

Визуализация нанодоменов в монокристаллах ниобата лития методом сканирующей лазерной конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния

© П.С. Зеленковский¹, В.Я. Шур¹, Д.К. Кузнецов¹, Е.А. Мингалиев¹, М. Fontana², Р. Bourson²

¹ Уральский государственный университет им. А.М. Горького, Екатеринбург, Россия

² Laboratory of Optical and Photonic Materials and Systems, University of Metz and Supélec, Metz, France

E-mail: zelenovskiy@labfer.usu.ru

(Поступила в Редакцию 19 мая 2010 г.)

Показана возможность использования сканирующей лазерной конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния для визуализации сегнетоэлектрических нанодоменов в монокристаллах ниобата лития. Продемонстрированы изменения интенсивности, полуширины и частоты ряда спектральных линий вблизи границ нанодоменов, образовавшихся в результате импульсного лазерного нагрева. Регистрация параметров линий при двумерном сканировании использовалась для создания изображений нанодоменной структуры.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 10-02-96042-р-урал-а, 10-02-00627-а), Федерального агентства по образованию, ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России 2009–2013“ (госконтракты П870 и П1262); Федерального агентства по науке и инновациям (госконтракты № 02.740.11.0171 и 02.552.11.7069); проекта ARCUS, инициированного совместно Министерством иностранных дел Франции, Национальным центром научных исследований Франции (CNRS) и Региональным советом Лотарингии.

1. Введение

Монокристаллы ниобата лития LiNbO_3 (НЛ), обладающие выдающимися электрооптическими и нелинейно-оптическими характеристиками, широко используются для создания различных оптоэлектронных и фотонных устройств. Кроме того, НЛ является одноосным сегнетоэлектриком со сравнительно простой доменной структурой, что позволяет использовать методы доменной инженерии для создания прецизионной периодической доменной структуры, существенно улучшающей параметры нелинейно-оптических устройств [1]. В последние годы активно исследуется возможность создания нанодоменных структур с субмикронными периодами (нанодоменная инженерия) [2]. Таким образом, визуализация нанодоменов в НЛ представляет значительный фундаментальный и практический интерес.

Оптическая визуализация сегнетоэлектрических доменов занимает особое место среди с каждым годом увеличивающегося количества различных экспериментальных методов [3]. Несмотря на сравнительно скромное по сравнению с зондовыми методами пространственное разрешение, ограниченное дифракционным пределом, оптические методы обладают рядом очевидных достоинств. Они универсальны, просты в реализации и не повреждают исследуемые сегнетоэлектрики. Недавно была продемонстрирована возможность увеличения разрешения и преодоления дифракционного предела при использовании конфокальной микроскопии [4].

Настоящая работа посвящена демонстрации возможности использования сканирующей лазерной кон-

фокальной микроскопии комбинационного рассеяния (СЛКМ-КР) для визуализации нанодоменов в НЛ. В этом методе объединены аналитические возможности спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и субмикронное пространственное разрешение сканирующей конфокальной микроскопии [5,6].

Поскольку вблизи доменных стенок в НЛ экспериментально обнаружены области механических напряжений микронных размеров [7], регистрация спектров комбинационного рассеяния, чувствительных к механическим напряжениям [5,8], может быть использована для визуализации доменных стенок и изучения нанодоменных структур.

Медленная релаксация частоты линий КР в кристаллах НЛ после переключения поляризации в электрическом поле была измерена в [9]. В дальнейшем метод СЛКМ-КР был использован для наблюдения доменов при приложении внешнего электрического поля [10]. Незначительные изменения спектра КР при температуре 120°C вблизи доменных стенок в периодически поляризованном ниобате лития (ППНЛ), легированном Er , в области 600 cm^{-1} позволили авторам [11] утверждать, что этот метод визуализации доменов неэффективен. В то же время было опубликовано сообщение о наблюдении смещения спектральной линии в области 580 cm^{-1} на 1.5 cm^{-1} [12]. Позднее были обнаружены существенные изменения интенсивности нескольких линий комбинационного рассеяния вблизи доменных стенок в кристаллах конгруэнтного ППНЛ [13–15]. Наблюдаемые изменения интенсивности линий могут быть

использованы для построения двумерных изображений доменных структур.

В настоящей работе метод СЛКМ-КР был использован для исследования и визуализации нанодоменных структур, образовавшихся в монокристаллах НЛ в результате импульсного лазерного нагрева без приложения внешнего электрического поля [16,17].

