

Формирование регулярных доменных структур и особенности переключения спонтанной поляризации в кристаллах танталата лития при дискретном облучении электронами

© Л.С. Коханчик, Д.В. Иржак

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН,
Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: mlk@ipmt-hpm.ac.ru

(Поступила в Редакцию 5 мая 2009 г.)

Сообщается об исследовании процессов формирования доменных структур в кристаллах танталата лития толщиной $\sim 300\mu\text{m}$ при их облучении электронами в растровом электронном микроскопе. Были использованы последовательные дискретные квазиточечные облучения электронным лучом по поверхности $-Z$ -срезов. Такой способ рисования электронным лучом позволил управлять величиной внедряемого заряда и исследовать влияние расстояний между условно точечными зарядами на формируемые при переключении доменные структуры. Исследовано влияние направления перемещения луча при внесении облучений на ширину доменных линий. Сформирована доменная решетка периодом в $12\mu\text{m}$ на $-z$ -границе кристалла с переходом в глубине кристалла к структуре 2D-типа.

Работа частично поддержана грантом РФФИ № 09-02-00609а.

1. Введение

В кристаллах ниобата и танталата лития (ТЛ) с периодической доменной структурой возможно осуществление процессов преобразования оптических частот в режиме фазового квазисинхронизма. В связи с этим умение формировать доменные структуры разного типа в этих кристаллах является актуальной задачей. Одним из удобных и доступных способов создания периодических доменных структур микронных, субмикронных и (в очень тонких кристаллах) нанометровых размеров является управляемое облучение электронами в растровых электронных микроскопах [1–7]. Однако условия переключения при внедрении электронов, дальнейше-го роста и слияния доменов изучены недостаточно. Известно, что в кристаллах ниобата лития наиболее используемой толщины (0.3–0.5 mm) такие процессы сложны и могут приводить к формированию доменных структур 3D-типа [5].

В настоящей работе сообщается об исследовании процессов формирования доменных структур в кристаллах ТЛ толщиной ~ 300 микрон при облучении электронами в растровом электронном микроскопе. С этой целью были использованы последовательные дискретные квазиточечные облучения электронным лучом по поверхности $-Z$ -срезов.

2. Методика эксперимента

Оптически полированные Z -срезы монокристаллов танталата лития толщиной $\sim 300\mu\text{m}$ облучались электронами. Вектор спонтанной поляризации образцов был направлен от облучаемой поверхности, называемой нами $-z$ -поверхностью.

Противоположная сторона кристаллов ($+z$) покрывалась слоем Al и заземлялась. Для облучений был использован растровый электронный микроскоп марки JSM-840A со встроенной программой NanoMaker, позволяющей рисовать электронным лучом по поверхности и контролировать дозы облучения. Рисование осуществлялось при энергии пучка электронов $E = 25\text{ keV}$ и токе $I \sim 100\text{ pA}$. Основным мотивом рисования были квадраты размером $S_{\text{ит}} = (1 \times 1)\mu\text{m}^2$ и $(2 \times 2)\mu\text{m}^2$, расположенные на разных расстояниях друг от друга: от $15\mu\text{m}$ до непрерывного ряда точек в одной линии. Доза облучений $D = q/S_{\text{ит}}$ (q — заряд внедряемых электронов) варьировалась в диапазоне $D = 100\text{--}2000\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Облучение электронным лучом осуществлялось при сканировании по квадрату меандром с шагом в 100 nm . Рисование линий из последовательности дискретных облучений происходило по двум основным кристаллографическим направлениям Z -среза: по X - и по Y -направлениям. Между линиями был задан период в 12 микрон. Несколько серий доменных структур при разных дозах и с разными расстояниями между квазиточечными облучениями вдоль линий формировались на поверхности одного и того же кристалла ТЛ, каждая структура формировалась на площади примерно в $600 \times 700\mu\text{m}^2$. Домены, сформированные при облучении электронами, выявлялись в результате селективного химического травления образцов в кипящем растворе кислот $\text{HF} + 2\text{HNO}_3$. Обе поверхности образцов, облучаемая $-z$ и не облучаемая $+z$, после травления исследовались в оптическом микроскопе Neophot 21 и в интерференционном оптическом микроскопе Zeiss Axioplan 2.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Величина внедряемого заряда, определяемая из дозы без учета вылетающих из зоны облучения вторичных и обратноотраженных электронов, при которой домены дорастали до противоположной стороны кристалла, оказалась близкой к значению $q \sim 4 \cdot 10^{-11}$ С. В зоне облучения формировались в основном треугольные домены, соответствующие кристаллографии танталата лития, с размерами в $\sim 5-6 \mu\text{m}$. До противоположной $+z$ -грани дорастали домены с размерами $\sim 1 \mu\text{m}$. Таким образом, параметр сужения доменов в процессе роста был ~ 0.006 , что соответствует углу наклона вертикальной доменной стенки не больше 30 min . Домены на рис. 1 образовались после точечных облучений, осуществленных с постепенно увеличивающимися дозами внедряемого заряда. Видно, что увеличение внедряемого заряда приводило к увеличению размера проросших доменов. При дозе в $D = 1200 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ резко увеличивались и размеры и форма переключаемых областей. Противоположной стороны часто достигал уже не один домен, а серия близко расположенных доменов треугольной формы. Эти более крупные домены, по-видимому, имели часто наблюдаемый зубчатый граничный фронт [8]. При слиянии отдельных близко расположенных участков этой зубчатой границы до $+z$ -грани мог, в результате, дорасти крупный треугольный домен.

