

УДК 537.226.4

## **ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АСМ ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО КРИСТАЛЛА $\text{LiNbO}_3$ И РЕЗУЛЬТАТОВ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА РЭМ**

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

*Тверской государственной университет, Тверь, Россия*

Проведено комплексное исследование структуры монокристаллов ниобата лития (НЛ) методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Методом АСМ исследована реальная структура кристаллов ниобата лития до и после воздействия пучка электронов растрового электронного микроскопа. Выявлена доменная структура, которая не наблюдалась АСМ-методом без предварительного облучения пучком электронов.

**Ключевые слова:** *ниобат лития, доменная структура, сегнетоэлектрические кристаллы, комплексный метод исследования, АСМ, РЭМ*

**1. Введение.** Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) — это комплекс уникальных методов исследований. Её развитие послужило началом для совершенствования новых технологических решений в микро- и нанотехнологии, способов создания структур с нанометровыми масштабами.

Использование сканирующей зондовой микроскопии дает ряд преимуществ по сравнению с другими методами: изображения могут быть получены в различных средах с наибольшим увеличением. Кроме того, указанный метод является способом неразрушающего контроля.

В работе представлены результаты исследований поверхности кристаллов ниобата лития, являющегося одним из основных материалов для оптоэлектронных приборов [1, 2]. Значительная часть их практических применений связана с возможностью управления оптической однородностью НЛ. В большинстве случаев оптическая неоднородность ниобата лития обусловлена локальным электрооптическим эффектом, связанным с наличием внутренних электрических полей.

В работе изучены возможности создания неоднородного распределения заряда в приповерхностном слое монокристаллов НЛ, обуславливающего появление в объёме кристаллов оптической неоднородности (фазового контраста), при воздействии на образец электронным пучком растрового электронного микроскопа. Впервые проведено исследование реальной структуры НЛ методом АСМ непосредственно после воздействия электронного пучка РЭМ.

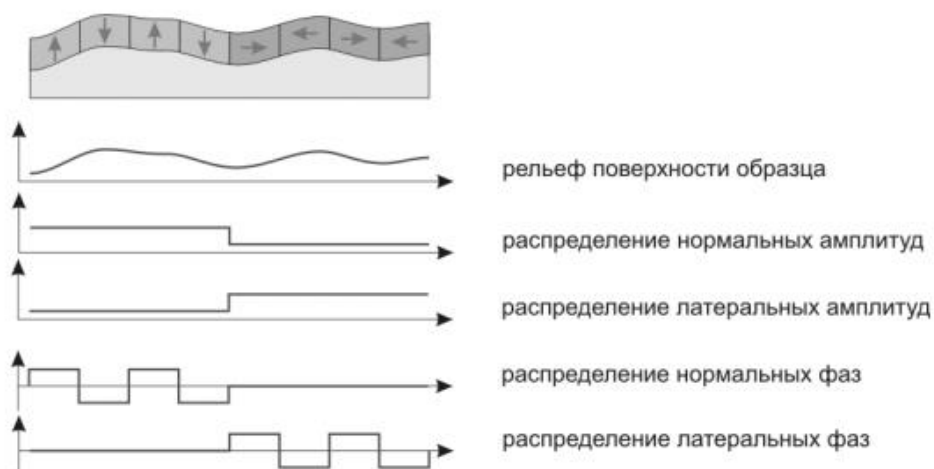
Ожидалось, что обработка пучком электронов изменит зарядовое состояние поверхности в области дефектов структуры и наклонных заряженных доменных стенок, что, в свою очередь, изменит картину, получаемую с помощью АСМ-микроскопии. Таким образом, предполагалось, что комплексное исследование РЭМ-АСМ должно дать дополнительную информацию о реальной структуре кристаллов НЛ.

**2. Объекты исследований.** Объектами исследования служили кристаллы НЛ с примесями металлов (Mn, Ti, Cr, Zn), выращенные из стехиометрического состава методом Чохральского. Образцы представляли собой плоскопараллельные полированные пластины толщиной от 0,5 до 1 мм, вырезанные перпендикулярно Z-оси или X-оси. Пластины ориентированы с отклонением не более 15°. Указанная в статье концентрация примесей соответствует её содержанию в расплаве, из которого выращивались кристаллы.

