

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ КРИСТАЛЛОГРАФИИ имени
А.В. ШУБНИКОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

на правах рукописи

БОДНАРЧУК ЯДВИГА ВИКТОРОВНА

**Особенности формирования сегнетоэлектрических доменов в условиях
пространственно неоднородных полей атомно-силового микроскопа и
электронного облучения**

Специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических
наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, профессор
Волк Татьяна Рафаиловна

Москва 2016

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1 Литературный обзор.....	11
1.1 Механизм сегнетоэлектрического переключения.....	11
1.2 Основные представления о сегнетоэлектрических свойствах релаксорных сегнетоэлектриков.....	13
1.3 Одноосные релаксорные сегнетоэлектрики SBN и его семейства	17
1.3.1 Свойства и структура кристаллов SBN	17
1.3.2 Особенности доменной структуры и процессов поляризации в кристаллах SBN.....	21
1.4 Принцип преобразования частоты излучения во вторую гармонику (ВГ) на сегнетоэлектрических доменах.....	30
1.5 Создание доменных структур постоянным полем зонда АСМ и электронным облучением.	34
1.6 Постановка задачи.....	36
Глава 2. Методика проведения эксперимента методами зондовой микроскопии в сегнетоэлектрических кристаллах SBN.....	37
2.1 Принципы записи и исследования доменов и доменных структур с помощью зондовой микроскопии.....	37
2.2 Используемые экспериментальные методики	40
Глава 3. Запись и исследование доменов и доменных структур на неполярной поверхности кристаллов SBN-0.61	43
3.1 Введение.....	43
3.1.1 Детали эксперимента.....	44
3.2. Характеристики записи одиночных доменов.....	44
3.3 Обсуждение механизма формирования одиночных доменов	51
3.4 Измерение петель пьезоэлектрического гистерезиса методом АСМ.....	60
3.5 Процессы релаксации доменных структур записанных на неполярной поверхности	62
3.5.1 Релаксация одиночных доменов.....	63
3.5.2 Запись и релаксация регулярных доменных структур.....	64
3.5.3 Температурный отжиг доменных решеток, записанных методом АСМ.	70
Выводы по Главе 3	74

Глава 4. Создание и исследование доменов и регулярных доменных структур методами зондовой микроскопии в планарных оптических волноводах, сформированных методом ионной имплантации на сегнетоэлектрических кристаллах	75
4.1 Создание оптических волноводов методом ионной имплантации	75
4.1.1 Экспериментальные результаты по исследуемым кристаллам	77
4.2 Запись и исследование доменов и доменных структур с помощью АСМ на He-имплантированной поверхности кристалла SBN	78
4.2.1 Запись и исследование одиночных доменов на волноводной поверхности кристалла SBN.....	79
4.2.2 Петли пьезоэлектрического гистерезиса в волноводе He-SBN	85
4.2.3 Исследование доменных решеток на волноводной поверхности кристалла He- SBN.....	88
4.2.4 Обсуждение полученных результатов.....	90
Выводы по волноводам He- SBN.....	92
4.3 Исследование доменных структур, записанных электронно-лучевым методом в волноводах He-LiNbO ₃ на неполярной поверхности	92
4.3.1 Литобзор: общие сведения о кристалле LiNbO ₃ ; метод создания доменов электронно-лучевым методом	93
4.3.2 Результаты исследования записанных доменных структур методом PFM	97
4.3.2а Методика эксперимента	97
4.3.2б Результаты исследований одиночных доменов и доменных решеток ..	99
4.3.2 Обсуждение результатов: особенности процессов переключения под действием электронного луча в He-имплантированном LiNbO ₃	103
Выводы по волноводам He-LiNbO ₃	107
Основные результаты и выводы	109
Благодарности.....	111
Список сокращений.....	112
Список опубликованных статей	113
Список цитированной литературы	114

Введение

В настоящее время наблюдается большой интерес к созданию сегнетоэлектрических доменных структур микро- и субмикроскопического масштаба и изучению механизмов их формирования. Это связано в первую очередь с перспективами их применения в оптике в качестве преобразователей частоты лазерного излучения. Актуальной практической задачей является развитие подхода к созданию двумерных (2D) доменных структур (нелинейных фотонных кристаллов), обещающих ряд новых нелинейно-оптических применений. Другой важной задачей является разработка устройств интегральной оптики на сегнетоэлектриках. Оптическое интегральное устройство включает в себя тонкопленочный диэлектрический планарный волновод и встроенные в него активные элементы (лазер, модулятор, конвертор частоты, и т.д.), причем весь «чип» формируется на одной кристаллической подложке. Преобразование частоты излучения в интегральных устройствах ставит задачу создания и исследования микродоменных структур в оптических волноводах. Для преобразования излучения из области ближнего ИК необходимы структуры с периодами вплоть до субмикронного масштаба

Для исследования динамики и статики доменов на нано- и микроскопическом уровне наиболее информативным является метод атомно-силовой микроскопии (АСМ), который позволяет не только исследовать, но и создавать доменные структуры, используя зонд АСМ в качестве точечного электрода, индуцирующего локальное переключение. Сходным способом создания доменных структур такого масштаба является электронное облучение в растровом электронном микроскопе (РЭМ).

Существует несколько методов получения оптических волнопроводов на сегнетоэлектрических кристаллах – прямая диффузия металлов (например, Ti), протонный обмен, имплантация высокоэнергетичных легких ионов (H^+ , He^+). Последний способ является новым и активно развивается применительно именно к сегнетоэлектрикам, поскольку в отличие от ин-диффузии металлов проводится при нормальных условиях и поэтому не воздействует на исходное доменное

состояние. Кроме того, имплантация He, в отличие от протонного обмена, не приводит к снижению нелинейных и электрооптических коэффициентов. Микродоменные структуры для преобразования излучения в He-имплантированных сегнетоэлектриках востребованы задачами фотоники.

Эффективными материалами для создания нелинейных фотонных кристаллов и подложек в волноводных элементах служат сегнетоэлектрические кристаллы LiNbO_3 и его структурные аналоги, а также кристаллы со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТВБ) благодаря высоким значениям нелинейных и электрооптических коэффициентов и других практически важных параметров. Интенсивно исследуемыми материалами группы ТВБ являются кристаллы твердых растворов $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN). В пионерских работах, выполненных в последние 7 – 8 лет в Институте кристаллографии РАН, показано, что кристаллы SBN являются удобным лабораторным объектом для исследования микроскопии формирования доменных структур под действием поля зонда АСМ и преобразования оптического излучения на таких структурах. Ряд вопросов, связанных с формированием 1D и 2D доменных структур в SBN, требует продолжения этих исследований. Кристаллы SBN, обладающие структурой незаполненной ТВБ, принадлежат к классу одноосных релаксорных сегнетоэлектриков. Материалы этого типа являются объектами интенсивного исследования в силу интереса к фундаментальным проблемам физики неупорядоченных (стеклоподобных) систем, в первую очередь влияния характерного для них внутреннего неупорядоченного поля (random field – RF) на физические свойства. Исследования формирования доменов в SBN, помимо интереса к преобразованию излучения, информативны для анализа вклада RF.

Актуальность темы исследования определяется актуальностью и практической важностью проблемы нелинейного преобразования излучения на доменных структурах в объемных оптических элементах и волноводных (интегральных) устройствах и перспективностью микроскопических методов (поля зонда АСМ и электронно-лучевой записи в РЭМ) для создания доменных структур с периодами вплоть до субмикронного масштаба.

Проблема создания доменных структур микроскопическими методами разрабатывалась в объемных кристаллах, главным образом LiNbO_3 и его структурных аналогах. В большинстве работ использовался эмпирический подход к записи таких структур. В данной работе, развивающей исследования, проводимые в Институте кристаллографии РАН, сделан акцент на исследовании сегнетоэлектрического аспекта проблемы – специфике процессов переключения и динамики доменов в этих условиях пространственно неоднородных полей. Проблема создания доменных структур в оптических волноводах находится в начальной стадии разработки.

Анализ литературных данных по созданию доменных структур микроскопическими методами (полем зонда АСМ и электронным лучом РЭМ) и по актуальным проблемам волноводной оптики на базе сегнетоэлектрических кристаллов позволил сформулировать следующие основные **цели** данной работы

1. Выполнить полную (трехмерную) характеристику записи доменов и доменных структур в кристаллах SBN методами зондовой микроскопии и проанализировать специфику переключения, связанную с релаксорной природой этого материала.
2. Исследовать процессы формирования доменов и доменных структур в оптических волноводах, полученных методом имплантации ионов He^+ в кристаллах SBN и LiNbO_3 , и проанализировать особенности переключения, связанные с He-имплантированным структурно нарушенным слоем.

В рамках поставленных целей решались следующие **задачи**:

1. Запись доменов и 1D и 2D доменных структур на неполярных поверхностях кристаллов SBN полем зонда АСМ. Исследование экспозиционных характеристик записи и факторов, определяющих релаксацию записанных структур. Сопоставление с данными, полученными при создании доменов на полярной поверхности.
2. Исследование механизма роста доменов на неполярной поверхности и анализ особенностей, связанных с релаксорной природой SBN.

3. Запись доменов и доменных структур методом АСМ в оптических волноводах, сформированных имплантацией ионов He на кристаллах SBN. Сопоставление с результатами, полученными в тех же условиях в неимплантированных кристаллах, и анализ влияния He-имплантированного слоя на характеристики переключения.
4. Исследование методом АСМ характеристик доменов и доменных структур, записанных в He-имплантированных кристаллах LiNbO_3 электронным лучом РЭМ с различными ускоряющими напряжениями U. Анализ влияния He-имплантированного слоя на процесс формирования доменов из сравнения с характеристиками электронно-лучевой записи в неимплантированном кристалле.

Научная новизна работы:

1. Проведено исследование процессов переключения и формирования доменов на неполярных поверхностях кристаллов SBN под действием поля зонда АСМ; запись доменов и доменных структур методом АСМ на неполярных поверхностях сегнетоэлектрика выполнена впервые. Впервые записаны и исследованы структуры встречных доменов. Предложен механизм фронтального роста доменов и выявлена специфика переключения, связанная с релаксорной природой SBN.
2. Впервые проведена запись доменов и доменных структур полем зонда АСМ в оптических волноводах, полученных имплантацией ионов He^+ в кристаллах SBN. Наблюдаемая униполярность формирования доменов и особенности кинетики распада доменных структур объяснены пиннингом доменных стенок на структурно нарушенном слое.
3. Впервые методами зондовой микроскопии исследованы процессы формирования доменов и доменных структур под действием электронного облучения в оптических волноводах, полученных имплантацией ионов He^+ в кристаллах LiNbO_3 .

Практическая значимость: на основе АСМ исследований доменных структур, записанных электронно-лучевым методом в He-имплантированных волноводах

на LiNbO_3 , выработаны рекомендации по выбору ускоряющего напряжения РЭМ, обеспечивающего оптимальные характеристики записываемых доменных решеток при данной толщине волновода. **Теоретическая значимость:** проведен анализ фронтального роста планарных доменов на неполярной поверхности SBN с позиций механизма ползучести.

Методология и методы исследования:

Для записи и исследования доменных структур в сегнетоэлектрике SBN и волноводах He-SBN и He- LiNbO_3 были использованы различные методики атомно-силовой микроскопии (АСМ). Для записи доменов и доменных структур были использованы методы растровой и векторной литографии АСМ; для исследования кинетики и релаксации доменных структур был использован метод микроскопии пьезоэлектрического отклика (PFM). Для создания доменных структур в волноводе He- LiNbO_3 была использована электронно-лучевая запись в РЭМ. Для нелинейно-оптической характеристики доменных структур был использован метод конфокальной микроскопии на отражение. Для статистической обработки данных по свойствам доменных структур был использован компьютерный программный пакет SPIP.

Положения, выносимые на защиту:

1. При приложении поля зонда АСМ к неполярной поверхности сегнетоэлектрика в точке контакта возникают домены, разрастающиеся преимущественно фронтально вдоль полярного направления. Фронтальный рост доменов на неполярной поверхности релаксорного сегнетоэлектрика SBN с хорошим приближением описывается механизмом ползучести.
2. В полидоменном (ZFC) кристалле SBN при приложении поля зонда АСМ к неполярной поверхности формируются структуры встречных доменов. Их устойчивость повышена по сравнению со структурами, записанными в монодоменизированных (FC) кристаллах благодаря эффектам экранирования на доменной границе, нормальной Ps.

3. При создании доменов и доменных структур полем зонда АСМ в планарных оптических волноводах, сформированных имплантацией ионов He^+ на кристаллах SBN , проявляются эффекты пиннинга доменов на структурно нарушенном слое, возникающем при ионной имплантации. Об этом свидетельствует резкое различие характеристик доменов, записанных полями зонда противоположных знаков, и ускоренный (по сравнению с неимплантированным кристаллом) распад записанных структур.
4. При записи доменов электронным лучом РЭМ в He -имплантированных волноводах на неполярных поверхностях кристаллов LiNbO_3 , регулярные доменные решетки записываются при условии $T_d \leq D$ (где T_d и D – глубина доменов и He -имплантированного слоя, соответственно), т.е. когда процесс фронтального роста домена происходит в пределах слоя, расположенного выше области со структурой, нарушенной ионным облучением. Это позволяет выбрать величину ускоряющего напряжения U , обеспечивающего оптимальные характеристики доменных решеток для волновода данной толщины.

Достоверность полученных результатов:

Достоверность и высокое качество полученных результатов подтверждается публикациями материалов работ в рейтинговых рецензируемых отечественных и международных научных журналах с высоким импакт-фактором, а также докладами на российских и международных конференциях.

Апробация работы:

По материалам данной работы были представлены доклады на международных и национальных конференциях: 11th International Symposium on Ferroic Domains and Micro- to Nanoscopic Structures and the 11th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (ISFD-11th-RCBJSF 2012), Екатеринбург; XI Международная научно-техническая конференция «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» (INTERMATIC – 2012), Москва; The International

Conference on Coherent and Nonlinear Optics (ICONO) and the Lasers, Applications, and Technologies (LAT) conference (ICONO-LAT 2013), Москва; 13th International Meeting on Ferroelectricity (IMF 2013), Poland; Нанофизика и наноэлектроника, XVII Международный симпозиум 2013, Нижний Новгород; European Conference on Applications of Polar Dielectrics (ECAPD-2014), Литва; XX Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (ВКС – XX, 2014), Красноярск; 13th European meeting on ferroelectricity (EMF-2015), Portugal; XIX Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (РЭМ - 2015), Черноголовка; Второй российско-китайский семинар по физике сегнетоэлектриков и диэлектриков 2015, Воронеж.

Личный вклад диссертанта:

Личный вклад диссертанта заключается в непосредственном проведении экспериментов по записи и исследованию доменов и доменной структуры методами АСМ, в том числе предварительной подготовки образцов к эксперименту (отжигу и монодоменизации под полем); обработке экспериментальных данных по АСМ полученных в ходе эксперимента. Автор активно участвовал в обобщении полученных результатов, построении научных выводов, а также в подготовке публикаций в научных журналах и докладов на отечественных и международных конференциях.

Публикации:

Результаты работы опубликованы в 6 статьях в рецензируемых отечественных и международных научных журналах, входящих в базы данных Scopus и WoS (5 статей) и в список, рекомендованный ВАК (6 статей), а также в материалах международных и национальных научных конференций (13).

Структура и объем диссертации:

Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, списка опубликованных статей, списка цитируемой литературы и благодарностей. Общий объем диссертации составляет 125 страниц, включая 59 рисунков и 5 таблиц.

Глава 1 Литературный обзор

1.1 Механизм сегнетоэлектрического переключения

Изложение данного материала, касающегося основных представлений о физике сегнетоэлектричества, динамики доменов, а также свойств исследуемых кристаллов, сделано главным образом на основе монографий [1-6].

Основным подходом в объемных сегнетоэлектриках, объясняющим взаимосвязь пространственно однородной поляризации, фазовыми переходами и диэлектрическим откликом послужила феноменологическая теория Ландау-Гинзбурга, представляющая изменения термодинамического потенциала при фазовом переходе второго рода (рисунок 1), в виде выражения (1.1), где P - поляризация. Вид двухминимумного термодинамического потенциала означает наличие двух $P_s \neq 0$, т.е. существование диэлектрического P-E гистерезиса (рисунок 2).

$$G(P, T) = G_0 + \frac{\alpha(T)}{2} P^2 + \frac{\beta(T)}{4} P^4 \quad (1.1)$$

С помощью простых преобразований получаем выражение для $P_s = \pm \sqrt{\frac{-\alpha}{\beta}}$ для $T < T_c$ и $P_s = 0$ для $T > T_c$. Коэрцитивное поле выражается:

$$E_c = \pm \frac{2}{3\sqrt{3}} \sqrt{\frac{\alpha^3}{\beta}} \approx 0.385 \alpha P_s \quad (1.2)$$

Однако, на ранней стадии исследований петель P-E гистерезиса оказалось, что экспериментальные поля $E_i \ll$ поля E_c , определяемого выражением (1.2). Это отличие от феноменологического значения было объяснено существованием сегнетоэлектрических доменов.

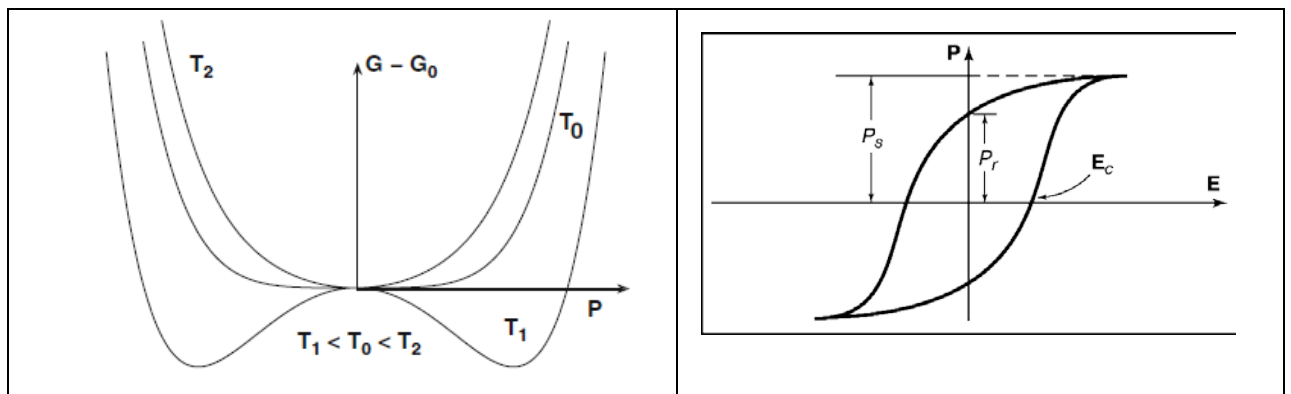


Рисунок 1. Функция свободной энергии $G - G_0$ от поляризации P для трех температур $T_1 < T_C = T_0 < T_2$	Рисунок 2. Схематическое изображение сегнетоэлектрической петли гистерезиса.
---	--

Процессы сегнетоэлектрического переключения поляризации под действием внешнего поля происходят с участием доменов.

Общая модель переключения описывается с помощью классической модели Миллера-Вайнрайха (М-В). Процесс переключения состоит из трех стадий: зарождения доменов, их последующего разрастания путем бокового и фронтального движения доменных стенок и коалесценции с образованием монодоменного состояния со знаком P_s , обратным по отношению к исходному состоянию. В низких и средних полях доминирует процесс бокового движения доменных стенок, где скорость нуклеации описывается активационным законом

$$v_n = v_\infty \exp(-\delta/E) \quad (1.3),$$

где δ – поле активации. Согласно модели М-В, боковое движение стенок реализуется по механизму зарождения доменов на стенке, т.е. зависимость скорости зарождения $v_{sw}(E)$ в слабых активационных полях описывается законом, сходным с (1.3). При более высоких полях реализуется степенной закон

$$v_{sw} \sim E^x \quad (1.4),$$

где $x > 1$ зависит от типа материала. Фронтальное ("транзитное") разрастание доменов характерно для высоких полей и идет по механизму вязкого трения

$$v_{tr} = kE \sim \mu E/d \quad (1.5),$$

где μ – подвижность доменной стенки, d – толщина кристалла. В реально используемых полях в процессе переключения участвуют оба механизма движения доменных стенок.

Общее время сегнетоэлектрического переключения определено суммой двух времен t_n и t_{tr} и может быть представлено как:

$$t_s^{-1} = (t_n + t_{tr})^{-1} = [t_0 \exp \frac{\beta}{E} + \frac{d}{\mu E}]^{-1} \quad (1.6),$$

где t_n -время нуклеации. Это выражение описывает экспериментальную зависимость $t_s^{-1}(E)$ в широком диапазоне поля. Это означает, что скорость переключения контролируется более медленным процессом (скоростью нуклеации при низких полях и скоростью фронтального движения доменов при высоких полях).

1.2 Основные представления о сегнетоэлектрических свойствах релаксорных сегнетоэлектриков

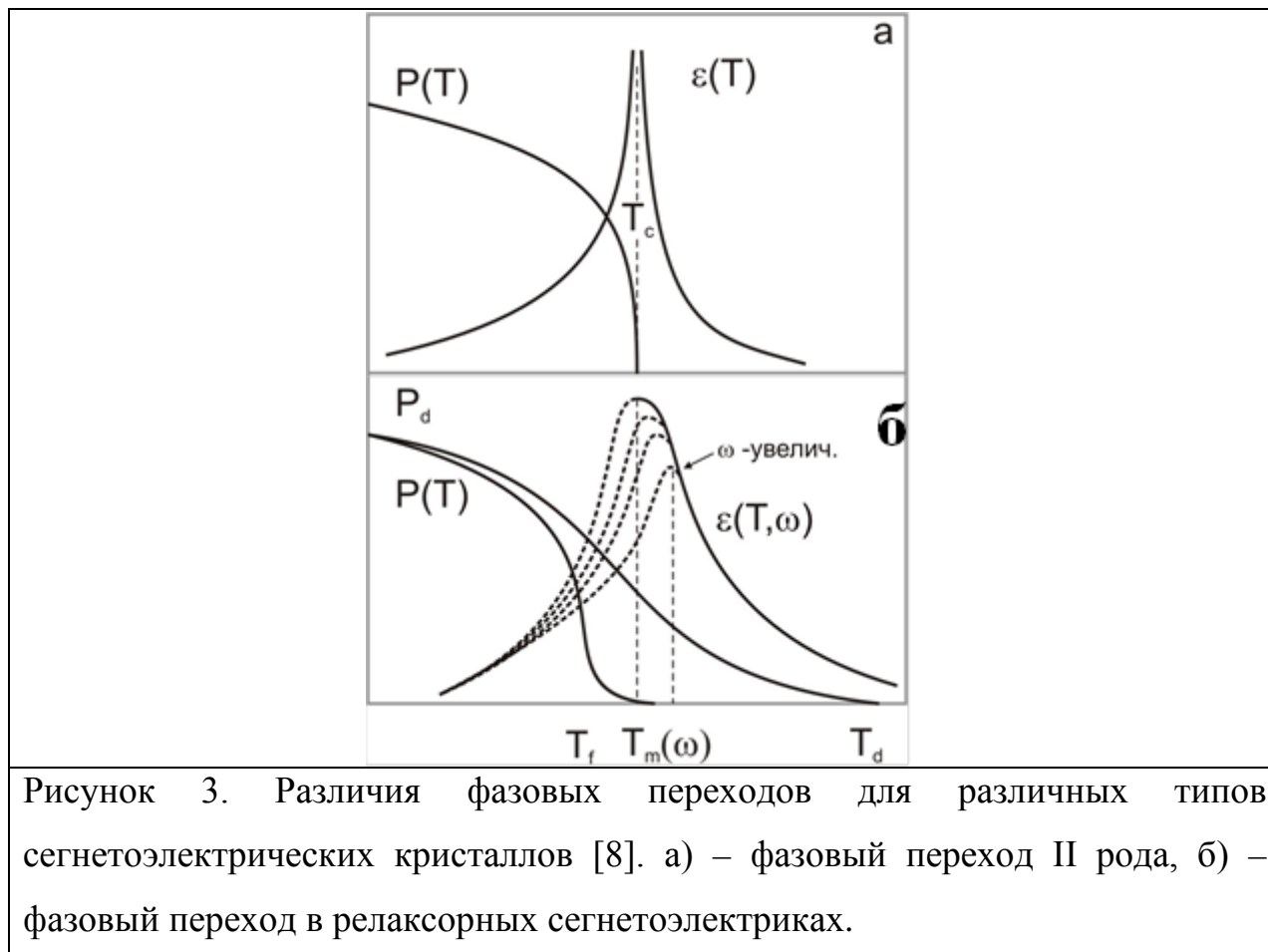
После открытия более 50 лет назад Смоленским Г.А. и соавторами [7] сегнетоэлектрических кристаллов типа $PbMg_{1/3}Nb_{1/3}O_3$ (PMN) с размытыми фазовыми переходами, получивших название релаксорных сегнетоэлектриков, начались исследования таких систем. С течением времени были открыты и исследованы структурные и сегнетоэлектрические свойства более 150 релаксорных сегнетоэлектриков [8]. На сегодняшний день релаксорные сегнетоэлектрики представляют широкий класс мультифункциональных материалов, подходящих для различных применений. Интерес к релаксорным сегнетоэлектрикам связан с характерными для них огромными значениями практически важных параметров (пьезо- и электрооптических коэффициентов, электрострикции и т.д.).

Общим свойством этих материалов, определяющим их релаксорное поведение, является структурная неупорядоченность.

Далее при изложении материала были использованы обзоры Кросса, Бокова и Шварцмана [8-10].

Изложенная выше модель переключения Миллера-Вайнрайха описала переключения классических сегнетоэлектриков типа $BaTiO_3$ и TGS, характеризующихся структурной однородностью. Обнаружение структурно неоднородных сегнетоэлектриков с размытыми фазовыми переходами, потребовало пересмотреть ряд положений классической модели. Рассмотрим

особенности свойств сегнетоэлектриков- релаксоров по сравнению с классическим сегнетоэлектриком TGS или BaTiO_3 . Это различие легко увидеть из сравнения характерных для них температурных зависимостей диэлектрических характеристик при фазовом переходе (рисунок 3)[8].



На рисунке 3а представлены температурные зависимости спонтанной поляризации P и диэлектрической проницаемости ϵ для одноосного сегнетоэлектрика с фазовым переходом второго рода. В релаксорных сегнетоэлектриках (рисунок 3б) зависимости $\epsilon(T)$ и $P(T)$ сильно отличаются от классических сегнетоэлектриков. Фазовый переход в полярное состояние размыт в большой области температур, а диэлектрическая проницаемость имеет широкий, слабо выраженный максимум в районе температуры T_m , соответствующей максимуму диэлектрической проницаемости на данной частоте, и носит заметный дисперсионный характер вблизи T_m , причем с ростом частоты пик ϵ уменьшается, а T_m смещается в область высоких температур. Характерно,

что для однородных сегнетоэлектриков закон Кюри- Вейсса $1/\varepsilon \sim T$ при $T > T_c$ не выполняется. Из рисунка 3б видно, что T_f соответствует температуре резкого уменьшения поляризации на графике зависимости $P(T)$.

Подход к микроскопике фазовых переходов в релаксорных сегнетоэлектриках был впервые предложен в работе [11]. В этой работе, выполненной в кристаллах SBN, на основании аномальных температурных зависимостей показателя преломления выше $T_{ф.п}$ (рисунок 4), было высказано предположение о существовании полярных нанокластеров (polar nanoregion-PNR) в широкой температурной области выше температуры фазового перехода, т.е. в неполярной матрице. Температура, соответствующая появлению PNR в неполярной матрице, получила название температура Бёрнса (T_B). При температуре близкой к T_B PNR являются подвижными и их поведение является эргодичным [9].

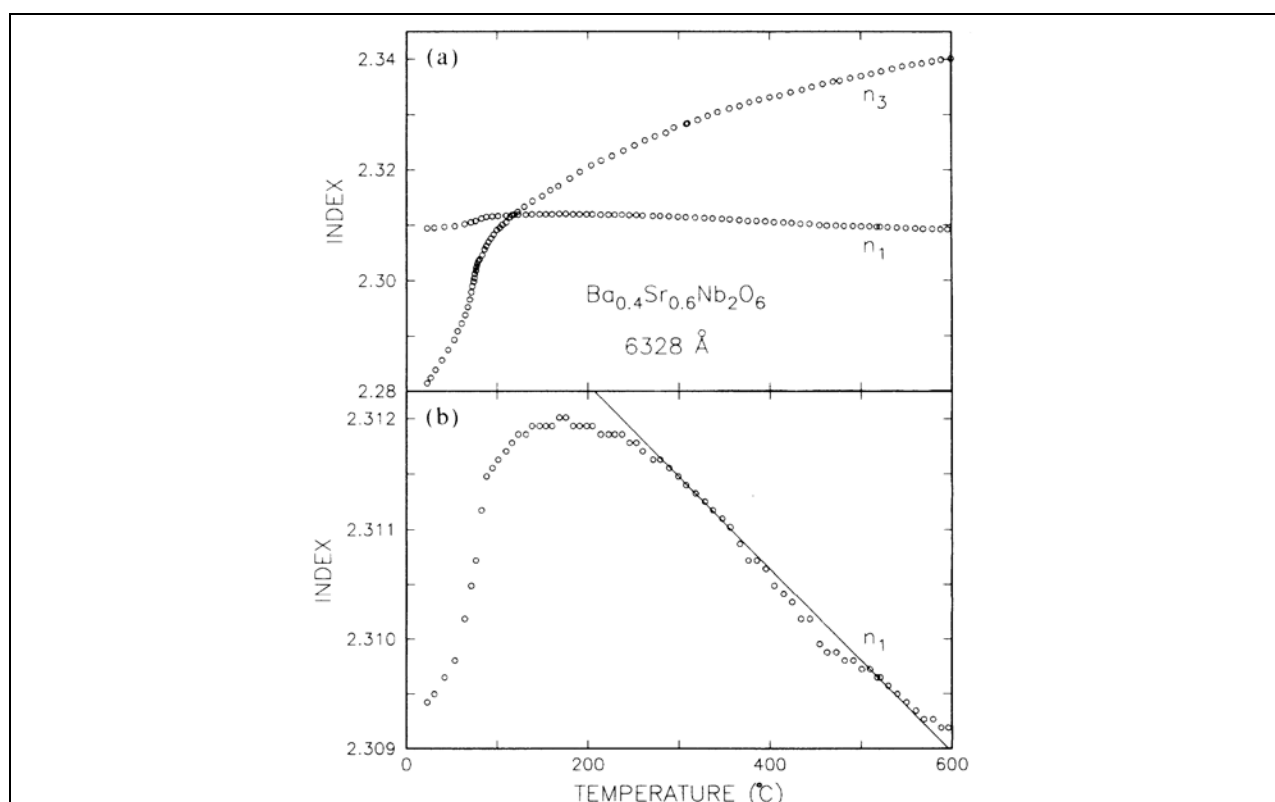


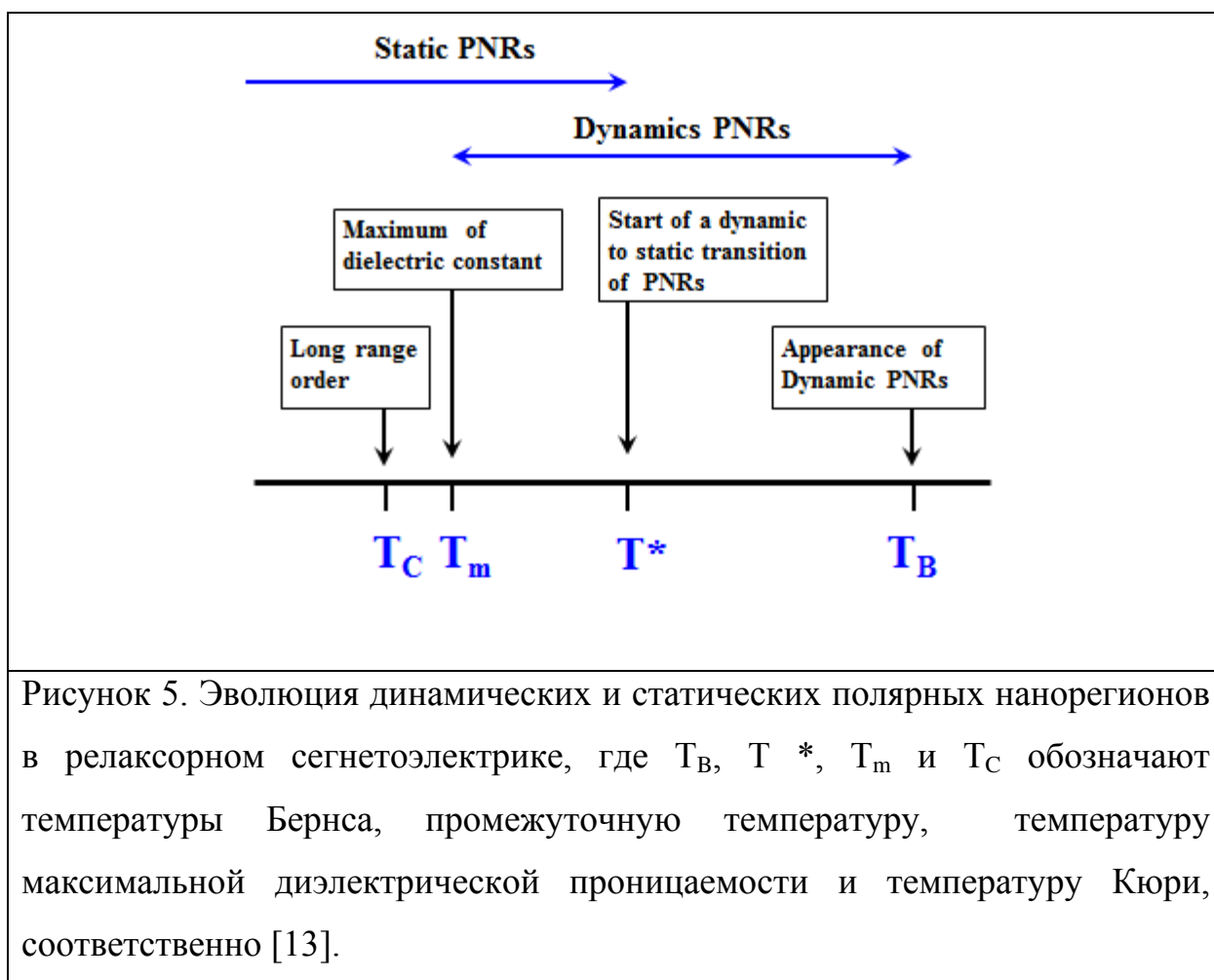
Рисунок 4. Температурные зависимости для двух показателей преломления n_1 и n_3 (перпендикулярно и параллельно полярной оси c) для $632,8 \text{ нм}$ (а) и n_1 в увеличенном масштабе (б) [12]. Для $Sr_{0.61}Ba_{0.39}Nb_2O_6$ $T_{ф.п.} = 80^{\circ}C$.

При охлаждении динамика PNR замедляется и при достаточно низкой температуре T_f PNR становятся замороженными. На рисунке 5, взятым из статьи [13], наглядно показана схема эволюции PNR в релаксорном сегнетоэлектрике. Здесь температура T^* соответствует появлению статических PNR, окруженных динамическими PNR в параэлектрической матрице, или при переходе в нанодоменное состояние. T^* может быть результатом локального мезоскопического фазового перехода, который предшествует ФП [10]. Заморозка дипольной динамики сопровождается появлением огромного и широкого пика в температурной зависимости диэлектрической проницаемости. Существование PNR было впоследствии доказано с помощью структурных методов, таких как нейтронное и рентгеновское рассеяние [14-15].

Существуют несколько моделей, объясняющих существования PNR [9]:

1. Первая модель предполагает, что PNR являются результатом локального фазового перехода, или фазовых флуктуаций, поэтому кристалл состоит из наноразмерных полярных островков, встроенных в кубическую матрицу, в которой симметрия остается неизменной [7,16-20];
2. Вторая модель предполагает переход, который происходит во всех областях кристалла, и кристалл состоит из низко-симметричных нанодоменов, разделенных доменными стенками [21-23].

Вторая модель [21,24], основанная на теоретическом подходе Имри и Ма [25], предполагает наличие в объеме кристалла случайного поля (random field - RF), связанного с зарядовой неоднородностью.



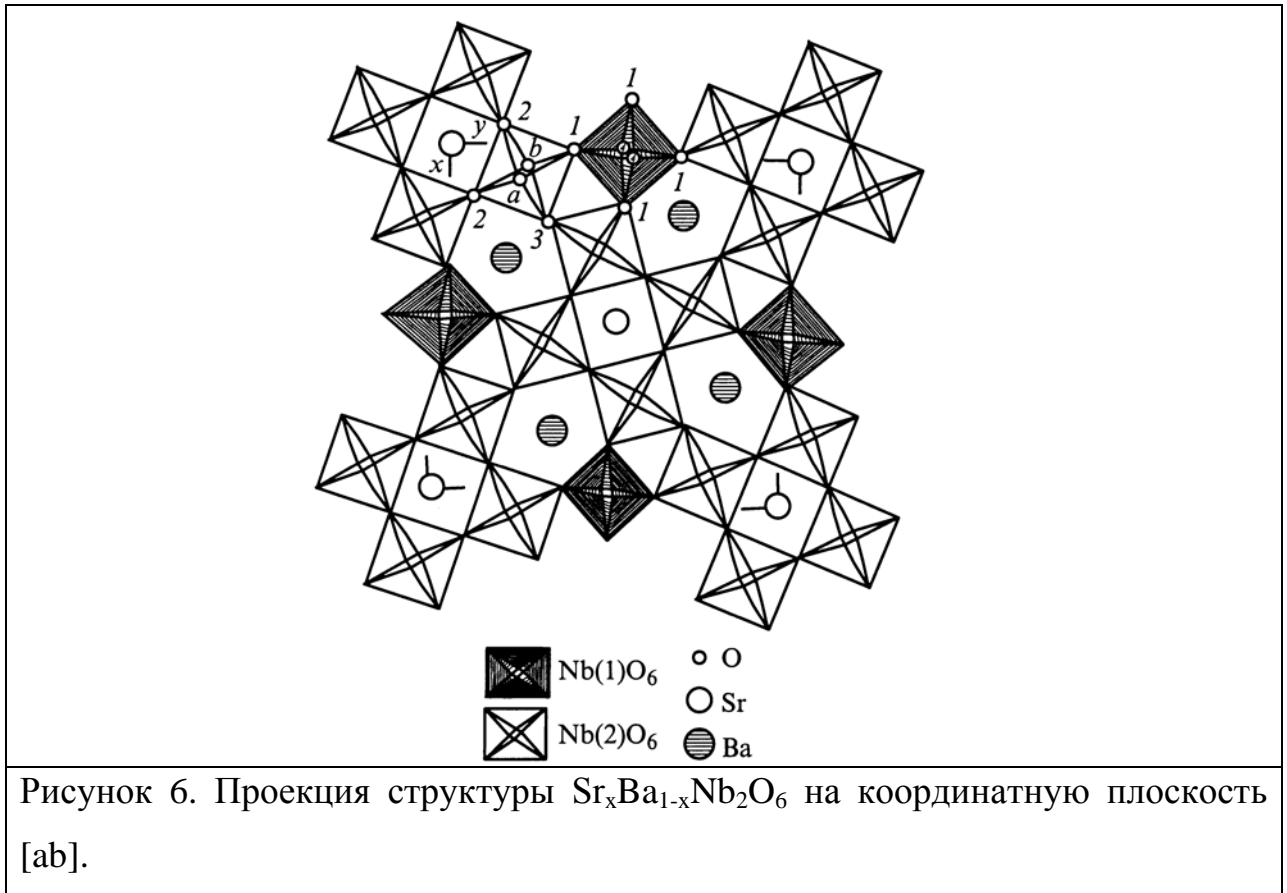
Кроме того, существование PNR выше температуры фазового перехода $T_{ф.п.}$ приводит к появлению эффектов, симметрично запрещенных, например, пьезоэффекта и P-E петель гистерезиса выше T_C в SBN, т.е. в параэлектрической centrosymmetric фазе [26].

1.3 Одноосные релаксорные сегнетоэлектрики SBN и его семейства

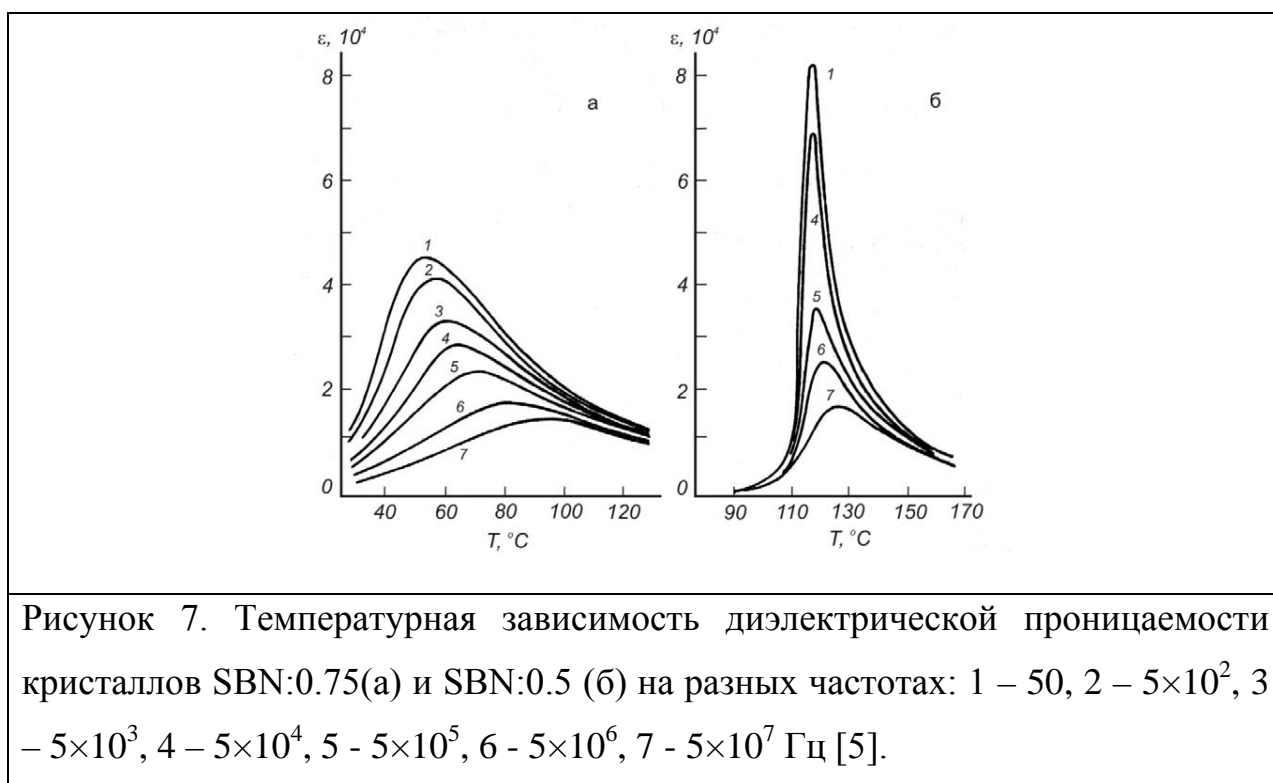
1.3.1 Свойства и структура кристаллов SBN

В данном разделе изложение материала основано на монографии [5]. Кристаллы твердых растворов $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (SBN-x) относятся к классу релаксорных сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом. В полярной фазе они имеют тетрагональную симметрию $4mm$ (рисунок 6). При $T \sim T_C$

происходит размытый сегнетоэлектрический фазовый переход первого рода в параэлектрическую centrosymmetric фазу $4/m\bar{m}$. Пространственная группа симметрии $P4bm$. Структура устойчива в интервале составов $Sr_{0,2}Ba_{0,8}Nb_2O_6$ - $Sr_{0,8}Ba_{0,2}Nb_2O_6$.



Температура Кюри и размытие фазового перехода зависят от соотношения $[Sr]/[Ba]$ (рисунок 7). Температура Кюри для SBN-x медленно понижается от 250°C до 50°C с увеличением $[Sr]$ от 0,25 до 0,75. Одновременно увеличивается размытие максимума диэлектрической проницаемости ϵ (рисунок 7). Размытие фазового перехода качественно связывают с неупорядоченностью распределения ионов Ba и Sr по катионным позициям [5]. Сходные эффекты наблюдаются при введении легирующих примесей редкоземельных элементов [27].



