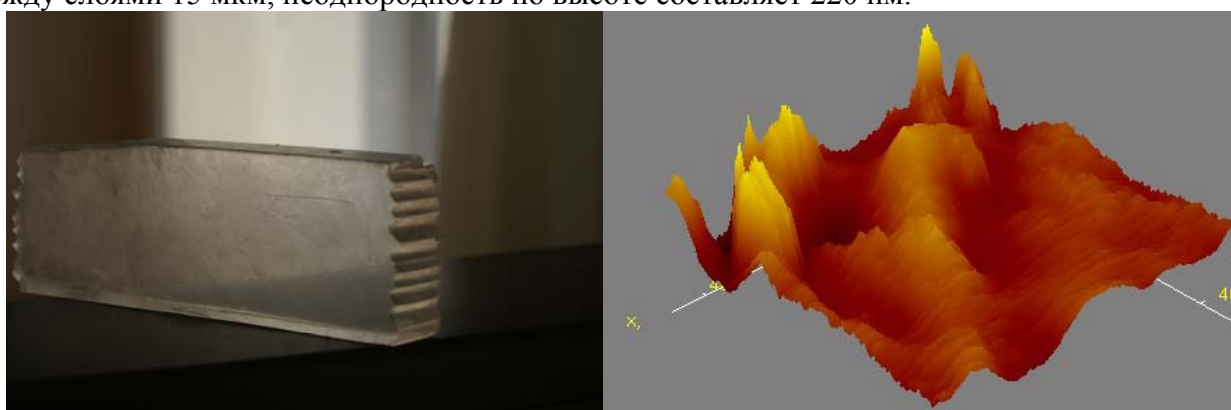


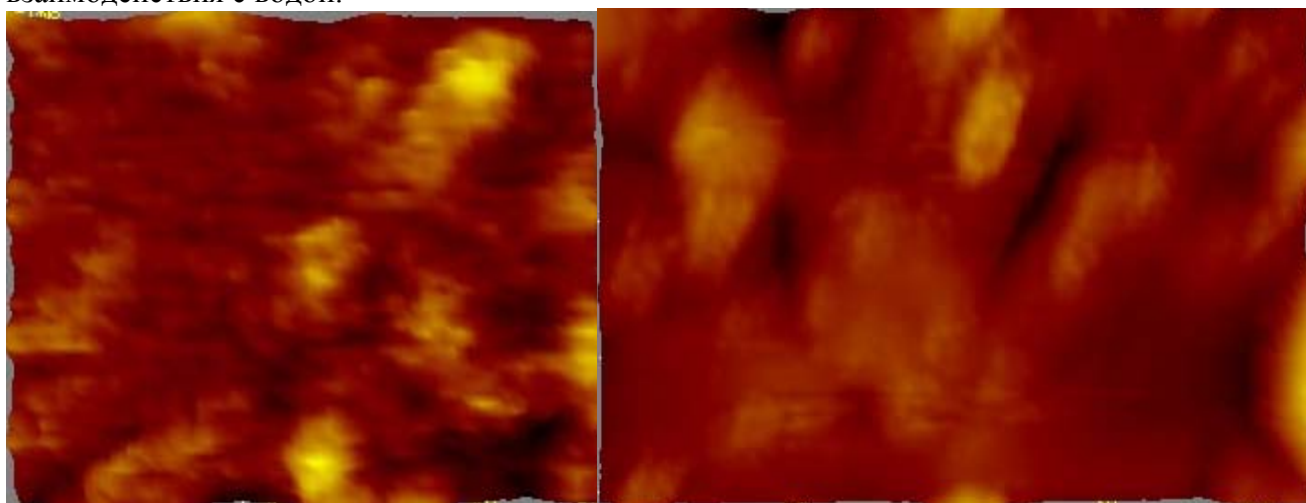
## Изучение слоистой структуры доменных границ в сегнетовой соли с помощью атомно-силовой микроскопии

Сегнетова соль – двойная соль винной кислоты  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Это вещество представляет собой бесцветные слоистые кристаллы, разлагающиеся при  $55,6^\circ\text{C}$ , хорошо растворимые в воде ( $1390 \text{ г/л}$  при  $30^\circ\text{C}$ ). Сегнетоэлектрические свойства соль проявляет некотором диапазоне температур от  $-18^\circ\text{C}$  до  $24,5^\circ\text{C}$ . Это означает, что при обычных условиях она находится в сегнетоэлектрическом состоянии и в ней присутствуют разные домены. Поиск применения сегнетовой соли в нанотехнологиях сегодня начат для записи и хранения информации, катализа, создания новых композитных материалов.

Целью моей работы было изучение структуры кристаллов сегнетовой соли и доменов методами атомно-сканирующей микроскопии. Наиболее интересной задачей был поиск простых способов увидеть домены в этом материале, научиться интерпретировать сканы и оценить размеры доменов. На рисунке ниже видна слоистая структура; примерное расстояние между слоями  $15 \text{ мкм}$ , неоднородность по высоте составляет  $220 \text{ нм}$ .



Для наблюдения доменов был выбран простой метод травления поверхности водой, поскольку вода является хорошим растворителем сегнетовой соли. На поверхности сегнетовой соли, разбитой на электрические домены, молекулы воды наиболее активно разрушают слой между границами. На рисунке слева и справа показана структура поверхности до и после взаимодействия с водой.



Вода, растворяя слои, в первую очередь проникла между доменами и углубила границы разделов. По сути, пространство раздела для воды является для воды конденсатором. После травления образец стал менее однородным, появились более резкие перепады высот, составляющие до  $500 \text{ нм}$ , т.е. увеличилась почти в 10 раз. Оценённые таким образом, размеры доменов примерно  $14 \text{ мкм}$ , что близко к значениям, известным из литературы для сегнетоэлектриков.

