

УДК 548.0:537.226

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОРЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ ТГС И Rb_2ZnCl_4 МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

© 1996 г. Н. В. Белугина, А. Л. Толстихина

Институт кристаллографии РАН, Москва

Поступила в редакцию 29.05.96 г.

Методом атомно-силовой микроскопии изучен микрорельеф поверхности кристаллов сегнетоэлектриков триглицинсульфата (ТГС) и Rb_2ZnCl_4 . Получены изображения различного типа доменов на полярных поверхностях (010) свежих сколов кристаллов ТГС. Обнаружено, что при шлифовании и последующем отжиге кристаллов ТГС заметно изменяется морфология поверхности. Изучена поверхность стекловидного раскола кристаллов Rb_2ZnCl_4 , находящихся в парафазе. Показано, что результаты, полученные методом атомно-силовой микроскопии, не противоречат данным о доменной структуре сегнетоэлектриков, полученных другими методами. Сделан вывод о перспективности использования метода для исследований поверхности сегнетоэлектриков с нанометровым разрешением.

ВВЕДЕНИЕ

Известна важная роль поверхности в сегнетоэлектрических явлениях. Поверхностные слои в зависимости от способа получения и обработки

наряду с дефектами в объеме кристалла оказывают значительное влияние на диэлектрические параметры сегнетоэлектриков: диэлектрическую проницаемость и потери, точку Кюри, спонтанную поляризацию, частоту релаксации и др.

