

На правах рукописи



АЛИКИН Денис Олегович

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ
МИКРО- И НАНОДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ
НИОБАТА ЛИТИЯ, ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2012

Работа выполнена на кафедре компьютерной физики и в лаборатории сегнето-электриков отдела оптоэлектроники и полупроводниковой техники НИИ физики и прикладной математики Института естественных наук ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», Екатеринбург.

Научный руководитель – доктор физико-математических наук,
профессор Шур Владимир Яковлевич

Официальные оппоненты – доктор физико-математических наук,
технический директор ООО Научно-
Производственная Компания "Оптолинк",
Кострицкий Сергей Михайлович

доктор физико-математических наук, профессор
ФГАОУ ВПО Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Институт естественных наук,
заведующий кафедрой теоретической физики,
Москвин Александр Сергеевич

Ведущая организация – Учреждение Российской академии наук Институт
электрофизики Уральского отделения РАН,
Екатеринбург

Защита состоится 15 июня 2012 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.02 по защите докторских и кандидатских диссертаций при ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина» (620002, Екатеринбург, пр. Мира 19).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», Екатеринбург.

Автореферат разослан «15» мая 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор физ.-мат. наук



Г.И. Пилипенко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Известно, что в результате облучения ионами в монокристаллах ниобата лития формируются модифицированные слои, значительно изменяющие свойства материала. Подбирая параметры облучения – тип ионов, энергию, дозу и поток, можно создавать как аморфные поверхностные сегнетоэлектрические слои, так и слои, обладающие повышенной проводимостью по сравнению с исходным кристаллом.

Исследование влияния модифицированных слоев на кинетику доменной структуры при переключении поляризации в сегнетоэлектриках имеет важное фундаментальное и прикладное значение. Изучение эволюции доменной структуры в кристаллах с модифицированными поверхностными слоями важно, в частности, для выяснения роли естественного диэлектрического поверхностного слоя в процессе переключения поляризации, поскольку прямое исследование параметров естественного диэлектрического слоя представляет собой сложную экспериментальную задачу. Контролируемое изменение проводимости в результате облучения ускоренными ионами позволяет изучить влияние процесса экранирования деполяризующих полей на кинетику доменов.

С практической стороны представляет значительный интерес изучение формирования квазирегулярных доменных структур микронных и субмикронных размеров и эффектов самоорганизации при сильнонеравновесных условиях переключения поляризации, которые могут быть созданы в результате облучения ионами. Детальное исследование влияния облучения ускоренными ионами на формирование микро- и нанодоменных структур позволит развить методы доменной инженерии, в частности, позволит перейти к созданию доменных структур с субмикронными периодами, что откроет возможности для создания качественно новых нелинейно-оптических и электрооптических устройств.

Целью работы является экспериментальное исследование формирования микро- и нанодоменных структур в сильнонеравновесных условиях переключения поляризации, обусловленных неэффективным экранированием деполяризующего поля, реализуемых в монокристаллах ниобата лития, модифицированных облучением ионами.

Для реализации поставленной цели были сформулированы следующие основные задачи:

1. Экспериментально изучить влияние облучения ионами и радиационного нагрева на проводимость ниобата лития.
2. Детально исследовать процесс дискретного переключения поляризации и формирования цепей нанодоменов в ниобате лития, облученном ионами при высокой температуре радиационного нагрева.
3. Исследовать в облученных кристаллах особенности формирования и движения доменных стенок, ориентированных в X кристаллографическом направлении.
4. Исследовать особенности формирования доменных структур в кристаллах с одной и двумя полярными поверхностями, модифицированными облучением ионами при высокой температуре радиационного нагрева.
5. Изучить процесс формирования и роста областей с заряженными доменными стенками при циклическом переключении поляризации.

6. Исследовать полевую зависимость формы доменов, образующихся при переключении поляризации в облученных кристаллах ниобата лития.
7. Изучить эффекты изменения величины пороговых полей, вызванные облучением ионами и радиационным нагревом кристалла.

Объекты исследования

В работе исследовались монокристаллы конгруэнтного и легированного 5% MgO ниобата лития LiNbO_3 (LN). Выбор материала обусловлен, тем, что LN может рассматриваться как модельный сегнетоэлектрик, и в нем достигнуты наибольшие успехи в доменной инженерии. LN является классическим материалом интегральной оптики за счёт больших электрооптических и нелинейно-оптических коэффициентов.

Модификация LN осуществлялась облучением ионами. Этот метод при простой реализации позволяет с высокой точностью контролировать модификацию кристалла за счёт изменения типа ионов, заряда, энергии, потока и суммарной дозы облучения. Можно создавать как слои с объёмной проводимостью, так и аморфные диэлектрические слои. Метод широко используется для создания элементов интегральных оптических устройств: волноводных структур, оптических модуляторов и резонаторов.

Научная новизна работы заключается в комплексном систематическом исследовании формирования самоорганизованных микро- и нанодоменных структур при переключении поляризации в монокристаллах ниобата лития, модифицированных облучением ионами.

1. Установлено, что снижение пороговых полей и аномальная кинетика доменов вызваны формированием тонкого аморфного несегнетоэлектрического слоя и неоднородным увеличением проводимости за счет радиационного нагрева.
2. Показано, что в облученных кристаллах в полях ниже порогового для образования несквозных доменов растут области с заряженными доменными стенками, а в полях больше порогового для формирования сквозных доменов, в местах остановок стенок при скачкообразном движении формируются заряженные стенки.
3. Выявлено аномально сильное понижение порогового поля переключения поляризации (более чем в 20 раз!) за счет уменьшения толщины переключаемого слоя, вызванного неоднородным повышением проводимости кристалла.
4. Обнаружен эффект блокирования сквозного прорастания доменов и рост областей с заряженными доменными стенками при проводимости больше 10^{-5} - 10^{-6} Ом $^{-1}$.
5. Выявлена эволюция доменной структуры посредством генерации ступеней на доменных стенках в объеме кристалла в условиях, когда обе полярные поверхности модифицированы радиационным нагревом.

Практическая значимость.

Полученные результаты представляют значительный интерес для решения практических задач. Во-первых, увеличение объёмной проводимости в кристалле в результате облучения низкоэнергетичными ионами значительно снижает пороговые поля переключения поляризации, что может быть использовано для создания регулярных доменных структур в кристаллах семейства ниобата лития. Во-вторых, локальное изменение параметров переключения даёт возможность формировать квазирегулярные доменные структуры субмикронных периодов, что создаёт фундаментальные основы для развития новых методов доменной инженерии.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением современного и надежного аттестованного оборудования, надежной статистикой экспериментов, применением современных и независимых методов обработки данных, согласием с результатами других авторов и непротиворечивостью известным физическим моделям. Достоверность проведенных расчетов подтверждается обоснованностью принятых допущений и согласованностью с экспериментальными результатами.

Основные положения и результаты, выносимые на защиту:

1. Формирование в облученных ионами кристаллах тонкого аморфного сегнетоэлектрического приповерхностного слоя и пространственно неоднородного увеличения проводимости за счет радиационного нагрева.
2. Аномально сильное понижение порогового поля переключения поляризации (более чем в 20 раз!) за счет уменьшения толщины переключаемого слоя, обусловленного пространственно неоднородным повышением проводимости кристалла, вызванным радиационным нагревом в вакууме.
3. Блокирование сквозного прорастания доменов и рост областей с заряженными доменными стенками при повышении проводимости поверхностных слоев.
4. Плавное быстрое движение доменных стенок, ориентированных в X направлении, обусловленное предельной концентрацией ступеней на стенке.
5. Рост доменов путем генерации ступеней на доменных стенках в объеме кристалла и прорастания к полярным поверхностям в случае, когда обе полярные поверхности модифицированы радиационным нагревом.

Апробация работы. Основные результаты были представлены на 16 российских и международных конференциях и симпозиумах: 19^{ой} Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (20-23.06.2011, Москва), 3rd International Symposium "Micro- and Nano-scale Domain Structuring in Ferroelectrics" (13-18.09.2009, Екатеринбург), 10th International Symposium on Ferroic Domains and Micro- to Nanoscopic Structures (20-24.09.2010, Prague, Czech Republic), 6th International Seminar on Ferroelastic Physics (22-25.09.2009, Воронеж), 7^{ой} Всероссийской школе-конференции «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы)» (28.09-2.10.2009, Воронеж), 10^{ой} Всероссийской молодежной школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества (9-15.11.2009, Екатеринбург), Международных форумах по нанотехнологиям «Rusnanotech-2009» и -2010 (6-8.10.2009, 1-3.11.2010, Москва), 3^{ей} Всероссийской школе-семинаре студентов, аспирантов и молодых учёных по направлению «Наноинженерия» (13-15.10.2010, Калуга-Москва), 7^{ой} Курчатовской молодёжной научной школе (10-12.11.2009, Москва), 3^{ей} Всероссийской конференции «Физические и физико-химические основы ионной имплантации» (26-29.10.2010, Нижний Новгород), 23^{ей} Российской конференции по электронной микроскопии (31.05-4.06 2010, Черногловка, Московская обл.), 17^{ой} Всероссийской научной конференции студентов-физиков (25.03-1.04.2011, Екатеринбург), 12th European Meeting on Ferroelectricity (26.06-2.07.2011, Bordeaux, France), 20th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics and the International Symposium on PFM& Nanoscale Phenomena in Polar Materials (24-27.07.2011, Vancouver, Canada), Nano and Giga Challenges in Electronics, Photonics and Renewable Energy (12-16.09.2011, Zelenograd, Russia).

Публикации и личный вклад автора.

Основные результаты исследований опубликованы в 40 печатных работах, из них 4 статьи в зарубежных реферируемых печатных изданиях, рекомендованных ВАК, и 36 тезисов Всероссийских и международных конференций. Диссертационная работа выполнена в лаборатории сегнетоэлектриков отдела оптоэлектроники и полупроводниковой техники НИИ ФПМ Института естественных наук Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н.Ельцина в рамках исследований, проводимых при поддержке гранта Министерства образования Российской Федерации (ГК № 14.740.11.0478), гранта Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе У.М.Н.И.К. (договор № 62/11 от 10.09.2010 г.), гранта УрФУ для молодых ученых (договор № 1.2.2./1 от 01.06.2011 г.), гранта ООО Оптэк, грантов Министерства образования и науки РФ (ГК №16.552.11.7020, ГК №П870, ГК №02.740.11.0171, ГК №02.552.11.7069, ГК тема 2.6.1., «Эволюция микро- и нанодоменных структур в сегнетоэлектриках»), грантов РФФИ (гр. 08-02-90434-Укр_а, гр. 11-02-91066-НЦНИ_а), стипендии Губернатора Свердловской области (2010/11 уч. г.).

Представленные в работе результаты по самоорганизованному формированию микро- и нанодоменных структур в ниобате лития, облученном ионами, отмечены: дипломом первой степени за лучший доклад на 7^{ой} Всероссийской конференции-школе «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении», Воронеж, 2009 г, дипломом за лучший доклад на 7^{ой} Курчатовской молодежной научной школе, Москва, 2009 г., дипломом за третье место на международном конкурсе работ молодых учёных «Rusnanotech 2009» в секции "Процессы самосборки и самоорганизации в создании наноматериалов", Москва, 2009 г., дипломом на международном конкурсе работ молодых учёных «Rusnanotech 2010» в секции "Нанопотоника", Москва, 2010 г.

