

УДК 537.226.4

ОПТИМИЗАЦИЯ ПОЛЯРИЗАЦИОННО-ОПТИЧЕСКОГО МЕТОДА НАБЛЮДЕНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ

**О. В. Малышкина¹, С. С. Сошин², С. Е. Ильяшенко³,
Н. О. Мамкина²**

Тверской государственный университет,
¹*кафедра физики сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков*
²*кафедра прикладной физики*

Тверской государственный технический университет,
³*кафедра технологии металлов и материаловедения*

Изучены особенности метода поляризационно-оптической визуализации доменной структуры оптически анизотропных сегнетоэлектрических кристаллов. Представлены расчёты и экспериментальные оценки контраста изображений доменов разной ориентации в монокристаллах молибдата гадолиния в зависимости от условий наблюдения. Описан дифференциальный поляризационно-оптический метод компенсации неинформативной фоновой составляющей изображений доменной структуры.

Ключевые слова: *сегнетоэлектрические кристаллы, доменная структура, поляризационно-оптическая микроскопия*

OPTIMIZATION OF THE POLARIZED-OPTICAL METHOD OF FERROELECTRIC DOMAIN STRUCTURE OBSERVATION

**O. V. Malyshkina¹, S. S. Soshin², S. E. Ilyashenko³,
N. O. Mamkina²**

Tver State University,
¹*Chair of Physics of Ferroelectrics and Piezoelectrics*
²*Chair of Applied Physics*

Tver State Technical University,
³*Chair of Metals Technology and Materials Science*

Specific features of the polarization-optical method of domain structure visualization of optically anisotropic ferroelectric crystals are studied. Calculations and experimental estimates of the image contrast of differently oriented domains in gadolinium molybdate crystals depending on the experimental conditions are given. A differential polarization-optical method of compensating the noninformative domain structure image background is described.

Keywords: *ferroelectric crystals, domain structure, polarized optical microscopy*

Введение. Существует ряд методов исследования доменной структуры сегнетоэлектриков, использующих оптическую, растровую или атомно-силовую микроскопию [1-13]. Особый интерес представляют поляризационно-оптические методы выявления доменной структуры, т.к. с их помощью можно проводить исследование динамических процессов перестройки доменной структуры в широком интервале как низких, так и высоких температур без нарушения состояния поверхности образцов. Поляризационно-оптические методы нашли применение для исследования доменной структуры ряда оптически анизотропных сегнетоэлектриков – сегнетовой соли, титаната бария, дигидрофосфата калия и др. В оптически одноосных кристаллах показатели преломления вдоль полярной оси и перпендикулярно ей различны; в оптически двуосных кристаллах все три показателя преломления различны. Это дает возможность настраивать (путём изменения угла скрещивания поляризатора с анализатором) поляризационный микроскоп на погасание изображений доменов одной ориентации, обеспечивая тем самым возникновение оптического контраста по отношению к доменам другой ориентации. Данный способ позволяет наблюдать домены в ряде многоосных сегнетоэлектриков. Однако, как правило, этот метод не может быть использован для наблюдения антипараллельных доменов.

У большинства одноосных сегнетоэлектриков антипараллельные домены имеют оптические индикатрисы, ориентированные параллельно, что исключает возможность их непосредственного исследования поляризационно-оптическим методом [1-4, 13]. Исключение составляет кристалл германата свинца ($Pb_5Ge_3O_{11}$), обладающий оптическим вращением для света, распространяющегося вдоль полярной оси [11].

Непосредственно наблюдать доменную структуру поляризационно-оптическим методом можно в сегнетоэлектриках, обладающих сегнетоэластическими свойствами. Домены противоположной ориентации в этих материалах имеют оптические индикатрисы, повернутые относительно друг друга. Это дает возможность поставить домены одной ориентации в положение погасания и видеть при этом освещенными домены другого знака. Из одноосных сегнетоэлектриков-сегнетоэластиков таким свойством обладают кристаллы молибдата гадолиния.