**3. Методы исследований.** Структура кристаллов исследовалась поляризационно-оптическим методом (микроскоп МПСУ-1У), методами РЭМ (JEOL JSM-6610LV) и АСМ (Solver PH 47). Для РЭМ-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 мм, диаметр пучка первичных электронов — от 30 до 55 нм. Для наблюдения поверхности кристаллов использовалось ускоряющее напряжение (1,5...2) кВ, а для изучения воздействия электронного пучка на состояние поверхности НЛ — 10 кВ при неоднократном сканировании в течение 10 мин. Облучаемые области имели форму прямоугольника со сторонами от 50 мкм до 1 мм. Сразу после обработки образцов лучом электронного микроскопа они исследовались методом микроскопии пьезоотклика (PFM) на атомно-силовом микроскопе Solver PH-47. Контроль образцов проводился оптическим и позиционно-оптическим методами (НЕОРНОТ-30, МПСУ-1У).

Зарядовые состояния поверхности полярного среза образца выявлялись с помощью метода микроскопии пьезоотклика, в котором в контактном режиме между образцом и проводящим зондом прикладывается переменное напряжение смещения. В результате проявления обратного пьезоэффекта домены на поверхности изучаемого образца начинают осциллировать, вызывая тем самым колебания кантилевера, амплитуда которых используется для формирования контраста. В результате проведения измерений силовой микроскопии пьезоотклика наряду с изображением рельефа пользователь получает распределения амплитуд и фаз нормальных и латеральных колебаний

(рис. 1). Полученная информация позволяет судить о доменной структуре изучаемого образца.

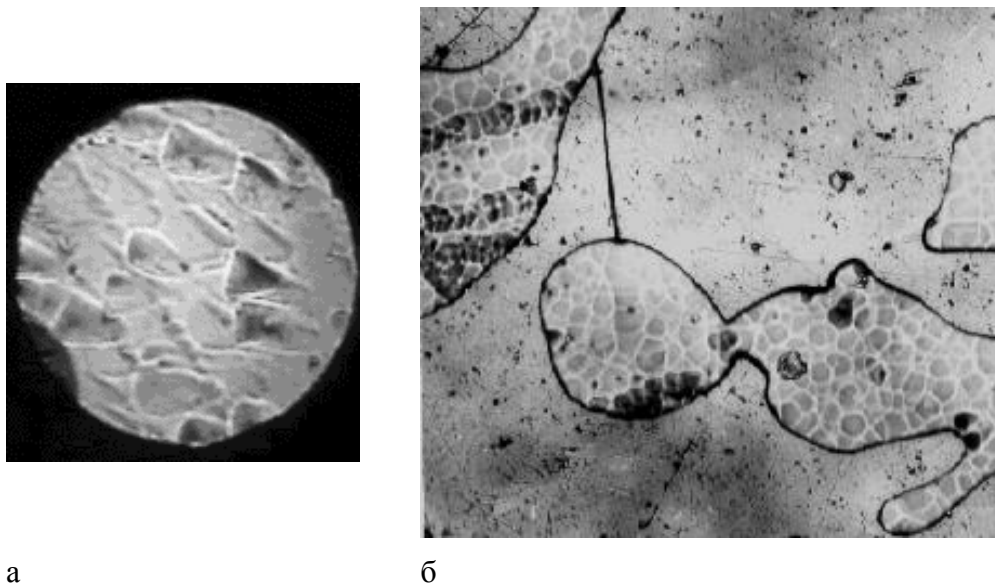


Р и с. 1. Схема соответствия колебаний зонда и реального расположения доменов в приповерхностном слое кристалла

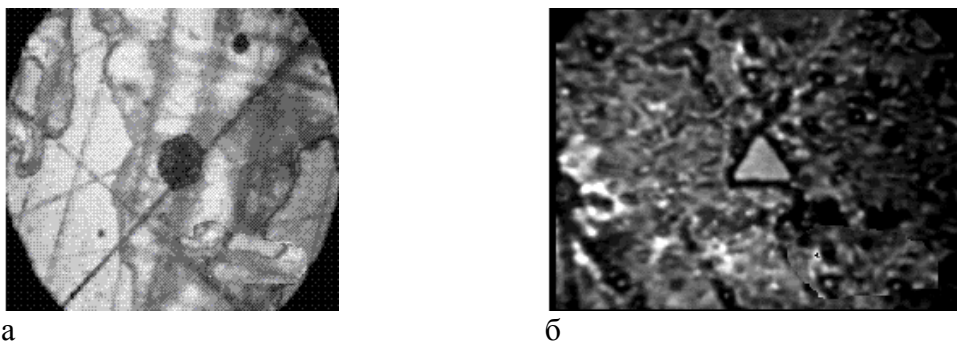
Изображения, приведенные в статье, получены в режиме нормальных колебаний, в котором регистрируются сигналы Mag и Phase, соответствующие амплитуде и фазе нормальных колебаний кантилевера [9]. Данным методом возможно наблюдение доменов, в которых поляризация направлена перпендикулярно поверхности образца (рис. 1). Частота переменного поля, подаваемого на кантилевер, составляла 150 кГц, скорость сканирования для различных областей варьировалась от 5 до 80  $\mu\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$ .

