

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ ТГС СО СЛОИСТОЙ ПРИМЕСНОЙ СТРУКТУРОЙ

Шут В. Н., Мозжаров С. Е., Кашевич И. Ф.

*Институт технической акустики НАН Беларуси, г. Витебск, Беларусь,
kashevich@tut.by*

Известно, что основные электрофизические свойства сегнетоэлектрических кристаллов во многом определяются их доменной структурой. Большой научный и практический интерес в этом плане связан с возможностью получать кристаллы с заданной конфигурацией доменов, формирующейся в процессе роста кристаллов или путем послеростовой обработки (“ferroelectric domain engineering”). Для одноосных сегнетоэлектриков одним из вариантов таких структур являются периодически поляризованные кристаллы с ростовой регулярной (слоистой) доменной структурой (РДС). В качестве примера создания и использования сегнетоэлектрических кристаллов с РДС можно привести широко исследуемые кристаллы группы ниобата лития, на основе которых разрабатываются элементы для лазерной техники, оптоэлектроники, акустоэлектроники. Регулярная доменная структура в этих кристаллах связана с промодулированной редкоземельными примесями кристаллической структурой – вхождение примеси имеет периодический характер. РДС возникает здесь как результат проявления микростроения примесной подструктуры [1]. Показано [2], что доменные стенки возникают всегда в местах, где градиент концентрации примеси меняет знак от плюса к минусу или наоборот и, в конечном счете, конфигурация и ориентация РДС определяются величиной и характером распределения легирующей примеси в сегнетоэлектрических кристаллах. Большинство работ, раскрывающих потенциальные возможности таких кристаллов с РДС, относятся к исследованию высокотемпературных кристаллов, выращиваемых из расплавов. Вопросы, связанные с получением и исследованием водородсодержащих кристаллов, получаемых из растворов (кристаллы изоморфных рядов дигидрофосфата калия (КДП), триглицинсульфата (ТГС), сегнетовой соли и др.), с заданной конфигурацией доменов путем создания периодического распределения примеси остаются менее изученными.

В данной работе представлен способ и кристаллизационная аппаратура для получения закономерно-неоднородных кристаллов ТГС, которые состоят из регулярных слоев, содержащих примеси ионов хрома (неизоморфная примесь) или L- α аланина (изоморфная примесь) и беспримесных слоев, а также результаты исследования влияния такого периодического распределения указанных примесей на формирование доменной структуры.

Для получения неоднородных кристаллов ТГС было использовано устройство, в котором слоистая примесная структура создавалась путем последовательного наращивания слоев в кристаллизуемых растворах, содержащих различную по составу и количеству примесь. В данном устройстве эти растворы помещаются в различные секции одного и того же кристаллизатора, поэтому температура роста одинакова в обоих случаях. Выращиваемые кристаллы перемещаются из одного раствора в другой механически с помощью специального устройства. Процесс выращивания происходит в данном устройстве следующим образом. Затравка погружается в раствор, перегретый на 0,5 °C выше температуры насыщения, затем температура раствора понижается до температуры роста. После завершения регенерации кристалл перемещается в другой раствор, и затем возвращается в первый раствор и т. д. Таким образом, наращиваются слои разного состава. В данном устройстве кристаллы выращивались методом снижения температуры в сегнетоэлектрической температурной области (при температурах роста от ~

32 °С до ~18 °С), т.е. ниже точки Кюри ($T_c = 49,1^\circ\text{C}$). Размер слоев задавался временем роста кристалла в каждом растворе. Например, для кристаллов ТГС:Сг размер слоев с примесью и без примеси задавался одинаковым и составлял 200–250 мкм.