Все основные результаты работы были получены лично автором или при его активном участии. Выбор направления исследований, формулировка задач и обсуждение результатов проводились совместно с научным руководителем профессором В.Я. Шуром. Эксперименты по исследованию кинетики доменной структуры, анализ и обработка результатов проводились автором лично, а также совместно с В.И. Пряхиной и М.Ф. Сармановой. Доменные структуры визуализировались сканирующим зондовым микроскопом совместно с А.В. Иевлевым и М.М. Нерадовским. Изучение объемных доменных структур конфокальной микроскопией комбинационного рассеяния проводилось автором лично. Компьютерное моделирование кинетики доменов проводилось совместно с А.И. Лобовым. Облучение образцов осуществлялось совместно с С.А. Негашевым (НИИ ФПМ ИЕН УрФУ), с Н.В. Гавриловым и О.А. Буреевым (ИЭФ УрО РАН) и с Jose Olivares (Центр микроанализа материалов Автономного университета Мадрида, Испания).

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем работы составляет 145 страниц, включая 80 рисунков, 3 таблицы, список условных обозначений и библиографию из 124 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы основные цели и задачи работы, определен объект исследований, показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Кратко изложены основные научные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения об апробации работы, личном вкладе автора, структуре и объеме диссертации.

Первая глава является обзорной. В ней изложены современные представления об эволюции доменной структуры (ДС) в сильнонеравновесных условиях переключения поляризации и роли естественного диэлектрического слоя. Описаны основные физические свойства конгруэнтного ниобата лития LiNbO_3 (CLN). Представлены основные экспериментальные методы исследования ДС.

Эволюция ДС представляет собой формирование доменов за счет образования 3D зародышей и рост доменов за счет генерации ступеней на доменной стенке (2D зародышеобразование) и их роста вдоль стенки (1D зародышеобразование). Вероятность зародышеобразования определяется локальным значением полярной компоненты пространственно неоднородного изменяющегося со временем электрического поля $E_s(r,t)$ [1]:

$$E_s(r,t) = E_{ex}(r,t) + E_{dep}(r,t) + E_{scr}(r,t) + E_B(r,t), \quad (1)$$

где $E_{ex}(r,t)$ - внешнее поле, $E_{dep}(r,t)$ - деполяризующее поле, $E_{scr}(r,t)$ - поле внешнего экранирования, $E_B(r,t)$ - поле объемного экранирования.

Наличие поверхностного диэлектрического слоя не позволяет быстрому внешнему экранированию полностью скомпенсировать E_{dep} , и в объеме существует остаточное деполяризующее поле $E_{rd} = E_{dep} - E_{scr}$ [1]. Медленные процессы объемного экранирования компенсируют E_{rd} и стабилизируют ДС.

Эффективность экранирования определяется величиной $R = \tau_{scr}/t_s$, где τ_{scr} - время экранирования, t_s - время переключения. В сильнонеравновесных условиях переключения поляризации экранирование не эффективно. Эти условия могут быть получены при переключении: 1) в сверхсильных полях, 2) под действием пироэлектрического поля при охлаждении после импульсного нагрева, 3) в пластине с искусственным поверхностным слоем (диэлектрическим или с пониженным значением спонтанной поляризации). При $R \gg 1$, замедляется боковое движение доменных стенок и изменяется форма доменов. При полном подавлении бокового движения реализуется дискретное переключение - рост ансамблей изолированных микро- и нанодоменов [2].

Было показано, что при переключении CLN с твердотельным электродом наличие диэлектрического слоя приводило при переключении поляризации в слабых полях к формированию структуры с заряженными доменными стенками (ЗДС) [3]. Внешнее экранирование не могло полностью скомпенсировать поле, создаваемое заряженной вершиной проросшего клиновидного домена, что замедляло движение приближающихся ступеней и приводило к аномально сильному отклонению стенки от полярного направления. Рост концентрации ступеней увеличивал E_{dep} на стенке, что приводило к генерации дополнительного клина. Многократное повторение этого цикла приводило к распространению ЗДС и формированию самоорганизованной структуры. Апертура и период ЗДС определялись толщиной диэлектрического слоя, скоростью движения границы и приложенным полем.

Описаны основные физические процессы, протекающие при взаимодействии ускоренных ионов с сегнетоэлектриками. Представлен обзор влияния облучения ионами на свойства сегнетоэлектриков и на переключение поляризации. Облучение высокоэнергетичными ионами приводит к формированию скоплений дефектов в области проникновения ионов и сплошных аморфных слоев [4]. Дефекты и аморфные слои изменяют показатель преломления, электрооптические, нелинейно-оптические и фоторефрактивные свойства сегнетоэлектриков [4]. Облучение низкоэнергетичными ионами приводит к аморфизации и частичному распылению поверхностного слоя, а также к увеличению поверхностной проводимости на несколько порядков (в CLN - с 10^{-17} до 10^{-6} Ом $^{-1}$) [5-8]. Принято считать, что проводимость носит поляронный характер [7]. В облучённых сегнетоэлектриках наблюдалось понижение пороговых полей [8], а также формирование регулярных ДС субмикронных размеров [9], однако систематически эти явления не исследовались.

Вторая глава является методической и содержит характеристики исследуемых образцов, описание методик экспериментов и экспериментальных установок.

Исследовались монокристаллы ниобата лития: конгруэнтного состава (CLN) и легированного MgO (MgO:LN). Образцы представляли собой монокристаллы полированные пластины толщиной 0,5 и 1 мм, вырезанные перпендикулярно полярной оси.

Облучение низкоэнергетичными ионами Ag $^{+}$ и Cu $^{+}$ проводилось на ионном имплантере (ИЭФ УрО РАН) и установке ионно-плазменного облучения (НИИ ФПМ ИЕН УрФУ), высокоэнергетичными ионами F $^{+}$ и Br $^{+}$ – на линейном ускорителе заряженных частиц (Центр микроанализа материалов Автономного Мадридского университета). Основные условия и параметры облучения приведены в таблице 1.

Перед облучением образцы отмывались в ультразвуковой ванне в ацетоне. Для всех случаев, кроме ионно-плазменного облучения Ag, облучалась Z $^{+}$ поверхность.

Глубина проникновения ионов оценивалась моделированием методом Монте-Карло с помощью программного пакета SRIM-2011. Толщина аморфного слоя для облучения высокоэнергетичными ионами F $^{+}$ и Br $^{+}$ измерялась оптически и методом конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния с точностью 0,3 мкм и составляла от 3 до 5 мкм.

Измерение поверхностной проводимости осуществлялось двухзондовым методом при помощи пикоамперметра Keithley 6485. Для создания омического контакта на образец, нагретый до 300°C, наносились индиевые электроды на расстоянии 10 мм друг от друга. В полях до 80 В измерялась зависимость тока от напряжения. Поверхностная проводимость определялась линейной аппроксимацией полученных результатов. Методика позволяла измерять проводимость более 10^{-13} Ом $^{-1}$.

Для определения зависимости проводимости от глубины (расстояния от облученной поверхности) толщину образца последовательно уменьшали при помощи прецизионного шлифовально-полировального станка PM5 (комплекс Logitech Limited). Шаги изменения толщины составляли от 10 до 100 мкм. Переключение поляризации производилось приложением импульса поля длительностью 50 с с помощью жидкого электролита (водного раствора LiCl). Импульс состоял из трех стадий: (а) быстрого нарастания до $E_{ch} = 3 \div 21$ кВ/мм ($dE/dt = 0,3 \div 2,1$ кВ/мм·с), (б) медленного роста на $E_f - E_{ch} = 1 \div 3$ кВ/мм ($dE/dt = 0,03 \div 0,1$ кВ/мм·с), (в) быстрого спада ($dE/dt = 0,6 \div 2,3$ кВ/мм·с) (Рис. 1).

Таблица 1. Основные условия и параметры облучения.

Образец	Энергия, кэВ	Доза, см ⁻²	Глубина модификации		Поток, мкА/см ²	Т, °С	Поверхностная проводимость, Ом ⁻¹		Пороговые поля, кВ/мм	
			Аморфный слой, нм	Проводящий слой, мкм			Z ⁺	Z ⁻	E _{th.cw}	E _{th.nw}
Ar:MgO:LN	2÷5	(1÷6)10 ¹⁷	~ 0	от 100 до 1000	500	400 - 500	до 4·10 ⁻⁵	до 1·10 ⁻⁷	до 0,1	–
Ar:CLN#1	40	3·10 ¹⁶	20	–	250	30	< 10 ⁻¹³	< 10 ⁻¹³	17,0	20,4
Ar:CLN#2	40	(6÷9)10 ¹⁶	20	–	250	75	< 10 ⁻¹³	< 10 ⁻¹³	16,5	20,8
Ar:CLN#3	40	(6÷9)10 ¹⁶	20	до 500	250	300 - 500	6·10 ⁻¹¹	3·10 ⁻¹¹	5,2	–
Cu:CLN	30	2·10 ¹⁷	20	< 10	10÷50	75	9·10 ⁻¹²	< 10 ⁻¹³	16,0	20,8
F:CLN	10 000÷12 000	4·10 ¹⁴	3 000÷4 000	< 10	0,05	30	6·10 ⁻¹¹	< 10 ⁻¹³	–	21,9
Br:CLN	30 000	(1÷10)10 ¹⁴	3 000÷5 000	< 10	0,05	30	6·10 ⁻¹¹	< 10 ⁻¹³	–	22,0

In situ визуализация кинетики ДС производилась с помощью поляризационного оптического микроскопа Carl Zeiss LMA10 и видеокамеры iREZ i1300c (частота до 15 кадров в секунду, размер матрицы 1280x1024) с одновременной записью тока переключения при помощи платы сбора данных PCI-6251, National Instruments.

Определялись величины двух пороговых полей переключения поляризации $E_{th.cw}$ и $E_{th.nw}$. Пороговое поле образования несквозного домена с заряженными стенками $E_{th.cw}$ определяли как E_{ex} , при котором возникали пять оптически различных доменов или величина тока переключения поляризации превышала 0,1 мкА. Пороговое поле образования сквозного домена с нейтральными стенками $E_{th.nw}$ определяли как E_{ex} , при котором начиналось скачковое движение доменных стенок и импульсы $j_s(t)$. В CLN $E_{th.cw} = 16\div 17$ кВ/мм, что существенно ниже $E_{th.nw} = 20,5\div 21,5$ кВ/мм [3]. При анализе из измеренного тока $j(t)$ вычиталась компонента тока объёмной проводимости ($j_{bc}(t) \sim E_{ex}(t)$).

