

Формирование ансамблей нанодоменов при переключении поляризации в монокристаллах $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6:\text{Ce}$

© В.Я. Шур¹, В.А. Шихова¹, Д.В. Пелегов¹, А.В. Иевлев¹, Л.И. Ивлева²

¹ Уральский государственный университет,
Екатеринбург, Россия

² Институт общей физики РАН,
Москва, Россия

E-mail: vladimir.shur@usu.ru

(Поступила в Редакцию 10 мая 2011 г.)

Представлены результаты исследования эволюции нано- и микродоменной структуры в монокристаллах релаксорного сегнетоэлектрика ниобата бария-стронция $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$, легированного церием. Показано, что исходная нанодоменная структура представляет собой самоподобный трехмерный лабиринт. Определена фрактальная размерность, а также средний период полученной структуры. Показано, что приложение серии знакопеременных импульсов электрического поля позволяет создать монодоменное состояние в поверхностном слое. Исследованы особенности роста и „слияния“, а также форма ансамблей изолированных нанодоменов, образующихся при переключении из монодоменного состояния. Формирование ансамблей нанодоменов рассмотрено как результат самоорганизованного дискретного переключения, контролируемого эффектом детерминированного зародышеобразования.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (гранты № 10-02-96042-р-урал-а и 10-02-00627-а), Министерства образования и науки (контракты П870, 02.74011.0171 и 16.552.11.7020).

1. Введение

Сегнетоэлектрические кристаллы твердых растворов ниобата бария-стронция $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN_x) являются одноосными полярными соединениями со структурой тетрагональных вольфрамовых бронз, описываемых общей формулой AB_2O_6 [1,2], и демонстрируют релаксорное поведение [3]. Симметрия кристаллов SBN в сегнетоэлектрической фазе относится к точечной группе C_{4v} [2,3]. Как и в любом одноосном сегнетоэлектрике, доменная структура SBN состоит из доменов, разделенных 180° доменными стенками [1].

Монокристаллы SBN обладают высокими значениями электрооптического, нелинейно-оптического, пьезоэлектрического и пирозлектрического коэффициентов [4,5], что делает их перспективными материалами для применения в оптоэлектронике, пьезотехнике, нелинейной оптике и голографии [3,6]. Обсуждается вопрос о возможности использования монокристаллов SBN с регулярной доменной структурой для преобразования длины волны лазерного излучения в режиме фазового квазисинхронизма [7]. Для получения высокой эффективности преобразования частоты лазерного излучения необходимо создавать прецизионную регулярную доменную структуру. Вместе с тем процесс создания доменной структуры при воздействии электрического поля в монокристаллах SBN к настоящему времени недостаточно глубоко изучен.

Предпринятые в 1970-х годах попытки визуализировать домены в монокристаллах SBN с помощью оптической микроскопии после селективного химического травления или декорирования не увенчались успехом [3].

Статическая доменная структура была визуализирована с помощью поляризационного микроскопа в пластинах, вырезанных под углом 45° к полярной оси кристалла [8]. При этом приложение электрического поля, превышающего пороговое значение, приводило к формированию в термически деполаризованных образцах полосовой доменоподобной структуры с микронным периодом [8].

Использование различных мод сканирующей зондовой микроскопии позволило существенно улучшить пространственное разрешение при исследовании статической микро- и нанодоменной структуры в монокристаллах SBN [9–11]. При помощи силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМПО) было обнаружено, что доменная структура монокристаллов SBN61, образующаяся после термической деполаризации, представляет собой островки с характерными размерами порядка сотен нанометров [10]. В SBN61:Ce (0.8–1.13 at.%) в определенном температурном интервале было выявлено сосуществование полярных нанообластей (нанодоменов) с противоположным направлением поляризации и неполярных включений [11]. При понижении температуры укрупнялись полярные нанообласти и уменьшалась доля неполярных включений.

Имеется лишь незначительное число публикаций, посвященных изучению кинетики доменной структуры в монокристаллах SBN, в которых эволюция доменной структуры исследовалась с использованием таких обладающих сравнительно низким пространственным разрешением методов, как оптическая микроскопия [12–14] и декорирование нематическими жидкими кристаллами [15,16].

