

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕСНЫХ ФАЗ В НЕОДНОРОДНЫХ
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ TGS МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ
ЕМКОСТНОЙ СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ**

**Гайнутдинов Р.В.¹, Толстихина А.Л.¹, Лашкова А.К.¹, Белугина Н.В.¹,
Шут В.Н.², Мозжаров С.Е.², Кашевич И.Ф.³**

¹*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия,*

²*Институт технической акустики НАН Беларуси, г. Витебск, Беларусь,*

³*ВГУ им.П.М. Машерова, г. Витебск, Беларусь, kashevich@tut.by*

Сканирующая емкостная силовая микроскопия (СЕСМ) – одна из электрических модификаций атомно-силовой микроскопии (АСМ), которая является косвенным методом измерения пространственных вариаций электрической емкости системы зонд-образец. Она позволяет получать емкостные изображения поверхности проводящих и диэлектрических образцов в нанометровом масштабе и извлекать информацию о скрытых структурах и неоднородностях в этих материалах [1,2]. СЕСМ, следуя классическому макроскопическому способу определять степень легирования полупроводников на основе зависимости $C(U)$, стала методом контроля двумерного распределения легирующей примеси в устройствах микроэлектроники. В полупроводниковой индустрии этот метод нашел применение для анализа работы и отказов устройств, визуализации эффектов ионной имплантации и характеристики локальных электрических параметров эпитаксиальных

К сегнетоэлектрикам, насколько можно судить по ограниченному количеству публикаций, метод СЕСМ пока применялся редко, и потенциал его в данном плане еще не раскрыт. Для эффективного управления характеристиками сегнетоэлектрика крайне актуальны получение и изучение свойств легированных примесью кристаллов. Искусственное создание дефектных зон, распределенных в объеме кристалла по определенному закону благодаря внедрению специальных примесей, качественно изменяет свойства и характер доменной структуры и во многих случаях приводит к формированию регулярной доменной структуры в процессе роста кристалла. Для решения указанных задач требуется развитие комбинированных методов исследования доменной структуры и распределения примеси в кристалле на основе АСМ.

Целью данной работы было изучение потенциальных возможностей бесконтактной СЕСМ в исследовании неоднородных сегнетоэлектриков на примере полосчатых монокристаллов TGS – TGS+Cr. В работе обсуждаются методические аспекты визуализации пространственного распределения легирующей примеси, особенности получения емкостных изображений высокого разрешения при использовании второй и третьей гармоники детектируемого сигнала, интерпретации природы наблюдаемого контраста и оценки чувствительности метода. Для извлечения дополнительной информации измерялись поверхностный потенциал, пьезоэлектрический отклик и топографический рельеф поверхности.

Кристаллы TGS – TGS+Cr были выращены скоростным методом при постоянной температуре роста 31.4°C (температура Кюри TGS – 49.15°C), пересыщение чистого раствора было 0.1°C, раствора с примесью – 0.5°C. Периодическое изменение состава достигалось путем роста затравки попеременно в растворах разного состава – в номинально чистом и содержащем легирующую примесь ионов хрома Cr³⁺. Были изучены два типа полосчатых кристаллов с разным содержанием примеси: первый был выращен при концентрации хрома в растворе 5 мас%, второй – при 1.6 мас%.

Эксперименты по подготовке и исследованию поверхности образцов проводились в контролируемых условиях измерительного комплекса «TRACKPORE ROOM-05», класс чистоты 5 ISO(100) с поддержанием влажности 35 отн. % \pm 1 % и температуры 24°C \pm 0.05°C. Образцы изучали на сканирующем зондовом микроскопе NTEGRA Prima (НТ-МДТ) по стандартным методикам электрической АСМ. Для измерения поверхностной емкости применялась двухпроходная бесконтактная методика, в которой при первом проходе в процессе сканирования регистрируется

рельеф, а при повторном, проводимом на постоянном расстоянии кантилевера от поверхности при поданном переменном напряжении, измеряется амплитуда колебаний кантилевера на второй гармонике (2ω) [3].

