

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ

УДК 537.226

ИССЛЕДОВАНИЕ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ LiNbO_3 МЕТОДОМ СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ ПЬЕЗООТКЛИКА

© 2012 г. Д. А. Киселев, А. С. Быков, Р. Н. Жуков, В. В. Антипов, М. Д. Малинкович,
Ю. Н. Пархоменко

Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”

E-mail: dm.kiselev@misis.ru

Поступила в редакцию 20.07.2011 г.

Представлены результаты исследования кристаллов ниобата лития с регулярной доменной структурой методом силовой микроскопии пьезоотклика. Из анализа $2D$ изображений пьезоотклика доменной структуры вычислен период регулярных доменов, а также ширина доменной стенки ($w = 45$ нм) для кристаллов Z - и Y -срезов. Показано, что для кристалла Y -среза при регистрации латеральной компоненты пьезоотклика можно идентифицировать положительные и отрицательные доменные границы.

ВВЕДЕНИЕ

Возможности формирования упорядоченных доменных конфигураций с заданными геометрическими параметрами микронных масштабов в кристаллах-сегнетоэлектриках, так называемые регулярные или периодические доменные структуры, позволяют на их основе разрабатывать новые классы устройств. Наиболее активно работы по получению таких структур ведутся на кристаллах ниобата (LiNbO_3) и танталата лития (LiTaO_3), калий титанил-фосфата (KTiOPO_4). Динамика и режимы переполяризации для наиболее важного кристалла — ниобата лития — достаточно хорошо отработаны. Это связано как с наличием крупных и однородных кристаллов ниобата лития, так и с уникальным набором свойств, присущих этому материалу, — высокими нелинейными и пьезокоэффициентами, температуры Кюри до 1200°C и ряда других.

Формирование регулярных доменных структур (РДС) в монокристаллах ниобата лития осуществляется несколькими способами. Один из них — послеростовая термоэлектрическая обработка кристалла, позволяющая формировать РДС по всему объему материала, при этом период доменных структур достигает десятки микрон [1]. Формирование РДС с периодом в несколько микрон возможно в процессе выращивания кристаллов методами Чохральского [2] и Степанова [3], а также под действием импульсов электрического поля большой напряженности [4].

Для исследования границ РДС целесообразным представляется использование методов атомно-силовой микроскопии (АСМ), в частности силовой микроскопии пьезоотклика (СМП). Основная идея СМП заключается в локальном воздействии на пьезоэлектрический образец переменного электрического поля и последующем

анализе результирующих колебаний его поверхности под зондом. Преимущество данного метода включает в себя высокую чувствительность к локальной поляризации, что позволяет использовать СМП для изучения сегнетоэлектрических материалов [5, 6].

Интерес к периодическим доменным структурам в кристаллах сегнетоэлектриков связан с их использованием в оптических, акустических и других типах приборов нового поколения. Возможно их применение для удвоения оптической частоты лазерного излучения в режиме квазисинхронизма при комнатных температурах [7], возбуждения поверхностных и объемных акустических волн [8], а также для применения в АСМ [9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовались кристаллы ниобата лития LiNbO_3 конгруэнтного состава с регулярной доменной структурой, сформированной путем послеростовой термоэлектрической обработки. Образцы представляли собой полированные пластины полярных Z - и Y -срезов толщиной 200 мкм. Работа проводилась на Зондовой Нано-Лаборатории ИНТЕГРА-НТ-МДТ (Россия) в контактном режиме при приложении к кантилеверу переменного напряжения $U_{AC} = 10$ В частотой $f = 150$ кГц. Для исследования топографии поверхности и визуализации доменной структуры использовались кремниевые кантилеверы NSG10/Pt (НТ-МДТ, Россия) с платиновым проводящим покрытием. Все исследования проводились при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Регулярные доменные структуры, сформированные в Z - и Y -срезах кристалла LiNbO_3 методом