В настоящей работе в монокристаллах SBN61:Ce исследовались лабиринтовая исходная доменная структура, образующаяся после термической деполяризации, и доменная структура, полученная переключением из монодоменного состояния. Для визуализации доменов с высоким пространственным разрешением использован метод СМПО. Проведен фрактальный и корреляционный анализ изображений лабиринтовой исходной доменной структуры. Монодоменное состояние было создано в поверхностном слое приложением серии знакопеременных импульсов электрического поля. Изображения статических доменных структур, сформировавшихся после частичного переключения, использовались для изучения структуры и формы ансамблей изолированных нанодоменов, а также процесса „слияния“ соседних ансамблей.

2. Исследуемые кристаллы и методика эксперимента

Исследуемые пластины были вырезаны перпендикулярно полярной оси из легированных 0.004 mass% CeO_2 объемно-профилированных монокристаллов $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN61:Ce), выращенных из расплава модифицированным способом Степанова в Институте общей физики РАН (Москва) [17]. Выбор SBN61 обусловлен тем, что монокристаллы указанного состава обладают наилучшим оптическим качеством [3]. Полярные грани исследуемых пластин толщиной около 0.5 mm были тщательно отполированы.

Исследования статической доменной структуры с высоким пространственным разрешением производились методом СМПО с помощью зондовой нанолaborатории NTEGRA Aura (Нанотехнологии МДТ, Россия). Были использованы кантилеверы DCP20 (Нанотехнологии МДТ, Россия) с проводящим алмазоподобным покрытием. Визуализация доменной структуры осуществлялась при приложении модулирующего напряжения амплитудой 5–15 V и частотой 12.5–17.4 kHz. Электрическое поле было приложено между верхним подвижным электродом, представляющим собой проводящий зонд, находящийся в контакте с поверхностью образца, и нижним электродом из серебряной пасты. Для закрепления образца на металлическом диске также была использована серебряная паста. Механические колебания поверхности сегнетоэлектрика, возникающие при приложении переменного электрического поля за счет обратного пьезоэлектрического эффекта, были измерены с помощью селективного усилителя LockIn SR-830 (Stanford Research Systems, США) [18].

Кроме того, для выявления статической доменной структуры использовалось селективное химическое травление концентрированной плавиковой кислотой HF в течение около 10 min при комнатной температуре. Образовавшийся рельеф поверхности измерялся методом контактной атомно-силовой микроскопии.

Приложение электрического поля для переключения поляризации производилось в ячейке с электродами на основе жидкого электролита, описание которой приведено в [13]. Прямоугольные импульсы поля генерировались платой ЦАП PCI-6251 (National Instruments, США) с оригинальным программным обеспечением и поступали на высоковольтный усилитель Trek 677B (TREK, США).

Все эксперименты проводились при комнатной температуре, которая ниже температуры замерзания исследуемого кристалла [19]. Перед измерениями производилась термическая деполяризация образцов нагревом до 210°C и охлаждением без приложения поля.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Исходная доменная структура. Типичное изображение исходной доменной структуры после термической деполяризации, полученное методом силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика, приведено на рис. 1. Светлые и темные области соответствуют доменам с различным направлением спонтанной поляризации. Подробный анализ показал, что полученное изображение исходной доменной структуры представляет собой сечение сложного квазирегулярного трехмерного самоподобного („фрактального“) нанодоменного лабиринта. Учитывая особенности метода СМПО, следует отметить, что пьезоэлектрический отклик обусловлен доменной структурой не только на поверхности, но и в объеме вблизи поверхности. Поэтому наблюдаемое размытие границ между доменами обусловлено тем, что доменная структура представляет собой трехмерный лабиринт.

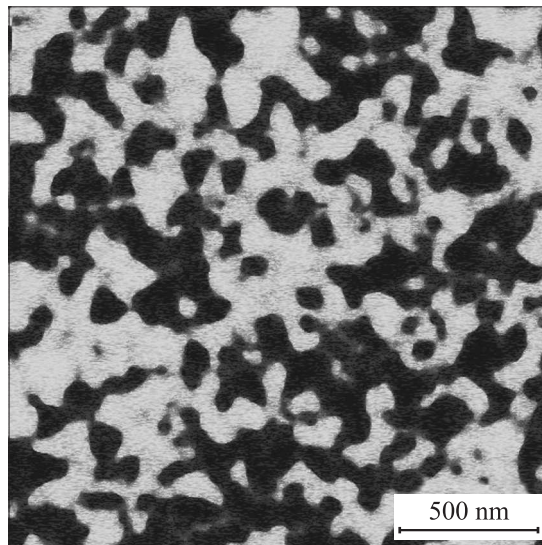


Рис. 1. СМПО-изображение исходной доменной структуры в монокристалле SBN:Ce (после термической деполяризации). Сигнал – фаза.

