

06,11

Особенности поведения доменной структуры кристаллов BaTiO_3 в процессе термического нагрева и охлаждения*

© Д.А. Киселев¹, Т.С. Ильина¹, М.Д. Малинкович¹, О.Н. Сергеева²,
Н.Н. Большакова², Е.М. Семенова², Ю.В. Кузнецова²

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Москва, Россия

² Тверской государственный университет,
Тверь, Россия

E-mail: dm.kiselev@gmail.com

Представлены результаты исследования доменной структуры кристаллов титаната бария в широком температурном интервале, включая точку Кюри (T_C), поляризационно-оптическим методом в отраженном свете и с помощью силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика. Показано, что в процессе циклического нагрева кристалла выше T_C и последующего охлаждения в сегнетоэлектрическую фазу образуется новая а-с доменная структура. Обсуждается роль нескомпенсированных зарядов, возникающих при фазовом переходе на поверхности кристалла и их влияние на формирование доменной структуры в процессе охлаждения.

Исследования методами сканирующей зондовой микроскопии выполнены при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ на оборудовании ЦКП „Материаловедение и металлургия“ НИТУ „МИСиС“.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проекты № 16.2811.2017/4.6, № 11.9706.2017/7.8, № 14.Z50.31.0034).

DOI: 10.21883/FTT.2018.04.45684.01D

1. Введение

Результаты исследований доменной структуры (ДС) монокристаллов титаната бария (BaTiO_3) отражены в многочисленных публикациях и обобщены в ряде монографий, например, [1,2]. Наиболее распространенным методом наблюдения ДС является поляризационно-оптический неразрушающий метод. Однако с момента появления сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ), работающей в режиме Кельвин моды и силовой микроскопии пьезоотклика (СМП), стало возможным наблюдение доменной структуры сегнетоэлектрических материалов в наноразмерной области, в том числе в широком температурном интервале [3–5]. Целью настоящей работы являлось наблюдение эволюции ДС в кристаллах BaTiO_3 в процессе изменения температуры, в том числе в районе фазового перехода ($T_C = 120^\circ\text{C}$), где, по мнению авторов работы [6] может существовать метастабильное состояние.

2. Объекты и методы исследования

Кристаллы BaTiO_3 , выращенные методом Ремейки, представляют собой тонкие пластины толщиной 200–400 μm и площадью 0.6–1 cm^2 . Исследования эволюции доменной структуры выполнены поляризационно-оптическим методом с помощью микроскопа Neophot-30

* Доклад на XIV Международной конференции „Физика диэлектриков“ (Санкт-Петербург 29 мая–2 июня 2017 г.).

Материалы конференции частично опубликованы в выпуске № 3 за 2018 г. журнала „Физика твердого тела“.

в отраженном свете в интервале температур от 20 до 125°C (скорость изменения температуры $0.3^\circ\text{C}/\text{min}$), а также на СЗМ MFP-3D™ Stand Alone (Asylum Research, США), имеющем столик с диапазоном изменения температур от 23 до 300°C (стабилизация температуры составляла 0.05°C). При сканировании использовались кантилеверы марки Asyelec-01. На данном приборе проведены циклы нагрева и охлаждения образцов кристалла BaTiO_3 со скоростью $\sim 2^\circ\text{C}/\text{min}$, преодолевающие температуру фазового перехода ($T_C = 120^\circ\text{C}$). Заметим, что во время температурных исследований методом СМП сканирование осуществлялось на одном и том же участке исследуемого образца с точностью позиционирования $\pm 5 \mu\text{m}$.

