

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к учебно-методическому комплексу дисциплины:

В.Я. Шур, Е.Л. Румянцев

«Исследование кинетики субмикронных и нано-доменных структур в сегнетоэлектрических монокристаллах при внешних воздействиях»

1. Модельные сегнетоэлектрические кристаллы

Глава рассматривает основные требования, предъявляемые к модельным сегнетоэлектрическим кристаллам. Приводятся убедительные аргументы, обосновывающие выбор кристаллов семейства ниобата лития и танталата лития в качестве модельных материалов для исследования кинетики микро- и нано-доменной структуры.

После изучения данной главы студент должен составить себе ясное представление о тех причинах, которые обусловили выбор кристаллов, удовлетворяющих поставленным требованиям. Он должен уметь обосновать все требования, предъявляемые к модельным кристаллам, с точки зрения их необходимости проведения достоверных, воспроизводимых и однозначно интерпретируемых экспериментов по исследованию кинетики доменной структуры в сегнетоэлектриках. Поскольку в данной главе упоминаются такие термины как собственные и несобственные сегнетоэлектрики, желательно, чтобы студент дополнительно ознакомился с физическими принципами данного вида классификации. Необходимо отметить, что понимание всего изложенного материала, безусловно, подразумевает знакомство, хотя бы в общих чертах, с основными свойствами сегнетоэлектриков. Студент должен представлять, как можно количественно оценить спонтанную поляризацию, сравнивая кристаллографические структуры параэлектрической и сегнетоэлектрической фазы.

1.2. Семейство ниобата лития и танталата лития

В данном параграфе рассмотрены основные кристаллофизические и физические свойства кристаллов семейства ниобата лития и танталата лития. Особое внимание уделено роли отклонения от стехиометрического состава и показано, что дефекты стехиометрии играют ключевую роль в процессах переключения поляризации.

При изучении данного параграфа надо обратить особое внимание на кристаллическую структуру исследуемых кристаллов и на особенности их физических свойств. В данном параграфе введено много определений, связанных с оптическими эффектами, таких как электрооптический эффект, явление квазифазового синхронизма и т.д. Поскольку именно с этими эффектами и физическими явлениями связано наиболее

перспективное направление использования кристаллов LN и LT необходимо, чтобы студент использовал дополнительную литературу. В качестве нее можно рекомендовать монографию В.Г. Дмитриева и Л.В. Тарасова «Прикладная нелинейная оптика», Москва, Физматлит, 2004. В качестве предварительного знакомства можно рекомендовать ограничиться прочтением параграфов 1.4, 2.1, 3.1 и 7.1, 7.2.

Студенту следует обратить внимание на различия между стехиометрическими и конгруэнтными кристаллами и уметь объяснять причину аномально высоких пороговых полей в конгруэнтных кристаллах, как результат влияния дефектов нестехиометрии.

2. Методы исследования кинетики доменной структуры сегнетоэлектриков.

2.1 Интегральные методы

Параграф посвящен обзору основных существующих экспериментальных методов измерения интегральных характеристик процессов переключения поляризации в сегнетоэлектриках. Наибольшее внимание уделено обсуждению методов измерения петель диэлектрического гистерезиса и тока переключения, как наиболее популярным и информативным современным методам.

Студенту необходимо составить четкое представление о том, чем различаются интегральные и локальные методы исследования сегнетоэлектриков. Уметь сформулировать сравнительные достоинства и недостатки, присущие локальным и интегральным методам измерений.

Особое внимание необходимо обратить на такие традиционные методы измерения как петля гистерезиса и измерение тока переключения. Уметь не только нарисовать общую схему этих измерений, но и объяснить, почему именно такая схема предлагается для измерения данных характеристик.

При изучении параграфа о пьезоэлектрической петле гистерезиса желательно подробнее ознакомиться с явлением пьезоэлектричества. В качестве дополнительного материала можно порекомендовать параграф 17 (Глава 11) из монографии Л.Д.Ландау и Е.М. Лифшица «Электродинамика сплошных сред», Москва, «Наука». 1982. Это важно не только для изучения этого конкретного материала, но и в связи с тем, что на измерении локальных значений пьезоэлектрического отклика основаны одни из самых эффективных методов исследования нано-доменной структуры (см. главу Сканирующая зондовая микроскопия).

2.2. Локальные методы. Визуализация доменной структуры.

В этом параграфе дан обзор современных методов исследования локальных характеристик доменных структур и визуализации доменов в сегнетоэлектриках с высоким пространственным и временным разрешением. Особое внимание уделено критическому сравнительному анализу эффективности каждого метода.

