

ДОМЕННЫЕ ГРАНИЦЫ И ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ДЕФЕКТЫ В СЛОИСТЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ TGS

А. Л. Толстихина¹, Р. В. Гайнутдинов¹, А. К. Лашкова¹, Д. А. Золотов¹,
Б. С. Рошин¹, В. Н. Шут², С. Е. Мозжаров², И. Ф. Кашевич³, И. Е. Сипаков³

¹⁾ *Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,
Москва, Россия, e-mail: admir@crys.ras.ru*

²⁾ *Витебский государственный технологический институт, Витебск, Беларусь,
e-mail: isap@vstu.by*

³⁾ *Витебский государственный университет им. П.М. Машерова, Витебск, Беларусь,
e-mail: kashevich@tut.by*

Исследовано влияние периодического синусоидального распределения неизоморфной примеси ионов хрома в слоистых кристаллах TGS-TGS+Cr, выращиваемых из раствора, на формирование доменной структуры и характер доменных границ. Выявлена корреляция образования доменных границ в областях кристалла TGS-TGS+Cr при изменении градиента концентрации примеси. Проведено сравнение с аналогичными результатами исследований для высокотемпературных кристаллов ниобата лития с регулярной доменной структурой. Обсуждается механизм критического градиента примеси при формировании доменных стенок с различной топологией.

Ключевые слова: сегнетоэлектрические кристаллы; доменная структура; доменные границы; триглицинсульфат; ниобат лития; регулярная ламинарная доменная структура; градиент концентрации примеси.

DOMAIN BOUNDARIES AND TOPOLOGICAL DEFECTS IN LAYERED FERROELECTRIC TGS CRYSTALS

A. L. Tolstikhina¹, R. V. Gainutdinov¹, A. K. Lashkova¹, D. A. Zolotov¹,
B. S. Roschin¹, V. N. Shut², S. E. Mozzharov², I. F. Kashevich³, I. E. Sipakov³

¹⁾ *Institute of Crystallography A.V. Shubnikov Federal Research Center
“Crystallography and Photonics” RAS, Moscow, e-mail: admir@crys.ras.ru*

²⁾ *Vitebsk State Institute of Technology, Vitebsk, Belarus*

³⁾ *Vitebsk State University P.M. Masherova, Vitebsk, Belarus*

Corresponding author: I. F. Kashevich (kashevich@tut.by)

The influence of the periodic sinusoidal distribution of a non-isomorphic impurity of chromium ions in layered TGS-TGS+Cr crystals grown from solution on the formation of a domain structure and the nature of domain boundaries has been studied. A correlation has been revealed for the formation of domain boundaries in regions of the TGS-TGS+Cr crystal with changes in the gradient of impurity concentration. A comparison is made with similar research results for high-temperature lithium niobate crystals with a regular domain structure. The mechanism of the critical gradient of impurity concentration during the formation of domain walls with different topologies is discussed.

Key words: ferroelectric crystals, domain structure, domain boundaries, triglycine sulfate, lithium niobate, regular laminar domain structure, impurity concentration gradient

ВВЕДЕНИЕ

Изучение исследовательского и прикладного аспекта развития физики кристаллов активных диэлектриков, которые широко используются для хранения, обработки и передачи электрических и оптических сигналов, показывает, что основные пути получения новых материалов для функциональной электроники связаны с созданием статических и динамических неоднородностей в кристаллических средах. Такие специально созданные неоднородности, как правило, формируются в результате технологических процессов и/или путем воздействия различных внешних физических полей. Создание пространственно неоднородных структур лежат в основе прогресса получения наукоемких интегрированных и композитных материалов. Поэтому, с точки зрения физики конденсированного состояния и практического материаловедения, актуальными являются вопросы, связанные с разработкой методов создания таких специально созданных неоднородностей в кристаллических средах, а также изучением эффектов взаимодействия статических и динамических неоднородностей с внешними полями. Особенно важно изучение таких эффектов в полярных кристаллах, претерпевающих структурные фазовые переходы, обладающих доменной структурой, и которые являются аномально чувствительными ко всякого рода неоднородностям и внешним воздействиям [1, 2]. Один из наиболее эффективных методов управления доменной структурой, а, следовательно, и свойствами кристаллов активных диэлектриков связан с введением в решетку оптически либо электрически активных центров примеси. Примером таких исследований по выращиванию, характеристике и физическим свойствам являются сегнетоэлектрические кристаллы ниобата лития LiNbO_3 и танталата лития LiTaO_3 с периодическими ламинарными доменами, полученными в системе роста по методу Чохральского [3]. Расплав был легирован растворенными веществами, такими как иттрий, индий или хром. Для создания полос роста в растущих кристаллах использовались либо эксцентрические вращения, либо подача импульсов электрического тока с обратной полярностью.