Для визуализации статической ДС без травления использовались: поляризационная оптическая микроскопия, сканирующая микроскопия пьезоэлектрического отклика (СМПО) и конфокальная микроскопия комбинационного рассеяния (КМКР). Оптическая визуализация производилась с помощью микроскопа Olympus BX51. Для СМПО использовалась зондовая НаноЛаборатория NTEGRA Aura (НТ-МДТ). Между проводящим зондом и нижним электродом прикладывалось переменное напряжение, что приводило к колебанию поверхности образца за счет пьезоэффекта. При сканировании регистрировался локальный пьезоотклик, амплитуда и фаза которого определялись величиной и знаком поляризации. Поперечное разрешение определялось радиусом кривизны зонда и достигало 20 нм.

Для определения параметров доменной структуры с ЗДС использовалась оптическая микроскопия после химического травления сечения образца и визуализация доменов на различной глубине методом КМКР. Травление производилось в плавиковой кислоте в течение 5-6 минут. Анализ оптических изображений рельефа травления позволял определять период, апертуру и глубину ЗДС. Визуализация ДС методом

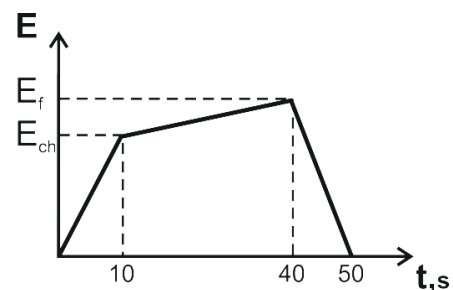


Рис. 1. Форма импульса поля.

КМКР производились с помощью зондовой НаноЛаборатории NTEGRA Spectra (НТ-МДТ, Россия). В основе метода лежит регистрация изменений спектров комбинационного рассеяния, индуцированных искажением кристаллической решетки вблизи доменных стенок, которое вызвано неоднородным распределением внутреннего поля. Изменения интенсивности линий использовались для построения двумерных изображений доменных стенок в объеме кристалла. Поперечное разрешение метода составляло 300 нм, а вертикальное 500 нм. Анализ изображений на различной глубине использовался для реконструкции эволюции ДС.

Все исследованные образцы были разделены на три группы по изменению поверхностной проводимости (табл. 1). Параметры образующихся слоев определялись условиями облучения и температурой радиационного нагрева.

Известно, что после облучения ионами в LN изменяется E_{th} и увеличивается проводимость [5-8], а при переключении поляризации формируется структура несквозных доменов [9]. Для объяснения эффектов предполагали, что образуются модифицированные слои различного типа: несегнетоэлектрические (аморфные) и с повышенной проводимостью (проводящие). Аморфный поверхностный слой уменьшает эффективность внешнего экранирования и приводит к формированию ЗДС [3].

При существенном радиационном нагреве кристалла (больших потоках и дозах облучения) за счет аут-диффузии кислорода образуются кислородные вакансии, и проводимость увеличивается на много порядков. Как на облученной, так и на необлученной поверхностях формируются проводящие слои, толщина которых превышает толщину аморфных. Наличие проводящих слоев приводит к перераспределению полей, а при высокой проводимости к формированию ЗДС. Толщина переключаемого слоя при этом уменьшается, что приводит к уменьшению пороговых полей. Увеличение проводимости изменяет механизм экранирования. Неэффективное экранирование в слое толщиной порядка корреляционной длины вызывает уменьшение E_{th} [10].

Влияние облучения ионами при низкой температуре рассмотрено в третьей главе, влияние ионной имплантации при высокой температуре – в четвертой главе, а влияние ионно-плазменного облучения при высокой температуре и «блокировании» необлученной поверхности – в пятой главе.

Третья глава посвящена изучению влияния облучения ионами на свойства CLN при низкой температуре радиационного нагрева. Такие условия реализуются при 1) малых потоках (менее 50 мкА/см²), 2) малых дозах (менее $3 \cdot 10^{16}$ см⁻²), 3) облучении с паузами для охлаждения – температура < 75⁰С даже при больших потоках и дозах.

Образцы, облученные при низкой температуре, были разделены на: (1) «облучение ионами Ar» - низкоэнергетичными ионами с малой дозой (Ar:CLN#1) и с ограниченной температурой нагрева (Ar:CLN#2), (2) «облучение ионами Cu» - низкоэнергетичными ионами (Cu:CLN), (3) «облучение ионами F и Br» - высокоэнергетичными ионами (Br:CLN и F:CLN).

Изменение проводимости и пороговых полей

На необлученной стороне во всех экспериментах не наблюдалось измеряемого изменения проводимости ($\sigma_s < 10^{-13}$ Ом⁻¹).

Облучение ионами Ar не приводило к измеряемому изменению проводимости на облученной стороне. При этом $E_{th,nw}$ и $E_{th,cw}$ практически не изменялись по сравнению

с CLN. Такое поведение можно отнести за счет формирования тонкого несегнетоэлектрического поверхностного слоя. Согласно оценкам глубина проникновения ионов составляла 20 нм.

Облучение ионами Cu увеличивало поверхностную проводимость на облученной стороне до $4 \cdot 10^{-10} \text{ Ом}^{-1}$ в слое толщиной менее 10 мкм. Вместе с тем $E_{th,nw}$ и $E_{th,cw}$ не изменялись, что говорит о том, что тип ионов не влияет существенно на процесс переключения поляризации.

Облучение ионами F и Br приводило к увеличению проводимости на облученной стороне до $2 \cdot 10^{-9} \text{ Ом}^{-1}$ в слое толщиной менее 10 мкм. Кроме того, наблюдалось увеличение $E_{th,nw}$ до 21,9-22 кВ/мм, которое не зависело от толщины аморфного слоя. Подобная тенденция наблюдалась в CLN с диэлектрическим слоем, созданным методом протонного обмена [11], и была объяснена уменьшением эффективности экранирования E_{dep} при увеличении толщины поверхностного слоя.

Кинетика доменной структуры

Новые домены в кристаллах, облученных при низкой температуре, появлялись на Z^- полярной грани, в отличие от необлученных CLN, в которых первые домены всегда формировались на Z^+ грани. Известно, что в CLN пороговое поле образования доменов на Z^- полярной грани на 1 кВ/мм больше, чем на Z^+ грани. В этом случае экспериментально наблюдаемое повышение E_{th} , можно отнести за счет блокирования переключения на Z^+ , вызванного формированием несегнетоэлектрического слоя.

Облучение ионами Ar и Cu

Формирование ЗДС в Ar:CLN\#1 и Ar:CLN\#2

Детальное исследование кинетики ДС в медленно растущем поле показало, что переключение поляризации начиналось с образования и медленного плавного роста областей с ЗДС (Рис. 2), границы которых ориентированы вдоль Y кристаллографического направления (Рис. 2а). Скорость границ 1,7 мкм/с при $E_{ex} = 20,2 \text{ кВ/мм}$. Период зубцов ЗДС, определенный из СМПО изображений, $210 \pm 90 \text{ нм}$ (Рис. 2с).

Формирование ЗДС при переключении с жидким электролитом можно отнести за счет формирования при облучении ионами несегнетоэлектрического слоя [2,3].

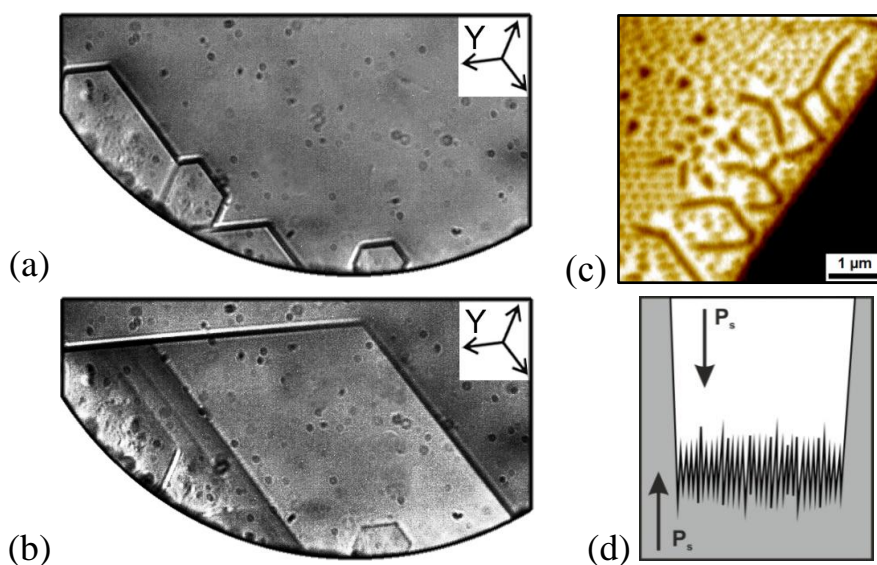


Рис 2. Мгновенные доменные конфигурации в Ar:CLN\#1 (a) $E_s < E_{th,nw}$, (b) $E_s > E_{th,nw}$. Оптическая визуализация. (c) Визуализация ЗДС с помощью СМПО. (d) Схема области с ЗДС.

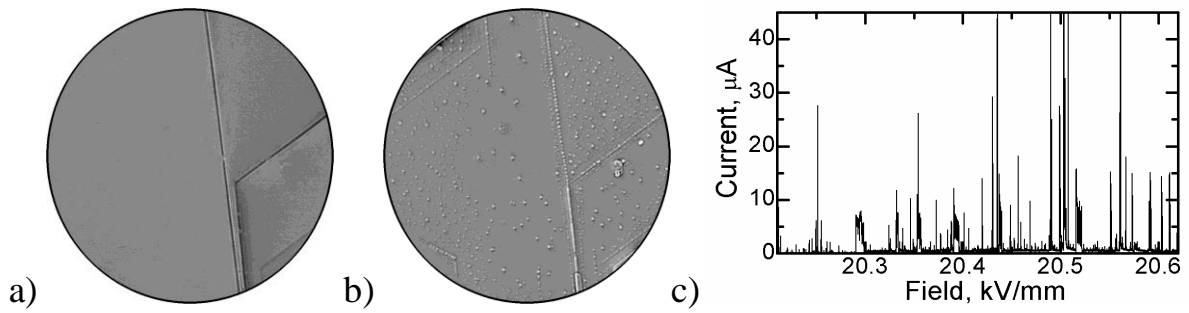


Рис. 3 Мгновенные доменные конфигурации при (а) прямом и (б) обратном переключении поляризации в Ag:CLN#1. Оптическая визуализация. (с) Ток переключения в Ag:CLN#1.

При $E_s > E_{th,nw}$ наблюдалось типичное для CLN скачкообразное движение доменных стенок без формирования ЗДС (Рис. 2b) [2] со средней скоростью 0,1 мм/с и максимальной скоростью до 3,1 мм/с при $E_{ex} = 20,6$ кВ/мм. Ток переключения состоял из импульсов длительностью $1,5 \pm 0,5$ мс (Рис. 3d), соответствующих скачкам доменных стенок. Особенностью кинетики являлось формирование изолированных остаточных доменов, в том числе «следов доменной стенки» - цепей игловидных доменов с периодом около 10 мкм в местах остановки стенки (Рис. 3а). Остаточные домены удавалось оптически наблюдать при переключении в обратном направлении (Рис. 3б).