**4. Результаты исследования топографии поверхности кристаллов ниобата лития методом АСМ.** Для анализа соответствия наблюдаемых на срезах монокристаллов ниобата лития поляризационно-оптическим методом структур доменной и дефектной структурам образца НЛ подвергались низкотемпературному ( $t \in (25 \dots 50)^\circ\text{C}$ ) травлению [4]. Как правило, внутри основного домена проявлялись отдельные, более мелкие домены размерами до 400  $\mu\text{м}$ , границы которых имели неправильную замкнутую форму (рис. 2). В матрице основного домена выявлены фигуры травления в виде правильных трех- и шестиугольников или подобные им (рис. 3). Поверхность, соответствующая выходу положительного конца вектора поляризации  $\vec{P}_s^+$ , была гладкой, а отрицательного — в виде ямки

травления. Это говорит о том, что указанные фигуры — микродомены размерами до нескольких микрон [4, 7].



Р и с. 2. Структура, выявляемая методом травления на поверхности полярного Z-среза чистого ниобата лития (а) и  $\text{LiNbO}_3+0,1 \text{ ат.}\% \text{ Mn}$  (б). Видимое поле составляет: 10 мкм (а) и 180 мкм (б) [4]

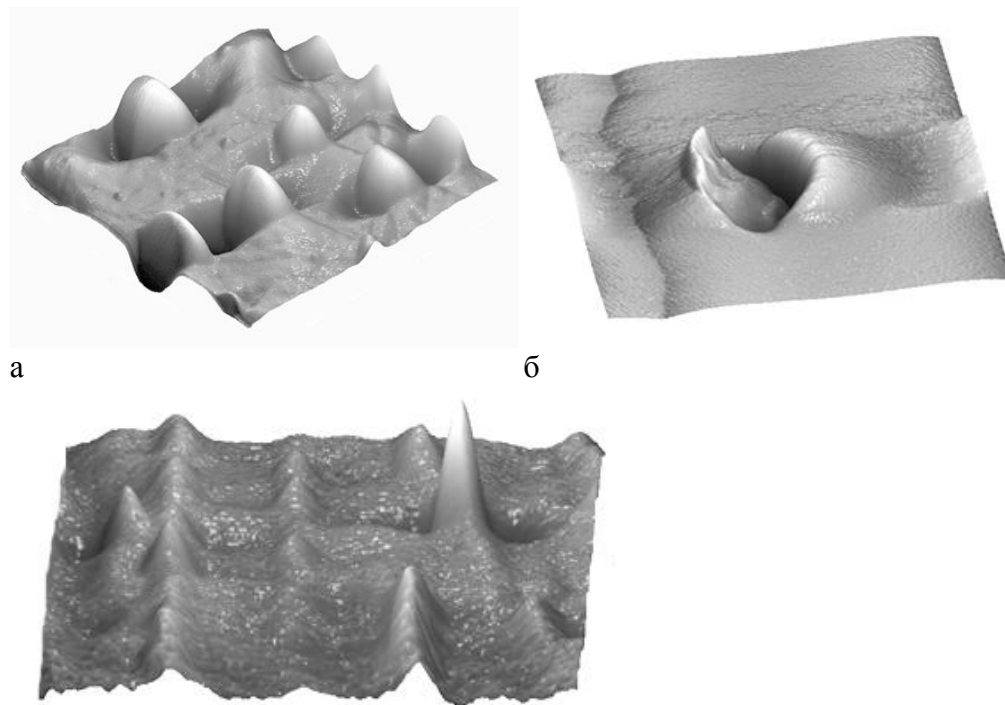


Р и с. 3. Фигуры травления в виде правильного шестиугольника (а) и треугольника (б), полученные на поверхности Z-среза кристалла НЛ с примесью Zn. Видимое поле составляет  $50 \times 50 \text{ мкм}^2$  [4]

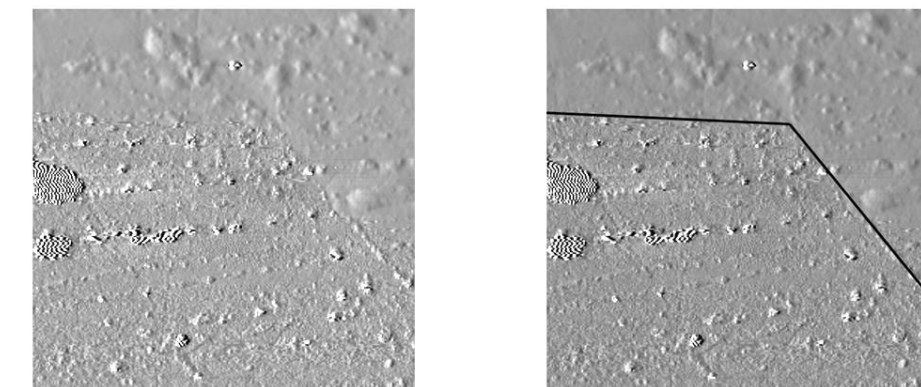
В связи с вышеупомянутыми результатами травления нас интересовал вопрос о возможности выявления доменной и дефектной структуры кристаллов НЛ новыми методами РЭМ и АСМ.