Кристаллы молибдата гадолиния $Gd_2(MoO_4)_3$ (GMO) при $T_c = 159^\circ C$ претерпевают структурный фазовый переход из параэлектрической фазы с точечной симметрией $\bar{4}2m$ в фазу с симметрией $mm2$, приобретая сегнетоэластические и сегнетоэлектрические свойства. Ниже T_c возможна реализация двух

ориентационных состояний, разделённых доменными границами, совпадающими с плоскостями $[110]$ и $[1\bar{1}0]$ (ac - и bc - границы) [12-19].

Целью данной работы явилось исследование особенностей визуализации и оптимизация условий выявления доменной структуры оптически анизотропных сегнетоэлектриков на примере монокристаллов молибдата гадолиния.

Теория. Границы доменов в кристаллах ГМО лежат под углом 45° к осям a и b . Соответствующие измерения показывают, что $b > a$. В сегнетоэлектрической фазе кристаллы молибдата гадолиния оптически двуосные [17, 20]. В кристаллах ромбической сингонии, к которой относится молибдат гадолиния, оси оптического эллипсоида совпадают с кристаллографическими осями [17-20]. В соседних доменах оси a и b оптического эллипсоида меняются местами (рис.1). Также имеет место разориентация оптических индикатрис соседних доменов. Проекция оптических индикатрис на плоскость ab разориентированы под углом:

$$\chi = \pi/2 - 2\omega, \quad (1)$$

где ω – угол сдвига, вычисляемый по разнице между осями a и b . Угол ω зависит от температуры, уменьшаясь по мере приближения к точке Кюри (рис. 2) [17], и в парафазе кристаллы ГМО становятся оптически одноосными. Кристалл является оптически положительным выше и ниже точки Кюри.

Благодаря разориентации оптических индикатрис в доменах разной ориентации и сравнительно большим значениям оптического двулучепреломления Δn при температурах, близких к комнатной, для выявления доменной структуры молибдата гадолиния наиболее эффективен поляризационно-оптический метод.

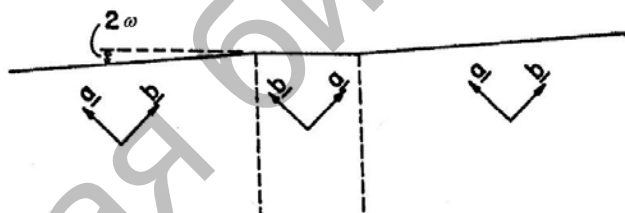


Рис. 1. Смена осей оптического эллипсоида в соседних доменах кристалла ГМО

Однако с ростом температуры, в связи с уменьшением угла ω , Δn также заметно уменьшается. Спад Δn становится всё более резким по мере приближения к температуре фазового перехода, что затрудняет проведение физических экспериментов в интересной для исследований области температур вблизи точки фазового перехода. В связи с этим

нами были разработаны дифференциальные поляризационно-оптические методики, улучшающие качество изображений и расширяющие функциональные возможности световой поляризационной микроскопии.

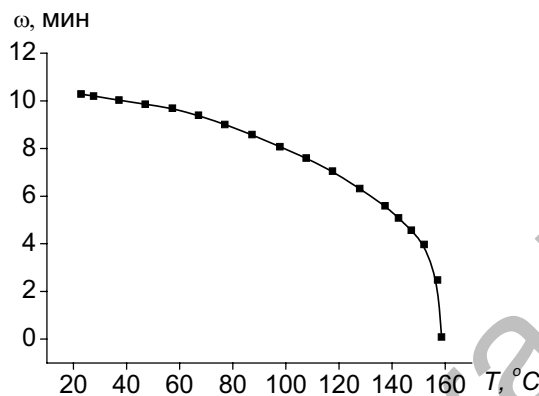


Рис. 2. Температурная зависимость угла сдвига между осями *a* и *b* соседних доменов кристалла GМО [17]

Для определения оптимальных условий наблюдения доменной структуры кристаллов молибдата гадолиния рассмотрим контраст между двулучепреломляющими объектами, в которых ориентация оптических индикатрис различна. Пусть объекты представляют собой два участка плоскопараллельной пластинки, нормально к поверхности которой падает линейно-поляризованный свет интенсивности I_0 . Предполагается, что эллипсы проекций индикатрис на разные участки плоскости пластинки имеют одинаковые полуоси (n' и n''), но отличаются ориентацией (рис. 3) (χ – угол между большими полуосями эллипсов, n' соответствует кристаллографической оси *b*, n'' – оси *a*). Плоскость поляризации падающего света *p* составляет угол φ с биссектрисой угла χ .