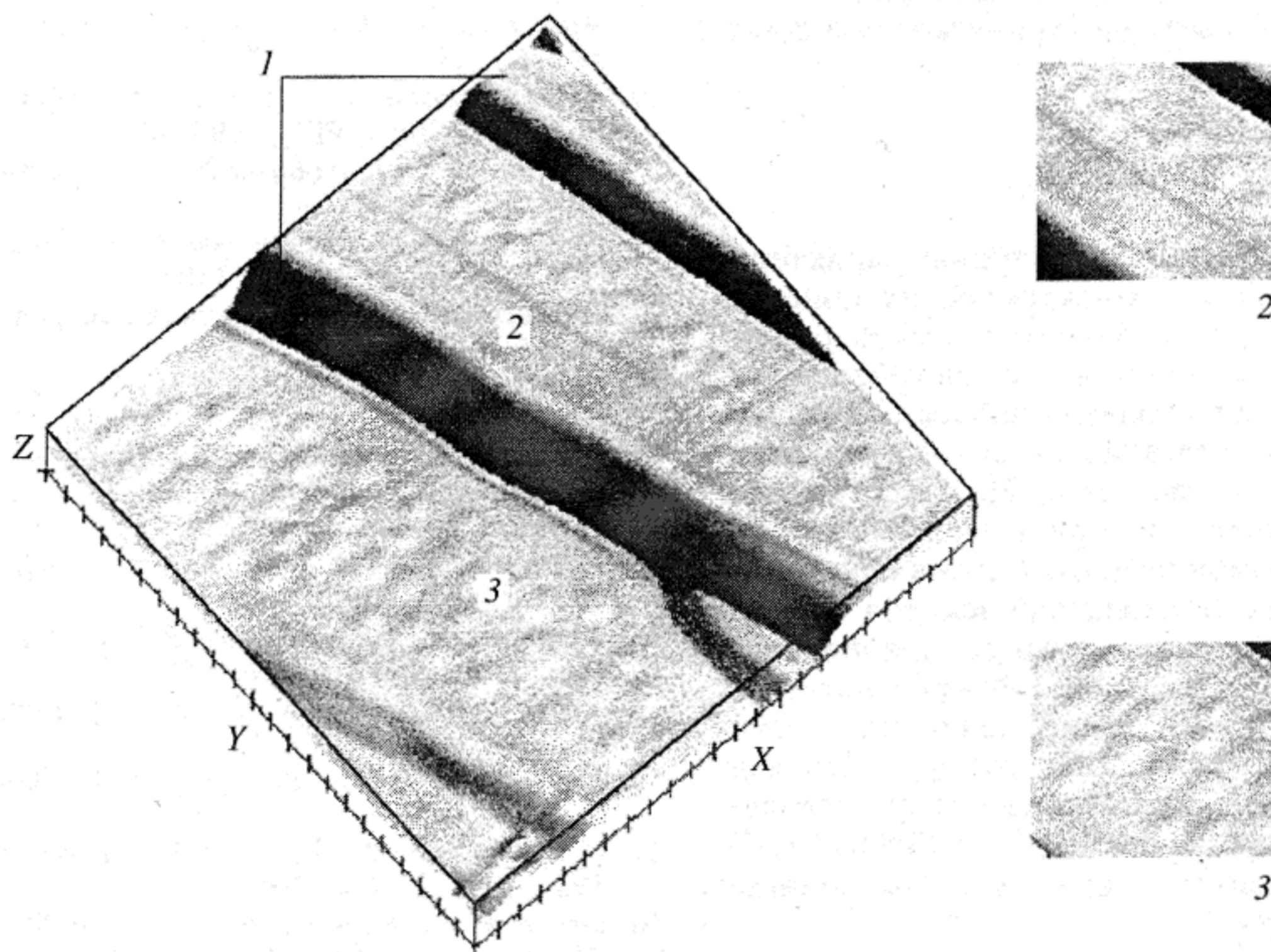


Рис. 1. Топографическое изображение полярной плоскости скола кристалла ТГС (область сканирования 2.3 мкм): 1 – ступени скола; 2 – часть крупного домена; 3 – линзовидные домены.

Широко применяемые методы исследования поверхности: травление [1, 2], декорирование различными веществами с последующим просмотром в оптическом или электронном микроскопах [3, 4], растровая электронная микроскопия [5, 6] достаточно трудоемки и имеют определенные ограничения. В последние годы сканирующая зондовая микроскопия, а именно сканирующая туннельная (СТМ) и атомно-силовая микроскопия (АСМ), сделала возможным изучение морфологии поверхности твердых тел с нанометровым или более высоким разрешением не только в вакууме, но также на воздухе и в растворе. В отличие от СТМ, в основе которой лежит измерение туннельного тока, АСМ основана на измерении сил, действующих между зондом и образцом (ван-дер-ваальсовых, магнитных, электростатических, капиллярных сил). Поэтому в методе АСМ нет ограничений, связанных с проводимостью образцов, что значительно расширяет диапазон исследуемых этим методом объектов. С помощью АСМ получено атомарное разрешение на атомарно-гладких поверхностях кристаллов графита, слюды, NaCl, LiF, MoS₂ и других [7, 8]. Широкое поле для приложения данного метода представляет изучение морфологии поверхности различных кристаллов, в частности сегнето-электриков, в нанометровом диапазоне.

В настоящей работе методом АСМ изучалась морфология поверхности модельного сегнетоэлектрического кристалла триглицинсульфата (ТГС), являющегося собственным сегнетоэлектриком в интервале температур от низких до 49.5°C, и Rb₂ZnCl₄ – низкотемпературного несобственного сегнетоэлектрика с полярной фазой ниже -79°C.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кристаллы ТГС были выращены при $T = 55.4^\circ\text{C}$ в Институте кристаллографии РАН методом изотермического испарения. Из пирамиды роста грани m вырезались бруски размером $5 \times 5 \times 10$ мм с большой осью, параллельной сегнетоэлектрической оси, которые затем раскалывались на воздухе по плоскости спайности (010) перпендикулярно сегнетоэлектрической оси на образцы толщиной 1.5–2 мм. Методом АСМ были изучены полярная поверхность (010) свежих сколов, а также поверхность (010), обработанная абразивным порошком 30'. Часть образцов ТГС отжигали на воздухе при $T = 115^\circ$ в течение двух часов с последующим охлаждением в печи.

Кристаллы Rb₂ZnCl₄ были выращены при $T = 25^\circ\text{C}$ в Институте кристаллографии РАН методом изотермического испарения [9]. Исследовалась поверхность естественного раскола образца, произошедшего в процессе электрических измерений.

