

利用静电聚苯乙烯纳米微粒对 LiNbO_3 铁电畴结构的观测

柯常¹, 祁鸣¹, 刘宏², 王继扬²

(1. 南京大学固体微结构国家重点实验室, 南京 210093; 2. 山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

摘要:利用静电聚苯乙烯纳米微粒缀饰技术,在铁电晶体铌酸锂 (LiNbO_3) 的极性表面观察到铁电畴表面束缚电荷吸附带异性电荷纳米小球所形成的衬度图像,正负电畴衬度图像清晰稳定。这种对铁电晶体表面电畴结构进行表征的新方法不会对样品造成任何程度的损伤和破坏,操作简便易行,并具有较高的分辨率。

关键词:带电纳米微粒缀饰技术; 铌酸锂晶体; 铁电畴结构; 表面束缚电荷

中图分类号: O78

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2006)05-0958-05

Imaging of Ferroelectric Domains by Charged Nano-particle Decoration Method

KE Chang¹, QI Ming¹, LIU Hong², WANG Ji-yang²

(1. The National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China;

2. State Key Laboratory of Crystal Material, Shandong University, Jinan 250100, China)

(Received 14 April 2006)

Abstract: Direct observation of ferroelectric domain structures on the surface of LiNbO_3 crystal was realized using a charged nano-particle decoration technique. This new method can nondestructively provide the clear contrast image of the domain patterns in the micron-scale resolution and it is also effective, very easy for operation.

Key words: nano-particle decoration technique; LiNbO_3 crystal; ferroelectric domain structures; surface bound charge

1 引言

铌酸锂 (LiNbO_3 , 简称 LN) 是一种性能优异的多功能晶体材料,具有良好的电光性质、压电性质、非线性光学性质等物理特性,已经被广泛应用于光电子技术、通信技术、激光与非线性光学等诸多领域。近年来,随着掺杂(镁、铁等)铌酸锂、化学计量比铌酸锂 (Stoichiometric LiNbO_3 , 简称 S-LN)、特别是准相位匹配的人工周期极化铌酸锂 (periodically poled lithium niobate, 简称 PPLN) 等新型人工制备铌酸锂晶体材料的不断出现,大大地拓展了铌酸锂晶体在非线性频率转换、光波导和光存储等方面的实际应用,因而愈来愈受到人们

收稿日期: 2006-04-14

基金项目: 国家 863 高技术研究计划 (2002AA311110) 资助项目

作者简介: 柯常 (1982-), 男, 江西省人, 硕士研究生。

通讯作者: 祁鸣, 教授, E-mail: qiming@nju.edu.cn

的关注^[1-3]。铌酸锂晶体是一类典型的钙钛矿型氧化物铁电材料,自发极化矢量沿 $\langle 001 \rangle$ 方向,即铁电相铌酸锂晶体具有典型的 180 铁电畴结构,且沿着 z 轴方向。在铁电晶体的许多性质研究和实际应用中,铁电畴结构组态起着至关重要的作用。由于铌酸锂晶体的自发极化矢量 P_s 能够在一外加电场的作用下进行反转,在当今的晶体工程科学研究中,人们利用不同的电极图案能够在铌酸锂、钽酸锂等铁电晶体中人工制备出各种相应的周期、准周期铁电畴结构,以实现如激光频率转换、光参量振荡等方面的多种应用目的^[4-6]。因此,对于铌酸锂晶体铁电畴结构的观察、表征及其研究已经深受相关研究者的重视。

目前,人们已经发展了许多种方法来观察和表征铁电晶体的表面铁电畴图像。其中,应用最为广泛是化学腐蚀法^[7],该方法利用强酸性化学腐蚀液对晶体表面的正负畴区腐蚀速度不同所形成的反差衬度,通过光学显微镜就能够直接观察到所显示的铁电畴结构图像。这种方法有着显示精度较高、不需要昂贵的观测设备等优点,但化学腐蚀会对晶体样品造成不可修复的破坏,甚至可能改变晶体表面的电畴结构原始组态;其次,强酸性腐蚀液(如氢氟酸等)对人体具有很大的毒害作用;再者,该实验操作复杂,样品制备时间长。近年来许多新的方法被用来表征铁电晶体的表面畴结构组态。例如:液晶显示技术^[8],原子力显微术^[9-10],X射线形貌法^[11]以及扫描电子显微术^[12]等。这些方法一般都具有较高的观察精度,并能够用于特定的研究目的;然而,对样品的要求较高,操作复杂、效率低,大多还需要借助于较昂贵的仪器设备。基于以上原因,目前在铁电晶体表面畴结构的常规检测中使用最多的仍然是化学腐蚀法。