## Изучение слоистой структуры и доменных границ в сегнетовой соли с помощью атомно-силовой микроскопии.

### Введение

Сегнетова соль – двойная соль винной кислоты  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  названа в честь открывшего её французского аптекаря Э. Сеньета (E. Seignette, 1665). Это вещество представляет собой бесцветные кристаллы, разлагающиеся при  $56,6^\circ\text{C}$ , хорошо растворимые в воде (1390 г/л при  $30^\circ\text{C}$ ). Открывший соль аптекарь использовал её как слабительное и держал метод получения в секрете. Приготовление соли сегодня даже в домашних условиях несложно: к раствору винной кислоты  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  примешивают раствор поташа  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , происходит замещение одной молекулы водорода, и получается кислый виннокислый калий  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ . Если к нему добавить раствор соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , то в осадок выпадет сегнетова соль.

Так и осталась соль лишь хорошим слабительным средством, если бы не открытие, сделанное братьями Пьером и Жаком Кюри. Они заметили, что при растяжении, сжатии или изгибе некоторых естественных металлов на их гранях возникают электрические заряды. Это явление учёные назвали «пьезоэлектричеством», от греческого слова «пьеzo» - давить. И когда учёные стали искать кристаллы с хорошим пьезоэффектом, оказалось, что в сегнетовой соли он очень ярко выражен. Она и дала название новому направлению в технике – сегнетоэлектричеству. Сегнетоэлектрические свойства соль проявляет в некотором диапазоне температур от  $-18^\circ\text{C}$  до  $24,5^\circ\text{C}$ . Это означает, что в обычных условиях она находится в сегнетоэлектрическом состоянии и в ней присутствуют разные домены.

Электрические и магнитные домены имеют огромную роль в технологиях – с их помощью возможно, например, проведение необычных каталитических реакций. Кроме того, возможно использование доменов для записи информации. Важно то, что при изменении внешних условий: температуры, внешнего электрического поля или механического напряжения – эти домены могут разрастаться, делиться, объединяться – до тех пор, пока на них не подействуют вновь. Причём если приложить положительное поле, то разрастутся домены одной ориентации, а если приложить отрицательное поле, то увеличится площадь других. При этом изменяются свойства всего кристалла за счет остаточной поляризации, которая зависит от ориентации его доменов. Отсюда и возможность записи и хранения информации. Причём, чтобы сохранить эту информацию, дополнительная энергия не нужна. То есть теоретически можно сделать энергонезависимую память, причем с высоким быстродействием и очень надежную даже в условиях ионизирующих излучений.

Проблема производства в том, что для современных процессоров эти элементы памяти нужно научиться делать методами, совместимых с технологиями изготовления полупроводниковых интегральных схем.

Выращивать тонкопленочные структуры из сегнетоэлектриков для создания энергонезависимой памяти как раз научились сотрудники Физико-технического института имени А.Ф. Иоффе, последователи основателей науки о сегнетоэлектриках – академиком А.Ф. Иоффе, И.В. Курчатова; и получили необходимые для ячеек памяти тонкопленочные структуры «металл-сегнетоэлектрик» и «металл-сегнетоэлектрик-полупроводник». Микроскопические, диаметром в несколько микрон, конденсаторы – участки тонкой, толщиной в сотые доли микрона, пленки сегнетоэлектрика между двумя электродами. Качество этих пленок позволяет надеяться на то, что и микросхемы на их основе будут работать очень быстро, долго и эффективно. Промышленную технологию производства подобных пленок ученые пока не разработали. Целью моей работы было изучение структуры кристаллов сегнетовой соли и доменов методом атомно-силовой микроскопии. Основной задачей был поиск простых способов увидеть домены в этом образце и оценить их размеры.

Микрофотографии были получены на атомно-силовом микроскопе Nanoeducator в лаборатории нанотехнологий лицея номер 2 города Иркутска.

## Немного о свойствах сегнетовой соли и история исследования

Сегнетовая соль, которую выпускают химические заводы, имеет вид белого мелкокристаллического порошка. Чтобы изготовить пьезоэлементы из сегнетовой соли, необходимы большие безупречные кристаллы.

Промышленное выращивание таких кристаллов производится в термостатах – сосудах, где температура поддерживается неизменной в течение длительного времени или контролируемо изменяется. В основу процесса кристаллизации положено свойство большинства солей увеличивать свою растворимость с повышением температуры. Чем выше температура, тем больше можно растворить соли. При выращивании кристаллов таким способом готовят насыщенный раствор. Затем в него опускают затравку в виде небольшого кристаллика, и температуру в термостате немного понижают. Излишки соли, содержащиеся в перенасыщенном растворе, усваиваются затравкой. Искусственное перенасыщение раствора можно создать за счет отбора растворителя – воды. С этой целью внутреннюю часть крышки, закрывающей термостат, изготавливают в виде конуса, а в центре закрепляют чашечку для сбора стекающего с крышки конденсата. Конденсат из чашечки удаляют небольшими порциями с помощью вмонтированного в крышку сифона, изготовленного из тонкой стеклянной трубочки, имеющей на конце сливной кран. Качественные образцы монокристаллов были получены на физическом факультете Иркутского государственного университета. Тонкие пластинки из них *skb* взяты мной для исследований.