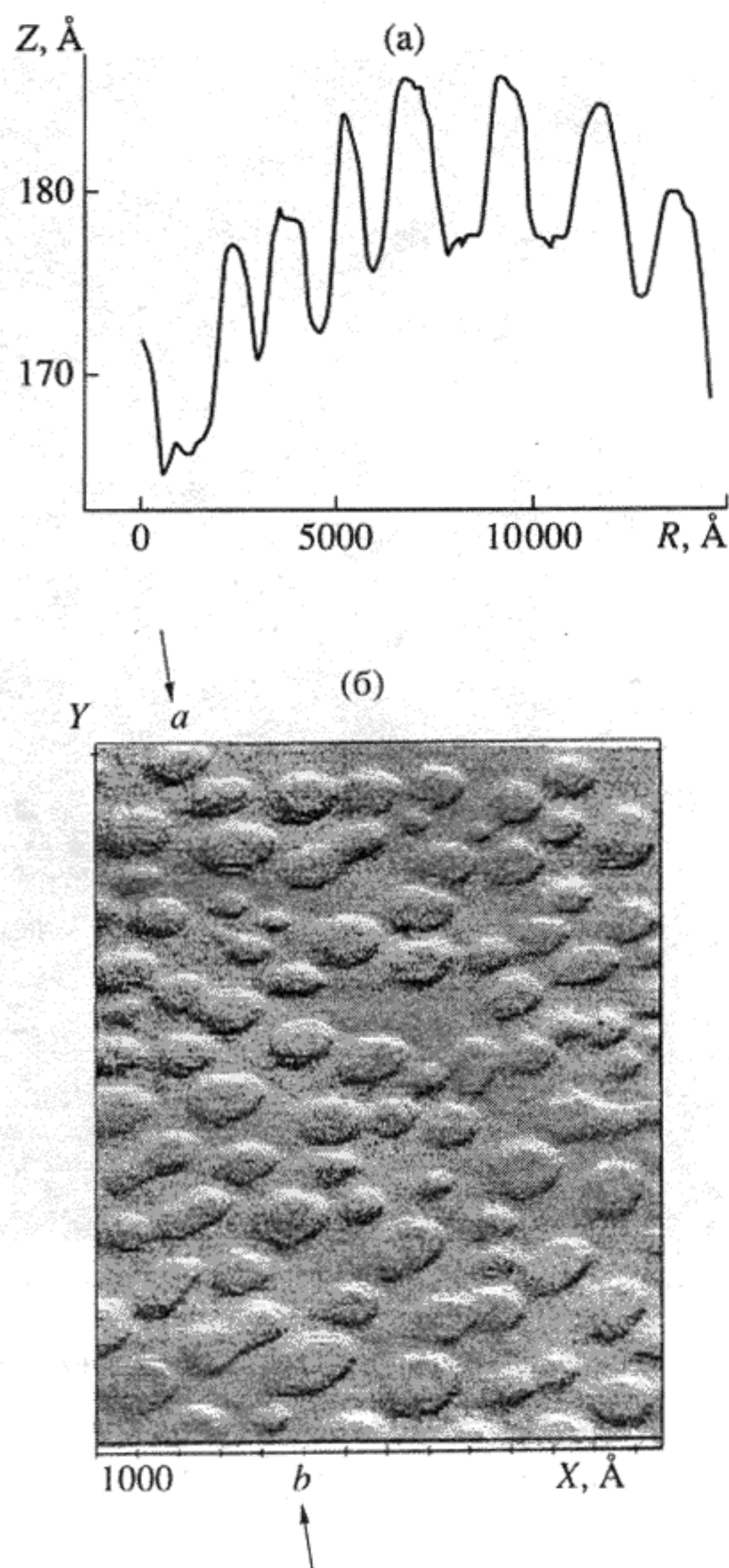


Рис. 2. Профиль поверхности по направлению a – b (а) с участка кристалла ТГС с линзовидными доменами (б).

Изображения поверхности кристаллов были получены при комнатной температуре на воздухе с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P4-SPM-MDT (НТ-МДТ, Москва) с максимальной областью сканирования 3×3 мкм. Использовались стандартные кантилеверы из Si₃N₄ (Park Scientific Instruments), представляющие собой четырехгранную пирамиду высотой 3 мкм с радиусом кривизны острия 500 Å и константой жесткости 0.03 Н/м. Для получения точных метрических данных в плоскости XY-изображений исследуемых поверхностей прибор калибровался по атомарным картинкам поверхности HOPG – высокоориентированного пирографита (точность измерений по осям X и Y составляет 1%), а по оси

