

Посвящается памяти Н.В. Белова

НАНОРЕЛЬЕФ ЕСТЕСТВЕННОГО СКОЛА КРИСТАЛЛОВ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА С ПРИМЕСЯМИ ЗАМЕЩЕНИЯ И ВНЕДРЕНИЯ

© 2011 г. Н. В. Белугина, Р. В. Гайнутдинов, А. Л. Толстихина, В. В. Долбинина,
Н. И. Сорокина, О. А. Алексеева

Институт кристаллографии РАН, Москва

E-mail: alla@ns.crys.ras.ru

Поступила в редакцию 18.11.2010 г.

Методами атомно-силовой микроскопии, рентгеноструктурного и рентгенофлуоресцентного анализа изучены сегнетоэлектрические кристаллы триглицинсульфата (TGS) с примесью замещения (LADTGS + ADP, DTGS) и примесью внедрения (Cr). Проведены прецизионные измерения метрических параметров нанорельефа поверхности идеального естественного скола по плоскости (010) образцов кристаллов семейства TGS. Выявлена корреляция между степенью дефектности структуры кристаллов в объеме и поверхностным нанорельефом на субмикроскопическом уровне.

ВВЕДЕНИЕ

Кристалл триглицинсульфата (TGS) — один из немногих классических одноосных сегнетоэлектриков с собственным сегнетоэлектрическим фазовым переходом второго рода. Он широко используется для изготовления различных изделий: пироприемников излучения и пировидиконов, а также в качестве тест-объекта для проверки феноменологических и микроскопических теорий сегнетоэлектричества [1]. Пироэлектрические характеристики TGS значительно улучшаются при легировании его примесями меди, хрома, железа, L, α -аланином и мышьяковой или фосфорной кислотой, а также при дейтерировании. Поэтому с точки зрения практического использования наибольший интерес представляет получение и изучение примесных кристаллов, а также установление связи их физических свойств и реальной структуры с условиями выращивания.

Для определения качества кристаллов TGS используют электрофизические характеристики: спонтанную поляризацию, коэрцитивное поле, пироэлектрическую константу и др. Электрофизические характеристики дают усредненную по объему картину. Для изучения структуры кристаллов, как правило, применяют методы, основанные на рассеянии рентгеновских и электронных лучей. Однако эти традиционные методы дают либо усредненную картину, либо, как в случае с TGS, приводят к разрушению образцов под воздействием электронного пучка. Сами электронно-микроскопические изображения искажаются вследствие того, что образец из-за малой проводимости накапливает заряд. Кроме того, воздей-

ствие электронного пучка приводит к образованию дефектов и сильному разогреву кристаллов. Для изучения морфологии поверхности и доменной структуры кристаллов TGS в статике и динамике наиболее эффективным оказывается высокоразрешающий метод атомно-силовой микроскопии (АСМ). Именно благодаря широким возможностям этого метода в последние годы были получены новые данные о строении поверхности и доменной структуре сегнетоэлектриков в нанометровом диапазоне размеров, которые заставляют по-новому взглянуть на микроскопические теории сегнетоэлектричества.

Наличие спайности — почти идеального естественного скола по плоскости (010) — в кристалле TGS сделало его удобным объектом и для задач АСМ. Изучение зеркальной поверхности скола образцов позволило разработать эталонную структуру для калибровки пьезосканера атомно-силового микроскопа по высоте [2, 3], отработать различные методики наблюдения доменной структуры сегнетоэлектрических кристаллов [4] и предложить механизм образования и исчезновения дефектов в объеме водородосодержащего сегнетоэлектрика при микроволновом облучении [5]. В связи с этим представляется интересным применить АСМ также для исследования структурночувствительных свойств дефектных и примесных кристаллов семейства TGS.

Согласно данным [6], при расколе по плоскости спайности “чистого” (без специально введенных примесей) кристалла TGS на атомно-гладких участках полярной поверхности образуются округлые выступы или ямки субмикронных латеральных размеров с одинаковой высотой (глуби-



Рис. 1. Фотографии монокристаллов TGS (а), DTGS (б), LADTGS + ADP (в).