В качестве статистической характеристики лабиринтовой доменной структуры использовался характерный размер („период лабиринта“), определенный из положения первого максимума функции автокорреляции, который составил 120 ± 40 nm. Фрактальная размерность полученного двумерного изображения лабиринта, определенная методами Корчака, а также островным и клеточным [20,21], составила 1.32 ± 0.08 . Из полученного результата можно определить фрактальную размерность трехмерного лабиринта 2.32 ± 0.08 [21].

Следует отметить, что исходная доменная структура в виде трехмерного лабиринта, сформированная термической деполяризацией, наблюдалась также в монокристаллах одноосного сегнетоэлектрика германата свинца $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ (PGO) [18]. Фрактальные размерности в PGO и SBN практически совпадают, но „период лабиринта“ в PGO более микрометра, что значительно больше, чем в SBN.

3.2. Создание монодоменного состояния. Известно, что приложение внешнего электрического поля позволяет укрупнять исходную доменную структуру в сегнетоэлектриках и создавать монодоменное состояние [3]. Поэтому перед исследованием кинетики доменов нами производилась „формовка“ доменной структуры приложением серии прямоугольных или треугольных знакопеременных импульсов поля. Прикладывались от 30 до 50 импульсов с частотой от 0.1 до 0.4 Hz и амплитудой поля от 250 до 800 V/mm. Однородность монодоменного состояния, возникшего в результате формовки в поверхностном слое, контролировалась методом СМПО, а также измерением рельефа поверхности после селективного химического травления методом атомно-силовой микроскопии.

3.3. Формирование ансамблей нанодоменов при частичном переключении. Для создания полидоменного состояния в поверхностном слое (частичного переключения) прикладывались одиночные прямоугольные импульсы электрического поля длительностью меньше времени переключения. Полученная доменная структура визуализировалась методом СМПО.

Типичное СМПО-изображение доменной структуры, сформированной импульсом поля амплитудой 340 V/mm и длительностью 300 ms, приведено на рис. 2. Полученное изображение со сравнительно невысоким пространственным разрешением можно рассматривать как подтверждение отмеченного в [12] факта формирования обычной доменной структуры, состоящей из „квадратных доменов“ микронных размеров, при переключении поляризации в SBN. Однако анализ СМПО-изображений, полученных с более высоким пространственным разрешением, показал, что все переключенные области не являются однородными доменами, а представляют собой квазирегулярные структуры, состоящие из изолированных доменов нанометровых размеров, — „ансамбли нанодоменов“ с шероховатой границей (рис. 3). Детальное изучение показало, что типичный диаметр изолированных нанодоменов в ансамбле изменяется от 100

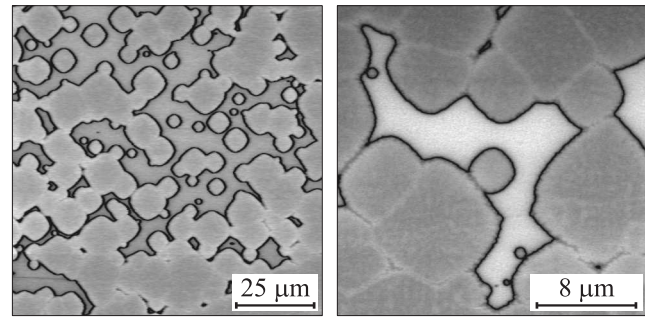


Рис. 2. СМПО-изображения доменной структуры, сформированной в монокристалле SBN:Ce с прямоугольным импульсом поля: амплитуда 340 V/mm, длительность 300 ms. Сигнал-амплитуда.

