

多方向カンチレバー走査による TGS (010) 劈開面の 原子間力顕微鏡 (AFM) 観察

裴 玟 建*・原 一 広**・岡部 弘 高**・甲斐 昌 一**・石橋 善 弘***

Multi-Directional Cantilever Scan Observations of (010) Cleavage Surface of Triglycine Sulfate by Atomic Force Microscope

Min-Kun BAE, Kazuhiro HARA, Hirotaka OKABE,
Shoichi KAI and Yoshihiro ISHIBASHI

(Received November 2, 1995)

Abstract: Using an atomic force microscope (AFM), we observed a surface structure of TGS [triglycine sulfate; $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$] (010) plane cleaved at temperature near 48°C and below, in the atmosphere. Adopting the constant height mode in the repulsive force region, we could successfully observe the lenticular domain pattern which characterizes the ferroelectric domain in TGS. Furthermore, in the multi-directional cantilever scan observations, we obtained images of reversed contrast in the opposite direction scans parallel to the cleavage direction. Also, we obtained the images of no remarkable contrast change in the opposite direction scans perpendicular to the cleavage direction. The change in the contrast may result from the difference in frictional force due to the cleavage surface structure of the ferroelectric domain.

Keywords: TGS, AFM, Domain structure, Constant height mode, Frictional force

1. はじめに

TGS (tri-glycine sulfate: $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$, 硫酸グリシン) は, 室温で強誘電性をもつ水溶性結晶として知られており, 49°C で典型的な 2 次の強誘電性相転移を示す. 高温相及び低温相の空間群は $P2_1/m$ 及び $P2_1$ である. この相転移において, b 軸に平行な自発分極が生じ, ドメイン構造が出現する. いわゆる 180° 分域である. この強誘電性ドメイン構造観察の手法としてはエッチング法¹⁻³, Vacuum

Evaporation Decoration 法^{4,5}, 透過電子顕微鏡法 (TEM: Transmission Electron Microscopy)^{6,7}, 微分干渉顕微鏡法 (DIM: Differential Interference Microscopy)^{8,9} などがある. これらの手段による観測の結果, 分極軸 (b 軸) に垂直である (010) 面には, 長軸が c 軸に垂直なレンズ型ドメインが存在することが知られている.

ところで, 微分干渉顕微鏡 (DIM)^{8,9} 以外の従来の表面観察法では, サンプルの表面を観察するためには前処理が必要であった. しかし, 最近物質間に作用する原子間力を検出して画像化する原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope: AFM) の出現により, 前処理なしで様々な分解能においてサンプルの表面を直接観察することが可能になってきた. そして,

平成 7 年 11 月 2 日 受理

* 応用物理学専攻博士後期課程

** 応用理学教室

*** 名古屋大学工学部応用物理学教室

AFM を利用した強誘電体表面の研究が行われ始めており^{10,11)}、我々もいち早く様々な結晶 (TGS, KCl, 白雲母など) の表面の原子配列や表面構造を観察し、その結果を報告している¹²⁻¹⁴⁾。

本研究においては、強誘電体である TGS 結晶の分極軸と垂直な (010) 面に注目して、多方向にカンチレバーを走査して AFM 観察を行い、劈開面の表面構造と分極の関係調べ興味ある結果が得られたので報告する。

2. 実 験

本研究で使用した TGS 結晶は、蒸発法によって作られた単結晶である。サンプルは結晶のブロックを約 48°C まで加熱した後、大気中で剃刀を用いて b 軸に垂直に劈開して準備した。

AFM 装置は市販のもの (SEIKO 電子工業製 SPI3600) であり、この装置の AFM 像を検出方式は光てこ方式を採用している。光てこ方式では、探針とサンプル表面の間の斥力に応じて生じるカンチレバーのたわみを、その背面で反射したレーザービームのふれとして検出して画像化する。また、AFM 像の検出モードとしてはコンスタント・ハイト・モードとコンスタント・フォース・モードがあるが、本研究では、サンプル表面の細かい形状情報を得るのに有効なコンスタント・ハイト・モードで観察を行った。今回の観察に用いたカンチレバーのバネ定数は 0.18N/m である。AFM 観察は大気中・室温で行った。特に、AFM 観察時にノイズの原因となる外部からの騒音及び振動を減らすために、防音カバーを製作して鮮明な AFM 像を得ることに成功した。