ной), составляющей около $1/2b \approx 0.63$ нм. Эти двумерные образования отчетливо фиксируются на топографических изображениях, полученных в контактном и прерывисто-контактном режимах АСМ. Их появление обнаружено различными исследователями при проведении экспериментов по расколу кристалла и его изучению в условиях воздушной среды [7–9] и в сверхвысоком вакууме [10]. Распределены они по поверхности в основном неравномерно, хаотично, изредка упорядочено, иногда выстраиваясь в форме границ линзовидных доменов, и стабильны по отношению к нагреву [6]. Являясь характерной деталью своеобразного нанорельефа зеркального скола кристалла, они генетически связаны с его слоистой структурой, дефектами и их скоплениями [7]. Однако до настоящего времени невыясненными остались вопросы: каким образом объемная структура кристалла с дефектами соотносится с поверхностным нанорельефом на субмикроскопическом уровне, влияют ли примеси на характер спайности кристалла и механизм образования двумерных выступов/ямок на полярной поверхности.

В данной работе была поставлена задача изучения объемной и поверхностной структур дефектных кристаллов TGS, содержащих примеси внедрения и замещения. Для ее решения привлечены методы АСМ, рентгеноструктурный и рентгенофлуоресцентный анализ. Постановка такой задачи представляется интересной не только для модельного TGS. Наличие особенностей нанорельефа в виде выступов и ямок с высотой, кратной параметру элементарной ячейки, как показывают данные АСМ, присуще и другим кристаллам со слоистой структурой, обладающим спайностью, например бифталатам [3]. Само фундаментальное свойство спайности также нуждается в изучении на субмикроскопическом уровне.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В качестве объектов исследования были выбраны кристаллы TGS с примесью замещения —

LADTGS + ADP, DTGS и примесью внедрения — TGS с хромом. Все кристаллы выращены в ИК РАН. Кристаллы “чистого” TGS $(\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{COOH})_2(\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{COO}^-)\text{SO}_4^{2-}$ выращены методом снижения температуры от 48 до 27°C. Кристаллы DTGS и LADTGS + ADP выращивали из тяжеловодных растворов методом снижения температуры от 57 до 28°C по расчетному графику снижения температуры для постоянства скорости роста грани {110} [11]. Затравка вырезалась в виде стержня размером $5 \times 5 \times 85$ мм, вырезанного параллельно естественным граням кристалла {110} и {001}. Для “чистого” кристалла скорость роста грани {110} составляла ~ 0.4 мм/сут, для примесных кристаллов ~ 0.2 мм/сут. Конечный вес кристалла, выращенного по данной технологии, достигает 1 кг, что позволяет выбрать образцы для исследования из любой пирамиды роста вдали от зоны регенерации. Кристаллы с хромом выращивали также методом снижения температуры от 54°C с введением в раствор 3 и 5 мас. % Cr.

На рис. 1 представлены фотографии выращенных монокристаллов. При выращивании кристаллов из раствора примеси неоднородно входят в различные пирамиды роста. Это приводит к изменению в соотношении скоростей роста различных граней, и как следствие — к изменению габитуса кристаллов (по сравнению с беспримесными).

При подготовке образцов для исследований из пирамиды роста грани m вырезались бруски с большой осью, параллельной сегнетоэлектрической оси b , которые затем раскалывались на образцы толщиной 1.5–2 мм по плоскости спайности (010), перпендикулярной оси b . Все эксперименты по подготовке и прецизионному исследованию поверхности образцов проводили в контрольно-измерительном комплексе TRACKPORE ROOM-05, класс чистоты 8 ИСО(100), в составе которого имеется сканирующий зондовый микроскоп NTEGRA Prima (НТ-МДТ). Точность поддержания влажности в чистой зоне в диапазоне 30–70% составляет $\pm 1\%$. Точность поддержания температуры в диапазоне $25 \pm 5^\circ\text{C}$ составляет $\pm 0.05^\circ\text{C}$. В каждом случае в прерывисто-контактном режиме исследова-

ли поверхность образцов, полученную при свежем сколе на воздухе при относительной влажности 35% и температуре 24°C. Измерения проводили в пяти разных точках поверхности каждого скола. Использовали стандартные кремниевые кантилеверы марки NSC11 фирмы MikroMasch с параметрами: балка $B - f \sim 330$ кГц; $R \leq 10$ нм; $k \sim 48$ Н/м.

