

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М. В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Озерова Ксения Евгеньевна

**ОСОБЕННОСТИ ЗАРЯДКИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ LiTaO_3
И LiNbO_3 ПРИ ЭЛЕКТРОННОМ И ИОННОМ ОБЛУЧЕНИИ**

Специальность 1.3.5 - физическая электроника

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научные руководители:
доктор физико-математических наук,
профессор **Э.И. Рау**
кандидат физико-математических наук,
А.А. Татаринцев

Москва – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава 1. ОБЗОР ПУБЛИКАЦИЙ ПО ЯВЛЕНИЮ ЗАРЯДКИ ДИЭЛЕКТРИКОВ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ОБЛУЧЕНИЯ ЗАРЯЖЕННЫМИ ЧАСТИЦАМИ	9
§1.1. <i>Краткие сведения о сегнетоэлектриках и их применениях.</i>	9
§1.2. <i>Облучение сегнетоэлектриков сфокусированными электронными пучками.</i>	14
1.2.1. <i>Физические явления при облучении сегнетоэлектриков электронными пучками.</i>	14
1.2.2. <i>Физические принципы электронно-зондовой доменной инженерии.</i>	18
§1.3. <i>Общие представления о механизме зарядки диэлектриков электронными пучками.</i>	25
§1.4. <i>Зарядка диэлектриков и сегнетоэлектриков при ионном облучении.</i>	32
1.4.1. <i>Зарядка диэлектриков ионными пучками.</i>	32
1.4.2. <i>Зарядка сегнетоэлектриков сфокусированными ионными пучками.</i>	36
Глава 2. ЗАРЯДКА LiNbO_3 И LiTaO_3 ПРИ ЭЛЕКТРОННОМ ОБЛУЧЕНИИ	41
§2.1. <i>Экспериментальная установка и методика измерений параметров зарядки сегнетоэлектриков.</i>	41
§2.2. <i>Модель четырехслойных зарядов. Расчетные соотношения для распределения зарядов и полей в предлагаемой модели.</i>	47
§2.3. <i>Экспериментальные результаты по облучению X-среза кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 электронным пучком.</i>	54
§2.4. <i>Экспериментальные результаты по электронному облучению $\pm Z$-срезов кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3.</i>	60
Глава 3. ЗАРЯДКА LiNbO_3 И LiTaO_3 ПРИ ИОННОМ ОБЛУЧЕНИИ	72
§3.1. <i>Методика экспериментов.</i>	72
§3.2. <i>Описание трёхслойной модели зарядов для случая облучения сегнетоэлектриков положительными ионами.</i>	81
§3.3. <i>Экспериментальные результаты по ионному облучению LiNbO_3 и LiTaO_3.</i>	86
§3.4. <i>Сравнение зарядовых характеристик сегнетоэлектриков с диэлектриками при ионном облучении.</i>	91
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	100
Список публикаций автора по теме диссертации	102
Список цитируемой литературы	104

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследований

Явление радиационной электризации диэлектриков под воздействием облучения заряженными частицами известно давно, но до сих пор остаются отдельные дискуссионные вопросы по этому сложному и многогранному процессу. Сказанное относится и к отдельному классу диэлектриков – сегнетоэлектрикам, которые часто причисляют к широкозонным полупроводникам. Изучение физических механизмов зарядки диэлектриков и сегнетоэлектриков при электронном и ионном облучении стимулируется большим научным интересом и прикладным значением в таких областях, как надежность функционирования интегральных микросхем в экстремальных условиях, в оптоэлектронике, в частности физике фотонных кристаллов, радиационная безопасность космических аппаратов, в плазменных технологических установках и т.д.

В последние годы всё больший интерес представляют сегнетоэлектрические кристаллы, обладающие спонтанной поляризацией, направление которой можно изменять воздействием облучения электронными или ионными пучками средних энергий. Среди них выделяются кристаллы ниобата лития ($LiNbO_3$) и танталата лития ($LiTaO_3$) ввиду их высокой оптической нелинейности и освоённой технологии выращивания полярных монокристаллов. Они находят широкое применение в качестве систем управления и преобразования частот лазерного излучения, а также в оптических вычислительных системах в качестве носителей информации с высокой плотностью записи.

Одним из популярных и широко распространенных методов изготовления субмикронных точечных и линейных структур (например, регулярных доменных структур – РДС) является облучение фотонных кристаллов сфокусированными электронными или ионными пучками. При такой технологии особенно важным является знание условий формирования доменов при облучении и, соответственно, зарядке локальных участков кристаллов. Но ключевые характеристики зарядки сегнетоэлектриков в известных немногочисленных публикациях рассматривались на основе классической модели вторичной электронной эмиссии диэлектриков, без учета уже существующего в исходных кристаллах приповерхностного электрического поля, вызванного поляризацией и эффектами компенсации зарядов. Указанная специфика потребовала пересмотра модели зарядки сегнетоэлектриков, а также проведения детальных экспериментальных исследований по кинетике зарядки сегнетоэлектриков под воздействием электронного и ионного облучения расфокусированными пучками средних энергий. В опубликованных работах существует большой пробел по указанной конкретной тематике. Между тем знание

основных закономерностей кинетики радиационной зарядки необходимо, в частности, для прогнозирования необходимых условий образования РДС при облучении электронами или ионами. Таким образом, исследование зарядки сегнетоэлектрических кристаллов под воздействием электронного и ионного облучения является актуальной задачей как с научной, так и с практической точек зрения, поскольку способствует выяснению возможностей совершенствования известных и созданию новых приборов оптоэлектроники.

Объектом исследования в настоящей работе являются кристаллы сегнетоэлектриков $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$ X-, +Z- и -Z-срезов.

Предметом исследования являются основные характеристики зарядки сегнетоэлектрических кристаллов под воздействием расфокусированных (широких) электронных и ионных пучков средних энергий.

Методика исследования

Базовым инструментом исследований эффектов зарядки сегнетоэлектрических кристаллов при электронном облучении являлся сканирующий электронный микроскоп (СЭМ), снабженный рядом дополнительных устройств. СЭМ позволяет осуществлять контролируемую зарядку мишени и в то же время проводить измерения всех характеристик зарядки. В экспериментах по ионному облучению используется источник ионов (Ar^+) и соответствующая измерительная аппаратура, аналогичная применяемой в СЭМ. Отличительной чертой проводимых экспериментальных исследований является одновременность детектирования основных кинетических характеристик зарядки: поверхностного потенциала, тока эмиссии электронов (ионов) и тока смещения, по которому оценивается величина аккумулируемых зарядов.

Целью диссертационной работы является исследование специфических особенностей радиационной зарядки сегнетоэлектриков $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$ под воздействием электронного и ионного облучения.

Для достижения поставленной цели были поставлены и решены **следующие задачи**:

1. Разработать новую модель зарядки сегнетоэлектриков, основанную на четырёхслойном распределении зарядов (в случае электронного облучения) и трёхслойном (в случае облучения ионами).
2. Найти экспериментальные зависимости поверхностных потенциалов, эмиссионных характеристик и значения аккумулируемых зарядов в зависимости от времени и дозы облучения для различных срезов (X, $\pm Z$) кристаллов $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$.
3. Определить и объяснить основные закономерности и различия в характеристиках зарядки сегнетоэлектриков в сравнении с диэлектрическими мишенями.

4. Оценить эффективность зарядки монокристаллов сегнетоэлектриков при их облучении электронами и ионами средних энергий и сравнить их с данными по классическим диэлектрикам.
5. Установить дозовые пределы облучающих потоков заряженных частиц и их энергию, необходимые для вероятной переполяризации сегнетоэлектриков $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$.

