

## Метод исследования структуры сегнетоэлектрических кристаллов ниобата лития на основе комплексного применения растровой электронной и атомно-силовой микроскопии

© П.В. Ефремова, Б.Б. Педько, Ю.В. Кузнецова

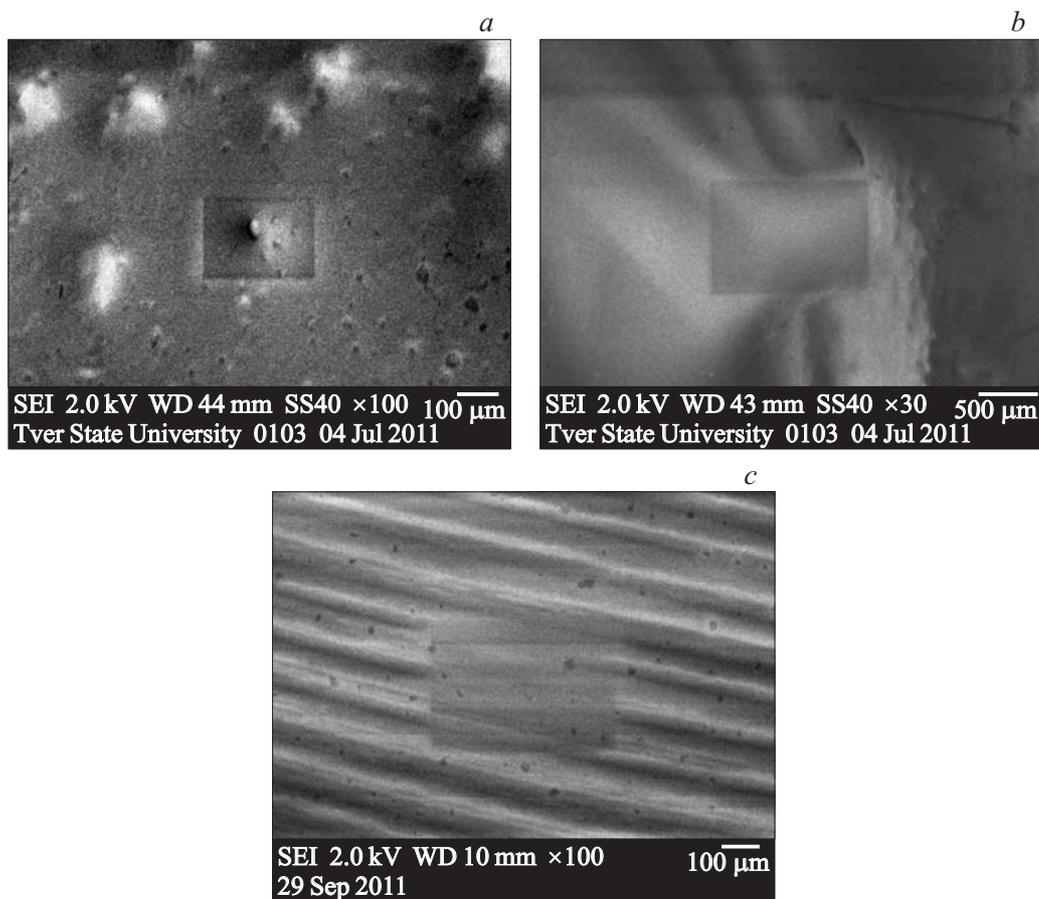
Тверской государственный университет,  
170002 Тверь, Россия  
e-mail: p-efremova@yandex.ru

(Поступило в Редакцию 27 апреля 2015 г.)