Рентгеноструктурное исследование образцов проводили при комнатной температуре на дифрактометре Xcalibur S производства Oxford Diffraction, оборудованном двумерным CCD-детектором. Для определения состава кристаллов, полученных из растворов с различным содержанием хрома, использовали рентгенофлуоресцентный анализ, который проводился на установке Eagle II m-Probe с капиллярной рентгеновской оптикой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическая решетка TGS является моноклинной; в парафазе точечный вид симметрии $2/m$, в сегнетоэлектрической фазе 2. Кристаллы обладают совершенной спайностью по направлению [010]; параметры элементарной ячейки $a = 0.915$, $b = 1.269$, $c = 0.573$ нм, $\beta = 105^\circ 40'$ [12]. В элементарной ячейке содержатся две формульные единицы. С помощью рентгеноструктурного анализа были измерены параметры моноклинной элементарной ячейки образцов размером $0.2 \times 0.2 \times 0.2$ см³ (табл. 1). Согласно этим данным, введение примеси изменяет параметры кристаллической решетки TGS только в третьем знаке после запятой.

Рентгенофлуоресцентный анализ показал, что образец TGS:Cr(1) содержит 0.08 ат. % хрома и 0.05 ат. % железа, образец TGS:Cr(2) – 0.16 ат. % хрома и 0.16 ат. % железа (относительно серы).