Для интенсивности света, прошедшего через рассматриваемые участки образца и анализатор, согласно [21, 22] можно записать

$$I_{1,2} = I_0 \left(\cos^2 \theta - \sin(2\varphi \pm \chi) \sin(2\varphi \pm \chi - 2\theta) \sin^2 \frac{\delta}{2} \right), \quad (2)$$

где θ – ориентация оси пропускания анализатора относительно плоскости поляризации падающего света, δ – разность фаз между двумя «необыкновенными» лучами двуосного кристалла на выходе из пластинки, χ – угол между большими полуосями эллипсов. Для пластинки толщиной *h* разность фаз равна:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda}(n''-n')h, \quad (3)$$

где λ – длина волны света.

Поскольку разность фаз зависит от толщины образца, то интенсивность света, прошедшего через образец, также должна зависеть от толщины кристалла. На рис. 4 представлены зависимости I_1/I_0 от ориентации кристалла между поляроидами (т.е. от угла φ), рассчитанные по формуле (2) с учетом (3), для образцов молибдата гадолиния различной толщины для случая скрещенных и раскрещенных поляризаторов. Значения $\Delta n=n''-n'$ и ω использовались по данным статьи [17].

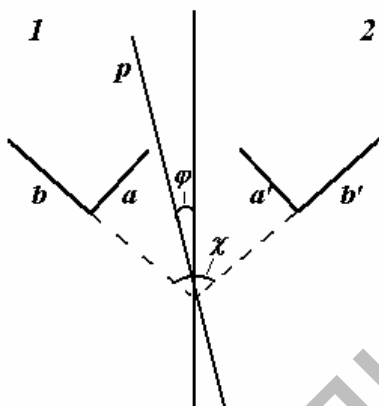


Рис. 3. Схема прохождения поляризованной волны через участки с разными оптическими индикатрисами

Выражение для контраста между доменами разной ориентации находим из (2) с учетом (3):

$$C \equiv \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} = \frac{\sin(4\varphi - 2\theta)\sin 2\chi \sin^2 \frac{\delta}{2}}{(\cos 2\theta - \cos(4\varphi - 2\theta)\cos 2\chi)\sin^2 \frac{\delta}{2} - 2\cos^2 \theta}. \quad (4)$$

Как следует из (4), контраст равен нулю для углов φ и θ , связанных соотношением:

$$\theta = 2\varphi - \frac{\pi n}{2}, \quad (5)$$

что приводит к четырёхкратному изменению контраста при вращении анализатора и к восьмикратному при вращении образца на 360° .

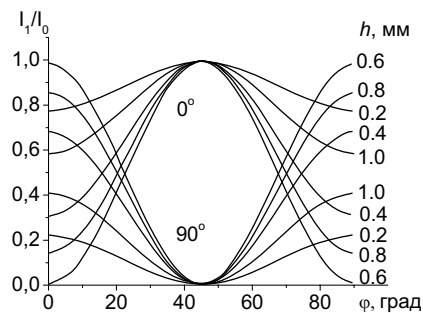


Рис. 4. Зависимости I_1/I_0 от ориентации кристалла между поляроидами (угол φ) для образцов молибдата гадолиния различной толщины для случая $\theta = 0^\circ$ и $\theta = 90^\circ$

Для молибдата гадолиния, с учетом (2), выражение (4) для контраста может быть записано в виде:

$$C = \frac{\sin(4\varphi - 2\theta)\sin 4\omega \sin^2 \frac{\delta}{2}}{(\cos 2\theta - \cos(4\varphi - 2\theta)\cos 4\omega)\sin^2 \frac{\delta}{2} - 2\cos^2 \theta}. \quad (6)$$

Как видно из формулы (6), контраст является функцией в общем случае четырех переменных: φ , θ , ω и δ . Поскольку, согласно [17], значения ω и $\Delta n = n'' - n'$ зависят от температуры образца, естественно ожидать, что контраст также является функцией температуры. В то же время из анализа формулы (6) следует, что в скрещенных поляроидах отсутствует зависимость контраста от толщины образца.