Кристаллы SBN относятся к структуре тетрагональных вольфрамовых бронз. Согласно рентгеноструктурным исследованиям [28], структуру SBN составляют два типа кристаллографически независимых NbO_6 -октаэдров, которые объединены вершинами в трехмерный каркас (рисунок 6). В этом каркасе вдоль полярной оси c существует три типа структурных каналов, а именно: канал С-треугольный, пустой; канал В-четыреугольный, заполнен только атомами Sr; канал А-пятиугольный, наиболее крупный, заполнен как атомами Sr, так и атомами Ba. В структуре заполнено $5/6$ катионных позиций, распределение атомов по катионным позициям является статистическим. В работе [29] при исследовании методом рентгеновской дифракции было показано, что изменение соотношения $[\text{Ba}]/[\text{Sr}]$ сопровождается изменением заселенности катионных позиций в пятиугольном канале, тогда как заселенность четырехугольного канала не меняется. Таким образом, релаксорные характеристики SBN определяются статистикой заполнения больших пятиугольных каналов А атомами Sr и Ba. Кроме того, в этой работе было показано, что с уменьшением соотношения $[\text{Sr}]/[\text{Ba}]$ расщепление позиций Ba и Sr возрастает, а также увеличивается ацентричность октаэдров $\text{Nb}(1)\text{O}_6$ и $\text{Nb}(2)\text{O}_6$ (т.е. величина смещения ионов Nb из

центров октаэдра). Это качественное увеличение структурного упорядочения согласуется с ослаблением релаксорных свойств (уменьшением размытия фазового перехода) по мере уменьшения концентрации [Sr] (рисунок 7).

Как было сказано выше, при гетеровалентном замещении, в частности при легировании кристалла SBN ионами редкоземельных металлов, например, Ce^{3+} или Yb^{3+} , свойства изменяются аналогично увеличению [Sr]/[Ba] [30-31]. Наиболее вероятным расположением Ce^{3+} является четырехугольный канал В [27], т.е. ионы Ce^{3+} замещают ионы Sr^{2+} . Качественно влияние легирования можно объяснить следующим образом. При замещении двухвалентных ионов Sr^{2+} ионами Ce^{3+} необходимость зарядовой компенсации приводит к увеличению концентрации катионных вакансий ($[\text{V}_{\text{Sr}}]^{2-}$ или $[\text{V}_{\text{Ba}}]^{2-}$), т. е. к увеличению структурной неупорядоченности и зарядовой неоднородности.

Итак, качественной причиной релаксорных свойств кристаллов SBN является их структурная неупорядоченность - статистическое распределение Sr и Ba по катионным позициям. При этом кристаллы с меньшей концентрацией Sr (например, SBN40) по свойствам наиболее близки к обычным сегнетоэлектрикам, тогда как SBN75 и SBN60 с примесями редкоземельных металлов (SBN60-Ce) обладают наиболее выраженными релаксорными свойствами. Как упоминалось выше, в качестве причины появления PNR авторы модели [32] предлагают зарядовую неоднородность. В нелегированном SBN в качестве причины зарядовой неоднородности предполагается неоднородное распределение незаполненных катионных позиций ("вакансий") по каналам А и В и неравенство длин связи Ba-O и Sr-O в каналах А, сопровождающееся искажением NbO_6 -октаэдров [32]. Структурное разупорядочение приводит к существованию случайного поля (RF) в объеме кристалла.

1.3.2 Особенности доменной структуры и процессов поляризации в кристаллах SBN

Исследованию доменной структуры кристаллов SBN посвящено на данный момент много работ (ссылки в [5], [33-39]. Прежде всего отметим, что поскольку одноосные кристаллы SBN в отличие от "классических" релаксоров PMN [7] симметрично являются одноосными сегнетоэлектриками, для них характерна равновесная доменная структура, возникающая при охлаждении из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу.

Доменная структура кристаллов SBN-х представляет собой игольчатые домены, протяженные в ac (bc) плоскостях, с квадратным сечением в ab плоскости, в соответствии с точечной симметрией $4mm$. Таким образом, в объеме домены имеют форму четырехгранных пирамид, вытянутых от поверхности вглубь образца. Поперечное сечение и длина доменов составляют микроны и 100-200 мкм, соответственно. Первые работы по выявлению доменной структуры были выполнены [5] методом химического травления. Также иглообразная форма доменов была установлена с помощью высокоразрешающей рентгеновской дифракции [39]. Последующие исследования [34-38], выполненные различными методами, подтвердили эту оригинальную структуру доменов, не наблюдаемую ранее в других сегнетоэлектриках. Сильную анизотропию доменов пытались связать с существованием в структуре упомянутых выше структурных каналов [40].

В работах [34] была исследована доменная структура на свежих сколах кристалла SBN-0,61 и 0,75 на (001) и (110) поверхностях рисунка 8, исследования проводилось с помощью декорирования нематическими жидкими кристаллами поверхности свежего скола. Для выявления доменной структуры на полярной поверхности прикладывались к кристаллу умеренные импульсные поля. В работах [36-38] методами конфокальной рамановской микроскопии и атомно-силовой микроскопии была уточнена квадратоподобная форма доменов на полярной поверхности SBN.

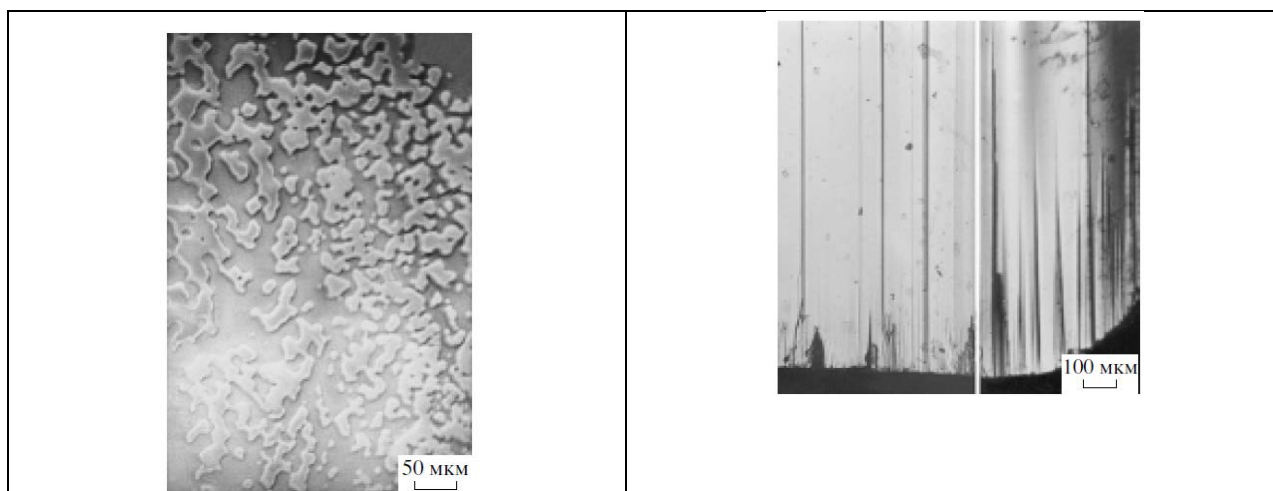
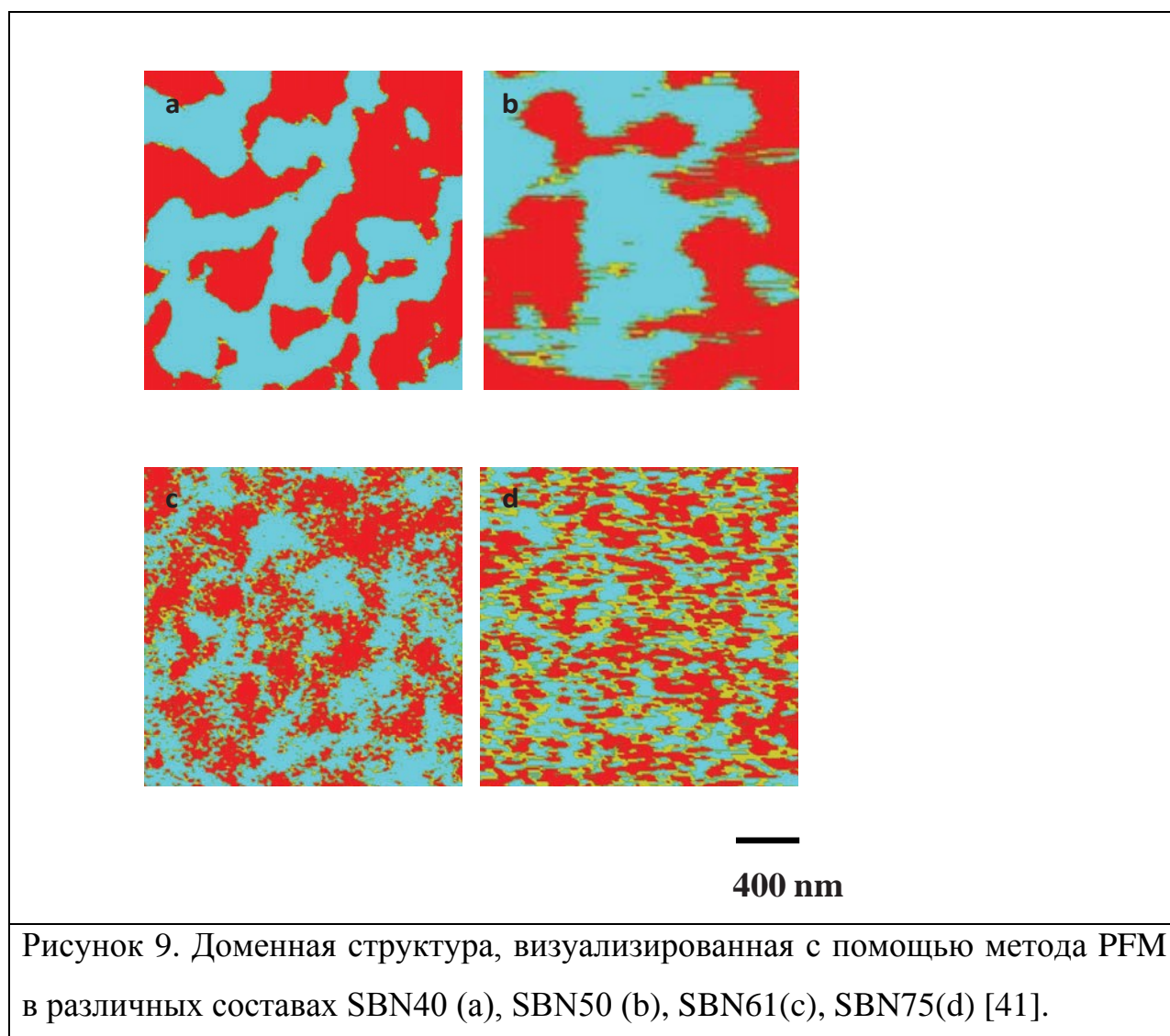


Рисунок 8. а) Домены на (001) плоскости в кристалле SBN-0.61, не подвергавшемся сильным электрическим воздействиям[34]; б) Домены на плоскости (110) в кристалле SBN-0.61[34].

Помимо описанной выше доменной структуры в полярной фазе, для SBN характерны упомянутые в разделе 1.2 "полярные нанорегионы" PNR (в разных источниках "нанодомены" или "полярные нанокластеры" [41]), сосуществующие с обычными сегнетоэлектрическими доменами. Первые указания на наличие в SBN доменов субмикро- и наноскопического масштаба были получены в работах [40,42]. Подробное исследование нанодоменной структуры SBN, ее связи с релаксорными свойствами и обсуждение в рамках модели случайного поля Изинга (random field Ising model - RFIM) [22,32] выполнено в работе [41] (и в предыдущих работах этой группы, цитированных там же).

На рисунке 9 представлены изображения доменной структуры, полученные методом микроскопии пьезоотклика (PFM) на полярных плоскостях кристаллов SBN четырех составов: $x=0.4$, 0.5 , 0.6 , 0.75 [41]. Изображения получены после длительной (\approx год) выдержки кристаллов при комнатной температуре, т. е. наблюдаемые структуры являются квазиравновесными. Темные области соответствуют изображениям доменов, светлые пятна - области с низким пьезосигналом, которые, по мнению авторов [41], представляет собой области ультратонких доменов (≤ 10 нм), не разрешаемых методом PFM. По мере увеличения $[Sr]$, преобладающими становятся домены с малым поперечным

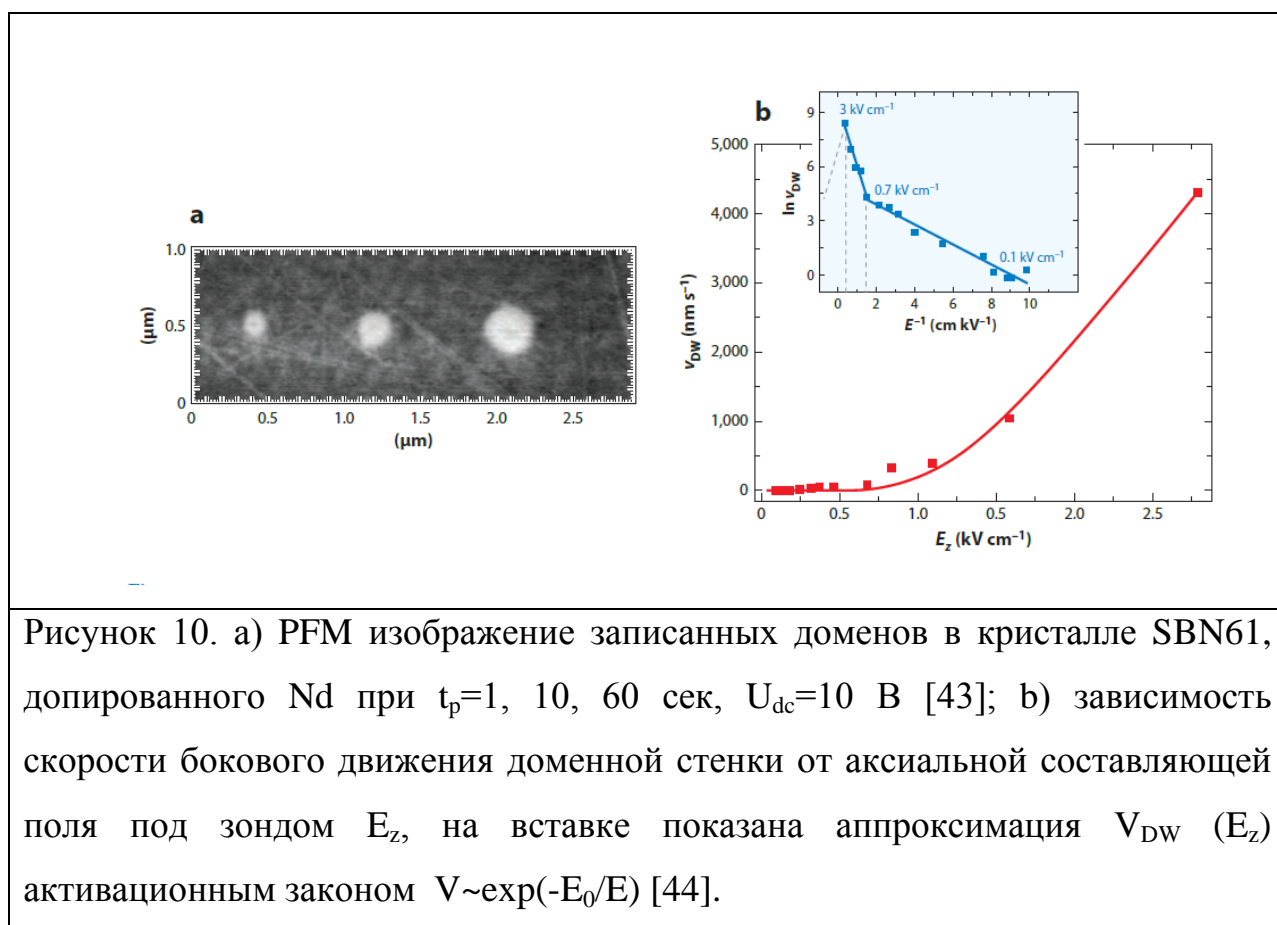
сечением; расчет распределения по размеру показал, что с увеличением x от 0.4 до 0.75 средняя площадь поперечного сечения доменов уменьшается от 1.1 до 0.05 (± 0.02) $\mu\text{м}^2$. Сравнение полученных статистических оценок с теоретическими предсказаниями для систем RFIM привело к заключению, что при $[\text{Sr}] \geq 0.6$ эффекты влияния случайного поля усиливаются. Другими словами, изменение характера доменной структуры коррелирует с усилением релаксорных свойств, наблюдаемым при измерениях $\epsilon(T)$ (рисунок 7).



Кроме того, в [41] после приложения внешнего поля в кристаллах SBN75 и SBN-Se методом микроскопии пьезоотклика были получены петли пьезоэлектрического гистерезиса вплоть до $T = T_c + 50^\circ\text{C}$. Одновременно в этой же температурной области наблюдались крупные квазистатические PNR, которые

можно рассматривать в качестве прекурсоров доменов, образующихся при охлаждении в сегнетофазу.

В работах [43-44] было показано с помощью PFM экспериментов, что переполяризация происходит при напряжениях, соответствующих полю, намного ниже, чем коэрцитивное поле E_c (рисунок 10а). Было обнаружено, что боковое движение доменной стенки происходит под действием полей $E \ll E_c$, где процесс качественно объясняет релаксацию поляризации в кристалле SBN с гигантским временем релаксации в малых полях (рисунок 10б).



Помимо изменения размеров доменов, с ростом соотношения Sr/Ba в [41] наблюдалось увеличение размытия доменных границ. Размытие доменных границ характерно для SBN и наблюдалось также в [45]; авторы оценивают толщину границы ≥ 70 нм. В этом заключается принципиальное отличие релаксоров от классических сегнетоэлектриков, в которых доменная граница теоретически имеет размер порядка постоянной решетки (например, [46]).

Из ранее полученных экспериментальных данных [44,47-48] известно, что в кристаллах SBN релаксорные свойства проявляются в аномальных характеристиках поляризации, в частности в поведении петель диэлектрического гистерезиса. Обсудим специфику петель температурного гистерезиса $\Delta P(T)$ и диэлектрического гистерезиса $P - E$, померенных макроскопическими методами. В работе [48] было показано, что зависимости $\Delta P(T)$ при охлаждении и нагревании не совпадают, причем величина температурного гистерезиса зависит от скорости изменения температуры (рисунок 11). Это объясняется в первую очередь униполярностью образцов (измерения проводились в неполяризованных кристаллах). При исследовании $P - E$ гистерезиса было показано, что в точке T_m петля не исчезает в отличие от классических сегнетоэлектриков. При увеличении температуры до $T \sim 90^\circ\text{C} > T_m \sim 80^\circ\text{C}$ петля вырождается и становится вытянутой.

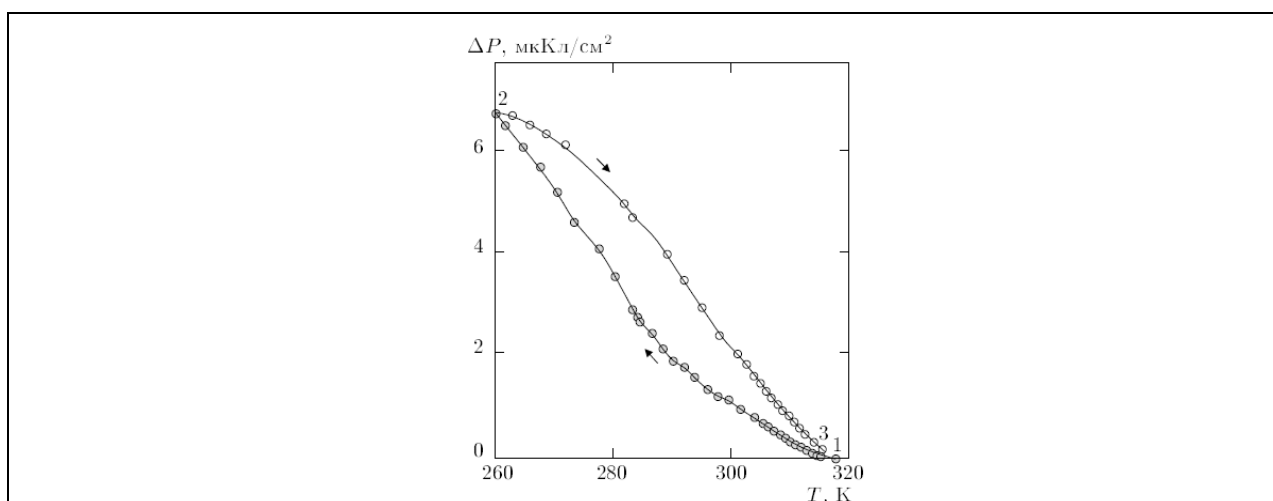


Рисунок 11. Изменение поляризации ΔP при охлаждении и нагревании кристаллов SBN (La+Ce) в E_0 [48].

При исследовании диэлектрического гистерезиса $P-E$ в медленно меняющихся (квазистатических) полях (рисунок 12) было обнаружено несовпадение траекторий первых циклов и незамкнутая форма петель гистерезиса. После нескольких полевых циклов петля выходит на квазистационарную форму, в которой величина амплитуды (остаточная поляризация P_r) существенно уменьшена по сравнению с P_r в первом цикле (рисунок 12). Аналогичные результаты были получены в работе [49]. Качественно

такое поведение может быть объяснено следующим образом [8,48]. Как упоминалось выше, в SBN имеет место разупорядочение ионов Ba и Sr по двум катионным позициям, приводящее к градиенту их концентрации и локальным внутренним электрическим полям E_i . Локальная свободная энергия описывается по аналогии со случаем сегнетоэлектрика во внешнем электрическом поле асимметричной двухминимумной функцией поляризации (рисунок 12б) :

$$F = -\alpha P^2 + \beta P^4 - (E_i + E)P \quad (1.7),$$

где E - внешнее поле. Т.к. объемы областей $F(P)$ не равны, то при $E=0$ может существовать ненулевое суммарное внутреннее поле образца. Несовпадение первых циклов петель гистерезиса свидетельствует о том, что в кристалле SBN присутствуют области с большей асимметрией $F(P)$ (рисунок 12б), которая сохраняется и в прикладываемых электрических полях. Этот факт свидетельствует о сильной униполярности, упомянутой выше.

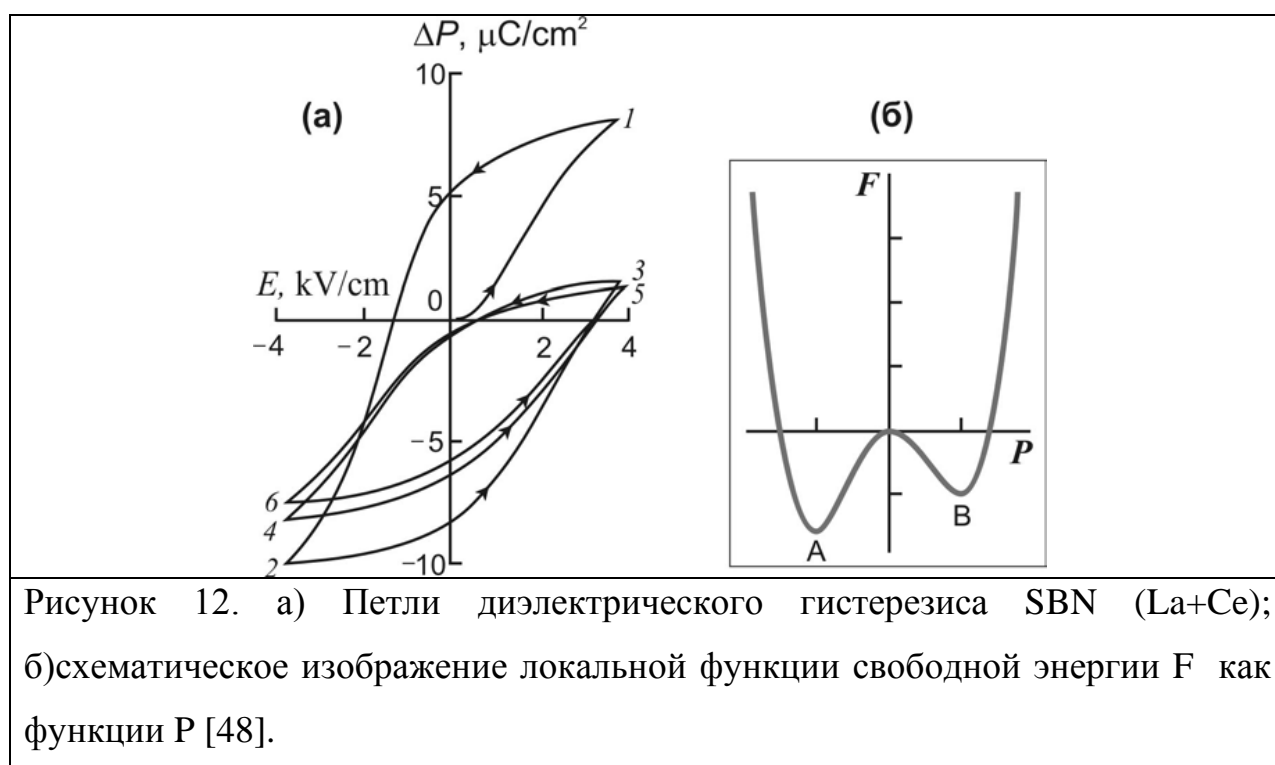
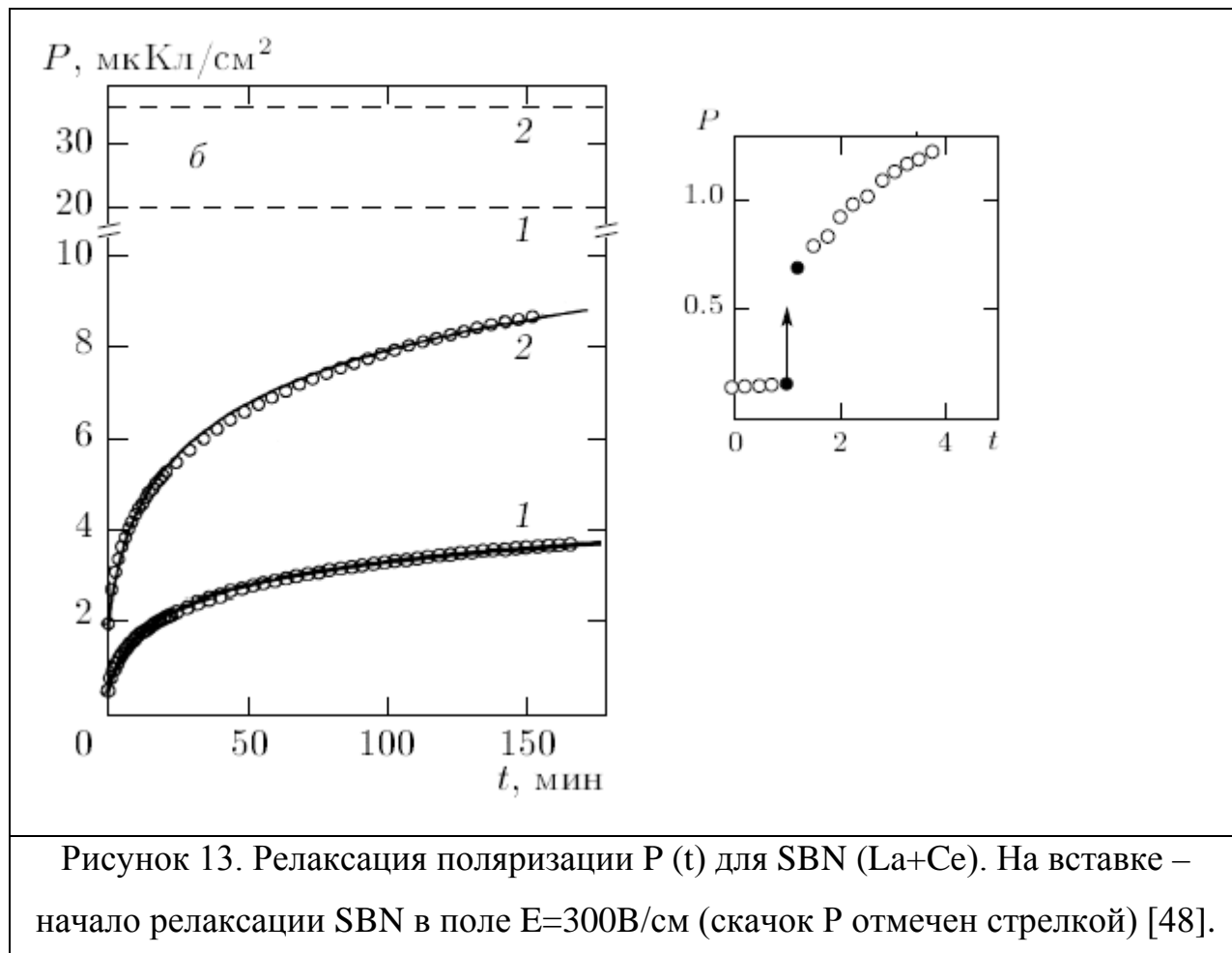


Рисунок 12. а) Петли диэлектрического гистерезиса SBN (La+Ce); б)схематическое изображение локальной функции свободной энергии F как функции P [48].

Релаксация поляризации во внешнем поле (как при $E > E_c$, так и при $E < E_c$), (рисунок 13) в кристаллах SBN принципиально отличается от тех же процессов в классических сегнетоэлектриках. В начальный момент приложения поля поляризация P сначала изменяется скачком, а потом термоактивационно.

Термоактивационный процесс реализуется вплоть до $E \gg E_c$ [50] в отличие от модельных сегнетоэлектриков, в которых при $E > E_c$ происходит надбарьерный (лавинообразный) процесс поляризации, характеризуемый единственным временем переключения.



Наблюдаемую медленную кинетику поляризации авторы [48] интерпретировали как следствие существования широкого спектра времен релаксации, обусловленного неоднородно распределенным внутренним полем E_i в результате структурного разупорядочения. Исследуя термоактивационную стадию релаксации поляризации, авторы [48] аппроксимируют кинетику $P(t)$ обобщенной степенной функцией:

$$P(t) = \frac{P_e - P(t)}{P_e - P_0} = \frac{1}{\left(1 + \frac{t}{\alpha}\right)^n} \quad (1.8),$$

где P_e - равновесная поляризация, P_0 - начальная поляризация, P_e , α , n - свободные параметры.

Используемый авторами [48] подход позволяет рассчитать функцию распределения времен релаксации $f(\tau)$, т. е. энергетических барьеров, определяющих кинетику поляризации. В полях $E > E_c$ спектр $f(\tau)$ резко сужается, но процесс все еще характеризуется достаточно широким спектром времен релаксации [51]. В работе [45] получены сходные медленные кинетики $P(t)$ в SBN во внешних полях. Авторы [45] аппроксимируют наблюдаемую релаксацию $P(t)$ законом Кольрауша - Вильемса- Ватта (KWW),

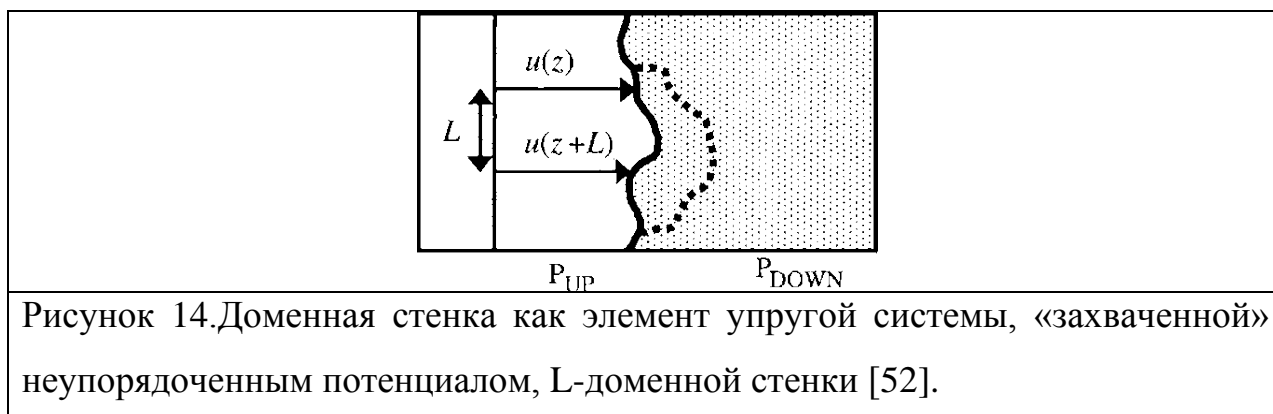
$$P = P_0 - P_\infty e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta} + P_\infty, \quad (1.9),$$

где $\beta \geq 1$, τ - наиболее вероятный интервал времен релаксации. Необходимо подчеркнуть, что подходы [51] и [45] не являются противоречивыми, так как каждый из них основан на представлении поляризации (деполяризации) в виде аддитивного процесса термоактивационной (моноэкспоненциальной) релаксации независимых центров с различными временами релаксации.

Как упоминалось выше в разделе 1.2, пока не существует достаточно обоснованной модели переключения релаксорных сегнетоэлектриков во внешних полях. Наиболее подробно этот вопрос обсуждается в работах Клееманна (ссылки в [22] на примере кристаллов SBN). Предполагается, что в одноосных сегнетоэлектриках процессом, определяющим кинетику поляризации, является боковое движение доменных стенок, а не доменная нуклеация, как в модельных сегнетоэлектриках. Скорость движения стенок замедляется процессами пиннинга, причем центрами пиннинга служат случайные поля в объеме. Для интервала малых полей характерно движение стенок по механизму ползучести (creep).

В последние годы для описания движения доменных стенок при переключении был предложен и обсужден механизм ползучести на примере сегнетоэлектрических неупорядоченных пленок (PZT, PTO) [4, 52]. Механизм ползучести основан на предположении о неидеальности (шероховатости) доменной стенки в неупорядоченной системе. В этом случае поведение доменной стенки во внешнем поле определяется конкуренцией двух вкладов – с одной стороны упругостью, которая стремится выровнять стенку, а с другой стороны

пиннингом на флуктуирующем потенциале, который стремится предотвратить смещение стенки. Зарождение и последующее движение доменной стенки будет иметь место, когда будет достигнут выигрыш в энергии при переключении по отношению к энергии, обусловленной увеличением поверхности доменной стенки и энергии деполяризации.



Скорость движения стенки по механизму ползучести в неоднородной стеклоподобной системе описывается общим выражением:

$$v \sim \exp[-U/(k_B T)] (f_c/f)^\mu \quad (1.10)$$

где U – характеристическая шкала энергии, T – температура, k_B – константа Больцмана, f – движущая сила, f_c – некоторая пороговая величина движущей силы, соответствующая депиннингу стенки; при дальнейшем увеличении f зависимость $v(f)$ изменяется. Для сегнетоэлектрического переключения f и f_c – внешнее приложенное поле и его пороговая величина, соответственно. Для толстых пленок и для объемных кристаллов доменные стенки являются 2D объектами; в этом случае с определенными допущениями можно ожидать $\mu=1$.

Схематически движение доменной стенки, запиннигованной на случайном неупорядоченном потенциале, по механизму ползучести наглядно иллюстрируется на рисунке 14. В равновесии стенка обнаруживает характерную шероховатость (изображенную сплошной кривой). При приложении малой движущей силы $f < f_c$ стенка смещается в другое энергетически выгодное положение (изображенное пунктирной кривой).

С помощью механизма ползучести была интерпретирована динамика доменов под действием поля зонда АСМ в тонких пленках PZT [52]. Впоследствии этот механизм стал привлекаться для обсуждения переключения в объемных сегнетоэлектрических кристаллах, главным образом в релаксорах благодаря их неоднородности. В [22] было высказано предположение, что в релаксорных сегнетоэлектриках доменные стенки пиннингуются на неоднородном случайном поле в объеме. В работах [53-54] для кристаллов SBN-Ce, обладающих ярко выраженными релаксорными свойствами, получены не прямые указания на динамику доменов по механизму ползучести. В работе [44] было обнаружено, что в кристаллах SBN-Nd во внешнем поле $E < E_c$ динамика доменов происходит также по механизму ползучести. Поэтому ниже результаты исследования переключения под действием поля зонда АСМ на неполярной поверхности SBN будут обсуждаться с позиций механизма ползучести.

1.4 Принцип преобразования частоты излучения во вторую гармонику (ВГ) на сегнетоэлектрических доменах

Одной из актуальных задач фотоники является получение интенсивного (вплоть до ГВт) видимого и УФ излучения.

Сегнетоэлектрические домены представляют собой эффективную нелинейную среду для преобразования частоты оптического излучения благодаря фундаментальной зависимости знака нелинейной квадратичной восприимчивости $\chi(2)$ (или, что то же самое, нелинейного коэффициента d_{ijk}) от направления спонтанной поляризации P_s . Идея нелинейного преобразования в среде с пространственно-модулированной $\chi(2)$ основана на фундаментальных соотношениях [55, 56], приведенных ниже для преобразования во вторую гармонику (ВГ). В нелинейном случае поляризация может быть представлена в виде ряда:

$$P(\omega) = P(1)(\omega) + P(2)(\omega) + P(3)(\omega) + \dots = \varepsilon_0\chi(1)E(\omega) + \varepsilon_0\chi(2)E(\omega_i)E(\omega_j) + \varepsilon_0\chi(3)E(\omega_i)E(\omega_j)E(\omega_l) + \dots \quad (1.11)$$

где $P(1)(\omega)$ – линейная поляризация, $\chi(n)$ – восприимчивость. Волна поляризации $P(2)$ порождает волну второй гармоники $E(2\omega)$, интенсивность которой в упрощенном виде:

$$I_{2\omega} = \frac{52.2d_{eff}^2 L^2 I_{\omega}^2}{n_{\omega}^2 n_{2\omega} \lambda_{2\omega}^2} \left(\frac{\sin \Delta k L / 2}{\Delta k L / 2} \right)^2 \quad (1.12)$$

где Δk – разность фаз волн второй гармоники (ВГ), генерируемых в разных точках, L – длина взаимодействия, d_{eff} – эффективный нелинейный коэффициент, определяемый геометрией взаимодействия, I_{ω} – интенсивность фундаментальной волны, n_{ω} , $n_{2\omega}$ – показатели преломления. Фазовое рассогласование волн определяется выражением:

$$\Delta k = k_{2\omega} - 2k_{\omega} = (4\pi/\lambda_1)(n_{2\omega} - n_{\omega}) \quad (1.13)$$

где λ_1 – длина волны фундаментального излучения.

Усиление $I_{2\omega}(L)$ требует выполнения условия сохранения энергии и импульса. Традиционным методом реализации усиления является обеспечение фазового синхронизма фундаментальной и преобразованной волн:

$$k_{2\omega} = 2k_{\omega} \quad (1.14)$$

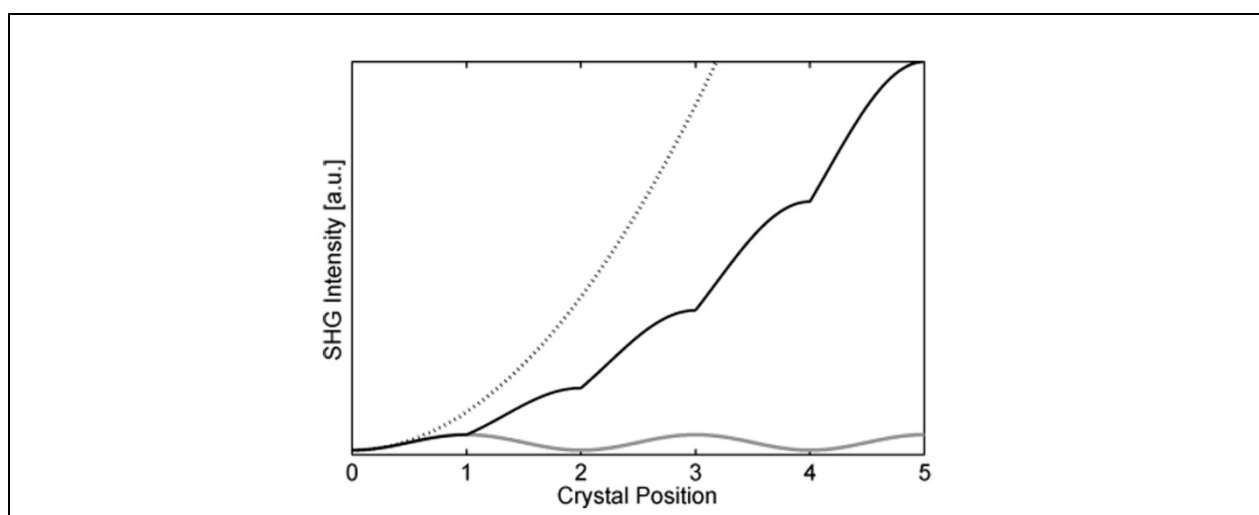


Рисунок 15. Зависимость интенсивности ВГ от длины взаимодействия L в отсутствие фазового синхронизма (нижняя кривая), при фазовом синхронизме (верхняя пунктирная кривая) и при QPM (средняя кривая).

Другая возможность компенсации фазового рассогласования волн достигается при условии «фазового квазисинхронизма» (QPM):

$$k_{2\omega} = 2k_{\omega} + k_g, \quad (1.15),$$

где период вектора обратной решетки k_g :

$$\Lambda = m (2lc) = m [\lambda/2(n_{2\omega} - n_{\omega})] \quad (1.16)$$

где $m = 1, 3, \dots$

Режим QPM на пространственно-модулированных решетках $\chi(2)$ с периодом Λ может быть реализован различными способами, например, в системе регулярных микродвойников [55]. В данном случае рассматривается QPM-преобразование на структурах антипаралельных (180°) сегнетоэлектрических доменах.

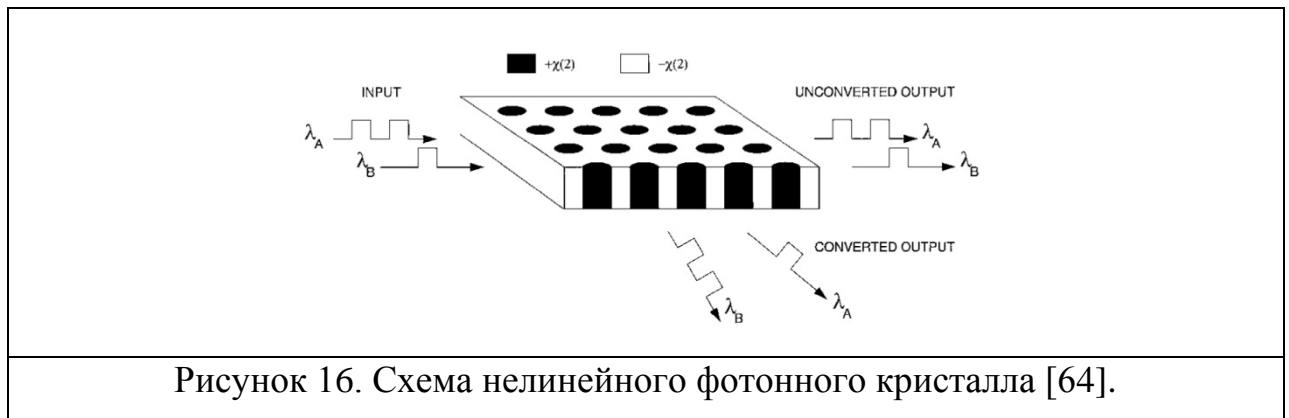
Режим QPM обладает рядом преимуществ по сравнению с режимом фазового синхронизма. Хотя для QPM величина $I_{2\omega}$ при равных d_{eff} в $\pi/4$ ниже, чем в случае фазового синхронизма (рисунок 15), эта потеря компенсируется возможностью задействования максимального d_{ijk} , не используемого в обычном режиме. Например, в LiNbO_3 для преобразования во ВГ в режиме фазового синхронизма ($oo \rightarrow ee$) используется коэффициент $d_{31} = 5.95 \text{ pm/V}$ (для $\lambda = 1064 \text{ nm}$). В режиме QPM можно преобразовать необыкновенную волну, т.е. использовать коэффициент $d_{33} = 34.4 \text{ pm/V}$ [3, 57]; тогда эффективный нелинейный коэффициент:

$$d_{\text{eff}} = (2/m\pi)d_{33} = 22 \text{ pm/V} \quad (1.17)$$

и для QPM 1-го порядка ($m = 1$) согласно (11) интенсивность ВГ возрастает в 15 раз. Режим QPM в принципе обеспечивает неограниченное расширение спектральной области преобразуемого излучения, поскольку согласно (1.15) эта область определяется лишь периодом Λ . Это важно применительно к преобразованию частот практически интересных лазеров (Ti-сапфирового и полупроводниковых инжекционных, используемых в оптических волноводах), с излучением в области $\leq 0.8 \text{ мкм}$.