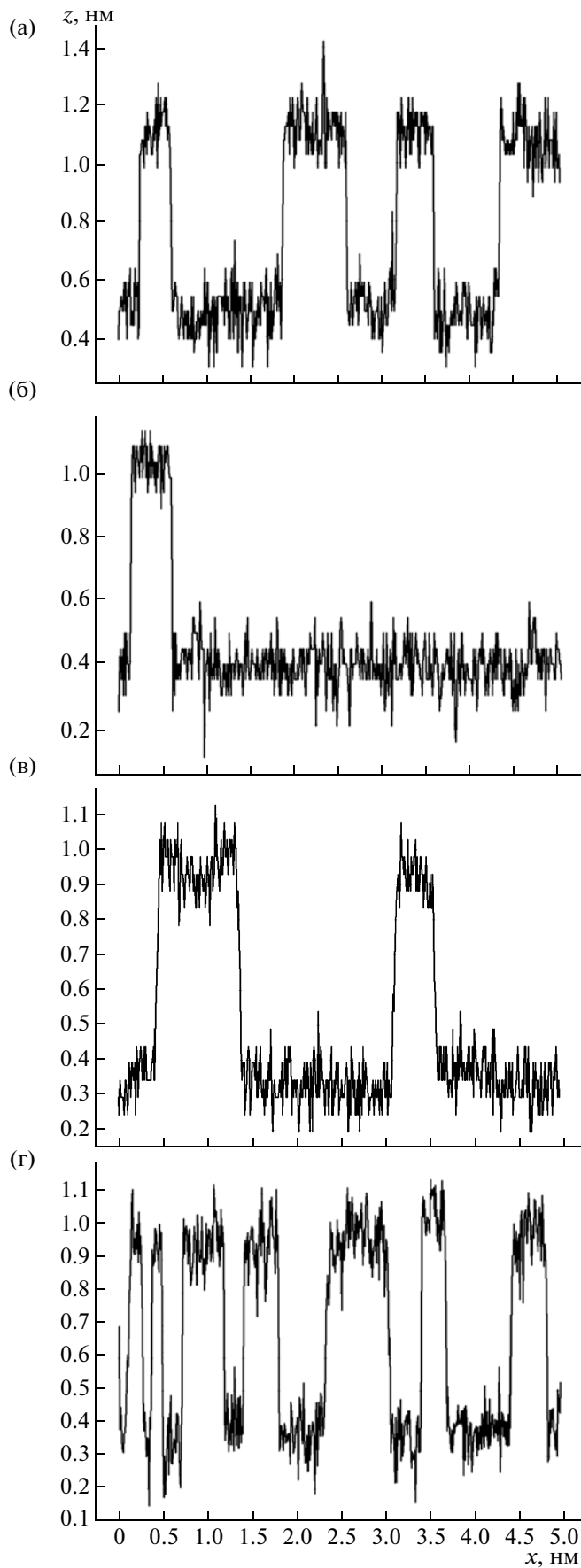
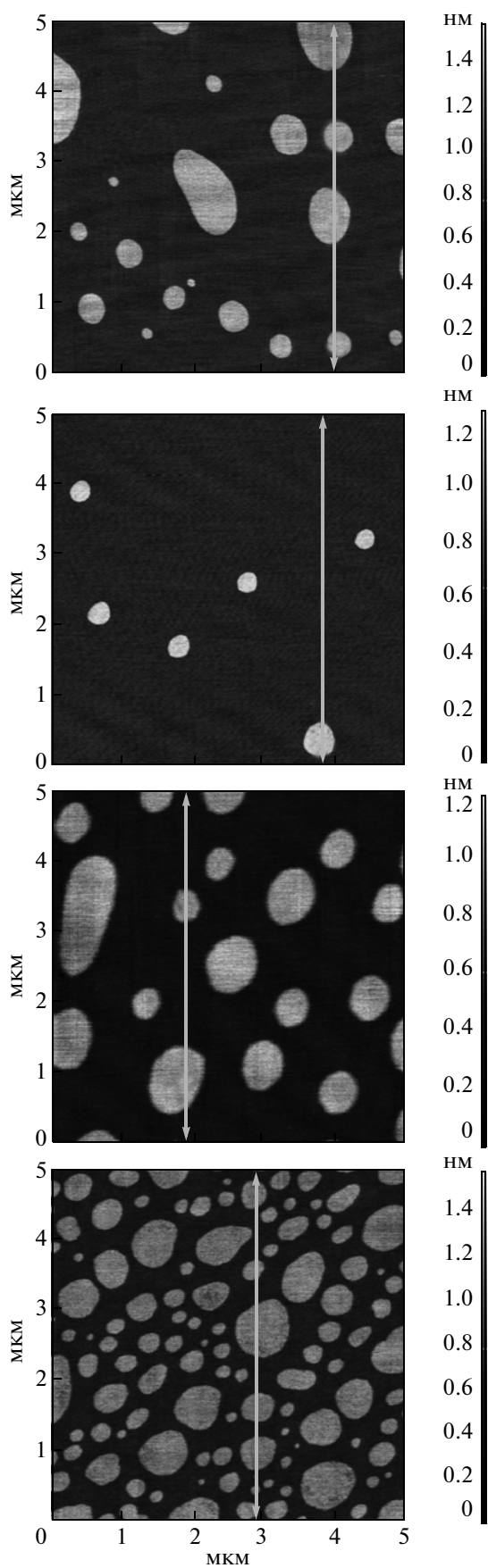
Методом АСМ были получены изображения поверхности свежих сколов исследуемых образцов. На рис. 2 приведены характерные изображения монокристаллических участков поверхности одного и того же размера 5×5 мкм. Видны двумерные округлые выступы субмикронных латеральных размеров – повторяющиеся детали нанорельефа как “чистых”, так и дефектных кристаллов. Высота их одинакова и равна 0.63 нм в пределах чувствительности метода АСМ, что следует из соответствующих профилей сечения поверхности. Эта высота совпадает с половиной параметра $1/2b$ элементарной ячейки, определенной рентгеноструктурным методом. (Результаты измерений высоты выступов методом АСМ согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа для “чистых” и дефектных кристаллов по параметру b с точностью до второго знака после запятой, табл. 1.) Получается, что по высоте выступ соответствует размеру одной молекулы в направлении, перпендикулярном плоскости спайности,

т.е. выступы представляют собой мономолекулярные слои. Химическая однородность поверхности подтверждается изображениями фазового контраста, например, для кристалла TGS:Cr (2) (рис. 3).