Создание регулярной доменной ламинарной структуры со 180 - градусными доменами в сегнетоэлектрических кристаллах, выращиваемых из растворов, проводилось на примере кристаллов триглицинсульфата с периодическим распределением примеси ионов хрома по объему (TGS-TGS+Cr)[4].

Целью работы явилось исследование влияния особенностей профильного распределения примесей хрома по объему кристаллов слоистых сегнетоэлектрических монокристаллов триглицинсульфата, легированных хромом, на формирование и характер доменных границ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалом исследования явились сегнетоэлектрические кристаллы, выращиваемые из растворов, послойно легированные неизоморфной примесью ионов хрома (TGS-TGS+Cr). Методика выращивания и подготовка образцов для исследования подробно описана в работе [4]. Методика определения профильного распределения примеси по объему слоистого кристалла, а также данные о ширине полос, концентрации примеси и характере профильного распределения примеси в слоистых кристаллах TGS-TGS+Cr, впервые были получены в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН методами рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и зондовой микроскопии [5]. Проведено сопоставле-

ние полученных данных с характером доменной структуры, исследованной с помощью метода нематических жидких кристаллов (НЖК).

Для проведения сравнения полученных результатов по корреляции распределения примеси и формирования доменных границ в TGS-TGS+Cr с аналогичными процессами создания регулярной доменной структуры (РДС) в высокотемпературных кристаллах ниобата лития (LN) путем модулированного введения примесей иттрия использовали данные публикации [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании доменной структуры слоистых кристаллов было установлено, что регулярная 180- градусная доменная структура наблюдалась не по всему кристаллу, а только для отдельных граней.

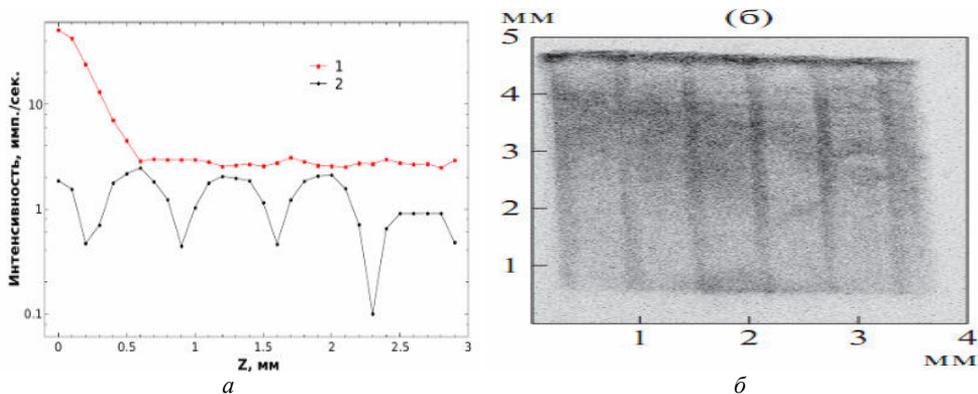


Рис. 1. Результаты исследований: *a* – профильного распределения примеси ионов хрома в кристаллах TGS-TGS+Cr, РФА метод; *б* – изображение полосчатых кристаллов TGS-TGS+Cr, рентгенотопографический анализ

Для такой области кристалла с РДС методами рентгенофлуоресцентного анализа и рентгеновской топографии была проведена оценка степени равномерности вхождения примеси в объеме неоднородных кристаллов TGS-TGS + Cr, а также исследована ширина легированной и чистой полосы. Изучены доменные границы методами оптической и атомной силовой микроскопии

Установлено, что примесь в кристалле распределена по синусоидальному закону (рисунок 1, *a*), при этом кривая распределения ионов хрома имеет широкие максимумы и резкие минимумы. В областях, где градиент концентрации примеси меняет знак, образуются доменные стенки. Причем характер доменных стенок был разный, а именно, наблюдались как гладкие доменные стенки, так и имеющие изрезанный неровный контур (рисунок 2, *a*). Эти результаты во многом совпадали с исследованиями доменов кристаллов LN, выращиваемых из растворов, РДС у которых также модулировалась специально введенными примесями иттрия [6].

Согласно [6] было также установлено, что в местах где градиент концентрации меняет знак образуются доменные стенки, причем там, где градиент начинает возрастать, образуются отрицательные домены, при отрицательном градиенте – положительные домены. Кроме того, структура доменных стенок является разной – происходит чередование гладких стенок и с изрезанной структурой. Резкий минимум концентрации примеси соответствовал гладкой стенке, а растянутый максимум –

изрезанной, рыхлой границе. Для объяснения этого явления в работе предлагается механизм, основанный на критическом градиенте примеси (рисунок 2, б), согласно которому формирование РДС происходит лишь только тогда, когда градиент концентрации примеси в слоях роста достигает определенной величины, доменные стенки всегда расположены в местах, где градиент концентраций растворенного вещества Y меняет знак с плюса на минус или наоборот (рисунок 2, б). Однако, причины этого эффекта до конца не были выяснены.