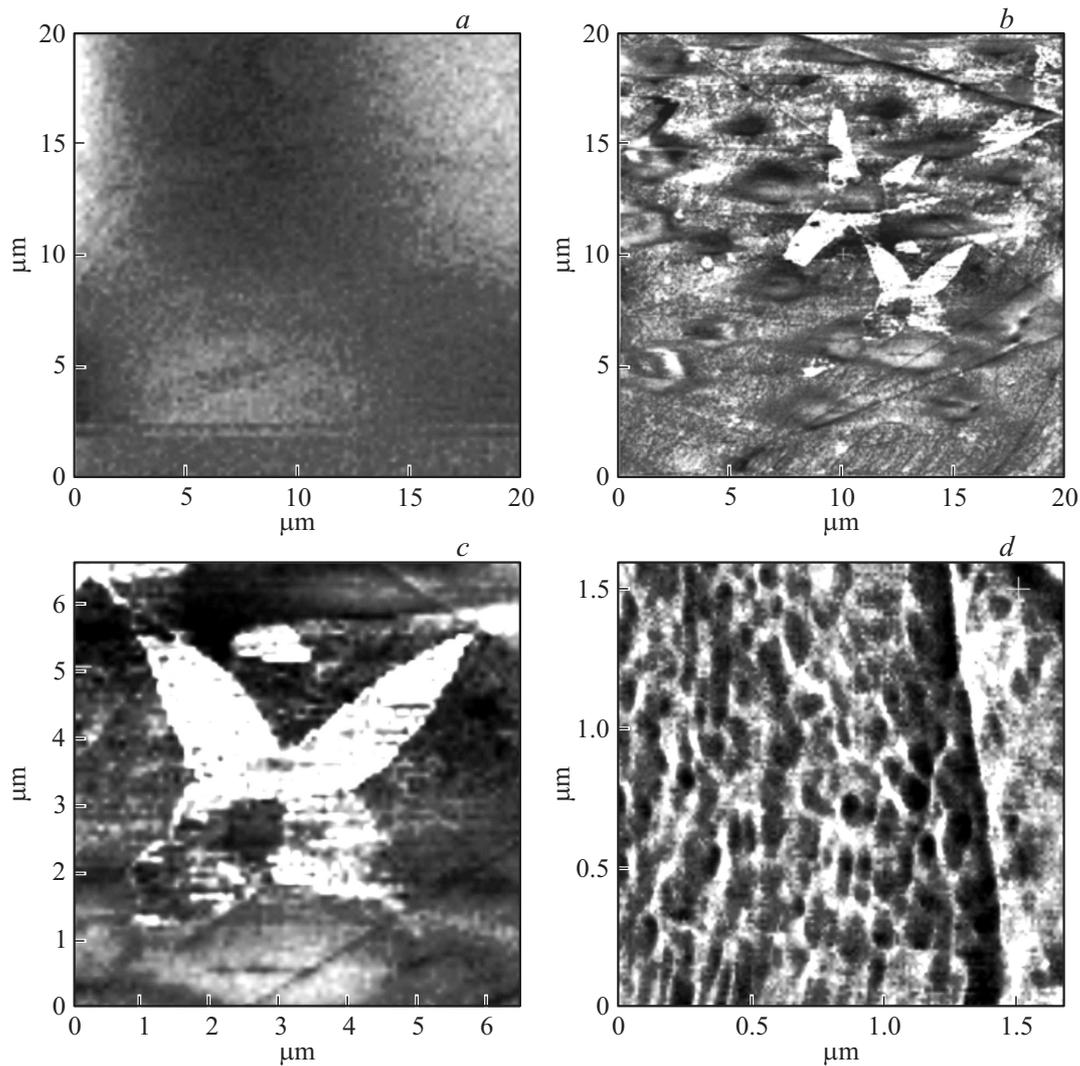
Проведено исследование структуры монокристаллов ниобата лития комплексным методом с применением растровой электронной и атомно-силовой микроскопии. Методом микроскопии пьезоотклика на установке атомно-силового микроскопа получены изображения доменной структуры кристаллов ниобата лития, не выявлявшейся до облучения пучком электронов.

Кристаллы ниобата лития  $\text{LiNbO}_3$  (НЛ) являются модельным материалом для оптоэлектронных устройств [1,2]. С расширением применений этого соединения остается актуальным вопрос о контроле состояния доменной структуры кристаллов и ее реак-

ции на различные внешние воздействия. Особенности  $180^\circ$ -доменной структуры НЛ, принадлежащего классу  $3m$ , является невозможность ее наблюдения (вдоль  $z$ -оси) поляризационно-оптическим методом при отсутствии наклонных заряженных доменных стенок.