Подчеркнем, что подготовку поверхности и ее изучение проводили в идентичных условиях, меняли только примесный состав образцов. Сравнение АСМ-изображений (рис. 2) показывает, что при сохранении постоянной величины высоты выступов на зеркальной поверхности скола их средние латеральные размеры изменяются. Парадоксально, но факт, что незначительные изменения параметров кристаллической решетки (третий знак после запятой) становятся ощутимо заметными на субмикроскопическом уровне на поверхности зеркального скола. Плоскость спайности (010) характеризуется наибольшей ретикулярной плотностью атомов. По этим плотноупакованным плоскостям происходит раскалывание кристалла; ими же ограничены наблюдаемые выступы (или впадины). Именно эти плоскости наиболее информативны с точки зрения представления объемной структуры кристалла, в том числе и кристаллов с примесями. Поэтому из данных по нанорельефу поверхности скола можно извлечь информацию о степени дефектности макрообъема.

Для выяснения связи степени дефектности кристалла с количеством и латеральными размерами выступов была проведена статистическая обработка топографических изображений. Высота нано- и микрорельефа поверхности скола определялась по гистограмме распределения высот как разность средних значений для максимумов пиков, соответствующих уровню основной поверхности и уровню поверхности выступов. Статистическую обработку латеральных размеров элементов рельефа поверхности (выступов) кристаллов осуществляли при помощи подпрограммы GRAIN ANALYSIS (HT-МДТ). Определяли следующие метрические параметры округлых выступов (в качестве фигуры аппроксимации был выбран эллипс): L – длина объекта; W – его ширина; $D_s = \sqrt{S}$ – эффективный размер сечения объекта плоскостью (S – площадь сечения объекта). Измеряли средний диаметр, максимальный диаметр объекта $D_s \max$, площадь объекта S , суммарную площадь всех объектов (ΣS) и отношение суммарной площади объектов к площади приведенного на изображении участка поверхности ($\Sigma S/S \text{ total}$). Результаты статистической обработки измерений представлены в табл. 2 и на гистограммах распределений D_s (рис. 4г–4е).

Кристаллы в табл. 2 расположены слева направо по мере роста в них количества введенных примесей, т.е. можно сказать по мере увеличения в них степени дефектности. Из табл. 2 и представ-



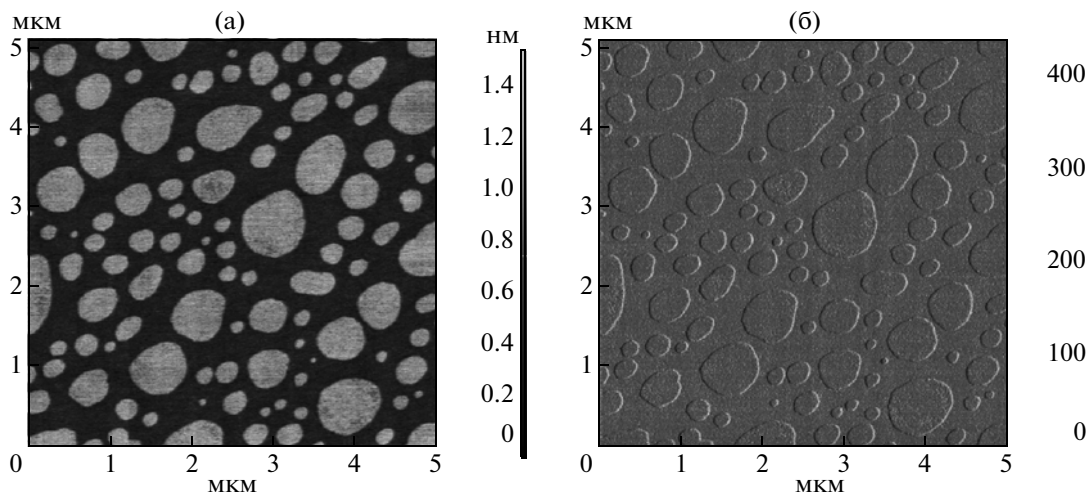


Рис. 3. Один и тот же участок поверхности TGS:Cr (2): топография (а), фазовый контраст (б).

