

ИССЛЕДОВАНИЕ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ ТГС МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

А.Л.ТОЛСТИХИНА, Н.В.БЕЛУГИНА, С.А.ШИКИН

Институт кристаллографии РАН, Москва

Исследована топография поверхности и доменная структура кристаллов триглицинсульфата методом атомно-силовой микроскопии в режимах: контактном, боковых сил и резонансном модуляционном. Получены изображения доменов различной конфигурации на полярной поверхности в образцах, приготовленных в разных условиях. Обнаружено воздействие кантилевера на поверхность кристаллов, приводящее к переполяризации доменов.

Введение

Исследование сегнетоэлектрических кристаллов триглицинсульфата (ТГС) методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) развивается весьма плодотворно. Об этом свидетельствуют появившиеся в последнее время публикации, которые убедительно продемонстрировали новые возможности в изучении доменной структуры на нанометровом уровне [1-6]. Однако интерпретация изображений, полученных методом АСМ, оказывается различной для одного и того же кристалла ТГС. Сложность в интерпретации результатов мы связываем с трудностью разделения многообразных конфигураций «нерегулярной» доменной структуры ТГС от топографического рельефа поверхности, с одной стороны, и с недостаточной изученностью механизмов формирования изображений в АСМ в зависимости от режима их получения, с другой стороны.

С целью исследования микрорельефа поверхности доменов и выяснения особенностей получения их изображений в различных режимах АСМ нами был выбран кристалл ТГС в качестве модельного. Хорошо изученная морфология и доменная структура этого кристалла позволила нам формировать в исследуемых образцах заранее известную форму доменов (линзовидную или полосчатую), что давало дополнительную уверенность при интерпретации изображений. Анализ изображений, полученных в различных режимах: контактном, боковых сил и резонансном модуляционном, позволил нам оценить размеры доменов в ТГС. Сделан вывод о влиянии зондирующего острия кантилевера в процессе его сканирования по поверхности на переполяризацию доменов.

Методика эксперимента

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.

Исследовали образцы, приготовленные в различных условиях. Часть из них была из состаренных кристаллов со слабой униполярностью с линзовидными доменами, ориентированными большой осью по оси a кристалла. Другая часть образцов была подвергнута γ -облучению от источника Co^{60} дозой 0,8 Mr. Мощность в зоне облучения составляла $\approx 700 \text{ Р сек}^{-1}$. Для них была характерна высокая плотность доменных границ различных конфигураций [7].

Изображения поверхности кристаллов ТГС получали в различных режимах АСМ: контактном, боковых сил и модуляционном резонансном. В каждом случае исследовали поверхность образцов, полученных свежим сколом на воздухе. Для получения изображений в контактном режиме и режиме боковых сил использовали кантилеверы Si_3N_4 длиной 85 мкм, с резонансной частотой 120 КГц и радиусом кривизны острия 500 Å, а в модуляционном резонансном режиме (ResonantMode) - проводящие кантилеверы Si (Нанотехнология-МДТ) длиной 90 мкм, с резонансной частотой 165 КГц и радиусом кривизны острия 200 Å. Все изображения были получены с помощью сканирующих зондовых микроскопов P4-SPM-MDT и P47-SPM-MDT (Нанотехнология-МДТ).

Результаты и их обсуждение

На рис.1 приведено изображение участка поверхности состаренного слабоуниполярного кристалла, полученное в режиме боковых сил. Виден классический линзовидный домен, ориентированный большой осью линзы по направлению a кристаллической решетки. Его размеры составляют по короткой оси - 1800 нм, а по длинной - около 4000 нм. Домен выделяется из окружающей матрицы, имеющей противоположную по знаку поляризацию. Как правило, в пирамиде роста грани m кристалла ТГС линзовидные домены выстроены так, что их длинные оси параллельны кристаллографическим осям a . Внутри стенок этого домена располагаются круглые островки противоположной полярности размером 100-150 нм в диаметре. С них продолжается выжимание меньшей доменной компоненты при естественном старении и (или) переполаризации кристалла в электрическом поле, коллинеарном спонтанной поляризации большей доменной компоненты. Можно отметить, что на топографическом изображении большой линзовидный домен виден неявно, тогда как в режиме боковых сил (рис.1) он имеет четкие очертания. В режиме боковых сил на изображениях хорошо различаются участки поверхности с различным химическим составом, т.е. области поверхности с различным коэффициентом трения, и, как видно из рисунка, также и домены с противоположной поляризацией. Природа формирования контраста изображения на доменах пока еще неясна, так как трудно разделить вклад топографической и электрической составляющих в подобные изображения.