Для определения реального внедряемого при облучении заряда необходим учет доли отраженных и вторичных электронов, эмитируемых из образца в момент облучения. Это может уменьшить величину заряда примерно в 2–3 раза [9]. Таким образом, реальный заряд, необходимый для формирования отдельного домена и его роста до $+z$ -стороны, примерно равен $q \sim (1-2) \cdot 10^{-11}$ С. При энергии электронов первичного пучка в 25 keV глубина проникновения электронов в танталат лития около $2-3 \mu\text{m}$ [10]. Принято считать, что бомбардировка электронами в 25 keV способствует смещению ионов кислорода в решетке кристалла. Это вызывает изменения в структуре, приводящие к возникновению зародышей с инверсией спонтанной электрической поляризации. Высокие дозы электронов, внедряемых в кристалл, приводят к возникновению достаточно значительных электрических полей между нижней заземленной стороной кристалла и областью внедренных зарядов, которые способствуют дальнейшему росту сформированных зародышей по направлению к $+z$ -поверхности [3,4]. Заряд электронов, внедряемых в диэлектрик, каким является танталат лития, сохраняется длительное время, тем самым поддерживая в зоне облучения высокий уровень величины электрического поля, под действием которого зародыш может увеличиваться в своих размерах [11].

Определенная величина заряда, необходимая для переключения спонтанной поляризации и дальнейшего роста домена до $+z$ -стороны ТЛ, позволила оценить

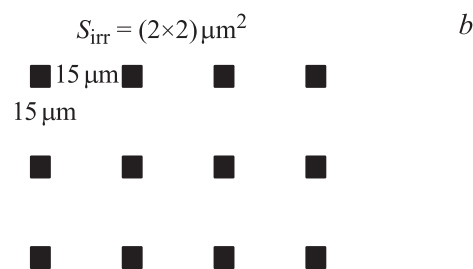
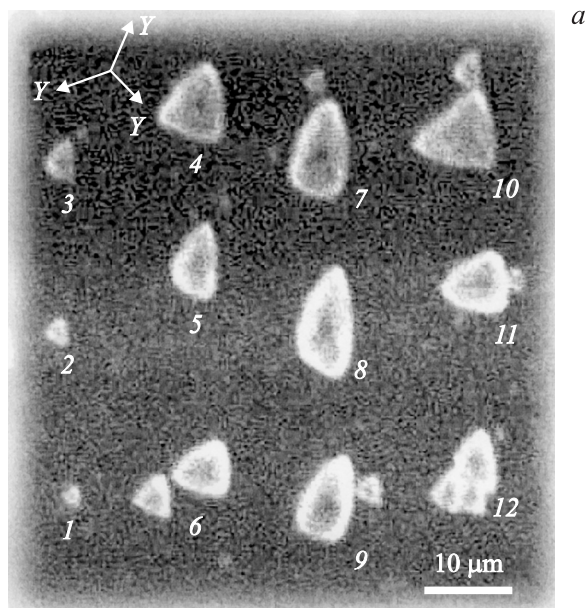