Скачкообразное движение доменных стенок вызвано неполным экранированием, которое приводило к формированию за движущейся стенкой шлейфа E_{rd} , замедляющего движение [2]. Наличие центров пининга, представляющих собой области с повышенной величиной порогового поля $E_{th,pin} > E_{th,nw}$, приводило к остановке стенки при $E_s < E_{th,pin}$. Экранирование E_{rd} в состоянии покоя увеличивало E_s , и стенка возобновляла движение при $E_s > E_{th,pin}$.

Формирование остаточных доменов вдоль положения стенки в покое можно отнести за счет смены режима движения при $E_s < E_{th,nw}$, что приводило к образованию узкой области с ЗДС.

Формирование структуры ЗДС в Cu:CLN

В Cu:CLN при переключении поляризации в полях $E_s < E_{th,nw}$ наблюдался рост доменов в форме трёхлучевых звёзд (Рис. 4). СМПО визуализация на необлученной Z⁻ поверхности показала, что лучи росли вдоль Y направлений и имели ориентированные доменные стенки (Рис. 5). Сопоставление изображений, полученных СМПО и оптической микроскопией, показало, что домены не прорастают насквозь и вблизи облученной поверхности образуются ЗДС (Рис. 5а), для изучения геометрии которых использовался метод КМКР (Рис. 6).

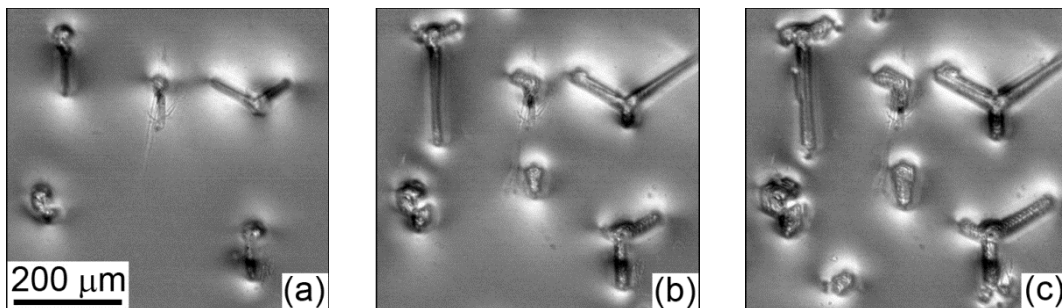


Рис. 4. Эволюция ДС в Cu:CLN. Время: (а) 27,2 с, (б) 35,4 с, (с) 37,8 с. Визуализация оптической микроскопией.

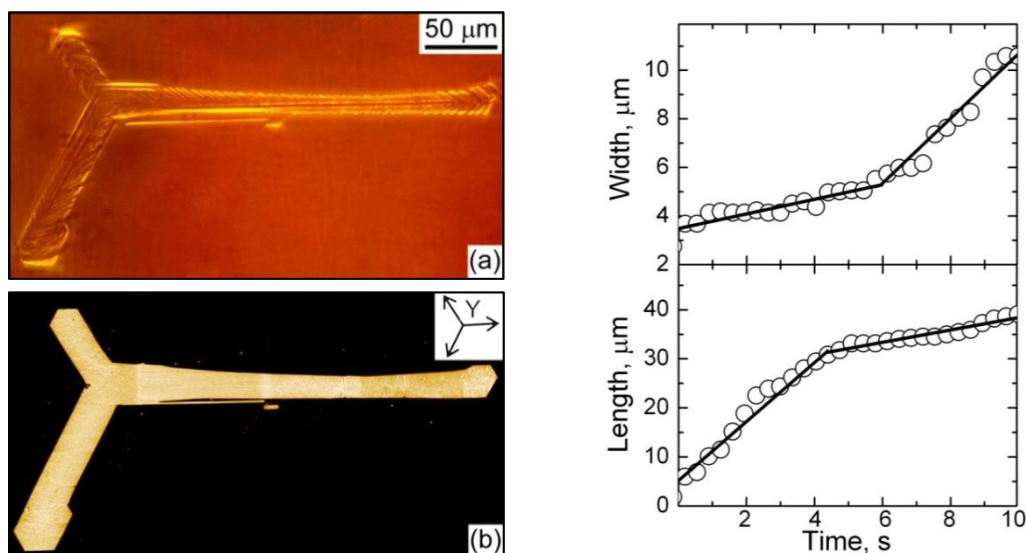


Рис. 5. (a), (b) Трехлучевые доменные звезды в Cu:CLN. (a) оптическая микроскопия, (b) СМПО на необлученной Z- поверхности. (c) Изменение длины и толщины доменных лучей в процессе эволюции ДС.

Анализ оптических изображений позволил выделить последовательные стадии роста и расширения лучей (Рис. 4). Наблюдалось два механизма роста: «быстрый» и «медленный». Средняя скорость быстрого роста 3 мкм/сек. При расширении лучей формировалась ЗДС с квазирегулярной структурой Y-ориентированных параллельных зубцов (Рис. 6d). При медленном росте (средняя скорость 0,6 мм/сек) формировалась ЗДС со сложной структурой зубьев (Рис.6a,b,c). Переход от быстрого к медленному росту происходил при достижении критической ширины луча около 5 мкм.

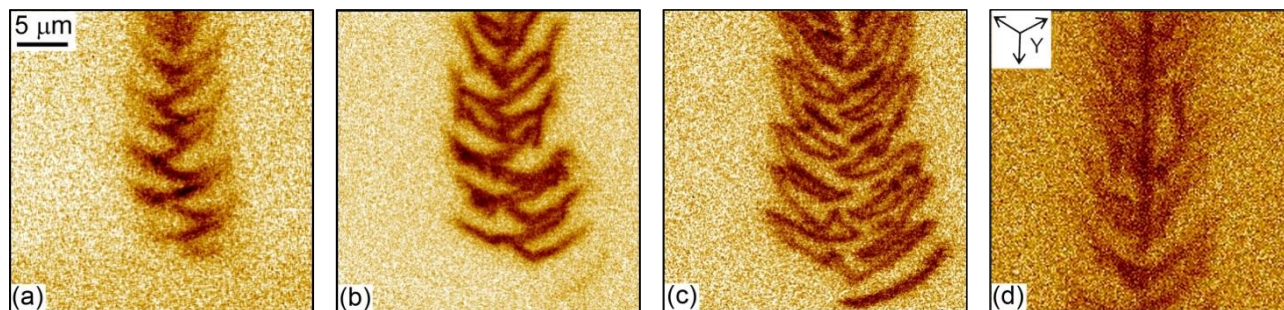


Рис. 6. Визуализация ЗДС в Cu:CLN методом КМКР. «Медленный» рост. Глубина (a) 29 мкм, (b) 44 мкм, (c) 73 мкм. (d) «Быстрый» рост – глубина 47 мкм.

Циклическое переключение в Cu:CLN

При циклическом переключении поляризации формировались и разрастались области с ЗДС (Рис. 7).

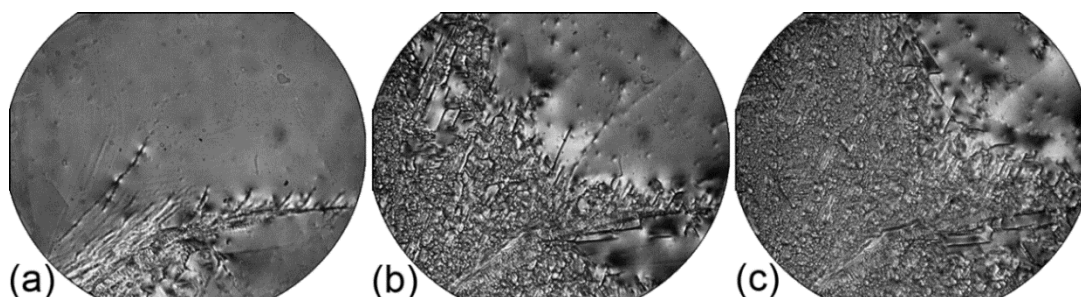


Рис 7. Рост областей с ЗДС при циклическом переключении в Cu:CLN. Изображения после окончания циклов: (a) 1го, (b) 3го, (c) 6го. Оптическая визуализация.

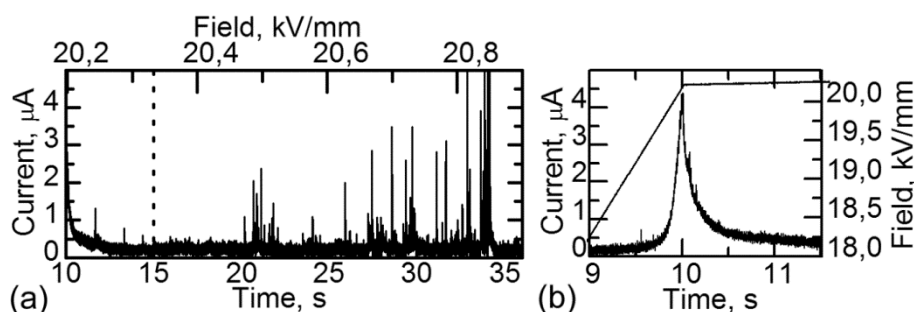


Рис. 8. Ток переключения поляризации и приложенное поле в Cu:CLN: (а) ток переключения, (б) часть тока, соответствующая росту области с ЗДС.

В токе переключения можно было выделить две части с качественно различной формой (Рис. 8а). Начальная часть тока плавной формы была обусловлена переключением в области с ЗДС (Рис. 8б). Вторая часть тока представляла собой набор импульсов, соответствующих скачкам стенок.

Площадь области с ЗДС растет с каждым циклом переключения (Рис. 7). Зависимость доли области с ЗДС от номера цикла: $a(N) = A(N)/A_0$, полученная из обработки изображений ДС, аппроксимируется экспоненциальной зависимостью (Рис. 9):

$$a(N) = A(N)/A_0 = 1 - \exp(-N/N_0), \quad (2)$$

где $A(N)$ – площадь области с ЗДС, A_0 – площадь электрода, N_0 – характеризует скорость разрастания области с ЗДС.

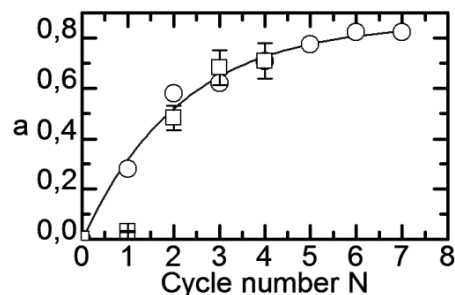


Рис. 9. Зависимости доли области с ЗДС (круги) и переключённого заряда (квадраты) от номера цикла переключения, аппроксимированные (2).