Научная новизна работы

1. Разработана новая модель многослойных зарядов и рассчитаны пространственные распределения электрических полей, генерируемых в сегнетоэлектриках облучаемыми заряженными частицами.
2. Впервые получены результаты комплексных экспериментов по измерению фундаментальных характеристик зарядки сегнетоэлектриков в расфокусированных пучках заряженных частиц средних энергий и определены дозовые зависимости их переполяризации.
3. На основе теоретического рассмотрения процесса зарядки впервые указана возможность кратковременной инверсии поляризации в тонком приповерхностном слое $\pm Z$ -срезов сегнетоэлектриков при низких энергиях ионизирующих частиц.

Практическая значимость

Основной научной и практической значимостью данной работы являются результаты исследований фундаментальных основ процесса зарядки сегнетоэлектриков $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$ при электронном и ионном облучении. Для объяснения экспериментальных результатов разработана новая теоретическая модель процесса зарядки сегнетоэлектриков, отличающаяся от случая зарядки классических диэлектриков. Выдвинутые модели трех- и четырёхслойных распределений зарядов и соответствующих электрических полей позволяют проводить более детальную и корректную интерпретацию получаемых экспериментальных результатов. Полученные новые сведения о своеобразии процессов зарядки сегнетоэлектриков под воздействием электронного и ионного облучений следует учитывать в радиационной физике сегнетоэлектриков и в прикладных исследованиях фотонных кристаллов.

Положения, выносимые на защиту:

1. В процессе зарядки полярного среза кристаллов $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$ при электронном облучении вследствие образования четырёхслойного распределения зарядов образуется такая конфигурация внутренних электрических полей, которая может приводить к кратковременной инверсии поляризации в приповерхностном слое кристаллов при любой энергии (в том числе низкой < 5 кэВ) облучающих электронов и как для $+Z$ -среза, так и для $-Z$ -среза кристалла.

2. В процессе зарядки $\pm Z$ -срезов сегнетоэлектрических кристаллов электронами низких энергий возникают резкие отличия в эмиссионных характеристиках от случая облучения классических диэлектриков, обусловленные тем фактом, что малая глубина пробега первичных электронов совпадает с толщиной переходного поверхностного слоя зарядов поляризации.

3. При ионном облучении сегнетоэлектриков в результате трехслойного распределения зарядов ток эмиссии положительных ионов достигает равновесного состояния быстрее, чем поверхностный потенциал, и всегда происходит только положительная зарядка кристаллов – до значений потенциалов, близких к потенциалу источника ионов.

4. Более высокие равновесные значения потенциалов зарядки (примерно на 20%-30%) достигаются не при электронном, а при ионном облучении. Это указывает на более высокую эффективность создания регулярных доменных структур именно при ионном облучении сегнетоэлектрических кристаллов.

Достоверность результатов подтверждается следующими соображениями. В широко известных опубликованных результатах измерений поверхностных потенциалов на металлических подложках с заданным смещением по сдвигу максимума спектров эмитированных электронов (ионов) погрешность составляет не более 5%. Расчет поверхностных потенциалов по измеренным интегральным значениям токов смещения, т.е. величинам аккумулируемых зарядов, дают сравнимые результаты (с погрешностью порядка 10 %).

Апробация работы и публикации

Результаты работы опубликованы в пяти статьях в рецензируемых научных журналах, индексируемых в Scopus, Web of Science, RSCI:

- Tatarintsev A.A., Markovets K.E., Rau E.I. Charging and domain switching in ferroelectrics LiNbO_3 by electron beam // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2019. – V.52. – P.115104 (SJR Scopus: 0.717).
- E.I. Rau, A.A. Tatarintsev, E.Yu. Zykova, K.E. Markovets (Ozerova), K.F. Minnebaev. Charging of dielectrics under ion irradiation // Vacuum. – 2020. – Т. 177. – P. 109373 (SJR Scopus: 0.738).
- Озерова К.Е., Татаринцев А.А., Рау Э.И., Миннебаев К.Ф., Зайцев С.В. Различия в кинетических характеристиках зарядки сегнетоэлектриков и диэлектриков при ионном облучении // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2021. – Т.85, № 8 (Импакт-фактор РИНЦ: 0.583).

- Ozerova K.E., Rau E.I., Tatarintsev A.A. Charging characteristics of LiTaO₃ crystals under irradiation with defocused electron beams of various energies // *Ferroelectrics*. – 2021. – V. 585. – P. 25 – 39 (SJR Scopus: 0.209).
- Rau E.I., Tatarintsev A.A., Ozerova K.E. Characterization of Charging Lithium Niobate and Lithium Tantalate Ferroelectrics under Irradiation with Defocused Electron and Ion Beams // *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. – 2022. – V. 29, №3 (SJR Scopus: 0.887).

Работа докладывалась на российских и международных конференциях:

- Международная конференция International Conference "Micro- and nanoelectronics - 2016", Москва- Звенигород, Россия, 3-7 октября 2016
- Международная конференция International Conference "Micro- and Nanoelectronics — 2018" (ICMNE-2018), Звенигород, Московская область, Россия, 1-5 октября 2018
- Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» Россия, Москва, РАН, 27-30 ноября, 2018
- XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», Россия, Москва, 8-12 апреля, 2018
- XXVIII Российская конференция по электронной микроскопии "Современные методы электронной, зондовой микроскопии и комплементарных методов исследований наноструктур и наноматериалов", Черноголовка, Россия, 7-10 сентября 2020
- 25-я Международная конференция "Взаимодействие ионов с поверхностью (ВИП-2021)", Ярославль, Россия, 23-27 августа 2021
- 51-я Международная тулиновская конференция по Физике Взаимодействия Заряженных Частиц с Кристаллами, Москва, Россия г., 24-26 мая 2022

Личный вклад автора

Все теоретические расчеты, а также экспериментальные исследования проведены лично автором или при его непосредственном определяющем участии. Постановка задачи диссертационной работы, разработка новой модели зарядов и обсуждение полученных результатов произведены совместно с Рау Э.И. Эксперименты и интерпретация результатов проведены совместно с Татаринцевым А.А.

Структура диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, трех глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 113 страниц с 52 рисунками. Список литературы содержит 118 наименований.

Глава 1

ОБЗОР ПУБЛИКАЦИЙ ПО ЯВЛЕНИЮ ЗАРЯДКИ ДИЭЛЕКТРИКОВ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ОБЛУЧЕНИЯ ЗАРЯЖЕННЫМИ ЧАСТИЦАМИ

§1.1. Краткие сведения о сегнетоэлектриках и их применениях.

Сегнетоэлектриками являются полярные диэлектрики, которые в определенном интервале температур спонтанно (самопроизвольно) поляризованы, т. е. обладают поляризованностью при отсутствии внешнего электрического поля. К сегнетоэлектрикам относятся сегнетова соль $NaKC_4H_4O_6 \times 4H_2O$, триглицинсульфат $(NH_2CH_2COOH)_3 \times 3H_2SO_4$, двойная соль винной кислоты $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, ряд кристаллов со структурой перовскита, например, титанат бария $BaTiO_3$, титанат свинца $PbTiO_3$, а также их твердые растворы (цирконат-титанат свинца), ниобат лития ($LiNbO_3$), танталат лития ($LiTaO_3$). В настоящее время известно уже свыше ста материалов сегнетоэлектриков. Диэлектрическая проницаемость у сегнетоэлектриков может принимать значения вплоть до 10 000 единиц, как у сегнетовой соли, в то время как у диэлектриков эти значения варьируются от нескольких единиц до десятков, а одно из самых высоких значений имеет рутил TiO_2 – 130 единиц [1, 2, 3]. Сегнетоэлектрики являются сложными трех-, четырех- и более компонентными оксидными соединениями с достаточно высокой температурой кристаллизации, в процессе формирования которых необходимо обеспечить стехиометрический состав, необходимый размер кристаллитов, их ориентацию и качество границ раздела.