Рис. 1. *a*) Оптическое изображение протравленных доменов на $+z$ -стороне кристалла ТЛ (Neophot 21). Рисование электронным лучом осуществлялось по $-z$ -стороне по схеме $(2 \times 2) \mu\text{m}^2$ с интервалом $15 \mu\text{m}$. Домены № 1–12 получены с разными дозами облучения: отрицательные домены № 1–3 получены при $D = 1000, 1040$ и $1080 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ соответственно. Домены № 4–12 переключались при $D = 1200 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. *b*) Схема расположения зон облучений $-z$ -поверхности.

спад напряженности электрического поля по образцу из предположения, что внедренный заряд точечный. На расстоянии в $2-3 \mu\text{m}$ от заряда электрическое поле очень велико $E \sim 10^8 \text{ V/m}$, что значительно превышает коэрцитивное поле танталата лития ($E_c = 2.1 \cdot 10^7 \text{ V/m}$ [12]). К концу роста доменов поле должно снизиться до $E \sim 10^5 \text{ V/m}$.

Формирование длинных непрерывных и периодически расположенных доменных линий из серии локальных квазитоочечных облучений является целью настоящей работы. В первую очередь было уделено внимание исследованию влияния расстояния между облучаемыми участками на переключение и качество формируемых доменных структур. Относительно непрерывная и ровная линия из серии треугольных доменов на $-z$ -границе формировалась при уменьшении расстояния между точечными облучениями до $2 \mu\text{m}$. В этом случае линейный размер облучаемых участков соответствовал интервалу

между ними. Такое распределение локальных облучений неожиданно привело к значительному снижению по сравнению с $15\ \mu\text{m}$ интервалом минимальной дозы заряда, необходимого для формирования доменов, прорастающих до $+z$ -границ. Домены успешно прорастали до противоположной стороны при дозах в $100\text{--}200\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (т.е. с учетом покидающих образец эмиссионных электронов при величине заряда $q = (1\text{--}2) \cdot 10^{-12}\ \text{C}$). Электрическое поле, формирующееся вблизи такого одиночного заряда, на расстоянии $2\text{--}3\ \mu\text{m}$ будет равно $E \sim 2.5 \cdot 10^7\ \text{V}/\text{m}$. Указанная величина близка к коэрцитивному полю ТЛ. Однако такие дозы не приводили к формированию одиночных доменов длиной в $300\ \mu\text{m}$. Отметим, что в системе близко расположенных зарядов, несмотря на снижение дозы, длина прорастающих из зоны облучения доменов не уменьшилась.

Одним из объяснений этого факта может быть то, что суммарное электрическое поле системы зарядов должно быть равно сумме векторов напряженностей электрических полей, создаваемых каждым из этих зарядов в отдельности. Мы произвели расчет суммарного поля для нашего случая путем интегрирования вдоль линии распределения зарядов. От края полосы длиной в $600\ \mu\text{m}$ к ее центру суммарное электрическое поле по нашему расчету меняется от значений $7 \cdot 10^7$ до $2 \cdot 10^8\ \text{V}/\text{m}$. У противоположной необлучаемой стороны кристалла поле меняется от края линии зарядов к центру от $7 \cdot 10^5$ до $1 \cdot 10^6\ \text{V}/\text{m}$. Эти значения близки и даже превышают оценку спада величины поля для одиночного и на порядок большего заряда, внедряемого в танталат лития и приводящего к формированию доменов длиной в $300\ \mu\text{m}$. Это подтверждает предположение о том, что оставшиеся после формирования зародыша с инверсией спонтанной поляризации отрицательные заряды и формируемое ими электрическое поле могут существенно повлиять на длину растущих доменов. Таким образом, при формировании системы близко расположенных зарядов меняются необходимые для формирования доменных решеток дозы, применяемые при локальных облучениях электронами.