**Рис. 1.** Поверхность  $\text{LiNbO}_3$ , метод SEM после воздействия электронным пучком (фигура в виде прямоугольника) при ускоряющем напряжении 2 kV, время воздействия 2 min. Масштаб указан на изображении. *a*)  $\text{LiNbO}_3 + 0.1 \text{ at\% Mn}$  ( $z$ -срез), *b*)  $\text{LiNbO}_3 + 0.1 \text{ at\% Ti}$  ( $z$ -срез), *c*)  $\text{LiNbO}_3 + 0.1 \text{ at\% Cr}$  ( $x$ -срез).



**Рис. 2.** Поверхность  $\text{LiNbO}_3 + 0.1 \text{ at\% Ti}$  ( $z$ -срез), метод PFM до воздействия (*a*) и после воздействия электронным пучком при разности потенциалов  $10 \text{ kV}$  в течение  $10 \text{ min}$  (*b, c, d*). Видимое поле:  $20 \times 20$  (*a, b*),  $6 \times 6$  (*c*),  $1.8 \times 1.8 \mu\text{m}$  (*d*).

В настоящей работе обсуждается возможность выявления доменной структуры НЛ комплексным методом с последовательным использованием растровой электронной (SEM) и атомно-силовой (AFM) микроскопии.

Исследовались монокристаллические образцы „номинально чистого“ НЛ, а также с примесями Mn, Cr, Ti. Указанные примеси были введены в состав шихты, используемой при росте кристаллов, в виде окислов. Образцы представляли собой плоскопараллельные пластины полярных и неполярных срезов толщиной до  $1 \text{ mm}$ . Структура кристаллов исследовалась поляризационно-оптическим методом (микроскоп МПСУ-1У), методом SEM (JEOL JSM-6610LV) и методом AFM (Solver PH 47). Для SEM-исследований использовался метод фиксации картины распределения вторичных электронов, выбитых из приповерхностных слоев кристаллов НЛ в результате облучения пучком электронов. Расстояние от образца до катода варьировалось от  $45$  до  $10 \text{ mm}$ , диаметр пучка первичных электро-

нов — от  $30$  до  $40 \text{ nm}$ . Для наблюдения поверхности кристаллов использовалось ускоряющее напряжение  $2 \text{ kV}$ , а для изучения воздействия электронного пучка на состояние поверхности НЛ —  $10 \text{ kV}$  при неоднократном сканировании в течение  $10 \text{ min}$ .

Зарядовые состояния поверхности полярного среза образца выявлялись с помощью метода микроскопии пьезоотклика (PFM), в котором в контактном режиме между образцом и проводящим зондом прикладывается переменное напряжение смещения. В результате проявления обратного пьезоэффекта поляризованные домены на поверхности изучаемого образца начинают осциллировать, вызывая тем самым колебания кантилевера, амплитуда которых используется для формирования контраста. В атомно-силовом микроскопе Solver PH 47 компании NT-MDT в методе PFM по умолчанию регистрируются нормальные колебания кантилевера (сигнал DFL). Для регистрации латеральных колебаний (сигнал LF) необходимо переключать вход синхронного

усилителя и фазового детектора с DFL на режим LF. Изображения, приведенные в работе, были получены в режиме нормальных колебаний, в котором регистрируются сигналы Mag и Phase, соответствующие амплитуде и фазе нормальных колебаний кантилевера [3]. Данным методом возможно наблюдение доменов, в которых поляризация направлена перпендикулярно поверхности кристалла. Частота переменного поля, подаваемого на кантилевер, составляла 150 kHz, скорость сканирования для различных областей варьировалась от 5 до 80  $\mu\text{m/s}$ .

В процессе исследования образцов НЛ на SEM была выявлена доменная структура различных типов (рис. 1). На полярных  $z$ -срезах были обнаружены микродомены размером до 10  $\mu\text{m}$  (рис. 1, *a*) и макродоменные комплексы, формирующие так называемую „домен-оболочку“ и „домен-чашу“, форма которых определяется осью вращения при выращивании кристаллов методом Чохральского (рис. 1, *b*). Ранее показано, что микродомены имеют клинообразную форму в виде конуса, уходящего в объем кристалла, и заряженные доменные стенки [4]. На полярных срезах выявлялась также микроразмерная структура, которая может быть связана как с микродоменами, так и со структурными дефектами (рис. 1, *a*). На неполярных  $x$ -срезах наблюдались домены в виде полос с периодом порядка 100  $\mu\text{m}$  (рис. 1, *c*).