2. Исследуемые материалы и методика эксперимента

Исследовались три типа кристаллов НЛ: 1) стехиометрический НЛ, выращенный методом Чохральского с использованием двойного тигля [18,19] в компании Oxide Corp. (Япония); 2) конгруэнтный НЛ, выращенный методом Чохральского в компании Crystal Technology (США); 3) легированный 5% MgO НЛ, выращенный методом Чохральского в компании Yamaju Ceramics (Япония). Все исследуемые пластины НЛ имели толщину 0.5 mm и были вырезаны перпендикулярно оптической оси. Полярные поверхности пластин были отполированы до оптического качества.

Нанодоменные структуры во всех исследуемых кристаллах НЛ были сформированы в результате облучения поверхностей пластин импульсным CO₂-лазером с длиной волны 10.6 μm без приложения внешнего электрического поля. Образующиеся структуры состоят из множества очень тонких и длинных нанодоменов („нанодоменных лучей“). Важно отметить, что размер облучаемой области (порядка 1 mm) значительно превышает ширину образующихся доменных лучей (200–400 nm по данным сканирующей зондовой микроскопии) и период возникающей самоподобной структуры [17].

Полученная после облучения импульсным лазером доменная структура выявлялась при помощи селективного химического травления в чистой плавиковой кислоте при комнатной температуре в течение 10 min [20,21].

Показано, что нанодоменная структура состоит из несквозных доменов с заряженными доменными стенками и образуется при переключении поляризации под действием пирозлектрического поля, возникающего при охлаждении после импульсного нагрева [16].

Измерение спектров КР производилось с помощью зондовой нанолаборатории NTEGRA Spectra, НТ-МДТ (Россия) при комнатной температуре в конфигурации $Z(xx)Z$. В экспериментах использовался He–Ne лазер с длиной волны 633 nm и мощностью 30 mW. Лазерный луч фокусировался на поверхность образца при помощи объектива $\times 100$ ($NA = 0.90$). Размер сфокусированного пятна составлял 0.6 μm. Спектры записывались с шагом 0.1 μm. Возбужденное на поверхности образца излучение разлагалось в спектр при помощи дифракционной решетки со спектральным разрешением 0.027 nm и детектировалось CCD-камерой.

Известно, что в указанной конфигурации из 13 линий в спектре НЛ девять соответствуют поперечным колебаниям типа $E(TO)$, а четыре — продольным колебаниям типа $A_1(LO)$ [22]. Было показано, что вблизи доменных

стенок в ППНЛ происходит изменение интенсивности низкочастотной линии $E(TO_1)$ и двух высокочастотных линий $E(TO_8)$ и $A_1(LO_4)$, максимумы которых расположены на частотах 152, 580 и 870 cm⁻¹ соответственно [13]. Эти спектральные линии достаточно хорошо разрешены и интенсивны для того, чтобы их интегральную интенсивность можно было определять без предварительной математической обработки полученных экспериментальных данных.

Поперечные колебания $E(TO_1)$ соответствуют противофазному смещению ионов Nb и O в плоскости XY перпендикулярно полярной оси Z, а $E(TO_8)$ — растяжению и сжатию кислородных октаэдров в этой же плоскости. Продольные колебания $A_1(LO_4)$ связаны с растяжением и сжатием кислородных октаэдров вдоль полярной оси Z [6,23].

Положение спектральных линий определяется силами химических связей между ионами кристалла, массами ионов и типом кристаллической решетки, поэтому изменение параметров кристаллической решетки приводит к смещению линий, а разупорядочение приводит к увеличению их полуширины [5]. Таким образом, чувствительность колебательных спектров к различным дефектам кристаллической решетки, включая примеси, дефекты и искажения кристаллической решетки, позволяет использовать этот метод для измерения пространственного распределения неоднородностей кристалла, в том числе и механических напряжений в окрестности доменных стенок в сегнетоэлектриках.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для исследования изменений спектра КР вблизи доменных стенок в монокристаллах НЛ производилась последовательная запись спектров в дискретных точках при сканировании по поверхности образца в направлении, перпендикулярном нанодоменному лучу, с заданным пространственным смещением. Измерялись особенности пространственного распределения относительной интегральной интенсивности, частоты и полуширины спектральных линий $E(TO_1)$, $E(TO_8)$ и $A_1(LO_4)$ (рис. 1). Наблюдение только одного пика в полученных зависимостях обусловлено тем, что малая ширина доменного луча (менее 300 nm) приводит к слиянию двух пиков, соответствующих его доменным стенкам.