Студенту особое внимание нужно уделить методу селективного химического травления, как наиболее универсальному и широко используемому методу выявления доменной структуры. Желательно по оригинальным статьям дополнительно ознакомиться с методом исследования кинетики доменной стенки, стимулированной химическим травлением, по анализу рельефа травления, измеренного с помощью сканирующей зондовой микроскопии.

Особое внимание следует уделить изучению раздела 2.2.5. Оптические методы визуализации доменной структуры. Необходимо хорошо понимать те физические явления, на которых основана возможность наблюдения доменов и доменных стенок. От изучающего требуется уметь сформулировать отличия в физических принципах, на которых основано получение оптических контрастов доменов и доменных стенок. В качестве дополнительной литературы, по которой можно ознакомиться с описываемыми оптическими явлениями можно рекомендовать монографию Л.Д.Ландау и Е.М. Лифшица «Электродинамика сплошных сред», Москва, «Наука». 1982.

3. Равновесная доменная структура. Проблема деполяризующего поля.

В данной главе подробно разобрано основной классический подход к параметрам равновесных доменных структур. Убедительно показана несостоятельность равновесного термодинамического описания доменных структур в сегнетоэлектриках.

При изучении данной главы обучающийся должен составить себе ясное представление об отличии деполяризующих полей, рассматриваемых в физике диэлектриков от деполяризующих полей, порождаемых спонтанной поляризацией в сегнетоэлектрических кристаллах. Желательно, чтобы студент мог решить простые электростатические задачи и ответить на те вопросы, которые приведены в конце данной главы. Это, несомненно, поможет в понимании и закреплении тех основных идей, которые изложены в тексте учебного пособия.

3.2. Поле внешнего экранирования

В параграфе 3.2 главным является обсуждение временного поведения внешнего экранирования, поскольку эффекты запаздывания, подробно обсуждаемые в дальнейшем,

играют решающую роль в понимании причин выбора системой определенного сценария эволюции доменной структуры.

Студент должен уметь назвать и кратко охарактеризовать основные механизмы внешнего экранирования.

3.3. Поля объемного экранирования

В параграфе 3.3. вводится очень важное для понимания последующего материала представление о собственном диэлектрическом зазоре в сегнетоэлектрике. Показано, что существование диэлектрического зазора не позволяет реализовать полную компенсацию деполяризующего поля быстрыми процессами внешнего экранирования.

От студента требуется четкое изложение тех следствий, к которым приводит пространственное разделение связанных зарядов и зарядов внешнего экранирования.

В параграфе 3.3.2 обратить внимание на кинетику процессов объемного экранирования и следствия медленного отклика экранирующей системы на изменения в доменной структуре. От изучающего требуется уметь охарактеризовать основные механизмы внутреннего экранирования.

4. Основы кинетической теории формирования доменной структуры

В данной главе подробно рассмотрен кинетический подход к объяснению кинетики доменной структуры с учетом запаздывания объемного экранирования. Проведен сравнительный анализ кинетического подхода и классической теории зародышеобразования.

При изучении параграфа о классической теории зародышеобразования учащемуся рекомендуется самостоятельно проделать те элементарные выкладки, которые позволяют оценить вероятности появления зародышей различной размерности.

В качестве дополнительной литературы для углубленного изучения теории Ландау фазовых переходов можно рекомендовать книгу Б.А. Струкова и А.П. Леванюка «Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах». Подробное обсуждение теории Зельдовича и классической теории зародышеобразования можно найти в учебниках «Статистическая физика» Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшица и в книге «Физическая кинетика» Е.М.Лифшица, Л.П. Питаевского.

4.2 Кинетический подход к описанию эволюции доменной структуры

При изучении параграфа необходимо особое внимание обратить на отличия в подходе к описанию процесса переключения в рамках излагаемого подхода и классического рассмотрения. Главное отличие состоит в том, что в классическом подходе

в основном анализируются вероятности различных элементарных актов зародышеобразования и их зависимость от поля, действующего в данном месте кристалла.

В кинетическом подходе рассматривается взаимовлияние процессов зародышеобразования, протекающих в одном месте, на процессы возникновения новых доменов в соседних областях. При этом решающую роль играет учет эффектов запаздывания объемного экранирования, не успевающего скомпенсировать деполяризующие поля связанных зарядов, меняющих знак при переключении. Необходимо четко представлять ту двоякую роль, которую играет распределение остаточных деполяризующих полей в выборе системой того или иного типа кинетики. С одной стороны E_{rd} может подавлять процессы образования ступеней и их рост непосредственно на доменной стенке. С другой стороны это же поле может инициировать (повышать вероятность) образования новых доменов на определенном расстоянии от существующей стенки/ансамбля изолированных нано-доменов.