В кристаллах SBN или LiTaO₃, в отличие от ниобата лития, не реализуется фазовый синхронизм из-за низкой величины двупреломления. Поэтому получение ГВГ возможно лишь в режиме QPM-преобразования. Впервые на доменах SBN было получено преобразование во ВГ и потом в третью гармонику в работе [58-59].

Возможность преобразования излучения во ВГ на регулярных доменных структурах (РДС), созданных преимущественно в кристаллах LiNbO₃ и LiTaO₃ была продемонстрирована в начале 90-х г.г. в ряде работ, после чего появилось огромное число публикаций на эту тему [3, 60]. В режиме QPM было получено также преобразование в 3-ю гармонику [59] и преобразование вниз и вверх [61]. В дальнейшем была сформулирована идея "нелинейного фотонного кристалла" [62], т. е. знакопеременной двумерной решетки $\chi^{(2)}$, одним из вариантов которой является 2D- РДС (рисунок 16). В нелинейном фотонном кристалле в отличие от линейного [63] диэлектрическая восприимчивость $\chi(1)$ пространственно однородна.



Условие QPM для нелинейного фотонного кристалла записывается в виде

$$k_{2\omega} = 2k_{\omega} + G_{n,m} \quad (1.18)$$

где $G_{n,m}$ - вектор обратной решетки для 2D-структуры. Такие структуры обеспечивают принципиально новые возможности преобразования излучения, такие, например, как многоволновое преобразование. Преобразование излучения в области 0.8-0.9 мкм требует создания доменных структур с периодом $\sim 2 - 3$ мкм. Как будет показано ниже, одним из способов создания структур такого масштаба вплоть до субмикронного, является метод АСМ и электронное облучение. С другой стороны, методы нелинейной оптики, в частности,

исследование характеристик ГВГ излучения, преобразованного на доменах, служат удобным инструментом для характеристики доменных структур в объеме и дополняют результаты исследования поверхностными методами, такими, например, как PFM.

1.5 Создание доменных структур постоянным полем зонда АСМ и электронным облучением.

Для решения проблемы преобразования излучения на микродоменных структурах был предложен ряд методов создания таких структур [3]. Наиболее перспективными для создания структур с периодами от $\Lambda = 2 - 4$ мкм до субмикронного масштаба является метод АСМ и родственный метод электронного облучения [3]. Методики создания доменов полем зонда АСМ и локальным электронным облучением, а также имеющаяся библиография по этим вопросам будут обсуждены подробно в Главах 3 и 4, соответственно. В данном параграфе коротко сформулируем состояние проблемы. Пример записи доменов методом АСМ приведен на рисунке 17 [65]. Механизм формирования доменов в нетривиальных условиях сильно пространственно неоднородного поля зонда АСМ практически не изучен. Подавляющее большинство работ выполнено в кристаллах LiNbO_3 и LiTaO_3 , обладающих исключительно высокими коэрцитивными полями в интервале 60-220кВ/см (в зависимости от состава) [3].

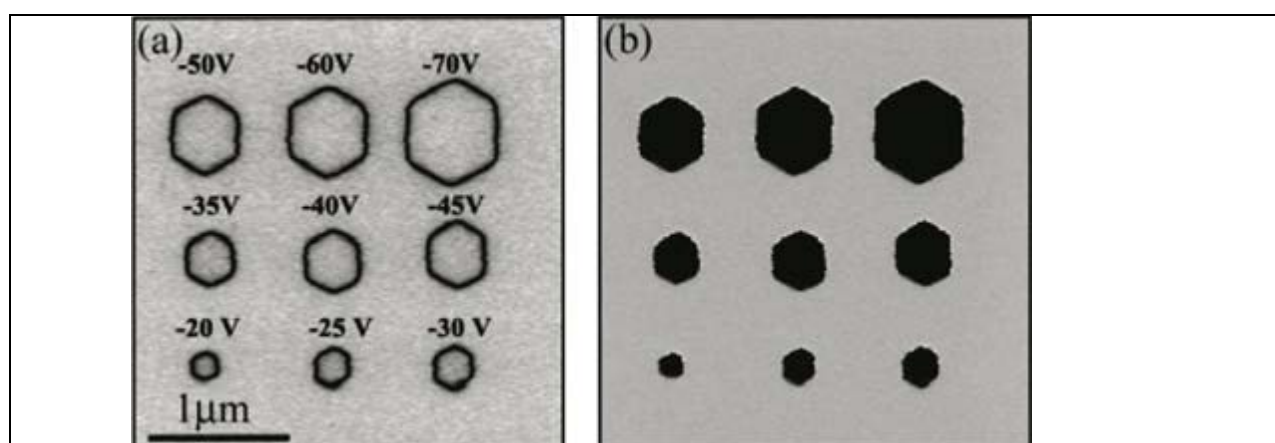


Рисунок 17. а) амплитудное и б) фазовое PFM-изображение сегнетоэлектрических доменов в LiNbO_3 , образованных при 10 мс, при приложении разных импульсов напряжения [65].

Современная аппаратура АСМ не обеспечивает такие высокие поля, поэтому немногочисленные исследования механизмов переключения LiNbO_3 и LiTaO_3 под действием поля зонда АСМ были выполнены лишь в ультратонких кристаллах $d \leq 20 \text{ }\mu\text{m}$ [3]. Как было установлено в пионерских работах Института Кристаллографии РАН [43-44, 66-68], удобным лабораторным объектом для исследований АСМ записи доменов и преобразования излучения на записанных структурах является кристалла SBN. Низкие коэрцитивные поля $E=2\text{-}5\text{кВ/см}$ позволяют получить переключение на полярной поверхности SBN начиная с $U_{\text{DC}} \leq 10\text{В}$ [43-44], т.е. при стандартных условиях АСМ (рисунок 10а). В SBN была реализована запись 1D и 2D структур с различными периодами [43,67]. На записанных доменных решетках методом нелинейной дифракции наблюдалась эффективная ГВГ Ti-сапфирового лазера ($\lambda=800 \text{ }\mu\text{m}$) [68]. Таким образом, этот материал удобен для лабораторных исследований процессов нелинейного преобразования излучения в нелинейных фотонных кристаллах. Кроме того, полученные результаты информативны для анализа переключения релаксорных сегнетоэлектриков, пока еще практически не изученного. Обзор литературы по созданию доменов электронным облучением в монографии [3] свидетельствует об отсутствии исследований механизма этого процесса, что не позволяет разработать режимы контроля параметров записанных структур.

Анализ литературы показал также, что в последние годы появился интерес к преобразованию излучения на доменах в оптических волноводных структурах на сегнетоэлектриках [69]. Активно исследуемым методом создания волноводов в сегнетоэлектриках является имплантации легких ионов, в частности, He^+ [70]. В случае волноводов использование метода АСМ так же, как электронного облучения, для записи доменов является более подходящим, чем в кристаллах, поскольку в обоих случаях локальное поле спадает на глубине порядка мкм, сопоставимой с толщиной стандартных оптических волноводов. Работ по созданию и исследованию доменных структур методом АСМ и электронным лучом в оптических волноводах, изготовленных ионной имплантацией, не имеется.

1.6 Постановка задачи

Анализ литературы показал актуальность развития методов создания и исследования микродоменных структур с заданной конфигурацией в кристаллах и оптических волноводах и перспективность методов АСМ и электронного облучения для этих целей. Это определило постановку двух взаимосвязанных задач диссертации:

1. Выполнить полную (трехмерную) характеризацию записи доменов и доменных структур в кристаллах SBN методами АСМ и проанализировать специфику переключения, связанную с релаксорной природой этого материала.
2. На основе методического подхода, разработанного при исследованиях объемных кристаллов, исследовать процессы формирования доменов и доменных структур в оптических волноводах, полученных методом имплантации ионов He^+ в кристаллах SBN и LiNbO_3 , и проанализировать особенности переключения, связанные с He-имплантированным структурно нарушенным слоем.

Глава 2. Методика проведения эксперимента методами зондовой микроскопии в сегнетоэлектрических кристаллах SBN

2.1 Принципы записи и исследования доменов и доменных структур с помощью зондовой микроскопии

На сегодняшний день, одним из активно применяемых и развиваемых методов изучения сегнетоэлектрических структур является использование метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) [71-74]. АСМ является самым прецизионным оборудованием для исследования структуры и статики доменов на наноуровне. Режимы исследования объектов на АСМ делятся на три категории: контактный, прерывисто-контактный и бесконтактный режимы. Все эти режимы зависят от различного рода взаимодействий иглы кантилевера с поверхностью. Основным элементом, определяющим возможность и разрешения микроскопа, является кантилевер. Сила, действующая между иглой кантилевера и образцом, является суммой Ван-дер-Ваальсовых, электростатических и капиллярных сил, которые компенсируются при прогибе кантилевера (рисунок 18). Деформация кантилевера в результате сканирования регистрируется с помощью лазерного луча, который попадает на четырехсекционный фотодиод и преобразуется в сигнал. Далее идет преобразование аналогового сигнала в цифровой, а изображение формируется при сканировании острия кантилевера по поверхности образца.

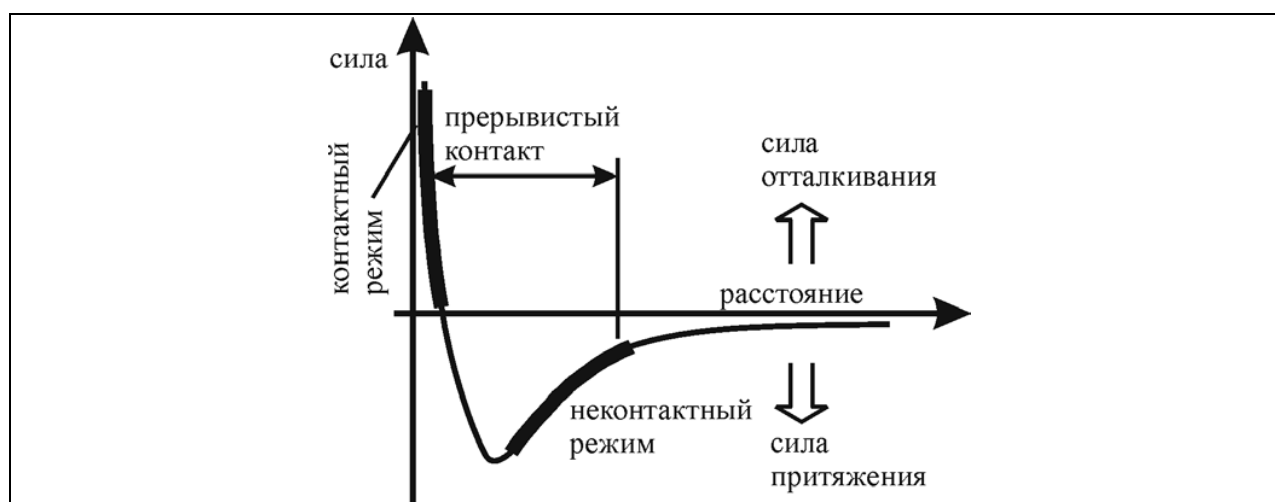


Рисунок 18. Зависимость силы взаимодействия от расстояния между иглой и образцом.

Режим контактной АСМ (рисунок 18) определяется короткодействующей силой ($\sim 10^{-6}$ - 10^{-8} Н) взаимного притяжения и отталкивания атомов острия кантилевера и поверхности в результате перекрытия их электронных оболочек и кулоновского отталкивания ядер. При приближении иглы кантилевера и поверхности, их атомы притягиваются под действием сил Ван-дер-Ваальса. Когда при притяжении наступает момент перекрытия электронных облаков, атомы начинают отталкиваться.

Исследования сегнетоэлектрической доменной структуры используют метод микроскопии пьезоэлектрического отклика (PFM) контактного режима [66, 71, 73, 75]. Блок-схема контактной моды АСМ представлена на рисунке 19а; рисунок 19б иллюстрирует принцип визуализации доменов методом PFM. Метод PFM - это контактная электростатическая силовая микроскопия, основанная на обратном пьезоэлектрическом эффекте. Удобство использования PFM метода заключается в том, что это универсальный, простой в обращении, неразрушающий метод для визуализации сегнетоэлектрических доменных структур на любых сегнетоэлектрических образцах без необходимости предварительной подготовки образца. Основа PFM метода заключается в приложении переменного напряжения U_{ac} между образцом и зондом, что в свою очередь приводит к появлению сигнала локального обратного пьезоэлектрического отклика

$$\varepsilon_{jk} = \pm d_{ijk} E_i \quad (2.1),$$

где ε_{ij} - механическая деформация, E_i - поле, величина которого определяется U_{ac} , d_{ijk} - пьезоэлектрический коэффициент. Знак и величина d_{ijk} в сегнетоэлектриках определяется направлением и величиной спонтанной поляризации P_s , откуда следует зависимость знака деформации от знака P_i . Метод PFM-это однопроходная методика, позволяющая одновременно получать как рельеф образца, так и сигнал электромеханического отклика (ЭМО) (рисунок 19а). При приложении переменного напряжения с амплитудой V и частотой f к зонду приповерхностная область начинает осциллировать, что в свою очередь приводит к вибрациям балки зонда, амплитуда которых измеряется оптической системой

регистрации отклонения балки (рисунок 19б). Для стандартной PFM методики исследования сегнетоэлектрических доменов U_{ac} установлены набор значений частоты $f \approx 10-100$ кГц и амплитуды $V \approx 1-10$ В.

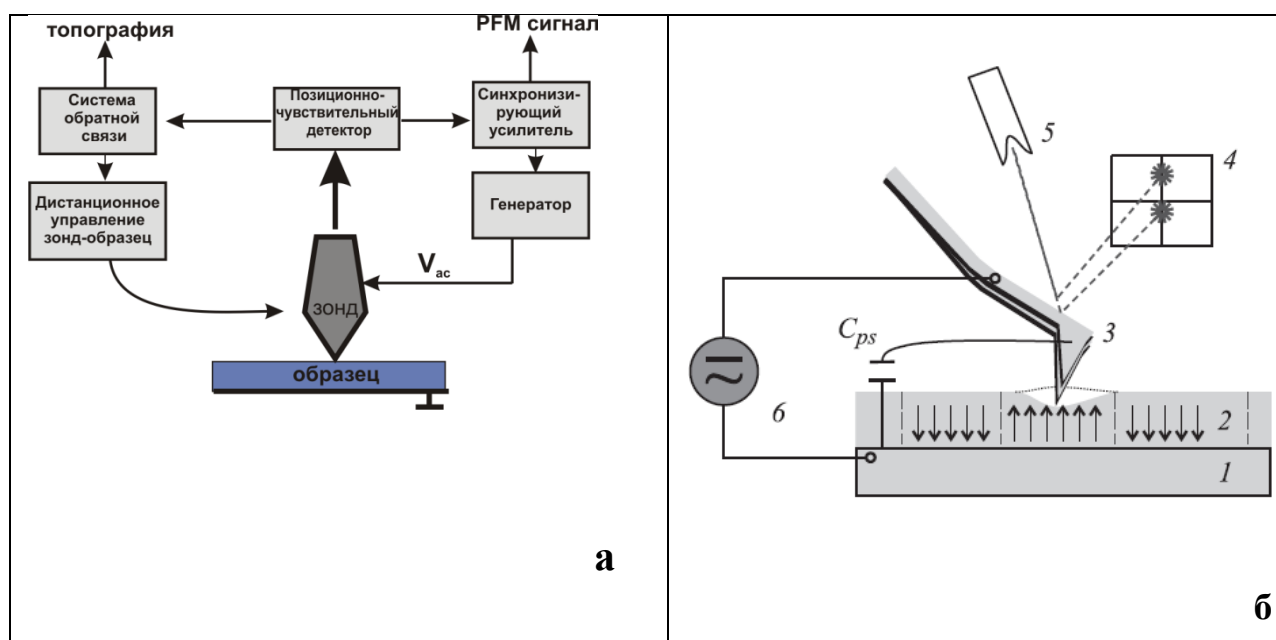


Рисунок 19. а) Схема контактной моды АСМ (левая часть) и метода пьезоэлектрического отклика (правая часть) [73]; б) Схема АСМ эксперимента по созданию и исследованию сегнетоэлектрических доменов, где 1-проводящий электрод, 2- кристалл, 3-зонд, 4-фотодатчик, 5-лазер, 6-источник переменного и постоянного напряжений [75].

Получение PFM изображений описано подробно в монографии [71]. Визуализация доменов (появление контраста) происходит благодаря тому, что электромеханический отклик (ЭМО) образца зависит от знака поверхностного заряда (т.е. домена); сигналы ЭМО от доменов противоположного знака находятся в противофазе (рисунок 19 б). Изображение формируется с помощью выставленных значений фазы θ (определяет направление поляризации домена) и амплитуды R (определяет границу поляризованных областей) в выходном канале синхронизирующего усилителя. С помощью PFM можно исследовать статику и динамику сегнетоэлектрических доменов и доменных структур.

2.2 Используемые экспериментальные методики

В наших экспериментах исследования доменной структуры проводились на атомно-силовом микроскопе NTEGRA PRIMA AFM (NT-MDT, Russia). Исследования основаны на измерении сигнала ЭМО [75]:

$$H_{\sigma} = \left[\frac{1}{k} \frac{dC}{dz} \left(U_{dc} + \frac{V^{\uparrow} + V^{\downarrow}}{2} \right) \mp d_{ij} \right] U_{ac} \quad (2.2),$$

где d_{ij} – пьезоэлектрический коэффициент, определяемый геометрией эксперимента, k – коэффициент жесткости зонда при условии, что его оба конца жестко закреплены (один в держателе, а другой контактирует с поверхностью образца); C – емкость зонд-образец, $(V^{\uparrow} + V^{\downarrow})/2$ – среднее значение контактной разности потенциалов между зондом и поверхностью образца; U_{ac} – переменное напряжение, прикладываемое между зондом и электродом нижней поверхности. Формула (2.2) может быть использована в пренебрежении электростатическим вкладом (первое слагаемое в скобках выражение (2.2)), что реализуется при $k \leq 2$ Н/м [76]. В этих условиях сигнал H_{σ} пропорционален остаточной поляризации P_e .

Схема сил, действующих на кантиливер, представлена на рисунке 20. Наиболее распространенным режимом PFM является так называемый вертикальный режим с аксиальными колебаниями кантилевера нормально исследуемой поверхности ($d_{ij} = d_{33}$ или d_{31}) (рисунок 20б). В некоторых случаях, например, для визуализации доменов на неполярной поверхности, может быть использован латеральный режим, при котором колебания кантилевера происходят в плоскости поверхности и задействован "сдвиговый" пьезокоэффициент (например, $d_{ij} = d_{15}$ для одноосных неравновесных кристаллов типа SBN или LiNbO_3) [76].



С помощью метода литографии в атомно-силовом микроскопе (АСМ) можно записать одиночные домены и 1D и 2D- доменные структуры путем приложения к проводящему зонду, находящемуся в контакте с поверхностью кристалла, постоянного напряжения U_{DC} . Под действием поля зонда происходит локальная переполаризация. В принципе возможна запись доменов с диаметром 40-50 нм, сопоставимым с радиусом зонда.

Запись изолированных доменов на кристаллах может быть выполнена при приложении постоянного напряжения U_{DC} в течение времени t_p к зонду АСМ. Запись доменных решеток (1D-) и 2D-доменных структур может быть выполнена с помощью растровой литографии, где в программе ПК, на заданный отсканированный участок поверхности кристалла накладывается шаблон. Запись осуществляется с помощью непрерывного смещения зонда, к которому прикладывается постоянное напряжение $\pm U_{\text{DC}}$, где знак и амплитуда U_{DC} зависят от контраста шаблона. Для записи доменных структур в полях $\leq 50\text{В}$ в АСМ NTEGRA PRIMA была подключена 50-ти вольтовая приставка фирмы NT-MDT для расширения диапазона подаваемых напряжений.

Для обработки АСМ-изображений и расчета таких параметров, как площадь, длина и ширина доменов был использован пакет программной обработки SPIP.

Для исследования переключения методом АСМ могут быть измерены также петли пьезоэлектрического гистерезиса H_{ω} - U на поверхности. В данной точке кристалла прикладывается цуг импульсов напряжения U_{DC} с меняющейся амплитудой от $+U_{DC}$ до $-U_{DC}$ и затем от $-U_{DC}$ до $+U_{DC}$ с заданным шагом амплитуды. Длительность импульсов напряжения t_p и интервал между импульсами t_d постоянны для данного цикла. Поскольку пьезоэлектрический коэффициент d_{ij} определяется величиной остаточной поляризации, форма петли H_{ω} - U и её экспозиционные зависимости согласно выражению 2.2 отражают форму и характеристики петель диэлектрического P - E гистерезиса (в пренебрежении электростатическим вкладом).

Таким образом, применение метода сканирующей зондовой микроскопии дает широкие возможности как для записи оптимальных доменных структур, так и для глубокого понимания исследуемых процессов формирования, переключения, релаксации микро- и нанодоменов в сегнетоэлектрических кристаллах.

В работе были проведены температурные отжиги доменных структур, записанных методом АСМ на неполярной поверхности кристалла SBN. Отжиг кристаллов был выполнен в печи фирмы «Carbolite MTF», в которой программного можно задавать скорость нагрева и время отжига.

Глава 3. Запись и исследование доменов и доменных структур на неполярной поверхности кристаллов SBN-0.61

3.1 Введение

В данной главе представлены результаты исследования записи доменов методом АСМ на неполярной поверхности кристаллов SBN. В последнее время в литературе наблюдается определенный интерес к такой геометрии эксперимента, поскольку она дает возможность прямого наблюдения динамики доменов различными методами (химическим травлением, PFM, нелинейной оптикой). Кроме того, получение доменных структур в неполярных и косых срезах (направленных под углом к полярной поверхности) имеет практическое значение для некоторых волноводных структур, как следует из библиографии по LiNbO_3 [77-79].

Впервые идея создания доменов на неполярной поверхности была реализована в работах [80-82], где при приложении высокого напряжения к иглообразному электроду, находящемуся в контакте с неполярной поверхностью кристалла LiNbO_3 , наблюдалось зарождение домена в области контакта и его дальнейшее прорастание вдоль полярной оси в тонком поверхностном слое.

В наших работах [A1, A3] была впервые выполнена запись доменов на неполярной поверхности с применением метода АСМ и обсуждена специфика этого процесса. Впоследствии с использованием этого метода была выполнена запись доменов на неполярной поверхности кристаллов LiNbO_3 [83-84].

Исследование микродоменов и микродоменных структур на неполярной поверхности SBN было продиктовано следующими причинами:

1. Исследования процессов переключения в релаксорных сегнетоэлектриках на примере SBN;
2. Описание трехмерного сценария формирования доменов под полем зонда АСМ; в частности была необходима оценка глубины прорастания домена в объеме на полярной поверхности косвенным путем, поскольку метод

химического травления, используемый в LiNbO_3 , оказался неэффективным в SBN [35].

3.1.1 Детали эксперимента

Образцы SBN представляли собой оптически полированные пластины полярного (Z-) и неполярных (X- и Y-) срезов толщиной $L = 0.5$ и 1 мм, соответственно. Кристаллы конгруэнтного состава SBN-61 выращены модифицированным методом Степанова [85]. Для определенности предполагается, что запись доменов производится на неполярной поверхности (100), так как в SBN (т.г.с. 4mm) поверхности (100) и (010) идентичны. Результаты получены в полидоменных (отожженных в параэлектрической фазе) и монодоменизированных кристаллах. Монодоменизация осуществлялась путем охлаждения кристалла из параэлектрической фазы (от $T = 100^\circ\text{C} > T_{\text{фп}} \approx 81^\circ\text{C}$) до комнатной температуры в поле $E = 3$ кВ/см.

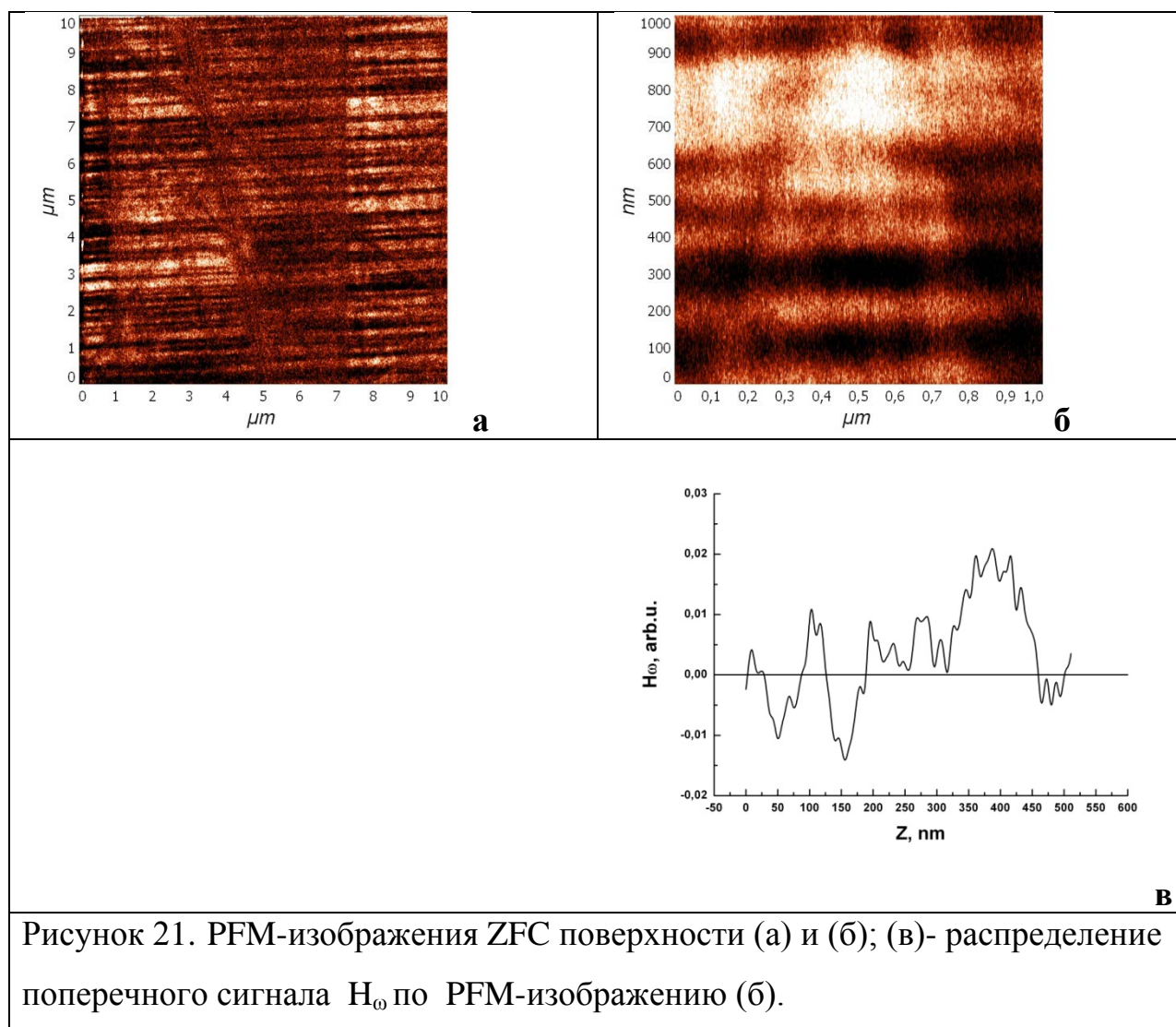
Применительно к релаксорным сегнетоэлектрикам более употребительными являются термины ZFC (zero-field cooling) и FC (field cooling), соответственно. Поэтому ниже в Главах 3 и 4 при описании экспериментов в кристаллах SBN будут использоваться эти термины.

Домены и доменные структуры были созданы методом АСМ, описанным в литературном обзоре пункта 1.5.

3.2. Характеристики записи одиночных доменов

Прежде всего остановимся на наблюдении исходной доменной структуры на неполярной поверхности. На рисунке 21 изображены PFM сканы поверхности ZFC кристалла и его увеличенное изображение. На рисунке 21б видны черные вытянутые пятна нанометрового масштаба, которые неравномерно присутствуют на всей поверхности кристалла, и которые, по всей видимости, являются полярными нанорегионами PNR [8-10], обсуждение которых дано в литературном обзоре пункта 1.3.2. Отметим, что PNR на неполярной поверхности методом PFM наблюдался нами впервые. Как следует из рисунка 21, средняя ширина PNR

составляет 100 ± 30 нм; длина находится за пределами площади АСМ для данного разрешения. Оценки ширины PNR находятся в хорошем согласии с результатами работы [40], в которой методом просвечивающей электронной микроскопии наблюдались нанодомены в кристаллах SBN и для состава SBN-0.6 оценка их ширины дала величину ≤ 200 нм. Это согласие подтверждает наше предположение о том, что наблюдаемые PFM изображения характеризуют именно PNR.



Были записаны одиночные домены в ZFC и FC кристаллах SBN. На рисунке 22 представлены примеры PFM изображений записанных доменов на полярной и неполярной поверхностях. Видно, что при приложении напряжения U_{DC} к зонду, контактирующему с неполярной поверхностью, домен, зародившийся в области контакта, удлиняется вдоль полярной оси Z и расширяется в неполярном направлении (в данном случае Y) (рисунок 22б и в).

Тогда как на полярной поверхности (рисунок 22а) при приложении напряжения U_{DC} к зонду домен, возникший в области контакта, радиально расширяется относительно точки контакта зонда [67-68].

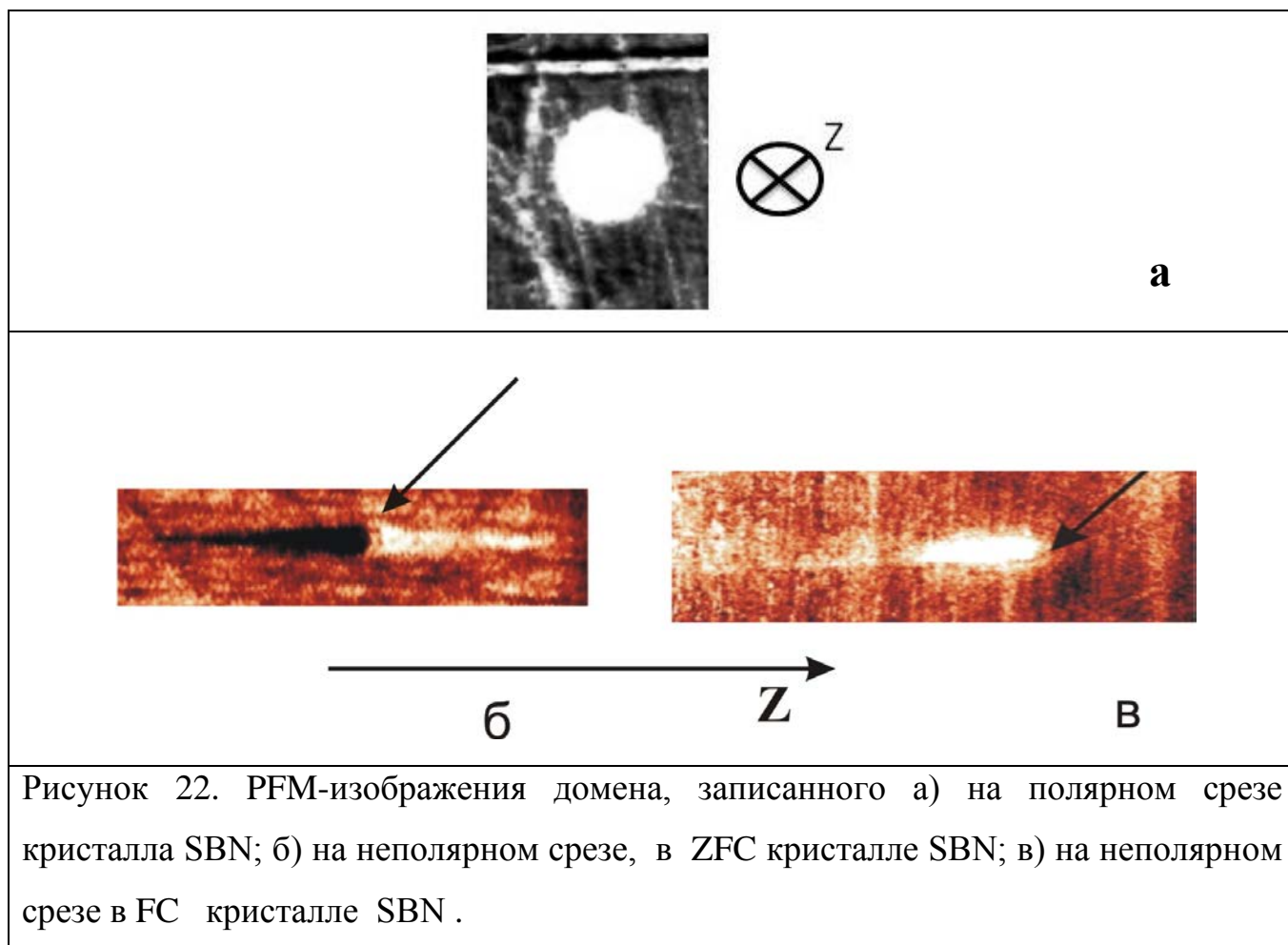


Рисунок 22. PFM-изображения домена, записанного а) на полярном срезе кристалла SBN; б) на неполярном срезе, в ZFC кристалле SBN; в) на неполярном срезе в FC кристалле SBN .

На рисунке 22 (б) и (в) представлены PFM- изображения одиночных доменов, полученных на неполярной поверхности ZFC и FC кристаллов. Стрелками показаны области контакта зонда при записи. В FC кристалле при приложении к зонду напряжения U_{DC} со знаком, соответствующим направлению поля переполаризации, возникает домен со спонтанной поляризацией P_s , противоположной поляризации матрицы (рисунок 22в). Можно увидеть, что записанный домен расположен ассиметрично относительно точки записи (указано стрелкой на рисунке 22в). Домен начинает расти вблизи вершины, а геометрия полностью согласуется с картиной, наблюдаемой при записи на неполярной поверхности $LiNbO_3$ под иглообразным электродом [81-82]. В ZFC кристалле при

приложении к зонду напряжения U_{DC} любого знака в области контакта возникают домены с противоположным направлением P_s , разрастающиеся в противоположных направлениях вдоль полярной оси (рисунок 22б). Иными словами, формируются так называемые встречные домены, или, что то же самое, структуры "голова-к голове" или "хвост-к хвосту" (в зависимости от знака U_{DC}). Формирование этой структуры объясняется очевидной электростатической причиной (разным знаком потенциалов $U = \int E_z dz$ относительно точки контакта) и возможностью поляризации ZFC кристалла в обоих направлениях. Интересно, что наблюдаемая картина полностью отличается от разрастания иглообразных длинных доменов на неполярной поверхности $LiNbO_3$ в сходных условиях переполяризации [6, 86-87]. Существование стационарных встречных доменов в объеме сегнетоэлектрика неоднократно упоминались в литературе (библ. в [6], гл. 2). Однако, возникновение таких структур непосредственно под полем или другим внешним воздействием, насколько известно, не наблюдалось.

В FC кристалле были измерены зависимости длины доменов L и ширины W (вдоль Y) от напряжения при постоянном t_p (рисунок 23). Для сравнения была выполнена запись доменов на полярной поверхности того же кристалла и получены экспозиционные характеристики диаметра доменов D_d , согласующиеся с результатами измерения $D_d(U_{DC})$ в работах [67-68]. На рисунке 23 показаны графики $L(U_{DC})$ и $W(U_{DC})$ на неполярной поверхности и $D_d(U_{DC})$ на полярной поверхности для $t_p = 1$ мин, сплошные линии - линейная аппроксимация. Полевые зависимости ширины домена $W(U_{DC})$ на неполярной поверхности и диаметра домена $D_d(U_{DC})$ на полярной поверхности практически идентичны. Этот результат свидетельствует о качественном сходстве процессов фронтального роста планарного домена и роста домена в объеме. Сопоставление данных для полярной и неполярной поверхностей позволяет оценить размеры доменов. Можно предположить, что при идентичных условиях экспозиции глубина прорастания домена в объем при записи на полярной поверхности сопоставима с длиной домена L на неполярной поверхности, т. е. составляет несколько μm , что согласуется с непрямыми оценками [68]. Кроме того, можно заключить, что

толщина домена (нормально неполярной поверхности) сопоставима с шириной W , т. е. составляет несколько мкм. Эта величина сходна с толщиной планарных доменов в LiNbO_3 , определенной химическим травлением [80-82].

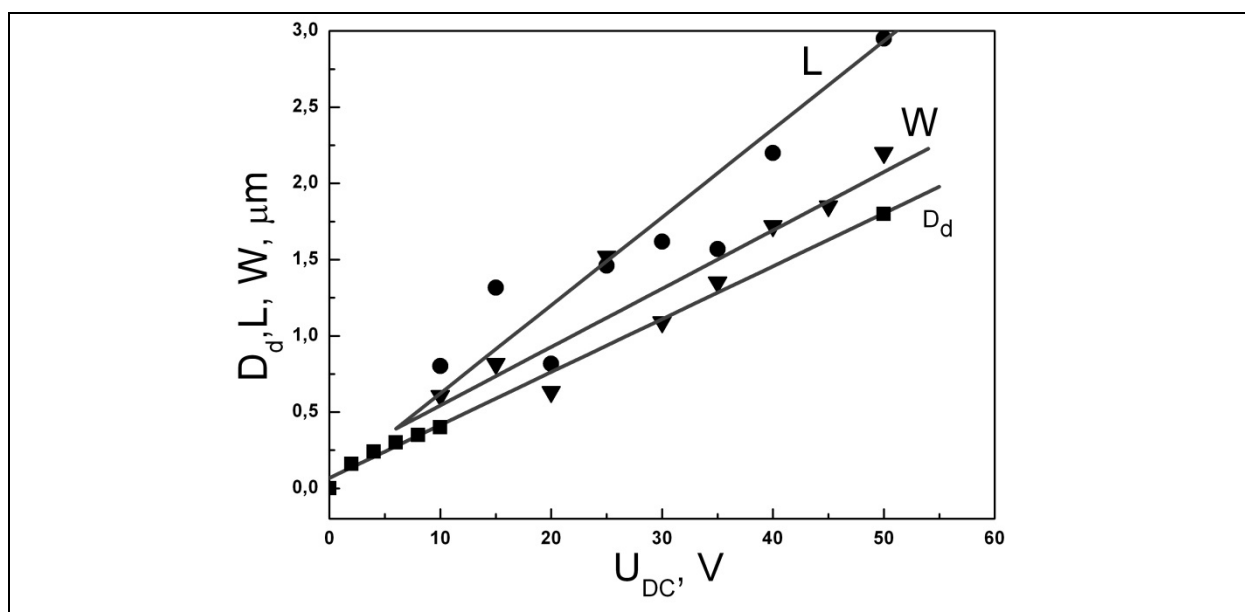


Рисунок 23. Зависимость длины L (кружки) и ширины W (треугольники) домена на неполярной поверхности от U_{DC} ; квадратами показана зависимость диаметра домена D_d (U_{DC}), записанного на полярной поверхности; сплошные линии – линейная аппроксимация.

На рисунке 24 приведены зависимости размеров доменов от напряжения зонда на неполярной поверхности в ZFC кристалле. В этом случае измерялись длины L_1 и L_2 противоположно направленных доменов (условно "светлого" и "темного" на рисунке 21б), образующих встречный домен при данном U_{DC} . На рисунке 24 показаны зависимости $L_1(U_{DC})$ и $L_2(U_{DC})$ для отрицательного и положительного знаков потенциала. Значительный разброс в доменной длине, измеренной при подобных напряжениях, может быть объяснен тем фактом, что домены были записаны в различных областях поверхности кристалла SBN, которые могут быть структурно различны. В частности, одной из причин наблюдаемого разброса данных в ZFC кристаллах может быть то, что в качестве центров пиннинга доменных стенок при реполяризации служат случайные поля, характерные для релаксорных сегнетоэлектриков [22], к которым

принадлежит SBN. Несмотря на низкую воспроизводимость, зависимости $L_1(U_{DC})$ и $L_2(U_{DC})$ также, как $L(U_{DC})$ в FC кристалле (рисунок 23), с удовлетворительным приближением аппроксимируются линейными функциями. Показанный на рисунок 21б домен по определению является структурой “голова-к голове”. Сходные результаты получены для структуры “хвост-к хвосту”, возникающей под действием $+U_{DC}$.

Линейные зависимости $L(U_{DC})$ неоднократно наблюдались при записи доменов методом АСМ в сегнетоэлектрических кристаллах и пленках [43, 65, 88]. Различие наклонов $L(U_{DC})$ для противоположных знаков потенциала, видное из рисунка 24, объясняется характерной для кристаллов SBN униполярностью даже после отжига выше T_c [48].

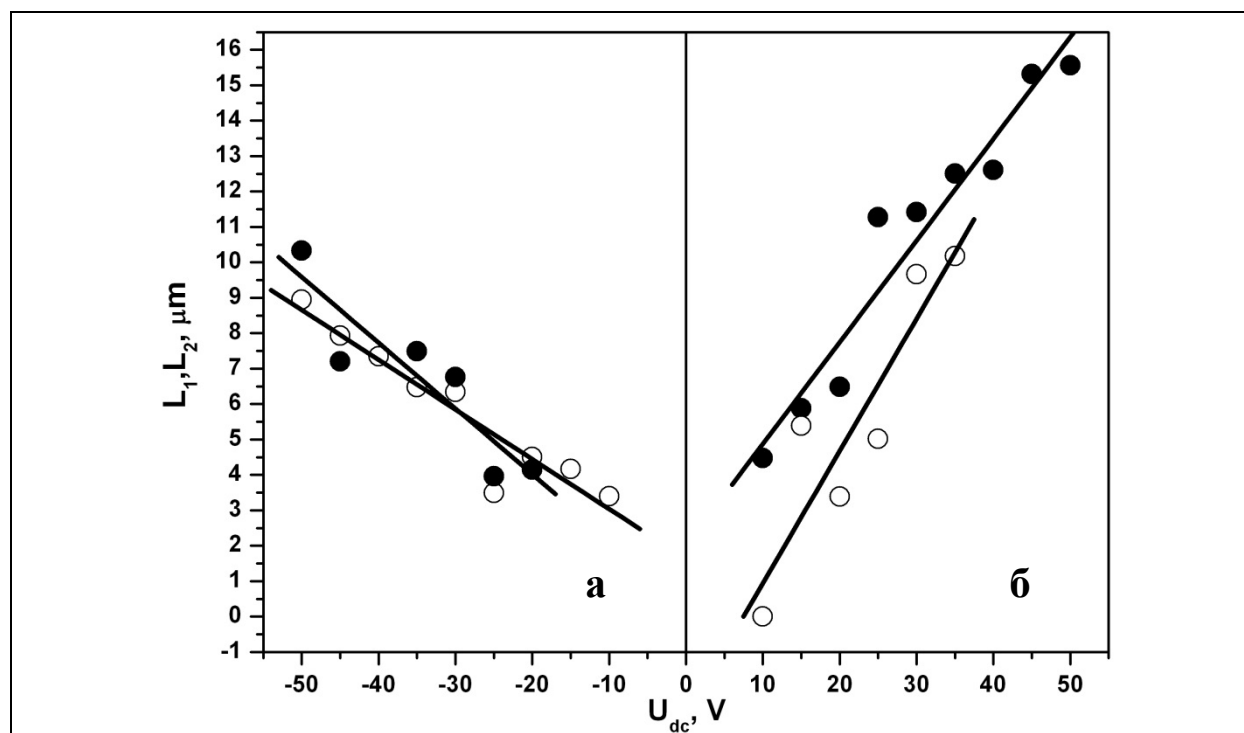


Рисунок 24. Зависимости длины доменов L_1 и L_2 , образующих встречный домен от U_{DC} при $\tau_p=60$ сек (светлые и темные кружки соответствуют “светлому” и “темному” доменам на рисунке 21 б, справа), а) при записи $-U_{DC}$ и б) при записи $+U_{DC}$ в разных точках кристалла.

