

铁电畴的环境扫描电子成像术*

祝世宁 刘照伟

(南京大学固体微结构国家重点实验室 南京 210093)

曹文武

(美国宾夕法尼亚州立大学材料研究实验室)

摘要 利用环境扫描电子显微术(ESEM)直接在铁电晶体 LiTaO_3 极性表面观察到铁电畴二次电子发射形成的衬度像.这种铁电畴成像的新方法无需对样品表面进行处理,正负畴衬度图像十分稳定,并具有较高的图像分辨率.

关键词 环境扫描电子显微术, LiTaO_3 晶体, 畴结构, 衬度

IMAGING OF FERROELECTRIC DOMAINS BY ENVIRONMENTAL SCANNING ELECTRON MICROSCOPY

Zhu Shining Liu Zhaowei

(National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093)

Cao Wenwu

(Materials Research Laboratory, The Pennsylvania State University, PA 16802, USA)

Abstract Direct observation of ferroelectric domain structures in LiTaO_3 crystal has been realized using environmental scanning electron microscopy in secondary electron emission mode. The new method can nondestructively provide domain contrast image at submicron resolution and the contrast image is very stable. Conditions for the best contrast of LiTaO_3 have been established.

Key words ESEM, LiTaO_3 crystal, domain structure, contrast

近几年来,扫描电子显微术(SEM)已广泛应用于铁电材料中铁电畴结构的研究^[1-3].在低加速电压、小电流的电子束作用下,反平行的畴结构能通过二次电子发射形成衬度图像.这种技术并不需要对样品极性表面进行特殊处理,不破坏样品原来的畴结构和表面状态.这种技术已被应用于几种铁电晶体畴结构的研究,并成功地观察到铁电超晶格晶体中的工程畴的衬度像.

铁电晶体大多为电介质,铁电畴 SEM 成像的技术关键(也是技术难点)是要避免入射电

子在晶体绝缘表面上的过量集聚,在选择探测电流和加速电压上,实验条件十分严格,如果有关参量选择不当,畴衬度将很难出现,即使出现了,它的寿命也是短暂的,大约在电子束作用几秒到几分钟后消失.这种现象随加速电压和放大率的增加而变得更加严重.因此,得到具有高分辨率、稳定的 SEM 畴的衬度图像是很困难的.

本文介绍一种新的扫描电子成像技术——

* 1999 - 05 - 31 收到初稿,1999 - 09 - 14 修回

环境扫描电子显微术,即 ESEM^[4],并报道将这种技术应用于 LiTaO₃ 晶体铁电畴观察的研究结果.本刊曾介绍过环境扫描电子显微镜及其应用^[5].环境扫描电子显微镜与传统扫描电子显微镜的主要差别是两者在样品腔内的真空度显著不同.在环境扫描电子显微镜中,由于采用了特殊的真空系统,腔内的真空度呈梯度分布.在电子枪附近,它的真空度与传统的扫描电镜相同.经过几个孔径光阑,其真空度逐级下降.在样品腔内,其真空度要比传统扫描电镜低 4 个量级.通常在工作时,环境扫描电镜样品腔内充有一定压力的气体,如水蒸气、氮气等,这样,电子枪发射的部分自由电子在到达样品表面前,与样品附近的中性气体分子碰撞,产生正负离子,其中的正离子在二次电子探测器与样品台之间的电场作用下,运动到样品表面,与样品表面沉积的负电荷中和.我们将环境扫描电镜应用于未经表面处理的 LiTaO₃ 晶体畴结构观测,在相对较高的电子束加速电压和大的束电流以及低扫描速率的条件下,观察到稳定的正负铁电畴的衬度像.由于能应用较高的加速电压观察铁电畴,因而环境扫描电镜的分辨率是较高的.

在此项工作中,我们使用了一台 E-3 型环境扫描电子显微镜,观察的样品是 *c*-切割的具有工程畴的 LiTaO₃ 晶片.晶片中的工程畴结构是利用室温极化法制备成的^[6],这种方法已被应用到铁电超晶格的制备.为了检测样品中畴的结构,常用的方法是将样品放入酸中进行腐蚀,由于正负畴具有不同的腐蚀速率,因而能在样品表面形成正负畴的腐蚀图像,这种图像可利用光学显微镜对其进行观测.但这种破坏性的方法往往会影响到对样品的进一步使用.因此,发展一种方便的、对表面无需处理的畴结构观测方法是非常必要的.

我们首先将经过周期极化的 LiTaO₃ 晶片放入 HNO₃ 和 HF 的混合液中,在室温下腐蚀 15h,然后将样品固定在铝制样品台上,样品背面通过样品台接地,并与二次电子探测器保持 0.5kV 的电势差.腔内工作气体为水蒸气,压强

为 400—470Pa.在加速电压 15kV 和扫描速率每帧 8—30s 的条件下,在样品的极性面即 *c* 面上观察到周期铁电畴形貌像,如图 1(a) 所示.在该图中,负畴表面低于正畴表面,其中岛状畴和较宽的带状畴是极化不完善所导致的.我们看到在该图中正负畴本身的衬度并无明显的区别,畴的衬度只出现在正畴的边缘,反映了在腐蚀台阶的边缘有更多的二次电子发射,而正负畴表面在这一观察条件下二次电子的发射率几乎是相同的.

