

АСМ ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО КРИСТАЛЛА ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА

А.Л.Толстихина, Н.В.Белугина, Ю.В.Астахова, Р.В.Гайнутдинов

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва

Аннотация

Методом атомно-силовой микроскопии в контактном и резонансном режимах изучена тонкая структура атомарно гладкой полярной поверхности (010) сегнетоэлектрического кристалла триглицинсульфата. Обнаружено, что многократное сканирование монодоменных участков поверхности в контактном режиме и ударное воздействие в резонансном режиме приводят к появлению характерных круглых выступов и ямок с нанометровыми латеральными размерами и высотой (глубиной) около 0,6 нм. Предполагается, что появление подобных выступов и ямок на полярной поверхности при расколе кристалла и воздействии на нее связано с атомарной структурой триглицинсульфата.

Введение

Кристалл триглицинсульфата (ТГС) является одним из наиболее удобных для исследований собственных сегнетоэлектриков, благодаря своей низкой температуре Кюри (49,5 °С) и наличию плоскости спайности (010), перпендикулярной вектору спонтанной поляризации. Казалось бы, что он станет простым модельным объектом для исследований доменной структуры сегнетоэлектриков методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Однако было обнаружено, что изображения поверхности ТГС, полученные этим методом в разных режимах, отличаются большим разнообразием и сложностью интерпретации. В частности это касается тонкой структуры полярной поверхности (010) кристалла, на которой различными авторами были обнаружены круглые выступы и впадины, размеры которых различались в горизонтальном направлении. Их высота или глубина, как правило, сохранялась и составляла около 0,6-0,7 нм. Существует точка зрения, что круглые ямки на поверхности ТГС появляются вследствие ее частичного растворения молекулами адсорбированной воды, всегда присутствующими на поверхности кристаллов после их раскола на воздухе. Выступы есть либо двумерные зародыши, образующиеся вследствие рекристаллизации в присутствии адсорбированной воды, либо остатки монослоя от травления.

В данной работе мы изучили влияние на поверхность ТГС механического воздействия кантилевера в контактном и резонансном режимах работы АСМ. Полученные результаты позволили посмотреть нам на природу этих новообразований, как связанную не столько с процессами селективного травления поверхности образцов при сколе на воздухе, сколько с неэквивалентностью локальных энергетических уровней для противоположных полярных плоскостей кристалла ТГС.

Экспериментальная часть

Кристаллы ТГС - $(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{OO})_3\text{H}_2\text{SO}_4$ были выращены в Институте кристаллографии РАН методом изотермического испарения при $T > T_C$. Из пирамиды роста грани m вырезались бруски размером 5 x 5 x 10 мм с большой осью, параллельной сегнетоэлектрической оси, которые затем раскалывались по плоскости спайности (010) перпендикулярно сегнетоэлектрической оси на образцы толщиной 1,5-2 мм. Изображения поверхности кристаллов ТГС получали на воздухе в различных режимах АСМ: контактном и резонансном с помощью сканирующих зондовых микроскопов Solver P4-SPM-MDT и P47-SPM-MDT (Россия, НТ-МДТ). Для работы в контактном режиме использовали кантилеверы Si_3N_4 , а в резонансном - проводящие кантилеверы Si (НТ-МДТ) длиной 90 мкм, с резонансной частотой 165 КГц и радиусом кривизны острия 20 нм. Исследовались сколы полярной поверхности (010) ТГС, свежеприготовленные и выдержанные на воздухе в комнатных условиях.

Результаты и их обсуждение

Образование характерных для полярной поверхности скола ТГС круглых выступов и ямок различных размеров мы наблюдали при работе АСМ как в контактном, так и в резонансном (прерывистый контакт) режимах. На рис. 1а приведено топографическое изображение полярной поверхности состаренного кристалла ТГС, полученное в резонансном режиме. На атомарно гладком участке поверхности размером $6500 \times 6900 \text{ нм}^2$ видны выступы различной формы и круглые ямки. Диаметр круглых выступов меняется от 1300 до 2600 нм, а ямок от 50 до 600 нм. Для такой поверхности размах высот (S_Y) составляет 2,59 нм, а среднеквадратическая шероховатость (S_Q) 0,41 нм. Высота выступов и глубина ямок относительно плоскости поверхности составляет около 0,6 нм. Это также следует из гистограммы высот (рис.1б). На ней выделяются три максимума, соответствующие высотам 0,63; 1,27; 1,97 нм. Все они кратны величине $b/2$ (где b - параметр моноклинной элементарной ячейки ТГС, параллельный вектору спонтанной поляризации; $a=0,915 \text{ нм}$, $b=1,269 \text{ нм}$, $c=0,573 \text{ нм}$, $\beta=105^\circ$).