Чтобы охарактеризовать динамику записи доменов в FC и ZFC состояниях были выполнены сравнительные измерения зависимости доменных размеров

(длины и ширины) от длительности t_p при $U_{DC} = \text{const}$ и от U_{DC} при $t_p = \text{const}$. На рисунке 25а в FC кристалле показано, что быстрый рост записанных доменов начинается с короткой стадии и длится примерно 0,1 сек при $U_{DC}=50\text{В}$. При $t_p \sim 1$ сек доменная длина и ширина практически выходят на насыщение. На рисунке 25б показана зависимость размеров домена в FC кристалле от U_{DC} и $t_p = \text{const} = 60\text{сек}$ (т.е. соответствующая насыщенным значениям L и W , согласно рисунку 25а). Данная зависимость $L(U_{DC})$ и $W(U_{DC})$ аппроксимируется линейной функцией, также как и в ZFC кристалле (рисунок 24). Из сравнения рисунков 24 и 25б видно, что домены, записанные в ZFC кристалле при равной экспозиции $t_p = 60\text{сек}$ имеют длину, намного большую, чем домены записанные в FC кристалле.

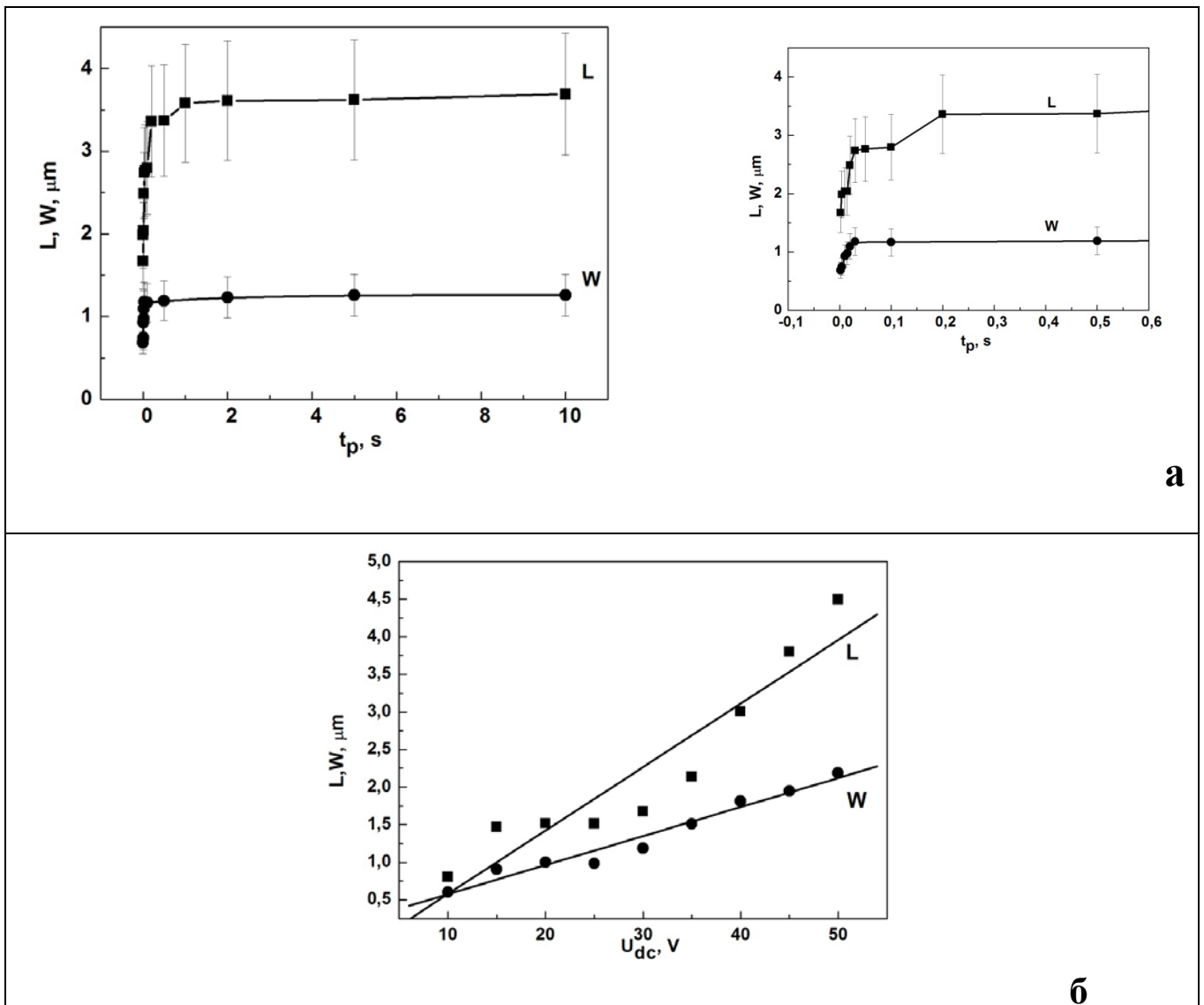


Рисунок 25. а) Кинетика роста одиночного домена в FC кристалле, $U_{DC}=50\text{В}$; на вставке показано увеличенное изображение начального роста одиночного домена;

б) Зависимость длины L и ширины W одиночного домена в FC кристалле от U_{DC} при $t_p=60$ сек.

На рисунке 26 показана кинетика одиночных доменов $L_1(t_p)$ и $L_2(t_p)$, записанных в ZFC кристалле. Быстрый рост записанных доменов длится примерно 50 сек при $U_{DC}=40$ В и 20В. При $t_p \sim 50$ сек доменная длина и ширина практически выходят на насыщение. Таким образом, характеристики записи (длина доменов и кинетика выхода на насыщение) в FC и ZFC состояниях (рисунок 25 а, б и рисунок 26 и 24, соответственно) резко различаются.

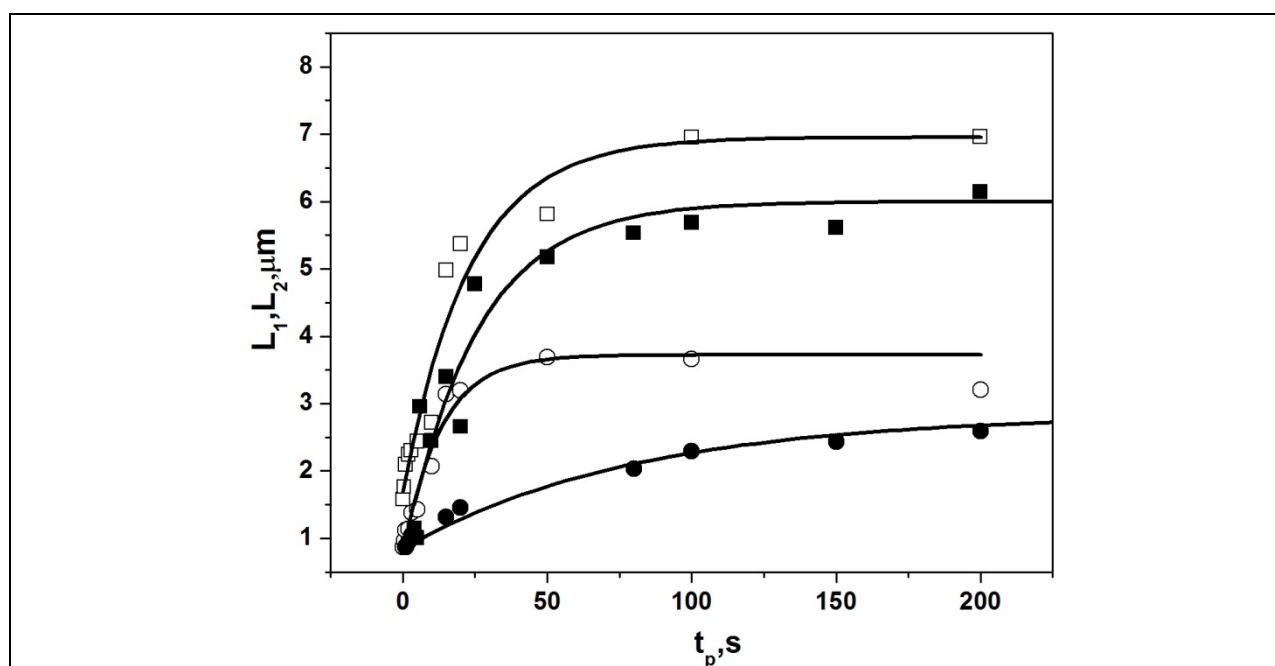


Рисунок 26. Кинетика доменного роста одиночных доменов в ZFC кристалле. Запись домена при $U_{DC}=20$ В (нижние кривые) и 40В (верхние кривые). Светлые и темные кружки и квадраты соответствуют обозначениям на рисунке 24.

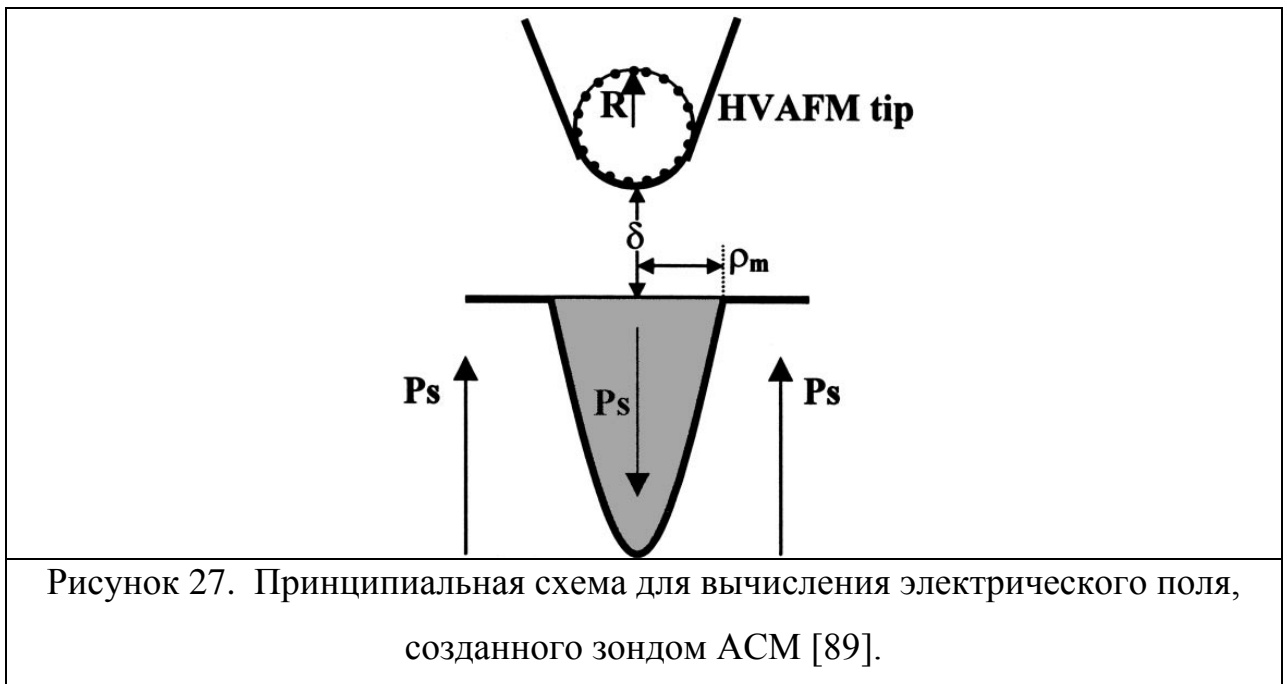
3.3 Обсуждение механизма формирования одиночных доменов

Прежде, чем обсуждать полевые зависимости скорости роста доменов на неполярной поверхности, необходимо остановиться на способах расчета распределения поля под зондом АСМ. Для этого существует несколько подходов. В работе [89] (рисунок 26) на основании подхода [90], предложено

рассматривать это поле как поле точечного заряда для толщин кристалла $d \gg R = 40 - 50 \text{ nm}$, где R – радиус зонда. В этом приближении распределение поля зонда вдоль полярной оси на неполярной поверхности имеет вид

$$E_r(z, r) = \frac{2Q_t}{(\sqrt{\varepsilon_z \varepsilon_r} + 1)} \cdot \frac{r}{[r^2 + (z/\gamma + R + \delta)^2]^{3/2}} \quad (3.1),$$

где r - цилиндрическая координата в плоскости (100), т. е. расстояние от острия зонда; $R = 40 - 50 \text{ nm}$ радиус зонда, ε_z и ε_r - диэлектрические проницаемости, $\gamma = \varepsilon_r/\varepsilon_z$; заряд $Q_t = C_t U_{DC}$, где C_t – емкость зонд-кристалл. Это выражение аналогично выражениям, выведенным для АСМ - записи доменов на полярной поверхности под действием аксиальной компоненты поля точечного заряда (рисунок 27) [44, 67, 89].



На неполярной поверхности фронтальное удлинение домена вдоль Z и планарное расширение (“боковое движение стенок”) происходит под действием компоненты $E_z(r)$ латерального поля. Как было показано в [44] при измерении петель пьезоэлектрического гистерезиса в SBN на полярной поверхности, коэрцитивные поля E_c , рассчитанные на основании выражения (3.1), находятся в удовлетворительном согласии с E_c , полученными из макроскопических измерений. Однако использование приближение [89] вызывает ряд возражений,

связанных в первую очередь с тем, что по мере удаления от точки контакта увеличивается вклад конической части зонда в величину поля под зондом. Для таких случаев в работе [92] было предложено использовать приближение поля линейного заряда. Это приближение особенно удобно для рассматриваемого нами случая записи доменов на неполярной поверхности [92], когда $L \gg R$ (рисунок 28). Следует подчеркнуть, что авторы [91, 92] согласны с применимостью приближения поля точечного заряда для расчета поля непосредственно в области контакта, т.е. например, для оценок полей из петель пьезоэлектрического гистерезиса.

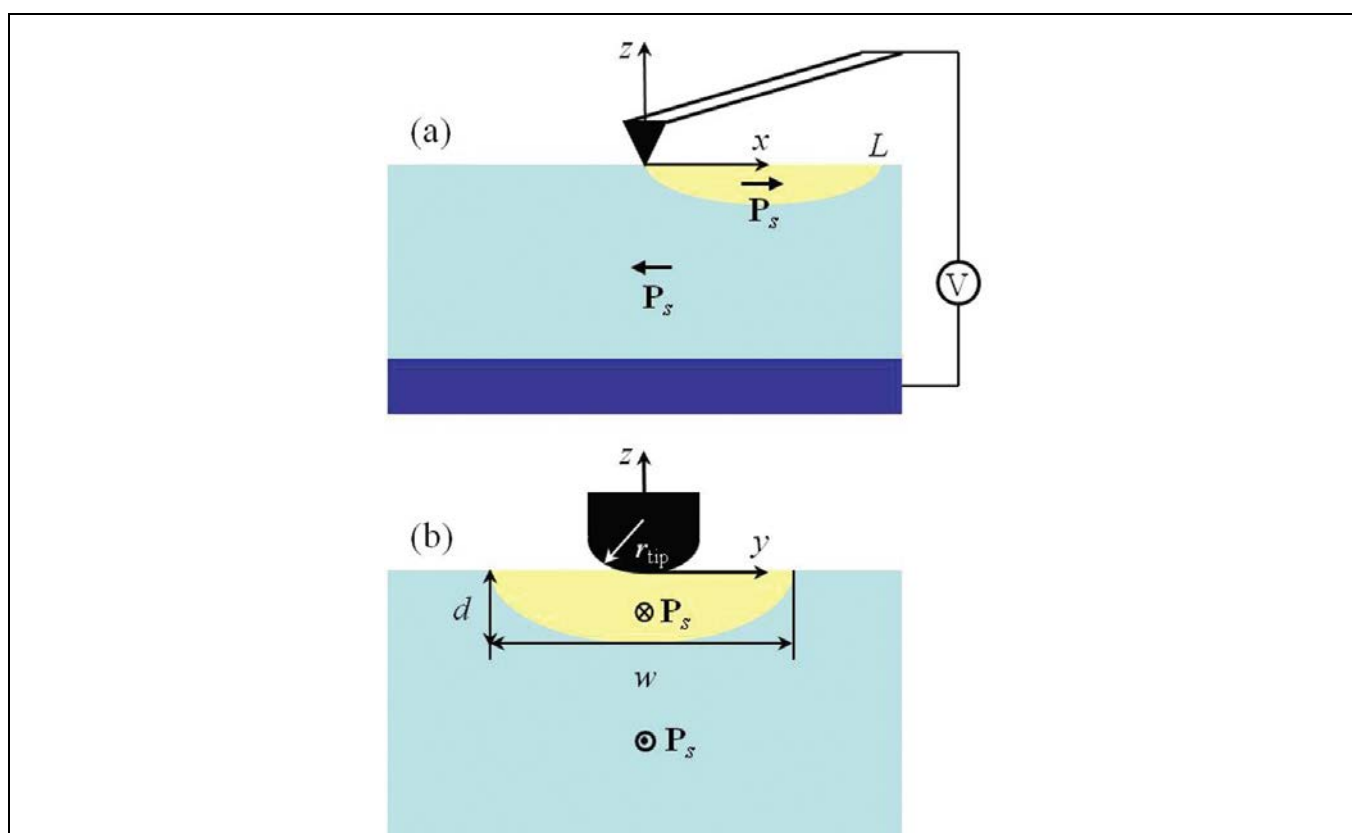


Рисунок 28. Схематическое изображение приповерхностных 180° доменов, сформированных в одноосных сегнетоэлектриках с помощью зонда АСМ, где а) Общий вид образца в поперечном сечении в плоскости, ортогональной к поверхности кристалла и параллельной направлению поляризации (ось x) и б) Увеличенный вид сечения домена в плоскости $x = L / 2$. Рисунки взяты из [91].

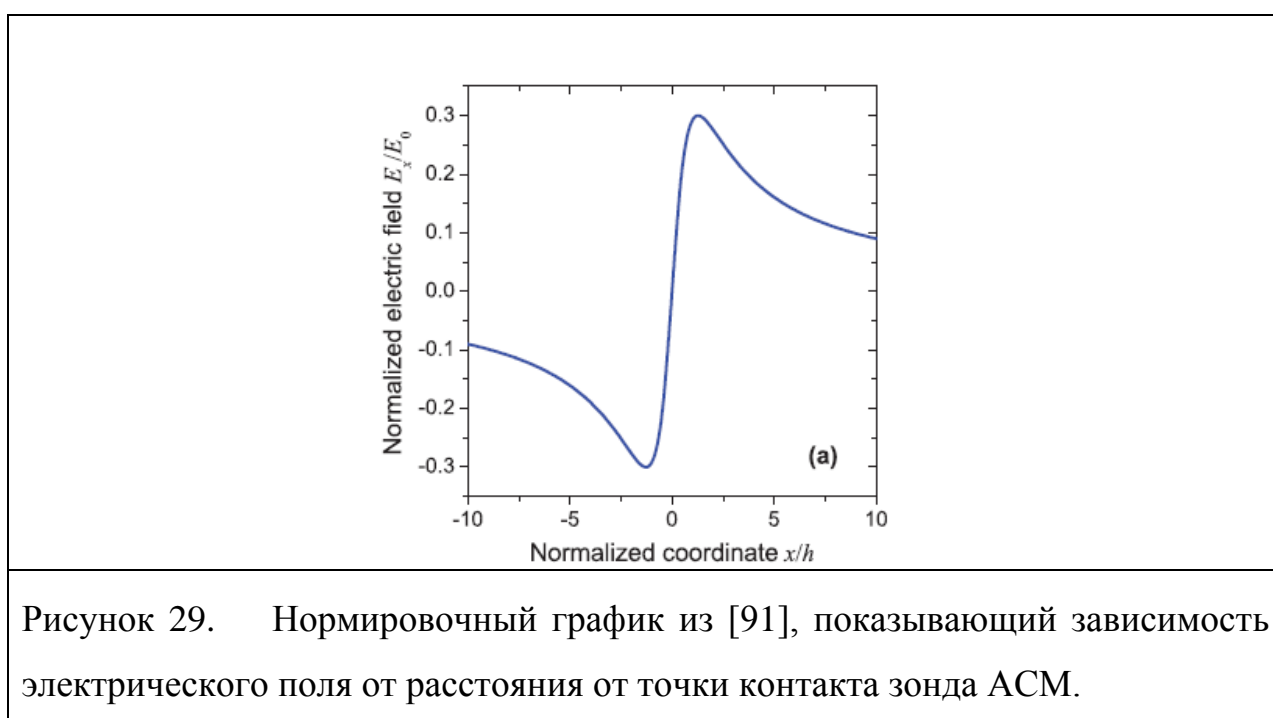
Потенциал, создаваемый зондом АСМ внутри кристалла, имеет вид:

$$\phi_{\text{tip}} \approx \frac{\lambda}{2\pi\epsilon_0(\epsilon_{\text{ext}} + \sqrt{\epsilon_x\epsilon_z})} \ln \left[\frac{H - \sqrt{\epsilon_x/\epsilon_z}z + \sqrt{x^2 + (\epsilon_x/\epsilon_y)y^2 + (H - \sqrt{\epsilon_x/\epsilon_z}z)^2}}{h - \sqrt{\epsilon_x/\epsilon_z}z + \sqrt{x^2 + (\epsilon_x/\epsilon_y)y^2 + (h - \sqrt{\epsilon_x/\epsilon_z}z)^2}} \right], \quad (3.2)$$

Дифференцируя выражение (3.2), получаем распределение поля оси Z:

$$E_z \approx \frac{V_{\text{tip}}}{\ln[2\sqrt{\epsilon_x\epsilon_z}H/(\epsilon_{\text{ext}}r_{\text{tip}})]} \left[\frac{z}{\sqrt{(h - \kappa x)^2 + \eta^2 y^2 + z^2} \left(h - \kappa x + \sqrt{(h - \kappa x)^2 + \eta^2 y^2 + z^2} \right)} - \frac{z}{\sqrt{(H - \kappa x)^2 + \eta^2 y^2 + z^2} \left(H - \kappa x + \sqrt{(H - \kappa x)^2 + \eta^2 y^2 + z^2} \right)} \right]. \quad (3.3)$$

Где H общая высота иглы, $h = (\epsilon_{\text{ext}}/2\sqrt{\epsilon_x\epsilon_z})r_{\text{tip}}$, $\kappa = \epsilon_z/\epsilon_x$, $\eta = \epsilon_z/\epsilon_y$, $\epsilon_z, \epsilon_x, \epsilon_y$ – диэлектрические константы, а ϵ_{ext} – относительная диэлектрическая проницаемость.



На рисунке 29 представлено распределение поля, рассчитанное из формулы (3.3). Отметим, что возникновение противоположно направленных доменов при записи в ZFC кристалле (рисунок 21б) отвечает распределению $E(z)$ на этом рисунке.

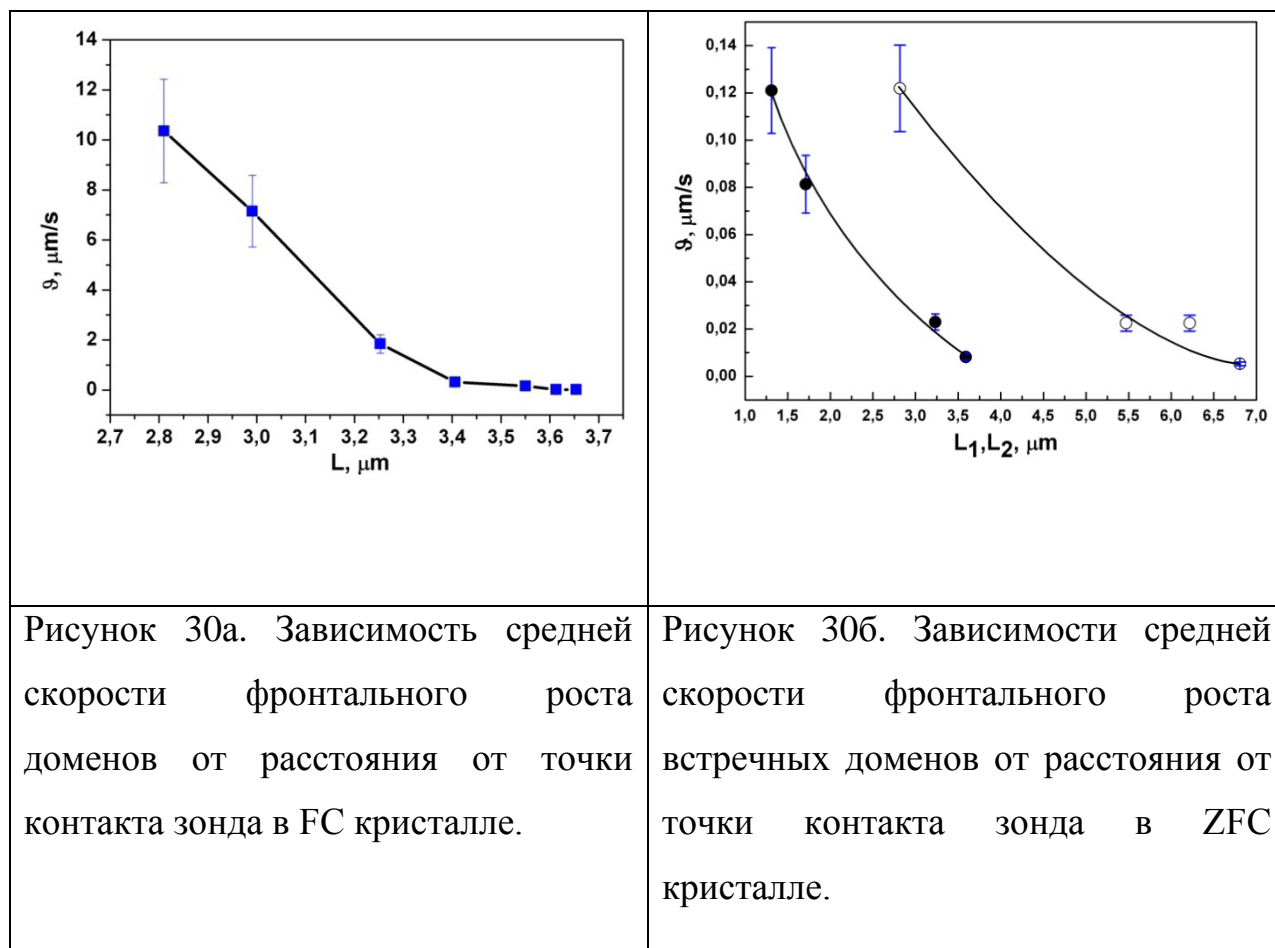
Приведем примеры сравнительной оценки E_z с помощью моделей [89] по формуле (3.1) и [91] по формуле (3.3). Результаты расчета зависимости поля от расстояния от точки контакта представлены в Таблице 1. Для $R = 40 - 50$ нм, $\epsilon_z \approx 800$ и $\epsilon_r \approx 400$ в SBN-0.61, $U_{DC} = 50$ В непосредственно под острием зонда согласно (3.1) $E_z \approx 100$ кВ/см.

Таблица 1

	Расчет поля E от длины домена по мере удаления от точки контакта					
	L=10 мкм		L=5 мкм		L=3 мкм	
Поле	50В	10В	50В	10В	50В	10В
линейного заряда [91]	$E=3\text{КВ/с м}$	$E=0.64\text{КВ/см}$	$E=7\text{КВ/см}$	$E=1,38\text{КВ/см}$	$E=11,54\text{КВ/см}$	$E=2,29\text{КВ/см}$
Поле точечного заряда [89]	$E=0,01\text{В/см}$	$E=0,002\text{В/см}$	$E=0,1\text{В/см}$	$E=0,02\text{В/см}$	$E=0,48\text{В/см}$	$E=0,096\text{В/см}$

Таким образом, выполненный расчет для SBN однозначно указывает на то, что для данного случая приближение поля линейного заряда более справедливо, особенно по мере удаления от точки контакта (например, для $L=10$ мкм), поскольку для наблюдаемых в эксперименте длин доменов дает величины полей, по порядку сходные с макроскопическими коэрцитивными полями $E_c \approx 3$ кВ/см. В то же время поля, рассчитанные на этих же расстояниях по [89], не превышают нескольких В/см.

Для анализа механизма фронтального роста на основании полученных зависимостей $L(t_p)$ в FC и ZFC кристаллах нами были рассчитаны зависимости средней скорости фронтального движения доменных стенок от обратного поля. Средняя скорость определялась следуя методу Миллера-Сэвейджа в классических работах по переключению BaTiO₃ [93]: $\vartheta_L = \frac{\delta L}{\delta t_p}$ (для FC кристалла из рисунок 23а) и $\vartheta_{L1} = \frac{\delta L1}{\delta t_p}$ и $\vartheta_{L2} = \frac{\delta L2}{\delta t_p}$ (для ZFC кристалла, из рисунка 26)). Отсюда была построена зависимость средних скоростей фронтального роста от длины домена, или, что то же самое, от расстояния r до точки контакта. Полученные зависимости $\vartheta(r)$ для FC и ZFC кристаллов представлены на рисунок 30а и 30б, соответственно.



При анализе полевых зависимостей скорости мы использовали приближение [92] для расчета распределения поля вдоль полярной оси на неполярной поверхности. Распределение поля $E_z(r)$ вдоль оси Z для $U_{DC} = 50$ В, рассчитанное по уравнению (3.3), приведено на рисунок 31.

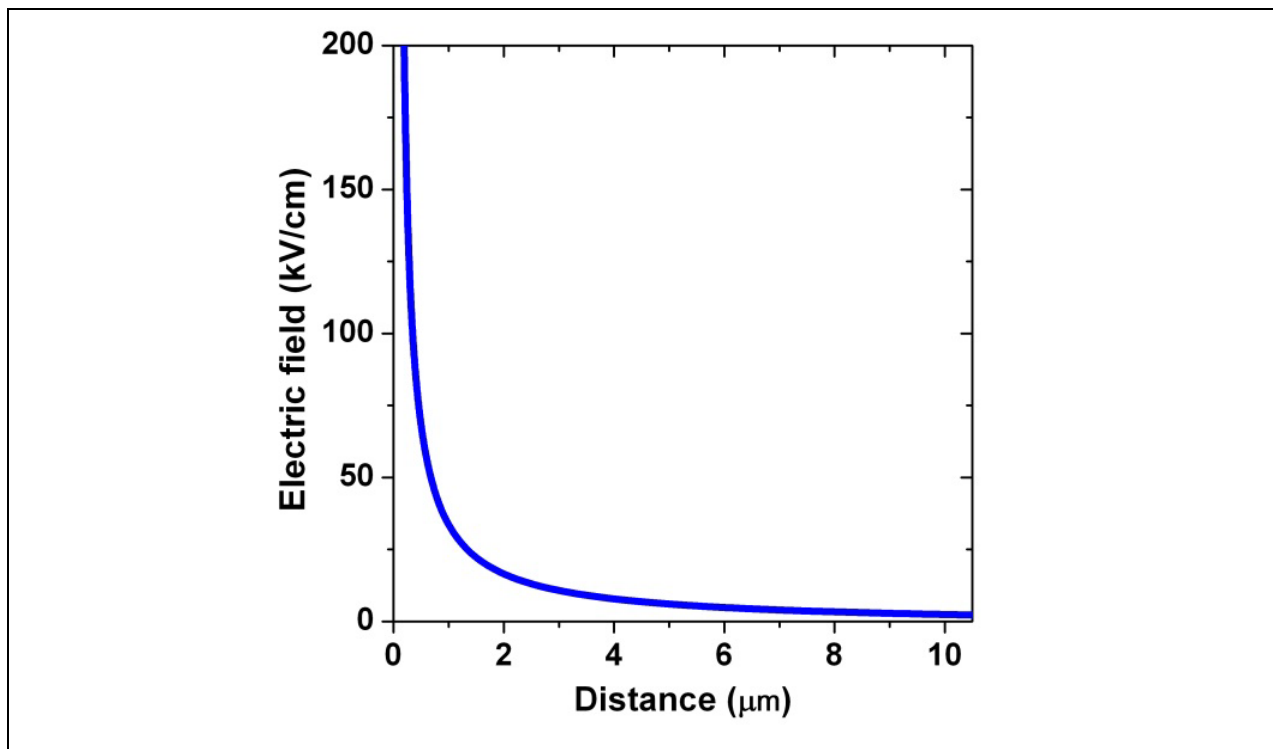


Рисунок 31. Зависимость электрического поля E_z от расстояния от зонда АСМ, рассчитанная из уравнения (2.3) для $U_{DC}=50$ В.

Исходя из зависимостей $\vartheta(r)$, приведенных на рисунок 30а и 30б, и кривой $E_z(r)$, показанной на рисунок 31, были построены зависимости скорости ϑ от обратного поля $1/E_z$ (рисунок 32).

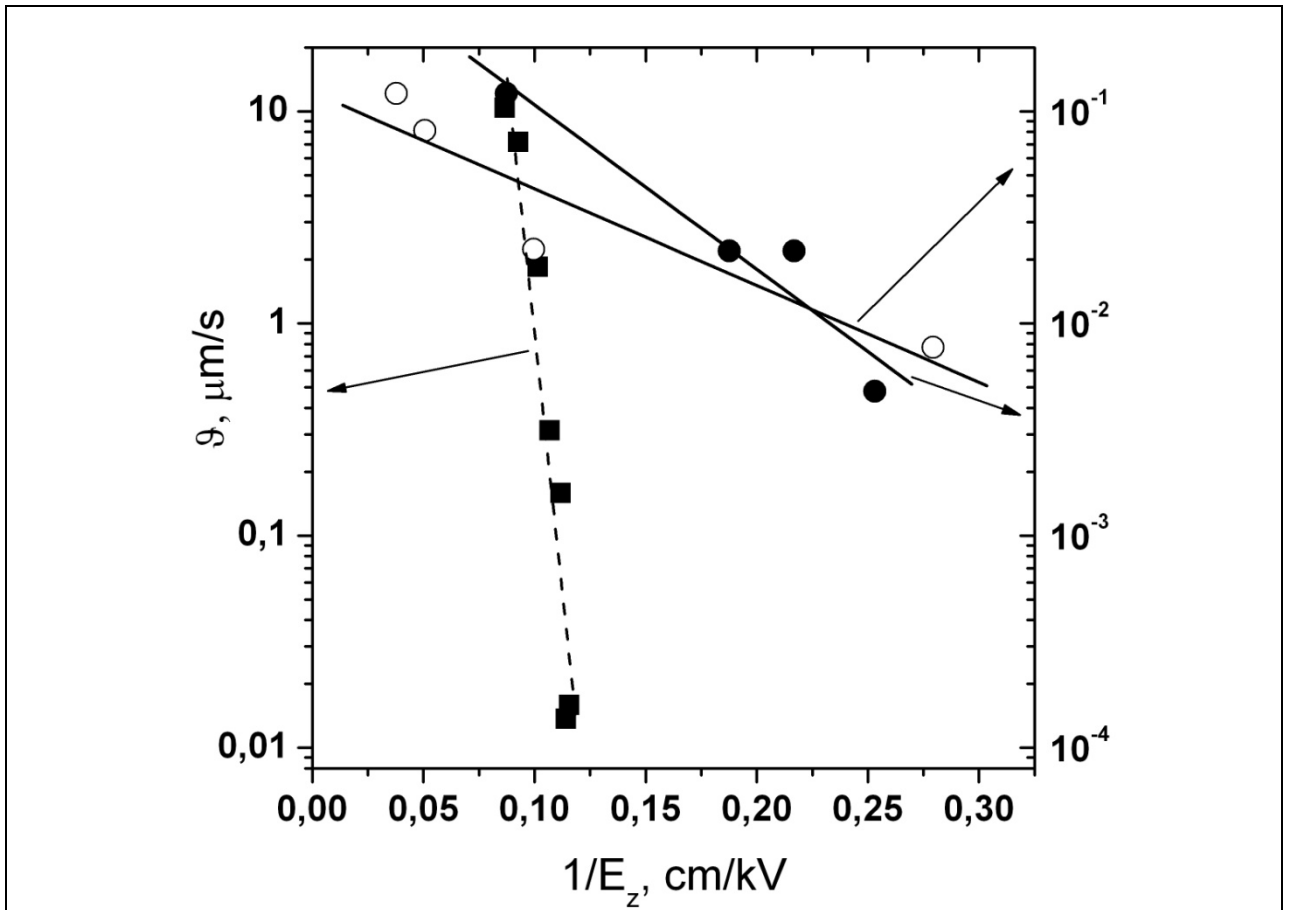


Рисунок 32. Скорости фронтального роста доменов вдоль полярной оси от обратного поля $1/E_z$ для FC кристалла (квадраты) и ZFC кристалла (черные и белые кружки для L_1 и L_2). Штриховая линия и сплошные линии – линейная аппроксимация.

Полученная линейная зависимость скорости движения доменной стенки от обратного поля согласуется с моделью Миллера- Вайнрайха (уравнение (1.3)). В тоже время для интерпретации движения доменов в релаксорных сегнетоэлектриках, в частности, в SBN привлекается механизм ползучести (creep) [52]. Полевая зависимость скорости доменных стенок в этом случае дается выражением:

$$v = v_{\infty} \left[-\frac{U_a}{kT} \left(\frac{E_c}{E_z} \right)^{\mu} \right] \quad (3.4)$$

где U_a – энергия активации, k - константа Больцмана, $E_c \gg E_z$ - критическое электрическое поле. Если, следуя [52, 94, 95], принять $\mu \approx 1$, тогда из выражения (3.4) следует зависимость:

$$\ln \vartheta = \ln \vartheta_\infty - \text{const}/E_z \quad (3.5)$$

Как видно из рисунка 32, зависимость $\vartheta(\frac{1}{E})$ в FC кристалле с удовлетворительным приближением описывается линейной функцией. Тем самым эти результаты могут быть интерпретированы также в рамках модели ползучести. В случае ZFC кристалла линейная аппроксимация значительно хуже, что, по-видимому, связано с большим разбросом величины U_a по объему. Согласно модельным расчетам для обычных (однородных) сегнетоэлектриков BaTiO_3 и LiNbO_3 , выполненным Н. А. Перцевым с определенными допущениями в [А3], длина доменов, записанных зондом АСМ на неполярных поверхностях при $U_{DC} = 50\text{В}$ должна достигать $L = 10 - 15$ мкм. В FC SBN максимальная $L = 3-4$ мкм (рисунки 25а, б). Эта значительно меньшая величина по сравнению с L , рассчитанной для модельных кристаллов, была интерпретирована как результат пиннинга доменов на RF (т.е. на случайно распределенных энергетических барьерах) в отличие от модельного случая, когда движение доменных стенок лимитируется термодинамическими возвращающими силами.

На основании зависимостей $\vartheta(\frac{1}{E})$ (рисунок 32) в таблице 2 были сделаны сравнительные оценки средней энергии активации U_a для FC и ZFC кристаллов. Эти величины составляют $U_a = 0,48$ и $0,22$ эВ, соответственно. Таким образом, процесс охлаждения под полем (FC) приводит к увеличению высоты потенциальных барьеров, определяющих кинетику переключения. В рамках модели Миллера- Вайнрайха этот результат можно интерпретировать как увеличение поля активации в FC кристалле. Этот результат качественно согласуется с макроскопическими измерениями в SBN [50], согласно которым импульсное переключение в монодоменизированных (FC) кристаллах затруднено и наблюдается во внешних полях, в несколько раз превышающих E_c , измеренных из петель P-E гистерезиса в ZFC кристалле.

	ZFC кристалл	FC кристалл
Мах длина домена	~7-10 мкм	~3-4 мкм
Время насыщения роста	~50 сек	~1сек
Скорость роста домена (маж из рисунок 11)	~0,12мкм/сек	~10 мкм/сек
Энергия активации $\frac{Ua(FC)}{Ua(ZFC)}$	~2	

3.4 Измерение петель пьезоэлектрического гистерезиса методом АСМ

Были измерены петли пьезоэлектрического гистерезиса методом АСМ на неполярной поверхности SBN-61 (рисунок 33). Методика получения пьезоэлектрических петель дана в Главе 2.

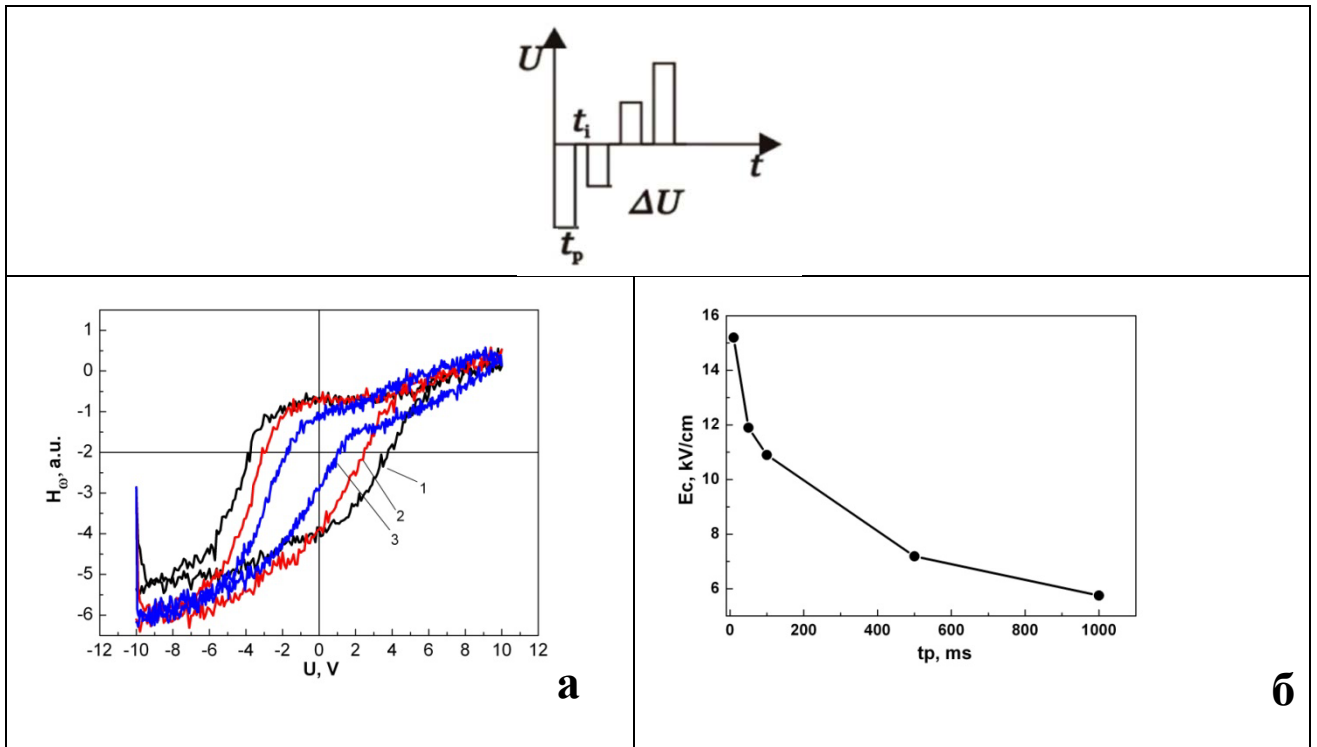


Рисунок 33. а) Петли пьезоэлектрического гистерезиса, полученные при длительностях импульса $t_p = 10$ (1), 100 (2) и 1000 (3) мс; б) зависимость коэрцитивного поля E_c от t_p . Сверху от петли показан цуг импульсов напряжения U_{DC} .