G L. Pearson和 W. L. Feldmann在近 50年前首次提出利用一种带电的天然氧化物颗粒(如,带正电荷的氧化铅或带负电荷的硫磺粉末)来非破坏地显示铁电晶体的表面畴结构^[13]。然而由于天然氧化物颗粒的尺寸所限,其显示分辨率仅能达到毫米量级,很少在实际中被使用。本文介绍了一种新的利用静电纳米微粒缀饰显示畴结构的方法。我们在非极性有机溶液——十二烷中加入纳米尺度的单分散性聚苯乙烯(Polystyrene 简称 PS)小球作为缀饰介质,再掺入一定量的琥珀酸二辛酯磺酸钠(sodium di-2-ethylhexylsulfosuccinate 简称 AOT)作为使 PS 小球带电的控制剂,从而配制形成了携带有定量负电荷的静电纳米微粒显示液。同时,通过改变温度使得 LNbO_3 样品表面由于热释电效应而释放出定量的表面束缚电荷,使均匀带电的纳米微粒能够选择性地沉积在相应的电畴区域表面,由此可以借助光学显微镜清晰地观察到表面铁电畴结构图像。这种新型观察方法的最大优点是,对于被观察晶体样品不形成任何损伤和破坏。当实验结束后,可以很方便地擦除粘附在样品表面上的残余显示液,恢复样品的原始状态。通过制备、选择特定尺度的带电纳米微粒,可以使被观察样品的表面电畴图像分辨率达到微米、甚至亚微米的量级。同时,静电微粒显示剂制作简单、造价低廉、易于推广,特别是对于需要批量检测晶片的工艺过程来说,不但可以大大节省样品加工、准备时间,降低测试成本,并且实验操作简便易行、工作效率高,对于人体和周围环境也不会产生严重毒害和腐蚀等不良影响。

2 实验过程

2.1 晶体样品的制备

实验所用三块铌酸锂晶体样品来自不同的生长工艺。1[#]样品为常规提拉法生长的、带有岛屿状自发极化畴结构组态的同成分熔点铌酸锂晶体;2[#]样品为利用外加电场法人工制备的一维周期性极化铌酸锂晶体(PPLN),该样品所具有的一维周期约为 $20\mu\text{m}$ 左右;3[#]样品是采用双坩埚技术生长的化学计量比铌酸锂晶体(SLN)。研究表明,SLN的许多性能都优于同成分熔化的 LN 晶体。因此,许多研究工作集中在如何生长出高质量的 SLN 单晶材料方面。由于 SLN 一般是单畴或基本上是单畴结构^[14],因而对其铁电畴结构的观察与表征是判断其生长完整性的重要指标之一。观察实验前,我们将上述所有样品按照相关要求进行了光学级的抛光、清洗,使用光学显微镜无法看到任何表面电畴结构图像。

2.2 静电纳米微粒显示液的配制

选用通过无皂乳液聚合制备的单分散聚苯乙烯(PS)小球作为静电纳米微粒显示液的缀饰介质,通过透射电子显微镜(JEOL JEM-200CX II)测量这些纳米尺度 PS 小球的平均直径为 130nm 左右。PS 小球在使

用前经过清洗和离心分离,置于真空干燥箱中室温干燥约 24h。为了使这些缀饰纳米微粒在晶体样品表面束缚电荷的电场作用下能够自由运动,并且有效地减少外界带电粒子对样品表面束缚电荷产生中和作用,我们选取一种粘度系数小、介电常数低的非极性有机液体作为 PS 小球的分散剂。此外,由于晶体样品在观察实验过程中要被加热到 60 左右,为了防止分散剂挥发过快而影响带电纳米微粒的选择性沉积,所选择的分散剂应该具有较低的挥发系数和较高的沸点。由此选用十二烷 (Dodecane) 作为适用的分散剂。