3. Полученные результаты и их обсуждение

На рис. 1, *a, b* представлены изображения поверхности и доменной структуры (сигнал пьезоэлектрического отклика) кристалла BaTiO_3 в исходном состоянии. Доменная структура в тетрагональной фазе кристалла представлена а- и с-доменами (однотонные темные и светлые полосы на сигнале пьезоэлектрического отклика). После нагрева образца выше температуры фазового перехода ($T = 130^\circ\text{C}$) топография поверхности изменяется (рис. 1, *c*) и наблюдается значительное уменьшение сигнала пьезоотклика (рис. 1, *d*). При последующем охлаждении кристалла BaTiO_3 до $T = 40^\circ\text{C}$ рельеф поверхности отличается от первоначального (наблюдается

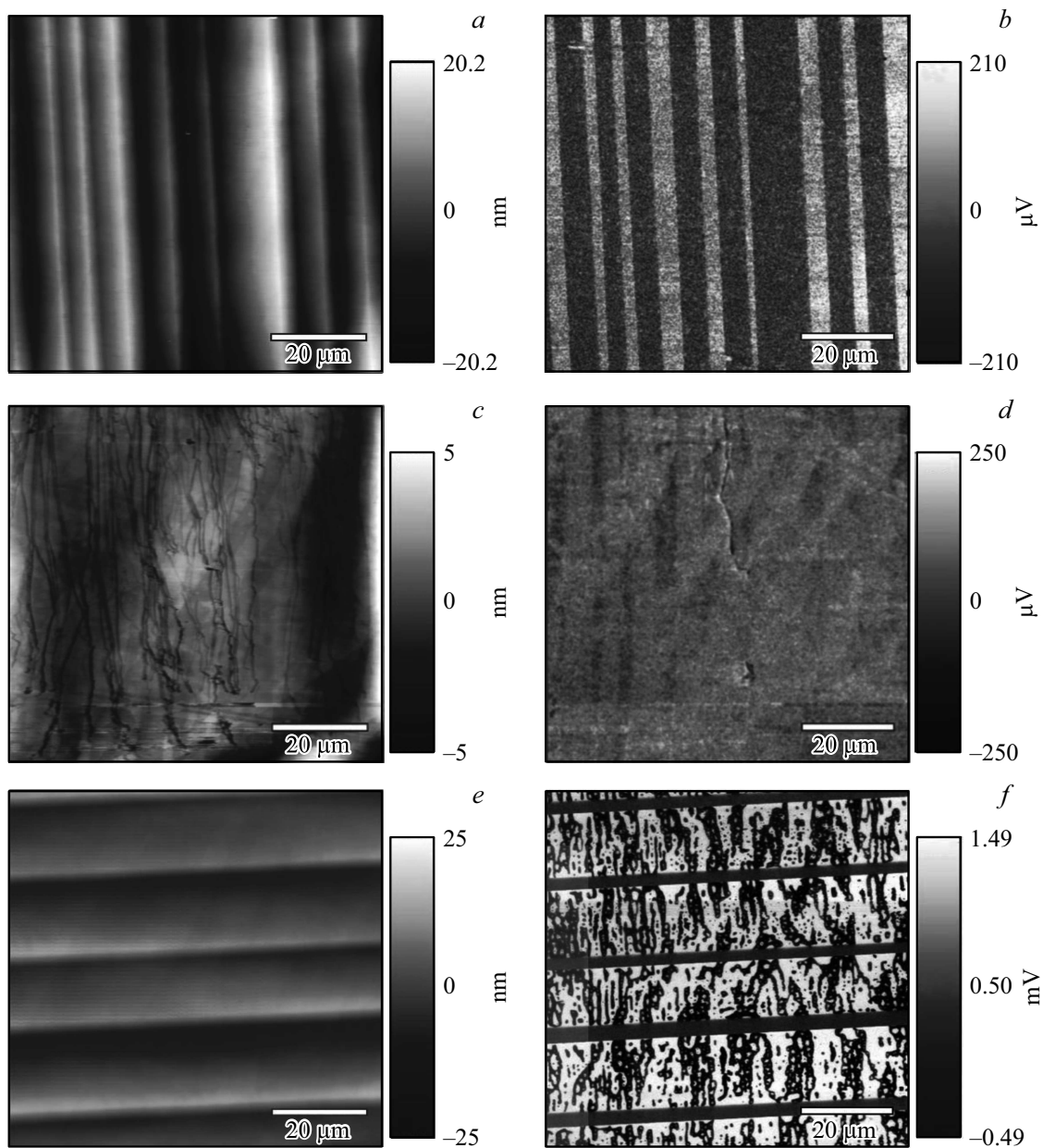


Рис. 1. Изображения топографии (a) и доменной структуры (b) исходного образца BaTiO_3 , топография (c) и доменная структура (d) образца при 130°C , топография (e) и доменная структура (f) образца после охлаждения до 40°C .