Если при дозе $D = 100\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ доменная линия на $-z$ -поверхности была местами прерывистой, то при увеличении дозы заряда до $200\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ формировалась непрерывная доменная линия за счет поджатия одного домена другим. До $+z$ -границ независимо от приложенной дозы дорастали отдельные индивидуальные домены размером $\sim 1\text{--}3\ \mu\text{m}$, расположенные на расстоянии в $3\text{--}5\ \mu\text{m}$ (рис. 2, *a*). Такое расстояние примерно соответствует периоду нанесения условно-точечных облучений. Дальнейшее увеличение дозы облучения, так же как и нанесение непрерывного ряда облучений, не привело к формированию непрерывных доменных линий на противоположной $+z$ -стороне. В результате произошло только ухудшение качества формирующихся доменных структур. Увеличение дозы, как и уменьшение расстояний между локальными облучениями, одинаково приводило к неконтролируемому тангенциальному раз-

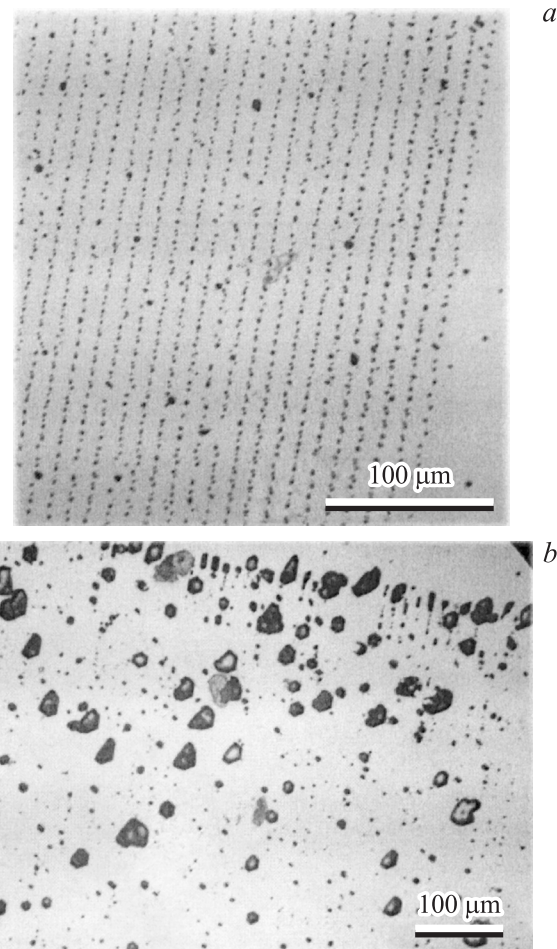


Рис. 2. *a*) Оптическое изображение $+z$ -стороны (Axioplan 2) после рисования электронным лучом по схеме $(2 \times 2)\ \mu\text{m}^2$ с интервалом $2\ \mu\text{m}$ в каждой линии. Между линиями задан период в $12\ \mu\text{m}$. *b*) Обратная сторона кристалла после рисования по схеме $(2 \times 2)\ \mu\text{m}^2$ без интервала между зонами облучения при той же дозе $D = 200\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

растанию и слиянию отдельных переключаемых участков (рис. 2, *b*).