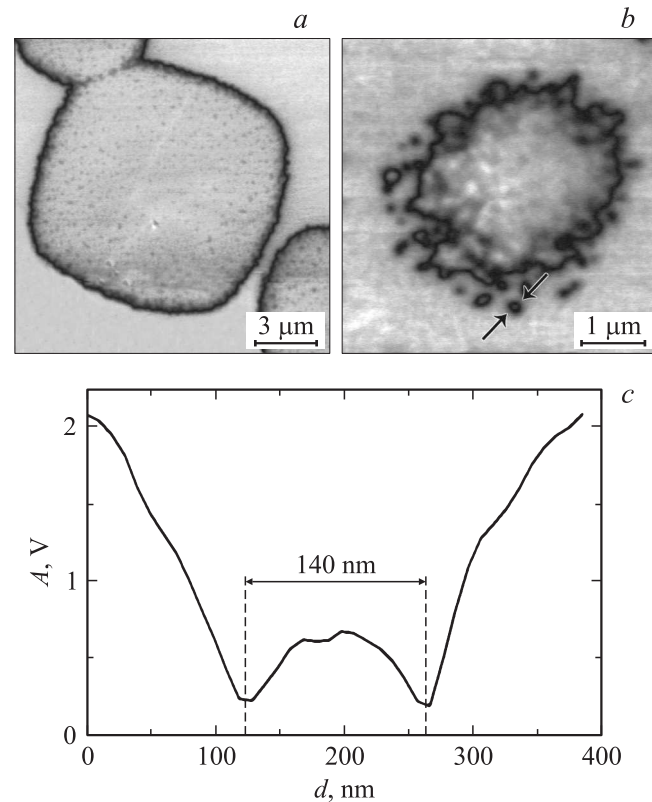


Рис. 3. СМПО-изображения ансамблей нанодоменов, сформированных в монокристалле SBN:Ce прямоугольными импульсами поля. *a* — амплитуда 340 V/mm, длительность 300 ms, *b* — амплитуда 680 V/mm, длительность 4.5 ms. Сигнал-амплитуда, *c* — профиль домена, отмеченного на части *b*.

до 200 nm, а средний размер нанодоменов увеличивается при переходе от края ансамбля к его центру (рис. 3).

Таким образом, в кинетике доменной структуры SBN отсутствует классический рост однородных доменов за счет бокового движения доменных стенок. Увеличение площади ансамбля происходит за счет „дискретного переключения“, при котором вблизи существующей границы ансамбля формируются изолированные нанодомены.

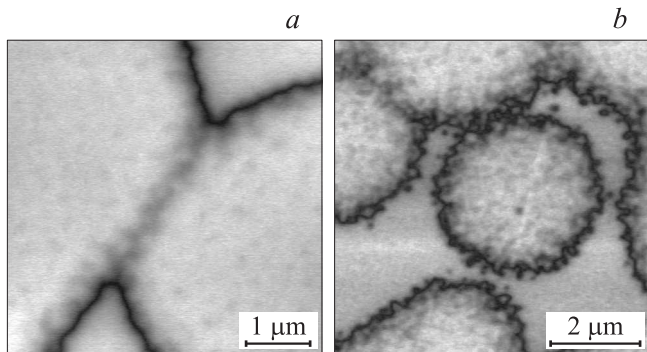


Рис. 4. СМПО-изображения слияния ансамблей нанодоменов, сформированных в монокристалле SBN:Ce прямоугольными импульсами поля. *a* — амплитуда 340 V/mm, длительность 300 ms, *b* — амплитуда 680 V/mm, длительность 4.5 ms. Сигнал-амплитуда.

В случае наблюдаемого дискретного переключения роль доменной стенки играет шероховатая граница области, вблизи которой образуются изолированные нанодомены.

Следует отметить, что формирование и рост ансамблей нанодоменов, форма которых близка к форме доменов, наблюдались ранее в условиях полностью неэффективного экранирования (сильнонеравновесных условиях переключения) в монокристаллах ниобата лития и стехиометрического танталата лития с искусственным поверхностным диэлектрическим слоем, полученным методом протонного обмена и при нанесении на поверхность кристалла фоторезиста [22]. Было показано, что средний период структур (расстояние между ближайшими изолированными доменами в ансамбле) равен толщине искусственного диэлектрического слоя (dead layer), что вызвано эффектом коррелированного зародышеобразования [22]. Исходя из этой аналогии можно предположить, что в SBN толщина естественного диэлектрического зазора составляет около 100 nm.