ленных на рис. 4 гистограмм распределений D_s следует, что по мере увеличения степени дефектности кристаллов увеличивается разброс значений латеральных размеров островков между $D_{s \text{ max}}$ и $D_{s \text{ mean}}$ (для TGS ~ в 2 раза, DTGS ~ 7 раз, LADTGS + ADP ~ 10 раз, TGS:Cr (2) ~ 20 раз) и доля площади под ними на поверхности (увеличивается с 5 до 28%). Для “чистого” TGS характерен один пик на гистограмме, соответствующий среднему диаметру $D_{s \text{ mean}} = 200$ нм (рис. 4а). Такой же пик отчетливо просматривается на гистограмме для DTGS (рис. 4б), которая в то же время усложняется за счет появления дополнительного максимума при $D_{s2} = 1072$ нм и расширения первого максимума (возможно расщепление пика на два). Можно предположить, что основной пик $D_{s \text{ mean}} = 200$ нм для TGS и DTGS соответствует собственным дефектам кристалла. Размытие этого пика для DTGS и появление новых пиков могут быть вызваны дефектами решетки, вызванными замещением водорода дейтерием. Гистограм-

мы (рис. 4в–4д) усложняются по мере увеличения степени дефектности кристаллов (LADTGS + ADP, TGS:Cr) в сторону появления новых максимумов и увеличения размеров латеральных размеров островков $D_{s \text{ mean}}$, что можно связать с дефектами решетки, вызванными введением примесей L, α -аланина, фосфора, хрома и железа.

Еще раз заметим, что в образцах DTGS, LADTGS + ADP примеси дейтерия, L, α -аланина, фосфора – это примеси замещения [1]. Примеси хрома и железа в образцах TGS:Cr(1) и TGS:Cr(2) – примеси внедрения [1]. Судя по результатам рентгеноструктурного анализа (табл. 1) и по литературным данным [1], и те и другие незначительно искажают решетку кристалла, однако могут существенно влиять на физические свойства. В нашем случае максимальное изменение объема элементарной ячейки при добавлении примеси составляет ~ 0.004 нм³. Молекулы глицина и α -аланина имеют сходную структуру. Однако молекула α -аланина больше молекулы глицина,

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек кристаллов

Параметры решетки	TGS	DTGS	LADTGS + ADP	TGS : Cr (1)	TGS : Cr (2)
<i>a</i> , нм	0.9148(3)	0.9168(3)	0.9162 (2)	0.9171(5)	0.9160(3)
<i>b</i> , нм	1.2634(3)	1.2647(3)	1.2643(2)	1.2659(4)	1.2628(4)
<i>c</i> , нм	0.5735(13)	0.5726(1)	0.5723(2)	0.5729(2)	0.5731(2)
β , град	105.50(3)	105.54(3)	105.46(3)	105.48(4)	105.50(3)
<i>V</i> , нм ³	0.6382(3)	0.6398(3)	0.6391(3)	0.6410(5)	0.6388(3)

Рис. 2. Топографические изображения поверхности естественного скола кристалла TGS (а), DTGS (б), LADTGS + ADP (в), TGS:Cr (2) (г). На изображениях видны округлые выступы различных латеральных размеров с одинаковой высотой (~1/2*b*). Справа от изображений приведены соответствующие профили сечения поверхности.

