

ЗАРЯЖЕННЫЕ ДОМЕННЫЕ ГРАНИЦЫ В СЛОИСТЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

В.Н. Шут¹, С.Е. Мозжаров¹, И.Ф. Кашевич²

¹*Витебск, ВГТУ*

²*Витебск, ВГУ имени П.М. Машерова*

Доменные границы – очень тонкие области, разделяющие домены, играют существенную роль в электрических, электромеханических и оптических свойствах сегнетоэлектриков. Например, высокая подвижность стенок способствует быстрому переключению поляризации материала. В последнее десятилетие в связи с изучением размерных эффектов в сегнетоэлектрических микро и наноструктурах влияние доменных стенок на практически используемые свойства таких материалов стало иметь большое, а иногда и решающее значение. В обзоре [1] приведены основные концепции, лежащие в основе понимания физических механизмов образования и методы инженерии сегнетоэлектрических доменных границ, в сочетании с важными научными и практическими результатами в этой области. Например, заряженные доменные стенки в сегнетоэлектрических материалах интересны с фундаментальной и прикладной точек зрения, так как они обладают электрофизическими свойствами, отличными от объёмных. Так, по мнению авторов работы [2] заряженные доменные границы (ЗДГ) могут усиливать диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства материалов.

На уровне микроструктуры ЗДГ в сегнетоэлектриках представляют собой двумерные дефекты, разделяющие области материала с различающимися направлениями векторов спонтанной поляризации. Компенсация электрического поля связанного ионного заряда ЗДГ подвижными носителями приводит к формированию протяженных узких каналов с повышенной проводимостью в исходно диэлектрическом материале. Управляя положением и углом наклона ЗДГ по отношению к направлению спонтанной поляризации, можно изменять её проводимость в широком диапазоне [1]. Представляет в этой области также интерес развитие методов управления электропроводностью ЗДГ.

Цель данной работы – рассмотреть основные механизмы и условия существования заряженных доменных границ (ЗДГ) в сегнетоэлектрических кристаллах, а также изучить возможность создания такого рода границ в низкотемпературных кристаллах триглицинсульфата с периодической примесной структурой.

Материал и методы. Материалом для исследования являлись современные литературные данные по исследованию электрофизических свойств сегнетоэлектрических доменных стенок, а также сегнетоэлектрические кристаллы семейства триглицинсульфата (TGS) с периодической структурой из чередующихся ростовых полос номинально чистого TGS и легированных неизоморфной примесью ионов хрома (TGS–TGS+Cr), которые были выращены скоростным методом при постоянной температуре роста 31.4°C. Подробная методика получения неоднородных кристаллов описана в [3].

Результаты и их обсуждение. Доменные стенки являются однородной границей раздела разных направлений поляризации в сегнетоэлектрике и различаются в зависимости от угла между направлениями вектора спонтанной поляризации P_s в соседних доменах. В одноосных сегнетоэлектриках существуют только 180° доменные стенки. Поскольку связанный заряд создает электростатические поля в доменах, что энергетически невыгодно, доменные границы часто не несут никакого связанного заряда. Такая доменная граница является нейтральной и она ориентирована строго вдоль полярной оси. Такие стенки называются нейтральными доменными стенками. Доменные границы с ненулевым связанным зарядом называются заряженными доменными границами (ЗДГ) и характеризуются отклонением от нейтрального положения на некоторый угол

от полярной оси. Они несут связанный заряд из-за разрыва нормальной компоненты спонтанной поляризации P_s , требуют компенсации этого заряда свободными зарядами и могут обладать из-за этого высокой проводимостью.

Сложности в визуализации и исследовании свойств доменных границ связаны в первую очередь с их размерами, лежащими в пределах нескольких нанометров. Однако основные теоретические представления о величине электропроводности доменных стенок, а затем и соответствующие экспериментальные данные позволяют косвенно судить о степени заряженности доменных границ.