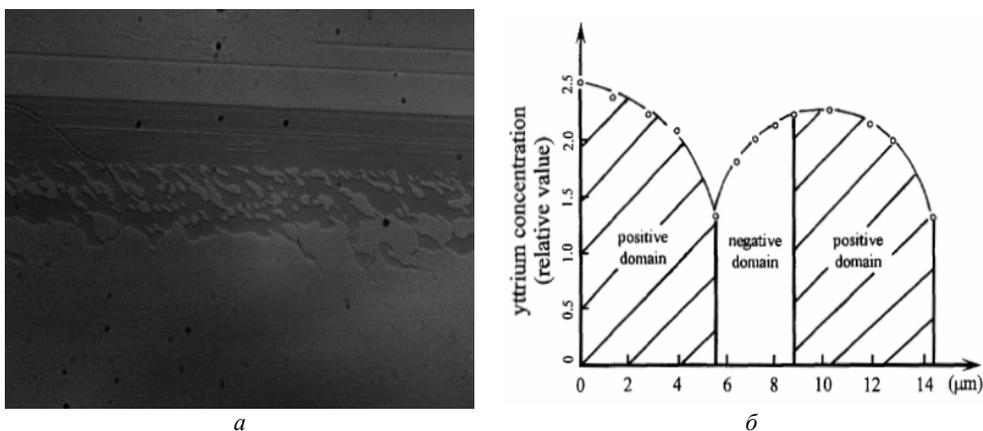


Рис. 2. Фрагмент доменной структуры кристалла TGS-TGS+Cr с различным типом доменных стенок (оптическая микроскопия НЖК метод) (а) и распределение концентрации иттрия и структуры сегнетоэлектрических доменов во вращательных стратах [по 6] (б)

В отличие от работы [6], исследование доменной структуры TGS-TGS+Cr во взаимосвязи со сформированной периодической примесной структурой показало, что на формирование РДС и конфигурацию доменов влияло много факторов - режим выращивания (сегнето-или парафаза), период примесной структуры, индекс пирамиды роста, расстояния скола от затравки. Кроме того, на отдельных участках неоднородных кристаллов наблюдалась квазирегулярная примесная структура, которая была результатом разной скорости роста кристалла при наличии и отсутствии примеси в ростовом растворе. На грани $\langle 110 \rangle$, например, размеры ростовых полос отличались более чем в 3 раза по сравнению с быстрорастущей гранью $\langle 101 \rangle$ (рисунок 3, а).

Вблизи затравки расположение доменов повторяло, в основном, рисунок пирамиды роста затравки. В случае пирамиды роста, когда направление вектора поляризации было нормально вектору градиента концентрации примеси, доменная структура представляла типичную для кристаллов TGS картину (рисунок 3, б). Домены вторичной компоненты «не задерживались» на границах примесных слоев. Методом НЖК периодическую ростовую структуру на полярных сколах образца (рисунок 3, а) можно было наблюдать только на некоторых пирамидах роста, в основном, когда вектор поляризации имел ненулевую составляющую на направление нормали к поверхности (например, для $\langle 110 \rangle$ пирамиды). Так в пирамиде роста $\langle 110 \rangle$ с периодической примесной структурой с величиной периода менее 250 мкм домены вторичной компоненты не были выявлены, т.е. эта область была полностью монодоменной.

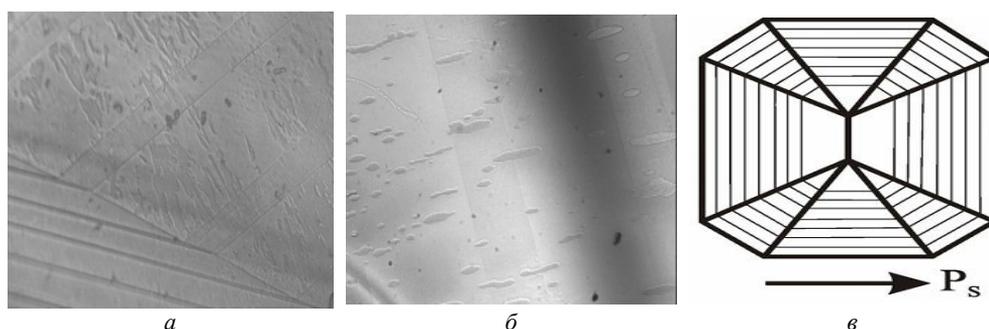


Рис. 3. а, б – Доменная структура кристаллов TGS-TGS+Cr для разных пирамид роста с послойным периодическим распределением примеси (оптическая микроскопия, метод НЖК);
 в – схематическое изображение полос роста и направления вектора спонтанной поляризации P_s