3.1. Изменение интегральной интенсивности линий КР. Типичные относительные изменения интегральной интенсивности исследуемых спектральных линий $E(TO_1)$, $E(TO_8)$ и $A_1(LO_4)$ при одномерном сканировании поперек нанодоменного луча в стехиометрическом кристалле НЛ показаны на рис. 1, а. Следует отметить, что изменения относительной интегральной интенсивности спектральных линий, соответствующих поперечным и продольным колебаниям, имеют различный знак. Интенсивность увеличивается вблизи нанодоменного луча для линий $E(TO_1)$ и $E(TO_8)$ и уменьшается для линии $A_1(LO_4)$. Эта особенность мо-

жет быть отнесена за счет различных знаков эластооптических коэффициентов, определяющих интенсивность линий КР [15].

3.2. Сдвиг частоты линий КР. Вблизи нанодоменного луча наблюдается значительный сдвиг частоты линий $E(\text{TO}_1)$ и $E(\text{TO}_8)$ (рис. 1, *b*). При этом частота спектральной линии $A_1(\text{LO}_4)$ не изменяется.

Для объяснения полученных результатов может быть использован следующий механизм. Сделано предположение, что наблюдаемый сдвиг частоты вызван механическими напряжениями в окрестностях доменных стенок, созданными поперечной (по отношению к полярной оси) компонентой остаточного деполяризующего поля. Следует отметить, что исследуемая нанодоменная структура состоит из несквозных доменов с заряженными доменными стенками, что приводит к возникновению вблизи доменной стенки наряду с полярной Z -компонентой электрического поля (вдоль полярной оси) поперечной X -компоненты, которая оказывает сильное влияние на колебания атомов в плоскости XY и приводит к сдвигу частоты линий $E(\text{TO})$, соответствующих поперечным колебаниям. По-видимому, Z -компоненты поля вблизи нанодоменного луча не достаточно для изменения частоты спектральной линии, соответствующей продольным колебаниям $A_1(\text{LO}_4)$.

Величина остаточного деполяризующего поля после переключения поляризации постепенно уменьшается за счет эффектов экранирования, что должно приводить к постепенному исчезновению изменений в спектрах КР. Однако для заряженных доменных стенок эта релаксация может происходить только за счет медленных процессов объемного экранирования [24,25]. Следует отметить, что медленная релаксация частот линий КР была экспериментально обнаружена в конгруэнтном НЛ после переключения поляризации электрическим полем [9].

3.3. Уширение линий КР. Пространственная неоднородность электрических полей и индуцированных ими механических напряжений вблизи нанодоменных лучей приводит также к уширению спектральных линий $E(\text{TO}_1)$ и $E(\text{TO}_8)$ (рис. 1, *c*). При этом полуширина линии $A_1(\text{LO}_4)$ не изменяется. Такое поведение полуширины линий может служить дополнительным подтверждением предположения о существовании поперечной (X -ориентированной) компоненты остаточного деполяризующего поля в окрестности нанодоменного луча.

В конгруэнтном кристалле НЛ с нанодоменной структурой наблюдается качественно подобное изменение параметров исследуемых спектральных линий вблизи нанодоменных лучей. Следует отметить только более чем двукратное уменьшение величины сдвига частоты и относительных изменений интегральной интенсивности и полуширины по сравнению со стехиометрическим НЛ. Эта особенность может быть отнесена за счет существенно большей концентрации структурных дефектов в конгруэнтном НЛ.

Совершенно иные результаты были получены при исследовании НЛ, легированного MgO, с нанодоменной структурой. Несмотря на то, что образующиеся в