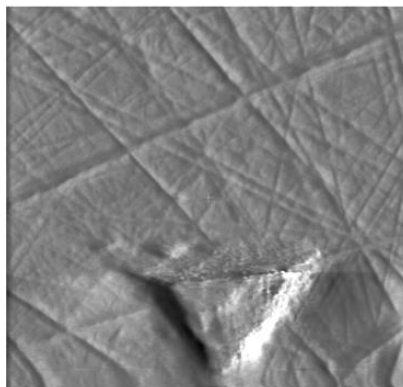
При изучении топографии микроразмерных областей с помощью АСМ обнаружено, что структура поверхности отличается для разных участков. Наблюдаемые картины в целом подобны для всех кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , и их вид явно не зависит от вводимой примеси. На рисунке 4

приведены характерные неоднородности рельефа для полярного среза кристалла  $\text{LiNbO}_3 + 0,1 \text{ at.}\% \text{ Mn}$ . Кроме пикообразных неоднородностей рельефа на поверхности кристаллов НЛ выявлены участки, морфология которых хорошо согласуется с полученными ранее результатами травления: обнаружены фигуры, имеющие правильную форму в виде завершенных, незавершенных шестиугольников или треугольников (рис. 5). Таким образом, указанные неоднородности рельефа могут быть связаны с микродоменной структурой.



Р и с. 4. АСМ-изображение поверхности  $\text{LiNbO}_3 + 0,1 \text{ at.}\% \text{ Mn}$  (z-срез). Видимое поле:  $15 \times 15$  (а, б);  $25 \times 25 \text{ мкм}^2$  (в)





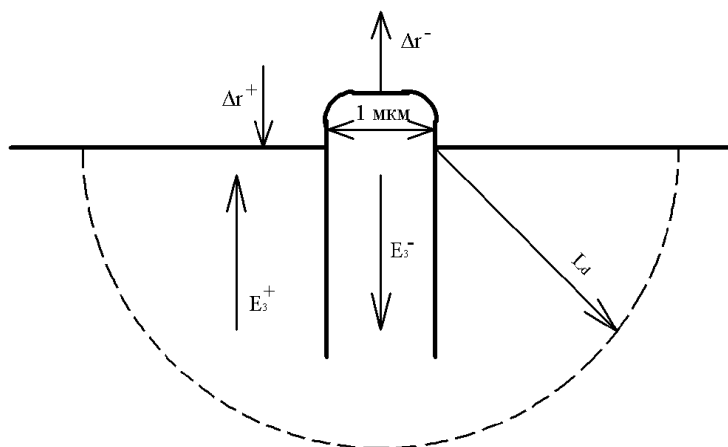
В

Р и с. 5. АСМ-изображение z-среза  $\text{LiNbO}_3 + 0,1 \text{ at.}\% \text{ Mn}$ . Видимое поле:  $25 \times 25$  (а, б);  $5 \times 5 \text{ мкм}^2$  (в)

**5. Обсуждение результатов исследований, полученных методом АСМ.** Кристалл НЛ — пьезоэлектрик, поэтому мы предположили, что причиной наблюдаемого рельефа (рис. 4, 5) являются локальные пьезодеформации в местах неоднородного распределения приповерхностного заряда (дефектов, заряженных доменных стенок и др.). Для кристаллов класса симметрии  $3m$ , к которому относится НЛ, пьезодеформация в направлении полярной оси  $Z$ , при учете только полей, связанных со спонтанной поляризацией, равна:

$$r_3 = d_{33} E_3, \quad (1)$$

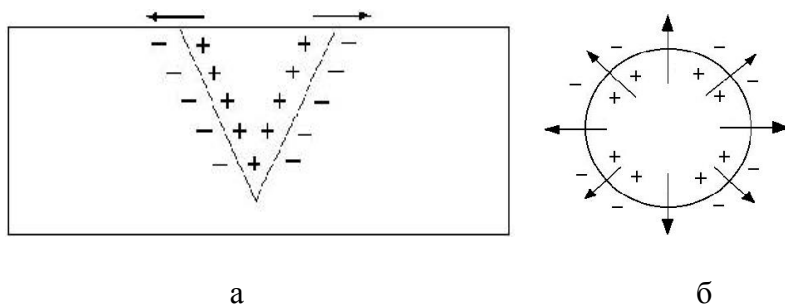
где  $d_{33}$  — компонент матрицы пьезомодуля для продольного пьезоэффекта. Поэтому в первом приближении наблюдаемую деформацию (рис. 4 в) может дать локальное поле с компонентой  $E_3$ . Рассмотрим простую модель микродомена цилиндрической формы (реальная форма микродомена — шестиугольная призма) в матрице основного домена противоположной ориентации (рис. 6). Знак заряда на поверхности микродомена противоположен знаку заряда поверхности основного домена. Соответственно, имеется различие направлений локальных электрических полей экранирующего заряда и различие знаков локальных механических деформаций, то есть рельефа (см. выражение 1). Такой вывод подтверждается результатами исследования топографии поверхности образца методом АСМ (рис. 5). На рисунке выделяются области с четким и нечетким изображениями, соответствующие разным доменам, имеющим разную деформацию в направлении полярной оси.



Р и с. 6. Схематический вид микродомена цилиндрической формы в матрице основного домена противоположной ориентации. Плоскость, параллельная полярной оси

Количественные оценки электрического поля, соответствующего наблюдаемой экспериментально абсолютной деформации  $\sim 20\text{-}30$  нм (рис. 3 в), выполненные в предположении, что концентрация свободных носителей заряда  $n = 5.5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$  [1, 6], для области с размерами  $L_d = 100$  мкм ( $L_d$  – дебаевская длина экранирования), дают значения поля  $E_3 \sim 1\text{-}2 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Однако некоторые неоднородности, наблюдаемые в НЛ, имеют более сложную структуру рельефа поверхности, которую нельзя описать только наличием поля  $E_3$  (рис. 4 а, б). Нами сделана попытка объяснения такого рельефа на основе наличия в кристалле компонент  $E_1$  и  $E_2$  электрического поля. Это может реализоваться, например, в области доменных стенок клиновидного домена противоположной ориентации, находящегося в матрице основного домена (рис. 7).



Р и с. 7. Схематический вид клиновидного микродомена. Плоскость, параллельная полярной оси (а), и полярный срез (б) [3]

Для кристаллов НЛ отличными от нуля являются компоненты матрицы пьезомодуля  $d_{24}$ ,  $d_{15}$  и  $d_{16}$ , которые вызывают деформации

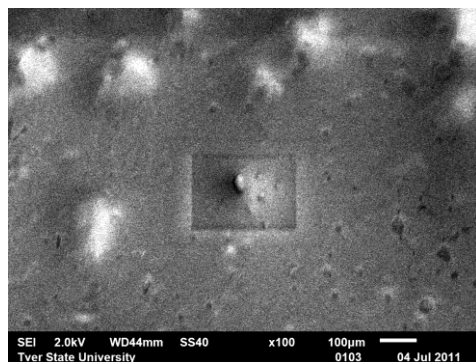
сдвига в плоскостях  $yz$ ,  $xz$  и  $xy$  соответственно при наличии компонент поля  $E_1$  и  $E_2$ :

$$r_4 = r_{23} + r_{32} = d_{24} E_2, \quad (2)$$

$$r_5 = r_{13} + r_{31} = d_{15} E_1. \quad (3)$$

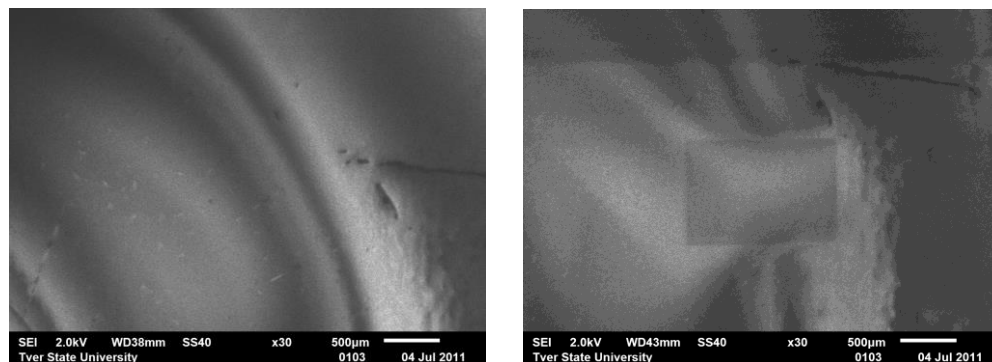
Наличие обратного пьезоэффекта, связанного с компонентами  $d_{24}$  и  $d_{15}$ , т.е. сдвиговой деформации в плоскостях  $xz$  и  $yz$ , приводит к деформации вдоль оси  $Z$ . Наблюдаемые пики на поверхности образцов НЛ вдоль оси  $Z$  имеют высоту  $\sim (20 \dots 650)$  нм; характерной является высота  $\sim 100$  нм (рис. 4). Такой деформации будет соответствовать поле  $E_1 \sim 50$  кВ  $\cdot$  см $^{-1}$ ; в предельных вариантах получается поле  $E_1 \sim (10 \dots 320)$  кВ  $\cdot$  см $^{-1}$ . При увеличении области действия поля его расчётное значение уменьшается. Обращает на себя внимание тот факт, что величина электрического поля (его расчётное значение) может превышать коэрцитивное и известные пробойные значения для кристаллов НЛ. По нашему предположению это может реализовываться в локальных областях кристалла.