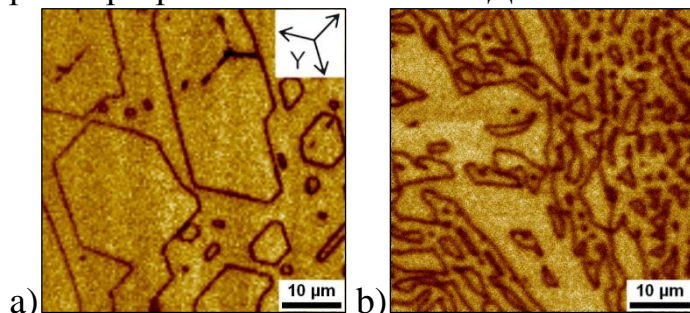


Рис. 10. Доменная структура в области с ЗДС в Cu:CLN: а) на необлученной поверхности, б) на облученной поверхности. КМКР изображения.

Использование метода КМКР позволило сравнить вид ДС в области с ЗДС на облученной Z^+ и необлученной Z^- поверхности (Рис. 10). На Z^- поверхности домены имели форму выпуклых многоугольников с Y стенками. На облученной стороне наблюдаются мелкие домены с произвольной ориентацией стенок.

Формирование области с ЗДС в Cu:CLN при переключении с жидкими электродами позволяет предположить, что модифицированный поверхностный слой с кластерами Cu позволяет инжектировать носители для стабилизации ЗДС.

Облучение Br и F

Формирование и плавное движение X-ориентированных доменных стенок

In situ исследование эволюции ДС в F:CLN и Br:CLN выявило, что домены образуются преимущественно под краями электродов и растут за счет движения доменных стенок. Особенностью кинетики являлось формирование X ориентированных стенок (X-стенок) (Рис. 11), плавное быстрое движение которых без взаимодействия с центрами пининга качественно отличается от скачкообразного движения Y-стенок. Скорость X-стенок в 30 раз превышает скорость Y-стенок (до 1 мм/с в использованных полях). Наблюдаемые особенности обусловлены тем, что X-стенки обладают предельной концентрацией ступеней и их движение определяется только ростом существующих ступеней [2]. при этом стенки не взаимодействуют с центрами пининга.

При обратном переключении на движущейся доменной стенке при взаимодействии с центрами пининга в полном соответствии с механизмом детерминированного зародышеобразования образовывались и двигались вдоль стенки макроступени (Рис. 12). Скорость макроступеней 220 мкм/с при $E_{ex} = 22,3$ кВ/мм.

Исследование при помощи КМКР показало, что вблизи облученной поверхности в местах остановки доменных стенок формировались несквозные остаточные домены. Анализ изображений позволил реконструировать формирование X-стенки при взаимодействии движущейся Y-стенки с остаточными микродоменами. Отклонение стенки от Y направления обусловлено наличием большой концентрации ступеней.

Четвертая глава посвящена изучению влияния ионной имплантации монокристаллов CLN при высокой температуре радиационного нагрева (модификация двух полярных поверхностей).

Изменение проводимости и понижение пороговых полей

Облучение CLN низкоэнергетичными ионами Ar^+ при температуре более 500⁰C приводило к увеличению проводимости, как на облученной ($\sigma_s = 6 \cdot 10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$), так и на необлученной грани ($\sigma_s = 3 \cdot 10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$), причем σ_s на глубине около 300 мкм не отличалась от поверхностной. Уменьшение $E_{th.cw}$ более чем в 4 раза (5 кВ/мм) близко с $E_{th.nw}$ для LN стехиометрического состава (4-5 кВ/мм) и LN, легированного MgO (6-7 кВ/мм). Эффект можно отнести за счёт смены механизма экранирования E_{dep} от ориентации дефектных диполей, характерной для непроводящего сегнетоэлектрика с дипольными дефектами (CLN), к перераспределению зарядов за счёт объёмной проводимости [10]. Последний механизм приводит к неполной компенсации E_{dep} на корреляционной длине в приповерхностном слое, что облегчает зародышеобразование и уменьшает $E_{th.cw}$ [10].

Полевая зависимость формы доменов на необлученной поверхности

Форма доменов на необлученной Z поверхности, визуализированных при помощи СМПО, существенно зависела от переключающего поля.

1. В слабых полях ($E_{ch} = 8$ кВ/мм) формировались ориентированные вдоль Y-направлений цепи изолированных нанодоменов размером около 100 нм и средним периодом 800 ± 200 нм (Рис.13).

2. В средних полях ($E_{ch} = 9 - 11$ кВ/мм) изолированные нанодомены росли и сливались в ориентированные доменные лучи с последующим уширением за счёт бокового движения доменных стенок (Рис. 13b).

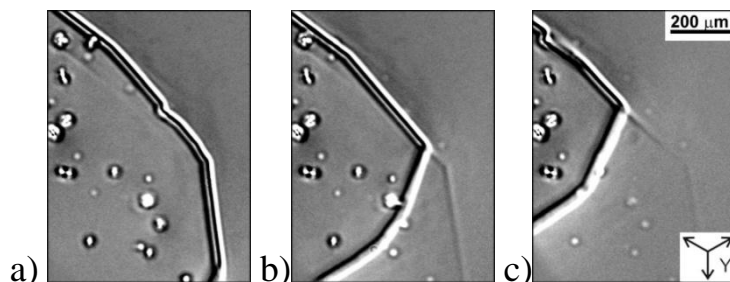


Рис. 11. Образование и движение X- стенки в Bg:CLN. Время от начала импульса: а) 22,8 с, б) 23,1 с, в) 23,8 с.

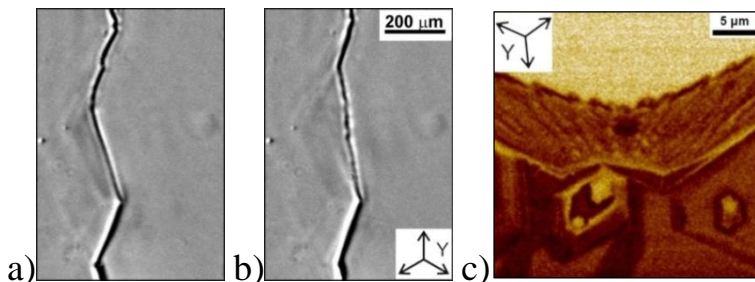


Рис. 12. а),б) Изменение ориентации доменной стенки за счёт формирования макроступеней в Bg:CLN. Интервал между изображениями 300 мс. в) КМКР изображение ЗДС на глубине 3,5 мкм в F:CLN с толщиной аморфного слоя 2 мкм.

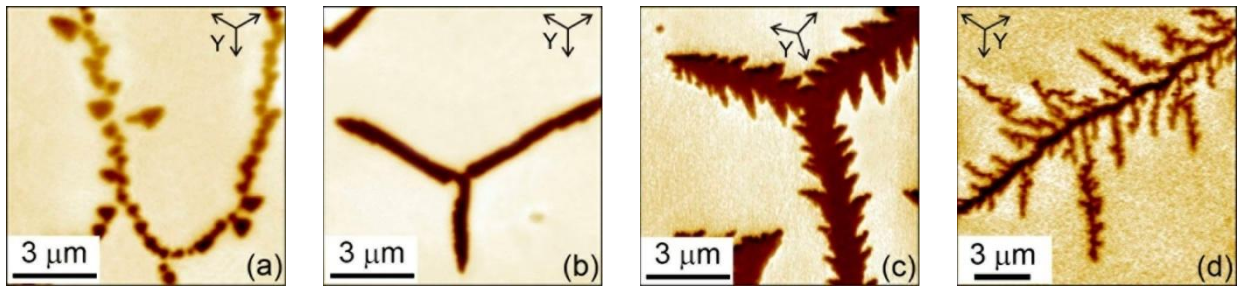


Рис. 13. СМПО визуализация ДС на необлучённой Z- поверхности, полученной в результате переключения поляризации импульсами поля с разными E_{ch} : а) 8 кВ/мм; б) 9 кВ/мм; с) 11 кВ/мм; д) 15 кВ/мм.

3. В сильных полях ($E_{ch} = 11 - 13$ кВ/мм) наблюдалась потеря устойчивости формы доменов, что проявлялось в образовании «пальцев» - коротких лучей, отходящих от «ствола» трёхлучевой доменной звезды (Рис. 13с).

4. В сверхсильных полях ($E_{ch} = 15 - 17$ кВ/мм) наблюдалось ветвление с формированием сложной самоорганизованной дендритной структуры (Рис. 13д).

Статистическая обработка СМПО изображений микро- и нанодоменных структур позволила определить полевую зависимость длины ДС $l(E) = L(E)/L_0$, где L_0 – длина доменов в слабом поле (Рис. 14а) и доли переключённой площади (Рис. 14б). Тот факт, что l не изменяется в полях < 9 кВ/мм, показывает, что каркас структуры формируется в самом начале переключения, а затем лучи растут в ширину. Об этом свидетельствует и постоянная концентрация “звезд” для всех полей ($8 \cdot 10^3 \text{ мм}^{-2}$). Возрастание l в сильных полях (Рис. 14а) обусловлено формированием «пальцев». Полевая зависимость доли переключенной площади $q(E) = A(E)/A_0$, где A_0 – площадь изображения, была аппроксимирована зависимостью, предложенной для переключения при неполном экранировании с учетом наличия шлейфа нескомпенсированного заряда (Рис. 14б) [1,2]. Уменьшение E_s при смещении стенки Δx обусловлено неэффективным экранированием. Распределение заряда аппроксимировано двумя полосами Δx с поверхностной плотностью σ . Полевая зависимость смещения для плоской доменной стенки:

$$\Delta E_s(\Delta x) = \sigma(\epsilon_L \epsilon_o)^{-1} F(\Delta x/d), \quad (3)$$

где $F(\Delta x/d) = 1/\pi[2 \arctg(\Delta x/d) + \Delta x/d \ln(1 + d^2/\Delta x^2)]$, ϵ_L – диэлектрическая проницаемость поверхностного слоя, ϵ_o – диэлектрическая проницаемость вакуума, d – толщина пластины.

Уравнение для скорости движения плоской доменной стенки:

$$v(E, \Delta x) = \mu [E - \Delta E_s(\Delta x) - E_{th}], \quad (4)$$

где μ – подвижность плоской доменной стенки, E_{th} – пороговое поле.

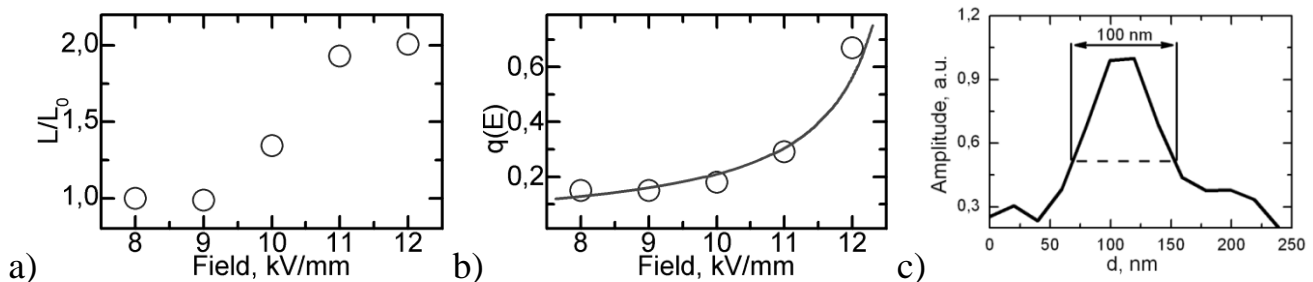


Рис. 14. Полевая зависимость (а) длины ДС, (б) доли переключенной области в Ar:CLN#3. (с) Типичный профиль изолированного нанодомена.