На основе сегнетовой соли еще до Первой Мировой Войны было налажено производство важных технических устройств: микрофонов, телефонов и слуховых аппаратов. В дальнейшем, в тридцатые годы эти исследования были направлены на практические применения сегнетовой соли. В. Вологдин предложил использовать сегнетову соль для умножения частоты радиосигналов, положив начало применению нелинейных диэлектрических свойств сегнетоэлектриков. Изучения Г.М. Михайловым пьезоэлектрических и упругих свойств сегнетовой соли привело в сороковые годы к использованию ее в электро- и гидроакустике. Этому способствовала разработка методов выращивания крупных кристаллов сегнетовой соли. После разработки новых методов получения кристаллы стали использовать в промышленном варианте, в том числе и для военных целей. Безбатарейные телефоны, приборы для подводной связи и локации, приборы для обезвреживания неразорвавшихся бомб, ларингофоны для летчиков, громкоговорители и т.д. В 40-е годы А.В. Шубников, опираясь на свое учение о пьезоэлектрических структурах, получил изучил текстуры из сегнетовой соли. В 1948 году в Институте кристаллографии АН СССР впервые были оптически обнаружены домены сегнетовой соли и началось все более интенсивное кристаллофизическое исследование сегнетовой соли, а затем и других водосодержащих сегнетоэлектриков. В 50-е годы были установлены общие кристаллографические закономерности доменной структуры сегнетоэлектриков. С помощью принципа Кюри впервые была решена задача об изменении симметрии при всех возможных сегнетоэлектрических фазовых переходах. Обнаружено специфическое влияние проникающих излучений на свойства сегнетоэлектриков. Эффективно применив теорию фазовых переходов, Л.Д. Ландау создал феноменологическую теорию сегнетоэлектричества, которая до сих пор лежит в основе всех термодинамических описаний сегнетоэлектриков. Продолжавшиеся в 60-е годы поиски и исследования кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков с поливалентными ионами, находящимися в одинаковых кристаллографических положениях в решетке, привели к открытию сегнетоэлектриков с размытыми фазовыми переходами и нового класса веществ с одновременно электрическим и магнитным упорядочением, названных сегнетомагнетиками. Сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом представляют большую группу веществ, относящихся к упорядоченным и неравновесным системам, и получивших широкое применение в конденсаторостроении. В сегнетомагнетиках обнаружен ряд новых эффектов, в частности зависимость поляризации от магнитного поля и намагниченности от электрического поля. В конце 60-х годов и в 70-е годы были сильно продвинуты микроскопические модельные и статистические теории

сегнетоэлектричества. Стала бурно развиваться феноменологическая теория, к достижениям которой относится разработка теории сначала несовершенных, а затем соразмерных переходов вообще и в конкретных кристаллах в частности. Оказалось, что в ряде сегнетоэлектриков, получивших название несовершенных, спонтанная поляризация возникает как вторичный эффект.

Постепенно расширяются исследования различными методами влияния дефектов на сегнетоэлектрические свойства кристаллов, проводившиеся ранее в традиционном кристаллохимическо-эмпирическом плане. В настоящее время для области вблизи точки Кюри эти исследования опираются на теорию, разработанную А.П. Леванюком, А.С. Сиговым, А.И. Соколовым и др. Последние годы большое внимание уделяется выращиванию различными методами, исследованию и использованию в интегральной оптике тонких пленок сегнетоэлектриков и родственных материалов и слоистых систем.

Сегнетоэлектрики были изучены с разных сторон, они продолжают изучаться и сейчас, но эта область перестала быть «золотой жилой» физиков, какой она была в 30-40-е годы.

В настоящее время наиболее широкое распространение получили устройства на основе диффузионных градиентных световодов, получаемых с помощью термодиффузии титана в ниобат лития. Использование электрооптических и акустооптических взаимодействий привело к созданию многих функциональных элементов интегральной оптики, которая зачастую намного превосходит объемные аналоги.

### Домены в сегнетовой соли

В сегнетоэлектриках при определенной температуре (ниже точки Кюри) возникает спонтанная поляризация, при которой кристалл разбивается на домены. Домены – это области сегнетоэлектрика с постоянным значением спонтанной поляризации, отличающиеся друг от друга направлением. Разбиение на домены происходит из-за стремления природы к минимуму энергии.

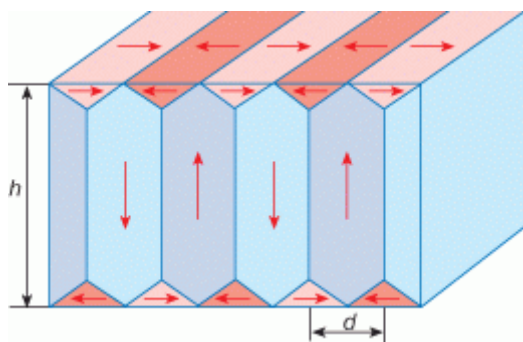


Рис. 5. Домены со спонтанной поляризацией. Полярности доменов направлены в разные стороны и дают в сумме ноль. Где  $h$  – высота домена,  $d$  – ширина домена.

В соседних доменах направление вектора спонтанной поляризации различно, а величина – одинакова. Поперечные размеры домена обычно порядка  $10^{-5}$ - $10^{-3}$  см переходная область между доменами (доменная граница или стенка) имеет ширину примерно  $10^{-7}$  см (иногда до  $10^{-5}$  см). Доменная конфигурация зависит от размеров и формы образца, наличия неоднородностей и дефектов в кристалле и т.п., а также от симметрии кристалла, которая определяет число возможных направлений спонтанной поляризации. Например, у сегнетовой соли – 2 возможных антипараллельных направления, у титаната бария  $\text{BaTiO}_3$  – 6 направлений. Под воздействием внешнего электрического поля увеличиваются размеры доменов направленных по полю и уменьшаются размеры доменов направленных против поля. Также возникают новые домены, они, температура и дефекты влияют на петлю гистерезиса (график изменения поляризации кристаллов от внешнего электрического поля). Находясь в электрическом поле сегнетоэлектрик усиливает его