3.4. Неполное слияние ансамблей нанодоменов. Кроме того, исследования с помощью СМПО позволили обнаружить неполное слияние растущих ансамблей и уменьшение концентрации изолированных нанодоменов вдоль линии соприкосновения ансамблей (рис. 2 и 4). Этот эффект аналогичен эффекту формирования остаточных доменов при коалесценции, который наблюдался в монокристаллах ниобата лития с поверхностным слоем, модифицированным методом протонного обмена [22]. Наблюдаемый факт свидетельствует о взаимодействии между сближающимися изолированными нанодоменами с заряженными доменными стенками.

Известно, что в монокристаллах ниобата лития наблюдается эффект сохранения формы, т.е. после слияния двух изолированных шестиугольных доменов и формирования многоугольника с вогнутыми сторонами восстанавливается шестиугольная форма домена за счет ускоренного движения „вогнутых доменных стенок“ [22]. Отсутствие эффекта сохранения формы в SBN является

следствием неполного слияния ансамблей нанодоменов (рис. 2 и 4).

3.5. Форма ансамблей нанодоменов. Развитие ансамблей нанодоменов в SBN происходит аналогично „классическому росту“ макроскопических изолированных доменов и форма ансамблей соответствует форме доменов, которая определяется симметрией кристаллов [1,22]. Было обнаружено, что при увеличении размера нанодоменных ансамблей их форма изменялась от „круглой“ (при размерах ансамблей меньше одного микрометра) к „квадратной“ с бочкообразным искажением [23] (рис. 2).

Наблюдаемый эффект может быть отнесен за счет изменения относительного вклада конкурирующих механизмов зародышеобразования: стохастического и детерминированного [22]. Стохастическое зародышеобразование приводит к изотропному росту „круглых“ ансамблей нанодоменов, а детерминированное — к анизотропному росту „квадратных“ ансамблей. Наблюдающаяся „квадратная“ форма ансамблей аналогична классической форме доменов в титанате бария [24] и определяется симметрией кристалла SBN в сегнетоэлектрической фазе — S_{4v} .

Визуализация всех полученных доменных структур на противоположной полярной поверхности пластины показала, что сформированная доменная структура является несквозной и, следовательно, состоит из клиновидных доменов с заряженными стенками. Важно отметить, что полученная структура оставалась неизменной в течение нескольких месяцев, несмотря на то что она несомненно является метастабильной, поскольку наличие заряженных доменных стенок значительно увеличивает деполаризующую энергию.

3.6. Зависимость формы и структуры ансамблей от амплитуды поля. Увеличение амплитуды прикладываемых импульсов поля приводило не только к ускорению процесса переключения (уменьшению времени переключения), но и к уменьшению концентрации нанодоменов в ансамбле и значительному увеличению „шероховатости“ доменной границы от 20 nm при амплитуде импульса 340 V/mm до 100 nm при амплитуде импульса 680 V/mm (рис. 3). Величина шероховатости R_a рассчитывалась как среднее арифметическое абсолютных отклонений доменной границы y_i в пределах базовой длины, определенной методом наименьших квадратов: $R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i|$, где n — число точек на базовой длине [25].

Кроме того, с увеличением поля форма ансамблей становилась более близкой к кругу, что свидетельствует о преобладающей роли изотропного роста.

Наблюдаемые эффекты могут быть вызваны неэффективным экранированием деполаризующих полей при уменьшении времени переключения [26]. Известно, что неэффективное экранирование приводит к торможению движения доменной стенки и к формированию изолированных нанодоменов впереди движущейся доменной

стенки [22]. В этом случае слияние изолированных нанодоменов с движущейся доменной стенкой приводит к равновероятной генерации ступеней (стохастическому зародышеобразованию), при которой наблюдается изотропный рост домена.

4. Заключение

Проведено исследование формирования нано- и микродоменной структуры в монокристаллах релаксорного сегнетоэлектрика ниобата бария-стронция $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$, легированного церием. Исходная нанодоменная структура, возникающая после термической деполяризации, представляет собой трехмерный лабиринт со средним периодом около 120 nm и фрактальной размерностью 2.32. Приложением серии знакопеременных импульсов электрического поля в поверхностном слое было создано монодоменное состояние. Показано, что структуры, образующиеся при переключении из монодоменного состояния в SBN, качественно отличаются от классических доменов и представляют собой квазирегулярные ансамбли изолированных клиновидных нанодоменов с заряженными доменными стенками. Увеличение площади ансамбля происходит за счет формирования изолированных нанодоменов вблизи существующей границы ансамбля. Показано, что при увеличении размера нанодоменных ансамблей их форма изменяется от „круглой“ к „квадратной“ с бочкообразным искажением. При увеличении приложенного поля уменьшается концентрация нанодоменов в ансамбле, увеличивается „шероховатость“ доменной границы и преобладает изотропный рост. Наблюдаемые эффекты отнесены за счет увеличения неэффективности экранирования при уменьшении времени переключения.