Без объемного экранирования доменная стенка останавливается $v(E_{ex}, \Delta x_{max}) = 0$. Из решения уравнения получаем соотношение между E и Δx_{max} :

$$E - \sigma(\varepsilon_L \varepsilon_o)^{-1} F(\Delta x_{max}/d) - E_{th} = 0. \quad (5)$$

Полученная зависимость использовалась для аппроксимации экспериментальных результатов. Предложенная модель достаточно точно описывает эволюцию ДС при неравновесном переключении поляризации в присутствии модифицированного слоя (Рис. 14b).

Применение КМКР с последующим анализом изображений доменов, полученных на разных глубинах, позволило реконструировать эволюцию ДС. В слабых полях на необлученной Z полярной поверхности формируются несквозные домены иглообразной формы. В этом случае доменные ступени генерируются на поверхности и растут в глубину с постоянной скоростью. Изображения на разной глубине, использовались для реконструкции эволюции ДС на полярной поверхности по принципу: «чем раньше, тем глубже». Такая реконструкция позволила установить, что трёхлучевые доменные звёзды (Рис 15a) возникали в результате слияния изолированных нанодоменов в цепях.

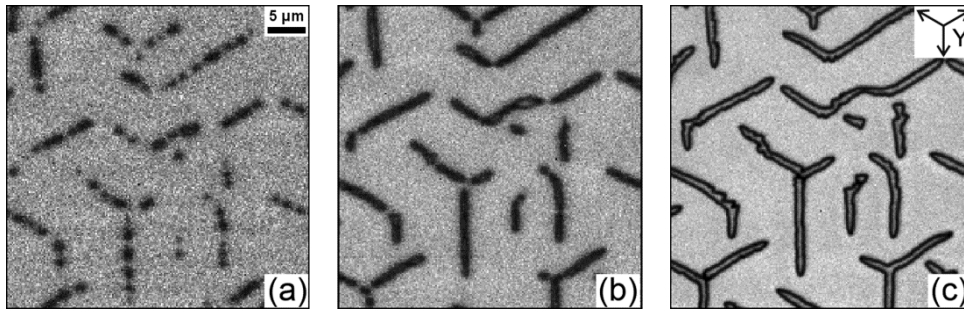


Рис. 15. Статическая ДС в Ag:CLN#2. $E_{ch} = 9$ кВ/мм. Визуализация КМКР. Глубина: а) 108 мкм, б) 72 мкм, с) 3 мкм.

Анализ КМКР изображений несквозных доменов на разных глубинах, позволил выделить три стадии эволюции ДС на полярной поверхности (Рис. 15):

- 1) «Удлинение» - ориентированный 1D рост цепей изолированных нанодоменов (Рис. 15a). Стадия оканчивалась полной заштриховкой площади электрода.
- 2) «Слияние» - коалесценция растущих изолированных доменов в результате 2D бокового роста, которая заканчивалась образованием доменных лучей (Рис. 15b).
- 3) «Расширение» - 1D боковой рост доменных лучей (Рис. 15c).

Необходимо отметить, что были выявлены два геометрических превращения - изменения геометрии роста доменов («геометрические катастрофы»). Первое превращение ($1D \rightarrow 2D$) происходило при завершении удлинения, когда прекращался 1D рост нанодоменных цепей и начинался 2D рост изолированных нанодоменов. Второе превращение ($2D \rightarrow 1D$) происходило при окончании слияния, когда завершался 2D рост изолированных нанодоменов и начинался 1D рост узких доменных лучей.

Использование метода КМКР для визуализации ДС, сформированной вблизи Z поверхности в средних и больших полях, показало, что домены имели форму трёхлучевых звёзд с зубчатыми доменными стенками вблизи поверхности и с гладкими стенками в объёме (Рис. 16d). Анализ изображений показал, что с увеличением глубины домены сначала расширяются, а затем начинают сужаться (Рис. 16). Такое поведение может быть объяснено в рамках послойной модели роста доменов.

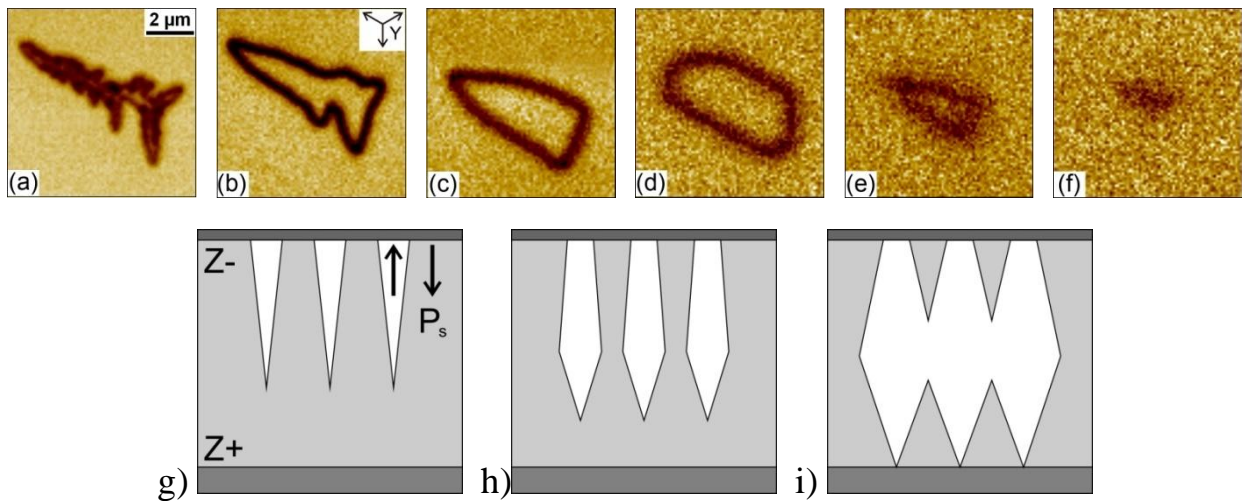


Рис. 16. Статическая ДС в Ar:CLN#2 после переключения поляризации в средних полях. Глубина от необлученной Z- полярной поверхности: (a) 1 мкм; (b) 8 мкм; (c) 24 мкм; (d) 63 мкм; (e) 140 мкм; (f) 156 мкм и (g),(h),(i) этапы эволюции ДС согласно предложенной модели

Образование доменов происходило на необлученной Z- поверхности и сопровождалось ростом доменов в глубину за счёт трансляции ступеней в объём. Однако в виду более слабого влияния несегнетоэлектрического слоя в объёме кристалла вероятность генерации ступеней становится выше, чем на поверхности. Форма доменных стенок в глубине становится более гладкой, чем у исходного домена. Наличие вблизи облученной поверхности несегнетоэлектрического слоя приводит к невозможности сквозного прорастания и анизотропному росту доменов треугольной формы.

При разрастании доменов в объёме затруднение движения доменной стенки на поверхности приводит к потере устойчивости формы домена и образованию узких коротких лучей («пальцев»), ориентированных вдоль Y-направлений. Регулярность полученной структуры обусловлена электростатическим взаимодействием пальцев. В сверхвысоких полях усложняется структура пальцев и ветвей, и домены представляют собой сложные дендриты.

Сравнение изображений доменов на разных глубинах, полученных приложением поля разной амплитуды, позволило выявить ряд особенностей кинетики доменов, знание которых играет принципиальную роль в реконструкции эволюции ДС в облученных образцах.

1. Блокировка зародышеобразования на облученной полярной поверхности вызвана образованием аморфного поверхностного несегнетоэлектрического слоя, в котором невозможно зародышеобразование.

2. Дискретное переключение на необлученной поверхности в слабых полях свидетельствует о неэффективном экранировании деполяризующих полей. E_{rd} тормозит боковое движение доменной стенки и стимулирует рост нанодоменных цепей с периодом, задаваемым глубиной прорастания последнего нанодомена в цепи. Торможение наиболее эффективно в полях, незначительно превышающих пороговые. Ориентированный рост цепей в Y-направлениях вызван анизотропией объемной проводимости, облегчающей экранирование в Y-направлениях. Эффект штриховки возникает из-за гораздо больших скоростей 1D роста цепей, чем скорость расширения доменов в цепи за счёт 2D движения доменной стенки.

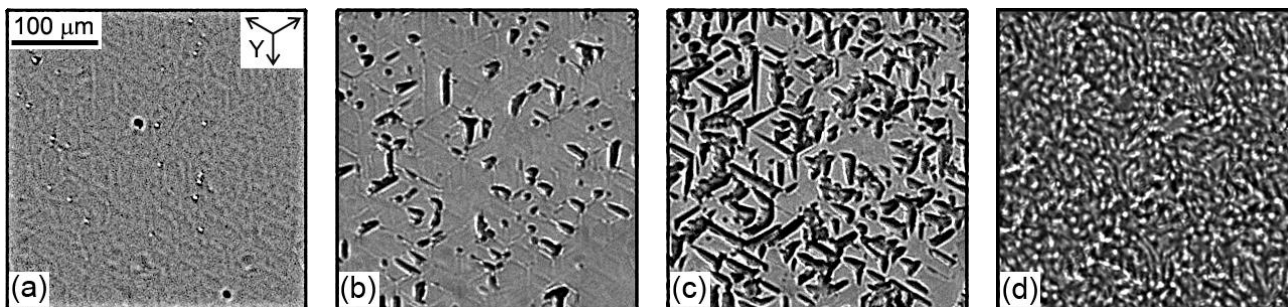


Рис. 17. *In situ* наблюдение эволюции ДС: (а) лучи на Z^- поверхности, (b), (c) и (d) рост ЗДС вблизи Z^+ поверхности.

3. Послойный рост доменов. На некотором этапе роста доменов становится более вероятной генерация ступеней на доменных стенках в объеме. В результате происходит изотропный боковой рост доменов за счёт стохастического зародышеобразования в условиях повышенной проводимости. Вблизи необлученной Z^- поверхности домены продолжают расти в условиях неэффективного экранирования, что приводит к потере устойчивости формы доменных стенок. Коррелированное зародышеобразование приводит к формированию квазирегулярной структуры доменных «пальцев», а при ветвлении к сложной самоподобной структуре с несколькими поколениями «ветвей». Наличие несегнетоэлектрического слоя на Z^+ поверхности приводит к невозможности сквозного прорастания и к формированию области ЗДС.

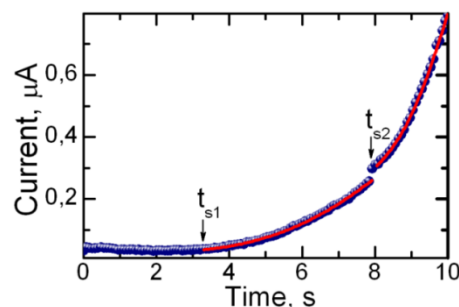


Рис. 18. Ток переключения в Ar:CLN#3 в растущем поле. Экспериментальные точки аппроксимированы (9).

