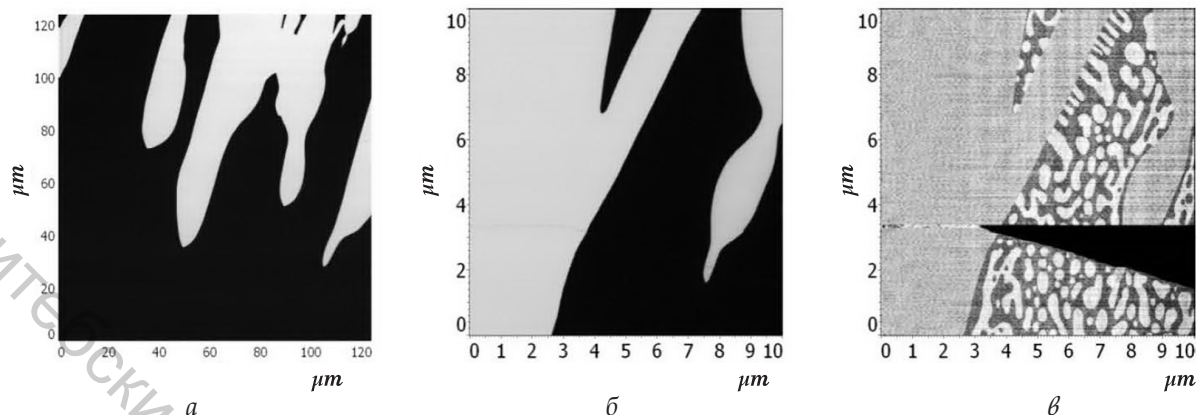


Рисунок 3 – Изображение доменной структуры (режим пьезоотклика АСМ) и рельефа поверхности кристаллов **TFC-TFC+Cr**: а – участок на границе примесных слоев (размером 120×120 мкм), б – тот же участок (размером 10×10 мкм) внутри границы слоя; в – соответствующий рельеф поверхности

ние на вхождение примеси будет максимально. Соответственно, примесные периодические слои формируются не по всему объему кристалла **TFC-TFC+Cr**, а только на отдельных участках, вектор поляризации в которых имеет ненулевую составляющую на направлении нормали к граням роста. Исследование диэлектрических свойств также косвенным образом указывало на реализацию регулярной доменной структуры лишь на отдельных пирамидах роста [11].

Представить общую картину доменной структуры в разных полосах роста позволяет соединение большого количества последовательных сканов в одно целое изображение. На рисунке 4 приведено панорамное изображение, составленное из 49 сканов, которое характеризует изменение доменной структуры при нарастании кристалла **TFC-TFC+Cr** от затравки к поверхности (слева направо). Из нее следует, что во время выращивания кристалла в пределах одного цикла изменения концентрации доменная структура периодически меняется от мелкодисперсной до крупных доменов. На фоне крупной доменной структуры видны две полосы шириной ~ 40 мкм, параллельные естественной грани (фронту роста), с мелкодисперсной структурой. Они соответствуют примесным участкам кристалла.

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 (рис. 5 а), второй – с полосой мелкодисперсной доменной структуры, соответствующей введению примеси хрома при выращивании и перпендикулярной направлению роста кристалла (рис. 5 б). Данные участки сравнивали по двум параметрам: по статической униполярности k и по суммарному периметру L доменных стенок. Статическая униполярность для обоих участков невысокая и практически одинаковая: $k_2 = 0,33$,

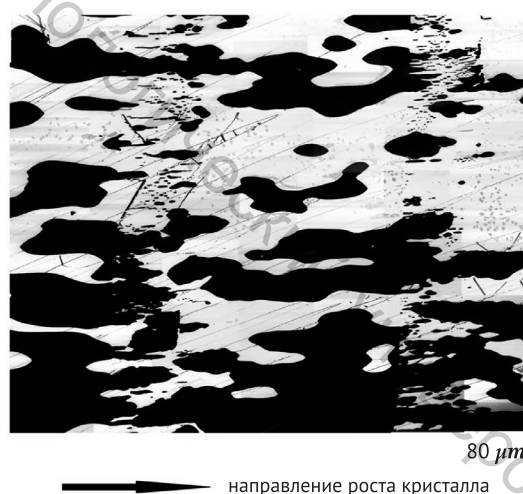


Рисунок 4 – Панорамное изображение доменной структуры кристаллов **TFC-TFC+Cr**, характеризующее изменение доменной структуры при нарастании кристалла от затравки к поверхности (слева направо). Пирамида роста {110}