Формирование сплошной доменной линии на $-z$ -поверхности, состоящей из серии сливающихся и поджимающих друг друга треугольных доменов, в настоящей работе осуществлялось двумя способами: при расположении треугольных доменов по одному из направлений Y , т.е. треугольники выстраиваются по типу „голова к хвосту“ по отношению друг к другу (первый способ) и при расположении треугольных доменов по направлению X , т.е. они выстраиваются в линию вдоль одной из сторон треугольника (второй способ) (рис. 3, *a, b*). При одинаковых дозах облучения были получены разные доменные структуры. При рисовании по направлению Y формировались более узкие доменные линии. Доменные границы в таких структурах были волнообразными. Перемещение луча по направлению X приводило к формированию значительно более широких доменных линий. С одной стороны переключенной линии фор-

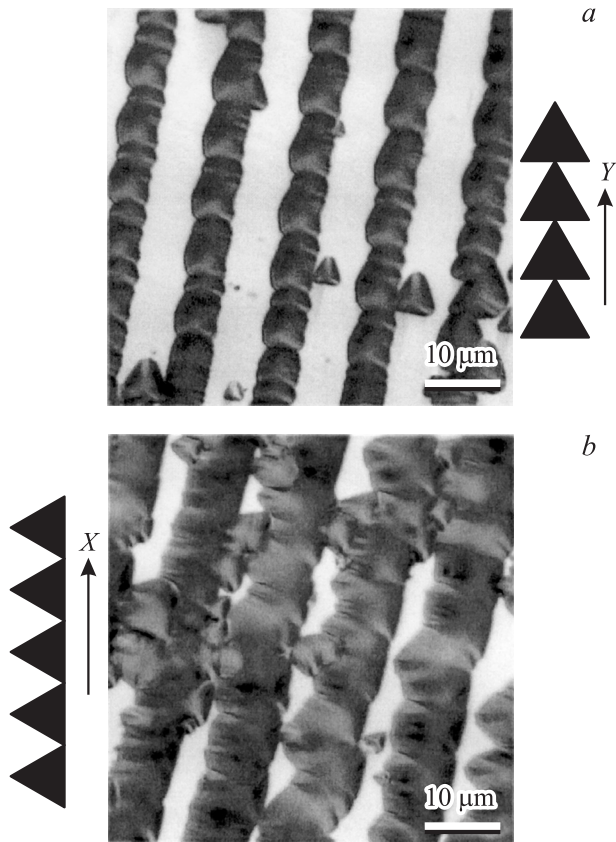


Рис. 3. *a*) Изображение облучаемой $-z$ -стороны (Axioplan 2) после селективного травления при рисовании линий электронным лучом $S_{irr} = (2 \times 2) \mu\text{m}^2$ с интервалом $2 \mu\text{m}$ по направлению Y . Справа — схема выстраивания треугольных доменов по линии рисования лучом. *b*) Доменная структура, полученная при той же дозе $D = 200 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ и такой же схеме рисования, но по направлению X . Слева представлена схема выстраивания треугольных доменов по линии рисования лучом.

мировалась относительно ровная доменная граница, а с другой — более извилистая, состоящая из торчащих вершин слившихся треугольных доменов. При сохранении того же периода в $12 \mu\text{m}$ и той же интенсивности облучения ширина линейных доменов почти в 2 раза больше. Более значительное расширение формирующихся доменных линий при рисовании по направлению X по сравнению с рисованием по направлению Y , по всей видимости, связано с разными скоростями перемещения границ доменов вдоль разных кристаллографических направлений [13]. Тангенциальное перемещение границ доменов более успешно происходит в направлении Y кристалла. Более быстрому боковому движению одной из доменных стенок способствовало также то, что она имела особую зигзагообразную форму. Зигзагообразные доменные стенки обычно более подвижны при слиянии доменов [13]. Таким образом, при доменной инженерии с помощью электронно-лучевого рисования очень важно учитывать кристаллографические особенности материала.