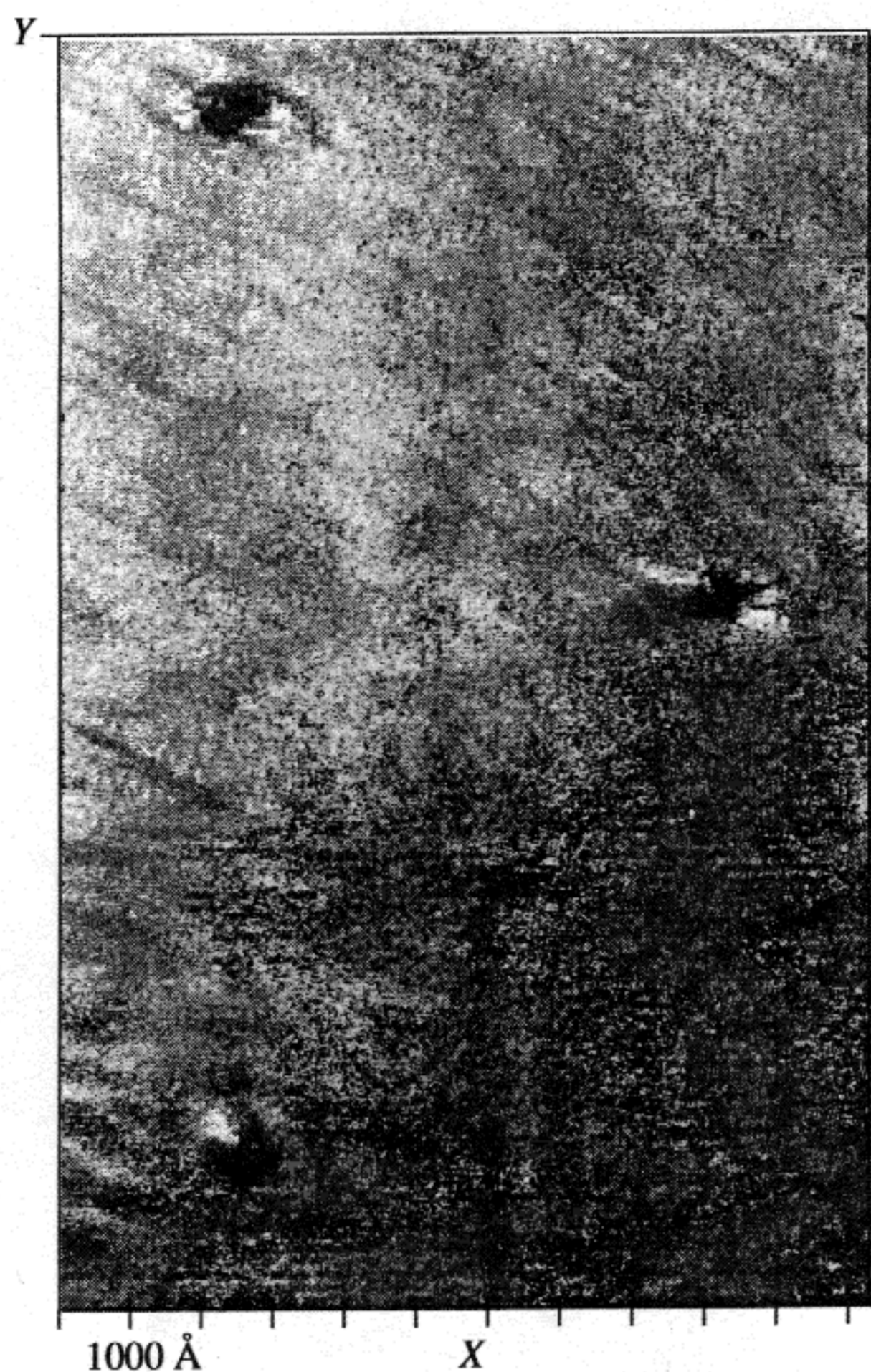


Рис. 3. Изображение поверхности монодоменного участка кристалла ТГС.