Методом сканирующей микроскопии Кельвина (СМК), также двухпроходным, регистрировали распределение поверхностного потенциала на основе компенсационного принципа (постоянная компонента поданного напряжения U_{dc} подбиралась таким образом, чтобы колебания кантилевера на частоте ω переменной компоненты напряжения отсутствовали). Доменную структуру изучали в контактном режиме микроскопии пьезоэлектрического отклика (МПО) путем измерения сигнала электромеханического отклика

Методами МПО, СМК и СЕСМ были получены контрастные изображения (размером $80 \times 80 \mu\text{m}^2$) одного и того же участка полярной поверхности кристалла (1) с границей между полосами: чистой (TGS) и примесной (TGS+Cr). На МПО-изображении (рис. 1а) разница в контрасте (светлый, темный) обусловлена только переменной знака полярности 180° -доменов.

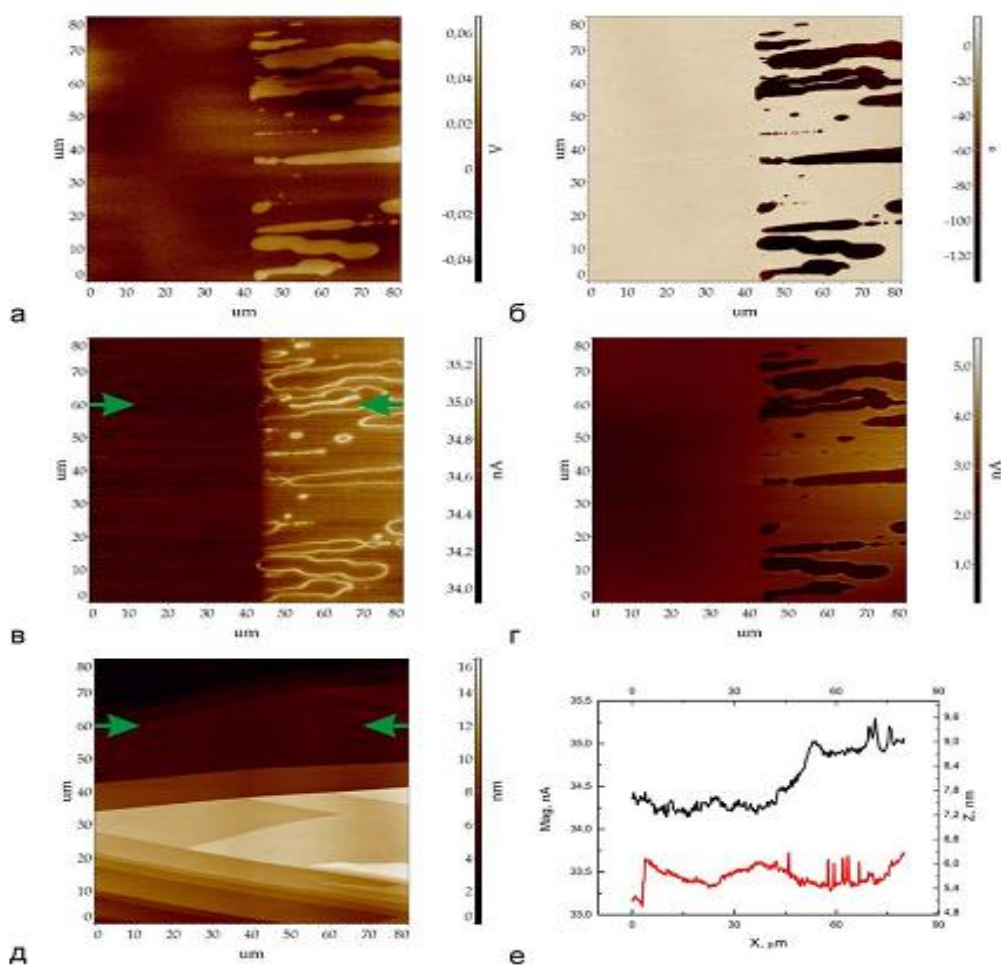


Рисунок 1 - Изображение одного и того же участка полярной поверхности кристалла TGS – TGS + Cr с границей между полосами TGS и TGS + Cr: пьезоотклик (а), поверхностный потенциал (б), емкость (dC/dZ) (в), дифференциальная емкость (dC/dU) (г), топография (д). Профили сечения dC/dZ (1) и dC/dU (2) (е). Кристалл 1 имел концентрацию хрома 5 мас%.