„поворот“ на 90° , рис. 1, e). Доменная структура также претерпевает изменения: а-домены ориентируются под углом 90° к исходным, а также происходит глобальная трансформация с-доменов, представляющих собой сложную сегнетоэлектрическую субструктуру (рис. 1, f). Возможной причиной изменения рельефа поверхности является результат воздействия механических напряжений в кристалле BaTiO_3 , ввиду его сегнетоэластической природы. В свою очередь, изменение доменной структуры BaTiO_3 при охлаждении из пара- в сегнетоэлектрическую фазу связано с тем, что доменные стенки не закреплены на дефектах кристаллической структуры, поэтому при каждом последующем цикле „нагрев–

охлаждение“ будет формироваться „новая“ доменная структура, как будет показано ниже.

Для более детального исследования термоиндуцированной эволюции доменов кристалла BaTiO_3 сканирование произведено при фиксированной температуре. При этом исследовалась как собственная, так и индуцированная внешним электрическим полем ДС. С этой целью при комнатной температуре приложением на кантилевер СЗМ постоянного напряжения $\pm 20\text{ V}$ создавалась структура „box-in-box“ (темный и светлый квадраты на рис. 2, a). Из рисунка видно, что под действием поля, приложенного к кантилеверу СЗМ, переключаются только с-домены, а-домены остаются неизменными.