**6. Результаты исследований, полученные методом РЭМ.** В процессе исследования образцов НЛ с помощью растрового электронного микроскопа выявлена доменная структура различных типов (рис. 8 - 10). На полярных ( $z$ -) срезах обнаружены микродомены размером порядка 1 мкм (рис. 8) и макродоменные комплексы, формирующие так называемый «домен-оболочку» или «домен-чашу», форма которого определяется осью вращения при выращивании кристаллов методом Чохральского (рис. 9). Ранее показано [3], что микродомены имеют клинообразную форму в виде конуса, уходящего в объём кристалла, и заряженные доменные стенки. На полярных срезах выявлялась также микроразмерная структура, которая может быть связана не только с доменами, но и со структурными дефектами (рис. 8). На неполярных  $x$ - срезах наблюдались домены в виде полос с периодом порядка 100 мкм (рис. 10). Указанные картины были в разной степени выражены на всех исследованных кристаллах с различными примесями.



Р и с. 8. РЭМ - изображение поверхности  $\text{LiNbO}_3 + 0,1\text{at}\% \text{Mn}$  ( $z$ - срез) после сканирования области электронным пучком (фигура в виде прямоугольника) при разности потенциалов 2 кВ в течение 2 мин. Масштаб 100 мкм указан на изображении

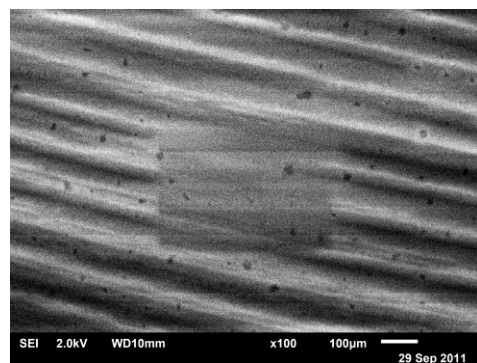




а

б

Р и с. 9. РЭМ - изображение поверхности  $\text{LiNbO}_3+0,1\text{at}\% \text{Ti}$  (z-срез). «Домен-оболочка» до воздействия (а) и после воздействия электронным пучком при разности потенциалов 2 кВ в течение 2 мин. (б). Масштаб 500 мкм указан на изображении



Р и с. 10. РЭМ - изображение поверхности  $\text{LiNbO}_3 + 0,1\text{at}\% \text{Cr}$  (x-срез) после воздействия электронным пучком (фигура в виде прямоугольника) при ускоряющем напряжении 2 кВ, время воздействия 2 мин. Масштаб 100 мкм указан на изображении

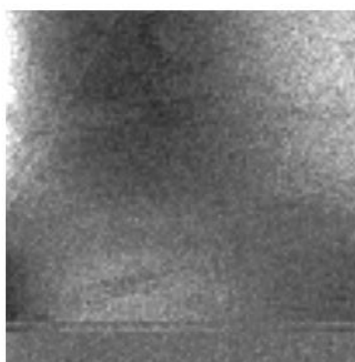
Ранее сообщалось о принципиальной возможности воздействия электронным пучком на наблюдаемую картину доменной структуры кристалла НЛ [5, 8]. Проведенное нами неоднократное сканирование поверхности кристаллов электронным пучком (время сканирования 2 мин., число сканирований 3, ширина пучка от 30 до 40 нм, разность потенциалов 2 кВ) приводит к изменению наблюдаемой РЭМ - картины. На полярных срезах воздействие электронным лучом на область расположения микродомена повышает контрастность изображения и позволяет более точно определить локализацию микродомена (рис. 8). Воздействие на область расположения крупных доменов («домен-оболочка») приводит к постепенному «размыванию» наблюдаемой картины вплоть до её исчезновения (рис. 9). На неполярных срезах наблюдаемые методом РЭМ изображения доменов также постепенно исчезают в процессе облучения пучком электронов (рис. 10).