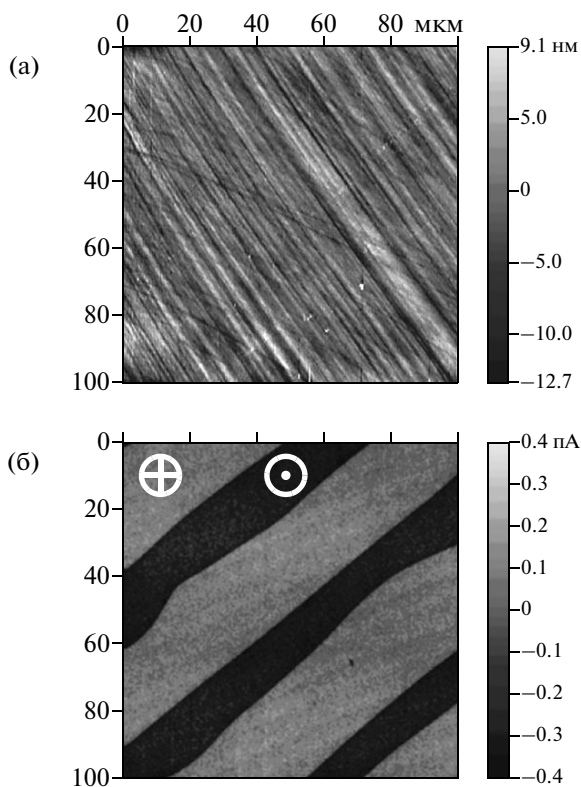


Рис. 1. Топографическое изображение поверхности (а) и исходная периодическая доменная структура (б) в кристалле LiNbO_3 Z-среза. Период РДС составляет 40 мкм.

послеростовой термоэлектрической обработки вблизи температуры Кюри $T_C = 1140^\circ\text{C}$, могут различаться взаимной ориентацией векторов спонтанной поляризации P_s в соседних доменах, что соответственно приводит к изменению структуры доменных границ. Вектора P_s могут быть встречными и нормальными к доменной границе ($k \parallel P_s$, где k – вектор пространственной периодичности [1]) или антипараллельными и параллельными доменной границе ($k \perp P_s$).

На границе доменов формируется электрическое поле, связанное со степенью заряженности доменных границ. При направлении вектора спонтанной поляризации P_s параллельно границам ($k \perp P_s$) зарядовые состояния разных границ не различаются. На рис. 1 представлены двумерные изображения поверхности, полученные методом АСМ и СМП. Как следует из анализа топографического изображения поверхности (рис. 1а), регулярная доменная структура в монокристалле ниобата лития (LiNbO_3 Z-среза) не разрешается, что связано с хорошей полировкой поверхности образца (средняя шероховатость поверхности $R_{ms} = 10$ нм). Наблюдение доменной структуры становится возможным при регистрации пьезо-

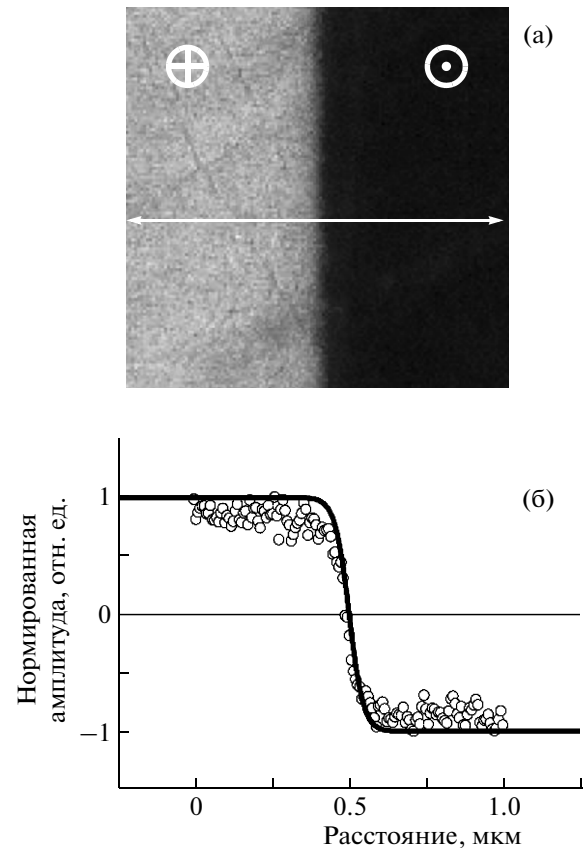


Рис. 2. Увеличенное изображение 180° -ной доменной границы (размер сканируемой области 1×1 мкм²) (а), профиль (точки) и аппроксимация (линия) уравнением (1) доменной границы (б).