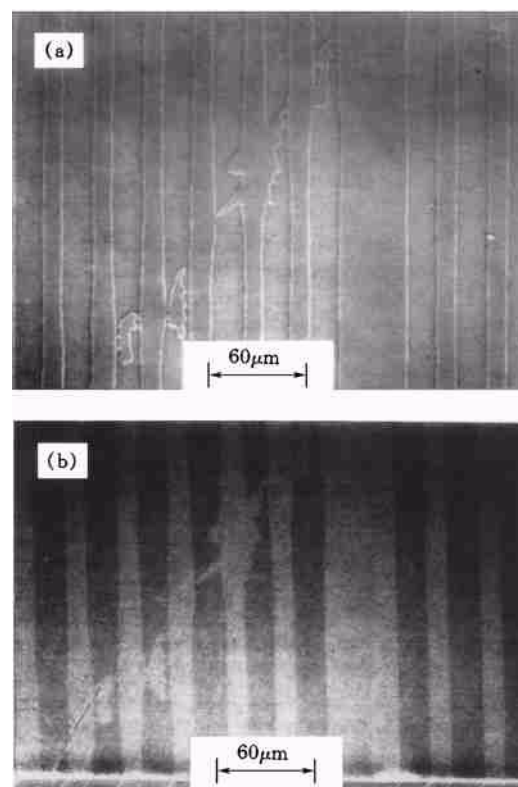


图 1 环境扫描电镜观测的部分 LiTaO₃ 晶体 *c*-切割表面反平行工程畴的衬度像
(a) 腐蚀表面; (b) 抛光表面

经过第一步观测后,把样品从腔内取出,对样品表面抛光后重新用 ESEM 观测.通过降低腔内压强,加大束电流和加速电压,正负畴衬度开始显示出不同,如图 1(b) 所示.图 1(b) 中,衬度图样的位置和形状刚好和图 1(a) 中的刻蚀图样对应.这表明此衬度条纹起源于反平行的铁电畴.把样品稍微倾斜一下,我们可以同时看到抛光前样品侧面的畴结构的腐蚀图样[见图物理

1(b)下部].在加速电压 30kV、腔压 270Pa、扫描速率每帧 17—30s 的条件下,可获得较优化的衬度.正畴区明显亮于负畴区,表明正畴表面的二次电子发射率要高于负畴表面.此衬度图像非常稳定,在我们观察的 4h 内,没有出现明显改变.同时,我们发现,尽管高对比度的衬度像在上述条件下获得,但实验条件并非十分严格,在加速电压 20—30kV、扫描速度每帧 4—60s、腔压为 130—400Pa 的条件下,仍可观察到对比度不等的衬度像.

这种新的铁电畴观察技术的另一个优点是不受表面粗糙度的影响.我们在一块破裂样品的断裂面上,同样观察到清晰的铁电畴衬度像.不过我们也发现,只能在晶体的极性表面观察到畴的衬度像,而在非极性面(如 LiTaO_3 晶体的 y 面)上,不论该面是粗糙的还是经抛光的,都不能发现畴的衬度像.

Bihan^[1]提出了一个理论模型来解释在低电压下传统 SEM 方法中三甘氨酸(TGS)晶体铁电畴的衬度.根据这一理论模型,铁电畴衬度是因极化电荷导致的,正畴表面应比负畴表面更暗,但我们的结果却与此相反.我们经过初步分析,认为 ESEM 中正负畴表面不同的二次电子发射率可能与晶体的热电效应有关.由于电子与晶体表面的相互作用产生的热效应在正负

畴表面造成符号相反的电压差,这可能导致二次电子更容易从正畴表面逸出,因而具有更高的二次电子发射率,造成正畴比负畴更亮.同时也发现,随着加速电压的增加,相反畴的衬度变得明显.在本仪器最高的加速电压(30kV)条件下,得到了最好的畴的衬度像,低于 15kV,正负畴衬度消失.这一规律也说明电子能量越高,热效应越明显,对正负畴表面二次电子发射率的影响越大,显示了畴衬度与热效应之间的联系.由于用 ESEM 观察铁电畴的工作刚刚开始,对铁电畴衬度形成的原因还需做更深入的研究.《Phys. Rev. Lett.》的审稿人称,这种无损观察铁电畴的新方法会引起材料和固体物理学界的广泛兴趣,在相关领域中的物理学家将会注意到这项工作.

参 考 文 献

- [1] Bihan R Le. *Ferroelectrics*, 1989, 97: 19—46
- [2] Ozaki T, Fujii K, Aogagi S. *J. Appl. Phys.*, 1996, 80: 1697—1703
- [3] Rosenman G, Skliar A, Lareah Y *et al.* *J. Appl. Phys.*, 1996, 80: 7166—7168
- [4] Zhu S N, Cao W W. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, 79: 2558—2561
- [5] 邵曼君. *物理*, 1998, 27: 48—52
- [6] Zhu S N, Zhu Y Y, Yang Z J *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 67: 320—322