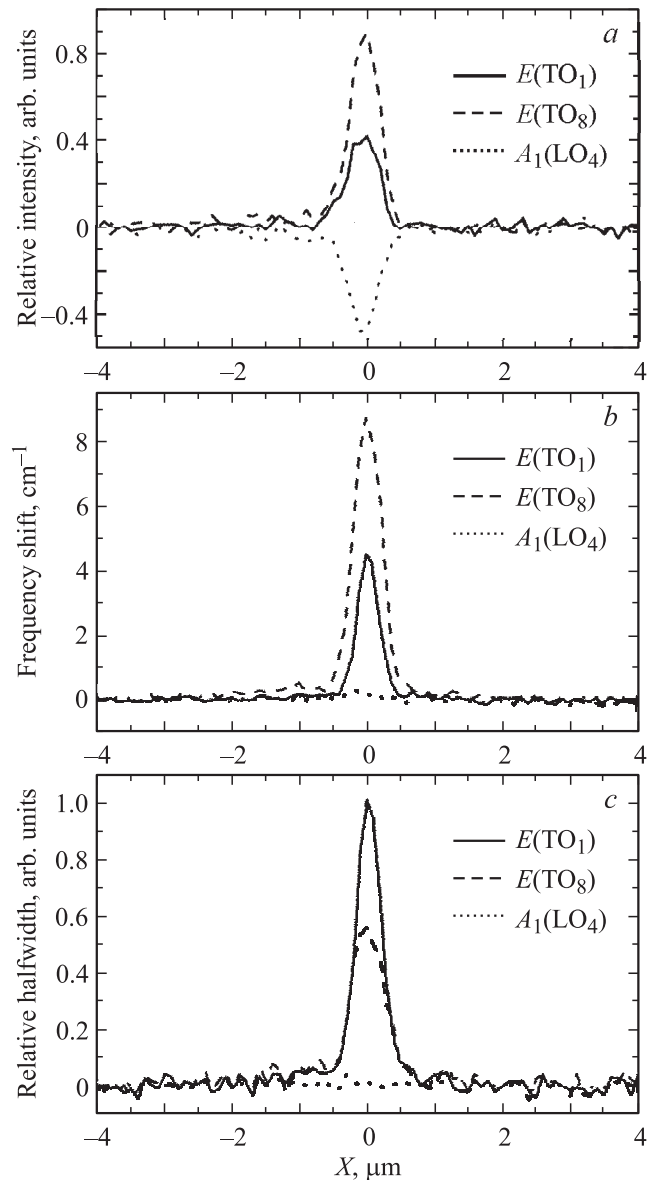


Рис. 1. Изменения параметров исследуемых спектральных линий $E(\text{TO}_1)$, $E(\text{TO}_8)$ и $A_1(\text{LO}_4)$ при одномерном сканировании поперек нанодоменного луча. *a* — относительное изменение интегральной интенсивности, *b* — сдвиг частоты, *c* — относительное изменение полуширины.

результате импульсного лазерного облучения нанодоменные структуры во всех исследованных кристаллах качественно подобны [17], вблизи доменных лучей в легированном магнием НЛ не наблюдалось изменений рассматриваемых линий. Этот факт является подтверждением предложенного механизма влияния нескомпенсированного деполяризующего поля на спектр КР. Известно, что легирование MgO приводит к значительному росту объемной проводимости и ускоряет процесс объемного экранирования [26], что приводит к быстрому исчезновению индуцированных полем механических напряжений и, следовательно, к отсутствию изменений в спектрах КР.

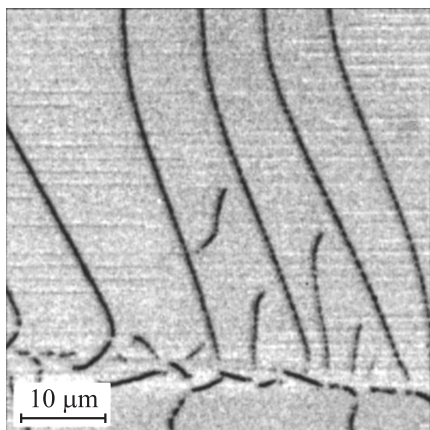


Рис. 2. Изображение нанодоменной структуры в конгруэнтном кристалле НЛ, полученное методом СЛКМ-КР (пространственное распределение интегральной интенсивности спектральной линии $A_1(LO_4)$).

Визуализация доменной структуры методом СЛКМ-КР заключается в 1) автоматической последовательности записи спектров комбинационного рассеяния в дискретных точках при двумерном сканировании по образцу с заданным шагом (пространственным смещением) и 2) представлении параметров исследуемых спектральных линий в виде двумерных изображений. Аналогичная процедура построения изображений используется и в других методах сканирующей микроскопии, включая все виды сканирующей зондовой микроскопии. Типичное изображение нанодоменной структуры, полученное методом СЛКМ-КР, приведено на рис. 2.

4. Заключение

Таким образом, изменения параметров линий $E(TO_1)$, $E(TO_8)$ и $A_1(LO_4)$ в спектрах КР в окрестности нанодоменных лучей могут быть использованы для визуализации доменной структуры в стехиометрических и конгруэнтных кристаллах НЛ. Использование конфокальной микроскопии обеспечивает уникальную возможность получения изображений доменной структуры методом СЛКМ-КР как на поверхности кристалла, так и в его объеме с высоким пространственным разрешением. Таким образом, визуализация доменов методом СЛКМ-КР открывает качественно новые возможности исследования эволюции сегнетоэлектрических микро- и нанодоменных структур.