Известно о принципиальной возможности воздействия электронным пучком на проявление доменной структуры кристалла НЛ [5,6]. Проведенное нами неоднократное сканирование электронным пучком поверхности кристаллов приводит к изменению наблюдаемой SEM-картины. На полярных срезах воздействие электронным лучом до 2 min на область расположения микродомена повышает контрастность изображения и позволяет более точно определить локализацию микродомена (рис. 1, *a*). Воздействие на область расположения комплекса доменов („домен-оболочка“) приводит к постепенному „размыванию“ наблюдаемой картины вплоть до ее исчезновения (рис. 1, *b*). На неполярных срезах наблюдаемые методом SEM изображения доменов также постепенно исчезают в процессе облучения пучком электронов (рис. 1, *c*). Укажем, что исчезновение наблюдаемой картины не означает исчезновения самих доменов. Известно, что проявление доменной структуры НЛ на полярных срезах связано с разным знаком поверхностного заряда в местах локализации доменов и с наличием локальных электрических полей в областях нескомпенсированного заряда, в частности на наклонных доменных границах. Возможна визуализация доменов из-за градиента показателя преломления в доменной стенке в направлении, перпендикулярном полярной оси [4]. При наблюдении SEM последнюю причину можно не учитывать. Следовательно, изменения изображений при облучении электронным лучом, ответственным за появление свободных носителей заряда (электронов) в объеме приповерхностного слоя, обусловлены изменением условий экранирования локальных электрических полей и связанного заряда спонтанной поляризации.

Воздействие облучения пучком электронов экспериментально подтверждается результатом исследований морфологии поверхности методом пьезоотклика (PFM) AFM (рис. 2). При предварительном исследовании поверхности кристаллов НЛ был выбран участок поверхности, на котором методом PFM доменная структура образца не выявлялась (рис. 2, *a*). Этот участок был подвергнут сканированию электронным пучком по методике, описанной выше. В течение 10 min после облучения доменная структура образцов изучалась методом PFM. Как видно из рис. 2, *b*, на поверхности облученного кристалла выявляется доменная структура размером 1–10  $\mu\text{m}$  (белые области) в матрице основного домена (темная область). На рис. 2, *c* и *d* наблюдаемые структуры представлены при более крупном масштабе. Мелкозернистая структура (рис. 2, *d*), по мнению авторов, объясняется наличием разнозаряженных областей, связанных со структурными дефектами. Подобная структура выявлялась нами ранее методом травления [7]. Картины, выявляемые после облучения электронным лучом, со временем теряют контраст и исчезают при выдержке образца без воздействий более  $10^5$  s.

Следовательно, воздействие электронным лучом (SEM) позволяет выявить дефектную, доменную структуру НЛ методом микроскопии пьезоотклика при изучении поверхности непосредственно после облучения. По мнению авторов, это обусловлено изменением локальных электрических полей и связанного заряда спонтанной поляризации в связи с переходом к новым условиям экранирования после облучения электронным пучком.

## Список литературы

- [1] Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 264 с.
- [2] Блистанов А.А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики: учебное пособие для вузов. М.: МИСИС, 2000. 432 с.
- [3] Сканирующий зондовый микроскоп Solver P47. Руководство пользователя. Основная часть, М.: ЗАО „Нанотехнология-МДТ“, 2006. С. 242.
- [4] Смирнов А.Б., Педько Б.Б. // Кристаллография, 2004. Т. 49. № 6. С. 1146–1148.
- [5] Фрезатов С.О., Шерман А.Б. // ФТТ. 1999. Т. 41. Вып. 3. С. 510–512.
- [6] Efremova P.V., Pedko B.B., Kuznecova Y.V. SEM and AFM: the New Comprehensive Method of the Ferroelectric Crystals Investigation on the Example of Lithium Niobate. Abstract book of „13th International Meeting on Ferroelectricity“. Krakow, Poland, 2013. P. 471.
- [7] Франко Н.Ю., Педько Б.Б., Сорочкина И.И. // Кристаллография, 2004. Т. 49. № 1. С. 101–106.