Есть несколько способов наблюдать домены:

1. На поверхности кристалла домены можно наблюдать методами травления и осаждения порошков (скорости травления и осаждения мелких частиц в местах выхода на поверхность различно поляризованных доменов различны).
2. Оптические методы наблюдения основаны на том, что в разных доменах основаны на том, что в разных доменах некоторые оптические постоянные кристалла могут иметь противоположные знаки (например, угол, который составляет главную ось эллипсоида показателей преломления света с плоскостью доменной границы). В поляризованном свете одни домены выглядят светлее, другие – темнее. Различие оптических свойств доменов можно вызвать искусственно, прикладывая к кристаллу внешнее электрическое поле или упругие напряжения. Домены Ганна, области с разным удельным электрическим сопротивлением и разной напряженностью электрического поля, на которые расслаивается однородный полупроводник с n-образной вольт-амперной характеристикой в достаточно сильном внешнем электрическом поле.

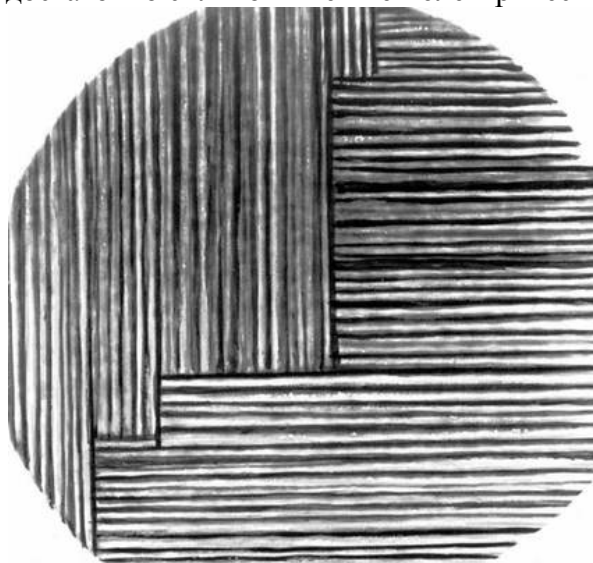


Рис. 6. Микрофотография доменов сегнетовой соли в поляризованном свете. Тёмные и светлые области соответствуют доменам с противоположным направлением спонтанной поляризации, перпендикулярной к плоскости рисунка.

### Проведение эксперимента

Исследовались образцы монокристалла сегнетовой соли.



Наблюдение слоистой структуры и доменов пластинок сегнетовой соли были проведены на атомно-силовом микроскопе Nanoeducator. С помощью атомно-силовой микроскопии исследуется рельеф поверхности на микро- и наноуровне.

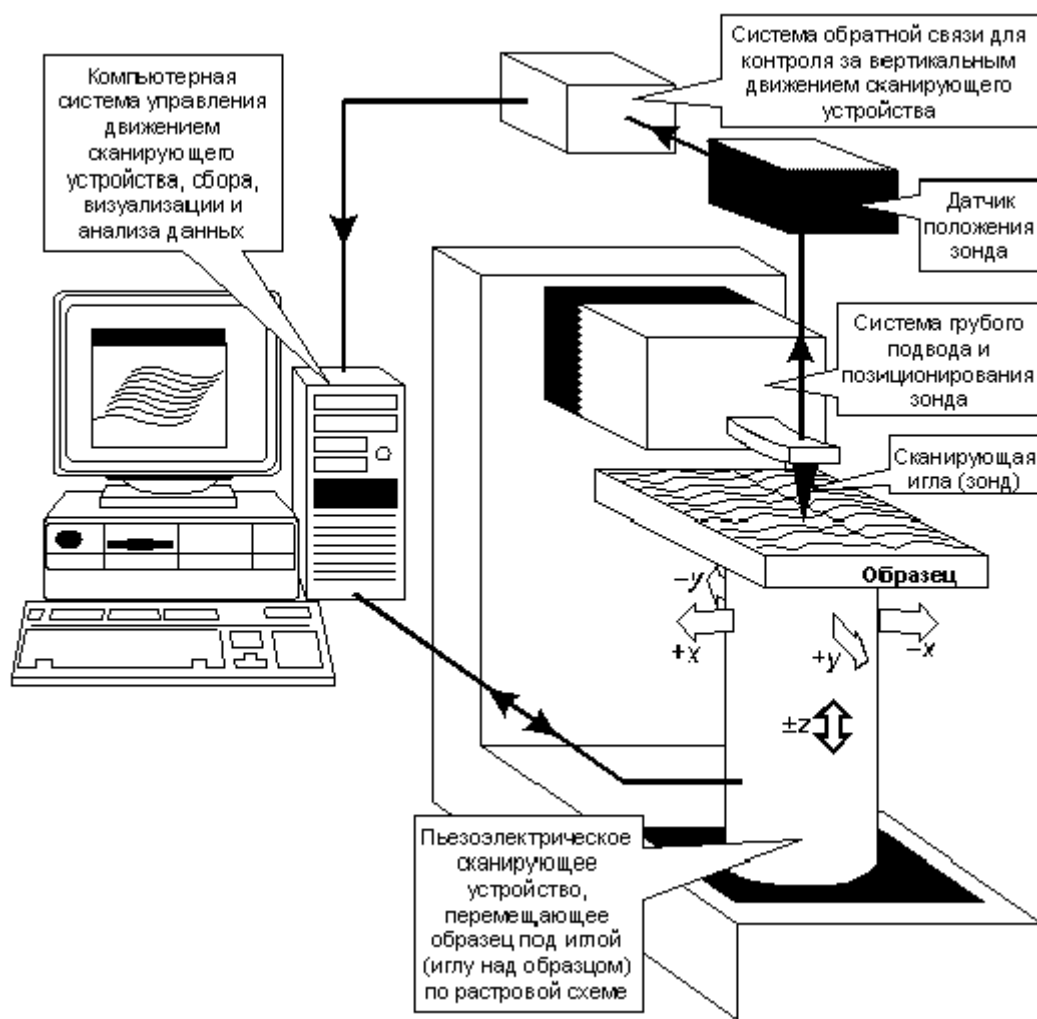


Рис. 8. Схема атомно-силового микроскопа.

