

АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ КРИСТАЛЛОВ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА С ПРОФИЛЬНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ХРОМА

**А.Л. Толстихина¹, Р.В. Гайнутдинов¹, Н.В. Белугина¹, В.Н. Шут²,
С.Е. Мозжаров², И.Ф. Кашевич³**

¹ *Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Ленинский просп. 59, Москва, Россия*

² *Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск, Беларусь*

³ *ВГУ им. П.М. Машерова, Витебск, Беларусь*

E-mail: kashevich@tut.by

Интерес к исследованию доменной структуры сегнетоэлектрических материалов сильно возрос в последние годы благодаря развитию новой отрасли прикладной науки - доменной инженерии (domain engineering), которая занимается разработкой методов создания в сегнетоэлектрических кристаллах доменных структур с определенной геометрией для применения в различного рода функциональных устройствах. Поэтому развитие методов исследования сегнетоэлектрических доменов остается важной задачей современной физики сегнетоэлектриков. В этом отношении методы сканирующей зондовой атомно-силовой микроскопии (АСМ) показали большие практические и потенциальные возможности, как для исследования доменной структуры сегнетоэлектриков на нанометровом уровне, так и формирования в материале программируемых доменных конфигураций. Однако сложность в интерпретации полученных АСМ изображений, связанных с различными артефактами, сдерживает широкое применение этих методов при исследовании поверхностей диэлектриков из-за статического электричества, особенно для кристаллов, содержащих примеси. Поэтому изучение доменной структуры АСМ методами проводится комплексно с использованием нескольких методов электрической АСМ (сканирующей емкостной микроскопии, микроскопии пьезоэлектрического отклика, сканирующей микроскопии Кельвина).

Сканирующая емкостная микроскопия (СЕМ) известна как метод измерения пространственных вариаций емкости с высоким разрешением [1]. В основном используется для высокоточного анализа концентрации легирующей примеси в полупроводниковых структурах, количественной оценки толщины диэлектрических пленок или диэлектрической постоянной. К сегнетоэлектрикам пока этот метод применялся мало, о чем можно судить по ограниченному количеству исследовательских работ. Применение этого метода к изучению реальной структуры сегнетоэлектриков представляется весьма интересным, так как ранее для анализа и идентификации дефектов в диэлектриках успешно использовались способы, основанные на измерении емкости [2].

В данной работе исследована конфигурация доменных границ кристаллов триглицинсульфата TGS-TGS+Cr с ростовой периодической примесной структурой методами сканирующей емкостной микроскопии (СЕМ), микроскопии пьезоэлектрического отклика (МПО), сканирующей микроскопии Кельвина, проводящей АСМ.

Кристаллы были выращены скоростным методом при постоянной температуре роста 31.4 °С (температура Кюри TGS – 49.15 °С), пересыщение чистого раствора было 0.1 °С, раствора с примесью – 0.5 °С [3]. Периодическое изменение состава достигалось путем доращивания затравки попеременно в растворах разного состава – в номинально чистом и содержащем легирующую примесь ионов хрома (Cr³⁺). Концентрация хрома в растворе 5 – 6 вес.%. Время роста затравки в чистом растворе – 1.5 часа, в примесном растворе – 4.5 часа за один цикл. Образцы (толщиной 1.5 – 2 мм) получали свежим сколом по плоскости спайности (010), для чего из пирамиды роста грани *m* вырезали бруски с большой осью, параллельной сегнетоэлектрической оси *b*, которые затем раскалывали. Выходящие на поверхность (010) номинально «чистые» и примесные полосы наблюдались в оптический микроскоп и имели ширину ~ 200 и 500 мкм, соответственно.

Кристаллы исследовали на сканирующем зондовом микроскопе NTEGRA Prima (НТ-МДТ, Россия) по стандартным методикам электрической АСМ [17]. Использовали кремниевые кантилеверы (марка SCM-PIT, Bruker) с покрытием Pt со следующими характеристиками: частота $f = 75$ кГц, постоянная жесткости $k = 2.8$ Н/м, радиус закругления острия 20 нм. Доменную структуру изучали в контактном режиме МПО при приложении переменного электрического поля U_{ac} с амплитудой 1 В и частотой 371 кГц к проводящему зонду путем измерения сигнала электромеханического отклика.