На рисунке 33а представлены полученные петли пьезоэлектрического гистерезиса. Их характерным свойством является асимметричность, наблюдаемая как при макроскопических измерениях [51], так и при измерениях методом АСМ на полярной поверхности SBN [44]. Были выполнены оценки полей E_c , определяемые как полуширина петли. Оценки сделаны с использованием приближения поля точечного заряда [89]. На рисунке 33б представлена зависимость E_c от длительности импульса t_p . С ростом t_p E_c резко уменьшается. Такая регулярная зависимость также наблюдается при макроскопических измерениях и измерениях АСМ на полярной поверхности [44, 51]. Как известно, частота дисперсии E_c в модельных сегнетоэлектриках характерна для сегнетоэлектриков в области частот порядка МГц [1, 2]. Низкочастотная дисперсия, показана на рисунке 33б, наблюдается в других релаксорных сегнетоэлектриках [40]. Качественно её, по-видимому, можно связать с процессами депиннинга доменов. Отметим, что поле E_c (из рисунка 33б) заметно выше (примерно в 2 раза) E_c , оцененных тем же методом в том же интервале t_p на полярной поверхности. Причины этого объяснить пока невозможно, так как измерения E_c путем приложения поля к неполярной поверхности ранее никогда не проводилось.

Из сравнения результатов, полученных на неполярной поверхности ($L(U_{DC})$ на рисунке 23 и $L_1(U_{DC})$, $L_2(U_{DC})$ на рисунке 24) с зависимостью $D_d(U_{DC})$ (рисунок 23) на полярной поверхности, видно резкое различие величин поля Ez' , после приложения которых метод PFM выявляет появление доменов. На полярной поверхности PFM сканирование обнаруживает домены после приложения напряжения $U_{DC} \approx 2$ В, т. е. $Ez' \approx 4$ кВ/см согласно (3.1). На неполярной поверхности домены выявляются после приложения $U_{DC} > 10$ В, т. е. $Ez' > 20$

кВ/см. Это не может быть связано с различием энергии нуклеации доменов, поскольку петли гистерезиса на неполярной (рисунок 33) и полярной [43] поверхностях идентичны и дают близкие значения $E_c \approx 4 - 6$ кВ/см. Следовательно, на неполярной поверхности поле, соответствующее появлению доменов, существенно превышает E_c . Наиболее вероятной причиной является эффект обратного переключения [6], который означает, что при данных временах экспозиции домены, возникшие на неполярной поверхности под действием $U_{DC} < 10$ В, неустойчивы и после выключения поля исходное состояние поляризации восстанавливается. Влияние обратного переключения подтверждается увеличением поля Ez' при уменьшении t_p (например, при $t_p = 100$ мс $Ez' > 40$ кВ/см). Обратное переключение наблюдалось во многих сегнетоэлектриках [6]. Качественно оно связывается с пиннингом доменных стенок и существованием критического времени t^* (при данном E), необходимого для депиннинга. Применительно к нашей ситуации в качестве критического времени t^* можно рассматривать t_p порядка минут, соответствующее появлению устойчивых доменов (при $E \approx 20 - 40$ кВ/см $\gg E_c$). Эта величина на порядки превышает t^* в обычных сегнетоэлектриках, например, $t^* \approx$ мс в ТГС или $t^* \approx 10$ с в $LiNbO_3$ [3]. Таким образом, эффект обратного переключения в SBN при записи доменов на неполярной поверхности гораздо более выражен. Наряду с аномально длинными временами релаксации поляризации [48] и низкочастотной дисперсией петли гистерезиса (рисунок 33а) обратное переключение является следствием пиннинга доменов. В релаксорных сегнетоэлектриках обратное переключение не исследовалось.

3.5 Процессы релаксации доменных структур записанных на неполярной поверхности

В этом разделе представлены измерения процессов релаксации записанных структур. Основной целью является изучение факторов, определяющих их устойчивость.

3.5.1 Релаксация одиночных доменов

На рисунках 34 и 35 представлены кинетики распада записанных одиночных доменов. Следует отметить, что задержка между временем записи и PFM сканированием составляет $\sim 1-2$ мин, т.е. релаксация структуры на начальном участке не фиксируется.

Были выполнены измерения релаксации одиночных доменов в FC и ZFC образцах (рисунки 34 и 35). На рисунках представлены приведенные зависимости L_i/L_{\max} , где в обоих случаях кинетика релаксации описывается моноэкспоненциальными зависимостями (сплошные кривые на рисунках 34 и 35). Как следует из рисунка 35, более устойчивыми являются домены в ZFC, т.е. встречные домены (релаксируют в течение времени наблюдения 8 – 10 часов). Их устойчивость обусловлена спецификой доменной стенки, нормальной направлению P_s . Согласно общепринятой модели, например [96], поле связанного заряда $\rho = \text{div } P_s$, возникшее на доменной стенке с углом наклона $\theta \neq 0$ относительно P_s , экранируется свободными носителями с образованием в области стенки пространственного заряда $Q_{sc} \rightarrow 2 P_s$ при $\theta=90^\circ$. Устойчивость встречных доменов обеспечивается полями экранирования, хотя в нашем случае эти структуры созданы искусственно, т. е. неравновесны. В данном случае дополнительный вклад в экранирование может давать инжекция носителей из зонда АСМ [97-98].

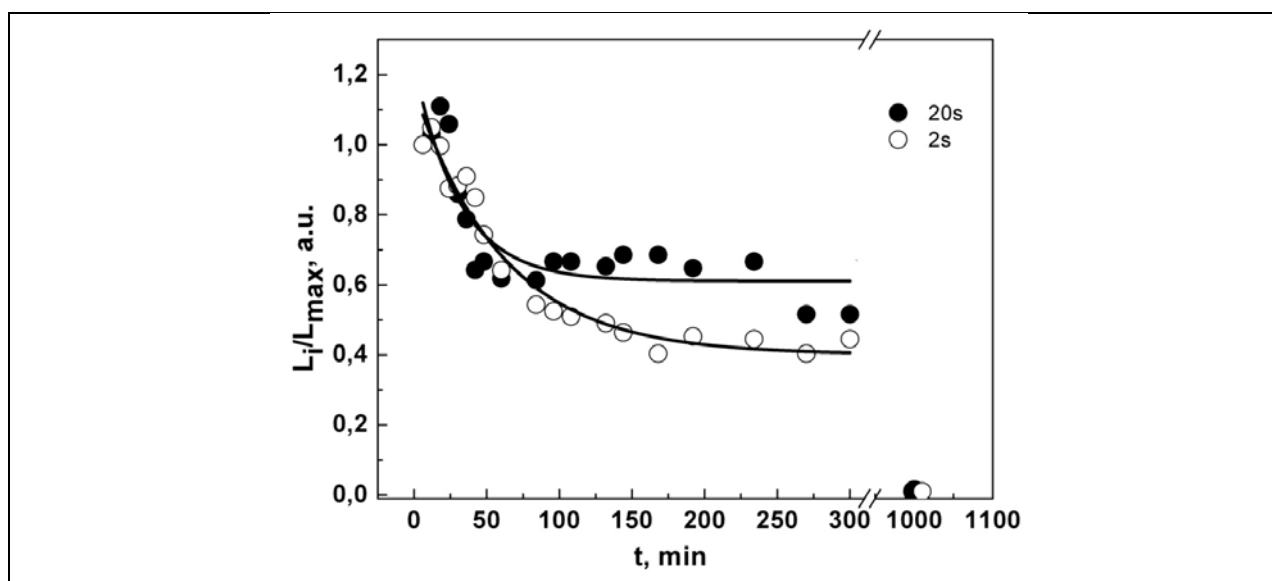


Рисунок 34. Релаксация одиночных доменов, записанных на неполярной поверхности в FC кристалле SBN. Сплошная кривая- аппроксимация функцией $y=y_0+y_1*\exp(-t/\tau)$. Домены были записаны при $U_{DC}=50V$, $t_p=20$ сек (верхняя кривая) и 2 сек (нижняя кривая), соответственно.

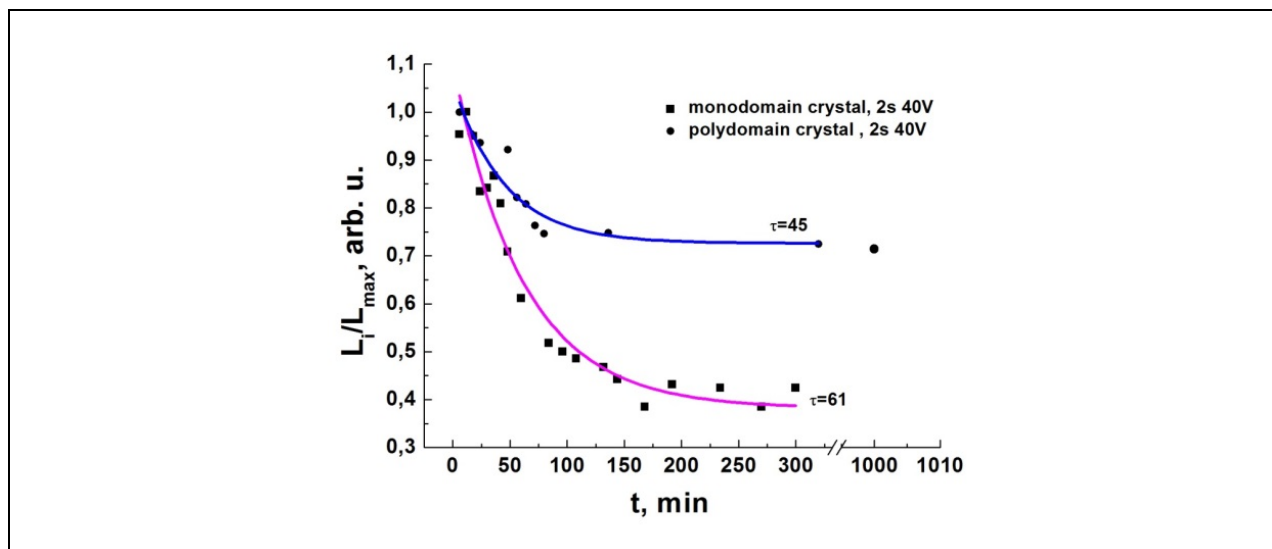
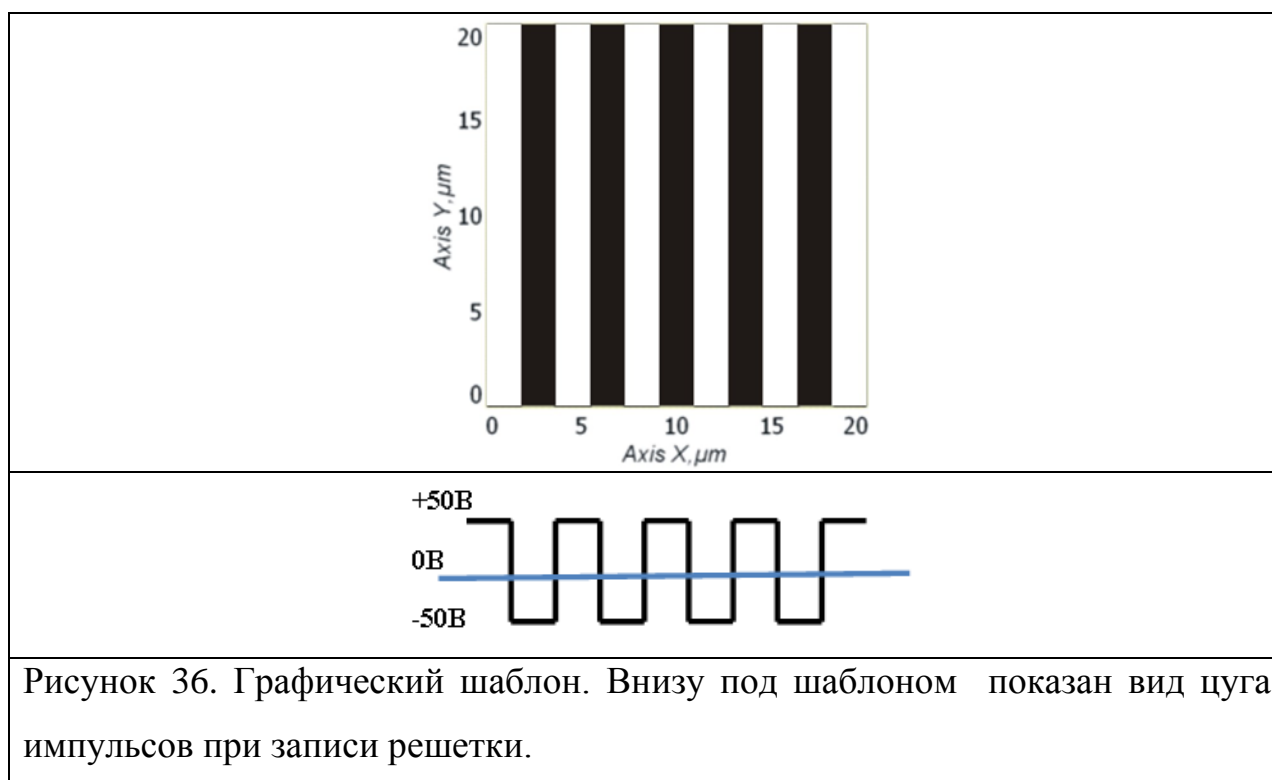


Рисунок 35. Релаксация одиночных доменов в FC (нижняя кривая) и ZFC (верхняя кривая) кристалла на неполярной поверхности SBN, записанных при $U_{DC}=40V$, $t_p=2$ сек.

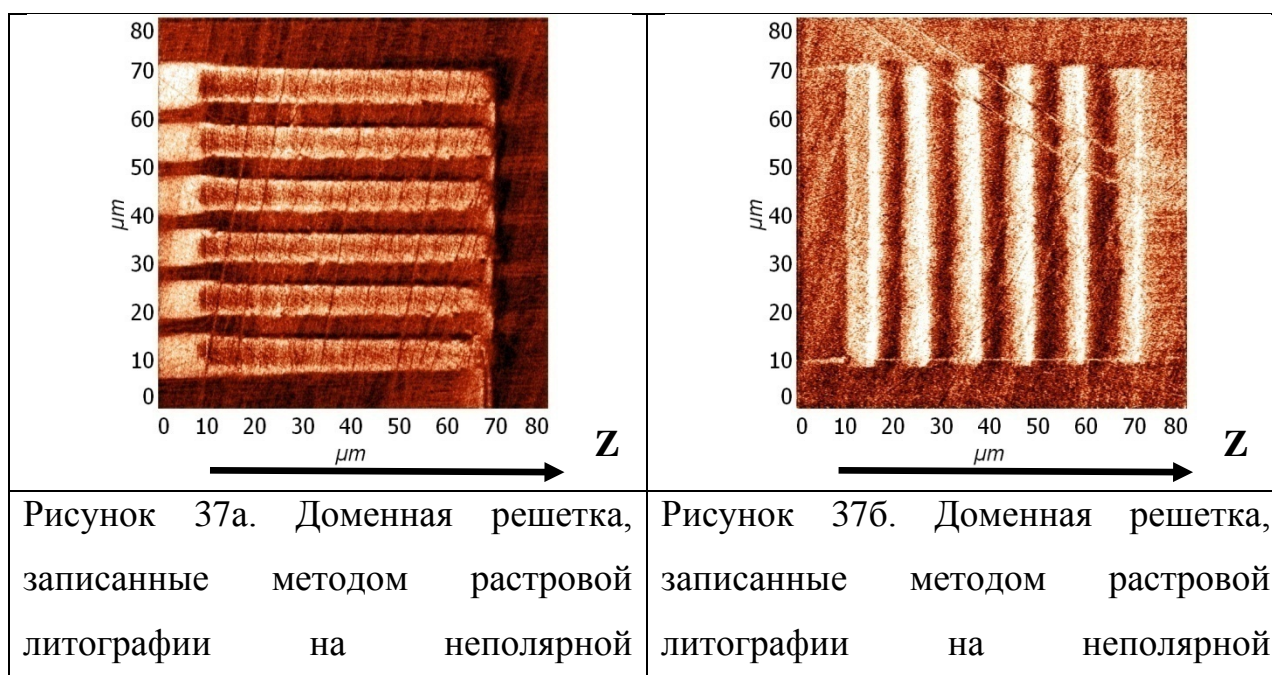
3.5.2 Запись и релаксация регулярных доменных структур

С целью исследования устойчивости доменных структур в зависимости от их геометрии, кристаллографической ориентации и условий экспозиции был проведен ряд экспериментов по созданию доменных структур разной конфигурацией методом растровой литографии на неполярной и полярной поверхностях. На рисунке 36 приведен пример графического шаблона для записи доменной решетки. Этот шаблон накладываются на заданный участок поверхности в программе компьютера. Зонд непрерывно построчно перемещается в этом участке и к нему прикладывается напряжение, знак и величина которого определяют яркость пикселя графического шаблона.



При записи решеток в ZFC кристалле использовались шаблоны с периодами начиная с $\Lambda = 3.6$ мкм, и линейными размерами от 20×20 мкм² до 80×80 мкм² (для дальнейшего исследования методом ГВГ); $U_{DC} = +50/-50V$, общее время записи решеток варьировалось от 6 до 60 мин.

В результате процедуры записи формируется структура, состоящая из линейных 180° доменов противоположной полярности (рисунок 37).



поверхности ZFC при ориентациях полос шаблона параллельно оси Z. Период решетки $\Lambda = 10.9$ мкм.	поверхности ZFC при ориентациях полос шаблона перпендикулярно оси Z. Период решетки $\Lambda = 10.9$ мкм.
---	---

Следует отметить, что устойчивые решетки во всем интервале $U_{DC}=10\div 50V$ формируется лишь при скорости записи, превышающей некоторую пороговую величину, определяемую общим временем записи решетки. Для записанных ниже решеток с линейными размерами 60×60 мкм² (рисунок 37) это время составляет несколько минут. Поэтому ниже приведены данные для времени записи решеток ≥ 6 мин. Можно предположить, что неустойчивость решетки при больших скоростях записи связана с эффектами обратного переключения.

На рисунке 37(а) и (б) представлены PFM изображения структур, записанных при ориентациях полос шаблона параллельно и нормально оси Z, соответственно. Как и при записи на полярной поверхности [66-68], форма решеток (линейные размеры и период Λ) с хорошей точностью повторяет шаблон. Поперечная структура представляет собой решетку встречных линейных 180° -доменов "голова-к-голове" и "хвост-к-хвосту", вытянутых вдоль неполярного направления. Как упоминалось выше, структуры встречных доменов являются предметом особого интереса, поскольку упомянутые выше особенности доменной границы, нормальной P_s , обещают ряд интересных применений [99].

Была исследована кинетика распада записанных структур обоих типов в зависимости от условий записи. На рисунке 38 и 39 показаны зависимости относительного сигнала ЭМО $N\omega(t)$ при распаде решеток. После быстрого начального спада сигнала $N = N_0 \exp(-t/\tau)$ ($\tau = 1 - 10$ мин) до величины 20 – 50% от первоначального значения процесс резко замедляется.

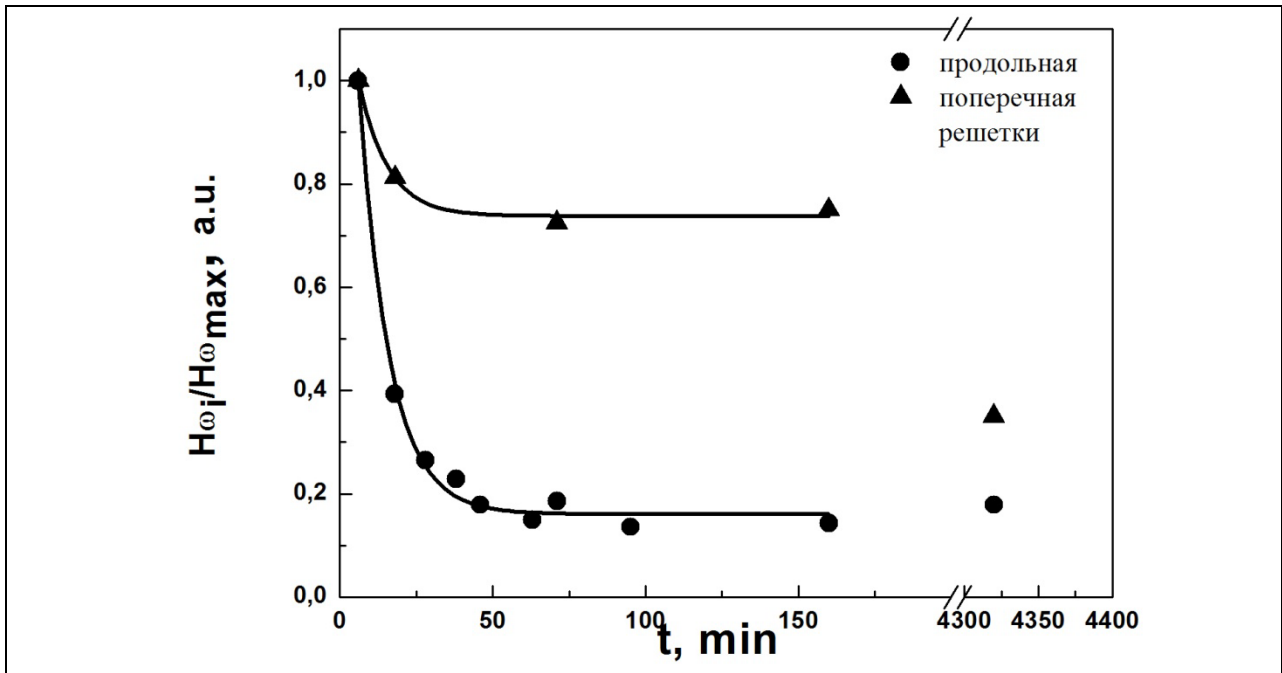


Рисунок 38. Кинетика релаксации поперечной и продольной доменных решеток в FC кристалле на неполярной поверхности SBN. Решетки были записаны при $U_{DC} = +50V$ и $t_p = 6$ мин.

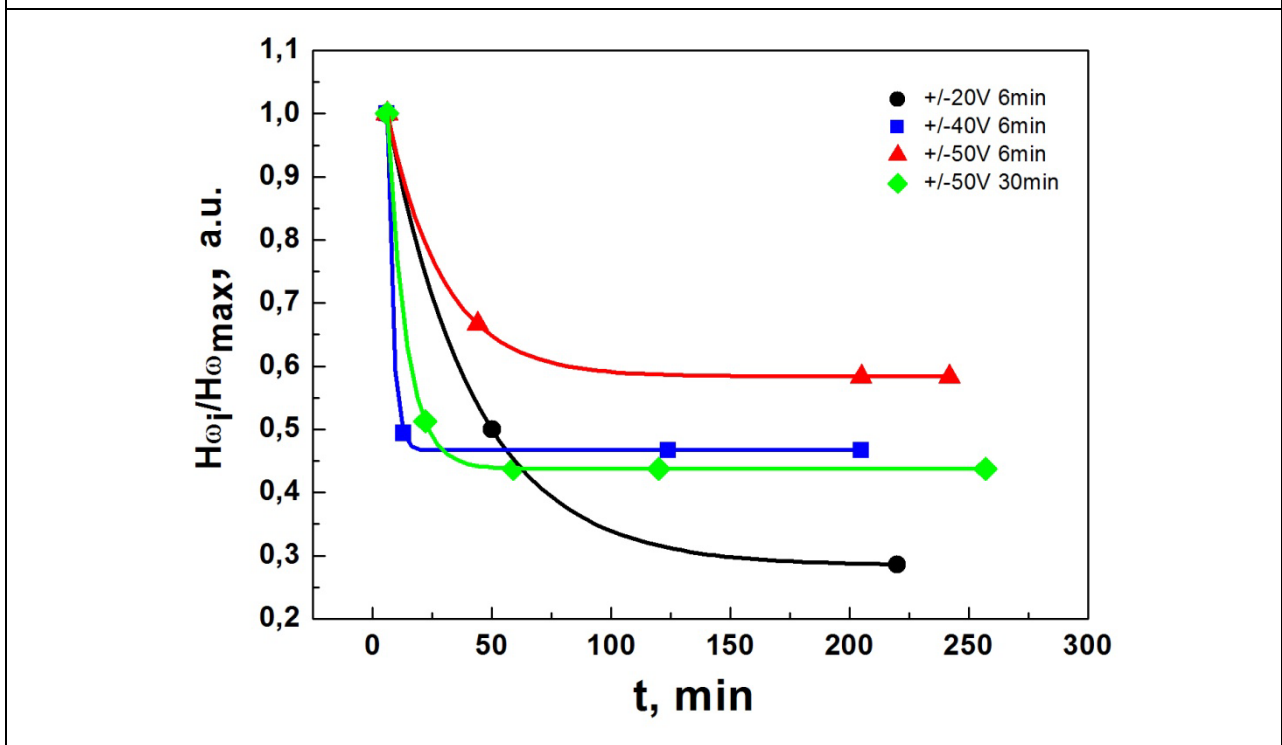


Рисунок 39. Кинетика релаксации поперечных доменных решеток на неполярной поверхности в ZFC кристалле SBN. Решетки были записаны при разном напряжении U_{DC} и t_p (показаны кружками, квадратами, треугольниками и ромбами параметры записи решетки).

Из рисунка 38 следует, что поперечная решетка более устойчива, чем продольная. В поперечных решетках контраст сохраняется в течение времени наблюдения не менее нескольких суток. Очевидно, что устойчивость поперечной решетки, как и устойчивость одиночных встречных доменов (рисунок 35), обеспечивается эффектами экранирования на границе доменов, нормальной P_s . Помимо доменных решеток были записаны одиночные поперечные линейные домены. Время их релаксации сопоставимо с временем релаксации одиночных доменов, т.е. значительно меньше времени релаксации решеток. Подобный рост устойчивости решеток по сравнению с одиночными доменами отмечался ранее на полярной поверхности.

Была сделана попытка выяснить, какой параметр- время (скорость) записи или поле зонда определяет устойчивость решетки. На рисунке 39 представлена зависимость релаксации поперечных решеток от U_{DC} и t_p на неполярной поверхности. Для сравнения при тех же условиях экспозиции были записаны решетки с теми же периодами на полярной поверхности FC кристалла. На рисунке 40 показаны относительные зависимости сигнала ЭМО $H_\omega(t)$ при распаде решеток, записанных при разных U_{DC} и t_p в FC кристалле на полярной поверхности.

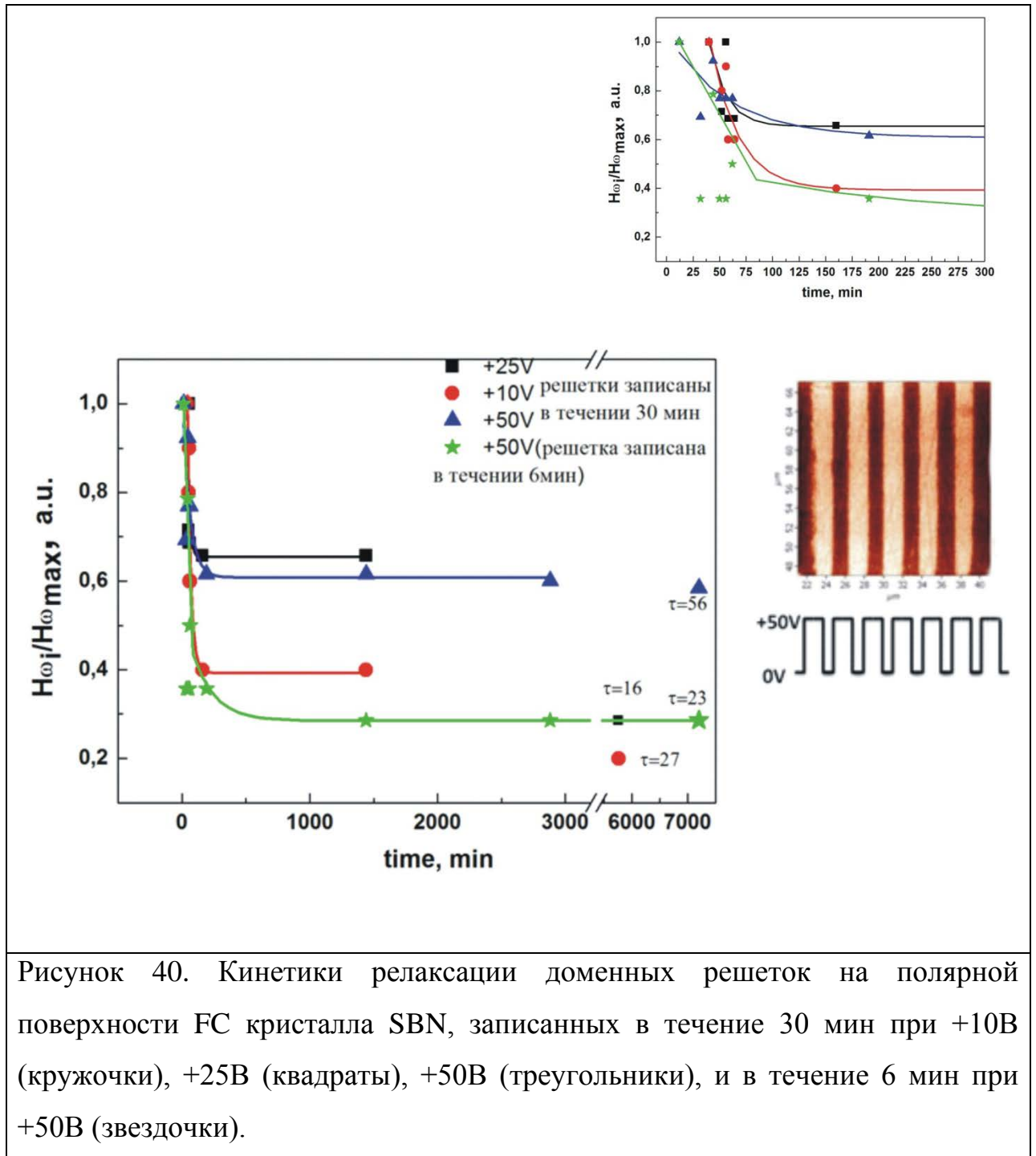


Рисунок 40. Кинетики релаксации доменных решеток на полярной поверхности FC кристалла SBN, записанных в течение 30 мин при +10В (кружочки), +25В (квадраты), +50В (треугольники), и в течение 6 мин при +50В (звездочки).

На рисунке 40 сплошные кривые - аппроксимация данных кривых $H = H_0 + H_1 \exp(-t/\tau)$. Из этих зависимостей видно, что релаксация решеток, записанных при +50В в течение 6 мин и при +10В и +25В в течение 30 мин происходит примерно за близкий период времени ($\tau = 16 - 27$ мин), а решетка, записанная при +50В при 30 мин записи релаксирует в течение более длительного периода.

Сопоставление кинетик релаксации доменных решеток, записанных на неполярной и полярной поверхностях, приводит к следующим качественным

выводам. Устойчивость решеток в обоих случаях увеличивается с увеличением U_{DC} , тогда как время записи, т.е. время экспозиции превышающее некоторую пороговую величину, практически не влияет на кинетику распада решеток. Как уже упоминалось, на неполярной поверхности решетка визуализируется методом PFM только в случае времени записи, превышающего несколько минут, т.е. другими словами решетка, записанная при более коротких временах, неустойчива. Как и в случае, обсужденном в пункте 3.4, можно объяснить эту неустойчивость обратным переключением. Решетка стабилизируется экранированием темновыми носителями. Оценим время диэлектрической релаксации $\tau_m = \frac{\epsilon\epsilon_0}{\sigma}$. В SBN $\epsilon_z = 800, \sigma = 10^{-13} \div 10^{-14} \frac{1}{\text{Ом см}}$ откуда $\tau_m \sim 1 - 10$ мин. Таким образом, можно предположить, что большая устойчивость решетки при временах записи порядка минут объясняется процессами экранирования, которые подавляют обратное переключение. Из сравнения рисунков 39 и 40 видна значительно большая устойчивость решеток, записанных на полярной поверхности. В соответствии с данными [68], контраст сохраняется в течение месяцев. На неполярной поверхности контраст поперечной решетки через два месяца падает на 90%. Более высокую устойчивость решеток на полярной поверхности можно объяснить пиннингом на интерфейсе.

3.5.3 Температурный отжиг доменных решеток, записанных методом АСМ

Для выявления устойчивости доменной структуры был произведен ряд экспериментов по температурному отжигу решеток, записанных в ZFC кристалле на неполярной поверхности кристалла SBN. Отжиг кристалла был выполнен в печи марки «Carbolite MTF» с программно задаваемыми скоростью нагрева и временем отжига. Кристалл нагревался до заданной температуры; после выдержки в течение 15 мин кристалл охлаждался до $T_{\text{комн}}$, после чего измерялся сигнал PFM. Для проведения экспериментов по температурному отжигу были записаны поперечные доменные решетки. После записи измерялась релаксация записанных доменных решеток в течение двух месяцев (рисунок 41а). После того,

как сигнал PFM вышел на квазистационарное значение был проведен ряд экспериментов по температурному отжигу записанных решеток. Полученная зависимость остаточного сигнала ЭМО при $T_{\text{комн}}$ от температуры отжига приведена на рисунке 41б.

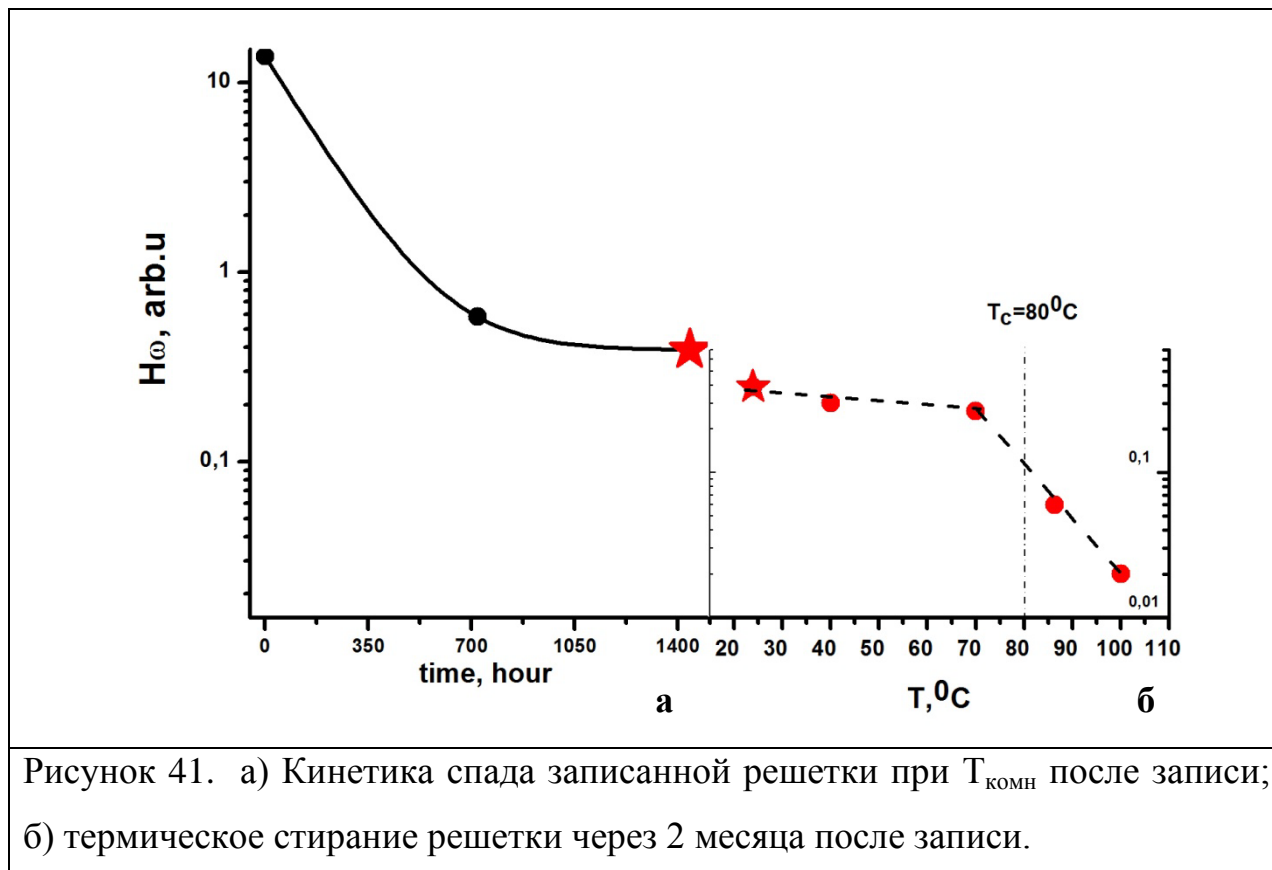


Рисунок 41. а) Кинетика спада записанной решетки при $T_{\text{комн}}$ после записи; б) термическое стирание решетки через 2 месяца после записи.

В течение \sim месяца после записи, интенсивность контраста падает больше, чем на 90%, после чего еще в течение месяца практически не меняется (показано звездочкой на рисунке 41а). Из рисунка 41б видно, что наиболее эффективное термическое стирание решетки начинается при приближении к T_c . В результате отжига при температуре $T \approx 105$ C происходит полное стирание решетки (рисунок 41б). Наиболее интересной особенностью полученной зависимости является то, что после отжига при $T \approx 90$ C $>$ $T_c = 80$ C контраст сохраняется. Это коррелирует с упоминавшимися выше наблюдениями пьезоэффекта [26] и петель гистерезиса [48] при $T >$ T_c и обусловлено релаксорной природой SBN.

Для более детального анализа приведены численные значения по временной и температурной релаксации в таблице 3.

В таблице 3 представлены сводные результаты по релаксации.

Таблица 3

Кристалл неполярный срез (доменные решетки)	SBN,	Время релаксации	Температурная релаксация
ZFC		~2 месяца(время наблюдения)	105 ⁰ С – полная релаксация
FC		≈1день	-

Записанные решетки были визуализированы методом конфокальной микроскопии генерации второй гармоники (ГВГ) на отражение [A5], примененной впервые для характеристики планарных доменов в работах [100, 101] Измерения были выполнены С.Д. Лавровым.

Накачка была осуществлена с помощью Ti-сапфирового лазера (Avesta) с длиной волны 800 нм при частоте повторения 100МГц, средняя мощность и длительность импульса была 70мВт (на образце) и 100 фс, соответственно. Фокусирование луча накачки и детектирование отраженного луча были выполнены на конфокальном микроскопе (Alpha 300). Как известно, тензор нелинейных коэффициентов SBN (т.с. 4mm) содержит ненулевые компоненты $d_{33}=130\text{пК/Н}$, $d_{31}=d_{32}=30\text{пК/Н}$, $d_{15}=d_{24}=31\text{пК/Н}$ (численные значения приведены для SBN-0.61). В данном случае луч падает нормально оси Z, поляризация излучения $E \parallel Z$, т.е. задействован коэффициент d_{33} . Контраст достаточно слабый (рисунок 42б). Для $E \perp Z$ (т.е. d_{31}) контраст практически неразличим.

На рисунке 42 сопоставлены измерения записанной решетки методом PFM (рисунок 42 а, в) и конфокальной ГВГ микроскопии на отражение (рисунок 42 б, г). Низкий контраст ГВГ изображения связан с диффузным рассеянием ВГ на микро и нанодоменах в приповерхностной области. Это рассеяние характерно для кристаллов SBN [102].

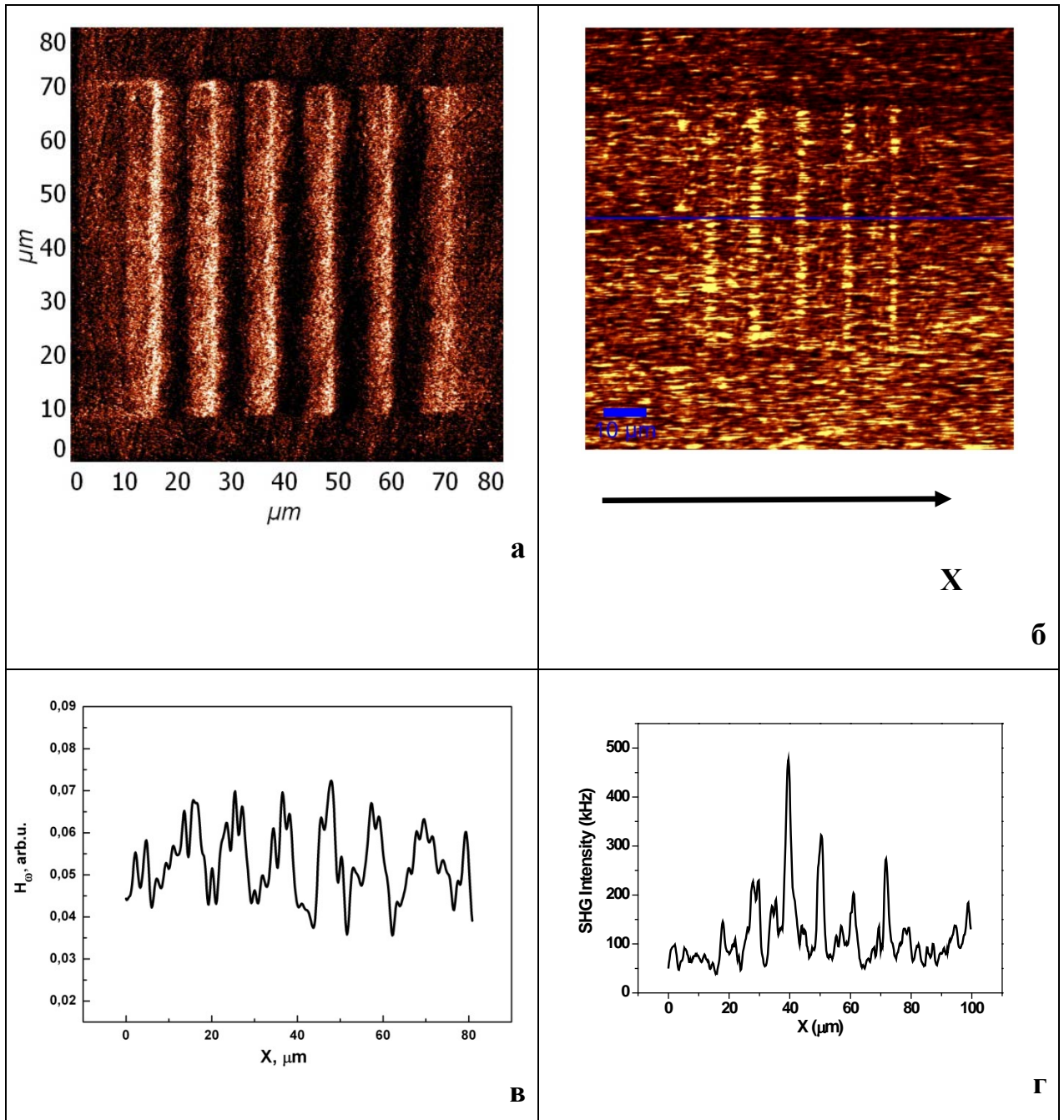


Рисунок 42. а) PFM-изображение, записанной решетки методом АСМ, б) ГВГ- изображение доменной решетки, в и г- сканы интенсивности сигнала H_0 и $I_{2\omega}$, соответственно, вдоль оси X.

Результаты исследований записи микродоменных структур микроскопическими методами информативны для разработки общего подхода к созданию нелинейных фотонных структур в интегральной оптике.

Выводы по Главе 3

1. Впервые методом АСМ были созданы микродомены и микродоменные решетки на неполярной поверхности сегнетоэлектрика.
2. Из сопоставлений результатов записи доменов на полярной и неполярной поверхностях SBN сделаны оценки глубины доменов, записанных на полярной поверхности;
3. При записи одиночных доменов на неполярной поверхности полидоменного (ZFC) кристалла SBN формируются встречные домены («голова-к-голове» и «хвост-к-хвосту»).
4. Одиночные встречные домены и решетки, образованные встречными линейными доменами, на порядки более устойчивы по сравнению с одиночными доменами в монодоменизированном (FC) кристалле, по-видимому, благодаря полям экранирования на доменных границах, нормальных к P_s .
5. Проанализирован механизм фронтального роста доменов на неполярной поверхности. Рассчитаны поля АСМ в приближении поля линейного заряда, которые хорошо описывают наблюдаемые полевые зависимости скорости роста. В первом приближении зависимость скорости фронтального роста $V_{dw}(1/E)$ аппроксимируется линейной функцией. Эта зависимость укладывается в рамки классической модели Миллера- Вайнрайха, а также с определенным допущением может быть интерпретирована в рамках механизма ползучести. На основании измерений $V_{dw}(1/E)$ сделан вывод о том, что в релаксорном сегнетоэлектрике рост доменов ограничен пиннингом на RF.
6. Из измерений петель пьезоэлектрического гистерезиса и релаксации одиночных доменов и доменных решеток сделан вывод о существовании выраженных эффектов обратного переключения.