Игла АСМ взаимодействует с образцом на наноуровне посредством Ван-Дер-Ваальсовых сил. Игла колеблется за счет пьезоэффекта. Под иглой движется образец на подставке по осям X и Y. Сила взаимодействия остается постоянной за счет перемещения образца под иглой.

Для наблюдения границ был выбран простой метод травления поверхности водой. Травление – группа способов удаления поверхностного слоя материала с заготовки под действием специально подбираемых химических реактивов. Поскольку

1. Вода является хорошим растворителем для сегнетовой соли.
2. Вода имеет дипольный момент.

мы предположили, что она ведет себя на поверхности сегнетовой соли, разбитой на домены, неоднородно (основная активность приходится на границы доменов), и можно будет выявить границы разделов доменов. На рисунке номер 9 показано, как меняется вектор поляризации между разными доменами.

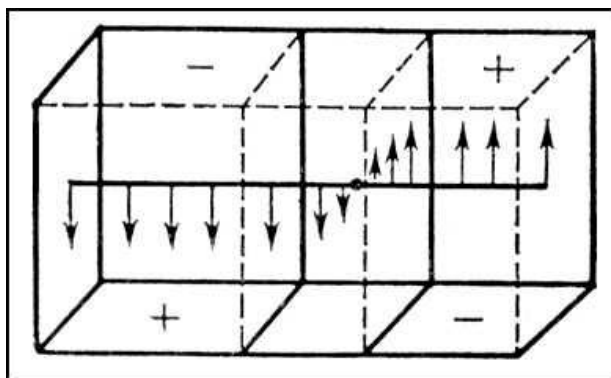


Рис.9. Изменение поляризации на границе доменов.

Чтобы выявить травлением границы доменов, надо знать, за какое время  $t$  вода растворит примерно полслоя. Для этого образец был отсканирован на срезе слоев. Был найден размер слоя: примерно  $d=15$  мкм. После этого был растворен образец толщиной  $s=1$  мм. Он растворился за  $T=205$  секунд.

$$t = \frac{d \times T}{4s} = 0.75$$

После этого на образец был нанесен слой воды. Выдержан 0.75 секунды и удален. Образец был тут же отсканирован на атомно-силовом микроскопе. На снимке мы увидели впадины, образовавшиеся на границах доменов. Домен был размером 13.5мкм.

### Обсуждение результатов

Получились получить АМ сканы хорошего разрешения и их удалось ясно проинтерпретировать.

#### Образец №1

В поперечном срезам разрезе.

Примерное расстояние между слоями: 15 мкм

Средняя высота возвышения: 120 нм

Наибольшая глубина впадины: -100нм

Мы видим именно слоистую структуру.

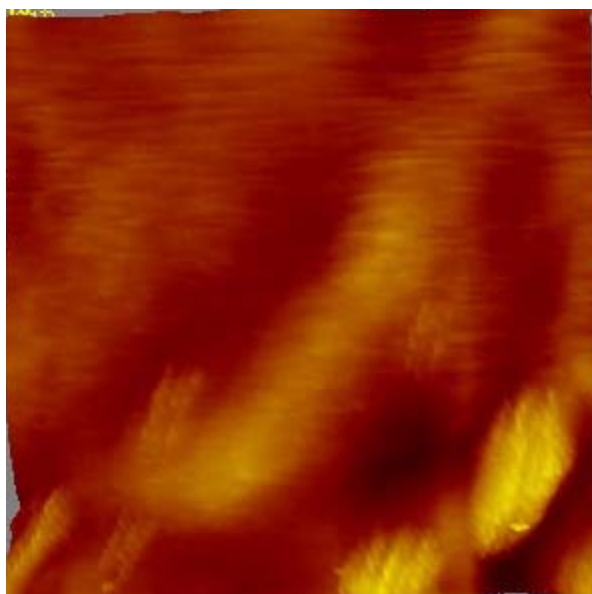
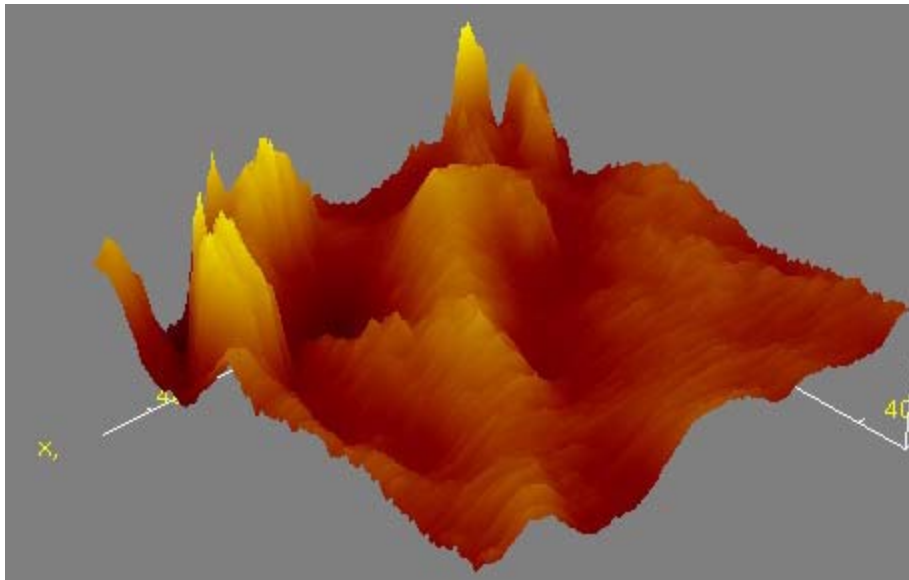


Рис. 10. Образец, разрезанный поперек слоев.