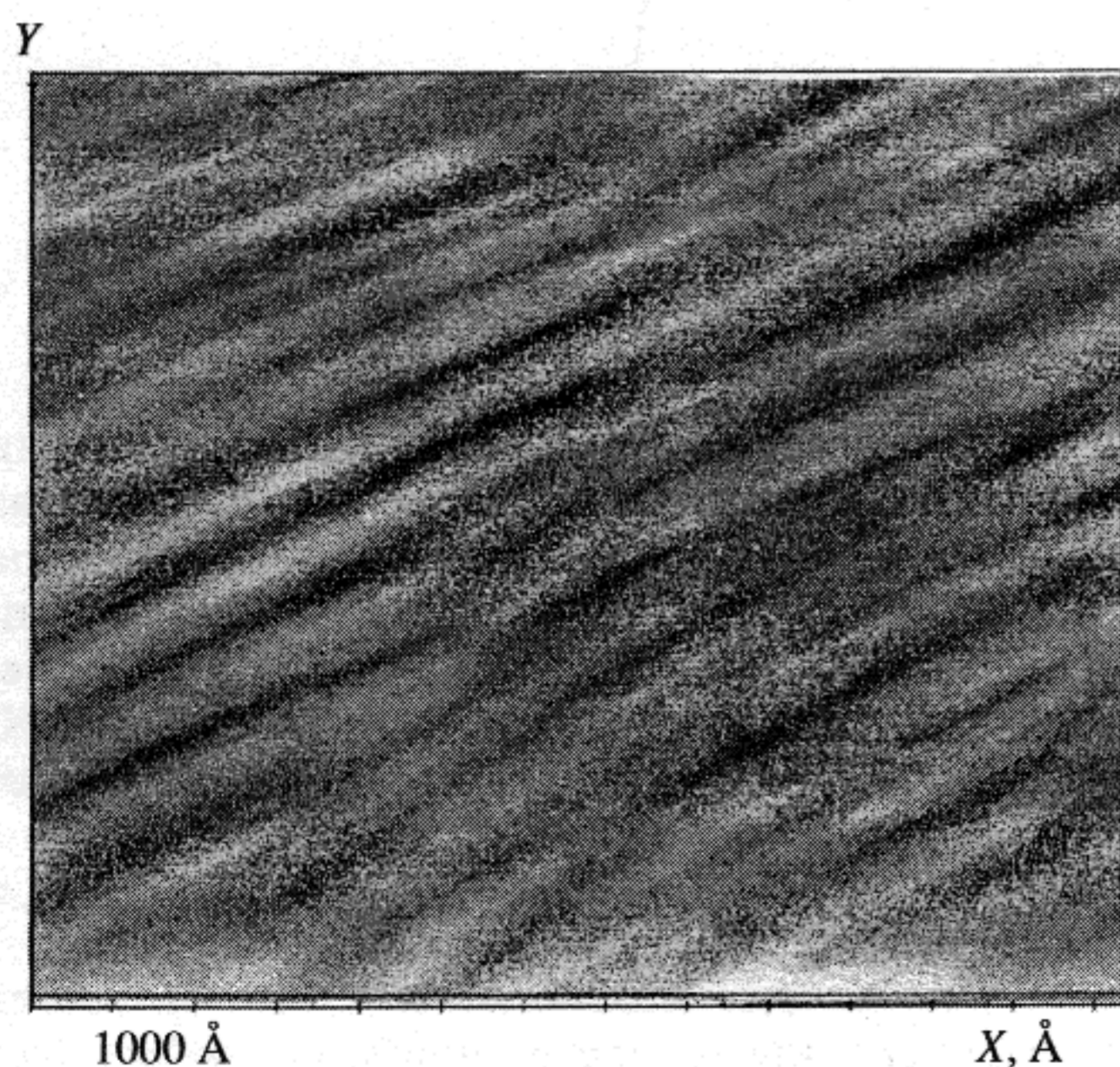


Рис. 4. Ламинарная доменная структура кристалла ТГС.

Z – по тестовым образцам (точность измерений по высоте 10%). Сканирование кантилевера по поверхности проводилось при поддержании с помощью обратной связи постоянного значения тока фотодиода, что соответствует сканированию в режиме с постоянной силой взаимодействия зонд–подложка. Этот режим делает возможным изучение топографии поверхности кристаллов ТГС.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

На рис. 1 приведены топографическое изображение полярной поверхности свежего скола кристалла ТГС*. Видны ступени скола (1), часть крупного домена (2) и линзовидные домены (3), аналогичные доменам теплового удара [10, 11]. Замечено, что такие домены возникают в некоторых участках образца в процессе сканирования зонда по поверхности в течение 5–10 мин (рис. 1, 2). Глубина рельефа между доменами теплового удара (3) и основной матрицей (рис. 1), т.е. разница в высоте доменов с векторами поляризации P_+ и P_- по Z составляет 10 Å. Это видно из рис. 2а, на котором приведен профиль поверхности по направлению $a-b$ (рис. 2б). Высота ступеней скола (рис. 1) около 100 Å.

Несмотря на принципиальное различие в способах получения изображений поверхности при избирательном травлении и в АСМ, в том и другом случаях фиксируется именно геометрический рельеф поверхности сегнетоэлектрического кристалла. Этим, видимо, и объясняется сходство изображений доменов на поверхности ТГС, полученных этими разными методами.

На рис. 3 приведено изображение монодоменного участка кристалла ТГС (свежий скол) с тремя ямками, которые, как мы полагаем, являются выходами на поверхность краевых дислокаций. Так же выглядят дислокации на поверхности кристаллов ТГС, выявляемые методом избирательного травления, в частности в [2], где проведена тщательная идентификация фигур травления (линзовидных доменов, дислокаций и др.). В работах [12, 13] также наблюдали в процессе роста кристаллов белков выход на поверхность винтовых дислокаций методом АСМ.

На рис. 4 показана поверхность свежего скола отожженного образца кристалла ТГС, на которой выявляется ламинарная доменная структура, типичная для кристаллов, близких к идеальным [14]. Глубина рельефа между ламинарными доменами с противоположным направлением спонтанной поляризации составила 10–15 Å. Таким образом, домены разного вида – линзовидные

* На трехмерных изображениях поверхности координата Z совпадает с направлением спонтанной поляризации [010] в кристалле ТГС.