Глава 4. Создание и исследование доменов и регулярных доменных структур методами зондовой микроскопии в планарных оптических волноводах, сформированных методом ионной имплантации на сегнетоэлектрических кристаллах

Одной из актуальных практических задач физики конденсированного состояния является развитие принципов и методов интегральной оптики. Общими задачами развития устройств интегральной оптики являются разработка методов получения волноводов с малыми оптическими потерями, создание в них функциональных элементов и исследование процессов распространения и преобразования оптических волн. Оптическое интегральное устройство включает в себя тонкопленочный диэлектрический планарный волновод и встроенные в него активные элементы (лазер, модулятор, конвертор частоты, и т.д.), причем весь “чип” формируется на одной кристаллической подложке. В качестве перспективных подложек рассматриваются, в частности, сегнетоэлектрические кристаллы – LiNbO_3 и его аналоги (LiTaO_3 , SBN и т. д.), КТР и т.д. Их привлекательность обусловлена высокими значениями практически важных параметров, возможностью получения лазерной генерации при легировании Ln^{3+} , и т.д. Как и в случае объемных кристаллов, в волноводах на сегнетоэлектриках разрабатывается способ преобразования частоты излучения на искусственно созданных доменных структурах. Рассмотренный выше метод АСМ наиболее перспективен для создания доменов именно в волноводах, так как поле под зондом спадает на глубине порядка микрометров, что сопоставимо с используемыми толщинами волноводных слоев. Аналогичный процесс возникновения доменов в тонком слое происходит при переполяризации под действием электронного луча, падающего на неполярную поверхность кристалла [87, 103].

4.1 Создание оптических волноводов методом ионной имплантации

В настоящее время активно развивается метод создания волноводов методом ионной имплантации, впервые предложенный авторами монографии [104] и

применительно к кристаллам диссертационной работы развиваемым в [70, 105, 106].

Для формирования волновода (планарного волновода) методом ионной имплантации в приповерхностную область кристалла вводят заряженные высокоэнергетические ионы с энергией от 400 KeV до нескольких MeV (рисунок 43). Ионный флюенс, зависящий от вида иона и материала, лежит в пределах 10^{14} - 10^{17} см⁻² [104 - 106]. Типично лучевой диаметр равен нескольким миллиметрам, а электронная сканирующая система используется для контроля однородной имплантации поверхности образца. Имплантируемые ионы делятся на две группы: лёгкие и тяжёлые. Группа, состоящая из лёгких ионов, состоит только из водорода (H или протона) и гелия (He⁺). Группа тяжёлых ионов (так называемых среднемассивных) для создания волноводов состоит из ионов, чей атомный номер не ниже 6, т.е. C, N, O, Si, Ar. Одиночные тяжелые ионы требуют большего флюенса, чем лёгкие. Кроме того, для получения адекватной глубины проникновения внутрь материала (обычно несколько микрометров) тяжёлым ионам требуется более высокая энергия: для лёгких ионов типичная энергия лежит в пределах 400 KeV- 3MeV, тогда как для тяжёлых ионов - от 3 до 7 MeV. Потери энергии падающих ионов происходят за счет неупругих столкновений (возбуждения электронов и ионизации) и упругих столкновений с ядрами мишени. Эти два процесса вызывают так называемые электронные и ядерные потери энергии падающих ионов. Соотношение электронных и ядерных вкладов для данной мишени может быть вычислено с помощью известной программы SRIM [107]. Для имплантируемых лёгких ионов ядерный вклад является доминирующим, а электронный вклад является незначительным, тогда как для тяжёлых ионов общий эффект имплантации состоит из обоих вкладов. Преимуществом имплантации лёгкими ионами для создания волноводного слоя является слабое воздействие на кристаллическую решетку мишени даже при необходимости высоких флюенсов.

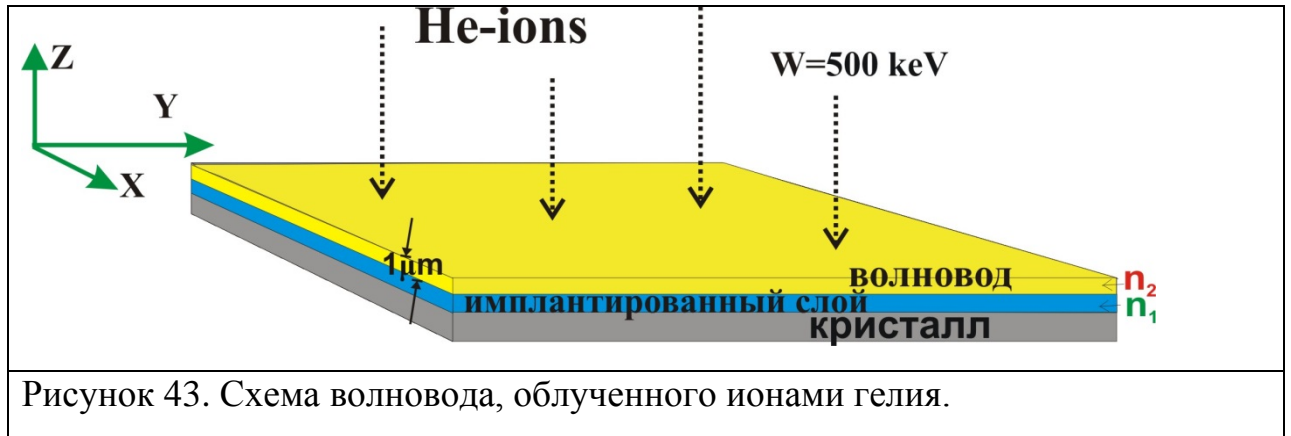


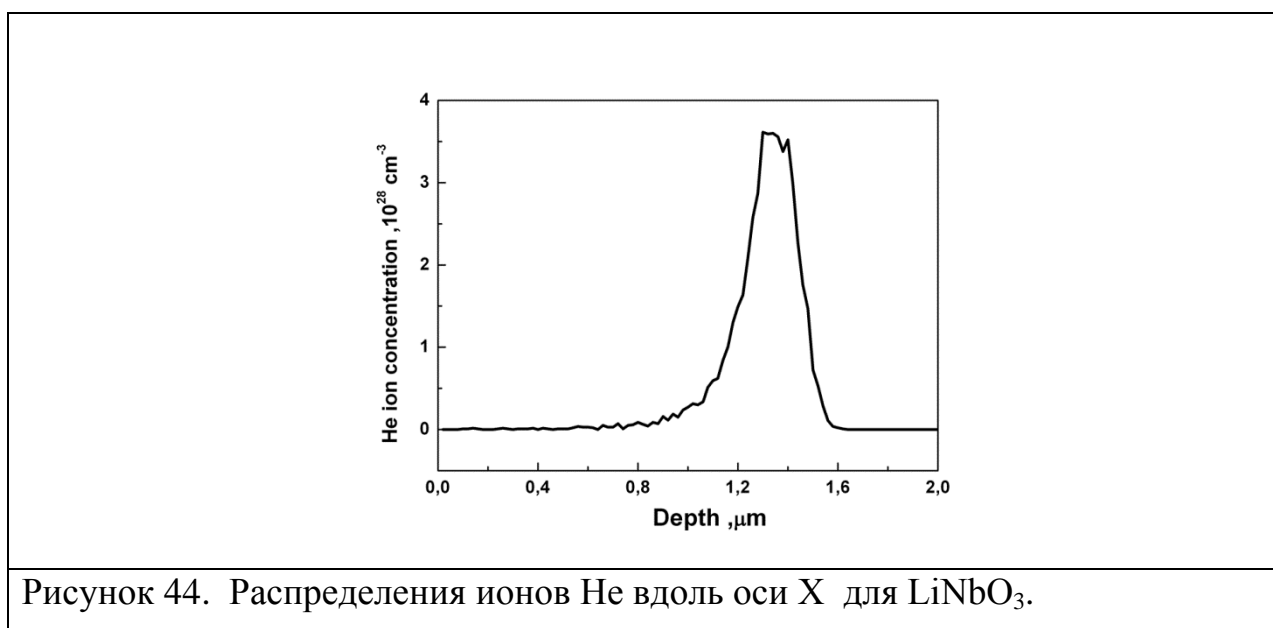
Рисунок 43. Схема волновода, облученного ионами гелия.

Интенсивно исследуется метод создания волноводов путем имплантации легких ионов (H^+ , He^+) [104 - 106]. В этом случае принцип возникновения волноводного эффекта заключается в следующем. Направляющее свойство волноводного слоя основано на явлении полного внутреннего отражения световой волны на интерфейсе с различными показателями преломления n (рисунок 43); отклонение световой волны происходит “в сторону” большего n . При ионном облучении твердотельного материала за счет торможения ионов в результате ядерного столкновения на определенной глубине (заданной энергией пучка) возникает структурно поврежденный скрытый слой с пониженным $n_1 \ll n_2$ (где n_2 – показатель преломления исходной матрицы). Существование слоя с низким n_1 является причиной возникновения волноводного эффекта в расположенном выше него слое кристалла. Метод обладает определенными преимуществами перед распространенным методом диффузии ионов металлов: облучение проводится при нормальных условиях (что особенно важно для сегнетоэлектриков, так как не нарушает монодоменное состояние), не влияет на оптические свойства верхнего (волноводного) слоя, а скачок n на интерфейсе велик.

4.1.1 Экспериментальные результаты по исследуемым кристаллам

В эксперименте будут описываться планарные волноводы, созданные имплантацией He^+ кристаллах $Sr_{0.61}Ba_{0.39}Nb_2O_6 + Nd$ (SBN+Nd) и $LiNbO_3$. Облучение проводилось в лаборатории кристаллических материалов Университета провинции Шаньдун, Цзинань, Китая.

В обоих случаях энергия He-пучка 450 кеВ, флюенс 1×10^{16} ион/см². Оценка с помощью программы SRIM [107] дала глубину структурно поврежденного слоя $W = 1.6$ мкм и 1 мкм для LiNbO₃ и SBN, соответственно.



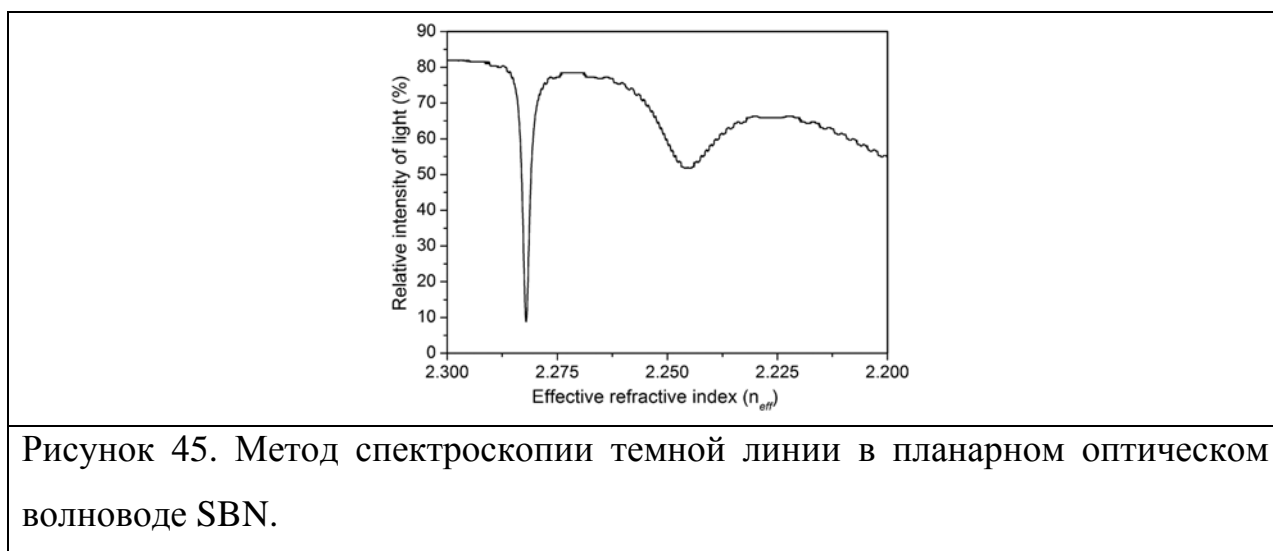
Планарные волноводы были сформированы на полярной (Z-) поверхности кристаллов SBN и неполярной (X-) поверхности кристаллов LiNbO₃ (для некоторых интегральных схем на LiNbO₃ волноводные структуры на неполярной поверхности предпочтительны) (рисунок 44). В сформированных структурах проводилась запись доменов и доменных структур с помощью двух методов. В He-LiNbO₃ домены создавались электронным облучением в растровом электронном микроскопе (РЭМ). В He-SBN домены создавались методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Запись доменов и доменных структур микроскопическими методами в планарных волноводах этого типа выполнена впервые.

4.2 Запись и исследование доменов и доменных структур с помощью АСМ на He-имплантированной поверхности кристалла SBN

Впервые методом АСМ записаны микродомены и 1D- и 2D-микродоменные структуры с заданной конфигурацией в планарном оптическом волноводе,

созданном в релаксорном сегнетоэлектрике SBN-0,25 % Nd_2O_3 методом ионной имплантации He^+ [A4, A5] на воздухе. Ниже имплантированный кристалл будет обозначаться He-SBN.

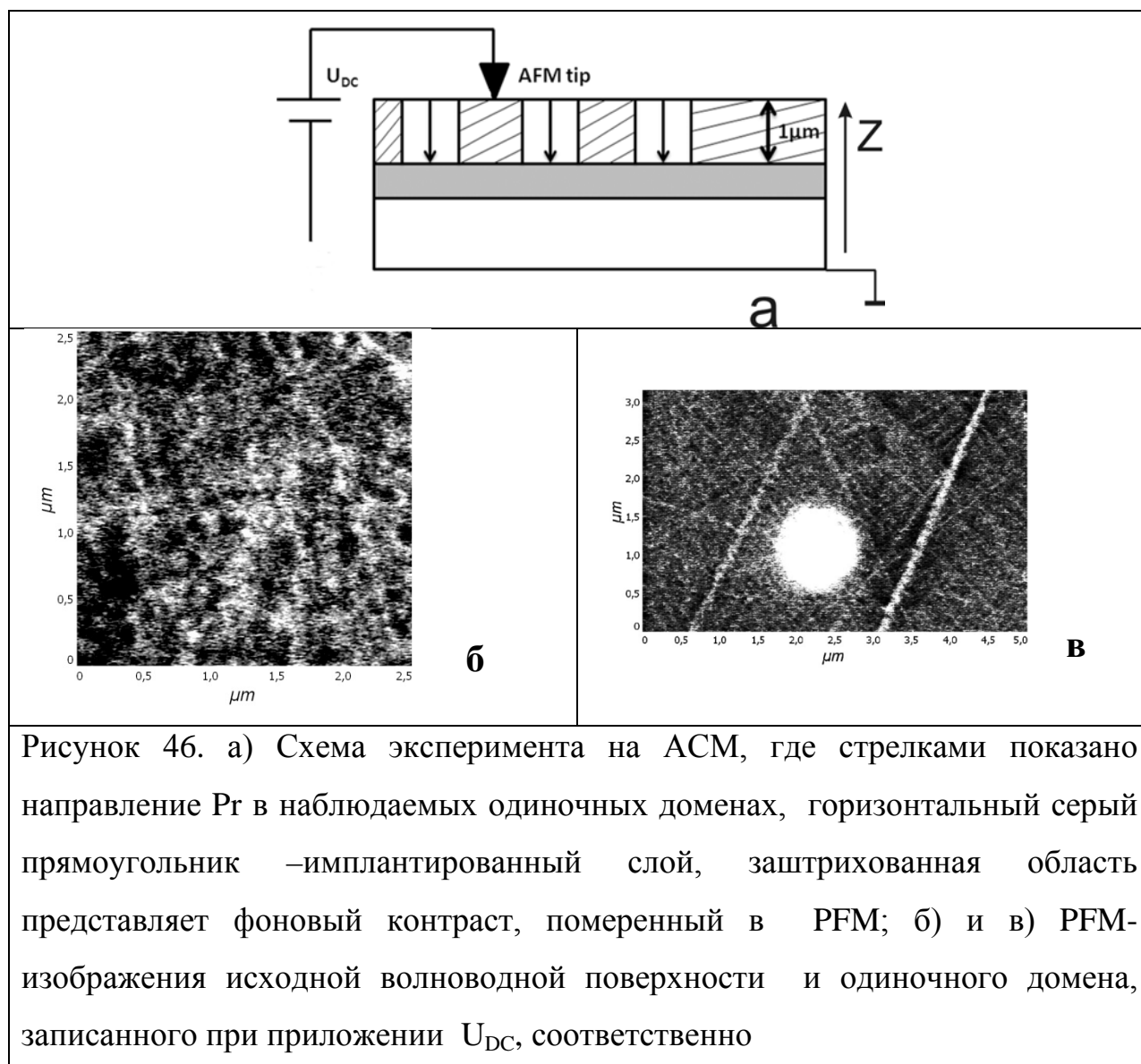
Для проверки существования волноводного слоя после облучения ионами He^+ в лаборатории кристаллических материала Шандуньского университета под руководством проф. Фенг Чена методом спектроскопии темной линии была померена зависимость относительной интенсивности света от эффективного показателя преломления n_{eff} He-Ne лазером с длиной волны $\lambda=633$ нм (рисунок 45).



4.2.1 Запись и исследование одиночных доменов на волноводной поверхности кристалла SBN

На рисунке 46б показано PFM изображение начального фона на полярной поверхности волновода, который значительно отличается от фона неимплантированного кристалла SBN [41]. Вместо хорошо известных лабиринтно-подобных изображений [41], связанных с поверхностными доменами субмикронного масштаба [41], показанными на рисунке 9 в разделе литературного обзора, на рисунке 46б видно разупорядоченное распределение одиночных микродоменов (светлых пятнышек), которые выделяются на фоне пьезоотклика низкого уровня. Эти домены показаны схематически на рисунке

46а, где стрелкой показано направление остаточной поляризации P_r . При подробном PFM сканировании фона в заштрихованной области (рисунок 46а) обнаружена очень тонкая структура около 40-50 нм в размере, которая сравнима с разрешением оборудования. По аналогии с [41] можно предположить, что фон образован противоположно направленным доменам наноскопического уровня. PFM изображение, записанных одиночных доменов в имплантированном образце с помощью AFM метода (рисунок 46в), идентично доменам, записанным в неимплантированном кристалле тем же методом [43, 67]. Исследования одиночных доменов были проведены в имплантированном кристалле, как в ZFC (полидоменном), так и в FC (монодоменизированном) состоянии.



Волновод He-SBN сначала был монодоменизирован положительным внешнем полем $E_{\text{ext}}=+3\text{кВ/см}$. В этом случае записать домены отрицательным напряжением $-U_{\text{DC}}$ не получилось. После записи напряжением $U_{\text{DC}}=-50\text{В}$ с длительностью импульса до $t_p=5\text{мин}$ домены при сканировании в режиме пьезоэлектрического отклика не визуализировались. При оценке согласно выражению (3.1) поле составляло примерно $E_{\text{ext}}=-100\text{кВ/см}$. Тем не менее, хотя это поле $E \gg E_c \sim 2-3\text{кВ/см}$, оно оказалось неэффективным для переключения поляризации.

Затем образец был переполяризован отрицательным внешним полем $E_{\text{ext}}=-3\text{кВ/см}$. В этом случае были успешно записаны домены при приложении положительного напряжения $+U_{\text{DC}}$ к зонду АСМ.

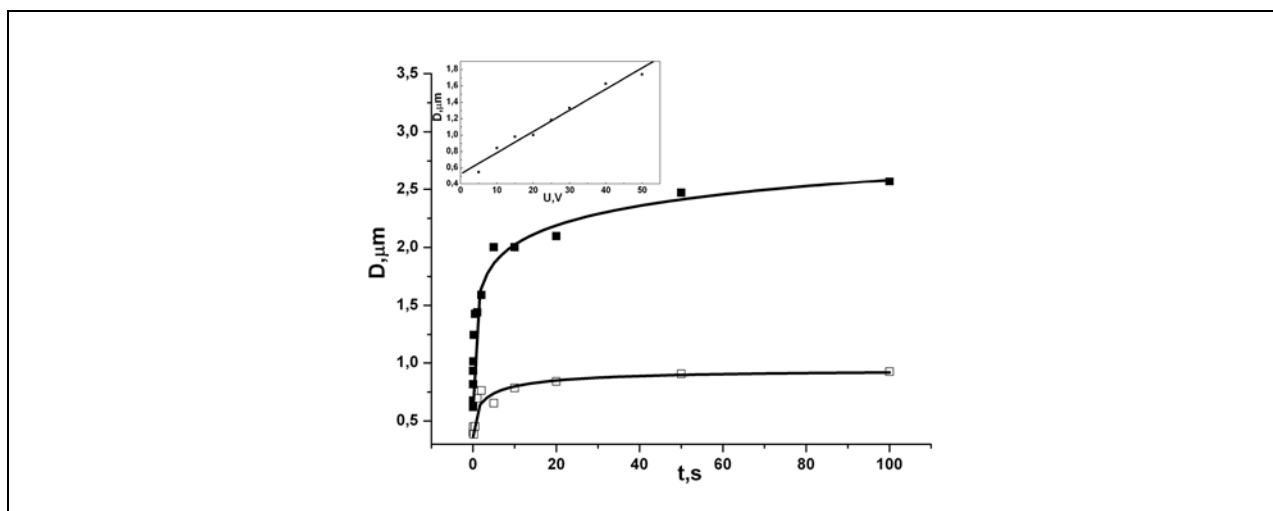


Рисунок 47. Кинетика записи диаметра домена в ФС (замонодоменизированном) состоянии ($E_{\text{ext}}=-3\text{кВ/см}$), где нижняя и верхняя кривые получены при $U_{\text{DC}}=+10\text{В}$ и $U_{\text{DC}}=+50\text{В}$; сплошные кривые представляют аппроксимацию стреч-экспонентой (4.1). На вставке представлено насыщенное значение доменного диаметра от напряжения $D_{\infty}(U_{\text{DC}})$ для $t_p=10\text{сек}$.

На рисунке 47 представлены зависимости диаметра домена $D(t)$ после ФС при $E_{\text{ext}}=-3\text{кВ/см}$. Аналогично кинетике $D(t)$ в неимплантированном кристалле [43, 67-68, A1] домены появляются в точке контакта и расширяются довольно быстро, после чего диаметр домена выходит на насыщенное значение D_{∞} . На вставке

рисунка 47 показана зависимость насыщенного значения доменного диаметра $D_{\infty}(+U_{DC})$, который аппроксимируется линейной функцией. Линейный график $D(U_{DC})$, является типичным для записи доменов методом АСМ. Такие зависимости были получены в LiNbO_3 [108] и SBN [67], и в Неимплантированном кристалле LiNbO_3 [109-110]. Интересно, что в Неимплантированном LiNbO_3 [109-110] в отличие от наших данных в SBN не наблюдалась зависимость доменного диаметра от длительности импульса.

Итак, наблюдается резкая зависимость записи доменов полем АСМ от знака поля F_C , т.е. от направления P_r , заданного внешним полем. Эту зависимость обозначим термином «униполярность». Чтобы проанализировать природу этой униполярности более детально, были выполнены подобные эксперименты в имплантированном образце в ZFC (полидоменном) состоянии. На рисунке 48а показана кинетика доменного диаметра $D(t)$ при постоянном напряжении $U_{DC} = \pm 50$ В для ZFC образца. На рисунке 48б показан график $D_{\infty}(U_{DC})$ для напряжений разных знаков U_{DC} . Графики $D_{\infty}(+U_{DC})$ и $D_{\infty}(-U_{DC})$ не идентичны, а именно значения D_{∞} достигаются при $-U_{DC}$ значительно больших, чем $+U_{DC}$ в том же диапазоне напряжений. На вставке рисунка 48а показана зависимость $D(U_{DC})$ и $D(U_{DC})$ для волновода и неимплантированного кристалла, соответственно. Из графика видна резкая разница в размере записанных доменов. Это является особенностью имплантированного образца, так как в неимплантированном ZFC кристалле SBN графики $D(+U_{DC})$ и $D(-U_{DC})$ были идентичны [43, 67-68]. Различие экспозиционных зависимостей D от $+U_{DC}/-U_{DC}$ в ZFC состоянии можно понять из анализа рисунка 46. Как следует из рисунка 46, переориентация микродоменов, окружающих преимущественную ориентацию P_r в ZFC состоянии должна происходить при приложении потенциала $-U_{DC}$, тогда как окружающая нанодоменная матрица может ориентироваться полем обоих знаков. Действительно, согласно рисунку 48, площадь области, переключенной $-U_{DC}$ превышает площадь, переключенной $+U_{DC}$. Итак, это различие объясняется тем, что во втором случае исходная P_r , показанная стрелками на рисунке 46а в переключении не участвует. Знак униполярности переключения, обнаруженный в

FC образцах коррелирует с преимущественным направлением P_r в ZFC состоянии. Это преимущественное направление P_r мы связываем с пиннингом доменов на структурно поврежденном слое.

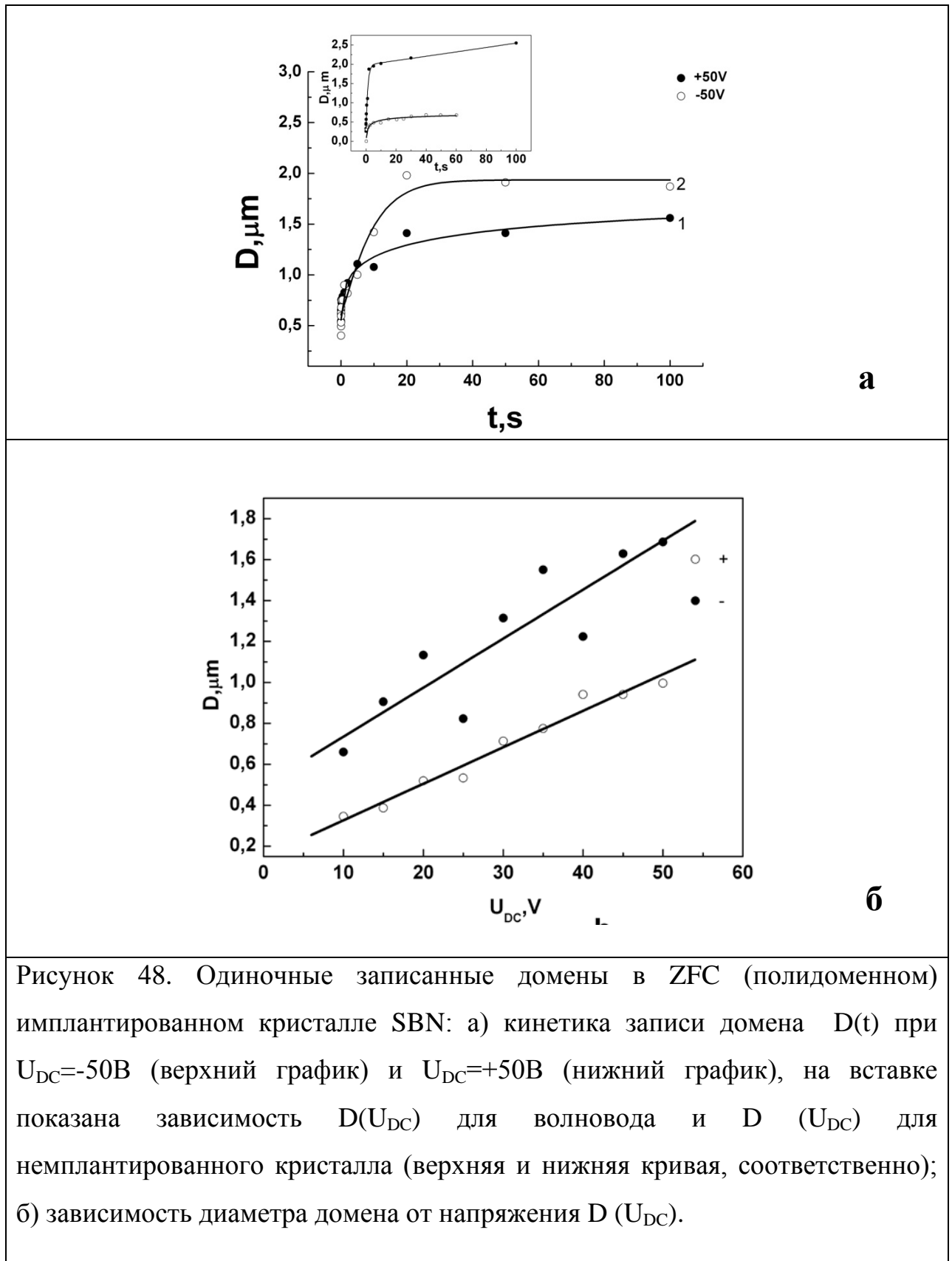


Рисунок 48. Одиночные записанные домены в ZFC (полидоменном) имплантированном кристалле SBN: а) кинетика записи домена $D(t)$ при $U_{DC}=-50\text{В}$ (верхний график) и $U_{DC}=+50\text{В}$ (нижний график), на вставке показана зависимость $D(U_{DC})$ для волновода и $D(U_{DC})$ для немплантированного кристалла (верхняя и нижняя кривая, соответственно); б) зависимость диаметра домена от напряжения $D(U_{DC})$.

Таким образом, различие зависимостей $D(t)$ и $D(U_{DC})$ для разных знаков U_{DC} различны; при прочих равных условиях диаметры доменов, записанных - U_{DC} существенно выше, чем для $+U_{DC}$, что свидетельствует об униполярности.

Кривые $D(t)$ как в FC (монодоменизированном) (Рисунок 47), так и в ZFC (полидоменном) образцах (Рисунок 48а) в He-SBN хорошо аппроксимируются с помощью растянутой экспоненты (показано сплошной линией).

$$D(t) = D_{\infty} - D \exp[-(t/\tau)^{\beta}] \quad (4.1),$$

где D_{∞} - насыщенное значение D при данном U_{DC} , $\beta < 1$. Кинетика макроскопической поляризации во внешнем поле в SBN кристалле следует такому же закону (4.1) [49], что качественно объясняется участием широкого спектра релаксационных центров в процессе переключения. Очевидно, процесс поляризации в имплантированном кристалле может быть описан в рамках того же подхода, несмотря на то, что исходная доменная структура как ранее упоминалась качественно изменилась при облучении He (рисунок 46в).

На рисунке 49 показана релаксация $H\omega(t)$ (т.е. распад переключенной P_r) в ZFC кристалле после выключения U_{DC} . Нижняя и верхняя кривые соответствуют записи при $U_{DC} = -50V$ и $U_{DC} = +50V$. Обе релаксационные кривые были аппроксимированы моноэкспонентой $H = H_0 - H_1 \exp[-(t/\tau)]$ (сплошные кривые).

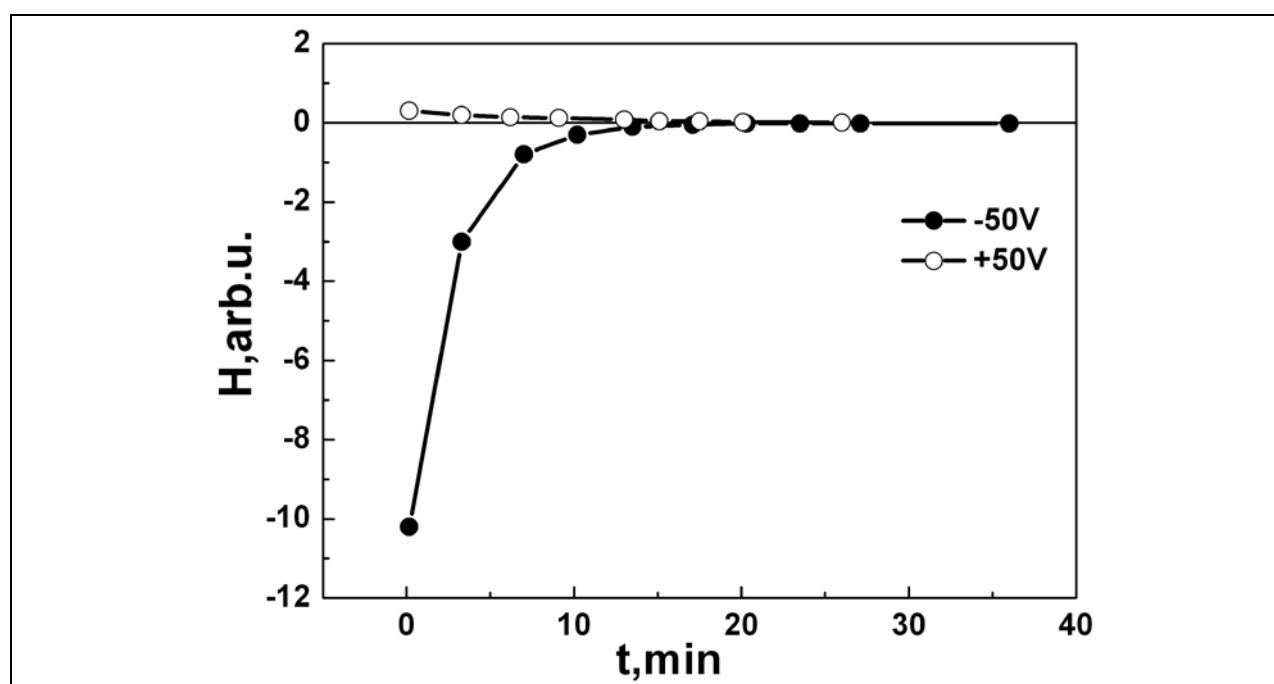


Рисунок 49. Распад одиночных доменов, записанных при $U_{DC}=+50В$ (верхняя кривая) и $U_{DC}=-50В$ (нижняя кривая) в ZFC состоянии волновода He-SBN.

В согласии с данными рисунка 48 начальное значение H_{ω} для $-U_{DC}$ превышает значение $+U_{DC}$. Можно отметить, что различие в начальном сигнале значения H_{ω} для нижней и верхней кривой распада существенно превышает различие между значениями P в кривых $D(t)$ для $+U_{DC}$ и $-U_{DC}$ (рисунок 48а). Это явное расхождение между представленными данными в кривых кинетики $D(t)$ и кривой распада $H_{\omega}(t)$ объясняется следующим образом. Как было сказано выше PFM изображения, на основании которых построена кривая $D(t)$, были получены с временной задержкой около 2 мин после записи, в то время как кривая $H_{\omega}(t)$ была получена непосредственно после записи. В то же время, как видно из нижней кривой $H_{\omega}(t)$, наблюдается значительный спад переключаемого заряда в течении 2 мин. Поэтому на рисунке 49 значение P_r переключенной области знаком $-U_{DC}$ превышает заряд переключения $+U_{DC}$ более чем на порядок величины.

4.2.2 Петли пьезоэлектрического гистерезиса в волноводе He-SBN

В волноводе He-SBN были измерены локальные петли пьезоэлектрического гистерезиса методом АСМ. Методика получения пьезоэлектрических петель описана в литературном обзоре. Путем приложения цуга импульсов напряжения U_{DC} (показано на вставке рисунка 50а), были получены петли, записанные в ZFC (рисунок 50а) и FC (рисунок 50б) волноводах He-SBN.

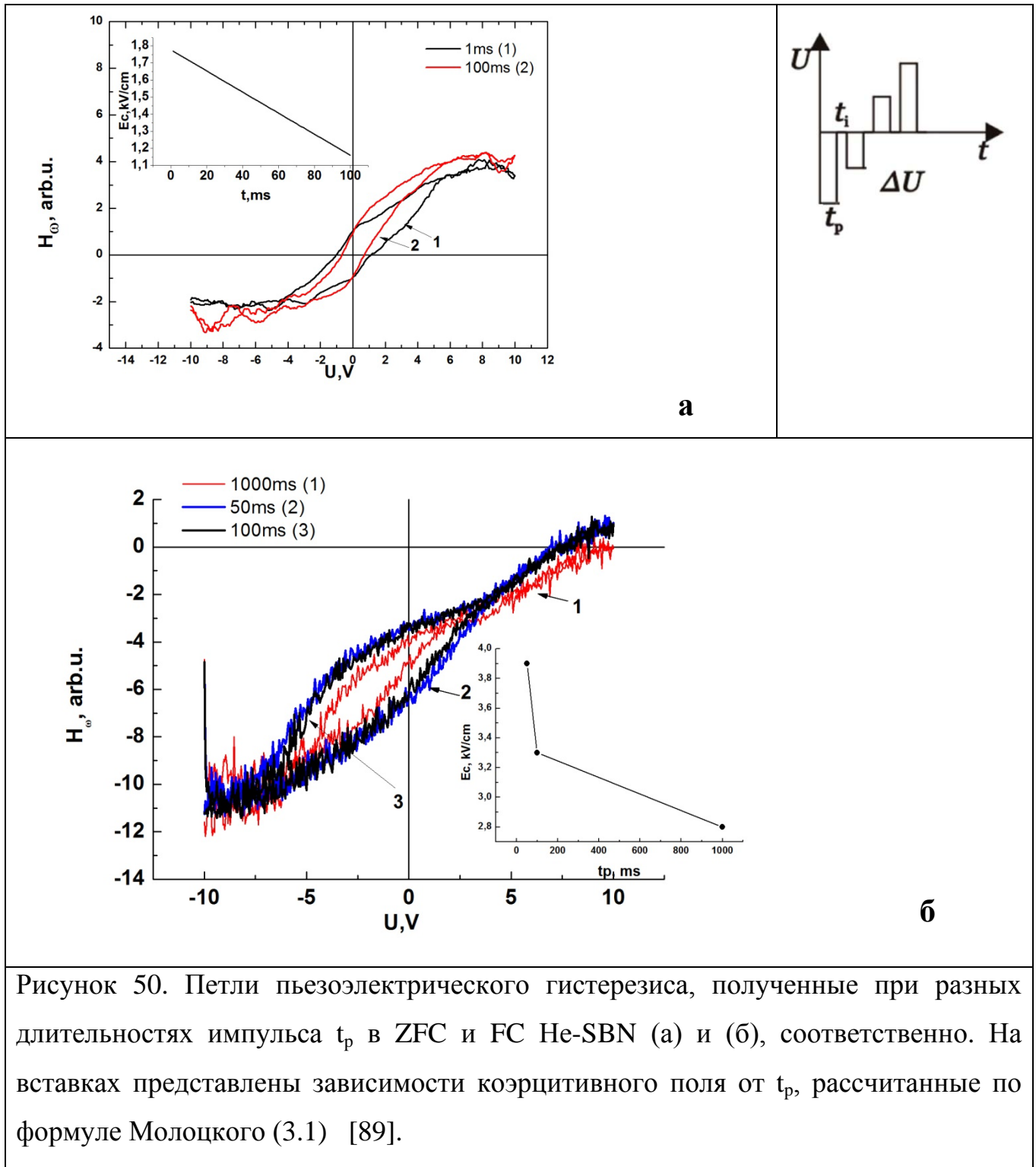


Рисунок 50. Петли пьезоэлектрического гистерезиса, полученные при разных длительностях импульса t_p в ZFC и FC He-SBN (а) и (б), соответственно. На вставках представлены зависимости коэрцитивного поля от t_p , рассчитанные по формуле Молоцкого (3.1) [89].

В таблице 4 показаны значения коэрцитивного поля E_c и смещающего поля E_b , вычисленного по формуле (3.1). Поле по определению равно полуширине петли гистерезиса $E_c=(E_1+E_2)/2$, $E_b=(E_1-E_2)/2$.

Таблица 4

FC			ZFC		
tr, мс	Ec, кВ/см	Eb, кВ/см	tr, мс	Ec, кВ/см	Eb, кВ/см
50	3.9	2.84	1	1.77	1.16
100	3.3	2.95	100	1.16	1
1000	2.8	1.6			

Петли, записанные в ZFC волновода He-SBN более симметричные и несмещенные (рисунок 50а) по сравнению с петлями, записанными в FC состоянии (рисунок 50б), о чем свидетельствует разное поле смещения E_b . Из таблицы 4 видно, что коэрцитивное поле $E_c(FC) > E_c(ZFC)$ при $t_r=100$ мс. Данное различие в величинах коэрцитивных полей подтверждает, что в состоянии FC волновода проявляется более сильный пиннинг в результате имплантации кристалла. При сравнении данных из работы [44] и данных, представленных в таблице 4, где для объемного кристалла SBN-Nd (например, для $t_r=40$ мс, $E_c=3,53$ кВ/см [44]) коэрцитивное поле находится в хорошем согласии с данными в FC волновода. Однако, петли $H_\omega-U$ в волноводе более смещенные. Для объяснения этого результата можно выдвинуть такое предположение. Расчет распределения поля по глубине в приближении (3.1) (рисунок 51) показывает, что поле под зондом падает до $E < E_c$ на глубине ~ 1 мкм, сопоставимой с толщиной волновода. Таким образом, можно считать, что в данном случае процесс переключения ограничен собственно волноводным слоем. В случае же объемного кристалла поле «размазано» по глубине. В силу неопределенности E_c в релаксорном сегнетоэлектрике SBN [47-48, 51] это может привести к искажению формы петли.

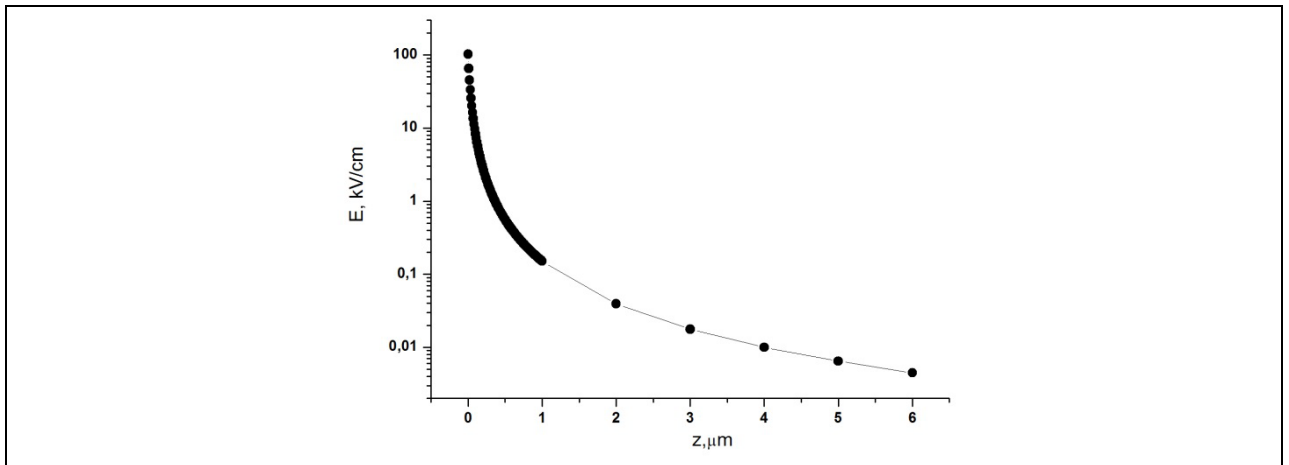


Рисунок 51. Распределение поля по (3.1) для полярного среза.

4.2.3 Исследование доменных решеток на волноводной поверхности кристалла He- SBN

В волноводе He-SBN были записаны 1D- и 2D-микродоменные структуры методом растровой литографии АСМ. Запись доменных структур методом растровой литографии уже ранее упоминалась в соответствующем разделе литературного обзора.

На рисунках 52 и 53 показаны доменные структуры, созданные с помощью метода растровой литографии в FC (монодоменизированном) волноводе при приложении внешнего поля $E_{\text{ext}} = -3 \text{ кВ/см}$. Еще раз отметим, что в волноводе, замондоменизированным положительным внешним полем $+E_{\text{ext}}$ не удалось записать ни одиночные домены, ни доменные структуры.