Укажем, что исчезновение наблюдаемой картины не означает исчезновения самих доменов. Известно, что визуализация доменной структуры НЛ методом РЭМ на полярных срезах связана с наличием

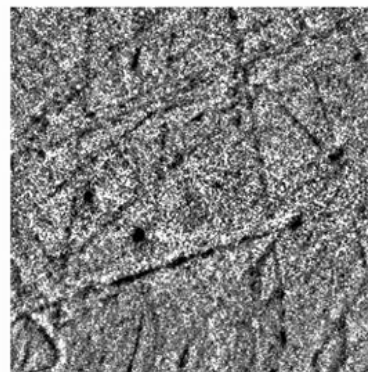
локальных электрических полей, перпендикулярных полярной оси в областях нескомпенсированного заряда, в частности на наклонных доменных границах. Следовательно, исчезновение изображений происходит потому, что воздействие электронного луча изменяет потенциальный рельеф областей НЛ и условия экранирования внутренних локальных электрических полей. Наблюдаемые РЭМ картины могут изменяться вплоть до исчезновения из-за полной компенсации локальных электрических полей при высокой концентрации свободных носителей заряда (электронов), появляющихся при облучении электронным лучом.

Можно ожидать, что предварительная обработка поверхности кристаллов НЛ электронным лучом изменит наблюдаемые методом пьезоотклика (PFM) атомно-силовой микроскопии картины, поскольку меняются условия наблюдения доменов и заряженных дефектов.

**7. Результаты исследований, полученные методом пьезоотклика АСМ после облучения образца пучком электронов РЭМ.** При предварительном исследовании поверхности кристаллов НЛ методами АСМ доменная структура образцов не выявлялась (рис. 11). Авторам удалось наблюдать доменную и дефектную структуры НЛ (рис. 12) методом пьезоотклика АСМ после обработки поверхности этих кристаллов пучком электронов с ускоряющим напряжением 10 кВ в течение 10 мин. Время между облучением РЭМ и исследованиями методом пьезоотклика АСМ составляло не более 10 мин.

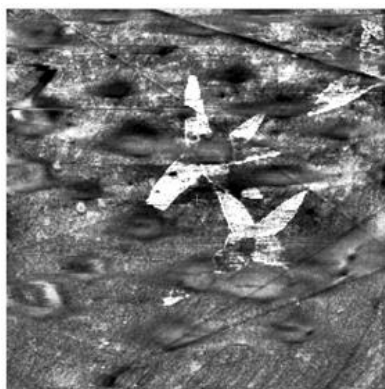


а



б

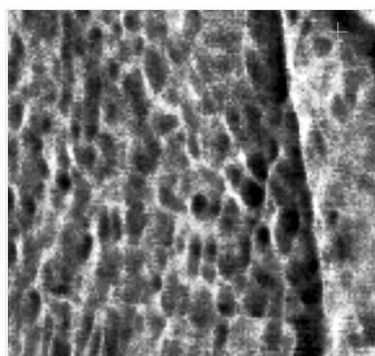
Р и с. 11. Изображение поверхности  $\text{LiNbO}_3 + 0,1\text{at}\% \text{Ti}$  (z-срез), полученное методом пьезоотклика АСМ до воздействия электронным пучком растрового электронного микроскопа. Видимое поле составляет:  $20 \times 20$  (а),  $10 \times 10 \text{ мкм}^2$  (б)



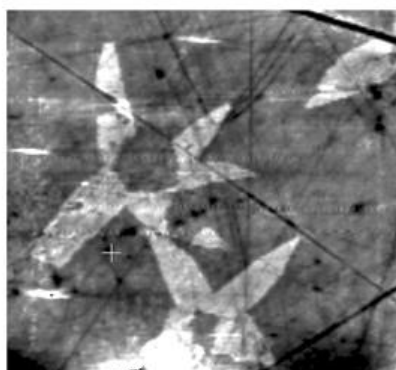
а



б



в



г

Р и с. 12. Изображения поверхности  $\text{LiNbO}_3 + 0,1\text{at\% Ti}$  (z-срез), выявленные методом пьезоотклика АСМ после воздействия электронным пучком при разности потенциалов 10 кВ в течение 10 мин. Видимое поле составляет: 20x20 (а); 6x6 (б); 1.8x1.8 (в); 12x13 мкм<sup>2</sup> (г)