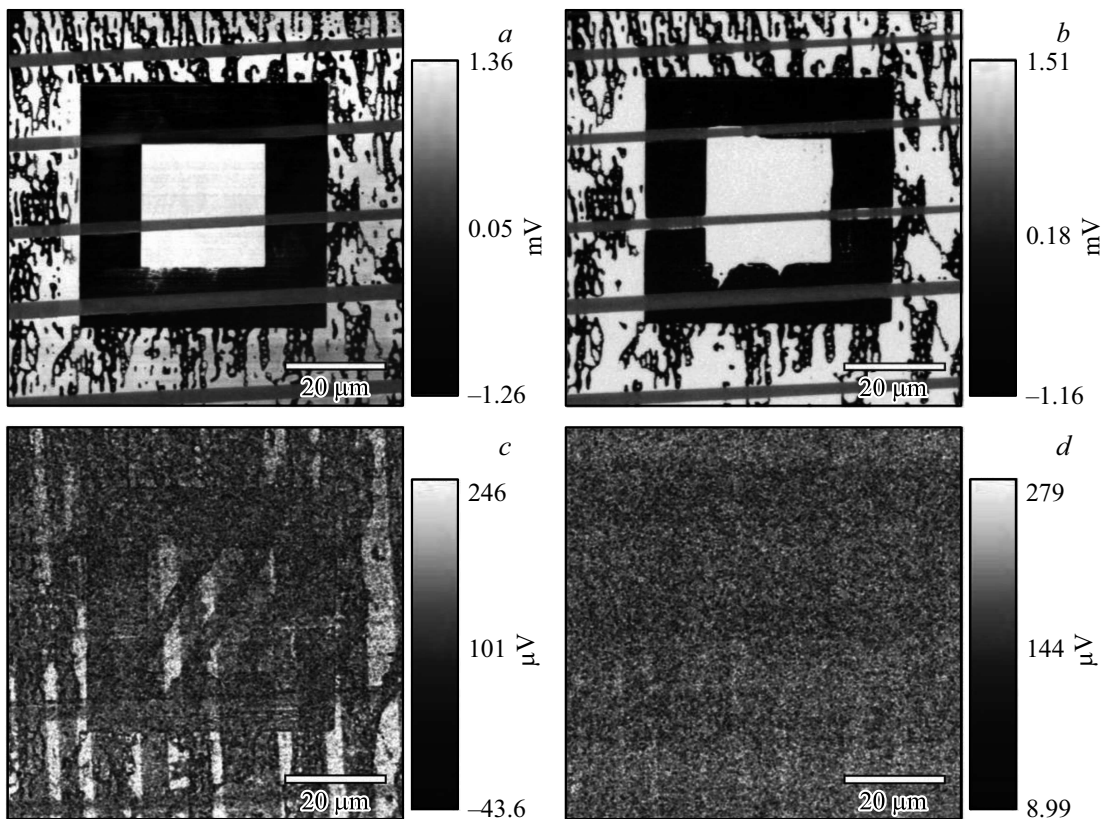


Рис. 2. Изображения доменной структуры кристалла BaTiO_3 при 26°C (a), 100°C (b), 110°C (c) и 130°C (d).

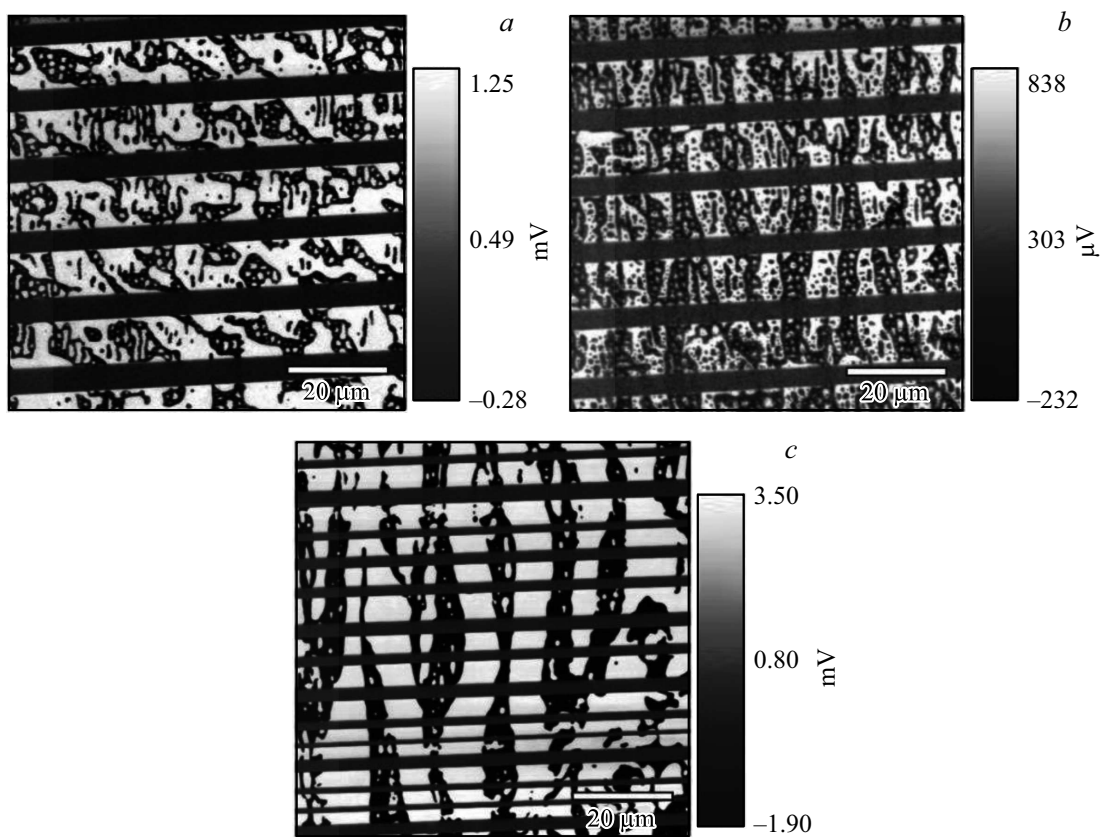


Рис. 3. Вид доменной структуры после второго цикла нагрева до 130°C и охлаждения до 80°C (a), после третьего цикла нагрева до 150°C и охлаждения до 26°C (b), после охлаждения до -16°C и нагрева до 26°C (c).