Повышенный интерес к изучению сегнетоэлектриков обусловлен их широким применением во многих областях производства современной техники: радиотехнике, электроакустике, квантовой электронике и измерительной технике. Например, они применяются в качестве «ячеек памяти» большой емкости в ЭВМ. Также они используются для изготовления конденсаторов большой емкости при малых размерах, что имеет существенное значение для уменьшения веса и габаритов радиотехнических устройств.

Увеличение объемов обрабатываемой информации в устройствах микроэлектроники стимулирует поиск новых физических функциональных сред. Интеграция в микроэлектронные технологии активных диэлектрических материалов, таких как пиро- и пьезоэлектрики, позволяет создать устройства на новых физических принципах, получившие название интегрированных сегнетоэлектрических устройств (высокоскоростные энергонезависимые сегнетоэлектрические запоминающие устройства с произвольной выборкой высокой степени интеграции, микроэлектромеханические

системы, приемники ИК-изображения, устройства нелинейной оптики и др.). Создание РДС с заданной конфигурацией в сегнетоэлектрических кристаллах, волноводных структурах и пленках относится к числу практически важных задач в современных нанотехнологиях. Основной целью доменной инженерии является создание 1D и 2D РДС для нелинейного преобразования частоты лазерного излучения в режиме фазового квазисинхронизма, основанном на зависимости нелинейной квадратичной восприимчивости $\chi^{(2)}$ от направления спонтанной поляризации P_s .

Наиболее активно исследуемыми материалами, в частности, для интегральной оптики являются танталат лития и ниобат лития, обладающими такими необходимыми качествами, как высокая диэлектрическая восприимчивость $\chi^{(2)}$ и устойчивость РДС, созданных различными методами. В связи с этим умение формировать доменные структуры разного типа в этих кристаллах является актуальной задачей. Однако условия переключения при электронной записи, дальнейшего роста и слияния доменов, а также процесс зарядки сегнетоэлектриков изучены недостаточно. Известно, что в кристаллах ниобата лития наиболее используемой толщины (0.3–0.5 мм) такие процессы сложны и могут приводить к формированию доменных структур 3D-типа. Электрооптические свойства сегнетоэлектрических кристаллов $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$ чаще всего используются для модуляции лазерного излучения. Модуляция светового потока проще всего осуществляется электрическим полем, приложенным к кристаллу, находящемуся между двумя скрещенными поляроидами. Действие такого модулятора основано на зависимости плоскости поляризации светового луча, проходящего через кристалл, от напряженности электрического поля.

У сегнетоэлектриков диэлектрическая проницаемость зависит от напряженности внешнего электрического поля и температуры (рис. 1.1) [4]. При повышении температуры выше некоторого значения T_k , характерного для каждого сегнетоэлектрика, его сегнетоэлектрические свойства исчезают, и он превращается в обычный диэлектрик. Точка фазового перехода из состояния сегнетоэлектрика в состояние диэлектрика называется точкой Кюри, а соответствующая ей температура T_k – температурой Кюри. В некоторых случаях имеются две точки Кюри – сегнетоэлектрические свойства исчезают также и при понижении температуры. Например, у сегнетовой соли есть две точки Кюри: первая принимает значения в диапазоне от - 18°C до - 15°C, а вторая – от 22,5°C до 24°C.

Необычные электрические свойства сегнетоэлектриков в определенном интервале температур обусловлены таким свойством, как спонтанная поляризация с образованием электрического дипольного момента. Его возникновение вызвано фазовым переходом

второго рода из неполярной в полярную фазу. При этом структура элементарной ячейки

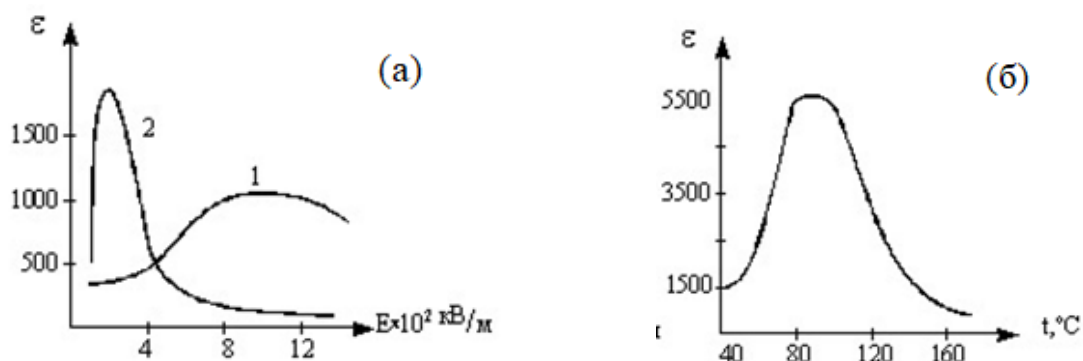


Рис. 1.1. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ : (а) – от напряженности электрического поля (1 – титанат бария, 2 – сегнетова соль) и (б) – от температуры для титаната бария [4].

кристалла становится несимметричной, приобретая электрический момент. Спонтанная поляризация сегнетоэлектриков может существенным образом изменяться под влиянием внешних воздействий: электрических полей, давления, температуры и других внешних факторов. Микроскопической характеристикой поляризации является поляризуемость частицы, определяющая электрический момент, приобретаемый частицей в электрическом поле. Для линейных диэлектриков поляризованность (или поляризация) прямо пропорциональна напряженности приложенного электрического поля:

$$P = \chi \epsilon_0 E, \quad (1.1)$$

где χ - диэлектрическая восприимчивость (безразмерная величина), ϵ_0 – электрическая постоянная, характеризующая электрическое поле в условиях отсутствия его взаимодействия с веществом. Для сегнетоэлектриков эта зависимость поляризации от напряженности электрического поля не является линейной и зависит от значений E в предыдущие моменты времени, то есть в сегнетоэлектриках наблюдается диэлектрический гистерезис.

Изменение средних положений ионов при возникновении спонтанной поляризации обычно гораздо меньше, чем расстояние между соседними ионами. Поэтому направление спонтанной поляризации в сегнетоэлектриках легко изменяется под влиянием внешних воздействий. Изменение структуры неполярной (параэлектрической) фазы, переводящее ее в полярную фазу, может происходить либо за счет смещения ионов, либо за счет упорядочения некоторых ионных групп, занимающих в неполярной фазе несколько неэквивалентных положений. В первом случае происходит фазовый переход типа

смещения, а во втором – фазовый переход типа порядок-беспорядок. При фазовом переходе в более низкосимметричное состояние возможно возникновение нескольких физически эквивалентных состояний новой симметричной структуры, по-разному ориентированных по отношению к бывшей ранее структуре. Такие области структуры с однородной атомно-кристаллической, магнитной или электрической структурами, определенным образом повернутые или сдвинутые относительно друг друга, называются доменами. Так как в смежных доменах направления вектора поляризации отличаются, то в целом дипольный момент диэлектрика равен нулю. При внесении сегнетоэлектрика во внешнее поле осуществляется переориентация дипольных моментов доменов по полю, а возникшее при этом суммарное электрическое поле доменов будет поддерживать их некоторую ориентацию и после прекращения действия внешнего поля. Именно поэтому сегнетоэлектрики имеют очень большие значения диэлектрической проницаемости (для сегнетовой соли, например, $\epsilon_{max} \approx 10^4$).