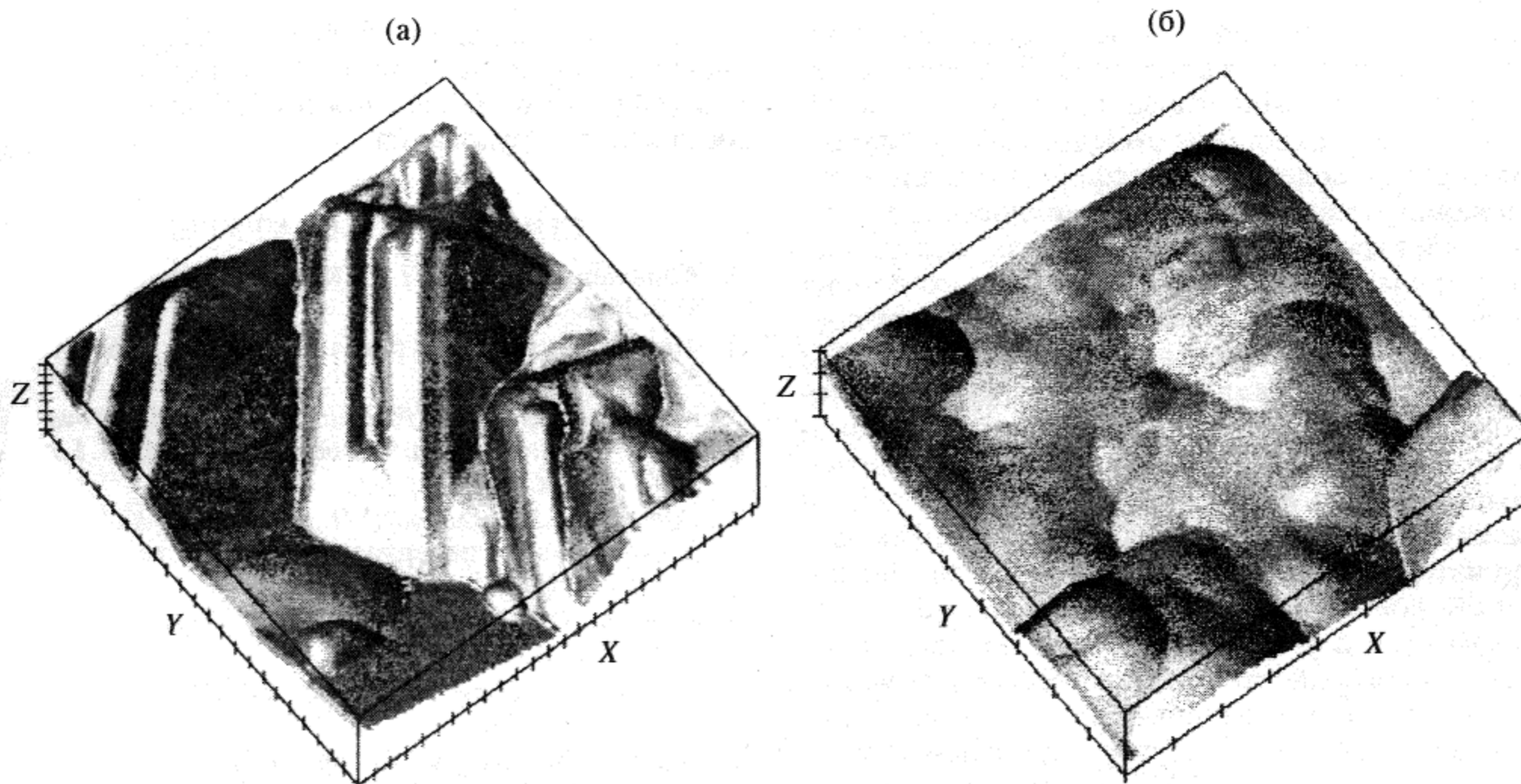


Рис. 5. Топографическое изображение поверхности кристаллов ТГС, обработанных шлифовальным порошком до (а) (область сканирования 2.5 мкм) и после отжига (б) (область сканирования 0.8 мкм).

приповерхностные (рис. 1) и полосчатые, проходящие через весь объем образца (рис. 4) на поверхности, — выявляются с одинаковой глубиной рельефа на доменах с P_+ и P_- .