通常情况下,经过干燥静置的 PS 小球是电中性的。为了使分散于十二烷中的 PS 小球能够均匀地带上同种电荷,选用一定量的电荷控制剂——琥珀酸二辛酯磺酸钠 (AOT) 掺入由 PS 小球和十二烷配制而成的混合溶液之中。利用 Zeta 电位测试仪 (Brookhaven Zeta-PALS) 进行测量,测得 AOT 浓度为 10mM 时,PS 小球的 Zeta 电位和实际直径分别为 $-25.10 \pm 4.0\text{mV}$ 和 252nm,这表明 PS 小球在电荷控制剂的作用下带上了负电荷。此时,PS 小球直径的变化大概与其溶胀效应和部分微粒的团聚合并有关。

2.3 样品表面铁电畴结构组态的显示

首先,将制备好的静电纳米微粒显示液滴入样品和一块盖玻片所构成的微通道中(如图 1 所示)。盖玻片的作用是减少观察样品在被加热时,由于有机溶液挥发造成的显示液不稳定;同时,该微通道也可以起到控制显示液的滴入量和使液面分布均匀等作用。实验中使用的微通道厚度大约为 50 μm 。

当静电纳米微粒显示液进入微通道之后,我们通过一个置于样品底部的半导体平板加热装置,在几分钟内将样品从室温加热到 60 左右。当显示液中的分散剂逐渐挥发完之后,就能够通过光学显微镜观察到样品表面因带电 PS 小球选择性沉积而形成的反差图像。通过反复实验确定,静电纳米微粒显示液的最佳配制条件为:掺入的 PS 小球体积百分比为 0.6%; AOT 浓度为 10mM。

实验中所有图像均通过光学显微镜 (XJZ-6A, JNOEC) 所带的数码摄像系统进行拍摄。其中,一维周期性铁电畴结构图像中的条纹周期可以由二维快速傅立叶变化 (Fast Fourier Transform, 简称 FFT) 技术分析确定^[15]。为了进一步验证实验结果的准确性,我们还将利用静电纳米微粒缀饰法所得到的样品表面铁电畴结构图像,与利用化学腐蚀法所得到的同一样品的表面铁电畴结构图像进行了比较研究。

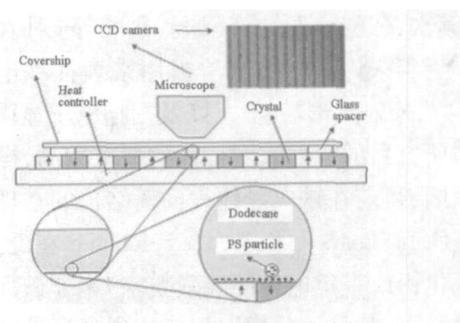


图 1 实验装置图

Fig 1 Schematic diagram of the experimental setup

3 结果与讨论

一般来说在热平衡状态下,晶体样品表面的自发极化电荷会被外界自由空间电荷所屏蔽。因而,晶体样品的表面电畴结构无法对带电纳米微粒 PS 小球的选择性分布形成明显的影响^[9]。为了得到样品表面正负畴区的衬度像,我们将样品从室温加热到 60。由于铌酸锂晶体的热释电性质,此时样品表面的负畴区会

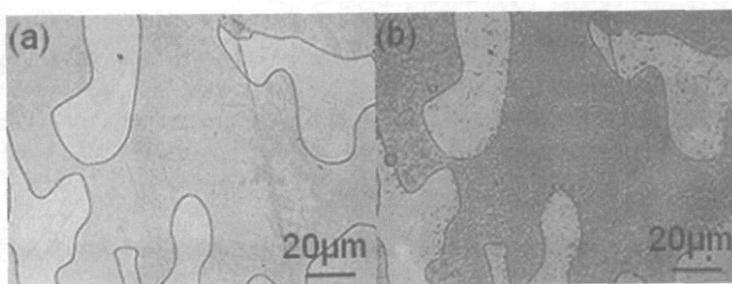


图 2 1#样品的铁电畴结构对比图像

Fig 2 Comparison of domain images of surface portion in sample 1# with island shaped domains

(a) Slightly etched pattern surface; (b) The same surface with PS particles decoration