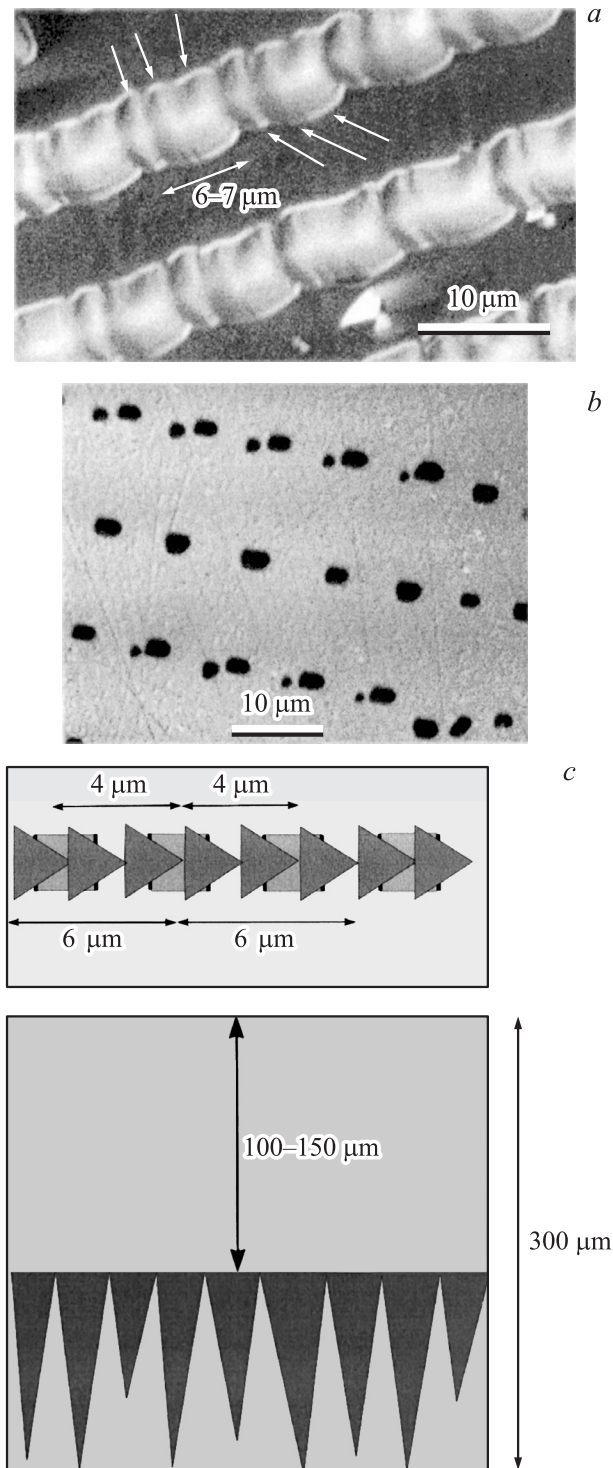


Рис. 4. *a*) Изображение доменных линий на $-z$ -поверхности после травления, полученное в других интерференционных оптических условиях в микроскопе Axioplan 2. Стрелками отмечены положения отдельных, поджимающих друг друга и выстраиваемых в линию треугольных доменов. Рисование по направлению Y . *b*) Доменная структура того же участка кристалла, формирующаяся на расстоянии $300 \mu\text{m}$ от поверхности облучения, на $+z$ -поверхности. *c*) Предлагаемая схема нанесения облучений и расположения зарождающихся треугольных доменов на $-z$ -стороне образца (вверху) и срез предполагаемого вида доменной структуры в объеме (внизу).

По форме созданных доменных линий видно, что почти на каждом участке длиной в $\sim 6-7 \mu\text{m}$ зарождались по три домена (концы этих доменов отмечены стрелками на рис. 4, *a*). Это значит, что с периодичностью примерно в $2 \mu\text{m}$ вдоль линии рисования зарождался один домен. Одним из возможных объяснений этого факта может быть предположение, что домены зарождаются вблизи вертикальной сканируемой лучом квадратной зоны облучения в используемом нами мотиве рисования (см. схему на рис. 4, *b*). Это может быть связано с тем, что в программе NanoMaker время стояния электронного луча в последней точке рисования мотива задается большим, чем в других. В результате при наших условиях рисования лучом должно происходить формирование небольшой периодичности в распределении концентрации поверхностного заряда вдоль линии облучения. Зонами зарождения доменов, по-видимому, являются эти области с периодической в $2 \mu\text{m}$ повышенной концентрацией заряда. В 2 раза больший интервал между доменами на $+z$ -стороне близок к периоду рисования локальных облучений в $4 \mu\text{m}$ (рис. 4, *b*).