Домены ограничены границами, в которых происходит постепенный переход от структуры одного домена к структуре соседнего домена. Образование многодоменной (или полидоменной) структуры энергетически выгодно, так как в отличие от монодоменного кристалла полидоменный кристалл не создает вокруг себя электрическое поле. В зависимости от температуры, свойств окружающей среды и структурных дефектов в сегнетоэлектрике образуется устойчивая полидоменная структура с размерами доменов от сотых долей до нескольких миллиметров. Высокая поляризуемость полидоменных сегнетоэлектриков и их монодоменизация приводят к большой величине диэлектрической проницаемости, пьезо- и пирозлектрических коэффициентов. В сегнетоэлектриках приложенные электрические поля могут смещать доменные границы, причем объем доменов, ориентированных по полю, увеличивается за счет доменов, ориентированных против поля. Это обстоятельство приводит к возникновению внутреннего электрического поля, компенсирующего воздействие внешнего поля. При некотором значении внешнего поля кристалл переходит в монодоменное состояние. Перестройка доменной структуры под действием поля определяет характер зависимости поляризации P от приложенного поля, имеющий вид петли гистерезиса. В сильном поле кристалл становится монодоменным; при последующем уменьшении поля до нуля поляризация становится отличной от нуля и называется остаточной $P_{ост}$. Поляризация кристалла обращается в нуль только при приложении достаточно большого поля противоположного знака. Это поле называется коэрцитивным полем E_k .

Изменение поляризации в сегнетоэлектриках складывается из двух механизмов: индуцированной поляризации $P_{инд}$ и поляризации, связанной с переориентацией доменов $P_{дом}$:

$$P = P_{инд} + P_{дом} \quad (1.2)$$

Как следует из анализа петли диэлектрического гистерезиса (рис. 1.2 (а)), при малых значениях поля E основной вклад в поляризацию вносит индуцированная часть $P_{инд}$.

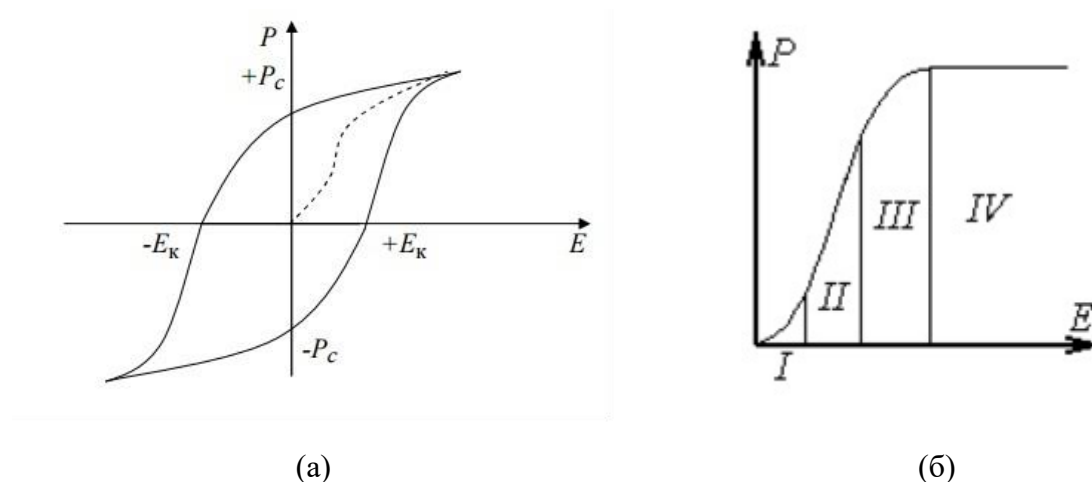


Рис. 1.2. Диэлектрический гистерезис сегнетоэлектрика (а) и схема поляризации сегнетоэлектрика во внешнем электрическом поле (б).

С ростом поля E вблизи точек переполяризации, характеризуемых значениями коэрцитивного поля E_k зависимость $\varepsilon(E)$ проходит через максимумы, определяемые вкладом доменной переполяризации $P_{дом}$. Поляризация образца во внешнем электрическом поле проходит несколько стадий, как показано на рис.1.2 (б). При малых внешних полях (область I на рис.1.2 (б)) происходит обратимое смещение границ доменов. В области II происходит необратимое скачкообразное смещение границ доменов. К концу этой области остаются только домены с энергетически выгодной ориентацией электрических моментов во внешнем поле. В области III наблюдается процесс поворота электрических моментов доменов по направлению внешнего поля. Область IV – область насыщения, когда электрические моменты доменов ориентированы по направлению внешнего электрического поля. В среднем значение внешнего электрического поля, при котором достигается область насыщения, составляет $E_{нас} \approx 10^7$ В/см. Значения поляризации насыщения, например, для сегнетовой соли составляет $P_{нас} = 0,25$ мкКл/см², для $LiNbO_3$ $P_{нас} = 50$ мкКл/см², для $BaTiO_3$ $P_{нас} = 25$ мкКл/см².

В литературе очень часто применяется понятие «переключение» домена при определенных условиях эксперимента. Рассмотрим этот термин с физической точки зрения на примере структуры ниобата лития и танталата лития (рис. 1.3) [5]. Электрически

отрицательные атомы кислорода формируют треугольную плоскость. Электрически положительные атомы лития локализованы в направлении $+Z$ -оси относительно треугольной плоскости. Кристалл с такой структурой спонтанно поляризован в $+Z$ -направлении. При этом, если электронами облучается $-Z$ -поверхность, на которой электроны аккумулируются, то в результате внутри кристалла формируется отрицательное поле. Это электрическое поле воздействует на атомы лития, и

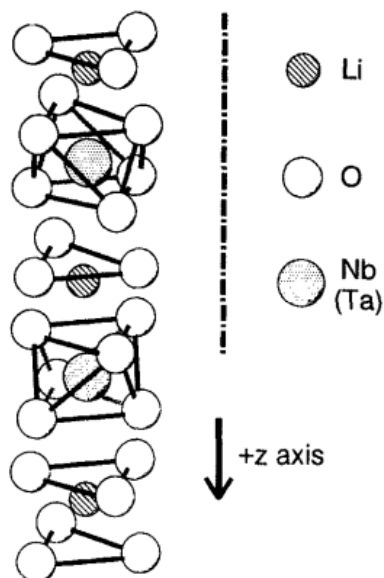


Рис. 1.3. Атомная структура $LiNbO_3$ ($LiTaO_3$).

они смещаются к положению, симметричному исходному положению в соответствии с треугольной плоскостью. Таким образом, направление кристаллической оси инвертируется вместе с направлением спонтанной поляризации, т.е. происходит ее «переключение».

§1.2. Облучение сегнетоэлектриков сфокусированными электронными пучками.

1.2.1. Физические явления при облучении сегнетоэлектриков электронными пучками.

Для сегнетоэлектрических образцов важным свойством является эффект экранирования спонтанной поляризации на поверхности кристалла. Если рассмотреть поляризованный кристалл из сегнетоэлектрического материала в виде широкой пластины толщиной d , которая помещена в вакуум и обладает однородной поляризацией P_s , то вне такого образца будет существовать однородное электрическое поле напряженностью P_s/ϵ_0 . Существование такой системы, обладающей бесконечной энергией, энергетически невыгодно. Поэтому следует ожидать, что нормальная к поверхности составляющая вектора поляризации должна быть равна нулю, то есть экранироваться. Существует два основных механизма экранировки [1, 2]:

1. В отсутствие свободных зарядов внутри кристалла (идеальный диэлектрик) экранирование спонтанной поляризации может происходить за счет внешней среды (адсорбция ионов или других заряженных частиц).