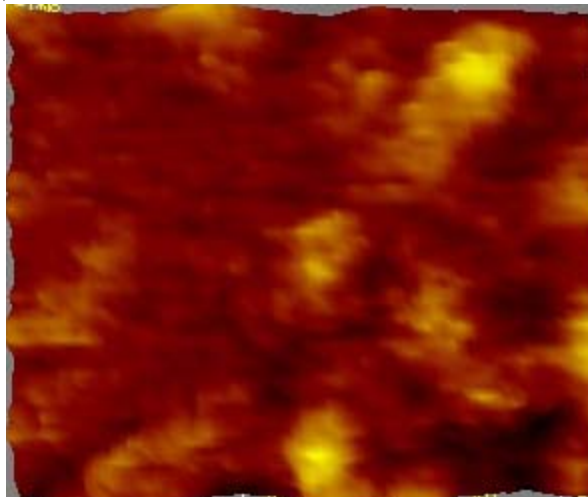
*Рис. 11. Образец, разрезанный поперек слоев (в 3D).*

### **Образец №2**

Параллельно слоям (без травления водой)

Среднее значение возвышений (высота): 50 нм

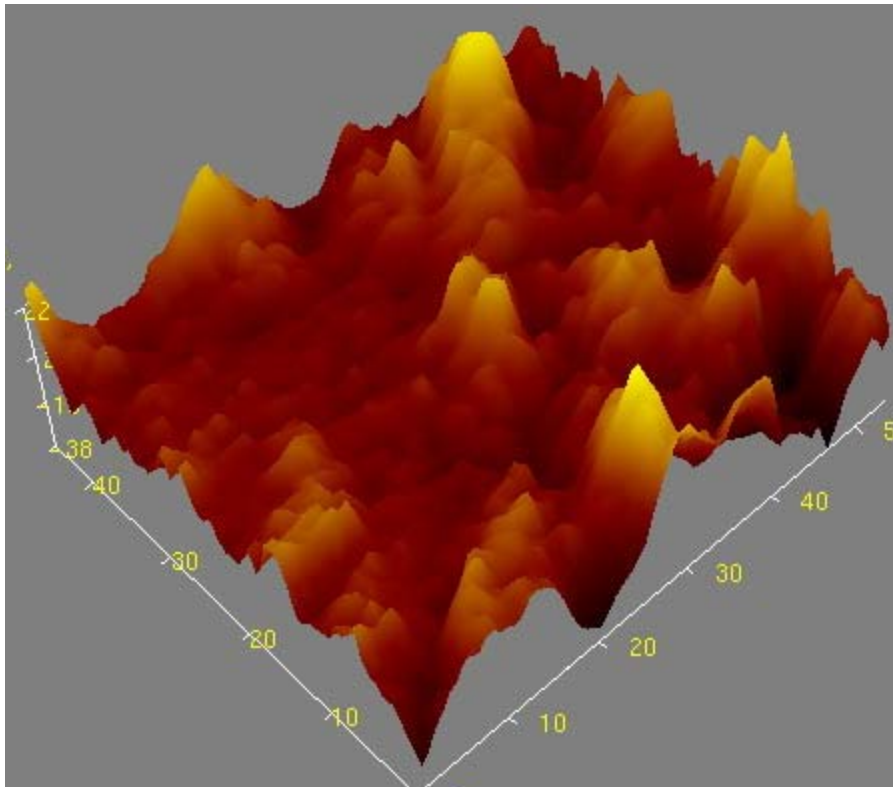
Наибольшая глубина впадин: -10 нм



*Рис. 12. Образец до травления водой.*

Видно, что поверхность неоднородная, состоящая из множества микро-кристалликов. Однако перепад высот не такой и большой 60нм. Именно поэтому такую поверхность визуально мы воспринимаем как совершенно гладкую. Образец в этом направлении более гладкий, чем перпендикулярно слоям. Собственно именно части слоев дают такой перепад высот в первом образце.





*Рис. 13. До травления водой (в 3D).*

### **Образец №3**

Образец №2 после травления водой.

Глубина впадин: до -50нм

Высота возвышения центров доменов: 350-500нм

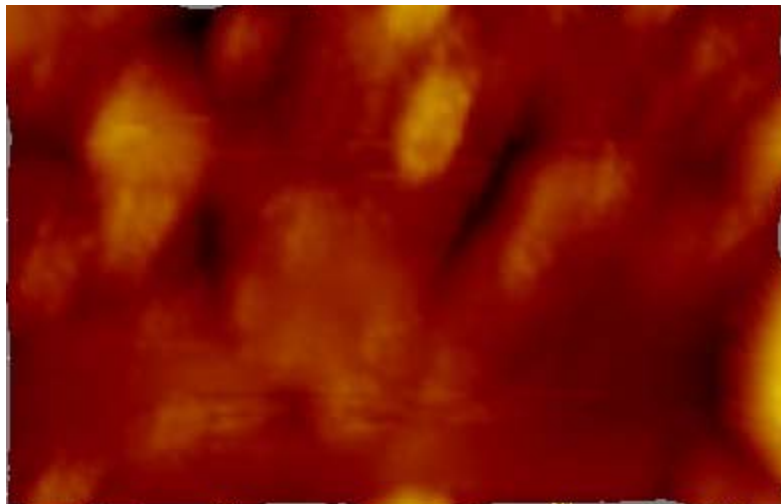
Средняя высота: 200-250нм

Ширина доменов примерно: 13.5 -14.5мкм

Ширина доменов в сегнетоэлектриках из литературных данных может составлять до 10мкм.