На рис. 5 приведены типичные картины поверхности образцов ТГС, обработанных шлифовальным порошком (а) и отожженных после обработки перед исследованием (б). Глубина рельефа шлифованных неотожженных и отожженных образцов составила соответственно 4000–5000 и 400 Å. Характер поверхности отожженных образцов (рис. 5б) более мягкий, как бы оплавленный после отжига. Глубина рельефа в этом случае изменилась и стала на порядок меньше, чем у неотожженных образцов.

На рис. 6 приведено топографическое изображение поверхности стекловидного раскола кристалла Rb_2ZnCl_4 , находящегося в парафазе. Глубина рельефа поверхности между ступенями скола составила 50 Å.

При анализе причины визуализации доменов ТГС, наблюдаемых АСМ в режиме с постоянной силой взаимодействия зонд–подложка, можно привлечь соображения авторов [15], исследовавших декорирование поверхности ТГС нематическими жидкими кристаллами. Известно, что при раскалывании водорастворимых кристаллов на воздухе происходят быстро протекающие физико-химические процессы, стремящиеся понизить свободную поверхностную энергию границы раздела. Молекулы воды из атмосферы адсорбируются на поверхности свежего скола, причем избирательно в областях с различным знаком заряда.

Представление о наличии адсорбированной пленки воды широко использовал Дистлер с сотрудниками [4] при анализе картин избирательной кристаллизации различных веществ, осажденных на поверхность скола ТГС. Наличие поверхностных