Список литературы

- [1] R.G. Batchko, V.Y. Shur, M.M. Fejer, R.L. Byer. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1673 (1999).
- [2] V.Ya. Shur, E.L. Rumentsev, A. Lobov, D.K. Kuznetsov, E.I. Shishkin, E.V. Nikolaeva, M.A. Dolbilov, P.S. Zelenovskiy, K. Gallo, M.P. De Micheli. *Ferroelectrics* **354**, 145 (2007).
- [3] E. Soergel. *Appl. Phys. B* **81**, 729 (2005).

- [4] O. Tikhomirov, B. Red'kin, A. Trivelli, J. Levy. *J. Appl. Phys.* **87**, 1932 (2000).
- [5] G. Gouadec, Ph. Colombar. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **53**, 1 (2007).
- [6] R. Mouras, M.D. Fontana, P. Bourson, A.V. Postnikov. *J. Phys.: Cond. Matter* **12**, 5053 (2000).
- [7] T. Jach, V. Gopalan, S. Durbin, D. Bright. *Phys. Rev. B* **69**, 064 113 (2004).
- [8] A. Bartaszyte, S. Margueron, J. Kreisel, P. Bourson, O. Chaix-Pluchery, L. Rapenne-Homand, J. Santiso, C. Jimenez, A. Abrutis, F. Weiss, M.D. Fontana. *Phys. Rev. B* **79**, 104 104 (2009).
- [9] J.G. Scott, S. Mailis, C.L. Sones, R.W. Eason. *Appl. Phys. A* **79**, 691 (2004).
- [10] M. Osada, M. Tada, M. Kakihana, Y. Noguchi, M. Miyayama. *Mater. Sci. Eng. B* **120**, 95 (2005).
- [11] V. Dierolf, C. Sandmann. *Appl. Phys. B* **78**, 363 (2004).
- [12] Y. Kong, J. Xu, B. Li, S. Chen, Z. Huang, L. Zhang, S. Liu, W. Yan, H. Liu, X. Xie, L. Shi, X. Li, G. Zhang. *Opt. Mater.* **27**, 471 (2004).
- [13] R. Hammoum, M.D. Fontana, P. Bourson, V.Ya. Shur. *Ferroelectrics* **352**, 106 (2007).
- [14] R. Hammoum, M.D. Fontana, P. Bourson, V.Ya. Shur. *Appl. Phys. A* **91**, 65 (2008).
- [15] M.D. Fontana, R. Hammoum, P. Bourson, S. Margueron, V.Ya. Shur. *Ferroelectrics* **373**, 26 (2008).
- [16] В.Я. Шур, Д.К. Кузнецов, А.И. Лобов, Д.В. Пелегов, Е.В. Пелегова, В.В. Осипов, М.Г. Иванов, А.Н. Орлов. *ФТТ* **50**, 689 (2008).
- [17] D.K. Kuznetsov, V.Ya. Shur, S.A. Negashev, A.I. Lobov, D.V. Pelegov, E.I. Shishkin, P.S. Zelenovskiy, V.V. Platonov, M.G. Ivanov, V.V. Osipov. *Ferroelectrics* **373**, 133 (2008).
- [18] K. Kitamura, J. Yamamoto, N. Iyi, S. Kirnura, T. Hayashi. *J. Cryst. Growth* **116**, 327 (1997).
- [19] K. Kitamura, Y. Furukawa, N. Lyi. *Ferroelectrics* **202**, 21 (1997).
- [20] X. Liu, K. Terabe, M. Nakamura, S. Takekawa, K. Kitamura. *J. Appl. Phys.* **97**, 064 308 (2005).
- [21] V. Shur, A. Lobov, A. Shur, S. Kurimura, Y. Nomura, K. Terabe, X. Liu, K. Kitamura. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 022 905 (2005).
- [22] A. Ridah, P. Bourson, M.D. Fontana, G. Malovichko. *J. Phys.: Cond. Matter* **9**, 9687 (1997).
- [23] A.V. Postnikov, V. Caciuc, G. Borstel. *J. Phys. Chem. Solids* **61**, 295 (2000).
- [24] V.Ya. Shur. *J. Mater. Sci.* **41**, 199 (2006).
- [25] V.Ya. Shur. In: *Ferroelectric thin films: synthesis and basic properties, ferroelectricity and related phenomena series / Eds C.A. Paz de Araujo, J.F. Scott, G.W. Taylor. Gordon & Breach Science Publ., N.Y. (1996). V. 10. Ch. 6. P. 153.*
- [26] T.S. Frangulian, V.F. Pichugin, V.Y. Yakovlev, I.W. Kim. *Proc. of the 4th Korea-Russia Int. Symp. on Science and Technology. University of Ulsan, Ulsan, Korea (2000). V. 1. P. 78.*