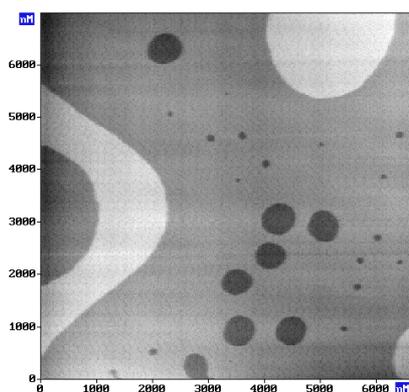


Рис.1а.

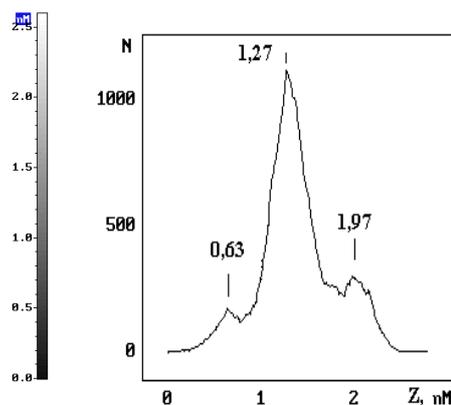


Рис.1б

Рассмотрим более детально ступенчатую структуру этой поверхности. На рис.2 приведено трехмерное изображение участка поверхности размером $3100 \times 1900 \text{ нм}^2$ с отдельным выступом и двумя ямками на поверхности. Масштаб по вертикали Z дан со стократным увеличением по отношению к осям X и Y . Внизу рис.2 дана схема строения этой ступенчатой поверхности кристалла, перпендикулярной оси b и вектору спонтанной поляризации.

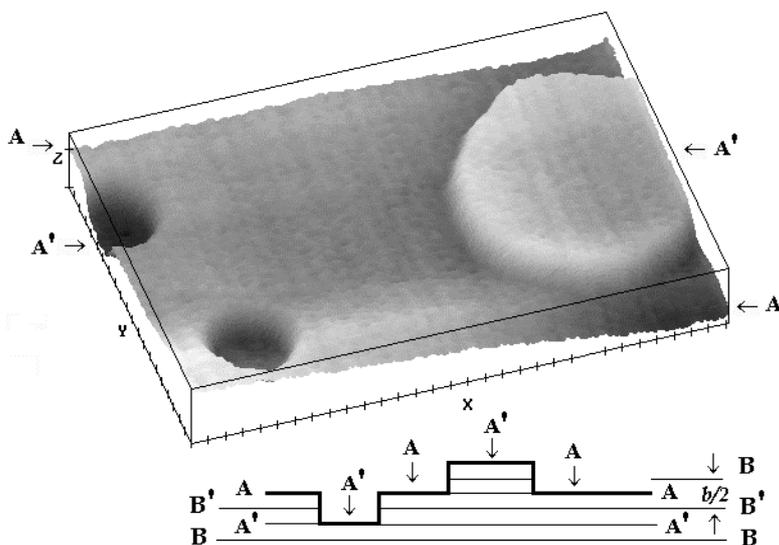


Рис.2.

Как известно, элементарная ячейка ТГС, состоит из четырех различных слоев А, В, А', В' с некоторым различием в химическом составе молекул и их ориентации. Оба слоя А и А' образованы из молекул глицина и SO_4 , а В и В' – только глицина. Из схемы следует, что на полярную поверхность выходят слои только одного типа, например, А. Тогда поверхность выступа и дна ямки – это слои А'. Суть не изменится, если А поменять на В. То есть образование островков и ямок может быть связано с энергетической устойчивостью отдельных слоев кристаллической структуры и с компенсацией деполяризующих полей на атомарно гладкой поверхности, образующейся при расколе кристалла. В недавней работе Энг с соавторами (Eng L.M., Friedrich M., Fousek J., Gunter P. // J. Vac. Sci. Technol. В. 1996. V.14. N2. P.1191) при изучении в сверхвысоком вакууме *in situ* раскола кристалла ТГС, находящегося в сегнетоэлектрической фазе, также показали, что атомарно гладкая полярная поверхность имеет ступенчатую морфологию. Были обнаружены протяженные террасы с ямками, разделенные по вертикали расстоянием в 0,61 нм, с химически эквивалентными выходящими на поверхность слоями. При расколе кристалла при температуре 75 °С выше T_c аналогичных образований не наблюдалось. Эти эксперименты указывают на то, что выступы и ямки на полярной поверхности ТГС (произведен раскол в воздухе или в вакууме) – это отражение энергетически неэквивалентной слоистой структуры, по-видимому, характерной для сегнетоэлектрического состояния кристалла.