электрического отклика от сканируемой поверхности (рис. 1б). В случае Z-среза вектора спонтанной поляризации P_s в доменах нормальны к поверхности кристалла. Светлые области на СМП-изображении отвечают отрицательным доменам (домены с отрицательным зарядовым состоянием поверхностной поляризации), а темные – положительным.

Как видно из рис. 1б, отрицательные домены значительно шире, чем положительные. Стоит также отметить, что наблюдается искажение формы доменной границы, которое, возможно, связано с неоднородностью состава по объему (соотношение Li/Nb).

В данном режиме эксперимента, а именно в СМП, кантилевер играет роль “подвижного” верхнего электрода. Обычно толщина исследуемого образца значительно больше, чем контакт “зонд–образец”, что составляет 5–20 нм, поэтому электрическое поле под зондом сильно неоднородно, и пьезоотклик измеряется от небольшого объема вокруг точки контакта. Это обеспечивает высокое разрешение, дающее возможность определить ширину доменной стенки. Несмотря на то что естественная ширина 180° доменных стенок в сегнетоэлектриках в теории составляет

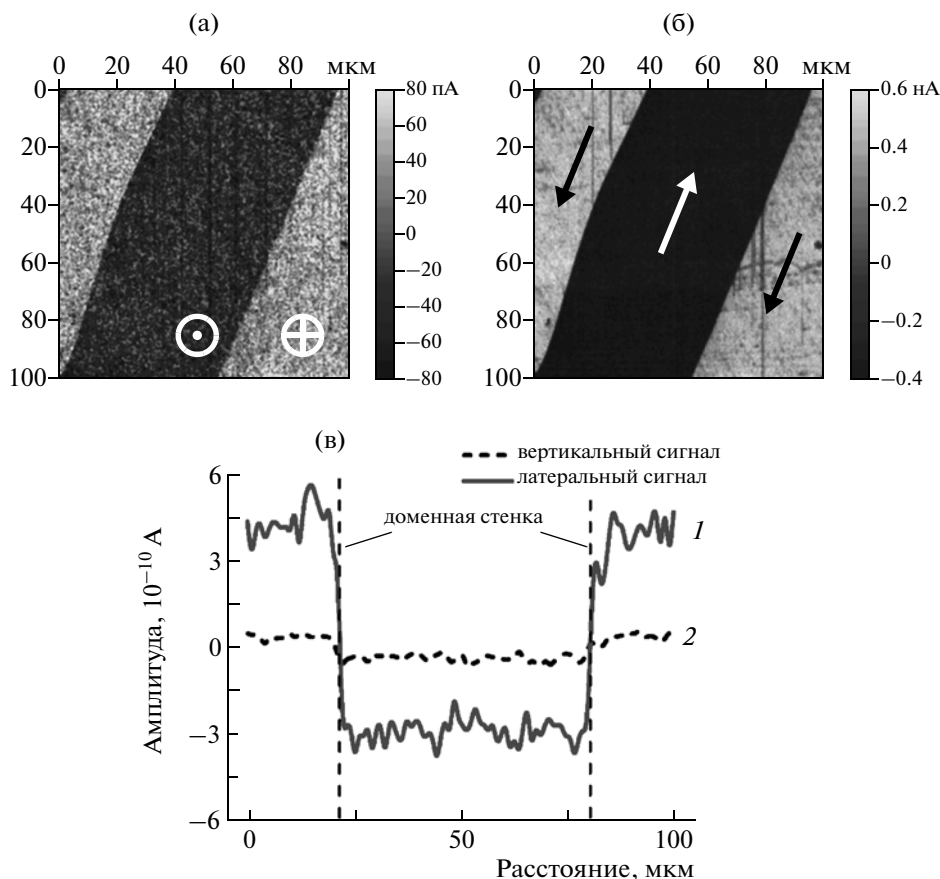


Рис. 3. Изображение доменной структуры монокристалла LiNbO_3 Y -среза. Вертикальная (а) и латеральная (б) компоненты поляризации, полученные в режиме СМП; в – профили сигналов пьезоотклика, проведенные посередине сканируемых областей, представленных на (а) и (б); 1 – латеральная, 2 – вертикальная компоненты. Стрелки – направление поляризации.

