

## ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА ДОМЕННЫХ СТенок В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ TGS С ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ПРИМЕСНОЙ СТРУКТУРОЙ

Толстихина А.Л.<sup>1</sup>, Гайнутдинов Р.В.<sup>1</sup>, Лашкова А.К.<sup>1</sup>, Иванова Е.С.<sup>1</sup>, Шут В.Н.<sup>2</sup>,  
Мозжаров С.Е.<sup>2</sup>, Кашевич И.Ф.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва, Россия*

<sup>2</sup>*ВГТУ, г. Витебск, Беларусь*

<sup>3</sup>*ВГУ имени П.М. Машерова, г. Витебск, Беларусь*  
kashevich@tut.by

Сегнетоэлектрические материалы определяются их способностью существовать в нескольких возможных состояниях или доменах, которыми можно управлять и переключать внешним полем. Как таковые, они являются востребованными функциональными материалами и стали объектом интенсивных исследований на десятилетия. Сегнетоэлектрические домены отличаются только своей ориентацией и могут сосуществовать в материале, где они разделены доменными стенками. Очень часто сегнетоэлектрические доменные стенки рассматривались как простые интерфейсы и изучались как таковые. С классической точки зрения, они занимают пренебрежимо малую объемную долю в материале, и их значимость для физических свойств сегнетоэлектриков видится через их движение или взаимодействие с дефектами, а не через их конкретные характеристики. Идея о том, что сегнетоэлектрические доменные стенки обладают собственными физическими свойствами, обсуждалась еще в 1970-х годах на основе теоретических моделей. Указывалось также на их специфические свойства. Совсем недавно, после основополагающей работы конца 1990-х годов [1,2], экспериментальные данные по свойствам доменных стенок вызвали новый интерес, например, с необычной проводимостью в диэлектриках или их полярными свойствами. Эти исследования привели к новой концепции устройств, названной инженерией доменных стенок, где активным элементом является доменная стенка, а не объемный материал.

Прогресс в этой новой области требует экспериментальных методов, способных дать представление о внутренней структуре и специфических свойствах доменных стенок. Очевидно, что очень маленький размер сегнетоэлектрических стенок представляет собой проблему. Недавний всплеск в этой области во многом связан с развитием экспериментальных методов с очень хорошим пространственным разрешением. Сюда входит современная атомно-силовая микроскопия в различных режимах ее работы или просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения для атомистических изображений.

В большинстве случаев особенности доменных структур формируются в результате их взаимодействия с иными дефектами кристаллической решетки, закреплением участков доменных стенок (декорированием) этими дефектами. Наиболее информативными в этом плане могут являться исследования свойств доменных границ в кристаллах с периодической примесной ростовой структурой. Изучение особенностей таких сегнетоэлектрических кристаллов вблизи доменных границ, влияния состояния доменных границ на их свойства позволит совершенствовать управление процессами переключения спонтанной поляризации и существенно продвинуться в улучшении известных и создании новых многофункциональных устройств на основе сегнетоэлектриков.

В данной работе исследовалась структура доменных стенок сегнетоэлектрических кристаллов триглицинсульфата (TGS) с периодическим послойным изменением как изомофной (L,D- $\alpha$ -аланин: DLATGS–LATGS), так неизоморфной (ионы хрома: TGS+Cr) примеси с точки зрения симметрии доменных границ и их электропроводящих свойств.

Прецизионное выявление доменной структуры методами атомно-силовой микроскопии (токопроводящей и микроскопии пьезоэлектрического отклика МПО) и измерение электрических характеристик проводилось в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

С помощью программного обеспечения SPIP 6.1.1 (ImageMetrology) проведена обработка МПО-изображений двух участков поверхности с одинаковой площадью  $15.7 \times 10^4$  мкм<sup>2</sup>: первый – участок с похожими по размерам доменами сложной формы (полоса DLATGS), второй – практически монокристаллический с ветвящимися доменами противоположной компоненты (полоса LATGS) (рисунок 1).

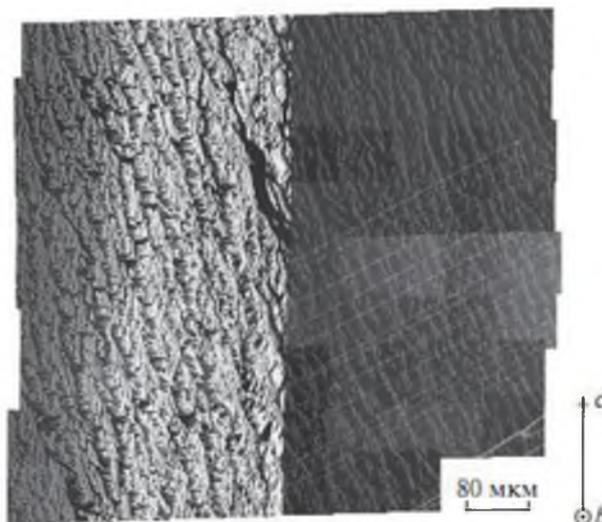


Рисунок 1 – Панорамное изображение доменной структуры полосчатых кристаллов (0.25%) DLATGS–(0.25%) LATGS, характеризующее изменение доменной структуры при нарастании кристалла от затравки к поверхности. Слева полоса DLATGS, справа LATGS. Пирамида роста {110}. Ширина полос, параллельных естественной грани (фронт роста), составляет ~250 мкм. Микроскопия пьезоотклика [3]