Многочисленное сканирование зондирующего острия в контактном режиме по гладкой полярной поверхности ТГС, на которой наблюдаются выступы или ямки, приводило к эволюции этих образований. В увеличенном масштабе на рис.3 показаны различные стадии изменения во времени участка полярной поверхности ТГС размером 1000 x 1000 нм². В исходном состоянии на поверхности присутствуют несколько ямок с размером по горизонтали 80-180 нм (рис.3а). Под воздействием зонда при непрерывном сканировании с относительно невысокой скоростью 7423,9 нм/сек в течение 20 мин (1 скан ~2 мин) появляются несколько круглых выступов диаметром 30-50 нм (рис.3б). За последующие 20 мин площадь под выступами значительно увеличилась, и диаметр отдельных выступов стал около 85 нм (рис.3в). Изучение соответствующих профилей поверхности показало, что вначале формируется один небольшой холмик, который постепенно достигает высоты около 0,6 нм, затем остальные. Неоднородности рельефа сглаживаются таким образом, что выступы всегда квантованы по своей высоте, а вновь образовавшиеся ямки имеют такую же глубину, как ранее существовавшие. Стабильность во времени таких новообразований на поверхности различна. На рис.3г,д можно видеть, что после прекращения сканирования поверхности и выдержки поверхности образца на воздухе в комнатных условиях в течение 1 часа и 1 часа 40 мин, соответственно, часть новообразований исчезла. После дальнейшей выдержки в тех же условиях в течение 15 часов почти все выступы исчезли, а на поверхности остались одни ямки (рис.3е). Обратим внимание на то, что в процессе релаксации поверхности сегнетоэлектрика форма ямок стала более круглой, чем была ранее в процессе сканирования (рис.3в). Эти эксперименты говорят о том, что тонкая структура полярной поверхности (010) кристалла ТГС под воздействием внешних факторов изменяется, но при этом все изменения происходят в соответствии с законами образования энергетически стабильной структуры.

Зондирующее острие из Si_3N_4 , находясь в непосредственном контакте с полярной поверхностью ТГС и работая в режиме отталкивания, под воздействием небольшой дополнительной нагружающей силы оказывает механическое воздействие на нее. Кроме этого Si_3N_4 – материал с хорошими диэлектрическими свойствами, и он удерживает скапливающиеся поверхностные заряды. В ответ на такое воздействие на полярной поверхности формируются круглые выступы или ямки с одинаковой (около 0,6 нм) высотой или глубиной. Объяснение этому на наш взгляд надо искать в самой слоистой структуре ТГС, в закономерном выходе на поверхность энергетически эквивалентных плоскостей (см. схему на рис.2). При этом нельзя исключать из рассмотрения роль адсорбированной на поверхности воды, которая, как полярная жидкость может являться той средой, которая способна ускорять и усиливать происходящие процессы. Кроме этого вода может увеличивать давление острия на поверхность вследствие известных капиллярных эффектов.