На рис. 2 приведено топографическое изображение поверхности облученного кристалла ТГС (контактный режим). На нем можно видеть возникшие при многократном

сканировании кантилевера по поверхности домены нерегулярной формы размером от 40 до 160 нм. Сканирование кантилевера в направлении, параллельном оси X изображения, привело к образованию доменов, вытянутых вдоль X. Это видно на примере квадратного участка размером около 500 нм в нижнем левом углу изображения (2), сканирование на котором проводилось большее число раз, чем на поверхности кристалла (1). Хорошо известно, что в контактном режиме в зависимости от типа исследуемого объекта (его твердости) и величины приложенной к кантилеверу силы возможно деформационное повреждение его поверхности. Отчетливее всего это проявляется при исследованиях мягких биологических или полимерных объектов. В нашем случае сканирование кантилевера по поверхности сегнетоэлектрического кристалла приводит к ее переполаризации. При этом глубина рельефа между возникшими доменами и матрицей, имеющей противоположную поляризацию, составляет порядка 0,7-0,8 нм.

Возможность влияния на исследуемую поверхность зондирующего острия известна и берется в расчет при изучении поверхности в контактном режиме АСМ. Считается, что в резонансном модуляционном режиме такое влияние во много раз меньше. В данном режиме кантилевер вместе с острием приводится в колебательное движение и игла совершает вертикальные колебания на резонансной частоте кантилевера. При кратковременном контакте зондирующего острия и поверхности, отсутствуют силы трения, которые приводят к различным деформационным изменениям поверхности мягких материалов в условиях контактной АСМ. Однако, наши данные свидетельствуют, что и в этом режиме при увеличении силы или длительности воздействия на поверхность острие иглы способно вызывать изменение доменной структуры поверхности кристалла ТГС.

На рис.3 приведено изображение поверхности облученного кристалла, полученное в резонансном модуляционном режиме в условиях фазового контраста. Облучение в определенных условиях вызывает в ТГС образование радиационных доменов и под его воздействием усиливаются слоистые и локальные неоднородности кристалла. На рис.3 видны домены разнообразной формы (от круглой до полосчатой, что характерно для облученных кристаллов ТГС) размером от 600 до 2600 нм. Внутри этих доменов можно заметить участки противоположной поляризации. При данных условиях получения топографического изображения домены, также как и в контактной АСМ, проявляются как участки поверхности с различной глубиной рельефа. На рис. 4 приведены изображения одного и того же участка поверхности, полученные в режиме топографии (а) и в режиме фазового контраста ($\text{Mod} \cdot \text{Sin}$) (б-г). После многократного сканирования поверхности наблюдается постепенное изменение вида домена (рис.4 б-г), а именно его частичная переполаризация. Таким образом можно видеть, что в условиях резонансного модуляционного режима также происходит активное взаимодействие кантилевера с сегнетоэлектрической поверхностью.

Заключение

Проведенные нами исследования показали, что доменная структура на поверхности кристаллов ТГС может быть обнаружена в различных режимах АСМ: контактном, боковых сил и модуляционном резонансном. На топографических изображениях домены выявляются как участки поверхности с различной глубиной рельефа, а на изображениях, полученных в режиме боковых сил, - как участки поверхности с различным коэффициентом трения. Обращает на себя внимание интересный факт подобия формы доменов в кристаллах ТГС на микро- и макроуровнях.

При исследованиях сегнетоэлектрических кристаллов методом АСМ, как в контактном режиме, так и в резонансном, следует учитывать возможное воздействие кантилевера на поверхность. В контактной АСМ это воздействие проявляется через образование приповерхностных доменов, имеющих одинаковую глубину рельефа 0,7-0,8 нм. В резонансной АСМ оно приводит к переполяризации доменов, направленной в сторону уменьшения меньшей компоненты. С одной стороны процессы переполяризации несколько искажают первоначальную картину доменной структуры поверхности, но с другой стороны делает возможным исследование *in situ* образование новых доменов на поверхности сегнетоэлектрических кристаллов ТГС в нанометровом диапазоне размеров.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований.