Список литературы

- [1] М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981). 736 с.
- [2] P.B. Jamieson, S.C. Abrahams, J.L. Bernstein. *J. Chem. Phys.* **48**, 5048 (1963).
- [3] Ю.С. Кузьминов. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. Наука, М. (1982). 400 с.
- [4] R.R. Neurgaonkar, L.E. Cross. *Mater. Res. Bull.* **21**, 893 (1986).
- [5] R. Guo, J.E. Wang, J.M. Povoia, A.S. Bhalla. *Mater. Lett.* **42**, 130 (2000).
- [6] M.D. Ewbank, R.R. Neurgaonkar, W.K. Coy, J. Feinberg. *J. Appl. Phys.* **62**, 374 (1987).
- [7] J.J. Romero, C. Arago, J.A. Gonzalo, D. Jaque, J. Garcia Sole. *J. Appl. Phys.* **93**, 3111 (2003).
- [8] H. Arndt, T.V. Dung, G. Schmidt. *Ferroelectrics* **97**, 247 (1989).
- [9] P. Lehnen, W. Kleemann, Th. Woike, R. Pankrath. *Phys. Rev. B* **64**, 224109 (2001).
- [10] K. Terabe, S. Takekawa, M. Nakamura, K. Kitamura, S. Higuchi, Y. Gotoh, A. Gruverman. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2044 (2002).
- [11] J. Dec, V.V. Shvartsman, W. Kleemann. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 212901 (2006).
- [12] L. Tian, D.A. Scrymgeour, V. Gopalan. *J. Appl. Phys.* **97**, 114111 (2005).
- [13] V.Ya. Shur, D.V. Pelegov, V.A. Shikhova, D.K. Kuznetsov, E.V. Nikolaeva, E.L. Rumyantsev, O.V. Yakutova, T. Granzow. *Ferroelectrics* **374**, 33 (2008).
- [14] В.Я. Шур, Д.В. Пелегов, В.А. Шихова, Д.К. Кузнецов, Е.В. Николаева, Е.Л. Румянцев, О.В. Якутова, Т. Granzow. *ФТТ* **52**, 346 (2010).
- [15] Н.Р. Иванов, Т.Р. Волк, Л.И. Ивлева, С.П. Чумакова, А.В. Гинзберг. *Кристаллография* **47**, 1092 (2002).
- [16] K. Matyjasek, K. Wolska, S.M. Kaczmarek, R.Z. Rogowski. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 295218 (2008).
- [17] Л.И. Ивлев. *Изв. РАН. Сер. физ.* **73**, 1417 (2009).
- [18] E.I. Shishkin, V. Ya. Shur. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 252902 (2006).
- [19] Т.Р. Волк, В.Ю. Салобутин, Л.И. Ивлева, Н.М. Полозков, Р. Панкрат, М. Вёлеке. *ФТТ* **42**, 2066 (2000).
- [20] Е. Федер. *Фракталы. Мир, М.* (1991). 254 с.
- [21] J. Russ. *Fractal surfaces*. Plenum, N.Y. (1994). 309 p.
- [22] V.Ya. Shur. In: *Handbook of advanced dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials. Synthesis, properties and applications* / Ed. Z.-G. Ye. Woodhead Publ., Cambridge (2008). P. 622.
- [23] М. Борн, Э. Вольф. *Основы оптики*. Наука, М. (1973). С. 209.
- [24] R.C. Miller, A. Savage. *Phys. Rev.* **115**, 1176 (1959).
- [25] Д. Уайтхауз. *Материаловедение поверхностей. Принципы, промышленные методы и приборы*. Интеллект, Долгопрудный (2009). 472 с.
- [26] V.Ya. Shur. *J. Mater. Sci.* **41**, 199 (2006).