Нам не удалось экспериментально определить изменение формы доменов по глубине образца и определить переходную зону, где доменная линия делится на отдельные домены. Однако, исходя из толщины кристалла и размеров сужающихся доменов, на основании простых геометрических оценок можно предположить, что такое разделение начинается по крайней мере не раньше, чем переключаемая зона кристалла достигнет половины кристалла ($100-150 \mu\text{m}$ от поверхности облучения).

4. Заключение

В данном исследовании обнаружена особая роль распределения вносимых электронным лучом в поверхностный слой кристаллов ТЛ локальных зарядов в зарождении и дальнейшем росте доменов как в нормальном направлении относительно зоны облучения, так и в тангенциальном.

Найдено оптимальное распределение внедряемых зарядов относительно друг друга вдоль линии рисования, которое способствует равномерному зарождению доменов и их росту преимущественно нормально плоскости облучения. В этом случае домены дорастают до противоположной стороны при дозах облучения на порядок ниже, чем необходимые дозы для формирования длинных доменов при индивидуальных облучениях.

Более четкие и более узкие доменные линии формируются при внедрении электрических зарядов в поверхностный слой $-z$ -границ кристалла ТЛ по линии, совпадающей с кристаллографическим Y -направлением. В этом случае направление рисования локальных зарядов совпадает с направлением более быстрого тангенциального перемещения доменных границ при слиянии соседних переключаемых участков кристалла.

Количество зарождающихся доменов не совпадает с числом доменов, достигших противоположной стороны

кристалла. По всей видимости, облучаемые участки кристалла с чуть большей локальной концентрацией заряда являются преимущественным местом зарождения доменов вдоль линии рисования. Период между наиболее длинными доменами близок к периоду нанесения локальных облучений. В результате в объеме кристалла осуществляется переход от доменной структуры 1D-типа к структуре 2D-типа.

Список литературы

- [1] A.C.G. Nutt, V. Gopalan, M.C. Gupta. Appl. Phys. Lett. **60**, 2828 (1992).
- [2] R.W. Keys, A. Loni, R.M. De La Rue, C.N. Ironside, J.H. Marsh, B.J. Luff, P.D. Townsend. Electron. Lett. **26**, 188 (1990).
- [3] Hsu Wei-Yung, Mool C. Gupta. Appl. Phys. Lett. **60**, 1 (1992).
- [4] M. Fujimura, K. Kintaka, T. Suhara, H. Nishihara. J. Light-wave Techn. **11**, 1360 (1993).
- [5] C. Restoin, S. Massy, C. Darraud-Taupiac, A. Barthelemy. Opt. Mater. **22**, 193 (2003).
- [6] J. Son, Y. Yuen, S.S. Orlov, L. Hesselink. J. Cryst. Growth **128**, 492 (2005).
- [7] J. He, S.H. Tang, Y.Q. Qin, P. Dong, H.Z. Zhang, C.H. Kang, W.X. Sun, Z.X. Shen. J. Appl. Phys. **93**, 9943 (2003).
- [8] V. Dierolf, C. Sandmann. Appl. Phys. Lett. **84**, 3987 (2004).
- [9] И.М. Бронштейн, Б.С. Фрайман. Вторичная электронная эмиссия. Наука, М. (1969). 407 с.
- [10] T.E. Evethart, P.H. Hoff. J. Appl. Phys. **42**, 5837 (1971).
- [11] D.B. Li, D.R. Strachan, J.H. Ferris, D.A. Bonnel. J. Mater. Res. **21**, 935 (2006).
- [12] S. Kim, V. Gopalan. J. Appl. Phys. **90**, 2949 (2001).
- [13] A. Chernykh, V. Shur, E. Nikolaeva, E. Shishkin, A. Shur, K. Terabe, S. Kurimura, K. Gallo. Mater. Sci. Eng. B **120**, 109 (2005).