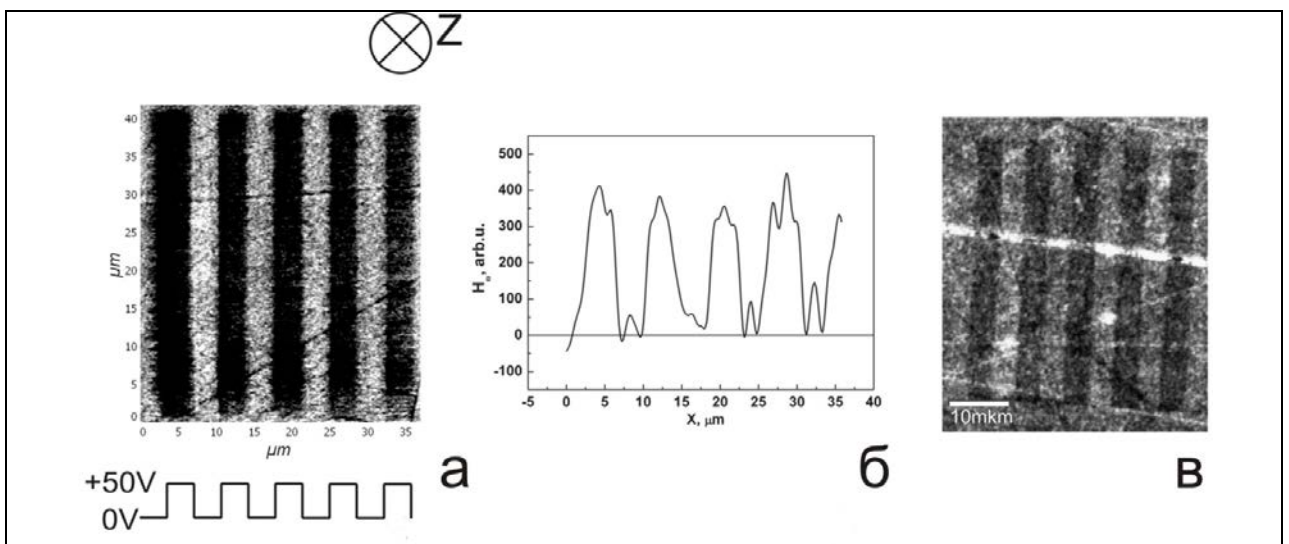


Рисунок 52. Доменная решетка, записанная методом растровой литографии методом АСМ (а), интенсивность PFM изображения доменной решетки (б) и ГВГ изображение данной решетки (в).

На рисунке 52 доменная решетка была записана при использовании схемы приложения записывающих импульсов $+U_{DC}$, показанной внизу рисунка, где черные полосы соответствуют $+50В$. Доменная решетка была записана с периодом $\Lambda=7,2$ мкм при общем времени записи 6 мин; площадь решетки 40×40 мкм². На рисунке 52б показано распределения амплитуды PFM соответствующего сигнала рисунка 52а, а на рисунке 52в показано изображение этой же решетки, полученное методом конфокальной ГВГ на отражение. Контраст как PFM, так и ГВГ изображений исчезает через несколько дней полностью.

На рисунках 53а и 53б показано PFM изображение квадрата и шахматной доски, записанной методом растровой литографии в FC волноводе. Квадрат записан знаком $U_{DC}=+50В$, а в шахматной доске белые и черные квадраты записаны при $U_{DC}=0В$ и $U_{DC}=+50В$, соответственно. Записанный квадрат релаксировал в течение 10 часов после записи, в то время как шахматная доска исчезла в течении нескольких дней.

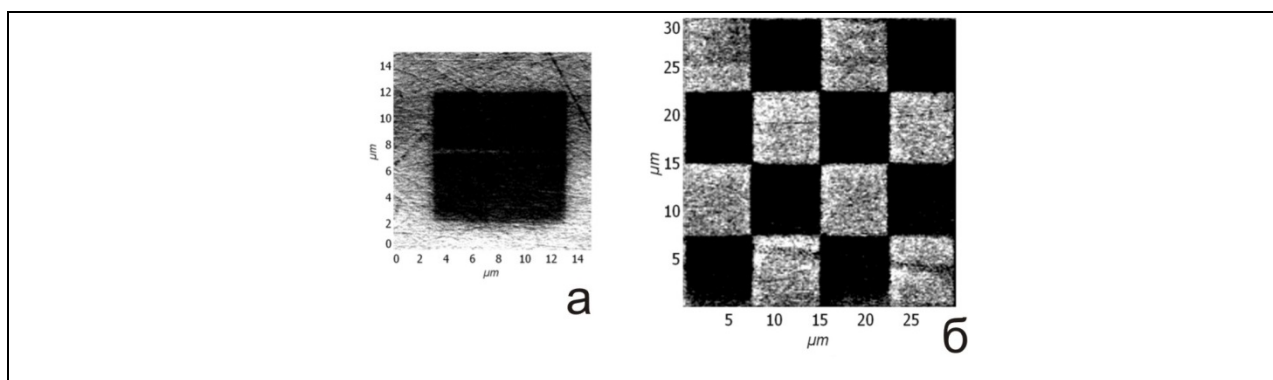


Рисунок 53. Доменный квадрат, записанный при постоянном напряжении $U_{DC}=+50В$ (а) и шахматная доска, где белые и черные квадраты записаны при $U_{DC}=0В$ и $U_{DC}=+50В$, соответственно (б).

Таким образом, 1D и 2D-микродоменные структуры, записанные в волноводе, обнаруживают «кооперативный» эффект, который, прежде всего наблюдался при АСМ записи в кристаллах SBN [43, 67-68], а именно, резкое

возрастание стабильности 1D и 2D-микродоменных структур по сравнению с одиночно записанными доменами. Стоит отметить, что время распада доменных структур в волноводе на несколько порядков меньше, чем в неимплантированном кристалле, где те же самые решетки, записанные в таких же условиях, существуют не меньше 1-2 месяцев [43, 67-68].

4.2.4 Обсуждение полученных результатов

С учетом микродоменной структуры, изначально существующей в волноводе (рисунок 46б) стоит объяснить поведение в ZFC волновода. В соответствии с рисунком 48 и рисунком 49, процесс переключения заметно униполярно, о чем свидетельствует существование доминирующего направления поляризации $-P_r$, показанного стрелками на рисунке 46а. Переориентация этих областей в ZFC кристалла должна происходить при приложении потенциала $-U_{DC}$; переполаризация окружающей нанодоменной матрицы может ориентироваться потенциалом обоих знаков. Различие в зависимостях $D(+U_{DC})$ и $D(-U_{DC})$ объясняется различием переключаемого объема благодаря тому, что во втором случае микродомены, полученные стрелками на рисунке 46а, в переключении не участвуют.

Наиболее впечатляющим проявлением сильного доменного пиннинга в FC образцах является то, что в волноводах He-LiNbO_3 стабильные домены появляются при $U_{DC} \geq 10\text{В}$ и $t_p \geq 10\text{мс}$ [109-110]. Как показано в эксперименте, в волноводе He-SBN , замонодоменизированным положительным полем $+E_{ext}$, домены не появляются при $U_{DC} = 50\text{В}$ и $t_p = 5\text{мин}$, несмотря на тот факт, что коэрцитивное поле составляет $E_c \approx 2-3\text{кВ/см}$ в SBN и эта величина на два порядка меньше, чем в LiNbO_3 ($E_c \approx 220\text{кВ/см}$).

Отметим, что наблюдаемое уменьшение стабильности записанных 2D доменных структур в волноводе по сравнению с неимплантированным кристаллом [43, 67-68], очевидно, является результатом пиннингового эффекта. Этот пиннинговый эффект связан с ионной имплантацией. Структура и свойства нарушенного слоя неясны и очевидно зависят от свойств кристалла. Например,

авторы [109-110] приходят к заключению, что He- имплантированный слой в LiNbO_3 не обладает сегнетоэлектрическими свойствами, поскольку при измерениях методом PFM в этом случае наблюдалось резкое уменьшение пьезокоэффициента d_{33} .

В соответствии с общепринятой концепцией [6] структурные дефекты выступают как пиннинг-центры доменных стенок. Как обсуждалось выше, результатом облучения является формирование структурно нарушенного слоя. С этой точки зрения, He- имплантированный слой может быть рассмотрен как скопление пиннинг-центров. Пиннинг-эффекты особенно выражены в релаксорных сегнетоэлектриках, в частности в SBN [22]. Можно предположить, что при облучении ZFC кристалла, возникает поврежденный слой, который закрепляет начальное разупорядоченное доменное распределение. Полидоменный SBN всегда униполярнен в определенной степени [48], эта же униполярность зафиксирована облучением. В случае монодоменизации кристалла внешним полем E_{ext} из парафазы, находящиеся домены в этом температурном диапазоне выстраиваются полем E_{ext} и закрепляются на запирающем слое. Это приводит к фиксированному поляризационному состоянию. Как в FC, так и ZFC состояниях направление остаточной поляризации P_r соответствует полю $+E_{\text{ext}}$, которое фиксируется более жестко. Однако, без знаний микроскопической структуры разрушающего слоя, нет никакого способа выявить микроскопическую причину униполярности, т.е. объяснить почему поляризация в определенном направлении более стабильна, чем в другом. Интерпретация [A4, A5] переключения в волноводе SBN отличается от сценария переключения, предложенного для He-имплантированного LiNbO_3 [109-110]. В соответствии с [109-110], имплантированный слой служит в качестве несегнетоэлектрического барьера для фронтального доменного роста, что ограничивает переключаемую глубину толщиной волноводного слоя. Тогда как согласно нашей интерпретации [A4, A5] в волноводе SBN сам нарушенный слой участвует в процессе переключения в качестве области центров пиннинга, таким образом, влияя на свойства переключения.

Выводы по волноводам He- SBN

1. Впервые созданы микродомены и 1D и 2D микродоменные структуры в планарных оптических волноводах, изготовленных методом имплантации высокоэнергетичных ионов He (с энергией 450 кэВ) в кристаллах SBN.
2. При записи доменов методом АСМ в волноводах He-SBN выявлена значительная униполярность переключения, которая проявляется в резкой зависимости формирования доменов и кинетики их распада от знака записывающего поля зонда U_{DC} , т.е. от направления исходной P_r . В FC образцах домены записывались только при поляризации отрицательным внешнем полем $-E_{ext}$; при поляризации положительным полем $+E_{ext}$ запись выполнить не удалось, хотя оценка локального поля, соответствующего напряжению зонда $U_{DC}=-50V$, дает $|E_z| \approx 100$ кВ/см $\gg E_c \approx 2 - 4$ кВ/см. Сегнетоэлектрическое переключение в ZFC тоже является униполярным, вследствие существования первоначальной преимущественной ориентации остаточной поляризации P_r .
3. Выявленная униполярность объяснена пиннингом доменов на структурно поврежденном имплантированном слое. Наблюдалось понижение (по сравнению с неимплантированным кристаллом) устойчивости записанных в волноводе регулярных структур, которое также объясняется пиннингом доменов на поврежденном слое.

4.3 Исследование доменных структур, записанных электронно-лучевым методом в волноводах He-LiNbO₃ на неполярной поверхности

На сегодняшний день актуальной проблемой является развитие волноводной (интегральной) оптики на основе кристаллов LiNbO₃ [69, 111]. Одной из задач является преобразование частоты излучения в таких структурах, которая может быть решена с использованием метода преобразования на доменных структурах. Одним из перспективных методов получения доменных структур микронного и субмикронного масштаба является электронно-лучевая запись [100, 101, 109, 110, A6]. Основная задача направлена на разработку

способов повышения однородности записанных структур. Поскольку недостаточная однородность таких структур является основным препятствием для их практического внедрения, разработка методов улучшения их однородности является в настоящее время основной задачей развития этого направления. Ее решение невозможно без исследования механизма формирования доменов при электронном облучении.

В данной работе эти исследования выполнены методом PFM. Использовались методические подходы, разработанные при исследовании доменов на неполярных плоскостях SBN. Ожидалось обнаружение влияния Неимплантированного слоя на переключение, по аналогии с SBN.

4.3.1 Литобзор: общие сведения о кристалле LiNbO_3 ; метод создания доменов электронно-лучевым методом

Краткое описание свойств LiNbO_3 дано на основе монографии [3]. Кристаллы LiNbO_3 , принадлежат к оксидным сегнетоэлектрикам, при температуре $T_c = 1140^\circ\text{C}$ претерпевают фазовый переход из сегнетоэлектрической тригональной фазы $3m$ (пр. гр. $R3C$) в неполярную centrosymmetric фазу (пр. гр. $R3m$). Кристаллы выращиваются преимущественно методом Чохральского. Выращенные кристаллы монодоменизируются путем охлаждения в поле от $T \approx 1100^\circ\text{C}$ до $T_{\text{комн}}$. Коэрцитивное поле $E_c = 220 \times 10^3 \text{ В/см}$.

Согласно т.с. $3m$ в LiNbO_3 могут существовать 180° -домены, ориентированные вдоль оси z . Для визуализации доменной структуры в LiNbO_3 используется ряд методов [112]. Наиболее распространенным является метод химического травления в HF или в смеси кислот HF+HNO₃, основанный на резком различии скорости травления + и - "концов" полярных осей (отрицательные плоскости -Z и -Y травятся значительно быстрее, чем +Z и +Y, соответственно). В настоящее время для визуализации доменов наиболее информативны методы зондовой микроскопии [71], обладающие чувствительностью и разрешением на наноскопическом уровне. Эти методы используются как для наблюдения доменов после химического травления, так и

без травления (PFM). Помимо поверхностных методов, имеется ряд объемных, в первую очередь, нелинейно-оптических. Из-за неоднозначности трактовки получаемых результатов эти методы удобны для характеристики РДС, но не могут быть использованы для анализа микроскопии процессов. Делаются определенные усилия в развитии структурных методов исследования РДС в LiNbO_3 , основанных на возможности выявления доменных стенок благодаря существованию механических напряжений в этих областях (например, [113]).

В качестве перспективных методов получения 1D и 2D РДС с $\Lambda < 2 - 3$ мкм вплоть до субмикронного масштаба служат методы атомно-силовой микроскопии (АСМ) и электронно-лучевой записи в растровом электронном микроскопе (РЭМ).

Применительно к кристаллам LiNbO_3 и LiTaO_3 метод АСМ вызывает большие затруднения, связанные с исключительно высокими коэрцитивными полями $E_c \approx 220$ кВ/см. Получение микродоменов в LiNbO_3 с использованием стандартных напряжений АСМ $U_{DC} \leq 100$ В была реализована лишь при толщине образцов порядка нескольких мкм [114].

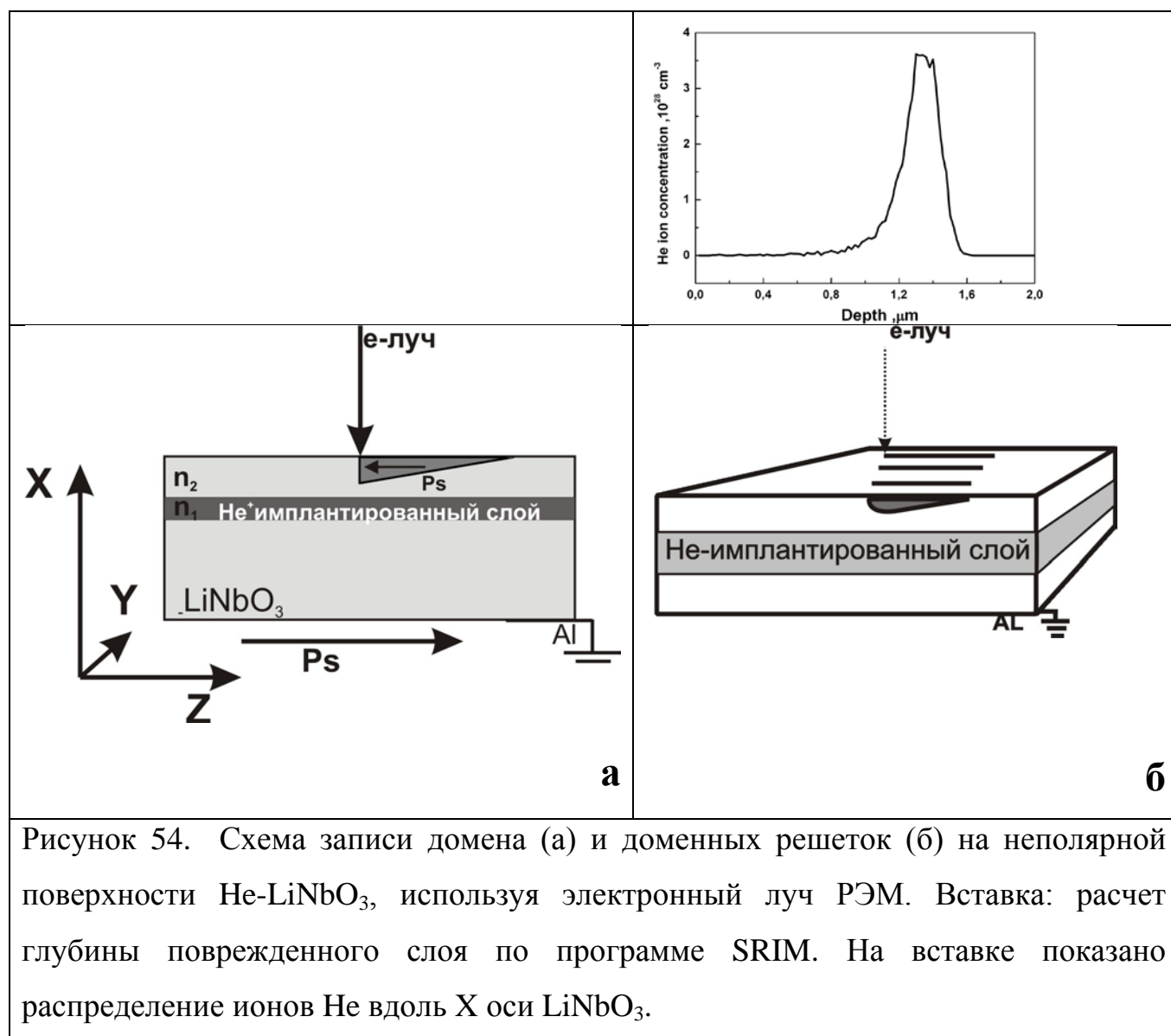
Значительно больший интерес для практики представляет метод записи доменов электронным лучом, позволяющий получить РДС с линейными размерами порядка мм. Например, в [115] сообщалось о записи методом электронно-лучевой литографии доменной решетки размером 6×6 мм² с $\Lambda = 200$ нм в кристалле LiTaO_3 . Эти принципиальные возможности стимулировали появление довольно значительного числа публикаций по созданию доменов и РДС е-лучом в кристаллах LiNbO_3 и LiTaO_3 .

Попытки записи доменов и РДС в LiNbO_3 электронно-лучевым методом начались практически одновременно с работами по полемому методу создания таких структур [116-121]. Запись РДС осуществлялась в растровом электронном микроскопе (РЭМ), модифицированном для этих целей [118-119], либо методом электронно-лучевой литографии [120] путем непрерывного сканирования или поточечного перемещения е-луча [121].

Недавно была продемонстрирована электронно-лучевая запись доменов на неполярных поверхностях (100) и (010) кристаллов LiTaO_3 [122, 123] и LiNbO_3 [87-88, 100-101, 124-125]. Эти исследования связаны с задачей преобразования излучения в оптических волноводах, сформированных на неполярных поверхностях LiNbO_3 . В [87] доменные решетки записывались также в Ti-имплантированных волноводах на Y-срезах LiNbO_3 .

Качественно сценарий возникновения домена при электронном облучении полярной поверхности напоминает картину, наблюдаемую при АСМ - записи [126, 127]. При падении электронного луча на полярную поверхность кристалла в облученной области возникает домен, разрастающийся радиально и фронтально. При перемещении луча формируются одиночные домены, которые, коалесцируя, образуют линейный домен вдоль линии сканирования [103].

Подобно этому, сценарий записи доменов электронно-лучевым методом на неполярной поверхности напоминает описанную выше картину АСМ записи на неполярной поверхности [A1, A3]. Картина формирования доменов при точечном электронном облучении неполярной поверхности показана на рисунке 54 на примере He-имплантированного волновода на неполярной (X-) поверхности LiNbO_3 , рассматриваемого в данной главе. В точке облучения зарождается домен, прорастающий вдоль полярного направления Z в тонком поверхностном слое. При пошаговом смещении e-луча вдоль Y- направления с расстоянием Λ между точками облучения возникает элементарная доменная решетка с периодом Λ (рисунок 54б), образованная протяженными доменами, проросшими из соседних точек. При двумерном сканировании e-луча (вдоль Y и Z) записываются большие решетки.



Причиной зарождения и роста доменов служит поле пространственного заряда E_{sc} , возникающее при неравновесном заполнении уровней захвата электронами. На основании нескольких недавних публикаций [128-129] современные представления о формировании полей E_{sc} в диэлектриках под действием электронного луча могут быть качественно сформулированы следующим образом. Область пространственного заряда в грубом приближении может рассматриваться как усеченная сфера с радиусом порядка глубины пробега первичных электронов R_e , которая, в свою очередь, определяется энергией РЭМ (ускоряющим напряжением U) и свойствами материала. Равновесная величина R_e может быть представлена в общем виде

$$R_e = AU_0^k / \rho \quad (4.2)$$

где ρ плотность кристалла, A, k - безразмерные коэффициенты.

В работах [100-101, 124-125] был исследован механизм записи доменов электронным лучом на неполярной поверхности LiNbO_3 . Было показано, что толщина (глубина) T_d доменов вдоль направления облучения определяется глубиной пробега электронов R_e , представленной выражением (4.2).

В работе была поставлена задача исследовать характеристики доменов, записанных электронным лучом в планарных оптических волноводах, полученных на неполярной (X-) поверхности методом имплантации ионов He^+ .

4.3.2 Результаты исследования записанных доменных структур методом PFM

4.3.2a Методика эксперимента

Волноводы были изготовлены методом, описанным в параграфе 4.1 Энергия He- пучка 450 кэВ, флюенс 10^{16} см^{-2} .

На вставке к рисунку 54 (то же на рисунке 44 в параграфа 4.1) показано распределение ионов He вдоль X-оси LiNbO_3 , вычисленные по программе SRIM. Как видно из этого расчета, скрытый структурно поврежденный слой находится на глубине $D \approx 1.4-1.5 \text{ мкм}$. В ТУСУР, в группе проф. С.М. Шандарова, на кафедре электронных приборов были охарактеризованы волноводные свойства полученного слоя. В таблице 5 представлены результаты по возбуждению волноводных мод и измеренных эффективных показателей преломления, выполненных с помощью спектроскопии темной линии для трех длин волн лазера.

Таблица 5

Эффективный показатель преломления и волноводные параметры

Длина волны	Волново- дная	Эффектив- ный	Толщина волновода h	Дельта показателя преломления Δn

(nm)	мода	показатель преломления n_m	(μm)	
445	TE ₀	2.30082	1.069	0.066
	TE ₁	2.77915		
	TE ₂	2.24802		
526.5	TE ₀	2.29243	1.069	0.072
	TE ₁	2.26433		
650	TE ₀	2.25109	1.069	0.076

Таким образом, толщина волновода $h \sim 1.069$ мкм действительно находится в пределах глубины поврежденного слоя $D \leq 1.4$ мкм, рассчитанной по программе SRIM (вставка рисунке 54).

В исследуемых образцах электронно-лучевым методом были записаны домены и доменные решетки в РЭМ (запись была выполнена Л.С. Коханчик из лаборатории локальной диагностики полупроводниковых материалов, ИПТМ РАН). Облучение проводилось в растровом электронном микроскопе JSM840A с дополнительно встроенной программой NanoMaker, которая управляла перемещением электронного луча по поверхности кристалла и контролировала дозы облучения. Схема записи представлена на рисунке 54б. Доменные решетки записывались путем пошагового перемещения электронного луча вдоль оси Y с заданным шагом Λ и заданным временем облучения $t_{\text{ит}}$ в каждой точке; ускоряющие напряжения РЭМ U от 5 до 25 кВ при постоянном токе $I=0.1$ нА. Для каждой данной решетки величина $t_{\text{ит}}$ постоянна. Схематично этот процесс иллюстрирован рисунке 54б. В данном случае расстояние между точками облучения вдоль Y составляло $\Lambda=4$ мкм. Для одиночных доменов расстояние между точками облучения было около $\Lambda=30$ мкм (смысл определения “одиночный” домен разъяснен ниже). Во всех случаях площадь локального облучения составляла $S_{\text{ит}} = 0.5$ мкм².

После записи домена поверхность кристалла сканировалась в латеральном режиме микроскопии пьезоотклика (PFM), подробно описанном в главе 2. Из PFM изображений получены зависимости характеристик записанных структур от параметров электронного облучения.

4.3.2б Результаты исследований одиночных доменов и доменных решеток

На рисунке 55 приведены графики зависимости длины $L_d(t_{irr})$ и ширины $W_d(t)$ одиночных доменов. Данные были аппроксимированы линейной функцией.

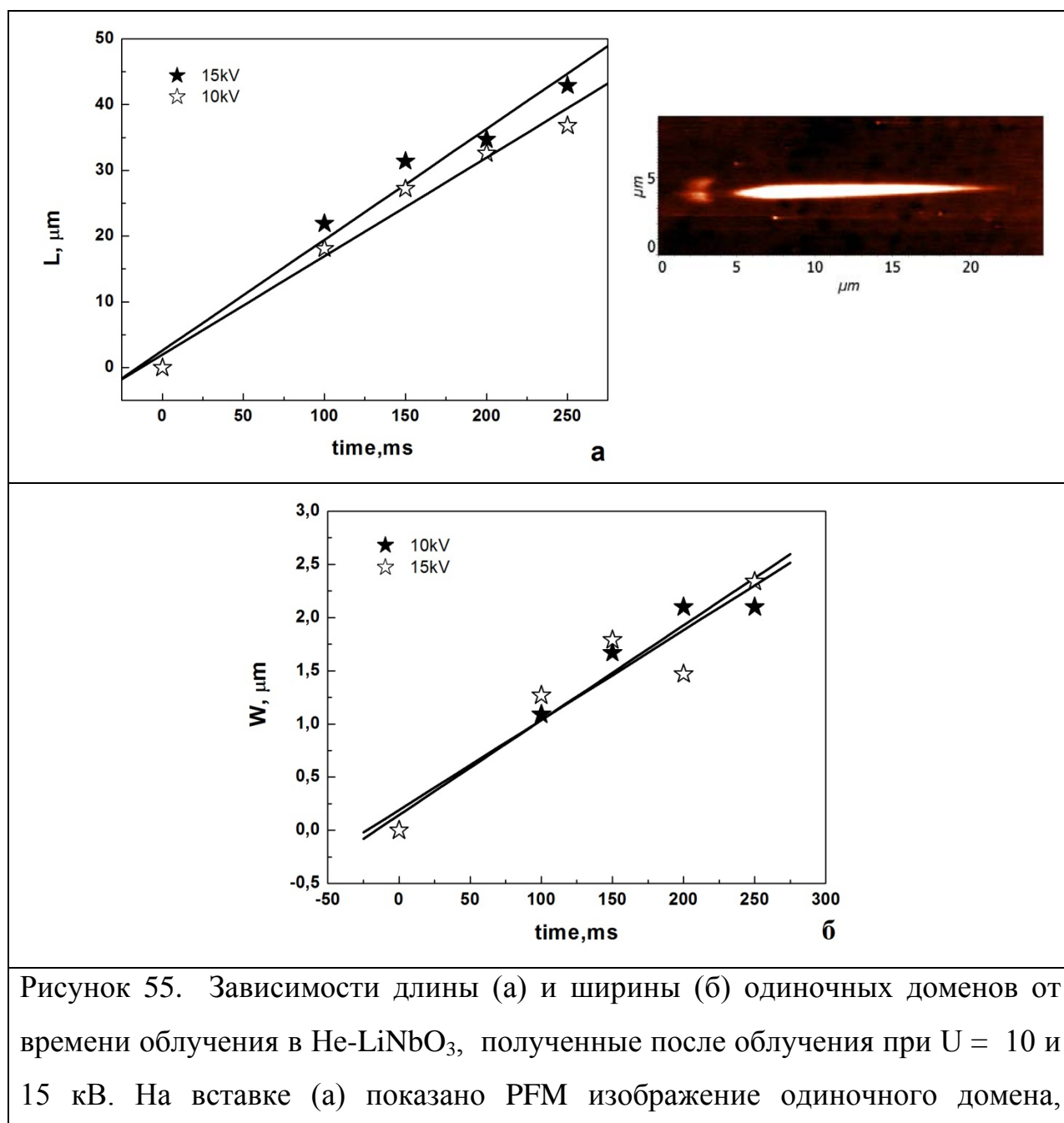


Рисунок 55. Зависимости длины (а) и ширины (б) одиночных доменов от времени облучения в He-LiNbO_3 , полученные после облучения при $U = 10$ и 15 кВ. На вставке (а) показано PFM изображение одиночного домена,

записанного при $U = 10\text{кВ}$ и 100мс , соответственно.

На рисунке 56 представлены серии PFM изображений (a-d) доменных решеток с $\Lambda=4\text{мкм}$, записанных с помощью электронного луча РЭМ при разных временах облучения $t_{\text{ит}}$ и ускоряющих напряжениях U .

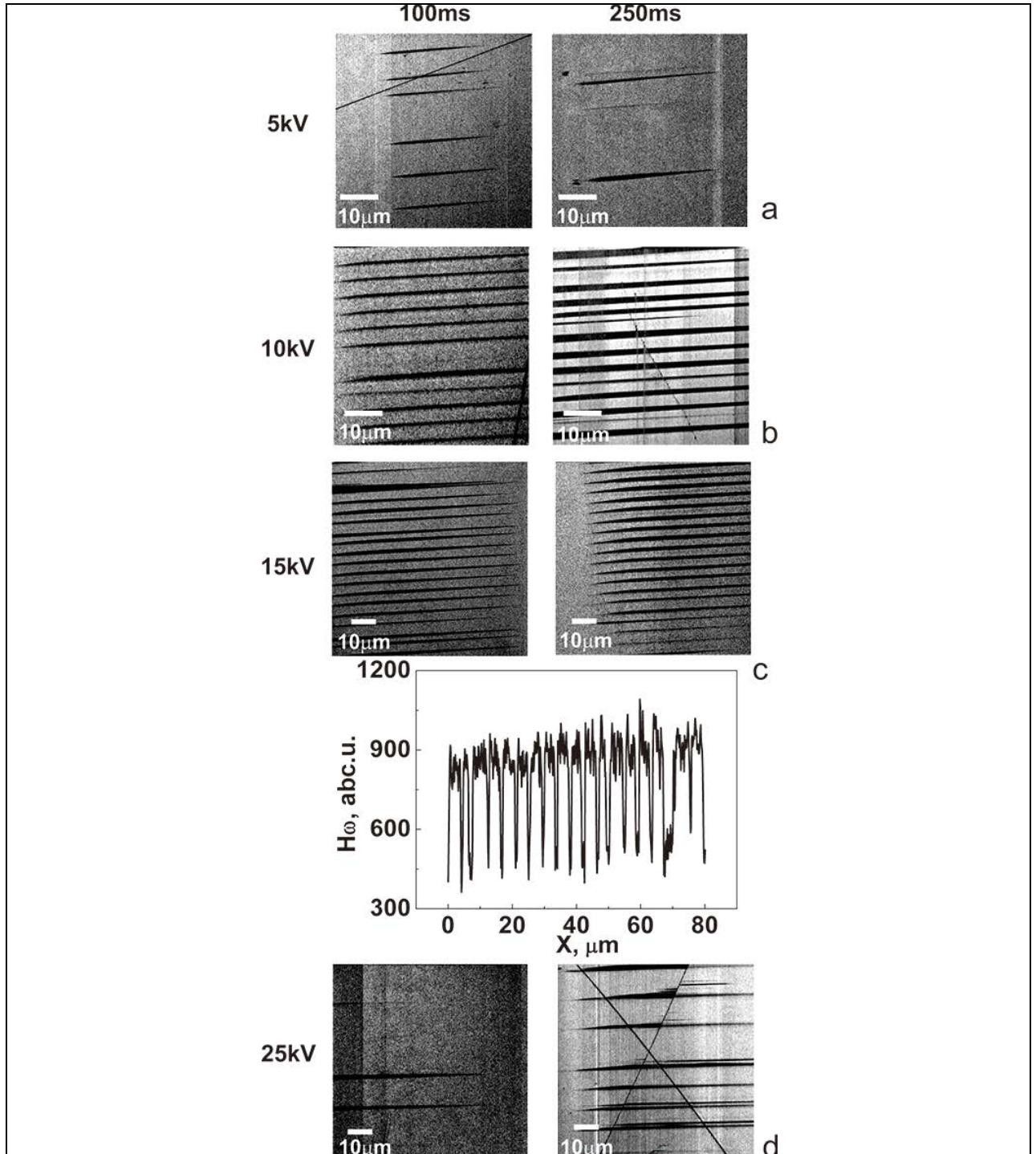
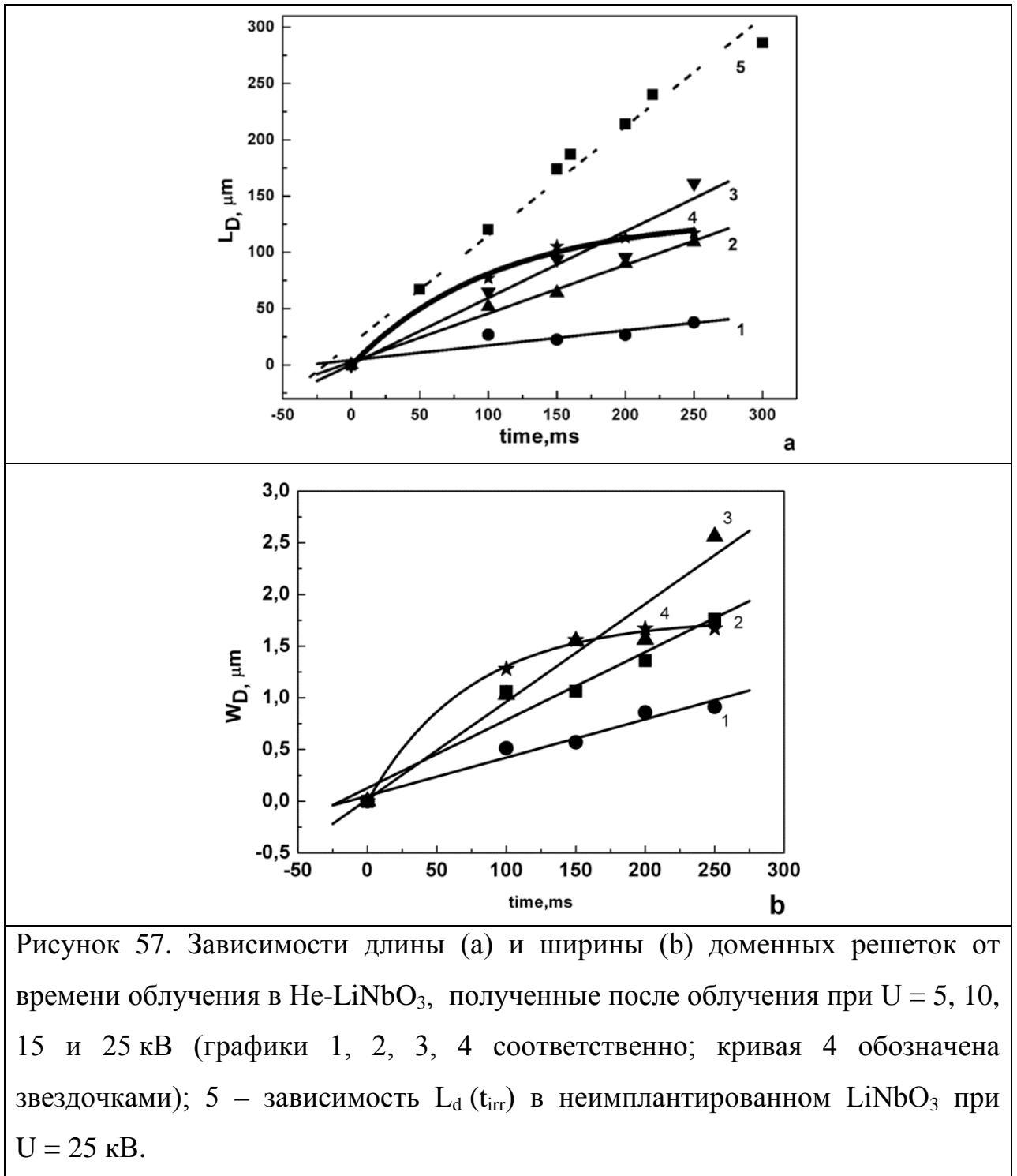


Рисунок 56. PFM изображения записанных решеток, иллюстрирующие изменение доменных решеток с ростом времени облучения: (a-d) $U=5, 10, 15$

и 25 кВ, соответственно; левый и правый столбцы соответствуют $t_{irr}=100$ и 250 мс; ниже графика (с) показан профиль ЭМО сигнала для $t_{irr}=250$ мс. Период решеток $\Lambda=4$ мкм в (b) и (с); период в (d) значительно больше и решетка не регулярна.

Исследовались зависимости средних величин ширины W_d (вдоль X) и длины L_d (вдоль Z) доменов от условий облучения. Длина L_d и ширина W_d определялись из измерений методом PFM. Для каждого ускоряющего напряжения были записаны серии доменных решеток, где каждая серия таких решеток состояла от 30-50 доменов. При подсчете длины L_d и ширина W_d для каждой дозы облучения было подсчитано среднее значение длины и ширины ($L_d=(\sum_{i=1}^n L_i)/n \pm 10\%$ и $W_d=(\sum_{i=1}^n W_i)/n \pm 10\%$, где $n \approx 30 - 50$ – число доменов в решетке); относительная погрешность в измерениях была приблизительно равна 10% (сумма в погрешности измерений линейных размеров в АСМ и записи самих решеток).

На рисунке 57 представлены зависимости длины L_d и ширины W_d доменных решеток, записанных электронным лучом в He-LiNbO₃, от времени облучения t_{irr} для $U = 5, 10, 15$ и 25 кВ (графики 1 – 4, соответственно). Для сравнения приведена зависимость $L_d(t_{irr})$ для $U = 25$ кВ, полученная в неимплантированном кристалле (штриховой график 5 рисунка 57а).



Как следует из сравнения рисунков 55 и 57 при $U = 10$ и 15 кВ средняя длина доменных решеток значительно превышает L_d одиночных доменов, записанных в тех же условиях. При этом ширина одиночных доменов и средняя ширина домена в решетках практически одинакова. После записи при $U = 5$ кВ одиночные домены не были обнаружены методом PFM, тогда как решетки

частично записались (рисунок 56а). В конце следующего параграфа будет обсуждена причина этого различия.

4.3.2 Обсуждение результатов: особенности процессов переключения под действием электронного луча в He-имплантированном LiNbO_3

Сопоставление результатов записи доменов в He-имплантированных кристаллах с результатами, полученными ранее в объемных (неимплантированных) кристаллах тех же составов, выявляет ряд отличий, связанных с влиянием имплантированного слоя на переключение.

Как следует из рисунков 55 и 57, в He- LiNbO_3 зависимости $L_d(t_{\text{irr}})$ одиночных доменов и доменных решеток для $U = 10$ и 15 кВ описываются линейной функцией. Ранее было показано [103], что зависимости $L_d(t_{\text{irr}})$ в неимплантированных кристаллах линейны для всех U (что иллюстрируется графиком 5 на рисунке 57а). Линейность $L_d(t_{\text{irr}})$ была интерпретирована [101, 103] как следствие роста доменов по закону типа вязкого трения

$$v_f = \mu E \quad (4.3),$$

где v_f и μ – скорость фронтального роста вдоль Z и подвижность доменной стенки, соответственно; E – приложенное поле (здесь E – локальное поле пространственного заряда). Таким образом, это объяснение можно предложить для He- LiNbO_3 образца при $U = 5, 10$ и 15 кВ (рисунок 57). Напротив, для $U = 25$ кВ зависимость $L_d(t_{\text{irr}})$ и $W_d(t_{\text{irr}})$ нелинейна (кривая 4 рисунок 57) и по-видимому стремится к насыщению. Она принципиально отлична от $L_d(t_{\text{irr}})$ для 25 кВ в неимплантированном кристалле (график 5 рисунок 57а).

“Аномальное поведение” $L_d(t_{\text{irr}})$ и $W_d(t_{\text{irr}})$ в волноводной структуре при $U = 25$ кВ объясняется следующим образом. В [100, 101] было проведено исследование глубины доменов T_d методом химического травления и сопоставление этих данных с литературными значениями коэффициентов A и k в уравнении (4.2) для LiNbO_3 . Было показано, что при электронно-лучевой записи на неполярной поверхности LiNbO_3 глубина зарождения (толщина) доменов

определяется глубиной пробега электронов R_e , и количественно может быть описана выражением

$$T_d \approx R_e = 78.9U^{1.7}/\rho \quad (4.4),$$

где U – ускоряющее напряжение, плотность кристалла LiNbO_3 $\rho = 4,65 \text{ г/см}^3$.

Величина R_e определяет толщину T_d доменов непосредственно в области облучения; по мере удаления от этой области величина T_d линейно уменьшается. В LiNbO_3 для $U = 5, 10, 15$ и 25 кВ были экспериментально определены величины $R_e = 0.25, 1.4, 1.6$ и 4 мкм , соответственно. Как упоминалось выше, глубина структурно поврежденного слоя в He-LiNbO_3 составляет $D \approx 1.4 \div 1.5 \text{ мкм}$. Таким образом, процесс зарождения и прорастания доменов при $U = 5, 10$ и 15 кВ ограничен толщиной слоя, расположенного в пределах поврежденной области ($R_e \leq D$) и происходит по тому же механизму (4.3), что и в неимплантированном кристалле. Решетки, записанные при $U = 10$ и 15 кВ , обладают высокой регулярностью. Для решеток, записанных при $U = 5 \text{ кВ}$ линейная зависимость $L_d(t_{\text{irr}})$ также выполняется, хотя решетка менее регулярна. Последний факт связан, по-видимому, с малой величиной поля в этом случае.

В отличие от этого интервала ускоряющих напряжений, для $U = 25 \text{ кВ}$ $R_e > D$, т.е. домен зарождается за пределами волноводного слоя. Его фронтальный рост и боковое движение доменных стенок происходит в области, включающей в себя структурно поврежденный слой. По-видимому, этот слой с повышенной концентрацией дефектов приводит к пиннингу растущего домена и, как следствие, отклонению динамики роста от закона (4.3). Это предположение подтверждается сравнением PFM изображений доменных решеток, записанных при $U = 10, 15$ и 25 кВ (рисунок 56 b-d). В случае $U = 10$ и 15 кВ период визуализированной решетки $\Lambda = 4 \text{ мкм}$ (рисунок 56 b, c) соответствует величине, заданной при электронно-лучевой записи. После записи $U = 25 \text{ кВ}$ структура нерегулярна (рисунок 56d) и расстояние между доменами существенно превышает 4 мкм . Это свидетельствует о затруднении процесса роста в результате пиннинга.

В предыдущем разделе Главы 4.2 показано, что результаты АСМ записи доменов в He-SBN волноводе также свидетельствуют о роли He-имплантированного слоя в качестве области с повышенным содержанием центров пиннинга.

Таким образом, регулярность записанной решетки в He-LiNbO₃ обеспечивается условием $T_d \leq D$, где T_d и D – глубина (толщина) домена и глубина структурно нарушенного слоя, соответственно. Поскольку согласно (4.4) величина T_d плавно регулируется ускоряющим напряжением U , для волновода любой толщины D при записи доменов электронным лучом можно подобрать величину U , дающую максимальную регулярность решетки.

Как упоминалось выше, средняя длина доменных решеток значительно превышает L_d одиночных доменов, записанных в тех же условиях. На рисунке 58 представлены сравнительные графики длины и ширины одиночных доменов и доменной решетки в He-LiNbO₃.