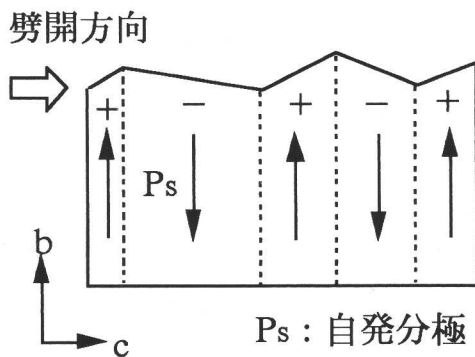
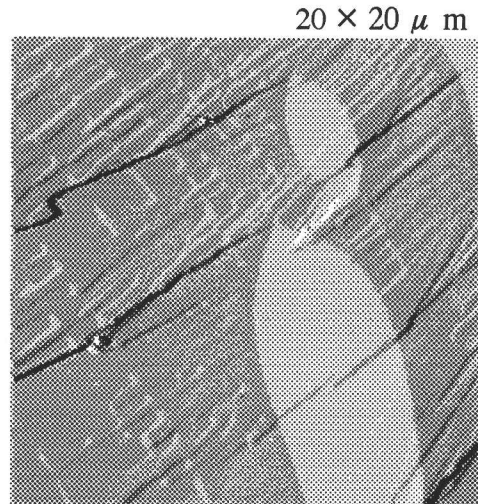


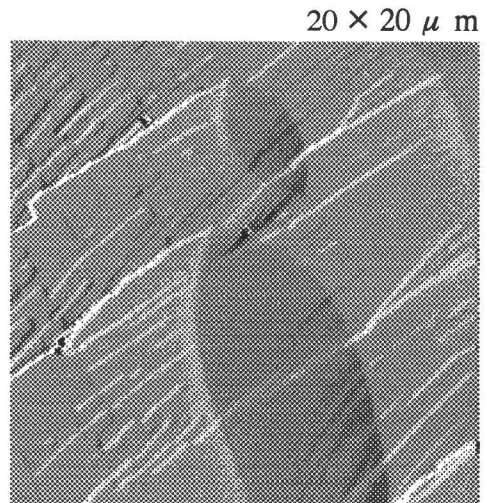
Fig.1 TGS (100) 面の概略面^{15, 16)}

3. 結果及び考察

Fig. 1 に Nakatani^{15, 16)} によって報告された、TGS (010) 劈開面と垂直な (100) 面での形状の概略を示す。劈開が c 軸にそって行われた場合、(010) 劈開面



(a)



(b)

Fig. 2 2方向カンチレバー走査により得られた TGS (010) 劈開面の AFM 像。図下の矢印がカンチレバーの走査方向を示している。

は自発分極の正の側では劈開方向に対して上向き（図中 b 軸の正の向き）に、負の側では下向き（ b 軸の負の向き）に傾斜している。

Fig. 2 は、劈開 1 時間後にコンスタント・ハイト・モードで観察した (010) 劈開面の AFM 像である。この AFM 像では、従来の観察法によって報告されている TGS (010) 面に典型的なレンズ型ドメインパターンが鮮明に現れている。図下の黒い矢印は AFM 観察の走査方向を示しており、AFM 像は逆方向の走査によって明暗が反転することが分かる。

より詳細な検討のため劈開方向を c 軸と平行にとり走査方向の違いによる明暗の変化を調べた。**Fig. 3** に多方向カンチレバー走査により得られた AFM 像を示す。大きなレンズ型ドメインの境界付近が観察されている。図左の白い矢印は劈開方向を、図下の黒い矢印は走査方向を示す。観察は、全て同じ位置において連続して行った。**Fig. 3** の (a) と (b) は、劈開方向と走