2. «Внутреннее» экранирование за счет исходно свободных носителей заряда – электронов и дырок. Причем, как показано в [1], данный механизм экранирования имеет место как для сегнетоэлектриков-полупроводников, так и для чистых диэлектриков. Приповерхностный изгиб зон, связанный с экранированием даже в широкозонных сегнетоэлектриках, должен быть велик, что приводит к сильному изменению поверхностной электропроводности по сравнению с объемной («собственный» эффект поля). Поэтому даже в сегнетоэлектриках экранирование может быть «внутренним» и иметь чисто электронную природу. При этом наличие на поверхности электронных уровней может вносить существенный или даже определяющий вклад в экранирование. Перечисленные эффекты экранировки оказывают заметное влияние на процессы эмиссии электронов и зарядки сегнетоэлектриков.

Зарядка диэлектриков происходит из-за нарушения баланса зарядов под действием электронного пучка. Коэффициент электронной эмиссии из образца σ – это отношение количества электронов, вышедших из образца, к количеству электронов, падающих на образец. Число эмитированных электронов складывается из числа отраженных и вторичных электронов, таким образом, $\sigma = \delta + \eta$, где δ – коэффициент вторичной электронной эмиссии, а η – коэффициент отражения электронов от образца. По ранним представлениям считалось, что случай $\sigma = 1$ означает отсутствие зарядки образца, то есть сохранение баланса зарядов. Если же $\sigma > 1$, то происходит положительная зарядка образца, и, если $\sigma < 1$, – отрицательная. Существует два значения энергии первичных электронов пучка E_1 и E_2 , при которых $\sigma = 1$, то есть никакой зарядки не происходит.

Рассмотрим более подробно влияние облучения электронным пучком на состояние поверхности сегнетоэлектриков, а именно поведение коэффициента вторичной электронной эмиссии со временем и в зависимости от знака домена. В работе [6] авторы измеряли зависимость коэффициента вторичной электронной эмиссии Z -среза $MgO:LiNbO_3$ толщиной 1 мм от энергии падающего пучка электронов. Облучался $+Z$ -срез образца электронами с различными начальными энергиями в диапазоне $E_a = 0.9 - 3$ кэВ. К $-Z$ -срезу было приложено напряжение смещения в -30 В для предотвращения возврата вторичных электронов. Коэффициент вторичной эмиссии определялся как $\delta = I_s / I_{pr}$, где I_s – ток вторичной эмиссии, а I_{pr} – ток первичных электронов. Значения тока первичных электронов варьировались в диапазоне от 50 до 200 пА, площадь сканирования составила 0.8×1 мм².

На рис. 1.4 (а) показана зависимость измеренного коэффициента вторичной электронной эмиссии от ускоряющего напряжения первичного пучка электронов.

В работе [7] авторы статьи исследовали эмиссионные характеристики двух образцов: молибдата тербия $Tb_2(MoO_4)_3$ и ниобата лития $LiNbO_3$. В результате были

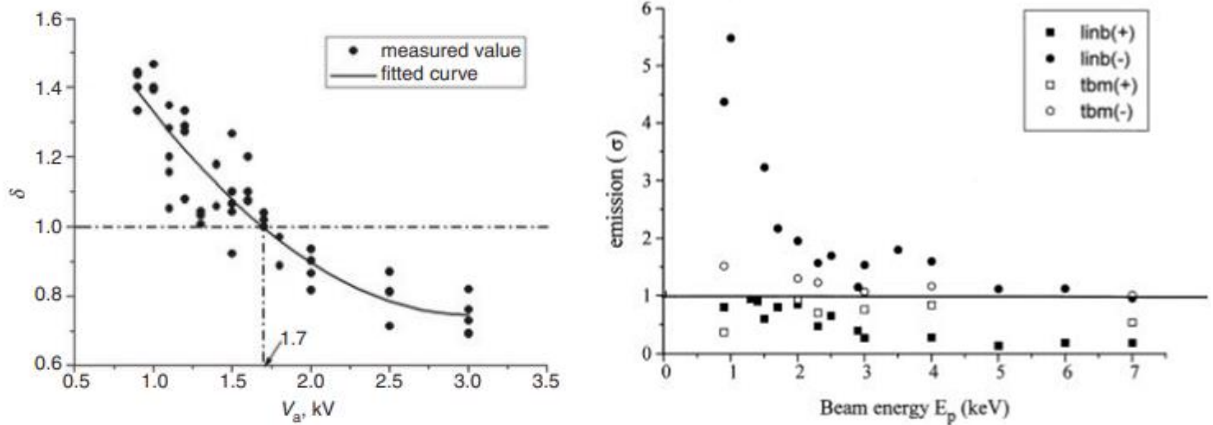


Рис. 1.4. (а) - зависимость коэффициента вторичной электронной эмиссии δ в $MgO:LiNbO_3$ от ускоряющего напряжения V_a первичного электронного пучка [6]; (б) – экспериментальные зависимости коэффициента ВЭЭ σ от кинетической энергии первичных электронов E_0 для ниобата лития и молибдата тербия [7]. Окружности – отрицательные домены, квадраты – положительные домены.

получены зависимости коэффициентов ВЭЭ от энергии пучка первичных электронов для положительного и отрицательного доменов (рис. 1.4 (б)). Из приведенных экспериментальных результатов видно, что при всех значениях энергии первичного пучка эмиссия ВЭ с поверхности отрицательного домена значительно выше, чем с положительного. Авторы дают этому следующее объяснение. Облучение генерирует вторичные электроны, а также положительные дырки в образце вблизи поверхности. Эти дырки и электроны формируют индуцированный вклад в электрическую поляризацию ΔP_+ . В положительном домене электрическая индукция $D = 4\pi P_s$ направлена из образца. Она движет электроны от поверхности образца внутрь. Дырки притягиваются к поверхности из внутренней области образца. Таким образом, ΔP_+ параллелен P_s положительного домена. Нескомпенсированная часть первичных электронов $I_p t (1 - (\int_0^t \sigma_+(\zeta) d\zeta / t)) / e$ формирует отрицательный заряд на поверхности положительного домена. Согласно этим рассуждениям для поверхностной плотности заряда положительного домена:

$$P_+ = P_s + \Delta P_+ - I_p t \frac{(1 - (\int_0^t \sigma_+(\zeta) d\zeta / t))}{S} \quad (1.3)$$

и для отрицательного домена:

$$P_- = -P_s - \Delta P_- + I_p t \frac{((\int_0^t \sigma_-(\zeta) d\zeta / t) - 1)}{S}, \quad (1.4)$$

где S – площадь поверхности домена. Так как $\sigma_- > 1$, а $\sigma_+ < 1$, то из вышеприведенных формул следует, что при достаточно длительном времени облучения $P_+ = P_-$.

Между генерацией и рекомбинацией дырок и электронов возникает динамическое равновесие. Когда облучение выключается, равновесие нарушается. Тогда значения ΔP_+ и ΔP_- исчезают через некоторое время из-за рекомбинации.

На рис. 1.5 приведены временные зависимости коэффициентов вторичной эмиссии σ молибдата тербия при комнатной температуре [8]. На рис. 1.5 (а) представлены экспериментальные данные при $E_p = 1$ кэВ, на рис. 1.5 (б) – при $E_p = 2$ кэВ. Из полученных результатов видно, что с увеличением времени облучения $\sigma_-(t)$ убывает, а $\sigma_+(t)$ возрастает. При этом скорость изменения коэффициентов ВЭЭ увеличивается с ростом тока первичных электронов. Исходя из приведенных результатов, можно сделать вывод о том, что в исходном состоянии выход вторичных электронов существенно зависит от направления вектора P_s . Выход электронов с отрицательного домена больше, чем с положительного, а значит, в исходном состоянии потенциал поверхности положительного домена ϕ^+ выше, чем у отрицательного домена ϕ^- .