На рис. 5 приведена зависимость контраста от ориентации кристалла между поляризаторами для случая скрещенных поляроидов. В то же время, даже небольшая разориентация поляризатора и анализатора приводит к сильному изменению приведенной выше зависимости. На рис. 6 показана зависимость контраста от ориентации образца между поляризаторами для разных углов между поляризаторами. При разориентации поляризаторов также появляется зависимость контраста от толщины образца (рис. 7).

Получение двух инвертированных изображений с противоположным контрастом информативных компонент позволяет при компьютерной обработке избавляться от неинформативной фоновой составляющей, обусловленной неоднородностью освещения, и дефектами поверхности образца (царапинами, загрязнениями). Полученные в процессе эксперимента два изображения объекта в излучении двух различных поляризаций с их последующим вычитанием дают третье разностное изображение [23, 24]. Такой подход в

построении оптического изображения лежит в основе новой оптической методики – дифференциальной поляризационной микроскопии, получившей развитие в последние годы.

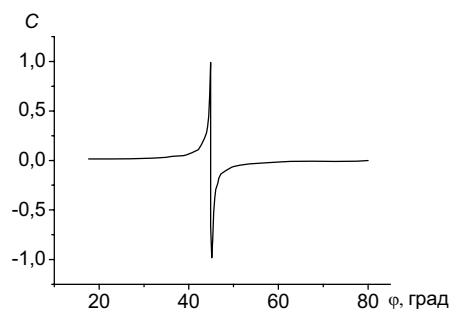


Рис. 5. Зависимость контраста C от ориентации кристалла ГМО между поляризаторами (угол φ) для случая скрещенных поляроидов

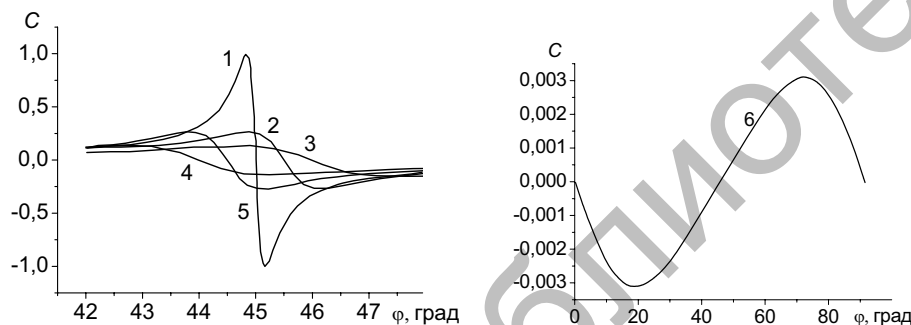


Рис. 6. Зависимость контраста C от ориентации образца ГМО на предметном столике (угол φ) для углов между поляризаторами 90° (кривая 1), 91° (2), 92° (3), 88° (4), 89° (5) и 0° (6)

Методика эксперимента. Как следует из рис. 5, изменение контраста на противоположный для получения пары изображений с инвертированным контрастом можно достигнуть путем вращения предметного столика с образцом. Однако такая процедура является неудобной, т.к. после её осуществления необходим поворот и совмещение двух разных полей зрения. Анализ формулы (6) показывает, что инвертирование контраста можно получить и при постоянной ориентации образца путём изменения угла между поляризаторами. На рис. 8 показана зависимость контраста от угла θ между поляроидами для образца ГМО толщиной 0,2 мм при угле $\varphi = 45^\circ$. При выбранной толщине 0,2 мм образец имел сквозную доменную структуру.

Сквозная структура необходима для определения количественной характеристики степени униполярности сегнетоэлектрика – коэффициента униполярности. Для тонких сегнетоэлектрических образцов, имеющих 180° доменную структуру, проходящую через всю толщину образца, его можно определить непосредственно из визуальных наблюдений доменной структуры по формуле:

$$k = |(S^+ - S^-)/(S^+ + S^-)|, \quad (7)$$

где S^+ и S^- – площади доменов с противоположными направлениями спонтанной поляризации.