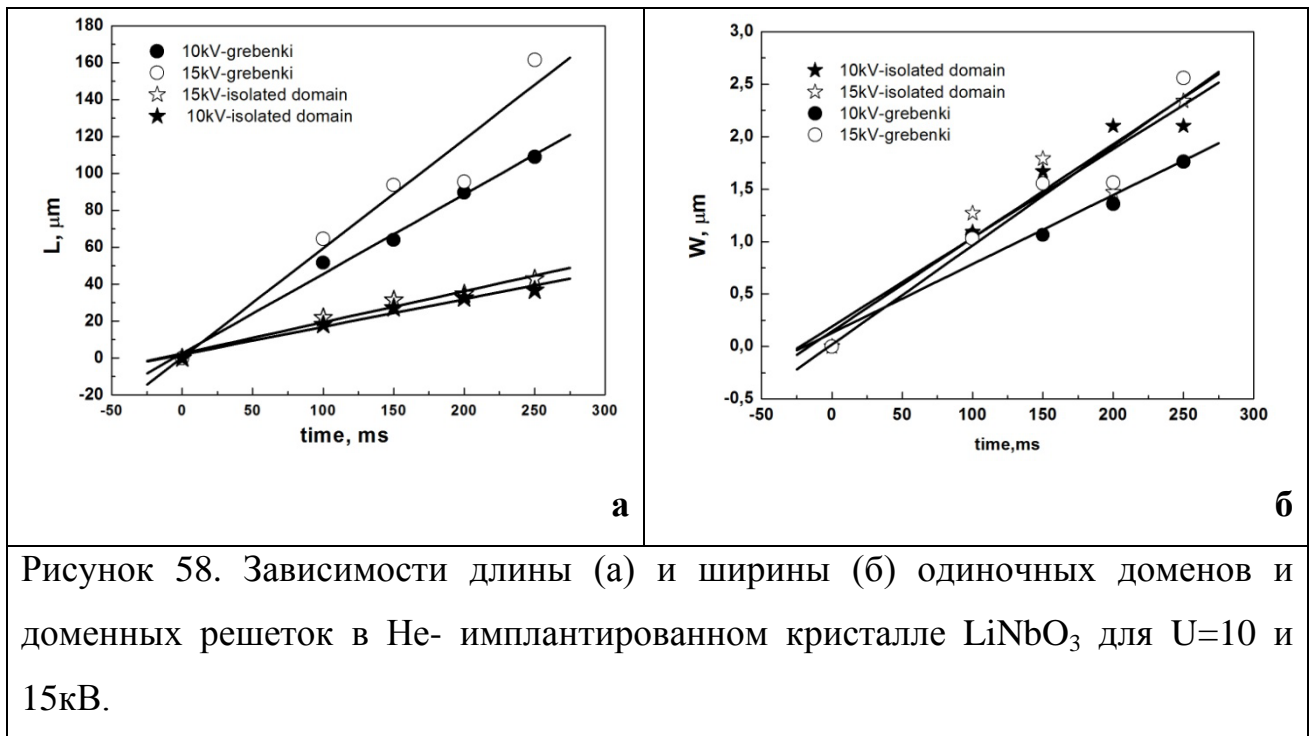


Рисунок 58. Зависимости длины (а) и ширины (б) одиночных доменов и доменных решеток в He- имплантированном кристалле LiNbO₃ для $U=10$ и 15kV .

Например, при $U=15\text{kV}$ и $t_p = 250$ мс длина отличается примерно в 8 раз, а при записи $U = 10\text{kV}$ и $t_p = 250$ мс отличается примерно в 3 раза. При этом ширина доменов практически одинакова.

Как показано в [105], увеличение длины доменов в решетках по сравнению с одиночными доменами объясняется тем, что в случае решетки запись каждого домена, ее образующего, происходит в суммарном поле точечного заряда $E = \sum_{i=1}^n E_i$, где E_i - поле E_{sc} , индуцируемое в каждой точке облучения, n – количество точек. Аддитивность полей обусловлена очень высоким удельным сопротивлением LiNbO_3 $\rho \approx 10^{16} - 10^{18}$ Ом см. Благодаря этому поле E_{sc} , возникшее в каждой точке облучения, за время записи решетки практически не релаксирует.

Для приблизительной оценки разницы аддитивного поля доменной решетки и одиночного домена, было взято упрощенное выражение для суммарного поля точечных зарядов, расположенных на расстоянии Λ [103]:

$$E = \sum_i E_i = \frac{Q_{sc} L_d}{2\pi \varepsilon_0 \sqrt{\varepsilon_z \varepsilon_y}} \sum_{i=0}^n \frac{1}{[L_d^2 + (n_i \Lambda)^2]^{3/2}} \quad (4.5)$$

При расчете по формуле (4.5) усредненного точечного поля для доменной решетки и домена с периодами $\Lambda = 4$ мкм и 30 мкм, соответственно, было получено, что относительное соотношение $E_4 / E_{30} = 5,5$. Данное соотношение было вычислено из расчета $n=50$ точек и данных длины L_d из рисунка 58а, значение Q_{sc} было оценено из параметров записи домена электронным лучом как $Q_{sc} = I t_{irr}$. Различие суммарного точечного поля больше чем в 5 раз является подтверждением разницы длины домена L_d , записанного при равных условиях, но с разным периодом Λ .

Как упоминалось выше, в отличие от решеток (рисунок 56а) одиночные домены при $U = 5$ кВ не образуются. Этот результат полностью объясняется проведенным выше рассуждением, согласно которому решетка записывается в большем (суммарном) поле.

Введенный выше термин “одиночный” домен соответствует большому расстоянию между точками облучения, когда поле уже не суммируется. Эксперимент показал, что это условие выполняется при $\Lambda \geq 30$ мкм.

Доменные решетки были выявлены также с помощью конфокальной ГВГ микроскопии в режиме на отражение (рисунок 59), который в [100] был применен впервые для характеристики планарных (несколько микрометров толщиной) доменных решеток, записанных электронным лучом в LiNbO_3 . Качественно этот метод был описан в главе 3.

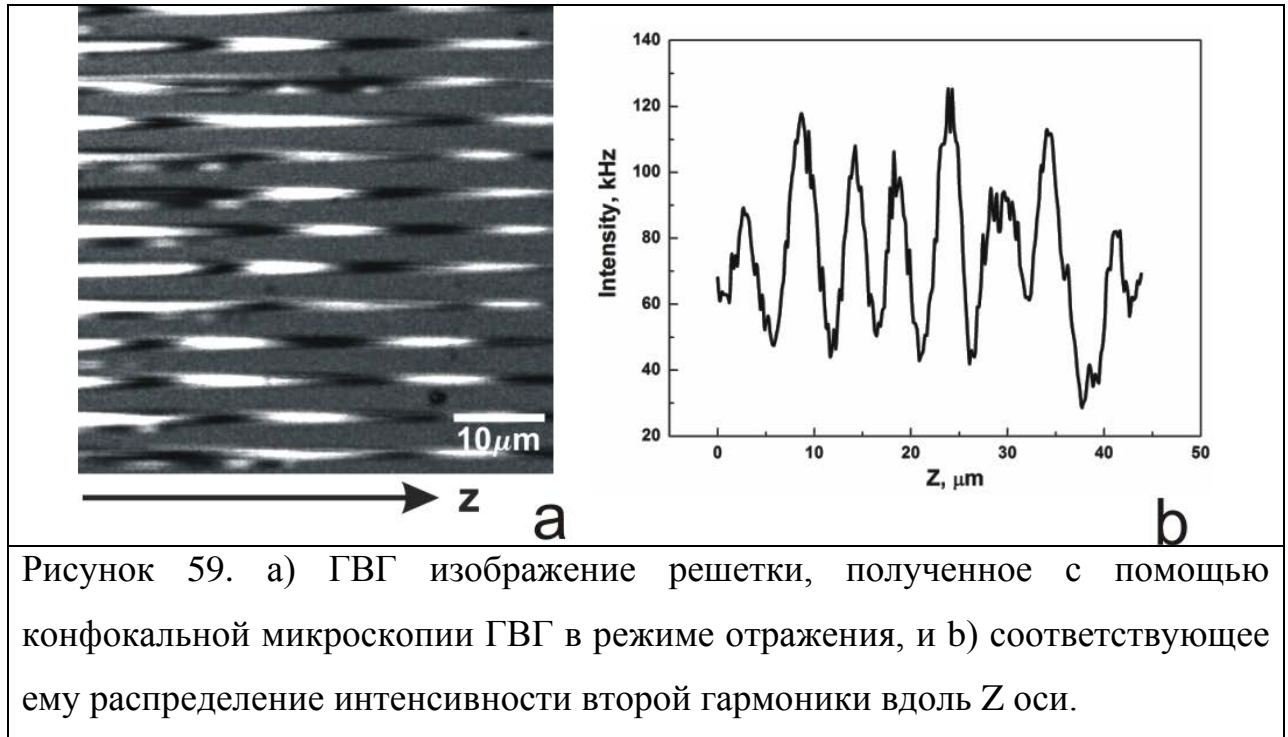


Рисунок 59. а) ГВГ изображение решетки, полученное с помощью конфокальной микроскопии ГВГ в режиме отражения, и б) соответствующее ему распределение интенсивности второй гармоники вдоль Z оси.

Наблюдаемые осцилляции интенсивности ВГ вдоль оси домена в рамках модели, предложенной в [101], объясняются уменьшением величины T_d по мере удаления от точки облучения.

Выводы по волноводам He- LiNbO_3

1. Методом микроскопии пьезоотклика исследованы характеристики доменов и доменных структур, созданных электронно-лучевым методом в планарных оптических волноводах, изготовленных методом имплантации ионов He^+ с энергией 500 кэВ на неполярных поверхностях кристаллов LiNbO_3 . Расчетная глубина He-имплантированного слоя $D = 1.4 - 1.5$ мкм, экспериментальная толщина волноводного слоя $h = 1.07$ мкм. Исследованы зависимости линейных

размеров доменов и доменных решеток от ускоряющего напряжения РЭМ $U = 5 - 25$ кВ и времени облучения t_{irr} при постоянном токе $I = 100$ пА.

2. При $U = 5 - 15$ кВ, задающих глубину доменов T_d от 0.2 до 1.5 мкм (согласно данным предыдущих измерений) зависимость длины доменов $L_d(t_{irr})$ линейна так же, как в неимплантированных кристаллах при всех U . Линейность $L_d(t_{irr})$ является следствием фронтального роста доменов вдоль полярного направления по закону типа вязкого трения. Записанные решетки с $\Lambda = 4$ мкм регулярны. При $U = 25$ кВ, задающем $T_d \approx 3 - 4$ мкм, зависимость $L_d(t_{irr})$ резко отклоняется от линейности, а решетки нерегулярны. Сделан вывод, что при $T_d > D$ процесс фронтального и бокового движения доменных стенок “захватывает” структурно поврежденный слой, что приводит к нарушениям закономерностей роста доменов.
3. Регулярность решетки и линейность $L_d(t_{irr})$ обеспечивается условием $T_d \leq D$, когда рост доменов происходит в пределах слоя выше структурно нарушенной области. На этом основании можно выбрать величину ускоряющего напряжения U (задающего T_d), обеспечивающего оптимальную регулярность решетки для волновода данной толщины.
4. Установлено увеличение длины доменных решеток по сравнению с L_d одиночных доменов, записанных при тех же условиях экспозиции. Согласно предложенной ранее модели увеличение связано с тем, что решетка формируется в суммарном поле $\mathbf{E} = \sum_{i=1}^n \mathbf{E}_i$, где E_i – поле пространственного заряда в каждой облученной точке.

Основные результаты и выводы

- I. Впервые выполнено расширенное исследование формирования доменов на неполярной поверхности сегнетоэлектрика при приложении электрического поля зонда АСМ.
1. Поле зонда АСМ созданы микродомены и регулярные микродоменные структуры на неполярной поверхности кристаллов релаксорного сегнетоэлектрика $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN). Показана информативность этого метода для исследования механизма динамики доменов.
 2. Механизм наблюдаемого фронтального роста доменов на неполярной поверхности SBN под действием поля зонда АСМ проанализирован в приближении поля линейного заряда. Скорость фронтального роста линейно зависит от обратного поля, что укладывается в рамки модельного описания. При этом равновесная длина доменов существенно ниже величины, предсказываемой модельными расчетами для однородного сегнетоэлектрика, что можно объяснить пиннингом доменных стенок на случайном внутреннем поле в объеме кристалла, характерном для релаксорных сегнетоэлектриков.
 3. Впервые сформированы структуры встречных доменов (одиночных доменов “голова-к голове”, “хвост-к -хвосту” и встречных линейных доменов) на неполярной поверхности; установлена их повышенная устойчивость, связанная с процессами экранирования на доменной границе, нормальной P_s .
- II. Впервые методами зондовой микроскопии исследовано формирование доменов в планарных оптических волноводах, созданных методом имплантации ионов He^+ на сегнетоэлектрических кристаллах.
1. Поле зонда АСМ созданы микродомены и 1D и 2D микродоменные структуры в планарных оптических волноводах, изготовленных имплантацией ионов He с энергией 450 кэВ на кристаллах SBN. При записи доменов методом АСМ в волноводах He-SBN выявлена значительная униполярность переключения, которая проявляется в сильной зависимости

процесса формирования доменов и кинетики их распада от знака записывающего напряжения поля зонда U_{DC} , т.е. от направления исходной остаточной поляризации P_r . Эта униполярность, а также неустойчивость записанных структур объяснена пиннингом доменов на структурно поврежденном слое, возникающем при ионной имплантации.

2. Методом микроскопии пьезоотклика исследованы характеристики доменов и доменных структур, впервые созданных электронным лучом РЭМ в планарных оптических волноводах, изготовленных имплантацией ионов He^+ с энергией 500 кэВ на неполярных поверхностях кристаллов $LiNbO_3$. Исследование характеристик записанных доменных решеток от ускоряющего напряжения РЭМ $U = 5 - 25$ кВ показало, что условием формирования регулярных решеток является $T_d \leq D$ (где T_d и D – глубина доменов и He -имплантированного слоя, соответственно). Поскольку, как показано ранее, величина T_d однозначно определяется величиной ускоряющего напряжения, полученный вывод позволяет выбрать величину U , обеспечивающую высокую однородность доменных решеток в волноводе данной толщины.
3. При условии $T_d \leq D$ длина L_d доменов и доменных решеток линейно увеличивается с временем облучения t_{irr} , что объясняется ростом доменов по закону вязкого трения. При $T_d > D$ линейность $L_d(t_{irr})$ нарушается вследствие пиннинга доменов на He -имплантированном структурно поврежденном слое.
4. Установлено увеличение длины доменных решеток по сравнению с L_d одиночных доменов, записанных при тех же условиях. Согласно предложенной ранее модели увеличение связано с тем, что решетка формируется в суммарном поле $E = \sum_{i=1}^n E_i$, где E_i – поле пространственного заряда в каждой облученной точке.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю: заведующей лабораторией кристаллооптики, проф., д.ф.-м.н. Волк Татьяне Рафаиловне за научные идеи, помощь в постановке задач, интерпретации результатов и постоянное внимательное отношение к работе. Автор благодарит также всех сотрудников лаборатории кристаллооптики за внимательное отношение и помощь.

Автор выражает благодарность к.ф.-м.н. Гайнутдинову Радмиру Вильевичу за обучение различным методикам АСМ и дальнейшую помощь в исследованиях, а также всем сотрудникам сектора сканирующей зондовой микроскопии ИК РАН.

Автор выражает благодарность сотруднику лаборатории локальной диагностики полупроводниковых металлов ИПТМ РАН, к.ф.-м.н. Коханчик Людмиле Сергеевне за проведение экспериментов электронно-лучевой записи в РЭМ.

Автор выражает благодарность с.н.с ФТИ РАН д.ф.-м.н. Перцеву Н.А. за совместную работу по анализу механизма роста доменов на неполярной поверхности SBN.

Автор выражает благодарность группе проф., д.ф.-м.н. С.М. Шандарова, кафедры электронных приборов ТУСУР за характеризацию оптических волноводов.

Автор выражает благодарность зав. лаборатории нелинейно-оптических материалов ИОФ РАН д.т.н. Людмиле Ивановне Ивлевой и лаборатории кристаллических материала Шандуньского университета под руководством проф. Фенга Чена за предоставленные экспериментальные образцы.

Автор выражает искреннюю благодарность своему мужу и семье за всестороннюю поддержку.

Список сокращений

RF- random field, случайное поле;

PNR- полярные нанорегионы;

SBN- $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$;

He-SBN- планарный волновод, созданный имплантацией He^+ в кристалле $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6 + \text{Nd}$;

He- LiNbO_3 - планарный волновод, созданный имплантацией He^+ в кристалле LiNbO_3 ;

RFIM- случайное поле Изинга;

АСМ - атомно-силовая микроскопия;

PFM - пьезоэлектрический отклик;

ЭМО - электромеханический отклик;

ZFC- zero field cooling, полидоменный кристалл;

FC- field cooling, монодоменизированный кристалл;

РЭМ- растровый электронный микроскоп;

ГВГ- генерация второй гармоники.

Список опубликованных статей

- A1. Т. Р. Волк, Р. В. Гайнутдинов, Я. В. Боднарчук, Л. И. Ивлева, Создание доменов и доменных структур на неполярной поверхности кристаллов $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ методом атомно - силовой микроскопии// Письма в ЖЭТФ. 2013. Т.97. с.554-560.
- A2. T. R. Volk, R. V. Gainutdinov, Ya. V. Bodnarchuk, L. V. Simagina, E. D. Mishina, N. A. Ilyin, V. V. Artemov, and L. I. Ivleva, Microdomain Arrays Fabricated in Strontium-Barium Niobate Crystals by Microscopic Methods// *Ferroelectrics*. 2013. Vol.442. p. 63-73.
- A3. N. A. Pertsev, R. V. Gainutdinov, Ya. V. Bodnarchuk, and T. R. Volk. Blockage of domain growth by nanoscale heterogeneities in a relaxor ferroelectric $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ // *Journal of Applied Physics*. 2015. Vol.17. p.034101.
- A4. Т. Р. Волк, Р. В. Гайнутдинов, Л.С. Коханчик, Я. В. Боднарчук, Е.Д. Мишина, С.Д.Лавров, F. Chen, Запись нано- и микродоменных структур электронным лучом в оптических волноводах, созданных в сегнетоэлектрических кристаллах методом имплантации ионов гелия//*Наноматериалы и наноструктуры - XXI век*. 2015. т.6. №2. с.46-51.
- A5. Ya. Bodnarchuk, R. Gainutdinov, S. Lavrov, T. Volk, F. Chen, H. Liu, Fabrication of microdomains and microdomain patterns by AFM method in He-implanted optical waveguides on strontium-barium niobate crystals// *Ferroelectrics*. 2015. vol. 485. p. 1-12.
- A6. T.R. Volk, L. S. Kokhanchik, R. V. Gainutdinov, Y. V. Bodnarchuk, S. M. Shandarov, M. V. Borodin, S. D. Lavrov, H. Liu, F. Chen. Microdomain patterns recorded by an electron beam in He-implanted optical waveguides on X-cut LiNbO_3 crystals// *Journal of Lightwave Technology*. 2015. vol. 33, no. 23.p.4761-4766.

Список цитированной литературы

1. Ф. Ионе, Д. Ширане. Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир. 1965. 555 с.
2. М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир. 1981. 736 с.
3. Tatyana Volk, Manfred Wöhlecke. Lithium Niobate: Defects, Photorefraction and Ferroelectric Switching. Springer. 2008. 247 p.
4. Физика сегнетоэлектриков современный взгляд, под редакцией К.М. Рабе, Ч.Г. Ана, Ж.-М. Трискона, Москва, Бином. 2011. 440 с.
5. Ю. С. Кузьминов. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. М.: Наука. 1982. 400 с.
6. Alexander K. Tagantsev, Eric L. Cross, Jan Fousek. Domains in Ferroic Crystals and Thin Films. Springer. 2010. 711 p.
7. Смоленский Г.А., и др. Сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом // ФТТ. 1960. Т. 2. №11. с. 2906-2918.
8. Cross L.E. Relaxor ferroelectrics: an overview // Ferroelectrics. 1994. Vol. 151. p. 305-320.
9. Bokov A.A., Ye Z.-G. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure// Journal of materials science. 2006. vol. 41. p. 31–52
10. Shvartsman V.V., Dkhil B., Kholkin A.L. Mesoscale Domains and Nature of the Relaxor State by Piezoresponse Force Microscopy// ARI. 2013. vol. 43. p. 423-449
11. Gerald Burns and F. H. Dacol Crystalline ferroelectrics with glassy polarization behavior// Phys. Rev. B. 1983. vol. 28. p. 2527.
12. Bhalla A.S., et.al. Measurements of strain and the optical indices in the ferroelectric $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Nb}_2\text{O}_6$: Polarization effects // Phys. Rev. B..1987. Vol. 36 - №4. p. 2030 - 2035
13. Seiji Kojima, Ryu Ohta, Takuma Ariizumi, Junta Zushi. Dynamic Polar Nanoregions and Broken Local Symmetry in Relaxor Ferroelectrics Probed by Inelastic Light Scattering// Journal of Physics: Conference Series. 2013. vol. 428. p. 012027

14. Hirota K, Wakimoto S, Cox D.E.. Neutron and X-ray scattering studies of relaxors// J. Phys. Soc. Jpn. 2006. vol.75. p.111006
15. Xu G, Shirane G, Copley JRD, Gehring PM.. Neutron elastic diffuse scattering study of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ // Phys. Rev. B. 2004. vol. 69. p.064112.
16. A. A. Bokov Ferroelectric domains and polar clusters in disordered structures// Ferroelectrics. 1997. Vol. 190. P. 197-202.
17. M. D. Glinchuk and R. Farhi, A random field theory based model for ferroelectric relaxors// J. Phys.: Condens. Matter. 1996. vol. 8. p. 6985.
18. Боков А.А. Закономерности влияния беспорядка в кристаллической структуре на сегнетоэлектрические фазовые переходы// ЖЭТФ. 1997. т.111. вып.5. с.1817-1832.
19. Timonin P. N., Griffiths' phase in dilute ferroelectrics// Ferroelectrics. 1997. vol.199. p. 69.
20. Боков А.А. Кинетика размытого фазового перехода в кристаллах с замороженным беспорядком// ФТТ. 1994. no. 36. с. 36-45.
21. Westphal V., Kleemann W., and Glinchuk M. D., Diffuse phase transitions and random-field-induced domain states of the “relaxor” ferroelectric $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ // Phys. Rev. Lett. 1992. vol.68. p.847.
22. W. Kleemann. The relaxor enigma - charge disorder and random fields in ferroelectrics// Journal of Materials Science. 2006, vol. 41. p.129–136.
23. Ishchuk V. M. Was it necessary to introduce the notion “relaxor ferroelectrics”? - the problem of phase transitions in $(\text{Pb},\text{Li}_{1/2}\text{-La}_{1/2})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$. and related materials. 1. model conceptions// Ferroelectrics. 2001. vol. 255. p.73-109.
24. Kleemann W., Random-field induced antiferromagnetic, ferroelectric and structural domain states// Int. J. Mod. Phys. B. 1993. vol. 7. p. 2469.
25. Imry Y. and Ma S.-K., Random-Field Instability of the Ordered State of Continuous Symmetry// Phys. Rev. Lett.. 1975. vol. 35. p.1399.
26. Liu XY, Liu YM, Takekawa S, Kitamura K, Ohuchi FS, Li JY, Nanopolar structures and local ferroelectricity of $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ relaxor crystal across Curie

- temperature by piezoresponse force microscopy// J. Appl. Phys. 2009. Vol.106. p.124106.
27. Волк Т. Р., и др. Сегнетоэлектрические свойства кристаллов ниобата-бария стронция с примесями некоторых редкоземельных металлов // ФТТ. 2000. Т. 42. вып. 11. с. 2066-2073
28. Jamieson P. B., Abrahams S. C., Bernstein J. L., Ferroelectric Tungsten Bronze-Type Crystal Structures. Barium Strontium Niobate $Ba_{0.27}Sr_{0.73}Nb_5O_{15.78}$ // J. Chem. Phys. 1968. Vol. 48. P. 5048.
29. Черная Т.С., и др., Атомное строение монокристалла $Sr_{0.75}Ba_{0.25}Nb_2O_6$ и связь состав-структура-свойства в твердых растворах $(Sr,Ba)Nb_2O_6$ // ФТТ. 2000. Т. 42. № 9. с. 1668-1672.
30. Черная Т.С., и др. Кристаллическая структура монокристаллов $Ba_{0.39}Sr_{0.61}Nb_2O_6$ // Кристаллография. 1997. Т. 42. № 3. с. 421-426.
31. Черная Т.С., и др., Атомная структура кристаллов $(Sr_{0.50}Ba_{0.50})Nb_2O_6$ в ряду соединений $(Sr_xBa_{1-x})Nb_2O_6$ // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 2. с. 249-252.
32. Kleemann W. Dynamics of nanodomains in relaxor ferroelectrics // J. Korean Phys. Soc. 1998. Vol. 32. №3. p. 5939 – 5941.
33. Arndt H., Tran van Dung and G. Schmidt, Domain-like structures in strontium barium niobate// Ferroelectrics. 1989. vol.97. pp. 247-254.
34. Иванов Н.Р., и др. Сегнетоэлектрическая доменная структура в кристаллах SBN (статика и динамика) // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 6. С. 1065-1072.
35. Romero G J., Jaque D., Garcia-Sole J., Kaminskii A. A. Diffuse multiresonance frequency conversion processes in the blue and green by quasicylindrical ferroelectric domains in $Nd^{3+}:Sr_{0.6}Ba_{0.4}(NbO_3)_2$ laser crystal // Appl. Phys. Lett. 2001. vol. 78. No.14. p.1961.
36. Shur V. Ya. and Zelenovskiy P. S., Micro- and nanodomain imaging in uniaxial ferroelectrics: Joint application of optical, confocal Raman, and piezoelectric force microscopy// Journal of Applied Physics. 2014. vol. 116. p.066802.

37. Shur V. Ya., et.al., Nanodomain structures formation during polarization reversal in uniform electric field in strontium barium niobate single crystals// *Journal of Applied Physics*. 2012. vol. 112. p.064117.
38. Шур В.Я., и др., Формирование ансамблей нанодоменов при переключении поляризации в монокристаллах $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6 : \text{Ce}$ //ФТТ. 2011. т.53. вып.11. с. 2195-2199.
39. Fogarty G., et.al. Antiparallel ferroelectric domains in photorefractive barium titanate and strontium barium niobate observed by high-resolution x-ray diffraction imaging// *J. Opt. Soc. Am. B*. 1996. vol. 13. p. 2636 .
40. Viehland D., Z. Hu, W.-H. Huang. Structure-property relationships in strontium barium niobate. I. Needle-like nanopolar domains and the metastably-locked incommensurate structure // *Philos. Mag. A*. 1995. Vol. 71. p. 205-217.
41. Shvartsman VV, Kleemann W, Łukasiewicz T, Dec J., Nanopolar structure in $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ single crystals tuned by the Sr/Ba ratio and investigated by piezoelectric force microscopy// *Phys. Rev. B*. 2008. vol.77. p.054105.
42. Bursill L. and Lin P., Chaotic states observed in strontium barium niobate // *Philos.Mag.B*. 1987. Vol. 54. p.157.
43. Volk T.R., et.al. Ferroelectric microdomains and microdomain arrays recorded in strontium-barium niobate crystals in the field of atomic force microscope// *J. Appl. Phys*. 2010. vol. 108. p.04.
44. Волк Т.Р., и др. Исследование сегнетоэлектрических свойств кристаллов ниобата бария-стронция методом сканирующей зондовой микроскопии// ФТТ. 2011. т.53. вып.12. с.2345-2351.
45. Lehnen P, Kleemann W, Woike T, Pankrath R., Ferroelectric nanodomains in the uniaxial relaxor system $\text{Sr}_{0.61-x}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6:\text{Ce}_x^{3+}$ //*Phys. Rev. B*. 2001. vol.64. p.224109.
46. Padilla J., Zhong W., and David Vanderbilt. First-principles investigation of 180° domain walls in BaTiO_3 //*Physical Review B*. 1996. vol.53. no.10. p.5969.

47. Гладкий В.В., Кириков В.А., Волк Т.Р. Процессы медленной поляризации в релаксорных сегнетоэлектриках// ФТТ. 2002. т.44. вып.2. с.351-358.
48. Гладкий В.В., Кириков В.А., Волк Т.Р., Ивлева Л.И., Особенности кинетики поляризации релаксорного сегнетоэлектрика // ЖЭТФ. 2001. вып. 120. с. 678.
49. Granzow T., et.al. Influence of pinning effects on the ferroelectric hysteresis in cerium-doped $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ // Phys. Rev. B. 2001. vol. 63. p.174101.
50. Volk T., Isakov D, Ivleva L., Woehlecke M.. Ferroelectric switching of SBN crystals in pulsed fields// Appl. Phys. Lett. 2003. vol. 83, p. 2220-2222.
51. Гладкий В.В., и др., Особенности сегнетоэлектрических свойств кристаллов $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6$ // ФТТ. 2003. vol. 45. с. 2067.
52. Paruch, T. Giamarchi, T. Tybell, J.-M.Triscone. Nanoscale studies of domain wall motion in epitaxial ferroelectric thin films// J. Appl. Phys. 2006. Vol.100. p. 051608
53. W.Kleemann, Universal domain wall dynamics in disordered ferroic materials//Annu.Rev.Mater.Res.2007. vol.37. p.415.
54. W.Kleemann, J.Dec, S.Miga, R.Pankrath, Non-Debye domain-wall-induced dielectric response in $\text{Sr}_{0.61-x}\text{Ce}_x\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ //Phys.Rev.B. 2002. Vol.65. p.220101.
55. Armstrong J., Bloembergen N., Ducuing J., Pershan P. S.. Interactions between Light Waves in a Nonlinear Dielectric //Phys. Rev. 1962. vol. 127. p.1918-1939.
56. Цернике Ф., Мидвинтер Дж., Прикладная нелинейная оптика. М.:Мир, 1976. 261 с.
57. Блистанов А. А., Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. Москва, МИСИС.2000. 432 с.
58. Zhu S., Zhu Y. Y., Ming N. B., Quasi-Phase-Matched Third-Harmonic Generation in a Quasi-Periodic Optical Superlattice// Science. 1997. vol.278. p.843-846.
59. Zhu Y.Y., et.al. Third harmonic generation through coupled second-order nonlinear optical parametric processes in quasiperiodically domain-inverted $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ optical superlattices// Appl. Phys. Lett. 1998. vol. 73. no. 4. p. 432-434.

60. D. S. Hum, M. M. Fejer, Quasi-phasematching//Comptes Rendus Physique. 2007. vol.8. p.180-198.
61. Molina P., Ramirez M. O., Bausa L. E.. Strontium Barium Niobate as a multifunctional two-dimensional nonlinear photonic glass//Adv. Func. Mater. 2008. vol.18. p.709-715.
62. Berger V., Nonlinear Photonic Crystals// Phys.Rev. Letts. 1998. vol. 81. p.4136-4139.
63. Lu Y.L., et.al.. Growth of optical superlattice LiNbO₃ with different modulating periods and its applications in second-harmonic generation// Appl. Phys. Lett. 1996. vol.68. p. 2781-2783.
64. Chowdhury A., Hagness S. C., McCaughan L., Simultaneous optical wavelength interchange with a two-dimensional second-order nonlinear photonic crystal//Opt. Letts. 2000. vol.25. p.832-834.
65. Rodriguez B.J., et.al. Domain growth kinetics in lithium niobate single crystals studied by piezoresponse force microscopy//Appl. Phys. Lett. 2005. vol.86. p. 012906.
66. Гайнутдинов Р. В., Волк Т. Р., Толстихина А. Л. , Ивлева Л. И. Создание микродоменов в атомном силовом микроскопе в сегнетоэлектрических кристаллах ниобата бария–стронция //Письма в ЖЭТФ. 2007. вып.86. с.299.
67. Gainutdinov R.V., et.al., Recording of Domains and Regular Domain Patterns in Strontium-Barium Niobate Crystals in the Field of Atomic Force Microscope//Appl.Phys.B. 2009. vol. 95. p.505-512.
68. Simagina L.V., et al. Second harmonic generation in microdomain gratings fabricated in strontium-barium niobate crystals with an atomic force microscope//J. Appl. Phys. 2011. vol.110. p.052015.
69. W. Sohler, et.al., Integrated optical devices in lithium niobate// OPN. 2008. vol.19. p. 24-31 (БЫЛ 110)
70. Chen Feng. Micro- and submicrometric waveguiding structures in optical crystals produced by ion beams for photonic applications// Laser Photon. Rev. 2012. vol.6. no.5. p.622–640 (БЫЛ 103)

71. Kholkin A, Kalinin S, Roelofs A and Gruverman A, Review of Ferroelectric domain imaging by piezoresponse force microscopy *Scanning Probe Microscopy / S Kalinin and A Gruverman*//New York: Springer. 2007. P. 173–214.
72. Gruverman A and Kalinin S, Piezoresponse force microscopy and recent advances in nanoscale studies of ferroelectrics// *J. Mater. Sci.* 2006. vol.41. p.107–16.
73. E. Soergel Piezoresponse force microscopy (PFM)// *J.Phys.D.* 2011. vol.44. p. 464003.
74. Florian Johann, et.al. Lateral signals in piezoresponse force microscopy at domain boundaries of ferroelectric crystals// *Appl. Phys. Lett.* 2010. vol.97. p.102902.
75. Анкудинов А.В., Титков А.Н., Атомно-силовая микроскопия поляризационных доменов в сегнетоэлектрических пленках // *ФТТ.* 2005. Т. 47. с. 1110.
76. Tobias Jungk, Ákos Hoffmann and Elisabeth Soergel. Contrast mechanisms for the detection of ferroelectric domains with scanning force microscopy// *New Journal of Physics.* 2009. vol.11. p.033029
77. Sonoda S., Tsuruma I., and Hatori M. Second harmonic generation in a domain-inverted MgO-doped LiNbO₃ waveguide by using a polarization axis inclined substrate//*Appl. Phys. Lett.* 1997. vol.71. p.3048.
78. Kishino T., Tavlykaev R. F., and Ramaswamy R.V., 70+μm deep domain inversion in X-cut LiNbO₃ and its use in a high-speed bandpass integrated-optic modulator //*Appl. Phys. Lett.* 2007. vol.6. p.3852.
79. L. Gui, H. Hu, M. Garcia-Granda, and W. Sohler, Local periodic poling of ridges and ridge waveguides on X- and Y-Cut LiNbO₃ and its application for second harmonic generation//*Opt. Express.* 2009. vol.17. p.3923.
80. О.Фрегатов, А.Б. Шерман, Локальное переключение поляризации в кристаллах LiNbO₃//*ЖТФ.* 1997. вып.23. с.54-58.
81. С.О.Фрегатов, А.Б. Шерман, Локальное формирование заряда в LiNbO₃ с помощью подвижного иглообразного электрода//*ФТТ.* 1999. вып. 41. с.510-512.

82. В.Г.Залесский, С.О.Фрегатов, А.Б. Шерман, Токи локальной переполаризации и инжекции носителей заряда при сканировании поверхности LiNbO_3 подвижным иглообразным электродом//ФТТ. 2001. Т.43. вып.9. с.1669-1673.
83. Anton V. Ievlev, et al. Symmetry Breaking and Electrical Frustration during Tip-Induced Polarization Switching in the Nonpolar Cut of Lithium Niobate Single Crystals// ACS NANO. 2015. vol. 9. no. 1. p.769–777.
84. A. N. Morozovska, et al. Self-consistent theory of nanodomain formation on non-polar surfaces of ferroelectrics// Phys.Rev.B . 2015. p.1-8.
85. L.I. Ivleva, N.V. Bogodaev, N.M. Polozkov, and V.V. Osiko, Growth of SBN single crystals by Stepanov technique for photorefractive applications//Opt. Mat.. 1995. vol.4. p.168-173.
86. H. Steigerwald, and et.al. Direct writing of ferroelectric domains on the x- and y-faces of lithium niobate using a continuous wave ultraviolet laser//Appl.Phys. Lett. 2011. vol.98. p.062902.
87. Л.С. Коханчик, и др. Периодические доменные структуры, сформированные электронным лучом в пластинах LiNbO_3 и планарных волноводах Ti:LiNbO_3 Y-ориентации// ФТТ. 2010. т. 52. с. 1602-1609.
88. Gainutdinov R.V., Volk T.R., H.H. Zhang, Domain formation and polarization reversal under atomic force microscopy-tip voltages in ion-sliced LiNbO_3 films on $\text{SiO}_2/\text{LiNbO}_3$ substrates// APL. 2015. 107. p.162903.
89. G. Rosenman, P. Urenski, A. Agronin, Y. Rosenwaks, M. Molotskii, Submicron Ferroelectric Domain Structures Tailored by High Voltage Scanning Probe Microscopy//Appl.Phys.Lett. 2003. vol.82. p.103.
90. J. Mele. Screening of a point charge by an anisotropic medium: Anamorphoses in the method of images//Am. J. Phys. 2001. vol. 69. no.5. p. 557-562.
91. N. A. Pertsev and A. L. Kholkin, Subsurface nanodomains with in-plane polarization in uniaxial ferroelectrics via scanning force microscopy// Phys. Rev. B. 2013. vol.88. p.174109.
92. Pertsev N.A et al. Dynamics of ferroelectric nanodomains in BaTiO_3 epitaxial thin

- films via piezoresponse force microscopy// *Nanotechnology*. 2008. vol.19. p.375703.
93. R. C. Miller and A. Savage. Further Experiments on the Sidewise Motion of 180° Domain Walls in BaTiO₃//*Phys. Rev.* 1959. vol.115. p.1176.
94. T. Nattermann, Y. Shapir, and I. Vilfan, Interface pinning and dynamics in random systems//*Phys. Rev. B*. 1990. vol. 42. p.8577.
95. P. Chauve, T. Giamarchi, and P. Le Doussal. Creep and depinning in disordered media//*Phys. Rev. B*. 2000. vol. 62. p.6241.
96. В. М. Фридкин, Сегнетоэлектрики-полупроводники. Монография. — М.: Наука. 1976. 408 с.
97. M. Molotskii . Generation of ferroelectric domains in atomic force microscope// *J. Appl. Phys.* 2003. Vol.93. p. 6234-6237.
98. A. L. Kholkin, I. K. Bdikin, V. V. Shvartsman, N. A. Pertsev. Anomalous polarization inversion in ferroelectrics via scanning force microscopy// *Nanotechnology*. 2007. vol.18. p.095502.
99. G. Catalan, J. Seidel, R. Ramesh, and J. F. Scott, Domain wall nanoelectronics//*Rev.Mod. Phys.* 2012. vol. 84. p.119.
100. Kokhanchik L.S., Gainutdinov R.V., Mishina E.D., Lavrov S.D., Volk T.R. Characterization of electron-beam recorded microdomain patterns on the nonpolar surface of LiNbO₃ crystal by nondestructive methods // *Appl. Phys. Lett.* 2014. vol.105. p. 142901.
101. Kokhanchik L.S., Gainutdinov R.V., Lavrov S.D., Volk T.R. Characteristics of microdomains and microdomain patterns recorded by electron beam irradiation on Y-cut LiNbO₃ crystals // *J. Appl. Phys.* 2015. vol.118. p.072001.
102. U. Voelker, K. Betzler. Domain morphology from k-space spectroscopy of ferroelectric crystals//*Phys.Rev.B*. 2006. vol. 74. p.132104.
103. Kokhanchik L.S., Volk T.R. Domain inversion in LiNbO₃ and Zn-doped LiNbO₃ crystals by the electron-beam irradiation of the nonpolar Y-surface // *Appl. Phys. B.*, 2012, vol. 110, p. 367–373.

104. P. D. Townsend, P. J. Chandler, and L. Zhang. Optical Effects of Ion Implantation //Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK. 1994. 296 p.
105. D.Kip, S. Aulkemeyer, P. Moretti, Low-loss planar optical waveguides in SBN crystal formed by ion-beam implantation, Optics Letters, 20, No 11, 1256-1259, 1995
106. F. Chen, X. L. Wang, K. M. Wang, Development of ion-implanted optical waveguides in optical materials: A review; Opt. Mat. 29, 1523-1542, 2007
107. J. Ziegler, Computer code SRIM, www.srim.org
108. D. Xue, S. Wu, Y. Zhu, K. Terabe, K. Kitamura, J. Wang. Nanoscale domain switching at crystal surfaces of lithium niobate//Chem. Phys. Lett. 2003. vol. 377. p. 475–480.
109. M. Lilienblum, and et.al., Low-voltage nanodomain writing in He-implanted lithium niobate crystals//Appl. Phys. Lett. 2010, vol.96. p.082902.
110. A. Ofan, and et.al., Large-area regular nanodomain patterning in He-irradiated lithium niobate crystals// Nanotechnology, 2011. vol.22. p.285309.
111. Yu. N. Korkishko , V. A. Fedorov. Ion Exchange in Single Crystals for Integrated Optics and Optoelectronics . Cambridge. 1999. 516 p.
112. E. Soergel, Visualization of Ferroelectric Domains in Bulk Single Crystals//Appl. Phys. B. 2005. vol. 81. p.729-751.
113. T. Jach, et.al., Long-range strains and the effects of applied field at 180° ferroelectric domain walls in lithium niobate// Phys.Rev.B. 2004. vol.69. p.064113.
114. K. Terabe, et.al., Microscale to nanoscale ferroelectric domain and surface engineering of a near-stoichiometric LiNbO₃ crystal// Appl. Phys. Lett. 2003. vol. 82. p.433.
115. K. Tanaka, Y. Cho, in Abstracts of The 9-th International Symposium on Ferroic Domains and Micro- to Nanoscopic Structures, (ISFD-9), Dresden 2006, p. 1-29
116. R.W. Keys, and et.al., Fabrication of domain reversed gratings for SHG in LiNbO₃ by electron beam bombardment//Electronics Lett. 1990. vol. 26. p.188-190.
117. H. Ito, C. Takyu, H. Inaba, Fabrication of periodic domain grating in LiNbO₃ by electron beam writing for application of nonlinear optical processes// Electronics Lett. 1991. vol. 27. p.1221-1222.

118. A. Nutt, V. Gopalan, M. Gupta, Domain inversion in LiNbO₃ using direct electron-beam writing// *Appl. Phys. Lett.* 1992. vol. 60. p.2828.
119. W.Y. Hsu, M. Gupta, Domain inversion in LiTaO₃ by electron beam//*Appl. Phys. Lett.* 1992. vol.60. p.1-3.
120. M. Yamada, K. Kishima, Fabrication of periodically reversed domain structure for SHG in LiNbO₃ by direct electron beam lithography at room temperature// *Electronics Lett.* 1991. vol. 27. p.828-829.
121. M. Fujimura, K. Kintaka, T. Suhara, H. Nishihara, LiNbO₃ waveguide quasi-phase-matching second harmonic generation devices with ferroelectric-domain-inverted gratings formed by electron-beam scanning // *J. Lightwave Technol.* 1993. vol. 11. p.1360-1368.
122. L. S. Kokhanchik, D. V. Punegov, The possibility of planar periodic domain structures engineering on the Y-cut surfaces of LiTaO₃ crystals by e-beam point writing// *Ferroelectrics.* 2008. vol.373. p.69.
123. L. S. Kokhanchik, D. V. Irzhak, Domain Structure Fabrication in Z and Y-cuts of LiTaO₃ Crystals by Point e-beam Writing in the SEM //*Ferroelectrics.* 2009. vol. 390. p.87.
124. L. S. Kokhanchik, R. V. Gainutdinov, S. D. Lavrov, E. D. Mishina and T. R. Volk, E-Beam Recording of Domain Structures on the Nonpolar Surface of LiNbO₃ Crystals at Different SEM Voltages and Their Investigation by PFM and SHG Microscopy// *Ferroelectrics*, 2015. vol.479. p. 1–9.
125. Л. С. Коханчик, Р. В. Гайнутдинов, Т. Р. Волк , Электронно-лучевая запись микродоменов на неполярных поверхностях кристаллов LiNbO₃ при различных напряжениях РЭМ//*ФТТ.* 2015. вып.57. с.937 – 944.
126. P. Bintachitt, S. Trolrier-McKinstry, K. Seal, S. Jesse, Switching spectroscopy piezoresponse force microscopy of polycrystalline capacitor structures//*Appl.Phys.Lett.* 2009, vol.94, p.042906.
127. O. Kolosov, A. Gruverman, J. Hatano, K. Takahashi, H. Tokumoto, Nanoscale Visualization and Control of Ferroelectric Domains by Atomic Force Microscopy//*Phys. Rev.B*, 1995, vol.74, p.4309.

128. Э. И. Рау, Е. Н. Евстафьева, М. В. Андрианов, Механизмы зарядки диэлектриков при их облучении электронными пучками средних энергий//Физика твердого тела. 2008. Vol. 50. P. 599.

129. S. Fakhfakh, O. Jbara, S. Rondot, A. Hadjadj, J. M. Patat, Z. Fakhfakh. Analysis of electrical charging and discharging kinetics of different glasses under electron irradiation in a scanning electron microscope//J. Appl. Phys.2010. vol. 108. P. 093705.