Параграф 4.2.2 очень важен для понимания причин выбора определенных экспериментальных условий для наблюдения кинетики нано-доменных ансамблей. Нужно уметь обосновать физические принципы, позволяющие ввести параметр R , характеризующий эффективность объемной экранировки, именно в таком виде. Обучающийся должен уметь охарактеризовать те основные отличия в эволюции доменных структур, которые наблюдаются на эксперименте при проведении его в условиях соответствующим трем различным интервалам изменения параметра R : $R \ll 1$; $R \approx 1$ и $R \gg 1$.

5. Рост изолированных доменов

В главе 5 подробно разобраны экспериментальные результаты, связанные с аномальным ростом изолированных доменов в условиях неполного экранирования. Продемонстрирована эффективность кинетического подхода к объяснению наблюдаемых явлений.

В этой главе студенту необходимо обратить внимание на физические принципы, по которым происходит деление кинетики данной доменной структуры на стадии. Необходимо уметь характеризовать каждую стадию и понимать те отличия в физических процессах, которые позволяют различать их на эксперименте.

В параграфе 5.1 основным является тезис о существовании шлейфа некомпенсированного связанного заряда, возникающего за движущейся доменной стенкой. Студент должен уметь объяснить причину происхождения данного шлейфа и уметь описать пространственную и временную эволюцию деполяризующего поля,

порожденного этим шлейфом как позади, так и перед движущейся стенкой. Для ответа на данные вопросы рекомендуется снова обратиться к предыдущим параграфам, в которых подробно рассмотрено поведение деполяризующих полей связанных зарядов. На основании анализа поведения E_{rd} , студент должен уметь описать возможный сценарий процесса переключения.

В параграфе 5.2 основным для обучающегося является понимание различий в движении доменной стенки при смене стохастического механизма зародышеобразования на детерминированный.

6. Формирование нано-доменных ансамблей. Дискретное переключение

В главе подробно проанализирован эффект аномальной кинетики доменной структуры при неэффективном объемном экранировании – дискретное переключение. Вводится понятие коррелированного зародышеобразования как основной причины формирования самоорганизованных нано-доменных ансамблей. Разобраны особенности кинетики нано-доменов при создании сильно неравновесных условий переключения различными методами.

Студенту необходимо четко различать причины возникновения сильнонеравновесных условий переключения для самопроизвольного обратного переключения, переключения с искусственным диэлектрическим зазором и переключения под действие пироэлектрического поля, созданного импульсным лазерным излучением.

Студент должен уметь анализировать различия в типах кинетики нано-доменных структур в указанных трех случаях на основе кинетического подхода.

7. Физические основы нано-доменной инженерии

В данной главе приводятся основы методик создания периодических и квази-периодических микро- нано-доменных структур для применения в опто-электронике. Подробно сформулирован оригинальный подход к созданию прецизионных доменных структур методом контролируемого обратного переключения.

Студенту необходимо иметь основные представления о физических принципах, на которых основаны процессы создания периодических доменных структур приложением электрического поля с помощью полосовых электродных структур, созданных методом фотолитографии. Необходимо уметь сформулировать основные проблемы, стоящие на пути создания нано-доменных с использованием традиционных методик. Студент должен уметь объяснить с точки зрения кинетического подхода особенности и достоинства метода обратного переключения.

ГЛОССАРИЙ

Сегнетоэлектрики – вещества, обладающие в определенном температурном интервале **спонтанной** (самопроизвольной) **поляризацией**, ориентированной в двух или нескольких направлениях, которые могут быть изменены под действием электрического поля.

Процесс переключения поляризации – изменение ориентации спонтанной поляризации под действием электрического поля.

Собственными сегнетоэлектриками называются кристаллы, в которых вектор спонтанной поляризации может быть отождествлен с параметром порядка, описывающим, согласно теории Ландау, сегнетоэлектрический структурный фазовый переход. Такой фазовый переход может сопровождаться вторичными эффектами, приводящими, например, к возникновению спонтанной деформации, как следствие возникновения отличной от нуля спонтанной поляризации.

Несобственными сегнетоэлектриками принято называть такие кристаллы, в которых искажения индуцированные возникновением спонтанной поляризации не полностью определяют характер изменения кристаллической структуры. В таких кристаллах возникновение спонтанной поляризации является вторичным эффектом.

Фазовые переходы типа «порядок-беспорядок» и «смещения» - два основных типа фазовых переходов в сегнетоэлектриках:

При фазовых переходах типа порядок – беспорядок у ионов (или групп ионов), определяющих спонтанную поляризацию, имеется несколько энергетически эквивалентных положений в элементарной ячейке в параэлектрической фазе. Описание фазовых превращений в таких кристаллах сталкивается с большими трудностями, поскольку требует учета вклада флуктуационных эффектов.