несколько элементарных ячеек [10], доменная граница, измеренная СМП, как правило, толще (десятки нанометров).

Для того чтобы определить ширину доменной стенки (w) из экспериментальных данных, нормировали амплитуду сигнала (рис. 2а) на единицу и аппроксимировали полученный профиль гиперболическим тангенсом (рис. 2б), описывающим поляризационный профиль в теории среднего поля для сегнетоэлектриков [11]:

$$Mag(x) = A \operatorname{th}((x - x_0)/w), \quad (1)$$

где Mag – амплитуда сигнала, A , x_0 и w – свободные параметры. Полученное значение ширины доменной стенки $w = 45$ нм для ниобата лития Z -среза коррелирует с полученными ранее результатами в этих материалах [12]. Таким образом, ширина доменной стенки значительно меньше ширины доменов, что связано с компенсацией зарядов доменных границ в процессе роста кристалла.

На рис. 3 приведены вертикальная и латеральная компоненты пьезоэлектрического сигнала кристалла LiNbO_3 Y -среза. Так как вектор спонтан-

ной поляризации в данном образце материала направлен по оси Z , вертикальный сигнал пьезоотклика на порядок меньше, чем латеральный (рис. 3в).

Сегнетоэлектрические домены в ниобате лития являются 180° -ными двойниками второго рода. Такой двойник образуется при 180° -ном повороте решетки вокруг оси $[10\bar{1}0]$ перпендикулярно направлению $[0001]$. Таким образом, в кристалле присутствуют доменные границы двух типов: “голова к голове”, когда вектора спонтанной поляризации направлены навстречу друг другу (отрицательно заряженные доменные границы), и “хвост к хвосту” с обратной конфигурацией направления векторов спонтанной поляризации (положительно заряженные), в которых вблизи доменной стенки располагается двойной слой связанных зарядов, и тем самым на границе доменов образуются стенки двух типов: положительные и отрицательные [13]. Результаты исследований таких доменных конфигураций в кристалле ниобата лития Y -среза представлены на рис. 4.

Доменный контраст в режиме СМП на вертикальной составляющей пьезоотклика (рис. 4а) наблюдается, однако он слабый и проявляется

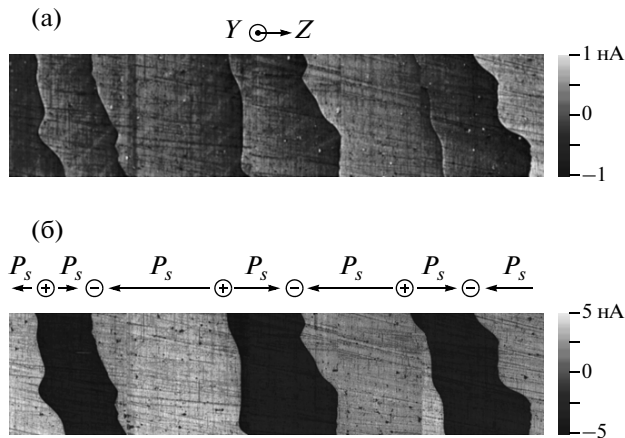


Рис. 4. Вертикальный (а) и латеральный (б) сигналы распределения потенциала поверхности образца LiNbO_3 Y -среза со встречной поляризацией. Стрелки — направление поляризации. Размер сканируемой области 100×420 мкм².

сильнее только на границе доменов. Визуализация доменов становится возможной при регистрации латеральной компоненты пьезоотклика (рис. 4б), где видны четкие домены и доменные границы — положительные и отрицательные.