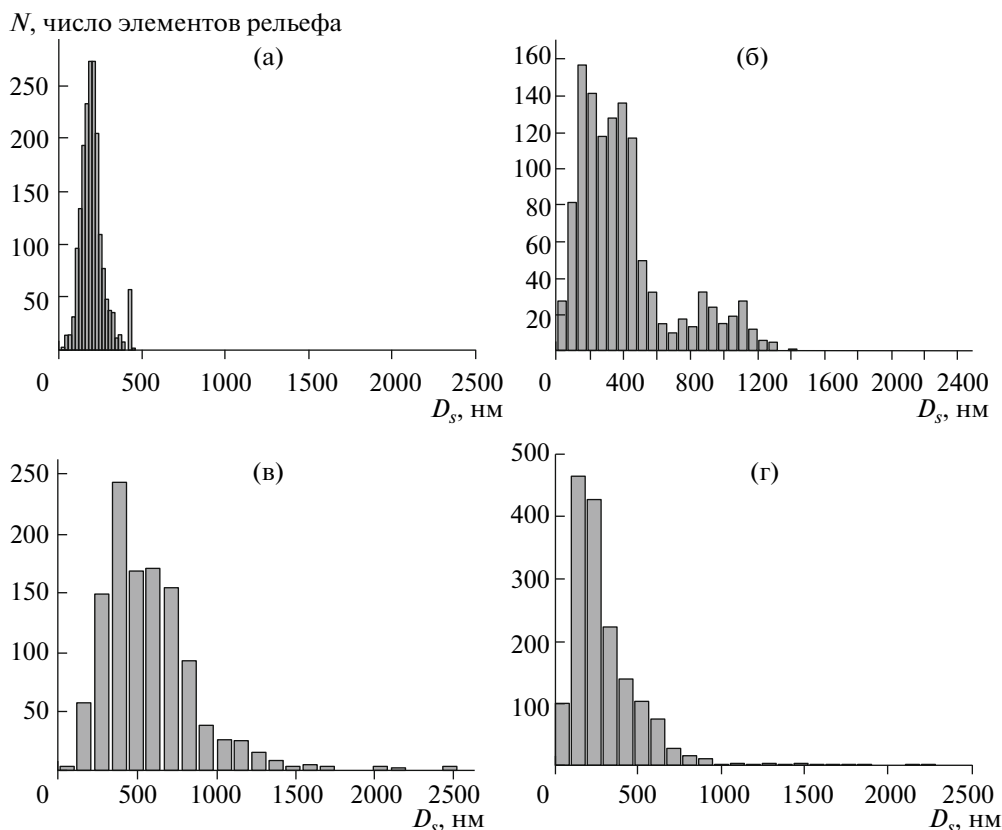


Рис. 4. Гистограммы распределения параметров D_s круглых выступов на поверхности TGS (а), DTGS (б), LADTGS + ADP (в), TGS:Cr (г).

поэтому при изоморфном замещении ею молекулы глицина в решетке кристалла возникают локальные поля механических напряжений и локальное электрическое поле. Как результат, появляется определенное число необратимых диполей [13] и формируются большие монодоменные участки. Металлические примеси образуют в кристалле хелатные комплексы в решетке, соединяясь с атомами азота и кислорода глициновых молекул, а также с кислородом SO_4 -групп. Особенно прочные комплексы с глицином образуют ионы Cu^{+2} , Cr^{+3} , Fe^{+3} [1, 14]. В результате внедрения металлических примесей также создается эффективное электрическое поле точечных дефектов, под действием которого могут закрепляться как доменные стенки [1], так и целые области в кристалле. Итак, примеси замещения и внедрения, различным образом встраиваясь в решетку кристалла, приводят к возникновению схожих локальных напряжений в объеме кристалла, что проявляется в однотипных изменениях нанорельефа поверхности естественного скола. Предполагаем, что число двумерных круглых выступов и доля площади, занимаемой ими, изначально определяется числом собственных дефектов и дефектов, образующихся при специальном введении примесей. Дефекты, создавая поля механи-

ческих напряжений и электрические поля, инициируют образование двумерных выступов на идеально гладкой поверхности зеркального скола. При этом параметры нанорельефа могут также зависеть от физико-химических процессов, происходящих на поверхности и в приповерхностном слое в окружающей воздушной среде. Например, при расколе “чистого” кристалла TGS в вакууме латеральные размеры выступов составляют примерно от 20 до 50 нм [10], что на порядок ниже D_s теор при расколе на воздухе (при относительной влажности 35%). Различие, по-видимому, обусловлено влиянием влажности воздуха и процессами рекристаллизации в приповерхностных слоях зеркального скола [9, 15].

Обобщая полученные данные, можно заключить, что с увеличением дефектности структуры TGS в объеме происходит усложнение процессов поверхностной самоорганизации материала на зеркальных сколах. Методом АСМ выявлена корреляция между статистическими параметрами нанорельефа поверхности скола (010) и количеством введенной примеси независимо от способа ее вхождения в кристалл; установлены информативные параметры нанорельефа и их способ оценки. Иначе говоря, микроскопические данные о строении поверхности зеркального скола

Таблица 2. Характерные параметры нанорельефа (латеральные размеры выступов на поверхности скола высотой $\sim 1/2b$) естественного скола исследуемых кристаллов

Параметры нанорельефа	TGS	DTGS	LADTGS + ADP	TGS : Cr (1)	TGS : Cr (2)
D_s max, нм	450	1500	2500	2000	3000
D_s mean, нм	200	200; 1072*	354; 653*	109; 424*	179; 374*
$\Sigma S/S$ total, %	5	13	20	17,7	28

* Два значения величины D_s mean соответствуют двум пикам на гистограммах (рис. 2д, 2е).