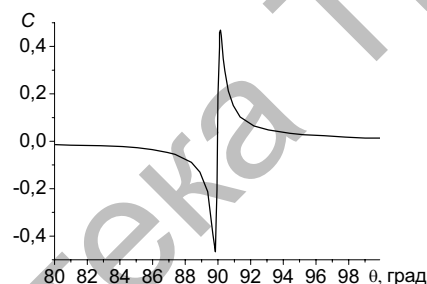
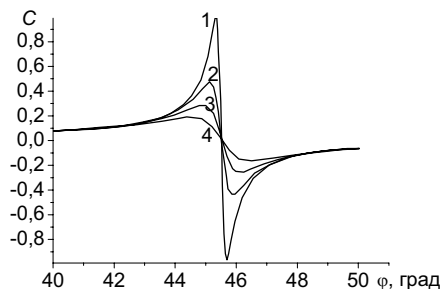
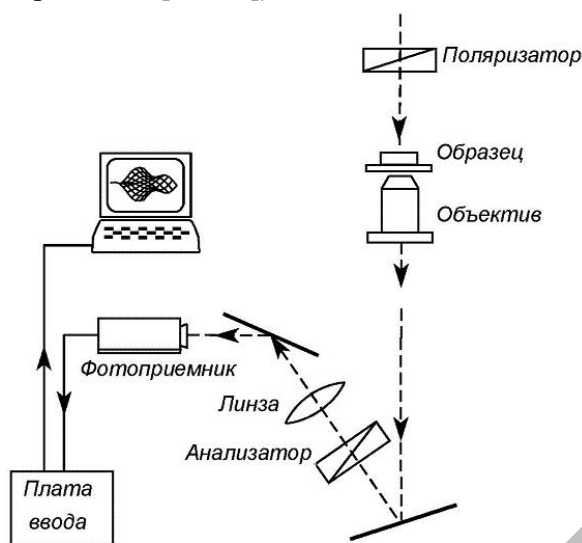


Рис. 7. Зависимость контраста от ориентации образца GMO между поляризаторами (угол φ) для разной толщины образца (угол между поляроидами 91°). $h = 0.6$ (кривые 1), 0.4 (2), 1 (3) и 0.2 мм (4)

Рис. 8. Зависимость контраста от угла θ между поляроидами для положения образца GMO, соответствующего углу $\varphi = 45^\circ$, $h = 0,2$ мм

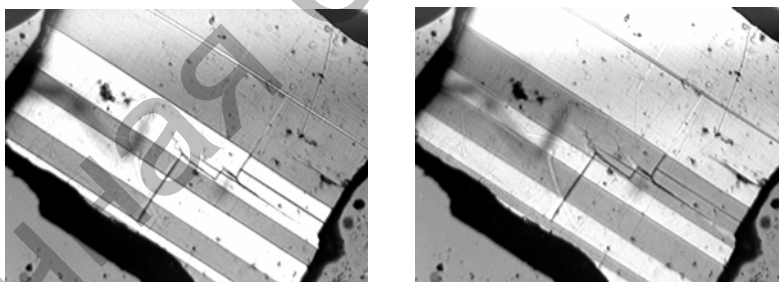
Для практической реализации дифференциальной поляризационной методики используется компьютерная система цифровой регистрации и обработки изображений, сопряжённая с поляризационным оптическим микроскопом. В настоящей работе использовалась дифференциальная поляризационно-оптическая установка с твердотельными видеокамерами на ПЗС-матрицах (ПЗС - приборы с зарядовой связью). Оптическая часть установки построена на базе горизонтального металлографического (отражательного) микроскопа МИМ-8 с приставкой для наблюдений прозрачных образцов в проходящем свете (рис. 9). При использовании стандартной видеокамеры с матрицей 640×480 пикселей чувствительность системы является достаточной для наблюдений объектов в поляризованном свете при малой освещенности (порядка $0,01 \dots 0,1$ люкса), что необходимо для выявления доменной структуры. При измерениях использовался узкополосный интерференционный светофильтр. Оцифрованное

изображение доменной структуры подвергалось программной обработке с целью вычисления контраста в условиях линейной передаточной характеристики видеокамеры (нулевая гамма-коррекция оцифрованных изображений [24, 25]).