Список литературы

1. Luthi R., Haefke H., Meyer K.-P. et al. // J. Appl. Phys. 1993. V.74. N.12. P.7461.
2. Luthi R., Meyer E., Howald L. et al. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1994. V.12. N3. P.1673.
3. Correia A., Massanell J., Garcia N. et al. // J. Appl. Phys. 1996. V.68. N.20. P.2796.
4. Белугина Н.В., Толстихина А.Л. // Кристаллография. 1996. Т.41. N 6. С.1072.
5. Eng L.M., Friedrich M., Fousek J., Gunter P. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1996. V.14. N2. P.1191.
6. Bluhm H., Schwarz U.D., Wiesendanger R. // Phys. Rev. B. 1998. V.57. N.1. P.161.
7. Мелешина В.А., Белугина Н.В., Шлембах Х.Х. и др. // Кристаллография. 1995. Т.40. N 5. С.863.

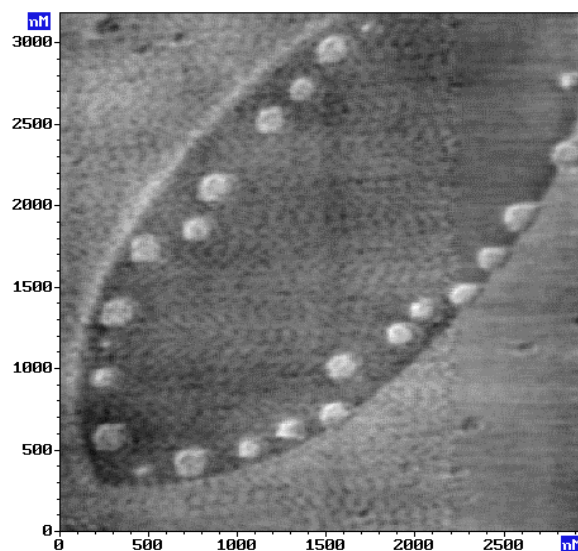


Рис.1. Поверхность униполярного кристалла ТГС. Изображение линзовидного домена в режиме боковых сил.

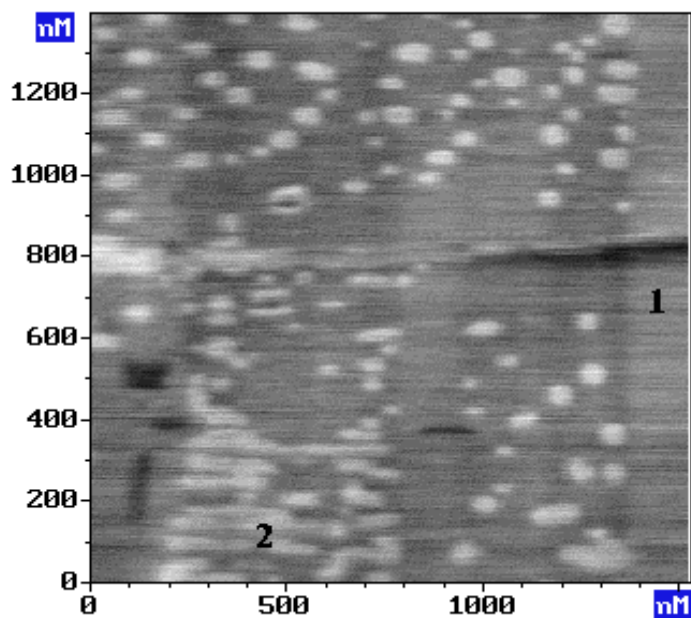


Рис.2. Топографическое изображение поверхности облученного кристалла ТГС (контактный режим). Изображение области поверхности (1) получено при однократном сканировании кантилевера, (2) - при многократном.