По-видимому, большие монодоменные области здесь возникали в результате явления монодоменизации относительно тонких номинально чистых слоев, смежных с монодоменными слоями с примесью. Подобное явление обнаружено в кристаллах TGS, содержащих аланированные слои (т.е. легированные изоморфной полярной примесью L- α аланина) [7]. Эти исследования подтверждают богатую природу примесных дефектных структур и ее сложную корреляцию с характером доменной структуры в слоистых сегнетоэлектрических кристаллах TGS-TGS+Cr, ее влияние на формирование РДС и получение материалов с заданными свойствами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлена корреляция образования регулярной доменной структуры и характера распределения примеси для слоистых кристаллов TGS-TGS+Cr. Установлено, что конкретная реализации доменного состояния в кристаллах зависит от многих причин, основными из которых являются индекс пирамиды роста, размеры примесного слоя и скорость роста (пересыщение раствора). Показано, что селективное неоднородное распределение примеси приводит к формированию различного типа доменной структуры, в том числе, ламинарной 180 градусной регулярной структуры. Доменная структура будет иметь периодический слоистый характер в случае, если вектор градиента концентрации примеси имеет не нулевую составляющую на направлении вектора спонтанной поляризации. При размерах периода свыше 500 мкм и в пирамидах роста, где вектора спонтанной поляризации P_s и градиента концентрации примеси $\text{grad } \delta_c$ были строго перпендикулярны, формируется типичная, в основном, полидоменная структура независимо от полосчатого распределения примеси. При периодах слоев менее 200 мкм причина модификации свойств кристалла TGS-TGS+Cr заключается в фиксации доменной структуры за счет пиннинга доменных границ на дефектах, возникающих при внедрении ионов хрома в кристаллическую решетку, и снижении в результате этого подвижности доменных стенок.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Ferroelectric Superlattice: Materials and Applications. Review/ Shi-Ning Zhu [et al.] // Phase Transitions. – 2000. – Vol.72. – P. 239–298.
2. Mantese, J.V. Graded Ferroelectrics, Transpacitors and Transponents/ Mantese, J.V., Alpay S.P.- Springer Science+Business Media, Inc., 2005. – 160 p.
3. Периодическая доменная структура в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Y}$, выращиваемых методом Чохральского/ Евланова Е.Ф. [и др.] // Физика твердого тела.- 2000. -Т.42, В.9.- С. 1678–1681.
4. Формирование регулярной доменной структуры в кристаллах TGS–TGS + CR с профильным распределением примеси / Н. В. Белугина [и др.] // Кристаллография. – 2015. – Т. 60, № 4. – С. 609–615.
5. Scanning Capacitance Microscopy of Triglycine Sulfate Crystals with the Profile Chromium Distribution/ R. V. Gainutdinov [et al.] // Crystallography Reports .-September 2018, Volume 63, Issue 5, pp 784–790.
6. Ming N.-B. The growth striations and ferroelectric domain structures in Czochralski-grown LiNbO_3 single crystals / N.-B. Ming, J.-F. Hong, D. Feng// J. Mat. Sci. – 1982. – Vol. 17:6. – P. 1663–1670.
7. Доменная структура и свойства кристаллов TGS, послойно легированных примесью $D,L-\alpha$ – и $L-\alpha$ – аланина / Толстихина А.Л. [и др.] // Кристаллография. – 2016. – Т. 61, № 4. – С. 975–981.

ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК ПОЛИИМИДА, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ВЫСОКОЙ ДОЗОЙ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА

**А. В. Ющик¹, Даи Синьи¹, М. Г. Лукашевич¹,
В. Б. Оджаев¹, В. Ф. Валеев², Р. И. Хайбуллин²**

¹⁾ *Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: yuschick111alex@gmail.com*

²⁾ *Казанский физико-технический институт, Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Россия, e-mail: rik@kfti.knc.ru*

В диапазоне длин волн 200–3000 нм исследовано пропускание и отражение исходных и имплантированных высокой дозой ($D_1 = 5 \cdot 10^{16}$ и $D_2 = 1,25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$) ионов железа тонких (40 мкм) пленок полиимида. Интегральный коэффициент пропускания при имплантации уменьшается более чем в три раза, а интегральный коэффициент отражения имеет немонотонную зависимость, показывая увеличение в 2,4 и 1,5 раза при дозе $D_1 = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и падении света на имплантированную и не имплантированную стороны соответственно, и уменьшение до величины отражения исходной пленки независимо от стороны падения при дозе $D_2 = 1,25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, обусловленное карбонизацией приповерхностного слоя пленки и формированием в нем включений железа и его оксидов.

Ключевые слова: пленка; полиимид; имплантация; ион; железо; шероховатость; пропускание; отражение.