Кинетика доменной структуры

In situ оптическая визуализация позволила выделить два этапа эволюции ДС. В начале переключения площадь под электродами заполнялась сетью узких доменов, ориентированных вдоль Y -направлений (Рис. 17а), а на втором этапе появлялись, разрастались и сливались области с ЗДС (Рис. 17b,c,d).

Токи переключения поляризации после облучения качественно изменялись и имели плавную форму (Рис. 18) в отличие от серии импульсов в CLN (Рис. 5). Исследования кинетики ДС в CLN с поверхностным слоем, модифицированным методом протонного обмена, показали, что плавная форма токов переключения обусловлена формированием нанодоменов перед движущейся доменной стенкой [2]. Анализ тока переключения и доменной кинетики показал, что переход от первого ко второму сценарию доменной эволюции сопровождается изменением в $j_s(E_{ex}(t))$.

Начало процесса переключения $t_{s1} = 3,3$ с, $E_{th} = 5,3$ кВ/мм (Рис. 18) представляло собой эволюцию ДС на необлученной Z^- поверхности, которая сопровождалась 1D ростом (удлинением) лучей, состоящих из несквозных доменов (Рис. 17а).

Наблюдаемая доменная кинетика состояла из трёх этапов: 1) «штриховки», 2) слияния и 3) расширения.

Этап штриховки представлял собой увеличение количества нанодоменов и анизотропный рост взаимодействующих доменных цепей, состоящих из квазирегулярно распределённых изолированных доменов со средним периодом Δy .

Этап слияния заключался в уменьшении расстояний между соседними доменами в цепи в результате анизотропного роста доменов в Y -направлениях. Длитель-

ность стадии может быть оценена, как $\Delta t = 0.5 \Delta y / v_y$, где v_y – средняя скорость роста в Y направлениях. В конце этапа на Z^- поверхности появляются доменные лучи.

Этап расширения представлял собой уширение сформированных доменных лучей за счёт одномерного (1D) роста.

Для CLN типична линейная полевая зависимость скорости бокового движения доменной стенки

$$v(E) = \mu (E - E_0), \quad (6)$$

где μ – подвижность стенки, E_0 – пороговое поле для процесса расширения.

Для постоянной скорости роста поля dE/dt :

$$v(t) = \mu (dE / dt) \cdot t - E_0. \quad (7)$$

Увеличение тока переключения для расширения выглядит следующим образом:

$$j_w(t) = 8P_s L \mu \cdot dE / dt \cdot t - t_s, \quad (8)$$

где P_s – спонтанная поляризация, t_s – время перехода от слияния к расширению.

Ток переключения на всех трёх этапах анализировался формулой Колмогорова-Аврами (К-А) для $\alpha(1D)$ процесса в линейно растущем поле (Рис. 18):

$$j_{sZ^-}(t) = 2P_s / t_0 \exp(-((t - t_{s2}) / t_0)^2), \quad (9)$$

где $t_0 = (c\alpha / 2)\mu(dE / dt)^{-1/2}$, c – форм-фактор доменов, α – скорость зародышеобразования.

Этап расширения в конце процесса эволюции доменов на Z^- поверхности сопровождается линейным ростом тока (2). Этот процесс продолжается и когда началось переключение поляризации вблизи Z^+ поверхности.

Когда домены с Z^- приближались к противоположной поверхности, начиналось формирование ЗДС вблизи Z^+ поверхности (Рис. 17b, c). Этот момент ($t_{s2} = 7,9$ с, $E_{s2} = 12,6$ кВ/мм) сопровождался скачком тока, вызванным дополнительным вкладом тока проводимости по ЗДС.

Анализ мгновенных изображений показал, что эволюция ДС представляла собой рост большого количества изолированных доменов, характерный для $\alpha(2D)$ процесса. Экспериментальные токи переключения для $t > t_{s2}$ аппроксимировались суммой вкладов, отвечающих за расширение на Z^- поверхности и формулой К-А для $\alpha(2D)$ процесса в линейно растущем поле на Z^+ поверхности [12]:

$$j_{sZ^+}(t) = 4P_s \cdot ((t - t_{s2}) / t_0^2) \cdot \exp(-((t - t_{s2}) / t_0)^4) + j_w(t), \quad (10)$$

Анализ тока переключения позволил определить основные параметры прямого прораствания доменов: время ($\Delta t_f = t_{s2} - t_{s1}$) 4,6 с и скорость ($v_f = d / \Delta t_f$, где d – толщина образца) 108 ± 10 мкм/с прямого прораствания ($dE/dt = 1,6$ кВ/с).

Пятая глава посвящена изучению влияния ионно-плазменного облучения MgO:LN ионами Ag^+ при высокой температуре и «одностороннем воздействии», благодаря блокированию необлученной поверхности слоем серебряной пасты.

Рост проводимости и понижение пороговых полей переключения поляризации

В результате облучения проводимость облученной поверхности увеличивалась до 10^{-5} - 10^{-3} Ом⁻¹. Измерение знака контактной разности потенциалов при неоднородном нагреве образца, выявило электронный тип поверхностной проводимости.

Измерения зависимости проводимости от глубины показали, что пространственное распределение зависит от энергии и дозы облучения и может быть изменено, как в тонком поверхностном слое, так и во всем объеме пластины (Рис. 19а). Следует отметить, что при переключении поляризации в облученной пластине формируется ЗДС, глубина залегания которой от облученной поверхности растет с увеличением толщины проводящего слоя. Показано, что рост клиновидных доменов останавливается в слое с проводимостью 10^{-5} - 10^{-6} Ом $^{-1}$. $E_{th,cw}$ уменьшается при увеличении толщины слоя с увеличенной проводимостью (Рис. 19б). Минимальное значение $E_{th,cw} = 150$ В/мм.

Для объяснения полученных результатов предложена модель, учитывающая неоднородную проводимость облученной пластины. В рассмотренной эффективной схеме пластину рассматривали как дискретный набор последовательных слоев с различным сопротивлением и переключаемого слоя с сопротивлением более 10^6 - 10^7 Ом. Слои с высокой проводимостью играли роль последовательного сопротивления, а толщина переключаемого слоя может быть значительно меньше толщины пластины. С учётом данного эффекта зависимость порогового поля переключения поляризации можно представить в виде:

$$E_{th,cw} = E_{th,cw0}(d/d_0) \quad (11),$$

где $E_{th,cw0}$ – пороговое поле образования несквозного домена без облучения; d – толщина переключаемого слоя; d_0 – толщина пластины.

Полученная зависимость согласуется с экспериментом (Рис. 19б). Последовательно включенные слои с высоким сопротивлением приводят к эффекту «стабилизации переключающего поля» и при значительном увеличении приложенного напряжения реализуется кинетика доменов с формированием и ростом ЗДС, характерная для переключения в слабом поле.

Формирование структуры с ЗДС

In situ оптическая визуализация кинетики ДС в Ar:MgO:LN выявила рост доменов шестиугольной формы, за счёт плавного движения фронта переключения, за которым образовывалась область с ЗДС. Границы области были ориентированы вдоль Y направлений. Стенки ЗДС имели два периода (Рис. 20), которые зависели от параметров переключающих импульсов и скорости движения границы области с ЗДС. Период T_1 изменялся от 1,5 до 3 мкм, а период T_2 – от 15 до 30 мкм.

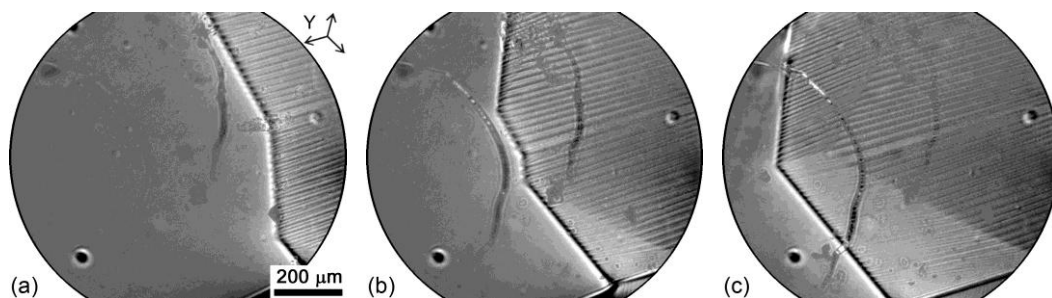


Рис. 20. Формирование области с ЗДС в Ar:MgO:LN. Оптическая визуализация. Время от начала приложения импульса: (a) 3.3 с, (b) 4.7 с, (c) 6.7 с.

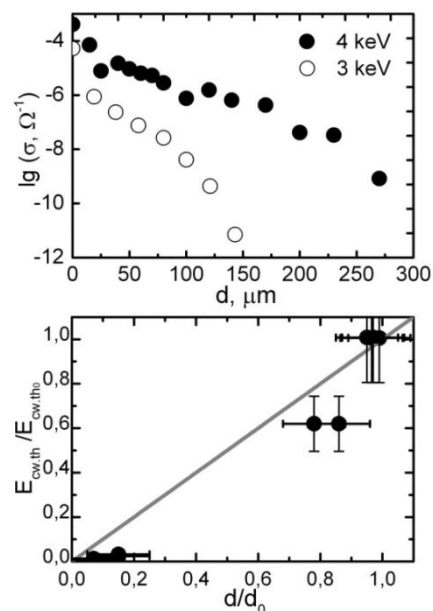


Рис. 19. (а) Зависимость поверхностной проводимости от глубины, (б) зависимость нормированного порогового поля от нормированной глубины прорастания доменов в Ar:MgO:LN. Доза - 10^{18} см $^{-2}$.

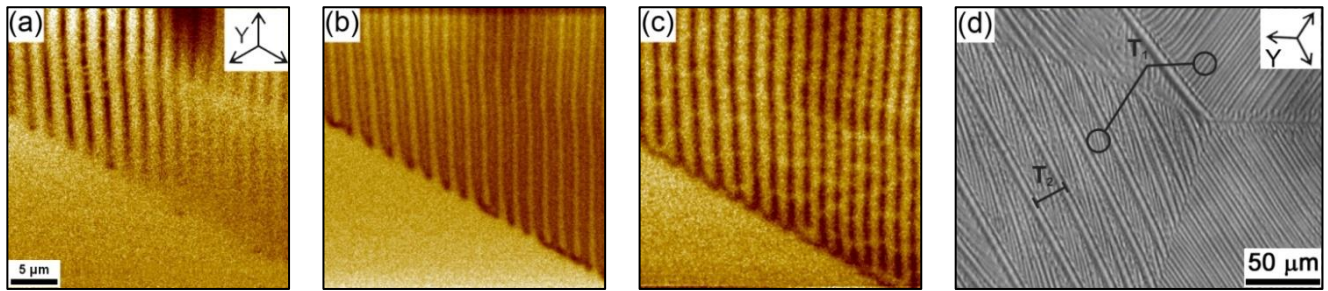


Рис. 21. ЗДС в Ar:MgO:LN. КМКР изображения. Глубина от Z^+ облучённой поверхности: (a) 12 мкм; (b) 36 мкм; (c) 120 мкм. (d) Характерные периоды доменной структуры. Оптическая визуализация.