Боковой рост формирующихся доменов в направлении Z происходит с разными скоростями для противоположных направлений. Более быстрому боковому движению доменной стенки способствует то, что она имеет зигзагообразную форму (рис. 4) — отрицательная доменная стенка. Такие отклонения от плоской формы границ с образованием клиновидных выступов, за что ответственны механизмы переполяризации и прежде всего экранировка деполяризующего граничного поля, носят микроскопический характер и зависят от взаимной ориентировки вектора спонтанной поляризации и доменной границы. Шероховатость максимальна при их ортогональном положении и составляет величину 10–15 мкм. При получении структур с векторами спонтанной поляризации, параллельными доменной границе, шероховатость резко снижается (рис. 3) из-за малых полей деполяризации и удается добиться отклонения от плоской формы в пределах нескольких микрон.

Более существенные, макроскопические искажения формы доменов связаны с неоднородностью состава кристалла по объему или нарушением температурных полей в зоне формирования доменных границ. Причина ограничений по размеру — неоднородность состава и структуры кристалла ниобата лития. В результате даже при плоских изотермах в тепловой зоне печи получают искривленные доменные границы. Искажения доменных границ могут быть связаны с макронеоднородностью температуры Кюри вследствие непостоянства состава и микронеоднородностями как химической (точечные дефекты), так и структурной природы. В результате расстояние между доменными

границами не может быть меньше размера искажений, вызываемых микронеоднородностью.

ВЫВОДЫ

В работе показана возможность применения СМП для визуализации и исследования доменных границ образцов кристалла ниобата лития с регулярной доменной структурой. Установлено, что для кристаллов Z -среза различие контраста соседних доменов связано с противоположным направлением в них векторов спонтанной поляризации, а в случае Y -среза позволяет определить латеральную составляющую вектора поляризации, и идентифицировать положительные и отрицательные доменные границы. Ширина доменной стенки для кристаллов ниобата лития конгруэнтного состава составляет порядка 45 нм. Установлено, что для образцов Y -среза со встречной поляризацией форма доменных границ имеет искаженный вид, характерный для образцов с данным типом направления поляризации.

Работа выполнена в рамках проекта “Развитие кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства” (госконтракт № 13.G36.31.0004 от 07.09.2010 г.) и при финансовой поддержке Программы создания и развития НИТУ “МИСиС”. Исследования проводились на оборудовании центра коллективного пользования “Материаловедение и металлургия” НИТУ “МИСиС”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sorokin N.G., Antipov V.V., Blistanov A.A. // *Ferroelectrics*. 1995. V. 167. P. 267.
2. Feisst A., Rauber A. // *J. Cryst. Growth*. 1983. V. 63. P. 337.
3. Редькин Б.С., Иржак Д.В., Рошупкин Д.В. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2004. Т. 68. № 6. С. 839.
4. Шур В.Я., Кузнецов Д.К., Лобов А.И. и др. // *ФТТ*. 2008. Т. 50. С. 689.
5. Kholkin A., Morozovska A., Kiselev D. et al. // *Adv. Funct. Mater.* 2011. V. 21. P. 1977.
6. Kholkin A.L., Kiselev D.A., BdiKin I.K. et al. // *Special Issue of Materials “Advances in Ferroelectrics & Piezoelectric Materials”*. Materials. 2010. V. 3. P. 4860.
7. Fujimura M., Kintaka K., Suhara T., Nishihara H. // *J. Lightwave Technol.* 1993. V. 8. P. 1360.
8. Cheng S., Zhu Y., Lu Y., Ming N. // *Appl. Phys. Lett.* 1995. V. 66. P. 291.
9. Barry I.E., Ross G.W., Smith P.G.R. et al. // *Mater. Lett.* 1998. V. 37. P. 246.
10. Журнов В.А. // *ЖЭТФ*. 1958. Т. 35. № 5(11). С. 1175.
11. Strukov B.A., Levanyuk A.P. *Ferroelectric Phenomena in Crystals*. Geidelberg; Springer, 1998. 308 p.
12. Jungk T., Hoffmann A., Soergel E. // *New J. Phys.* 2008. V. 10. P. 013019.
13. Антипов В.В., Иржак Д.В., Рошупкин Д.В., Щетинкин С.А. // *Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтр. исслед.* 2006. № 2. С. 61.