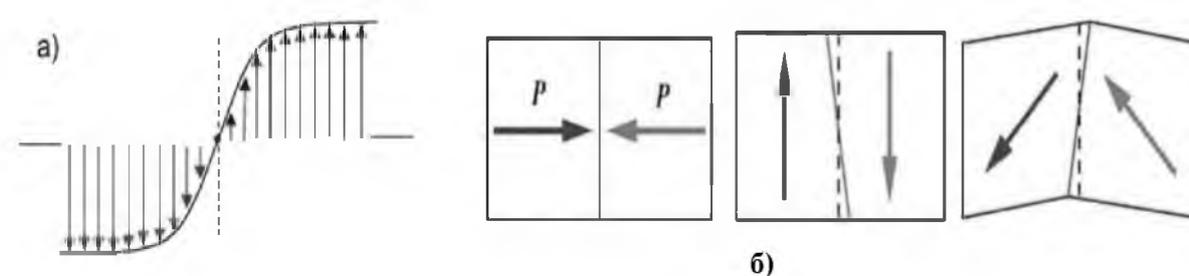


Рисунок 1 – Доменные границы различного типа в одноосных сегнетоэлектриках:
 а – изинговского (равновесного) типа, б – примеры заряженных доменных границ:
 сильно заряженная 180-градусная стенка, наклонная слабо заряженная стенка;
 наклонная слабо заряженная стенка.
 Штриховой линией отмечена электронейтральная конфигурация стенки

Необходимо отметить, что в большинстве работ экспериментальные исследования свойств ЗДГ в одноосных сегнетоэлектриках проводились на высокотемпературных кристаллах танталата лития LiTaO_3 и ниобата лития LiNbO_3 . Коммерчески доступные периодические доменные структуры, разработанные для оптических применений на основе этих кристаллов, обладают преимущественно нейтральными или почти нейтральными доменными границами. Однако существуют многочисленные экспериментальные инструменты для получения образцов с ЗДГ с настраиваемым углом между стенкой и ее электронейронной ориентацией, которая управляет связанным зарядом. Эти методы, как правило связаны с достаточно сложными внешними воздействиями различных полей на кристаллы в процессе их переполяризации, специальными режимами отжига вблизи точки Кюри. Различными методами удается получить увеличение проводимости доменных стенок в кристаллах LiNbO_3 до 10–13 порядков.

Специальное получение низкотемпературных сегнетоэлектрических кристаллов с ЗДГ не проводилось, т.к. это связано с особенностями выращивания и методами послеростового воздействия на такие кристаллы. Однако, проведенное в работе [4] исследование проводимости чистых и примесных полос для неоднородных кристаллов триглицинсульфата, легированных неизоморфной примесью ионов хрома (TGS-TGS+Cr) показало в 1.5–3 раза большую величину тока на омических интервалах ВАХ на примесных участках поверхности по сравнению с чистыми полосами. Кроме того, формирование полосчатой доменной структуры (бидоменной) на отдельных гранях таких полосчатых кристаллов с различным типом доменных границ - гладкими и "шероховатыми", позволяет предположить, что одним из методов создания ЗДГ может служить целенаправленное легирование кристаллов заряженными примесями ионов, модифицирующими электропроводящие свойства доменных стенок.

В работе [5] указано, что прямой рост доменов прекращается в слое с повышенной электропроводностью с формированием зигзагообразной ЗДГ (рисунок 2а).