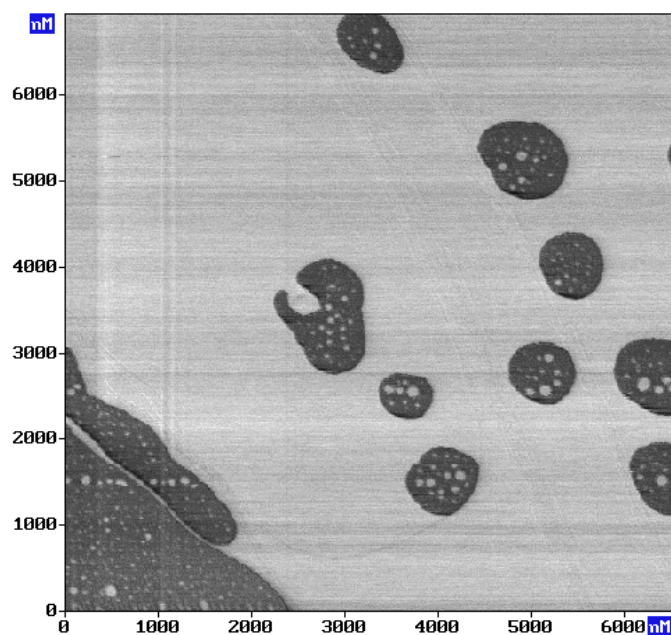
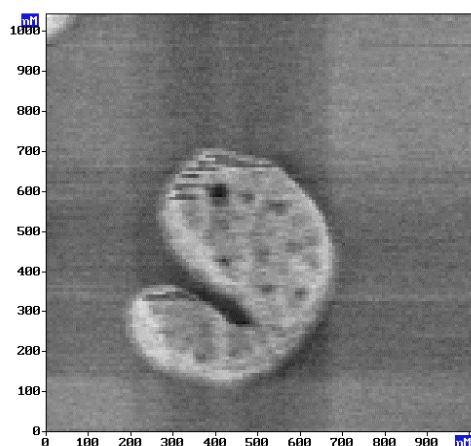
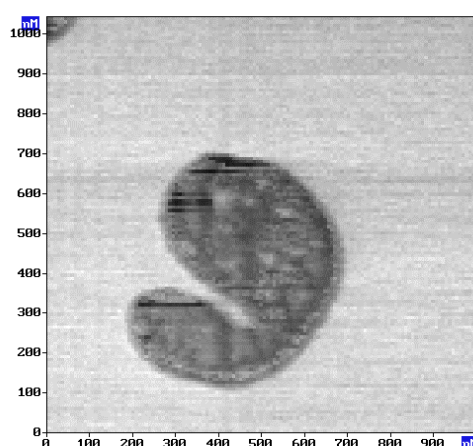


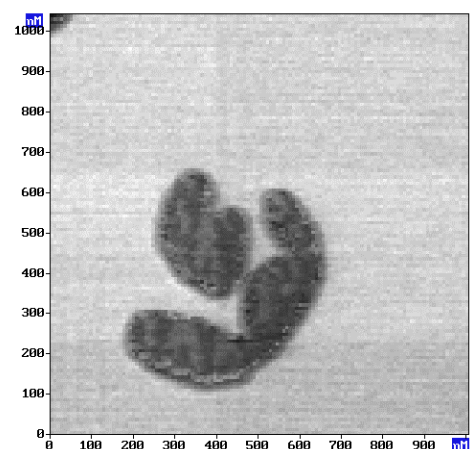
Рис.3. Изображение (резонансный режим, Mod*Sin) полярной поверхности облученного (0,8 Мр) кристалла ТГС. Видны домены различных конфигураций.



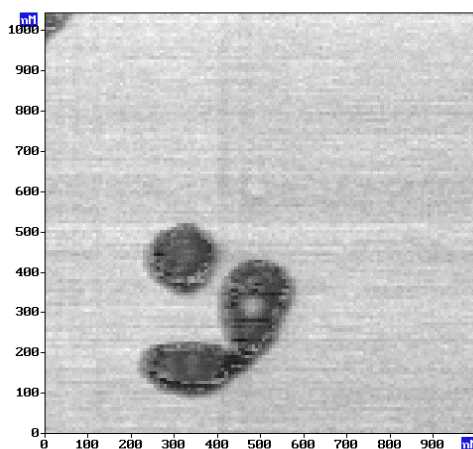
а



б



в



г

Рис.4. Изображение поверхности облученного кристалла ТГС (резонансный режим). Топографическое изображение отдельного домена при однократном сканировании (а); последовательные стадии изменения изображения (Mod*Sin) в режиме многократного сканирования кантилевера (б-г). Видна постепенная переполаризация домена.