На рисунке 11 приведено изображение поверхности кристалла НЛ с примесью Ti, полученное методом пьезоотклика АСМ до воздействия пучком электронов РЭМ. Как указано ранее, на поверхности образцов наблюдалась наноразмерная кластерная структура. После облучения электронным пучком четко выделились крупные разнозаряженные области размерами до 10 мкм, связываемые нами с доменной структурой. Таким образом, в тех областях кристалла, где до облучения пучком электронов наблюдалась только мелкокластерная структура, после облучения стали визуализироваться как крупноразмерные домены (размером более 10 мкм), так и микро- и наноразмерные кластеры. По нашему предположению, явление визуализации крупных доменов после облучения пучком электронов РЭМ можно объяснить следующим образом. До облучения приповерхностные области доменов были заэкранированы свободными носителями заряда, поэтому домены не визуализировались методом

пьезоотклика АСМ. После облучения пучком электронов поле, создаваемое свободными носителями положительного заряда (вакансиями и другими структурными дефектами) на выходе  $\overline{P}_s$  домена, компенсировалось, поэтому становилось возможным обнаружить отрицательно заряженную поверхность домена методом пьезоотклика АСМ. При этом экранированное состояние положительно заряженных поверхностей доменов отрицательным зарядом сохранялось.

Таким образом, воздействие электронным лучом РЭМ позволяет выявить доменную структуру НЛ при последующем изучении поверхности методом пьезоотклика АСМ. Изображения, являющиеся результатом воздействия электронного луча РЭМ, выявляемые при помощи РЭМ, исчезают в течение  $10^3$  с, однако изменения наблюдаемой методом АСМ картины доменной структуры монокристаллов НЛ после воздействия электронным пучком на полярных срезах может сохраняться длительное время (до  $10^6$  с).

**8. Заключение.** Метод АСМ даёт возможность косвенного наблюдения микродоменной структуры на поверхности полярного среза кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , что связано с возникновением спонтанной пьезоэлектрической деформации в области локализации микродоменов. Различные типы структурных неоднородностей поверхности НЛ могут быть обусловлены разным типом пьезоэлектрического эффекта. Сканирование электронным лучом поверхности кристалла НЛ изменяет наблюдаемые картины доменной и дефектной структуры кристалла. Метод АСМ, реализованный непосредственно после неоднократного сканирования электронным лучом, позволяет выявить ранее не наблюдавшиеся этим методом структурные неоднородности и микродоменную структуру кристаллов НЛ. Последовательное применение электронной и АСМ-микроскопии является комплексным методом исследования структуры сегнетоэлектрических кристаллов.

#### Список литературы

1. *Кузьминов Ю.С.* Электрооптический и нелинейнооптический 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. *Смирнов А.Б., Педько Б.Б.* Связь локальной оптической неоднородности и микродоменной структуры ниобата лития. // Кристаллография. 2004. Т.49. №6. С. 1146 - 1148.
4. *Франко Н.Ю., Педько Б.Б., Сорокина И.И.* Связь реальной структуры и оптической неоднородности в кристаллах ниобата лития.// Кристаллография. 2004. Т.49. №1. С. 101 - 106.

5. Фрегатов С.О., Шерман А.Б. Локальное формирование заряда в  $\text{LiNbO}_3$  с помощью подвижного иглообразного электрода.// ФТТ. 1999. Т. 41, вып. 3. С. 510 - 512.
6. Богомолов А.А., Иванов В.В. Физика сегнетоэлектриков – полупроводников. Калинин: КГУ, 1989. 76 с.
7. Пшеничнов Ю.П. Выявление тонкой структуры кристаллов. М.: Металлургия, 1974.
8. P.V. Efremova, B.B. Pedko, Y.V. Kuznetsova. 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.
9. Сканирующий зондовый микроскоп Solver P47. Руководство пользователя. Основная часть, ЗАО «Нанотехнология-МДТ», Москва, 2006. 242 с.

**APPLICATION OF SEM AND AFM METHODS FOR THE STUDY OF LITHIUM NIOBATE CRYSTAL SURFACE STRUCTURE AND THE EFFECTS OF ELECTRON BEAM RADIATION**

P.V. Efremova, B.B. Pedko, Y.V. Kuznetsova  
Tver State University, 170100 Tver

A complex study of the surface structure of lithium niobate single crystals has been performed by the methods of atomic force and scanning electron microscopy (AFM and SEM). AFM was applied to examine the real structure of lithium niobate before and after the impact of electron beam processing in SEM. It was found that preliminary electron beam irradiation favours the AFM delineation of the domain structure which was invisible in non-irradiated samples.

**Keywords:** *lithium niobate, domain structure, ferroelectric crystals, complex methods of investigation, AFM, SEM*

**Об авторах:**

ЕФРЕМОВА Полина Валерьевна — аспирант кафедры физики сегнето- и пьезоэлектриков ТвГУ;

ПЕДЬКО Борис Борисович — профессор, декан физико-технического факультета ТвГУ;

КУЗНЕЦОВА Юлия Васильевна — доцент кафедры магнетизма ТвГУ.