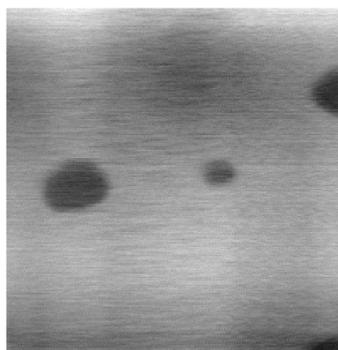


рис.3а

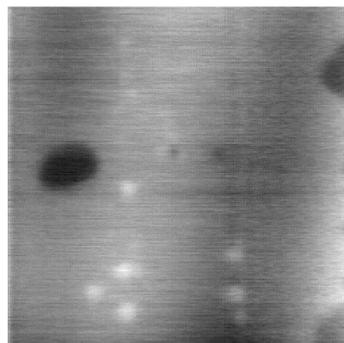


Рис.3б

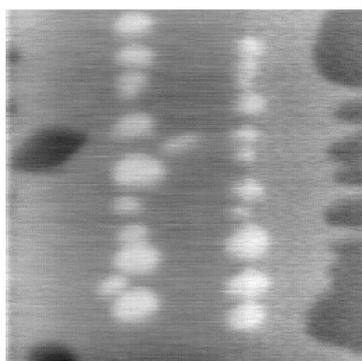


Рис.3в

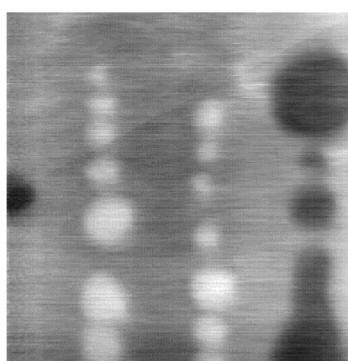


Рис.3г

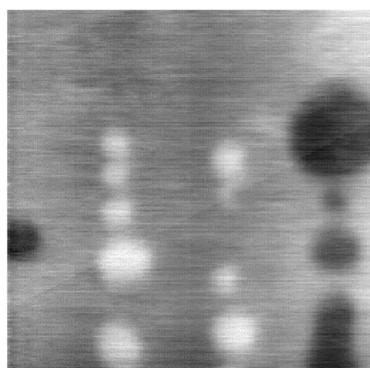


Рис.3д

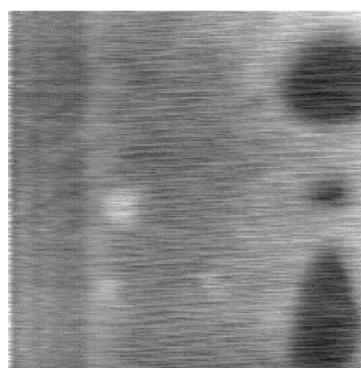


Рис.3е

Наряду с многократным сканированием зондирующего острия в контактном режиме, мы использовали кратковременное ударное воздействие зонда в резонансном режиме. Удар зонда привел к локальному повреждению поверхности ТГС. На ней появился кратер глубиной около 23 нм. Кроме этого удар инициировал образование на этом крупном выступе и в отдалении от него мелких круглых островков, часть из которых имела примерно один и тот же диаметр около 112 нм. Они проявляют себя также как выступы на поверхности с высотой около 0,6 нм. По прошествии 10 минут после удара о поверхность он, как и все остальные мелкие островки, исчез, остался один крупный и ранее существовавший. Как известно, ТГС в сегнетофазе обладает пьезоэлектрическими свойствами. Поэтому появление круглых выступов на поверхности мы связываем с пьезоэлектрическим откликом на ударное воздействие. В первом приближении можно считать, что механический удар зондом по поверхности образца в какой то мере сходен по характеру воздействия с расколом сегнетоэлектрического кристалла. Поэтому образование круглых выступов – областей наведенной поляризации на полярной поверхности ТГС, генетически связанных, как мы полагаем, с энергетически неоднородной слоистой структурой кристалла, может происходить независимо от наличия адсорбированной воды.

Заключение

Методом АСМ в условиях контактного и резонансного режимов работы на воздухе мы исследовали тонкую структуру атомарно гладкой полярной поверхности (010) кристаллов ТГС, пытаясь понять природу появляющихся на ней характерных выступов и ямок субмикронных латеральных размеров и высоты (глубины), по величине равной $1/2 b$. Для их анализа был выбран подход, основанный на разного рода механическом воздействии на поверхность сегнетоэлектрического кристалла и изучении ее последующей ответной реакции. Исследовалось многократное сканирование зондирующего острия по поверхности в обычном контактном режиме АСМ и ударное воздействие в резонансном режиме. Различные по своему механизму воздействия приводили к одинаковому результату: появлению и исчезновению выступов одинаково отстоящих от плоскости поверхности по вертикали. На наш взгляд появление выступов и ямок тесно связано со слоистой природой сегнетоэлектрического кристалла, а именно с тем, что независимо от знака полярной поверхности на ней образуются однотипные по химическому составу и с энергетической точки зрения равноценные слои типа А(А') или типа В(В').

В заключение следует отметить некоторые особенности поведения сегнетоэлектрического кристалла ТГС, проявляющиеся при механическом способе модификации поверхности зондом в АСМ. Во-первых, измененное состояние поверхности в зоне сканирования есть совокупный результат действия различных сил. На механическое воздействие накладывается действие поляризационных сил, приводящее к перераспределению вещества в соответствии с промежуточными энергетическими состояниями слоев. Во-вторых, такая модификация поверхности ТГС нестабильна во времени.

Авторы выражают благодарность Шикину С.А. за помощь в работе и Миннауки РФ за материальную поддержку этих исследований.