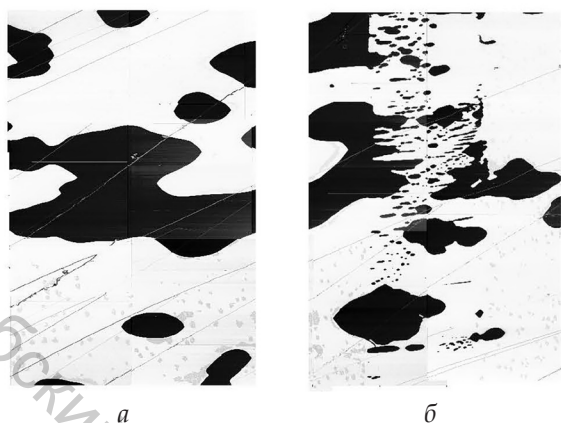


Рисунок 5 – Изображение доменной структуры (микроскопия пьезоотклика) кристаллов **TGS-TGS+Cr**, а – участок поверхности без примеси хрома, б – участок поверхности с полосой мелкодисперсной доменной структуры, соответствующей введению примеси хрома при выращивании кристалла. Площадь участков 78343,68 мкм²

$k_1 = 0,36$. В то же время суммарный периметр доменных стенок отличается в 2,3 раза: $L_1 = 2121$ мкм, $L_2 = 4878$ мкм.

В работе [12] 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. То есть кристаллы **TGS-TGS+Cr** с периодической примесной ростовой структурой могут характеризоваться модулированной неоднородностью свойств по объему, в частности проводимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплексное исследование доменной структуры кристаллов **TGS-TGS+Cr** с профильным распределением примеси ионов хрома Cr^{3+} методами НЖК и АСМ микроскопии выявило отличие их макро- и микросвойств от обычных кристаллов (с однородным распределением примеси по объему). Регулярное введение примеси приводит к образованию полос со специфической мелкодисперсной доменной структурой. Образование примесных полос в кристалле зависит от пирамиды роста. Плотность доменных границ в слоях с примесью хрома более чем в 2 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 ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Голенищев–Кутузов, А.В. (2000), Индуцированные домены и периодические доменные структуры в электро-и магнитоупорядоченных веществах, *Успехи физических наук*, 2000, Т. 170, № 7, С. 697-712.
2. Aleksandrovski, A.L. (1996), Periodic Ferroelectric Domain Structures for Nonlinear Optics, (1996), *Laser Physics*, 1996, V. 6, pp. 1003-1012.
3. Shur, V., Rumyantsev, E., Batchko, R., Miller, G., Fejer, M., Byer, R. (1999), Physical basis of the domain engineering in the bulk ferroelectrics, 1999. *Ferroelectrics*, V. 221, pp. 157-167.
4. Nai-ben Ming, Jing-fen Hong, Duan Feng (1982), The growth striations and ferroelectric domain structures in Czochralski – grown **LiNiO₃** single crystals, 1982, *Journal of materials science*, N 17, pp. 1663-1670.
5. Цедрик, М.С. (1986), *Физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата*, Минск, 216 с.
6. Шут, В.Н., Кашевич, И.Ф., Сырцов, С.Р. (2008), Сегнетоэлектрические свойства кристаллов триглицинсульфата с неоднородным распределением примеси, *Физика твердого тела*, 2008, Т. 50. Вып.1. С. 115–118.
7. Шут, В.Н., Кашевич, И.Ф., Сырцов, С.Р., Шнайdstейн, И.В. (2010), Сегнетоэлектрические водорастворимые кристаллы с закономерно неоднородным распределением примеси ионов хрома, *Кристаллография*, 2010, Т. 55, N 3, С. 495–498.
8. Belugina, N.V., Tolstikhina, A.L., Gainutdinov, R.V., (2001), About the nature of two-dimensional formations at the polar surface of cleaved triglycine sulfate crystals, *Ferroelectrics*, 2001, V. 249 (3-4), pp. 237-255.