Определённая нами величина близка к этому параметру.

Граница между доменами в сегнетовой соли составляет около двух периодов элементарной ячейки (24 Å) из литературных данных. После травления образец стал менее однородным, появились более резкие перепады высот, связанные именно с этими границами. Мы видим только верхнюю часть конусов по которым идет более активно травление.



*Рис. 14. Образец после травления водой.*

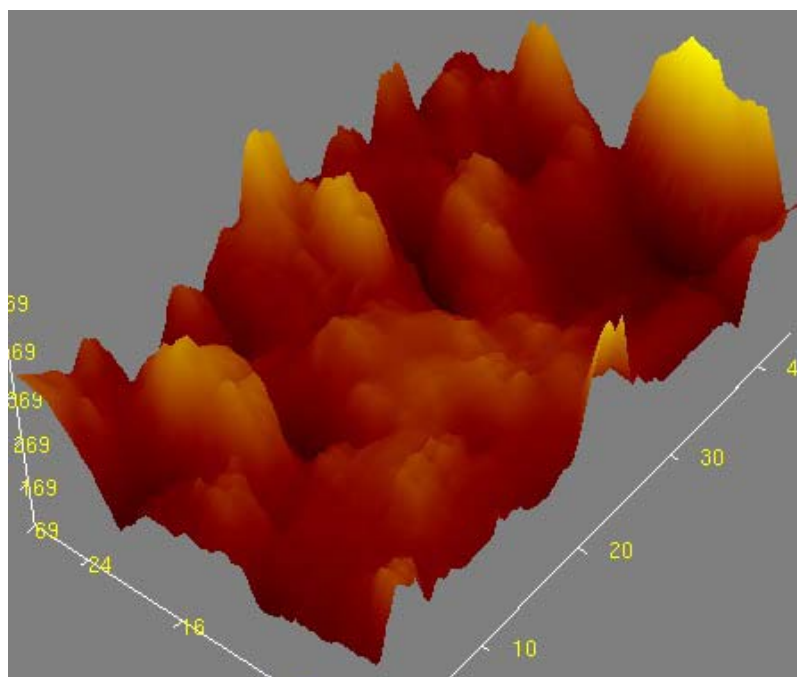


Рис. 15. Образец после травления водой (в 3D).

## Выводы

Методами атомно-сканирующей микроскопии были:

1. Изучена слоистая структура (расстояние между слоями 15мкм, шероховатость по высоте составляет 220нм)
2. Изучены домены монокристалла сегнетовой соли (средняя ширина доменов оцененная нами 14мкм)

Для наблюдения границ был выбран простой метод травления поверхности водой. Поскольку вода является хорошим растворителем для сегнетовой соли и имеет дипольный момент, мы предположили, что она ведет себя на поверхности сегнетовой соли, разбитой на домены несимметрично (основная активность приходится на границы доменов), и можно будет выявить границы разделов доменов. Вода, в первую очередь проникает между доменами и углубляет границы. По сути, пространство раздела между доменами является для воды конденсатором. После травления образец стал менее однородным, появились более резкие перепады высот, составляющие до 500 нм, т.е. увеличилась почти в 10 раз. Оценённые таким образом, размеры доменов примерно 14 мкм, что близко к значениям, известным из литературы для сегнетоэлектриков.

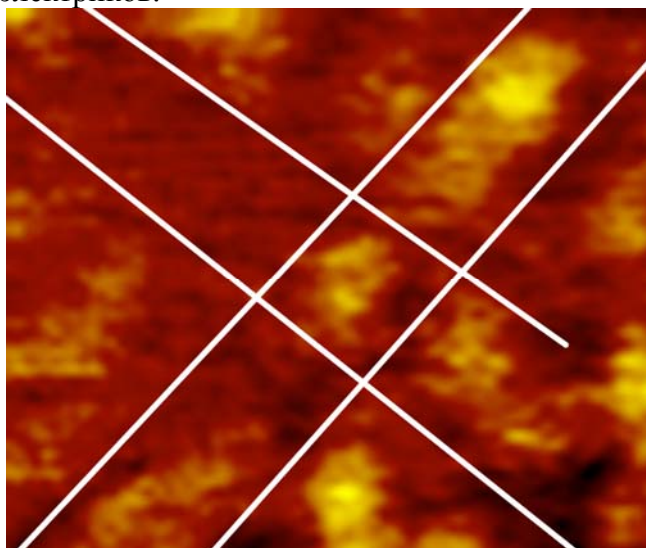


Рис. 16 Увиденные нами в сегнетовой соли доменные границы

Происходящий процесс травления и выявления границ наглядно представлен на следующих рисунках::