Визуализация ДС при помощи КМКР показала, что область с ЗДС состояла из узких доменных лучей, ориентированных под углом 60° к границе (Рис. 21a,b,c). Зубцы ЗДС расположены квазипериодически с двумя периодами (Рис. 21d). Полученный результат можно объяснить в рамках модели переключения поляризации в образцах с искусственным несегнетоэлектрическим слоем. В Ar:MgO:LN слой не переключается благодаря проводимости, существенно понижающей величину поля в слое.

Изолированная область с ЗДС имела шестиугольную форму с границами, ориентированными вдоль Y -направлений (Рис.22). Анализ КМКР изображений на различной глубине от облученной поверхности Z^+ демонстрировал, что в глубине рос шестиугольный домен, а вблизи поверхности формировалась ЗДС сложной формы.

Проведено моделирование роста изолированной области с ЗДС при помощи расчёта локального значения E_s с учетом экранирования E_{dep} . Из величин E_s и поля активации E_{ac} (параметры) для данного элемента вычислялась вероятность переключения: $p(E_s) = \exp(-E_{ac}/E_s)$. E_{ac} зависела от размерности зародыша. Полученная моделированием форма домена качественно совпадает с наблюдаемой экспериментально.

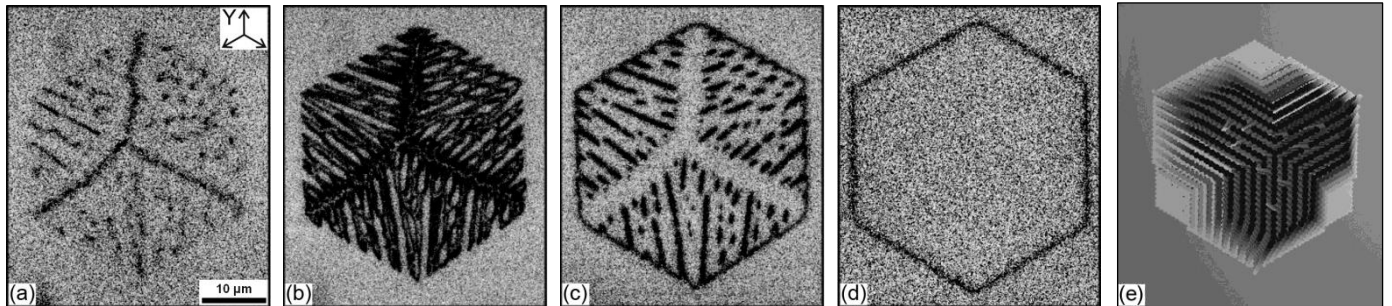


Рис. 22. КМКР изображения изолированной области с ЗДС. Глубина: (a) 12 мкм; (b) 24 мкм; (c) 48 мкм; (d) 60 мкм. e) Результаты моделирования.

In situ исследование кинетики ДС в Ar:MgO:LN со сквозным изменением проводимости при помощи оптической микроскопии позволило выявить формирование областей с ЗДС с неоднородной границей (Рис. 23a,b,c). ДС локализована в тонком приповерхностном слое толщиной около 50 мкм и состоит из шестиугольных микродоменов, которые при слиянии образуют цепи остаточных нанодоменов (Рис. 23d,e).

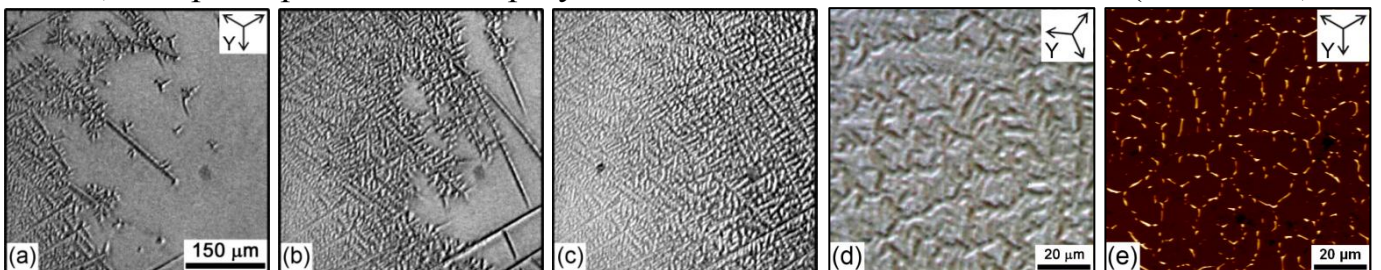


Рис. 23. Эволюция ДС в Ar:MgO:LN со сквозной повышенной проводимостью. (a),(b),(c),(d) Оптическая визуализация, (e) СМПО. Время от начала импульса: а) 2,3 с, б) 2,7 с, в) 3,3 с.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

Систематические исследования кинетики доменной структуры в облученных ионами монокристаллах ниобата лития позволили сделать следующие выводы.

1. Показано, что существенное изменение пороговых полей переключения поляризации и аномальная кинетика доменов в облученных кристаллах вызваны формированием тонкого аморфного сегнетоэлектрического приповерхностного слоя и неоднородным увеличением проводимости за счет радиационного нагрева.
2. Установлено, что в облученных кристаллах в полях ниже порогового для образования несквозных доменов растут области с заряженными доменными стенками, а в полях больше порогового для формирования сквозных доменов, в местах остановок при скачкообразном движении формируются заряженные стенки.
3. Показано, что переключение поляризации в кристаллах, облученных ионами при высокой температуре радиационного нагрева, сопровождается дискретным переключением поляризации с образованием ориентированных цепей нанодоменов и их слиянием в доменные лучи.
4. Обнаруженное плавное (без взаимодействия с центрами пининга) быстрое движение доменных стенок, ориентированных в X кристаллографическом направлении, обусловлено предельной концентрацией ступеней на стенке.
5. Впервые выявлена эволюция доменной структуры путем генерации ступеней на доменных стенках в объеме кристалла в условиях, когда обе полярные поверхности модифицированы радиационным нагревом.
6. Впервые обнаружен эффект аномального понижения порогового поля переключения поляризации (более чем в 20 раз!) за счет уменьшения толщины переключаемого слоя, вызванного неоднородным повышением проводимости кристалла.
7. Впервые показано, что повышение проводимости выше 10^{-5} - 10^{-6} Ом⁻¹ приводит к блокированию сквозного прорастания доменов и росту областей с заряженными доменными стенками, имеющими квазипериодическую структуру.
8. Моделирование 3D роста доменов показало, что форма полученной доменной структуры определяется локальными полями, создаваемыми растущими зубцами заряженных доменных стенок.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Шур В.Я. Доменная структура одноосных сегнетоэлектриков и процессы экранирования // Дис. док. физ.-мат. наук, УрГУ. – Свердловск. – 1990.
2. Shur V.Ya. Correlated Nucleation and Self-Organized Kinetics of Ferroelectric Domains, in "Nucleation Theory and Applications", WILEY-VCH. – 2005. – Ch.6. – P. 178-214.
3. Shur V.Ya. *et al.* Formation and Evolution of Charged Domain Walls in Congruent Lithium Niobate//Appl. Phys. Lett. - 2000. - V. 77, N. 22. - P. 3636-3638.
4. Feng C. Photonic Guiding Structures in Lithium Niobate Crystals Produced by Energetic Ion Beams // J. Appl. Phys. – 2009. – V.106. – P.081101.
5. Schreck E., Dransfeld K. Enhanced Electrical Surface Conductivity of LiNbO₃ Induced by Argon-Ion Bombardment // App. Phys. A. – 1987. – V. 44, № 3. – P. 265-268.
6. Астахова А. и др. Влияние плазменного облучения на поверхностную электропроводность ниобата лития и кремния. // ФизХОМ. - 1987. - № 4. - С. 30-32.
7. Pichugin V.F. *et al.* Ion Irradiation and Reduction Effect on the Conductivity and Optical Absorption of Heavily MgO-doped LiNbO₃ Single Crystals // Physica Status Solidi (C). – 2005. – V. 2, №1. – P. 208–211.

8. Jentjens L. *et al.* Domain Reversal Properties and Refractive Index Changes of Magnesium Doped Lithium Niobate upon Ion Exposure // J. Appl. Phys.. – 2008. – V.103. – P.034104.
9. Jentjens L. *et al.* Radiation-damage-assisted Ferroelectric Domain Structuring in Magnesium-Doped Lithium Niobate // Appl. Phys. B. – 2009. – V. 95, № 3. – P. 441-445.
10. Фридкин В. М. Сегнетоэлектрики-полупроводники. – М.: Наука. – 1976. – 408 с.
11. Dolbilov M.A. *et al.* Abnormal Domain Growth in Lithium Niobate with Surface Layer Modified by Proton Exchange // Ferroelectrics. – 2010. – V. 398, № 1. – P. 108-114.
12. Shur V.Ya. *et al.* Transient Current During Switching in Increasing Electric Field as a Basis for a New Testing Method // Int. Ferroelectrics. – 1995. – V. 10. – P. 223–230.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в ведущих рецензируемых научных журналах:

1. Shur V.Ya., Shishkin E.I., Nikolaeva E.V., Nebogatikov M.S., **Alikin D.O.**, Zelenovskiy P.S., Sarmanova M.F., Dolbilov M.A., Study of Nanoscale Domain Structure Formation Using Raman Confocal Microscopy // Ferroelectrics – 2010. – V. 398 – P. 91-97.
2. Shishkin E.I., Nikolaeva E.V., Shur V.Ya., Sarmanova M.F., Dolbilov M.A., Nebogatikov M.S., **Alikin D.O.**, Plaksin O.A., Gavrilov N.V., Abnormal Domain Evolution in Lithium Niobate with Surface Layer Modified by Cu Ion Implantation. // Ferroelectrics. – 2010. – V. 399. – P. 49-57.
3. **Alikin D.O.**, Shur V.Ya., Shishkin E.I., Sarmanova M.F., Dolbilov M.A., Ievlev A.V., Nebogatikov M.S., Nikolaeva E.V., Gavrilov N.V., Formation of Self-assembled Domain Structures in Lithium Niobate Modified by Ar Ions Implantation // Ferroelectrics – 2010. – V.399. – P. 35-42.
4. Shur V.Ya., Zelenovskiy P.S., Nebogatikov M.S., **Alikin D.O.**, Sarmanova M.F., Ievlev A.V., Mingaliev E.A., Kuznetsov D.K., Investigation of the Nanodomain Structure Formation by Piezoelectric Force Microscopy and Raman Confocal Microscopy in LiNbO₃ and LiTaO₃ Crystals // J. Appl. Phys. – 2011. – V.110. – P. 052013.

Подписано в печать 14 мая 2012 г. Формат А5.

Бумага для документов. Тираж 100 экз.

Отпечатано на принтере в лаборатории сегнетоэлектриков

НИИ ФПМ Института естественных наук УрФУ

620000, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, 48а, к.209