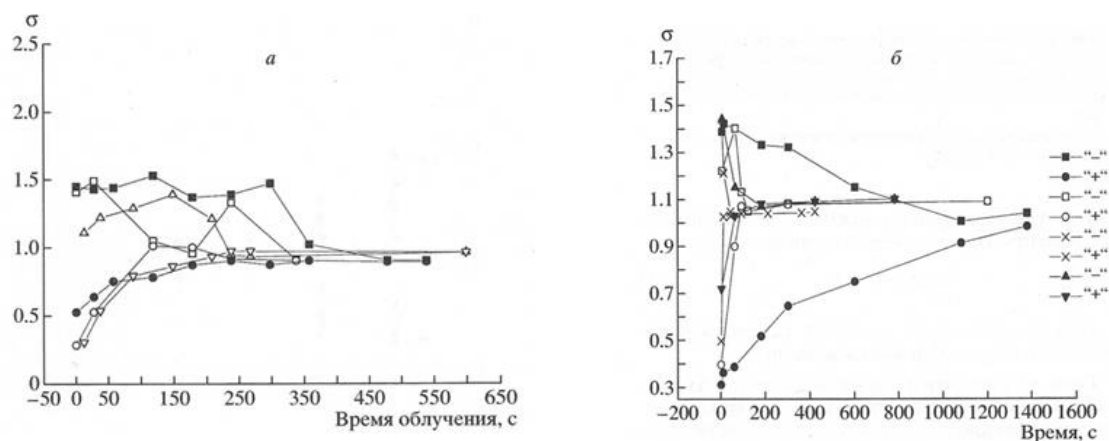


Рис. 1.5. Зависимости коэффициентов ВЭЭ σ монокристаллического образца молибдата тербия при комнатной температуре от времени облучения электронами: (а) – при энергии первичного пучка $E_p = 1$ кэВ и токах I_p : \square, \circ – эмиссия «-» и «+» доменов соответственно, $I_p = 0.2 \cdot 10^{-11}$ А; \blacksquare, \bullet – $I_p = 0.7 \cdot 10^{-12}$ А; \triangle, ∇ – $I_p = 0.3 \cdot 10^{-11}$ А; (б) – при $E_p = 2$ кэВ и токах I_p : \blacksquare, \bullet – $I_p = 1 \cdot 10^{-12}$ А; \square, \circ – $I_p = 0.4 \cdot 10^{-11}$ А; $\blacktriangle, \blacktriangledown$ – $I_p = 0.68 \cdot 10^{-11}$ А; \times – $I_p = 1 \cdot 10^{-11}$ А.

В работе [9] приводятся совершенно иные экспериментальные зависимости коэффициентов вторичной эмиссии от энергии падающих электронов для срезов ниобата

лития различной полярности. Они получены в условиях высокого вакуума (10^{-9} Тор) и показывают противоположные приведенным выше в работах [6, 7] результаты (рис. 1.6). Здесь из графика видно, что при облучении электронами коэффициент вторичной эмиссии

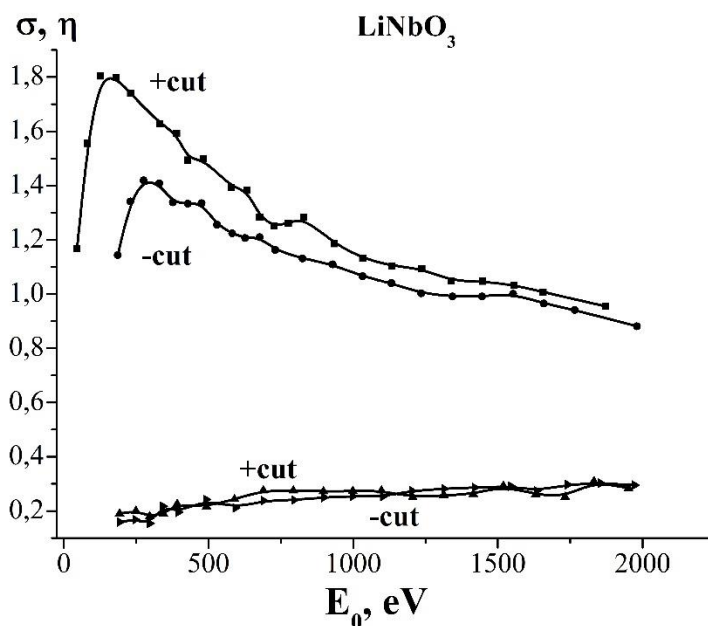


Рис. 1.6. Экспериментальные зависимости коэффициента ВЭЭ σ и коэффициента ОЭ η от энергии падающих электронов для срезов различной полярности ниобата лития [9].

для +Z-среза превосходит значение для -Z-среза почти на 25%, что противоречит данным приведенных выше статей, где σ имеет большие значения для отрицательной полярности среза. При увеличении энергии эта разница постепенно уменьшается, и при $E_0 > 2$ кэВ значения σ для обоих срезов стремятся приблизительно к одному и тому же значению. Столь сильное противоречие в приведенных исследованиях вызваны, скорее всего, различием в вакуумных условиях, когда сказывается влияние состава поверхностного контаминационного слоя.

1.2.2. Физические принципы электронно-зондовой доменной инженерии.

Выше было упомянуто о широком применении сегнетоэлектриков в производстве различных современных радиотехнических устройств и в оптоэлектронике. Учитывая наличие доменной структуры у этих материалов, и как следствие необычные физические свойства, можно создавать регулярные доменные структуры (РДС) с заданной конфигурацией для выполнения определенных прикладных задач. Наиболее исследуемыми и применяемыми материалами в данном направлении являются ниобат и танталат лития.

Для создания РДС определенного периода применяется полевой метод – приложение внешнего поля к электродам, нанесенным на поверхность кристалла. Однако данный метод записи доменов имеет недостатки: краевые эффекты на границах электродов приводят к размытию доменных границ и их перекрытию. Поэтому был придуман другой метод создания РДС – запись электронным лучом в РЭМ. Во многих работах [10-18] проводились эксперименты по записи доменов на кристаллах $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$ и анализ закономерностей записи доменов при различных условиях эксперимента. В работе [10] исследовались процессы формирования доменных структур в кристаллах танталата лития толщиной ~ 300 мкм при облучении электронами в РЭМ. В экспериментах были использованы последовательные дискретные квазиточечные облучения электронным лучом по поверхности $-Z$ -срезов. В данном случае вектор спонтанной поляризации направлен внутрь кристалла. Если внутреннее электрическое поле, присутствующее за счет существования доменов в кристалле, больше коэрцитивного поля, то происходит переключение спонтанной поляризации. В случае $+Z$ -поверхности вектор спонтанной поляризации направлен к срезу, и, казалось бы, переключение доменов не должно происходить. Но из-за наличия положительного слоя, образованного за счет выхода ВЭ из сегнетоэлектрика, и накопленного отрицательного заряда возникает поле E_{i2} . И когда это внутреннее поле будет больше коэрцитивного поля E_c , произойдет переключение спонтанной поляризации. В более глубоких слоях облучаемого образца электрическое поле зарядов E_{i1} сонаправлено с вектором P_s , и переключение на этих глубинах не может быть реализовано. И таким образом, возможно образование домена в неглубокой приповерхностной области на глубине до 80 нм. В проведенных авторами статьи опытах противоположная сторона кристаллов ($+Z$) покрывалась слоем Al и заземлялась. Рисование линий из последовательности дискретных облучений происходило по двум основным кристаллографическим направлениям Z -среза: по X - и по Y -направлениям. В зоне облучения формировались в основном треугольные домены, соответствующие кристаллографии танталата лития, с размерами в $\sim 5-6$ мкм. До противоположной $+Z$ -границы дорастали домены с размерами ~ 1 мкм. Если при дозе $D = 100$ мкКл/см² доменная линия на $-Z$ -поверхности была местами прерывистой, то при увеличении дозы заряда до 200 мкКл/см² формировалась непрерывная доменная линия за счет поджигания одного домена другим. Формирование сплошной доменной линии на $-Z$ -поверхности, состоящей из серии сливающихся и поджигающих друг друга треугольных доменов, в работе [10] 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). 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.