При фазовых переходах типа смещения возникновение спонтанной поляризации обусловлено постепенным сдвигом минимума потенциальной энергии ионов в ячейке из симметричного в несимметричное положение. Их термодинамическое описание проводится в рамках феноменологической теории фазовых переходов Ландау.

Стехиометрический состав – состав, соответствующий химической формуле соединения.

Конгруэнтные кристаллы получают выращиванием из расплавов, состав которых соответствует химической формуле соединения. Полученные таким образом кристаллы демонстрируют значительное отклонение состава от стехиометрического. В CLN и CLT наблюдается избыток ионов Nb или Ta, которые, замещая ионы Li, занимают катионные

вакансии. Дефекты, вызванные отклонением от стехиометрического состава, создают поля смещения, которые приводят к аномально высоким значениям переключающих полей. При переходе к кристаллам стехиометрического состава (SLN, SLT) величина переключающих полей значительно уменьшается. Одним из способов уменьшения концентрации вакансий лития, является отжиг кристалла в парах лития - Vapor Transport Equilibration process (VTE)

Пьезоэлектрический эффект заключается в изменении поляризации (электрической индукции) некоторых диэлектрических кристаллов (пьезоэлектриков) при механической деформации. Все сегнетоэлектрики демонстрируют линейный по спонтанной поляризации пьезоэлектрический эффект в полярной фазе. Одновременно существуют, как прямой, так и обратный пьезоэлектрические эффекты. Обратный пьезоэлектрический эффект позволяет индуцировать механические деформации в сегнетоэлектрике, прикладывая к нему внешнее электрическое поле.

Электрооптический эффект заключается в изменении оптических свойств среды при воздействии на нее электрического поля. Приложенное поле может быть постоянным, СВЧ или световым электрическим полем. Для одноосных сегнетоэлектриках, таких как LN и LT, в сегнетоэлектрической фазе, существует «спонтанный» линейный электрооптический эффект, приводящий к изменению показателя преломления света, распространяющегося вдоль полярной оси, при приложении внешнего электрического поля. Эти изменения зависят от направления спонтанной поляризации, то есть имеют разный знак для анти-параллельных 180^0 доменов. Именно это свойство позволяет визуализировать домены в кристаллах LN и LT методами оптической микроскопии.

Фазовый синхронизм. При распространении лазерного излучения в кристалле, напряженность поля световой волны становится соизмерима с внутренними полями в кристалле. При данных условиях возникает нелинейное взаимодействие излучения со средой, приводящее к нарушению принципа суперпозиции для электромагнитного поля и возникает возможность генерации излучения на суммарных и разностных частотах. Особый интерес представляет эффект генерации второй гармоники, который описывается квадратичной зависимостью наведенной нелинейной поляризации $P_i^{нел}$ от напряженности поля световой волны.

Фазовый синхронизм - условие при котором выполняется пространственный резонанс: $\vec{K} = \vec{k}_1 + \vec{k}_2$, где \vec{K} - волновой вектор волны второй гармоники, а \vec{k}_1 и \vec{k}_2 - волновые вектора возбуждающего светового поля на частоте ω .

Волновая расстройка - разница $\vec{K} - (\vec{k}_1 + \vec{k}_2) = \Delta\vec{k}$. При наличии синхронизма ($\Delta k = 0$) амплитуда второй гармоники линейно растет с расстоянием, а при $\Delta k \neq 0$, амплитуда второй гармоники периодически меняется с расстоянием.

Длина когерентности - максимальное значение амплитуды второй гармоники достигается на длине когерентности $l_{\text{ког}} = \frac{\pi}{\Delta k}$.

Двулучепреломление. В одноосных кристаллах при преломлении возникают две волны: **обыкновенная** и **необыкновенная**. Для обыкновенной волны показатель преломления не зависит от направления распространения. Для необыкновенной волны показатель преломления зависит от угла между направлением распространения этой волны и оптической осью кристалла. Выбор определенного направления распространения параллельного пучка света в кристалле позволяет выполнить условие фазового синхронизма, при котором показатель преломления обыкновенной волны на частоте ω равен показателю преломления необыкновенной волны на частоте 2ω .

Квазифазовый синхронизм - тензор квадратичной восприимчивости в одноосных сегнетоэлектриках линейно зависит от величины спонтанной поляризации, что позволяет модулировать его пространственную зависимость путем создания периодических доменных структур. Это, в свою очередь, позволяет компенсировать сдвиг фаз между волной квадратичной поляризации и волной второй гармоники при переходе от одного домена к другому – так называемый **квазифазовый синхронизм**. Для реализации квазифазового синхронизма важно, чтобы ширина каждого домена l_d была равна длине когерентности $l_{\text{ког}} = l_d$.