Местоположение примесной полосы предположительно можно определить по наличию мелкодисперсных доменов противоположного знака, выстроившихся вдоль линии границы и в самой полосе. Отчетливо различимы те же домены и на изображении поверхностного потенциала (рис. 1б), на основе которого определяется знак доменов. В нашем эксперименте светлый контраст на СМК-изображении соответствует доменам положительного знака. Как хорошо видно, на емкостном изображении (dC/dZ) (рис. 1в) снова повторяются те же детали, что служит прямым доказательством существования емкостного контраста, связанного с присутствием

доменов. В данном случае наблюдаются три варианта контраста: светлый, соответствующий доменным границам, темный – полосе чистого TGS, и еще один промежуточный серый – полосе с примесью хрома.

Разница в концентрации хрома в «чистых» и примесных полосах составила ~ 0.08 мас%, что дало ощутимое различие в сигнале, формирующем емкостное изображение полос. Серый контраст в нашем случае связан с присутствием примеси – в этом отношении метод СЕСМ оказывается более информативным, чем методы МПО и двухпроходный СМК (рис. 1а,б), не обладающие чувствительностью к примесному составу TGS и при отсутствии характерной мелкодисперсной доменной структуры не способные визуализировать примесную полосу.

Была сделана попытка оценить предельную концентрацию хрома, при которой еще наблюдается емкостной контраст на примесных полосах. Для этого был изучен другой кристалл (2), выращенный при меньшем в 3–4 раза содержании хрома. За счет пространственного изменения емкости на изображении также обнаруживалась примесная полоса с промежуточным серым контрастом, соответствующая примесной полосе. При данных условиях измерения разница в абсолютной величине сигнала между чистой полосой (темной) и примесной (серой) составляет ~ 3.5%; ее можно связать с различием в концентрации примеси соответствующих слоев.

Относительно оценки контраста на областях с градиентом примеси емкостных изображений по изменению амплитуды емкостного сигнала в 1–3.5 % следует заметить, что они носят приближенный характер, так как в каждом отдельном случае качество полученного изображения, зависит от параметров сканирования и наличия артефактов топографической природы.

Таким образом, было показано, что СЕСМ является перспективным методом визуализации примесных участков поверхности сегнетоэлектрика с наноразмерным пространственным разрешением, способным к выявлению очень малых величин градиента примеси (на уровне 0.02–0.08 мас%). Установленная высокая чувствительность СЕСМ к наличию примеси в кристалле дает возможность наблюдать сегнетоэлектрические структуры с периодически послойным изменением концентрации примеси и градиентом концентрации вдоль длины образца вне связи с доменной структурой и изучать профили распределения концентрации носителей заряда.

Список литературы

1. Lányi S. Application of Scanning Capacitance Microscopy to Analysis at the Nanoscale. In Bhushan B., Fuchs H., Tomitori M. Applied Scanning Probe Methods VIII: Scanning Probe Microscopy Techniques (NanoScience and Technology) Springer. 2008. P.377–420.
2. Oliver R.A. // Rep. Prog. Phys. 2008. V. 71. P.076501 (37 pp) doi:10.1088/0034-4885/71/7/076501.
3. Быков В.А., Лосев В.В., Саунин С.А. Емкостная методика сканирующей силовой микроскопии в исследовании распределения легирующей примеси в кремнии. Труды Всерос. совещ. "Зондовая микроскопия-99". Нижний Новгород (1999). С.135–140.