Рассмотрим типичную в этой области работу [18] и приведем основные закономерности и выводы из исследований. Исследовались образцы $LiNbO_3$ и производилась запись доменов путем пошагового перемещения электронного луча в РЭМ с заданным временем облучения t_{irr} . Были найдены зависимости толщины T_d , длины L_d и ширины W_d изолированных доменов от условий облучения – ускоряющего напряжения U и времени «точечного» облучения t_{irr} при постоянном токе электронного луча $I_0 = 0.1$ нА. Во всех случаях площадь локального облучения составляла $S_{irr} = 0.5$ мкм². В процессе записи доменов измерялся ток, стекающий с покрытой алюминием и заземленной подложки образца. Ускоряющие напряжения РЭМ составляли $U = 5, 10, 15$ кВ. Время облучения каждого локального участка для всех серий облучения изменялось в интервале от 50 до 500 мс. В результате появления доменов было зафиксировано при $U = 15$ кВ после облучения $t_{irr} = 50$ мс, а при меньших напряжениях U домены обнаруживались после облучения $t_{irr} \geq 100$ мс.

Измерения зависимости толщины доменов T_d от условий облучения были выполнены с помощью комбинации методов химического травления и зондовой микроскопии. Облученный при различных напряжениях U образец пошагово травился в кипящем растворе $HF+2HNO_3$. Поскольку скорость травления поверхности $-Y$ существенно превышает скорость травления поверхности $+Y$, то домены, записанные на $+Y$ и $-Y$ -поверхностях, выявляются, соответственно, в виде длинных узких канавок и длинных треугольных холмиков. Их глубина и высота измерялась в контактном режиме АСМ. В качестве толщины домена T_d для данных условий облучения принималась максимальная глубина канавки (максимальная высота холмика). Длина L_d и ширина W_d доменов определялись методом микроскопии пьезоотклика.

На рис. 1.7 (а) показаны зависимости длины доменов L_d вдоль оси Z от времени облучения t_{irr} для $U = 5, 10$ и 15 кВ. Зависимости $L_d(t_{irr})$ с хорошим приближением аппроксимируются линейной функцией (сплошная линия). На рис. 1.7 (б) представлены экспозиционные зависимости ширины доменов W_d вдоль оси X, измеренные методом МПО. Сопоставление зависимостей $L_d(t_{irr})$ и $W_d(t_{irr})$ указывает на преимущественно фронтальный рост доменов, поскольку соотношение $L_d/W_d \geq 20$ при всех условиях облучения. Например, в работе [19] также наблюдался фронтальный рост доменов вдоль полярной оси в тонком

поверхностном слое при облучении Y -срезов $LiNbO_3$ при энергии первичного пучка $E_0 = 25$ кэВ. Как видно из рис. 1.7 (а), величины L_d для $U = 5$ кВ приблизительно в два раза ниже, чем для $U = 10$ кВ, что свидетельствует о более низком

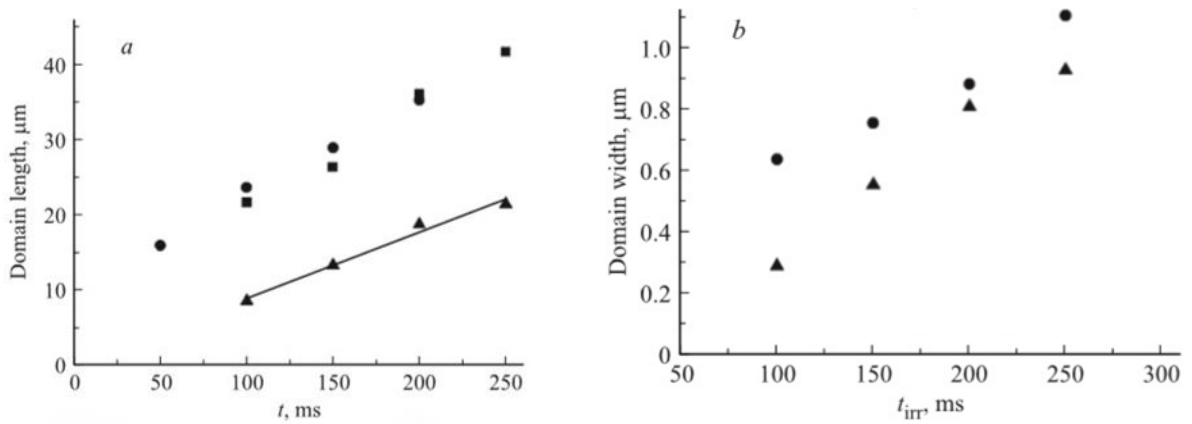


Рис. 1.7. Зависимость длины (а) и ширины (б) доменов от времени облучения для разных ускоряющих напряжений (треугольники, квадраты и кружки соответствуют 5, 10 и 15 кВ; сплошная линия — линейная аппроксимация) [18].

поле, определяющем фронтальный рост домена. В то же время зависимости $L_d(t_{irr})$ для $U=10$ и 15 кВ практически идентичны. Качественно на более низкую величину поля при $U = 5$ кВ указывают зависимости ширины доменов $W_d(t_{irr})$ (рис. 1.7 (б)), хотя механизм бокового движения доменной стенки (расширения доменов) в процессе облучения пока неясен.

Анализ зависимостей $L_d(t_{irr})$ при разных U приводит к неожиданному выводу. Как следует из рис. 1.7 (а) и проведенного выше рассуждения, поле, наведенное при $U = 5$ кВ, заметно ниже полей при $U = 10$ и 15 кВ. В то же время скорости фронтального роста $v_f = dL_d/dt$ практически одинаковы. Действительно, для $U = 5$ кВ скорость $v_f = 0.01$ см/с, а для $U = 10$ и 15 кВ - $v_f = 0.014$ – 0.015 см/с. Этот парадокс, по мнению авторов, может быть объяснен лишь более высокой подвижностью μ в поле, создаваемом при облучении электронами с $U = 5$ кВ. Логично предположить, что повышение μ связано со снижением концентрации дефектов в тонком приповерхностном слое. Этот вывод согласуется также с имеющимися в литературе указаниями на значительное увеличение поверхностной проводимости $LiNbO_3$ по сравнению с объемной.

Величины толщин доменов T_d для ускоряющих напряжений $U = 5, 10, 15$ и 25 кВ приведены в таблице 1. Они слабо зависят от времени облучения, т. е. от внедряемого заряда $Q = It_{irr}$. Авторами статьи была сделана оценка коэффициента общей эмиссии σ для тех значений ускоряющего напряжения U , при которых проводилась запись доменов ($U=5,$

10 и 15 кВ). Общий баланс зарядов при облучении можно представить как $I_0 = \sigma I_0 + I_Q + I_L$, где I_0 — первичный ток электронного луча, σI_0 — ток суммарной электронной эмиссии из образца, I_Q — ток, связанный с процессами захвата электронов на ловушки и формированием пространственного заряда Q_{sc} , I_L — ток утечки через образец. Соответственно суммарный коэффициент электронной эмиссии $\sigma = I_e/I_0$ можно представить как $\sigma = 1 - (I_Q + I_L)/I_0$. Путем варьирования параметров микроскопа с использованием цилиндра Фарадея устанавливалось значение $I_0 = 0.1$ нА; ток $(I_Q + I_L)$ с подложки образца измерялся электрометром. Учитывая исключительно низкую проводимость $LiNbO_3$ ($\rho = 10^{14} - 10^{16}$ Ом·м) и характерную для высокоомных диэлектриков высокую концентрацию центров захвата, можно пренебречь величиной I_L и принять $\sigma = 1 - I_Q/I_0$ для оценок коэффициента начальной эмиссии. Из экспериментальных величин I_Q при $I_0 = 0.1$ нА получены оценки коэффициента эмиссии; эти результаты приведены также в таблице 1.