Данные участки сравнивали по двум параметрам: по статической униполярности и суммарному периметру доменных стенок. Статическая униполярность в разных полосах различается в 2 раза:  $k_1 = 0.46$ ,  $k_2 = 0.93$ . Суммарный периметр доменных стенок различается в 2,5 раза:  $l_1 = 9 \times 10^4$ ,  $l_2 = 3.6 \times 10^4$  мкм. То есть при добавлении примеси изомера D- $\alpha$ - к L- $\alpha$ -аланину в равном количестве в 2 раза уменьшается статическая униполярность и в 2.5 раза увеличивается периметр доменных стенок. Таким образом, в объеме кристалла DLATGS–LATGS формируются периодические полосы с доменной структурой, локальные сегнетоэлектрические характеристики которых различаются примерно в 2 раза, что, по-видимому, происходит в большой степени из-за увеличения длины доменных границ.

Методом проводящей АСМ получены токовые изображения поверхности образца полосчатого кристалла TGS-TGS+Cr. В области доменной стенки наблюдалась более высокая проводимость. Представлялось интересным оценить разницу проводимости чистых и примесных полос кристаллах TGS–TGS+Cr другим зондовым методом с помощью петаомметра B2987A на зондовой станции «Cascade Microtech Tesla». Площадь зонда составляла 1мкм<sup>2</sup>. Поскольку доменные границы TGS обладают повышенной проводимостью, то можно ожидать, что участки кристалла с большей плотностью доменных стенок на единицу площади также должны лучше проводить электрический ток. Сравнительное исследование проводимости чистых и примесных полос кристалла на зондовой станции (рисунок 2) демонстрирует в 1.5–3 раза большую величину тока на омических интервалах ВАХ на примесных участках поверхности (кривая 1) по сравнению с чистыми (кривая 2).

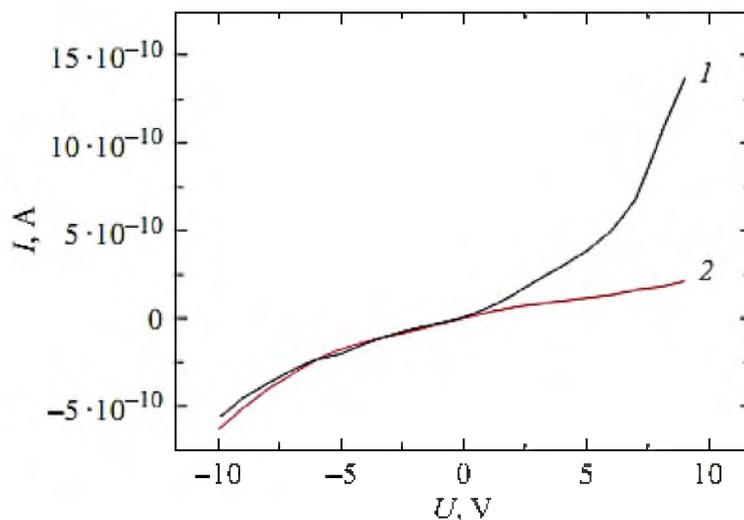


Рисунок 2 – ВАХ кристалла TGS–TGS+Cr: 1 – для полосы TGS+Cr, 2 – TGS. Источник тока подключен к платформе зондовой станции

Литературные данные говорят о том, что механизм проводимости TGS еще однозначно не установлен. Например, первоначальная гипотеза о протонном характере проводимости была позже подвергнута сомнению [4] (различное поведение проводимости вдоль разных кристаллографических направлений при введении радиационных дефектов заставило предположить, что вдоль разных направлений могут действовать различные механизмы). В представленном случае наиболее естественно рост проводимости в примесных слоях с Cr<sup>3+</sup> объяснить за счет сквозной электронной проводимости и повышенной плотности доменных стенок. Установлено также, что диэлектрическая проницаемость в примесных областях поверхности падает примерно в 4–6 раз по сравнению с номинально чистыми участками полосчатых кристаллов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Prashant R. Potnis, Nien-Ti Tsou and John E. Huber A. Review of Domain Modelling and Domain Imaging Techniques in Ferroelectric Crystals//Materials 2011, V. 4, pp. 417-447.
2. Catalan G, Seidel J, Ramesh R and Scott J F 2012 Rev. Mod. Phys. 84 119–56
3. Gainutdinov R. V., Belugina N. V., Tolstikhina A. L., Ivanova E. S., Kashevich I. F., Shut V. N., Mozzharov S. E. Study of Domain Structure and Dielectric Properties of Layered TGS -TGS + Cr Crystals // Ferroelectrics, 486: 33–40, 2015.
4. R.V. Gainutdinov, A. L. Tolstikhina, A. K. Lashkova, N. V. Belugina, V. N. Shut, S. E. Mozzharov, and I. F. Kashevich. Application of Scanning Capacitance Force Microscopy for Detecting Impurity Phases in Ferroelectric Triglycine Sulfate //Technical Physics, 2019, Vol. 64, No. 11, pp. 1602–1608.