Р и с . 9. Схема дифференциальной поляризационно-оптической установки

Результаты и обсуждение. В качестве примера на рис. 10 показаны исходное и инвертированное изображения доменной структуры кристалла молибдата гадолиния. Компьютерное вычитание этой пары кадров приводит к выравниванию фона изображения (рис. 11, *a*). Последующая пороговая обработка (рис. 11, *b*) позволяет провести измерение S^+ и S^- — площадей доменов с противоположными направлениями спонтанной поляризации, что, в свою очередь, даёт возможность определить коэффициент униполярности образца по формуле (7).



Р и с . 10. Исходное и инвертированное изображения доменной структуры кристалла GMO, полученные при $\varphi = 45^\circ$ и $\theta_{1,2} = 90 \pm 5^\circ$

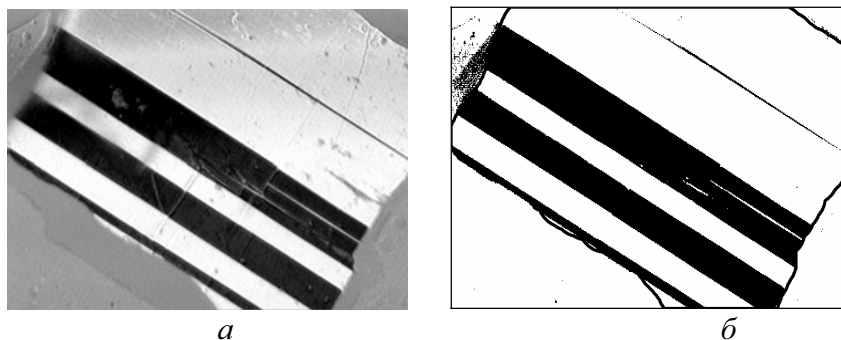


Рис. 11. Разностное изображение кадров рис. 10 до (а) и после пороговой обработки (б)

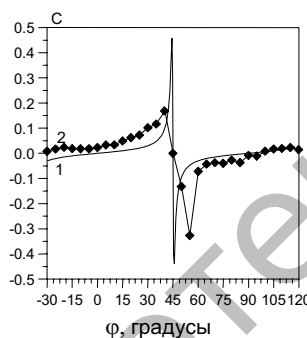


Рис. 12. Зависимость контраста изображений соседних доменов GMO от ориентации образца для скрещенных поляроидов при $T=25^{\circ}\text{C}$. Кривая 1 – расчет, 2 – эксперимент

На рис. 12 (кривая 2) приведены экспериментальные точки для значений контраста, измеренных на оцифрованных изображениях доменной структуры кристалла GMO, полученных в процессе вращения образца, помещенного между поляроидами. На том же графике для сравнения приведена расчётная зависимость (по формуле (6)) контраста изображения соседних доменов образца молибдата гадолия для скрещенных поляризаторов в зависимости от угловой ориентации образца. Значения $\Delta n = n'' - n'$ и ω использовались, как и для представленных выше расчетов, по данным статьи [17]; $\lambda = 0,546 \text{ мкм}$ и $h = 0,2 \text{ мм}$ соответствовали условиям проводимого эксперимента. Как видно из сравнения кривых 1 и 2 (рис. 12), наблюдается хорошее согласие расчетной и экспериментальной кривых. Небольшие расхождения обусловлены погрешностью измерений, связанной с неравномерностью освещённости поля зрения в микроскопе и собственными шумами видеокамеры, проявляющимися в наибольшей степени при малых значениях контраста. Как видно из представленных данных, в области максимума контраст сильно зависит от ориентации образца, поэтому при проведении количественных измерений

необходима точная установка угловой ориентации предметного столика микроскопа и поляризационных приборов.

На рис. 13 показана экспериментальная температурная зависимость контраста для того же образца ГМО. При температурах выше 100°C наблюдается резкое уменьшение контраста до значений порядка 5% и менее, что затрудняет или делает практически невозможными визуальные наблюдения невооружённым глазом.