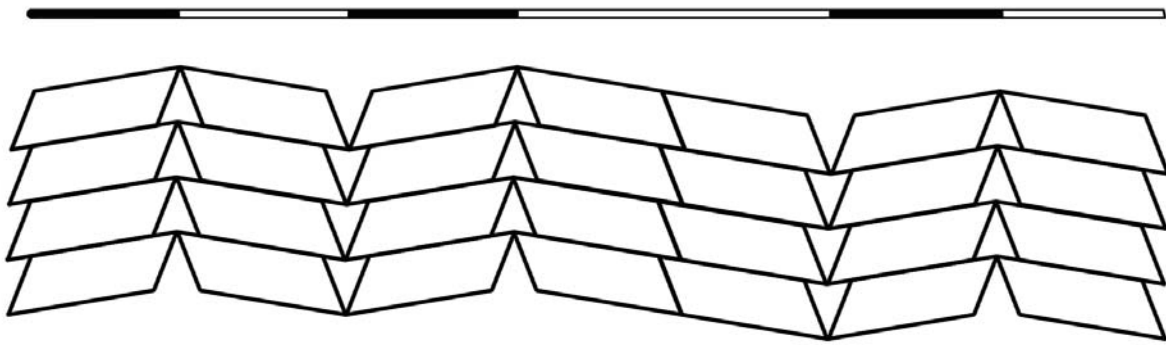


Рис. 17 Схематическое изображение доменных границ, в каждой из областей свой вектор поляризации

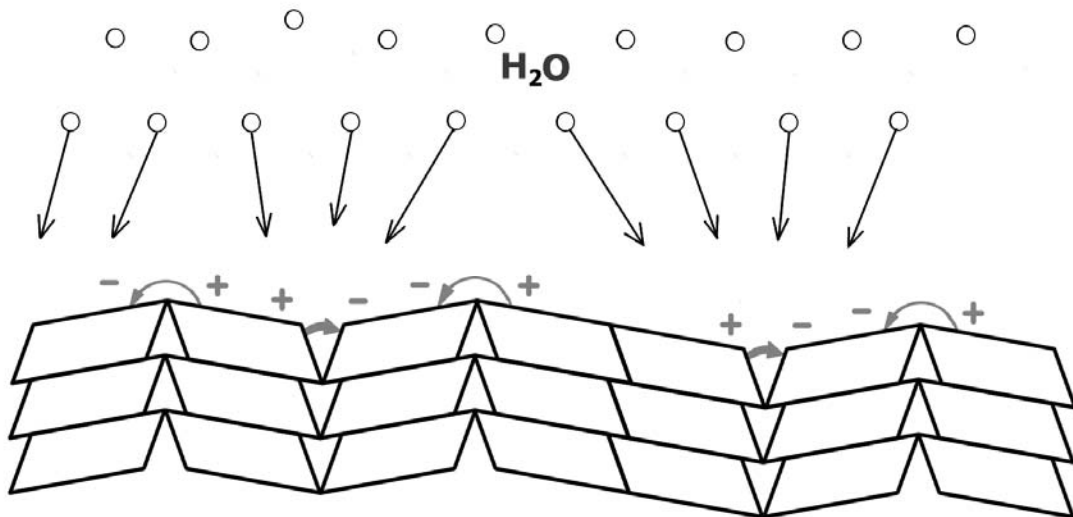


Рис. 18. Схематическое изображение процесса взаимодействия поверхности с водой

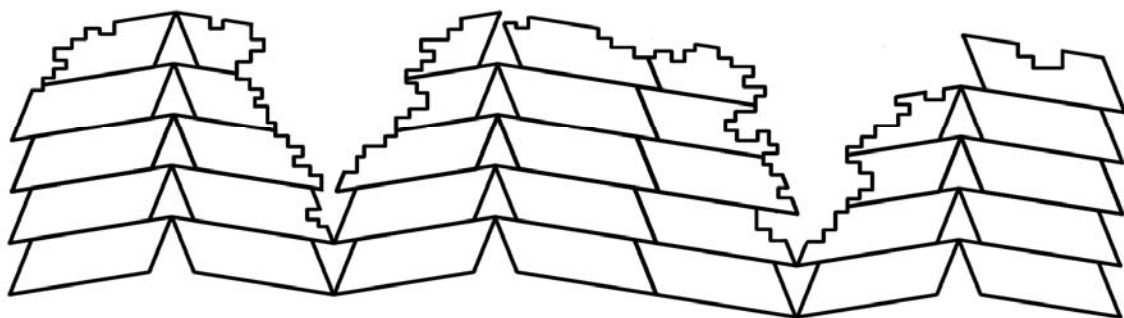


Рис. 19. Схематическое изображение результата после взаимодействия поверхности с водой

## Список литературы

1. В. Станцо «Монокристаллы сегнетовой соли» / «Химия и жизнь» №5, 1985г.
2. С.А. Гриднев «Сегнетоэластические кристаллы: основные свойства, влияние дефектов» / «Природа» №6, 2002г.
3. А.Н. Васильева, М.М. Маркина, О.С. Волкова «Физика электрических и магнитных функциональных материалов».
4. М.С. Мецик «Исследование поляризации сегнтоэлектриков»
5. Л.А. Шувалов, А.А. Уросовская, И.С. Желудев ... «Современная кристаллография» Том четвертый. Физические свойства кристаллов».

## Рассказ о себе.



Я учусь в 11 физико-математическом классе лицея №2 г.Иркутска

В 30ые годы тема сегнетоэлектриков была очень популярна, она развивалась до 80х годов, но потом утихла, перешла больше в историю, чем в практику. Казалось бы, все было изучено в этой теме, но с приходом нанотехнологий появилась возможность изучать и менять свойства на наноуровне. А сегнетоэлектрические свойства очень интересные и необычные сами по себе.

Мне было интересно посмотреть на старую тему под новым углом. Надо было, конечно, прочитать историю открытия и исследования сегнетоэлектриков, в частности сегнетовой соли. Это я сделал, после чего приступил к собственным исследованиям на атомно-силовом микроскопе. Мне удалось посмотреть на образцы сегнетовой соли на наноуровне и увидеть главные составляющие структуры при спонтанной поляризации (домены). Хотя я и не сделал открытия на мировом масштабе, но я сделал открытие для себя. И в дальнейшем может и не планирую заниматься сегнетовой соли, но я бы хотел заниматься сегнетоэлектриками.