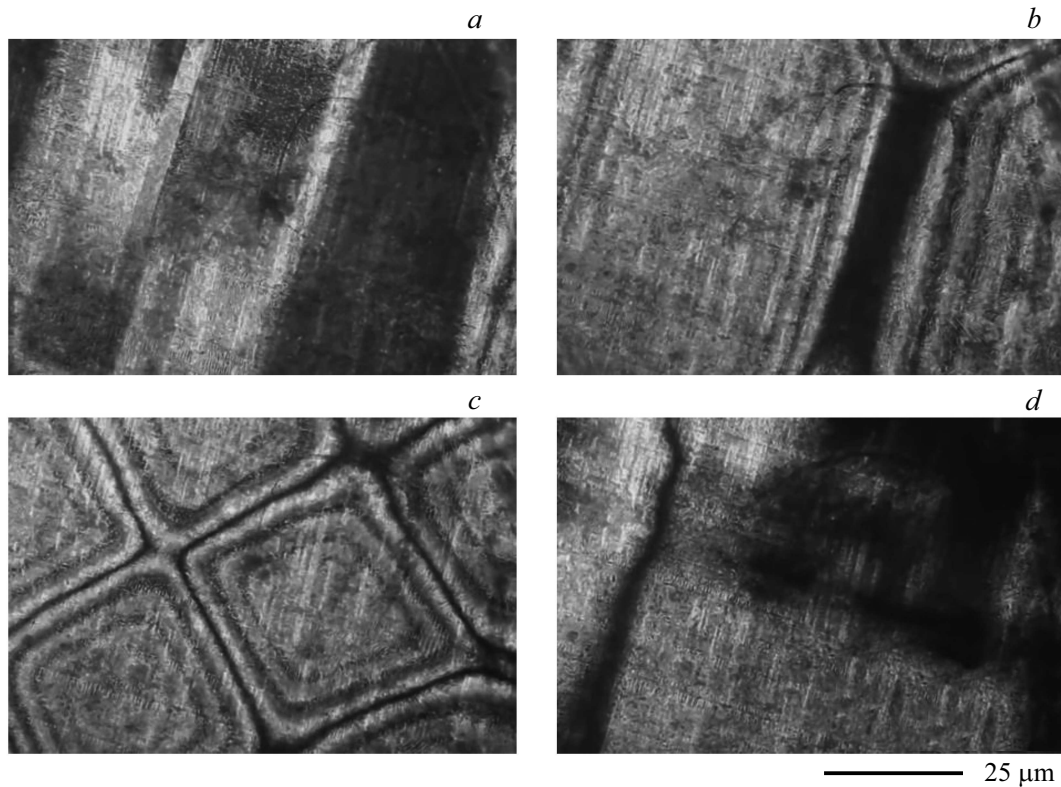


Рис. 4. Видеокadres термоиндуцированных изменений доменной структуры кристалла BaTiO_3 при 20°C (a), 118°C (b), 119°C (c), 122°C (d).

В процессе нагревания кристалла до $T = 80^\circ\text{C}$ заметных изменений на поверхности и доменной структуре не наблюдается. При температуре 100°C небольшие с-домены начинают исчезать на фоне светлого контраста (рис. 2, b). Далее при 110°C появляются вертикальные полосовые домены на фоне сигнала пьезоотклика (рис. 2, c), представленные ранее на рис. 1, b. Это свидетельствует о том, что образец „вспомнил“ свою исходную доменную структуру. Возможно, что подобная перестройка доменной структуры связана с проявлением метастабильной фазы, описанной в [6]. При $T = 130^\circ\text{C}$ снова появляется слабый контраст на сигнале пьезоотклика (рис. 2, d). Причина, по которой наблюдается сигнал пьезоэлектрического отклика выше T_C , может скрываться в дефектности кристалла, а также в том, что метод СМП регистрирует сигнал с приповерхностного слоя образца, обладающего более низкой температурой.

Последующее охлаждение образца до $T = 80^\circ\text{C}$ приводит к появлению новой доменной структуры: наблюдается уширение и увеличение числа а-доменов и эволюционирование с-доменов (рис. 3, a). Заметим, что предварительно заполяризованная область не оказывает влияния на формирование доменной структуры, образующейся при охлаждении образца из пара- в сегнетоэлектрическую фазу. При повторном его нагревании до 150°C и последующем охлаждении до 26°C (рис. 3, b) существенные изменения претерпевают лишь с-домены.