При разработке методологии наблюдения и исследования доменной структуры были изучены и опробованы различные способы выявления доменной структуры сегнетоэлектрических кристаллов, в частности, избирательное травление, метод порошков (или декорирования), метод нематических жидких кристаллов (НЖК). Технически простым и информативным является метод НЖК [3]. В процессе исследования кристаллы ТГС раскалывались по плоскости спайности (010), перпендикулярно вектору спонтанной поляризации. На свежий скол наносилась пленка НЖК (с $\Delta\epsilon < 0$). В поляризационном микроскопе наблюдалось контрастное изображение статической доменной структуры в проходящем свете при скрещенных поляроидах в положении погасания. Кроме того, одновременно наряду с доменной структурой, хорошо определялась и морфология поверхности кристаллов, в частности, слои роста с различным содержанием примеси (рис. 1).

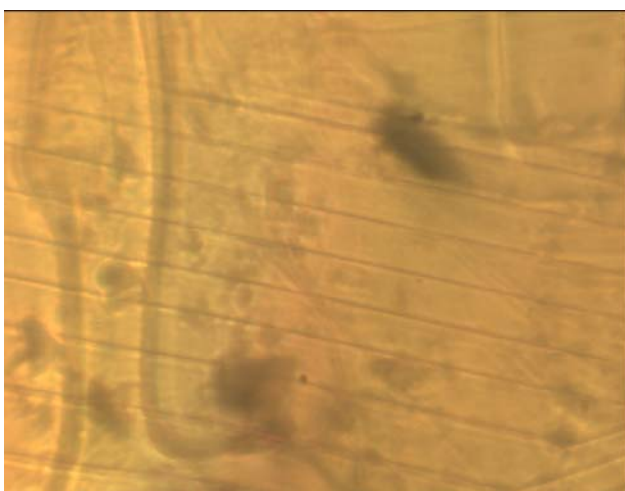


Рис. 1. Поверхность неоднородного кристалла ТГС:Сг с НЖК.

Проведенные исследования показали, что характер доменной структуры зависел в большой степени от пирамиды роста и периода примесной структуры, а также некоторых других факторов, например, расстояния исследуемого скола кристалла от затравки. Отметим, что в отличие от чистых кристаллов, у которых суммарный размер доменов с разным направлением спонтанной поляризации P_s обычно почти одинаков, в случае легированных кристаллов со случайным образом распределенной примесью наблюдается несовпадение этих размеров (униполярная доменная структура). В большинстве случаев доменная структура

ТГС:Сг с периодической примесной структурой представляла собой чередующиеся 180 градусные полосы с противоположным направлением P_s (рис. 2а), По-видимому, здесь примесные слои, подобно слоям роста в высокотемпературных кристаллах, также определяли границы доменов. Кроме того, проведенные исследования с использованием метода порошков (нами использовался в качестве порошка “Херох toner”) показали, что декорирование выявляет определенную структуру дефектов, коррелирующую с доменной структурой в сегнетоэлектрическом состоянии и сохраняющуюся даже в парафазе.

Картина доменной структуры неоднородных кристаллов ТГС, легированных изоморфной полярной примесью аланина, была иной: на фоне больших доменных областей одного знака наблюдались небольшие остаточные домены противоположного знака (рис. 2б). Отметим, что при исследовании кристаллов с периодическим послойным изменением концентрации примеси L- α - аланина с небольшим периодом примесной структуры (до 100 мкм) доменная и периодическая примесная структуры вообще не выявлялись, что свидетельствовало о монодоменном состоянии таких кристаллов.

Исследования процессов переключения в сегнетоэлектрических кристаллах под действием внешнего переменного поля позволяют косвенно судить о структуре и динамике доменов. Например, униполярность доменной структуры проявляется в несимметричности процессов переключения по отношению к знаку приложенного поля (петли диэлектрического гистерезиса смещены или искажены относительно осей приложенного поля и поляризации). При исследовании диэлектрических петель гистерезиса

кристаллов ТГС:Сг с полосчатой примесной структурой, в соответствии с выявленной доменной структурой, наблюдались симметричные петли гистерезиса, но с повышенным значением коэрцитивного поля, по сравнению с чистыми кристаллами. Петли гистерезиса неоднородных кристаллов АТГС были несимметричными, что свидетельствовало о высокой степени униполярности таких кристаллов, несмотря на то, что такие кристаллы содержали большие безпримесные участки. Последние данные согласуются с результатами работы [4], в которой показано монодоменизирующее влияние аланированных слоев на доменную структуру чистых слоев ТГС.