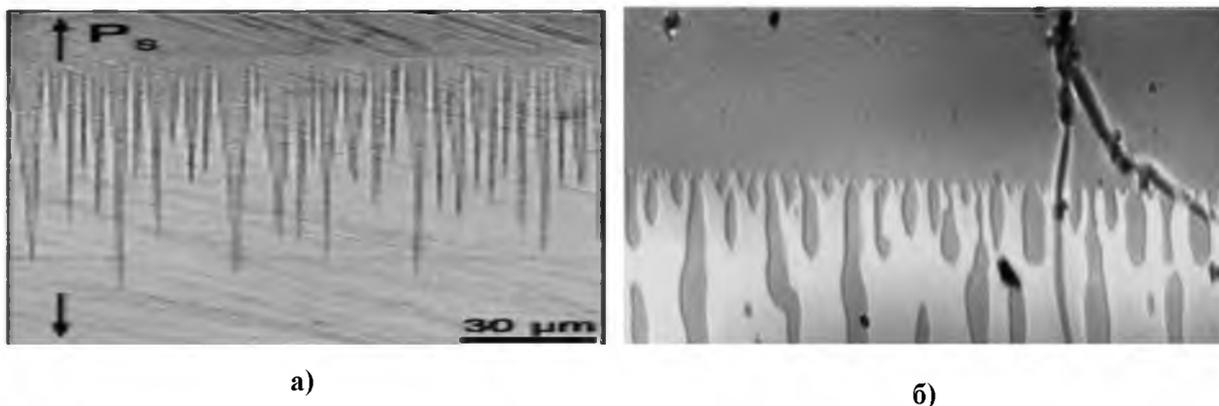


Рисунок 2 – фрагмент доменной структуры с ЗДГ в объеме конгруэнтного ниобата лития. Оптическая визуализация на Y срезе, согласно [5]; фрагмент доменной структуры TGS–TGS+Cr (метод НЖК)

Механизм градиента концентрации, на основании которого объясняется формирование регулярной доменной структуры в кристаллах LiNbO_3 , легированных ионами иттрия, можно развить с учетом электропроводящих свойств доменных стенок. А именно, гладкие доменные стенки образуются в местах, где градиент примеси имеет положительное значение, что соответствует наименьшей концентрации примеси, а "изрезанные" доменные стенки появляются в области где градиент меняет знак на отрицательное значение, т.е. где максимальная значение легирующих ионов. Исследования доменной структуры некоторых граней с определенной ориентацией вектора P_s и вектора градиента концентрации в примесном слое кристаллов (TGS–TGS+Cr) также может служить подтверждением этого объяснения (рисунок 2б).

Высокая электропроводность ЗДГ в LiNbO_3 по сравнению с кристаллами TGS–TGS+Cr связана, по-видимому, с различным типом свободных носителей заряда, а именно: в случае электронно-дырочного экранирования ожидается, что проводимость будет обусловлена свободой движения компенсирующих электронов или дырок в плоскости стенки, т.е. носителями с большой подвижностью. В случае смешанного электронно-ионного экранирования ожидается, что границы с ионным экранированием будут обладать относительно малой проводимостью из-за низкой подвижности ионов, что соответствует случаю TGS–TGS+Cr кристаллов.

Заключение. Доменные стенки в сегнетоэлектриках с ЗДГ могут быть нейтральными, слабо и сильно заряженными в зависимости от величины угла отклонения от полярного направления. Рассмотрены возможности формирования доменных структур с ЗДГ в процессе роста без воздействия внешних полей. Показано, что электропроводность различается не только между ЗДГ и материалом, но и между ЗДГ разного типа, что обусловлено различной подвижностью соответствующих носителей.

1. Bednyakov, S. Physics and applications of charged domain walls / S. Bednyakov, Boris I. Sturman, Tomas Sluka, Alexander K. Tagantsev and Petr V. Yudin // Computational Materials. – 2018 – Vol. 4. – P. 65 – 75.

2. Sluka, T. Anomalously thick domain walls in ferroelectrics / Sluka T., Tagantsev A., Damjanovic D., Setter N. // [Phys. Rev. – 2015. – В 91. – 060102(R).

3. Выращивание сегнетоэлектрических монокристаллов ТГС с послойно-периодическим изменением состава / В.Н. Шут, И.Ф. Кашевич // Наука – образованию, 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.

4. Formation of domain configurations of doped layered TGS ferroelectric crystals / A. L. Tolstikhina [et al.], I. F. Kashevich // Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докл. X Междунар. науч. конф., 22-26 мая 2023 г. – Минск: 2023. – С. 331–334.

5. Shur, V.Ya. Formation and evolution of charged domain walls in congruent lithium niobate / V.Ya. Shur et al. // Appl. Phys. Lett. – 2000. – Vol. 77. – P. 3636–3638.