Известно, что BaTiO_3 имеет также и низкотемпературный фазовый переход при $T \sim 5^\circ\text{C}$ [1,2]. В связи с этим образец был охлажден до -16°C и нагрет до комнатной температуры. В результате этого эксперимента установлено, что доменная структура и в этом случае приобретает новый вид: количество а-доменов увеличивается более чем в 2 раза, а с-домены становятся более крупными (рис. 3, c).

На рис. 4 представлены видеокadres термоиндуцированных изменений доменной структуры кристалла BaTiO_3 в процессе его нагревания, полученные в отраженном поляризованном свете с помощью микроскопа Neophot-30. Как и в случае СМП-измерений, исходная доменная структура кристалла при $T = 20^\circ\text{C}$ представлена а- и с-доменами (рис. 4, a): с-доменные области выглядят темными при вращении столика микроскопа на 360° , а-доменные области имеют вид светлых полос. Повышение температуры до $T = 118^\circ\text{C}$ приводит к существенному уменьшению с-доменной области (рис. 4, b). При дальнейшем нагревании происходит плавная трансформация доменной структуры, и начинает формироваться сетка Форсберга (рис. 4, c), которая является результатом интерференции ламинарных групп доменов, пересекающихся внутри образца. При температуре 122°C возникает фазовая граница (рис. 4, d), а более высокие температуры соответствуют параэлектрическому состоянию кристалла. В процессе охлаждения

образца картины изменения ДС ВаTiO₃ повторяются в обратном порядке. Данные результаты согласуются с ранее полученными в проходящем поляризованном свете [7].

Эволюцию термоиндуцированной доменной структуры в кристаллах ВаTiO₃ можно объяснить следующим образом. Когда температура образца увеличивается, возникает деполяризующее поле, созданное нескомпенсированными зарядами на поверхности образца. Вблизи температуры фазового перехода деполяризующее поле перераспределяется таким образом, что объемное поле кристалла уменьшается вследствие резкого увеличения относительной диэлектрической проницаемости. В то же время поле поверхностного слоя увеличивается, так как относительная диэлектрическая проницаемость поверхностного слоя не зависит от температуры, а плотность нескомпенсированных зарядов увеличивается по мере приближения к точке Кюри. При таких условиях и формируется новая а-с-доменная структура.

4. Выводы

Методом СМП установлено, что в кристаллах ВаTiO₃ в процессах циклического нагрева-охлаждения, включающих температуру фазового перехода, происходит неконтролируемое изменение доменной структуры, в том числе появление в с-доменной области сложной сегнетоэлектрической субструктуры. Показано, что наличие индуцированной внешним электрическим полем доменной структуры на исследуемом участке образца, которая была создана перед повторным циклом нагрева и охлаждения, не оказывает влияния на формирование совершенно новой термоиндуцированной доменной структуры. Данные поляризационно-оптических исследований согласуются с результатами СМП-метода.

Список литературы

- [1] И.С. Желудев. Основы сегнетоэлектричества. Атомиздат, М. (1973). 472 с.
- [2] А.С. Сидоркин. Доменная структура в сегнетоэлектриках и родственных материалах. Физматлит, М. (2000). 240 с.
- [3] S.V. Kalinin, D.A. Bonnell. *J. Appl. Phys.* **87**, 3950 (2000).
- [4] T. Limboeck, E. Soergel. *Appl. Phys. Lett.* **105**, 152901 (2014).
- [5] J. Döring, L. Eng, S.C. Kehr. *J. Appl. Phys.* **120**, 084103 (2016).
- [6] В.К. Новик, А.М. Лотонов, Н.Д. Гаврилова. *ФТТ* **55**, 1557 (2013).
- [7] Н.Н. Большакова, О.В. Большакова, В.В. Иванов, Т.И. Иванова, Н.Н. Черешнева. *ФТТ* **48**, 1064 (2006).