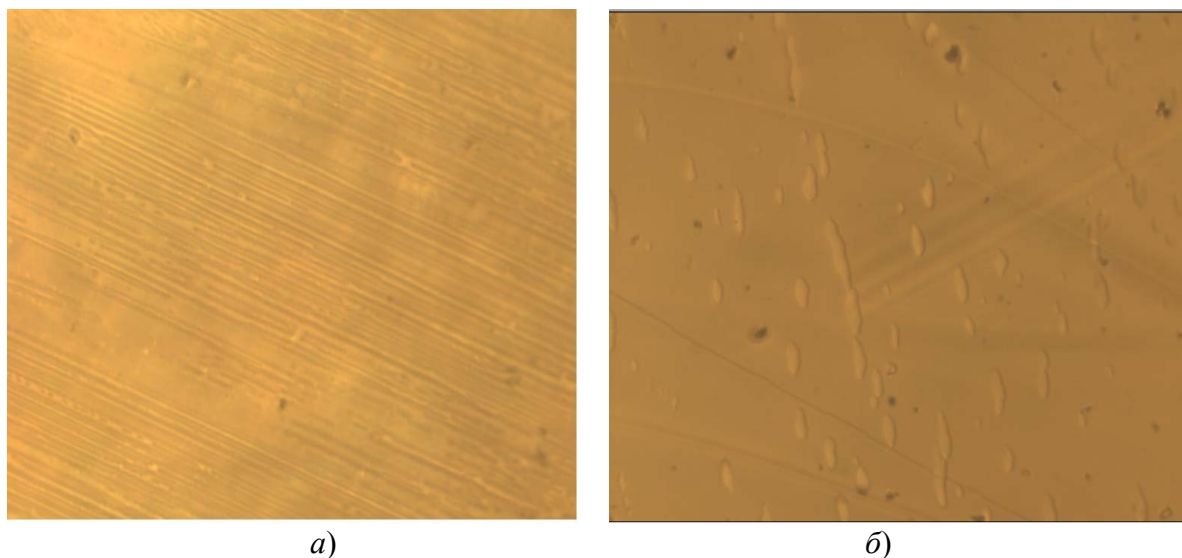


Рис. 2. Доменная структура кристаллов ТГС с периодическим послойным изменением примеси: *a* – ТГС:Сг, *б* – АТГС.

Проведенные исследования показали, что существует определенная корреляция доменной и дефектной структур для сегнетоэлектрических кристаллов ТГС, выращиваемых из растворов. Направление и конфигурация доменов примесных кристаллов ТГС во многом определяются количеством, качеством примеси и характером ее распределения. Это позволяют утверждать, что создание в процессе выращивания кристаллов в сегнетофазе ориентационно упорядоченного распределения примесей в их объеме может быть одним из эффективных способов управления конфигурацией доменной структуры, а следовательно и свойствами.

Список литературы

1. Евланова Е.Ф., Наумова И.И., Чаплина Т.О., Лаврищев С.В., Блохин С.А. // Физика твердого тела.- 2000. -Т.42. – В.9. С.1678 – 1681.
2. Ya-lin Lu, Yan – ging Lu, Xiang-fei Cheng and Nai-ben Ming. // Appl. Phys. Lett.,- 1996.- V.68, 6 May.- P. 2642 – 2644.
3. Тихомирова Н.А., Донцова Л.И., Пикин С.А. // Кристаллография.- 1978.- Т.23, Вып. 8.- С. 1239 - 1246.
4. Дука С.Н., Клубович В.В., Толочко Н.К., Тихомирова Н.А.//Кристаллография.- 1993.- Т.38, Вып. 2.- С. 200 - 205.