有净余的正束缚电荷被释放,而正畴区则有净余的负束缚电荷被释放。在静电荷的相互作用之下,带负电的 PS 小球将被负畴区所吸引而被正畴区所排斥形成选择性的沉积,从而形成能够通过光学显微镜所观察到的图像衬度。图 2 显示了 1[#]样品不规则岛屿状表面铁电畴结构的组态图像。为了更清楚地比较显示效果,我们在使用静电纳米微粒缀饰法显示前,将 1[#]样品置于氢氟酸中进行了轻微的化学腐蚀,图 2(a)为其腐蚀图像。可以看出,岛屿状的正负电畴边界已经显示出来了。由于腐蚀时间很短(10 sec 左右),则正负电畴区的对比反差较弱。然后,我们利用静电纳米微粒缀饰法对这块样品进行了显示,可以清晰地看到几乎所有的 PS 小球都沉积在负畴区域表面(见图 2b)。

图 3 为周期性人工极化 2[#]样品的静电纳米微粒缀饰法显示图像(图 3a),与同一样品的化学腐蚀图像(图 3c)进行对比,可以清楚地看到图 3a 的形状、位置与图 3c 符合得很好,这也有力地验证了利用静电纳米微粒缀饰方法可以很好地显示出同一晶体样品的铁电畴结构组态。通过图 3a 的 FFT 转换图(图 3b)的测算,可以得到 2[#]样品的一维周期宽度约为 20 μm ,这与从化学腐蚀图 3c 中直接测量的结果相符。图 3e 为同一块被测 2[#]样品中,利用静电纳米微粒缀饰法所显示出极化不甚完整区域的铁电畴结构图像。可以看出,通过该显示方法,能够很方便地检测出经过人工极化方法制备的晶体样品是否完整的结果。

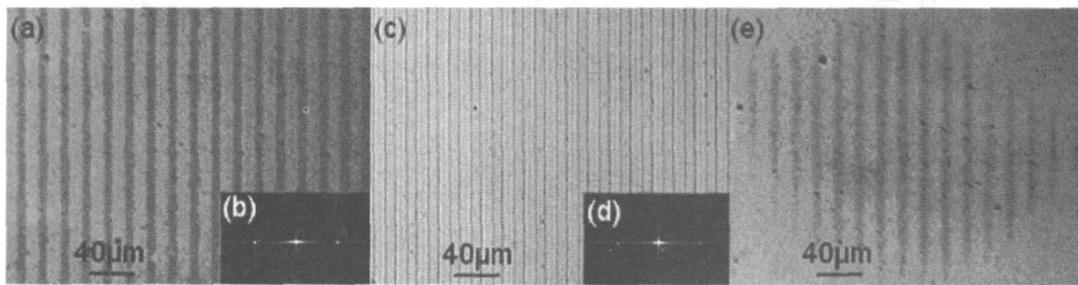


图 3 2[#]样品的铁电畴结构对比图像

Fig 3 Comparison of domain images of surface portion in sample 2[#] with anti-parallel domains
(a) polished surface with PS particles decoration; (b) FFT of the pattern (a); (c) Etched surface;
(d) FFT of the pattern (c); (e) Badly polarized portion of sample 2[#] with PS particles decoration

图 4 为利用静电纳米微粒缀饰法对 3[#]样品进行表面铁电畴结构显示的图像。其中,图 4a 显示了 3[#]样品的 +Z 面、图 4b 显示了 -Z 面的铁电畴结构组态。从图 4 中可以看出,3[#]样品在 +Z 方向的极化表面上所沉积的静电纳米微粒极少,且分布均匀,没有明显的畴界出现;在 -Z 方向的极化表面上,静电纳米微粒的分布明显比 +Z 面的分布多得多,也十分均匀。这些显示结果说明,我们利用双坩埚技术生长的 S-LN 单晶在较大面积区域内呈现出完好的单畴状态,从一个方面证实了我们所生长的化学计量比 LN 晶体具有较好的组分均匀性和结构完整性。

4 小 结

利用静电纳米微粒缀饰技术首次实现了对铌酸锂晶体表面铁电畴结构的无损观察与表征。这一新的显示技术基于铁电晶体表面束缚电荷对于带有异性电荷的纳米微粒互作的基本原理,通过改变观察晶体样品的温度,导致静电纳米微粒在相应铁电畴区域内形成选择性沉积而产生显示图像,达到显示正负电畴结构组态的最佳效果。同时,我们还使用该方法对采用大坩埚富锂溶液技术生长出的化学计量比铌酸锂晶体进行了表征和检测,从一个方面证实了我们所生长的 S-LN 晶体的组分均匀性和结构完整性。实验结果表明,该显示技术不仅具有非破坏性、无毒害作用、操作简便等优点,还能够应用于除铌酸锂晶体以外的多种铁电晶体表面电畴结构的观察。