REFERENCES

1. Golenishtchev-Kutuzov, A.V. (2000), Induced domains and periodic domain structures in electrical and magnetically ordered materials [Indutsirovannyye domeny i periodicheskiye domennyye struktury v elektro-i magnitouporyadochennykh veshchestvakh], *The successes of the physical sciences - Uspekhi fizicheskikh nauk*, 2000, V. 170, № 7, pp. 697-712.
2. Aleksandrovski, A.L. (1996), Periodic Ferroelectric Domain Structures for Nonlinear Optics, (1996). *Laser Physics*, 1996, V. 6, pp. 1003-1012.
3. Shur, V., Rumyantsev, E., Batchko, R., Miller, G., Fejer, M., Byer, R. (1999), Physical basis of the domain engineering in the bulk ferroelectrics, 1999. *Ferroelectrics*, V. 221, pp. 157-167.
4. Nai-ben Ming, Jing-fen Hong, Duan Feng (1982), The growth striations and ferroelectric domain structures in Czochralski – grown **LiNiO₃** single crystals, 1982, *Journal of materials science*, N 17, pp. 1663-1670.
5. Tsedrik, M. (1986), *Fizicheskiye svoystva kristallov semeystva triglitsinsul'fata* [Physical Properties of Crystals family Triglycine sulfate], Minsk, 216 p.
6. Shut, V.N., Kashevich, I.F., Sirtsov, S.R. (2008), Ferroelectric properties of triglycine sulfate crystals with an inhomogeneous impurity distribution [Segnetoelektricheskiye svoystva kristallov triglitsinsul'fata s neodnorodnym raspredeleniyem primesi], *Solid State Physics – Fizika tverdogo tela*, 2008, V. 50. N 1, pp. 115–118.
7. Shut, V.N., Kashevich, I.F., Sirtsov, S.R., Shnaydshteyn, I.V. (2010), Ferroelectric crystals with a water-soluble regular of the inhomogeneous impurity distribution of the chromium ions [Segnetoelektricheskiye vodorastvorimyye kristally s zakonomerno neodnorodnym raspredeleniyem primesi ionov

9. 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.
10. Донцова, Л.И., Тихомирова, Н.А., Булатова, Л.Г., Корина, Р.В. (1988), Общие закономерности в формировании доменной структуры чистых и примесных кристаллов ТГС, *Кристаллография*, 1988, Т. 33, Вып. 2, С. 450–458.
11. Шут, В.Н., Кашевич, И.Ф., Воттс, Б.Э. (2004), Сегнетоэлектрические водорастворимые кристаллы с закономерно неоднородным распределением примеси, *Кристаллография*, 2004, Т. 49, N 2, С. 253 – 261.
12. 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.
8. Belugina, N.V., Tolstikhina, A.L., Gainutdinov, R.V., (2001), About the nature of two-dimensional formations at the polar surface of cleaved triglycine sulfate crystals, *Ferroelectrics*, 2001, V. 249 (3–4), pp. 237–255.
9. Ankudinov, A.V., Titkov, A.N. (2005), Atomic force microscopy of polarization domains in ferroelectric films [Atomno-silovaya mikroskopiya polyarizatsionnykh domenov v segnetoelektricheskikh plenkakh], *Solid State Physics – Fizika tverdogo tela*, 2005, V. 47. N 6, pp. 1110–1117.
10. Dontsova, L.I., Tikhomirova, N.A., Bulatov, L.G., Corina, R.V. (1988), General regularities in the formation of the domain structure of pure and doped TGS crystals [Obshchiye zakonomernosti v formirovanii domennoy struktury chistyykh i primesnykh kristallov TGS], *Crystallography- Kristallografiya*, 1988, V. 33, N 2, pp. 450 – 458.
11. Shut, V.N., Kashevich, I.F., Watts, B.E., (2004), Ferroelectric crystals with natural water-soluble impurity inhomogeneity [Segnetoelektricheskiye vodorastvorimyeye kristally s zakonomerno neodnorodnym raspredeleniyem primesi], *Crystallography- Kristallografiya*, 2004, V. 49, N 2, pp. 253 – 261.
12. 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.

Статья поступила в редакцию 17.02.2015 г.