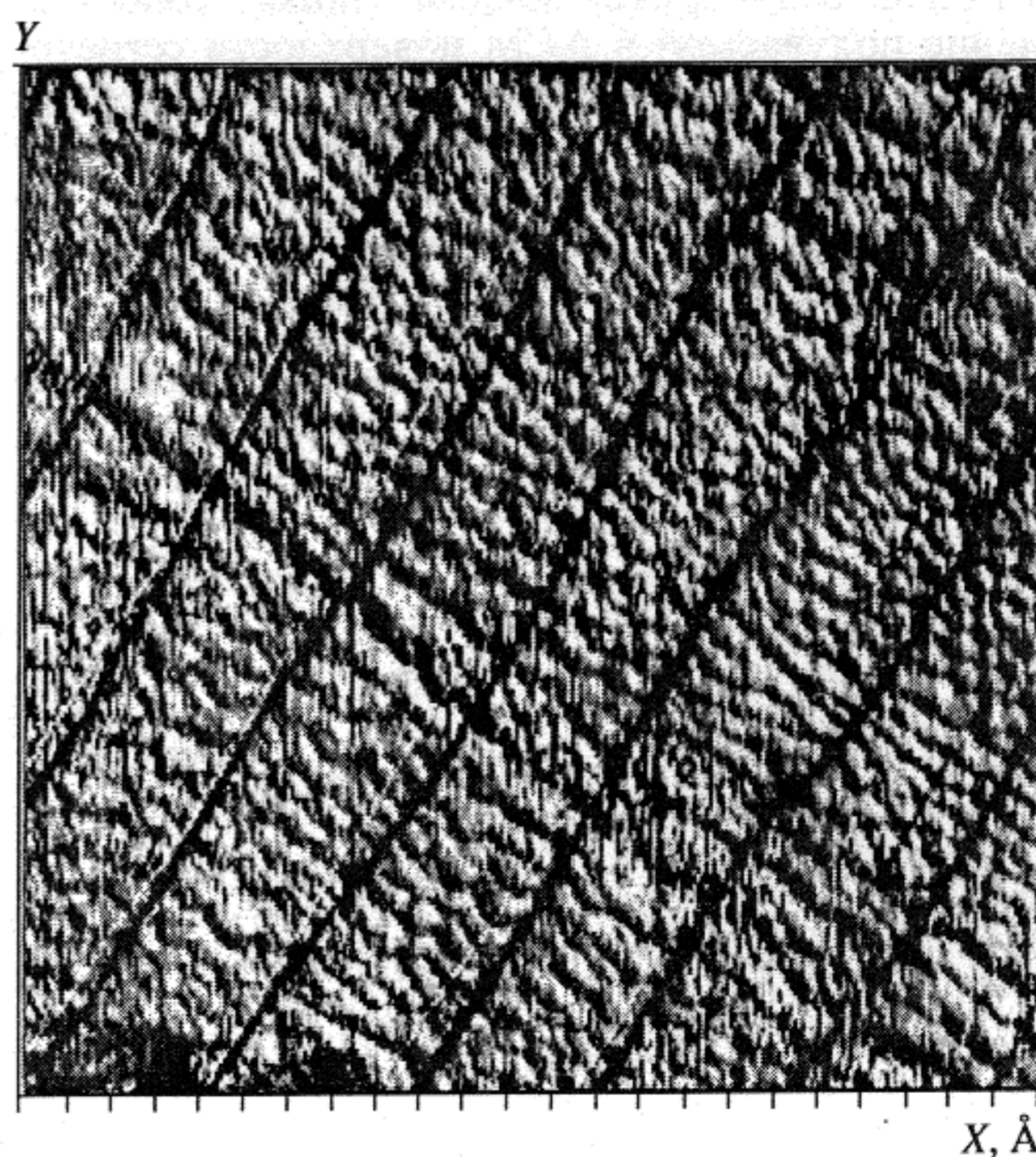


Рис. 6. Топографическое изображение поверхности стекловидного раскола кристалла Rb_2ZnCl_4 , находящегося в парафазе (область сканирования 2.4 мкм).

зарядов, обусловленных существованием спонтанной поляризации в кристаллах ТГС, позволяет предположить существование электрического поля над поверхностью доменов обоих знаков. Наличие паров воды в атмосфере приводит к образованию пленки воды на поверхности, а в воде, как в электролите, экранирующего электрического заряда, т.е. на поверхности каждого домена образуется двойной электрический слой, за пределами которого поле быстро спадает. Если бы поверхность кристалла находилась в вакууме, поле над доменами обоих знаков было бы одинаково по абсолютной величине. Однако, известно, что поверхность положительных доменов растворяется водой в значительно большей степени, чем отрицательных доменов. Это должно сильно повышать концентрацию ионов в двойном электрическом слое и уменьшать радиус экранирования поля над поверхностью положительных доменов. Именно разница в величине поля над доменами разных знаков и может служить причиной контраста при исследовании АСМ в режиме с постоянной силой взаимодействия зонд-подложка.

Теория развивающегося метода АСМ пока не дает ответа на вопросы, какое влияние на реакцию объекта оказывает сканирующий зонд, идентичны ли процессы, протекающие на контролируемом зондом поверхности и на других участках поверхности [16]. Необходимо, вероятно, учитывать возможную активацию поверхности сегнетоэлектриков зондом. Однако сопоставление получаемой в АСМ поверхности сегнетоэлектрического кристалла ТГС с изображением поверхности этого же кристалла, полученными другими методами [2-4, 12, 14, 15], позволяет достаточно надежно интерпретировать результаты, получаемые в АСМ.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 96-02-18456.

Авторы выражают глубокую благодарность Министерству науки и технической политики РФ за поддержку в проведении исследований и приобретении оборудования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Константинова В.П. // Кристаллография. 1962. Т. 7. № 4. С. 748.
2. Мелешина В.А. // Кристаллография. 1964. Т. 9. № 3. С. 381.
3. Konstantinova V.P., Tikhomirova N.A., Glogarova M. Abstr. 4th Intern. Meet. Ferroelectricity, IMF-4. Leningrad, 1977. P. 38.
4. Дистлер Г.И., Власов В.П., Герасимов Ю.М. и др. Декорирование поверхности твердых тел. М.: Наука, 1976. 112 с.
5. Robinson D.I., White R.M. // Appl. Phys. Lett. 1967. V. 10. P. 320.
6. Coates D.G., Shaw H. // Proc. VII ICEM. Grenoble 1970. V. 1. P. 252.
7. Scanning Tunneling Microscopy / Eds. Wiesendanger R., Guntherodt H.-J. Berlin-New York: Springer, 1992. V. 2. 301 p.
8. Magonov S.N., Whangbo Myung-Hwan. Surface Analysis with STM and AFM. Weinheim, 1996. 323 p.
9. Гладкий В.В., Кириков В.А., Желудев И.С., Гаврилова И.В. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 6. С. 1690.
10. Белугина Н.В. Дис. канд. физ.-мат. наук. М.: Ин-т кристаллографии, 1977. 210 с.
11. Chynoweth A.G., Feldmann W.L. // J. Phys. Chem. Solids. 1960. V. 15. P. 225.
12. Durbin S.D., Carlson W.E., Saros M.T. // J. Phys. D. 1993. V. 26. B128.
13. Konnert J.H., D'Antonio P., Ward K.B. // Acta Cryst. D. 1994. V. 50. P. 603.
14. Струков Б.А., Мелешина В.А., Калинин В.И., Тараскин С.А. // Кристаллография. 1972. Т. 17. № 6. С. 1166.
15. Тихомирова Н.А., Донцова Л.И., Пикин С.А. и др. // Кристаллография. 1978. Т. 23. № 6. С. 1239.
16. Данилов А.И. // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 8. С. 818.