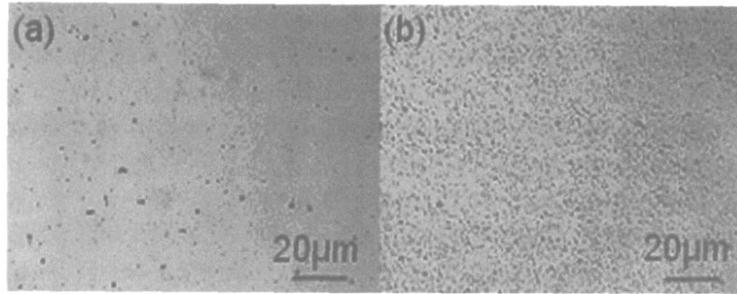


图 4 使用纳米颗粒缀饰法对 3#样品的铁电畴结构进行显示的图像

Fig 4 Domain images of sample 3# using the method of nano-particles decoration method

(a) The decoration images of +Z surface; (b) The decoration images of -Z surface

参 考 文 献

- [1] Zhu Y Y, Ming N B. Second-harmonic Generation in a Fibonacci Optical Superlattice and the Dispersive Effect of the Refractive index [J]. *Phys Rev B*, 1990, **42**: 3676.
- [2] Zhu S N, Zhu Y Y, Ming N B. Quasi-phase-matched Third-harmonic Generation in a Quasi-periodic Optical Superlattice [J]. *Science* 1997, **278**: 843.
- [3] Weis R S, Gaylord, T K. Lithium Niobate: Summary of Physical Properties and Crystal Structure [J]. *Appl Phys A*, 1985, **37**: 191.
- [4] Zhu S N, Zhu Y Y, Zhang Z Y, et al. LiTaO₃ Crystal Periodically Poled by Applying an External Pulsed Field [J]. *J. Appl Phys*, 1995, **77**: 5481.
- [5] Britton P E, Taveme P E, Puech D, et al. Optical Parametric Oscillation in Periodically Poled Lithium Niobate Driven by a Diode-pumped Q-switched Erbium Fiber Laser [J]. *Opt Lett*, 1998, **23**: 582.
- [6] Restoin C, Darraud-Taupiac C, Decossas J L, et al. Ferroelectric Domain Inversion by Electron Beam on LNbO₃ and Ti:LNbO₃ [J]. *J. Appl Phys*, 2000, **88**: 6665.
- [7] Hooton J A, Merz W J. Etch Patterns and Ferroelectric Domains in BaTiO₃ Single Crystals [J]. *Phys Rev*, 1955, **98**: 409.
- [8] 祁 鸣,房昌水,王 民. 利用液晶显示技术对 ATGS和 ATGSP晶体铁电畴结构的研究 [J]. *自然科学进展*, 1996, **6**(2): 168.
- [9] Gruveman A, Tokumoto, H. On the Imaging Mechanism of Ferroelectric Domains in Scanning Force Microscopy [J]. *Nano Lett*, 2001, **1**: 93.
- [10] Shvebelman M, Urenski P, Shikler R, et al. Scanning Probe Microscopy of Well-defined Periodically Poled Ferroelectric Domain Structure [J]. *Appl Phys Lett*, 2002, **80**: 1806.
- [11] Naumova I I, Evlanova N F, Gilko O A, et al. Study of Periodically Poled Czochralski-grown Nd:Mg:LNbO₃ by Chemical Etching and X-ray Microanalysis [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1997, **181**: 160.
- [12] Zhu S N, Cao W W. Direct Observation of Ferroelectric Domains in LiTaO₃ Using Environmental Scanning Electron Microscopy [J]. *Phys Rev Lett*, 1997, **79**: 2558.
- [13] Pearson G L, Feldmann W L. Powder-pattern Techniques for Delineating Ferroelectric Domain Structures [J]. *J. Phys Chem. Solids*, 1959, **9**: 28.
- [14] 高磊,王继扬,刘宏,等. 富锂熔体中提拉法生长近化学计量比铌酸锂 (LNbO₃)晶体 [J]. *人工晶体学报*, 2004, **33**(5): 699.
- [15] Gonzalez R C, Woods R E. Digital Image Processing [M]. Prentice: Upper Saddle River, NJ, 2002.