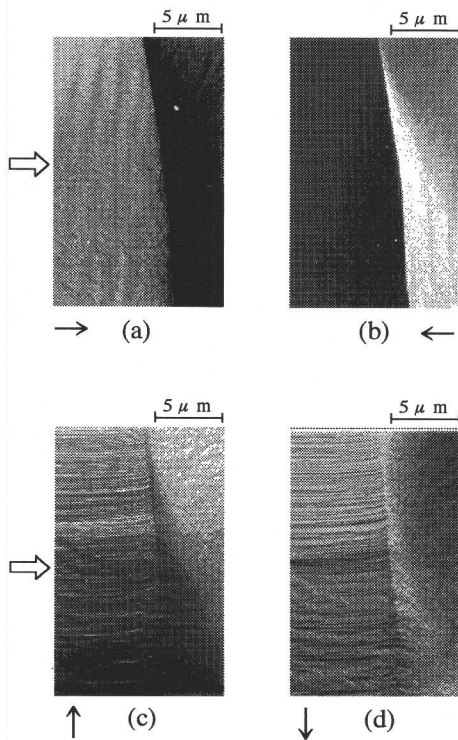


Fig. 3 多方向カンチレバー走査により得られた TGS (010) 劈開面の AFM 像。図左の白い矢印が劈開方向を、図下の細い矢印が走査方向を示している。

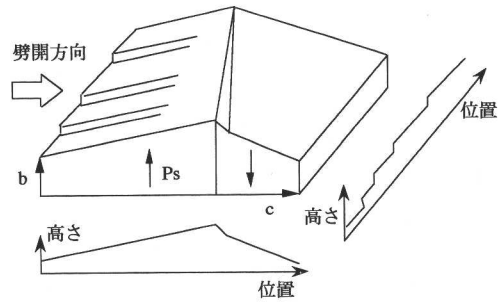


Fig. 4 以前の報告¹⁵⁻²⁰)を考慮して推定した **Fig. 3** の立体概略図

査方向を平行に、**Fig. 3** の (c) と (d) は、垂直にして得られた像である。(a), (b) と (c), (d) を比較すると、(a) と (b) では、逆方向の走査によって明暗が明らかに反転しているが、(c) と (d) では、逆方向の走査によっても明暗が反転しない。その代わりに、(a) と (b) では観察されなかった走査方向に垂直な表面の微小なステップが観察される。そして、原子レベルの観察で明らかになったこのような微小なステップが、Nakatani^{15, 16})の報告した劈開面を構成していると考えられる。

すなわち、微小なステップを持つ傾斜劈開面に AFM 観察を行うとカンチレバー先端と試料表面間には高さ方向の原子間力以外にもカンチレバーの走査方向に対して逆向きに摩擦力が作用する。即ち、上向き傾斜面ではステップを登ることによって強い摩擦力が、下向きの傾斜面ではステップを滑ることによってより弱い摩擦力が働いて走査方向により摩擦力の大きさが異なって来る。このような摩擦力は、AFM 観察ではカンチレバーのたわみ¹⁷⁻²⁰)、すなわち像の明暗として現れると考えられる。以上のことを考慮すると、**Fig. 4** に示すような劈開面の概略図が推測される。すなわち、AFM 観察によってドメインの極性推定が可能となるのである。

4. 結 論

AFM を用いて強誘電体 TGS (010) 劈開面の表面パターンを観察した結果、典型的なレンズ型パターンを観察することができた。また、その表面パターンは、劈開方向に対する走査方向の違いにより明暗が変化することが分かった。これは、自発分極の方向により劈開面に傾きの違いが生じ、原子レベルで存在する表面構造の違いが摩擦力の違いとして観測されるためであ

る。このようなことから、多方向にカンチレバーの走査を行うことが重要であり、AFM 像の明暗からドメインの極性が推定可能となる。今後は、ドメイン内部・外部の構造をより高い分解能で観察し、ドメイン壁の原子レベルの構造を解明する予定である。

参考文献

- 1) V. P. Konstantinova: *Kristallografiya* **7** (1962) 748.
- 2) A. Sawada and R. Abe: *Jpn. J. Appl. Phys.* **6** (1967) 699.
- 3) V. A. Meleshina: *Kristallografiya* **16** (1971) 557.
- 4) M. Takagi, S. Suzuki and K. Tanaka: *J. Phys. Soc. Jpn.* **23** (1967) 134.
- 5) G. I. Distler and V. P. Konstantinova: *Kristallografiya* **13** (1968) 631.
- 6) V. P. Konstantinova, N. A. Tikhomirova and M. Glogarova: *Ferroelectrics* **20** (1978) 259.
- 7) N. A. Tikhomirova, S. A. Pikin and L. A. Shuvalov, L. I. Dontsova, E. S. Popov, A. V. Shilnikov and L. G. Bulatova: *Ferroelectrics* **29** (1980) 145.
- 8) N. Nakatani: *Jpn. J. Appl. Phys.* **12** (1973) 1723.
- 9) N. Nakatani: *Ferroelectrics* **97** (1989) 127.
- 10) H. Haefke, R. Luethi, K. -P. Meyer and H. -J. Guentherodt: *Ferroelectrics* **151** (1994) 143.
- 11) R. Luethi, H. Haefke, W. Gutmannsbauer, E. Meyer, L. Howald and H. -J. Guentherodt: *J. Vac. Sci. Technol.* **B12** (1994) 2451.
- 12) M-K. Bae, Y. Takebayasi, S. Taki, T. Horiuchi, K. Hara, Y. Ishibashi and k. Matsushige: *Technical Reports of Kyushu University*, **66** (1994) 1390.
- 13) M-K. Bae, T. Horiuchi, K. Hara, Y. Ishibashi and K. Matsushige: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) 1390.
- 14) K. Hara, M-K. Bae, H. Okabe, T. Horiuchi, K. Matsushige and Y. Ishibashi: *Ferroelectrics* (in press).
- 15) N. Nakatani: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (1975) 741.
- 16) N. Nakatani: *Jpn. J. Appl. Phys.* **18** (1979) 491.
- 17) S. Akamine, R. C. Barrett and F. Quate: *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 316.
- 18) G. Meyer and N. M. Amer: *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 2089.
- 19) A. J. den Boef: *Rev. Sci. Instrum.* **62** (1991) 88.
- 20) S. Fujisawa, M. Ohta, T. Konishi, Y. Sugawara and S. Morita: *Rev. Sci. Instrum.* **65** (1994) 644.