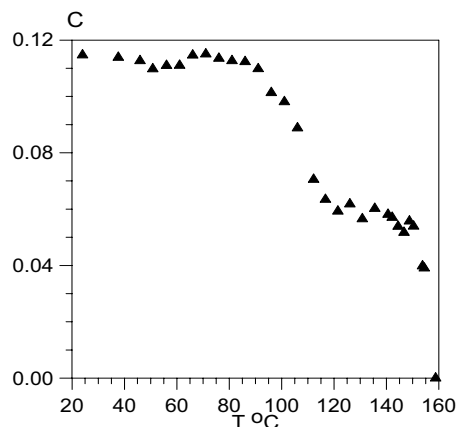


Рис. 13. Экспериментальная температурная зависимость контраста доменной структуры кристаллов ГМО

Примеры изображений, получаемых в ходе эксперимента при непосредственных наблюдениях без программной обработки представлены на рис. 14 (*a* – при комнатной температуре, *b* – при температуре 90°C). Видно, что при увеличении температуры происходит потемнение общего фона и уменьшение контраста изображения доменов. Это связано с тем, что при увеличении температуры угол между оптическими осями уменьшается, направления оптических осей приближаются к направлению распространения света, соответственно уменьшаются разности фаз между двумя «необыкновенными» волнами, определяющими контраст между доменами.

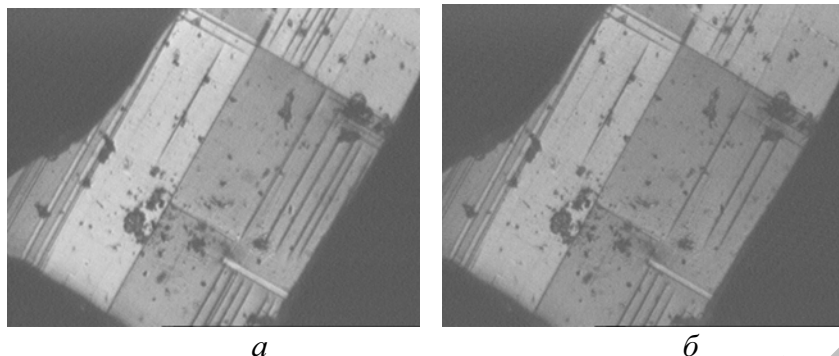


Рис. 14. Изображения доменной структуры кристалла GMO, наблюдаемой непосредственно в процессе нагрева. а) $T = 25^{\circ}\text{C}$, б) $T = 90^{\circ}\text{C}$

Заключение. Таким образом, уменьшение контраста наблюдаемой доменной структуры кристаллов GMO при приближении к точке Кюри делает актуальным использование дифференциальной поляризационной методики, поскольку она создаёт возможность программного многократного увеличения контраста поляризационного изображения доменов без потери полезной информации. Увеличение контраста в данном методе обусловлено тем, что при дифференциальном режиме регистрации производится поэлементное вычитание двух изображений одного и того же участка образца, что приводит к значительному выравниванию фона (многократному снижению контраста между оптически пассивными элементами изображения – дефектами поверхности образца, неоднородности освещения и др.).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 08-02-97502-р_центр_а и ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры России" на 2009-2013 годы.

Список литературы

1. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы: Пер. с англ. М.: Мир, 1981. 736 с.
2. Барфут Дж., Тейлор Дж. Полярные диэлектрики и их применение: Пер. с англ. М.: Мир, 1981. 526 с.
3. Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы: пер. с англ. М.: Мир, 1965. 555 с.
4. Желудев И.С. Основы сегнетоэлектричества. М.: Атом, 1973. 472 с.
5. Furuhashi Y., Toriyama K. New liquid-crystal method for revealing ferroelectric domain // Appl. Phys. Lett. 1973. V.23. N 7. P.361-362.