Для измерения поверхностной вариации емкости применялась двухпроходная бесконтактная методика, в которой при первом проходе в процессе сканирования регистрируется рельеф, а при повторном, проводимом на постоянном расстоянии кантилевера от поверхности при поданном переменном напряжении $U = U_0 + U_1 \times \sin(\omega t)$, измеряется амплитуда колебаний кантилевера на второй гармонике (2ω). Поскольку электростатическая сила, с которой зонд притягивается к поверхности, равна $F = -\frac{1}{2} U^2 \times dC/dZ$, соответствующая амплитуда $A_2\omega U \sim U_1^2/4 \times dC/dZ$, и полученное в процессе сканирования изображение определяется распределением поверхностной емкости. В наших экспериментах измерения в емкостном режиме проводились при приложении переменного электрического поля U_{ac} с амплитудой 3 – 4 В и частотой 29 кГц. В принципе измеряемая емкость характеризует систему зонд-образец в целом, но вклад в емкость от различных участков поверхности убывает обратно пропорционально расстоянию от зонда (а дифференциальная емкость dC/dz , соответственно, еще быстрее), поэтому данная методика все же относится к разряду локальных. Токковые изображения получали методом проводящей АСМ в контактном режиме при подаче на нижний электрод напряжения.

Методом МПО и СЕМ исследовали полярную поверхность кристалла и были получены контрастные изображения одного и того же участка поверхности с границей между полосами: «чистой» (слева) и примесной (справа) (рис. 1а,б).

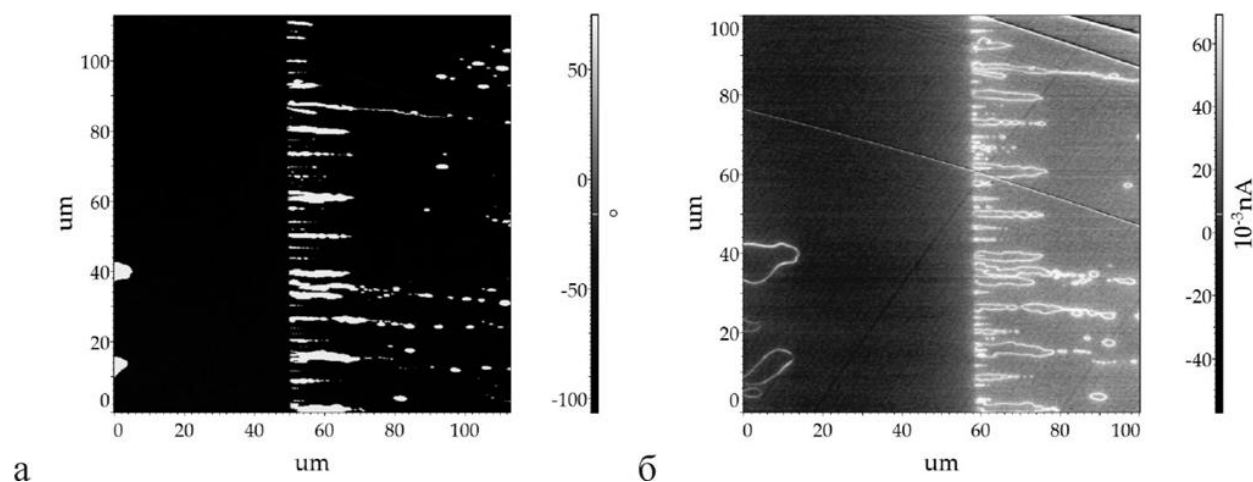


Рисунок 1 - Один и тот же участок полярной поверхности кристалла TGS – TGS+Cr с чистой (слева) и примесной (справа) полосой: МПО (а), СЕМ (б). Граница между полосами отображается повышенной плотностью доменных стенок. Размер 100 × 100 мкм.

Наличие мелкодисперсных доменов с одной стороны границы и в самой полосе указывает на то, что это примесная полоса. Конфигурация доменов на обоих изображениях отображается одинаково. На МПО-изображении разница в контрасте (светлый, темный) обусловлена только переменной знака полярности 180°-ных доменов. На СЕМ-изображении наблюдаются три контраста: светлый, соответствующий доменным границам, темный – полосе чистого TGS, и еще один промежуточный серый – полосе с примесью хрома.