образцов позволяют получать качественную информацию о совершенстве структуры кристалла на макроскопическом уровне.

Важным результатом изучения этих образцов является также подтверждение независимым методом (рентгеновский анализ) обоснованности использования кристаллов TGS в качестве эталонных структур для калибровки пьезосканера атомно-силового микроскопа по высоте в субнанометровом диапазоне размеров [2, 3] и распространение этого способа на кристаллы с примесями. В качестве эталонных структур для калибровки в АСМ можно уверенно использовать не только “чистые” кристаллы, но и кристаллы с примесями.

ВЫВОДЫ

Впервые на субмикроскопическом уровне выявлена связь поверхностного нанорельефа идеально гладкой поверхности естественного скола (010) с объемной структурой сегнетоэлектрических кристаллов TGS с примесями внедрения и замещения. Показано, что состояние нанорельефа отражает степень совершенства структуры примесных сегнетоэлектрических кристаллов TGS в объеме. Предложен новый способ качественной оценки степени совершенства и дефектности структуры кристаллов по данным АСМ, основанный на количественном анализе метрических параметров D_s max, D_s mean и S двумерных образований на поверхности свежего скола с одинаковой высотой (глубиной) $\sim 1/2b$. Способ может быть использован для оценки кристаллов семейства TGS, выращенных со специально введенными примесями.

Кроме того, полученный результат важен для самого метода АСМ. Установлено постоянство с точностью до второго знака параметра $1/2b$ моноклинной элементарной ячейки кристаллов TGS независимо от наличия в них примесей и способа вхождения примеси в решетку, причем данные АСМ совпадают с результатами рентгеноструктурного анализа. Доказана пригодность кристаллов семейства TGS для калибровки пьезосканера атомно-силового микроскопа по высоте.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-02-00600).

Авторы выражают благодарность Н.В. Швындиной и Е.М. Ломаковой, а также компании “Системы для микроскопии и анализа” за помощь в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цедрик М.С. Физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата. Минск: Наука и техника, 1986. 216 с.
2. Толстихина А.Л., Белугина Н.В., Гайнутдинов Р.В. Способ калибровки пьезосканера атомно-силового микроскопа. Решение на выдачу патента РФ за заявке № 2179704 (приоритет от 2002 г.)
3. Толстихина А.Л., Белугина Н.В., Гайнутдинов Р.В. // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтр. исслед. 2003. № 3. С. 51.
4. Gaynutdinov R.V., Belugina N.V., Tolstikhina A.L., Lysova O.A. // Ferroelectrics. 2008. V. 368. № 1. P. 42.
5. Овчинникова Г.И., Солошенко А.Н., Белугина Н.В. и др. // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтр. исслед. 2009. № 10. С. 24.
6. Belugina N.V., Tolstikhina A.L., Gainutdinov R.V. // Ferroelectrics. 2001. V. 249. № 3–4. P. 237.
7. Толстихина А.Л., Белугина Н.В., Гайнутдинов Р.В. // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтр. исслед. 2000. № 12. С. 19.
8. Hara K., Bae M.-K., Okabe H. et al. // Ferroelectrics. 1995. V. 170. P. 101.
9. Ohgami J., Sugawara Y., Morita S., Ozaki T. // J. Phys. Soc. Jpn. 1997. P. 2747.
10. Eng L.M., Bammerlin M., Loppacher Ch. et al. // Appl. Surf. Sci. 1999. V. 140. P. 253.
11. Ivanov N.R., Dolbinina V.V., Chumakova S.P. // Crystallography Reports. 2009. V. 54. P. 1249.
12. Hoshino S., Okaya Y., Pepinsky R. // Phys. Rev. 1959. V. 115. P. 323.
13. Галстян Г.Т., Рез И.С., Рейзер М.Ю. // ФТТ. 1982. Т. 24. Вып. 7. С. 2186.
14. Юрин В.А., Вапльак С., Станковский Я. и др. // Кристаллография. 1976. Т. 21. С. 327.
15. Balakumar S., Zeng H.C. // J. Mater. Chem. 2000. V. 10. P. 651.