6. Konstantinova V.P., Tikhomirova N.A., Glogarova M. Alignment of nematic liquid crystals on domains of TGS // *Ferroelectrics*. 1978. V.20. N3/4/ Pt.2. P.259-269.
7. Динамика доменной структуры коллинеарных сегнетоэлектрических кристаллов ТГС и ГАСГ. / Н.А. Тихомирова, Л.А. Шувалов, Л.И. Донцова, С.А. Пикин // *Кристаллография*. 1986. Т.31. N9. С.1152-1157.
8. Согр А.А. Масловская А.Г. Влияние пирозффекта на формирование изображения доменной структуры сегнетоэлектриков в растровом электронном микроскопе // *Изв.РАН. Сер.физ.* 2003. Т.67. №8. С.1194-1197.
9. O. Tikhomirov, M. Labardi, M. Allegrini. Scanning probe microscopy applied to ferroelectric materials (Chapter 7) in *Applied Scanning Probe Methods III: Characterization*. [Editors: V. Bhushan and H. Fuchs] Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 2006. P.217-259.
10. Сорокина К.Л., Толстихина А.Л. Модификация атомно-силовой микроскопии для изучения электрических свойств кристаллов и пленок. Обзор. // *Кристаллография*. 2004. Т.49. №3. С.541-565.
11. Dougherty J.P., Sawaguchi E., Cross L.E. Ferroelectric optical rotation domains in single-crystal $Pb_5Ge_3O_{11}$ // *Appl.Phys.Lett.* 1972. V.20. N9. P.364-365.
12. Рудяк В.М. Процессы переключения в нелинейных кристаллах. М.:Наука. 1986. 244 с.
13. Богомолов А.А., Иванов В.В. Практикум по физике сегнетоэлектриков. Тверь: ТвГУ, 2001.
14. Рабинович А.З., Ройтберг М.Б. Пирозлектрический эффект и доменная структура молибдата гадолия // *Кристаллография*. 1970. Т.15. вып.6. С.1171-1175.
15. Исследование перестройки доменной структуры монокристаллов молибдата гадолия / Н.Н. Большакова, Н.С. Комлякова, Г.М. Некрасова, Т.М. Полховская, В.М. Рудяк // *Изв. АН СССР Сер. Физ.* 1981. Т.45. №9. С.1666-1671.
16. Дробышев Л.А., Рабинович А.З., Веневцев Ю.Н. Сегнетоэлектрические редкоземельные молибдаты // *Изв. АН СССР Сер. физ.* 1970. Т.34. №12. С.2528-2540.
17. Cummins S.E. Electrical, optical and mechanical behavior of ferroelectric $Gd_2(MoO_4)_3$ // *Ferroelectrics*. 1970. V.1. P.11-17.
18. Aizu K. Inferred temperature-dependences of electrical, mechanical and optical properties of ferroelectric-ferroelastic $Gd_2(MoO_4)_3$ // *J. Phys.Soc. of Japan*. 1971. V.31. N3. P.802-811.
19. Физика сегнетоэлектрических явлений. / Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Соколов А.И., Юшин Н.К Л.: Наука, 1985. 396 с.

20. Акустические кристаллы. Справочник / А.А. Блистанов, В.С. Бондаренко, В.В. Чкалова и др. [Ред Шаскольская М.П.] М.: Наука, 1982. 632 с.
21. Современная кристаллография. Том 4. Физические свойства кристаллов / Л.А. Шувалов, А.А.Урусовская, И.С. Желудев и др. М.: Наука, 1981. 496 с.
22. Сиротин Ю.И. Шаскольская М.П. Основы кристаллографии. М.: Наука, 1979. 649 с.
23. Hubert A., Schafer R. Magnetic domains. Verlag.: Springer, 1998. 696 p.
24. Гречишкин Р.М., Малышкина О.В., Сошин С.С. Цифровая регистрация и обработка поляризационно-оптических изображений доменной структуры. // Измерительная техника. 1999. Т.11. С.26-28.
25. Schlicht H.U. Bildverarbeitung digital. Bon: Addison-Wesley Publ. Co., 1995. 299 p.

Об авторах:

МАЛЫШКИНА Ольга Витальевна – доктор физ.-мат. наук, профессор кафедры физики сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков;

СОШИН Сергей Сергеевич – канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры прикладной физики ТвГУ;

ИЛЛЯШЕНКО Светлана Евгеньевна – канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры технологии металлов и материаловедения ТГТУ;

МАМКИНА Наталья Олеговна – аспирант кафедры прикладной физики ТвГУ.