На рис. 2 представлены изображения другого участка поверхности того же кристалла с границей между «чистой» и примесной полосой, не характерного для полосчатых кристаллов, полученные в различных режимах АСМ. На МПО-изображении (рис. 2а) слева виден крупный домен (темный контраст) положительного знака (по

данным сканирующей микроскопии Кельвина), характерный для «чистого» кристалла, и отсутствует мелкодисперсная доменная структура, которая определяла бы примесную полосу.

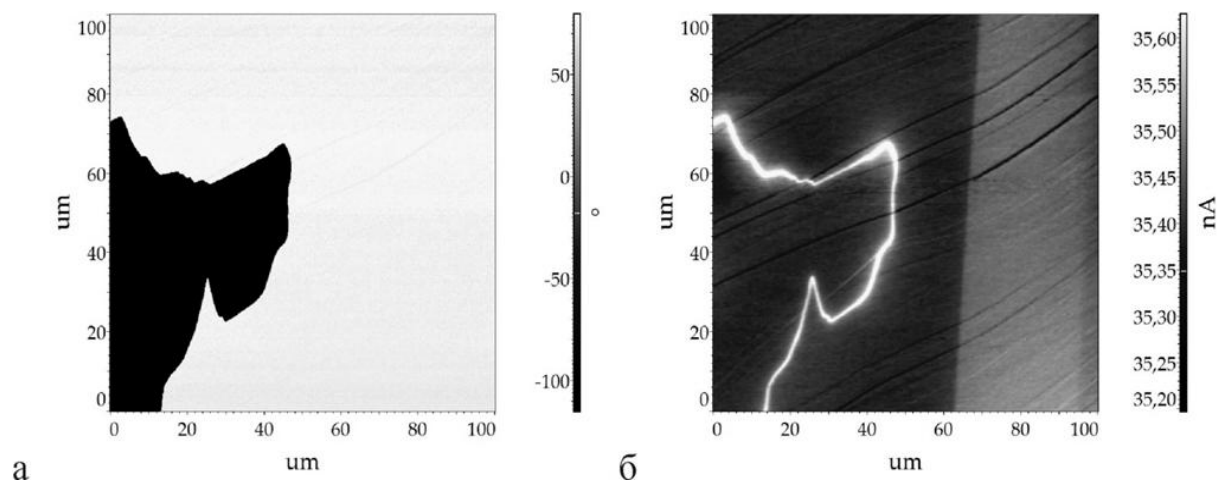


Рисунок 2 - Изображение одного и того же участка полярной поверхности кристалла TGS – TGS+Cr: микроскопия пьезоэлектрического отклика, фазовый контраст (а), сканирующая емкостная микроскопия, амплитудный контраст (б). Размер 100 × 100 мкм.

В данной ситуации, имея только одно МПО-изображение, невозможно определить, где находится граница полос, и установить взаимосвязь доменной и примесной структуры. На рис. 2б приведено СЕМ-изображение того же участка поверхности. Можно видеть, что помимо границ крупного домена за счет пространственного изменения емкости обнаруживается примесная полоса с промежуточным серым контрастом. Заметим, что вклад в контраст емкостного изображения также дают элементы рельефа поверхности.

Метод сканирующей емкостной микроскопии впервые применен к изучению сегнетоэлектрических кристаллов триглицинсульфата с профильным распределением примеси хрома. Показано, что контраст емкостного изображения формируется в областях с градиентом примеси, на доменных границах и на отдельных элементах рельефа (гребнях выступающих ступеней скола). Основанный на измерении пространственной вариации емкости и обладающий высокой чувствительностью к наличию примеси метод СЕМ позволил наблюдать ростовые примесные полосы в сегнетоэлектрическом кристалле вне связи с доменной структурой и устанавливать взаимосвязь дефектной и доменной структуры.

На примере водородсодержащих кристаллов с периодической примесной ростовой структурой продемонстрированы преимущества комплексного метода нанодиагностики, объединяющего сканирующую емкостную микроскопию, микроскопию пьезоэлектрического отклика, проводящую АСМ, сканирующую микроскопию Кельвина для исследования доменной и дефектной структуры сегнетоэлектриков.

Список литературы

1. Сорокина К.Л., Толстихина А.Л. // Кристаллография. 2004. Т.49. №3. С.541.
2. Oliver R. A. // Rep. Prog. Phys. 2008. V.71 P. 076501.
3. Шут В.Н., Кашевич И.Ф., Воттс Б.Э. // Кристаллография. 2004. Т. 49, № 2. С. 253.