U, kV	$T_d, \mu\text{m}$	$R_e, \mu\text{m}$	σ
5	0.2–0.25	~ 0.3 [11]	0.8–0.85
10	1.3	~ 0.9 [11]	0.5–0.55
15	1.6		0.5–0.55
25	3.8	~ 3 [5,26]	

Таблица 1. Толщина доменов T_d вдоль оси Y при различных U (R_e — глубина пробега первичных электронов в $LiNbO_3$, взятая из литературы; σ — коэффициент общей эмиссии, измеренный в работе [18]).

Наблюдается значительное увеличение эмиссии электронов при низком ускоряющем напряжении $U = 5$ кВ. В таблице 1 для сравнения приведены также взятые из литературы величины глубины проникновения R_e первичных электронов в кристалл $LiNbO_3$ при различных энергиях U первичных электронов. Значения T_d , определенные с помощью химического травления и метода АСМ, находятся в хорошем согласии с расчетными величинами R_e . Таким образом, в данном случае глубина переключенной области определяется глубиной проникновения первичных электронов, что позволяет задать толщину записываемой структуры путем варьирования ускоряющего напряжения U . Этот результат принципиально отличается от электронно-лучевой записи доменов на полярной поверхности, при которой глубина переключенной области существенно превышает величины R_e , достигая сотен микрон, например, [12, 20, 21]. При этом результаты, имеющиеся в литературе, неоднозначны, и параметры, задающие толщину записанных структур, пока не определены.

В работе [22] авторы облучали электронным пучком Y -срезы образцов разного состава (конгруэнтного $LiNbO_3$, $LiNbO_3$ с примесью Zn и химически восстановленный $LiNbO_3$). Было установлено, что образование доменов в конгруэнтном ниобате лития происходит при следующих параметрах облучения: $U \geq 5$ кВ, $I \geq 0.1$ нА, $j_0 \geq 2 \cdot 10^{10}$ пА/см². Почти такие же параметры облучения необходимы для образования доменов в $LiNbO_3:Zn$. В химически восстановленном ниобате лития домены образуются при более высоких значениях параметров: $U \geq 10$ кВ, $I \geq 1$ нА, $j_0 \geq 2 \cdot 10^{11}$ пА/см².

В работе [23] при облучении электронным пучком с энергией 5 кэВ на $-Z$ -срезе наблюдались инвертированные домены треугольной формы. Пороговое значение заряда электронного пучка для переключения домена при $E = 5$ кэВ было близко к $q = 2 \cdot 10^{-11}$ Кл. Однако, более успешное переключение вектора спонтанной поляризации произошло при $E = 25$ кэВ. При этом значении энергии пучка величина порогового заряда для инверсии домена была близка к $q \leq 1 \cdot 10^{-11}$ Кл. Такое отличие значений порогового заряда можно объяснить более высоким выходом вторичных электронов из зон облучения при 5 кэВ по сравнению с выходом электронов при облучении электронным пучком с энергией 25 кэВ. Для начала процесса переключения поляризации при низких и высоких энергиях электронного пучка требуются примерно равные значения заряда. В отличие от случая облучения электронами с энергией 25 кэВ, инвертированные домены, полученные при облучении 5 кэВ, не доросли до противоположного $+Z$ -среза кристалла.

Согласно расчетам в работе [24] при $U = 15$ кВ домены зарождаются в зонах с $E_z \geq 1,6 \cdot 3 \cdot 10^9$ В/м, где E_z - нормальная составляющая вектора напряженности электрического поля. Эти значения E_z на два порядка выше коэрцитивного поля конгруэнтного ниобата лития (E_c). Показано, что наиболее сильные зоны поля локализуются на уровне около 0,85 мкм от поверхности. Затем домены растут вниз в глубину под влиянием E_z , которое сильнее в центре зоны облучения и слабее на её краях. В центральной части массива домены обычно достигали противоположной стороны, если использовались дозы не менее 500 мкКл/см². Результаты расчетов и экспериментальные данные подтвердили, что домены растут в условиях $E_z \geq E_c$. Но согласно оценкам в работе [14] зарождение домена осуществлялось при значениях напряженности электрического поля $\approx 10^8$ В/м.

В работе [25] авторы облучали X - или Y -срезы кристалла ниобата лития толщиной 1,5 мм при ускоряющем напряжении $U = 25$ кВ и токе электронного пучка $I = 100$ пА. Было обнаружено, что при одном локальном облучении X - или Y -среза $LiNbO_3$ в поверхностном слое в направлении $+Z$ -оси растет один домен. Запись периодических доменных структур была сделана в результате пошагового локального облучения вдоль направления Z и вдоль

Y- или X-направлений в зависимости от использования кристаллов X- или Y-среза соответственно. Пороговая доза для создания домена на Y-срезе $LiNbO_3$ при одном локальном облучении составляла от 450 до 500 мкКл/см². Рост домена с приблизительно параллельными доменными стенками длиной от 25 до 30 мкм в $LiNbO_3$ происходил при внедрении заряда $\sim 5 \times 10^{-12}$ Кл. Длина домена увеличивается до 80 -100 мкм при увеличении дозы до 2000 мкКл/см².

В работах [26, 27] авторы облучали сфокусированным электронным пучком Z-срез конгруэнтного ниобата лития, легированного MgO , покрытого слоем резиста. Было показано, что качество периодической доменной картины зависит от толщины слоя резиста и энергии электронов. Компьютерным моделированием было установлено, что пространственный заряд создает максимальное значение электрического поля на границе резист/ниобат лития, что приводит к наилучшему качеству рисунка. Ускоряющие напряжения электронного пучка варьировались в диапазоне от 5 до 20 кВ, а ток – от 0.28 до 1 нА. Показано, что качество периодических доменных структур зависит от толщины слоя резиста и энергии электронов. Образование полосовых периодических структур изучалось при облучении дозами от 0,5 до 2,5 мкКл/см²: (1) для фиксированной энергии электронов и толщины резиста в диапазоне от 0,5 до 1,5 мкм и (2) для фиксированной толщины резиста 1 мкм и энергий электронов в диапазоне от 7 до 13 кэВ. Было продемонстрировано, что облучение различными энергиями электронов приводило к аналогичным эффектам, как и для различных толщин слоя резиста. Результаты моделирования пространственного распределения полярной компоненты электрического

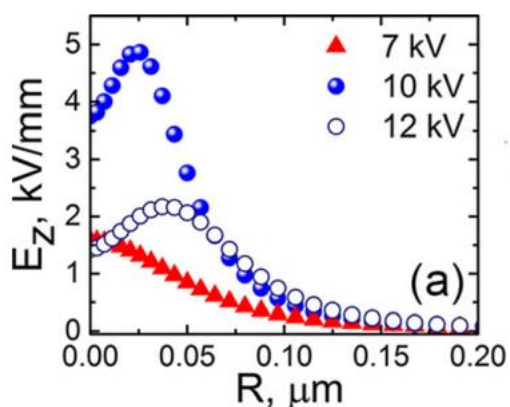


Рис. 1.8. Пространственное распределение полярной компоненты электрического поля. Результаты компьютерного моделирования.

поля на границе резист/ниобат лития представлены на рис. 1.8. Они существенно отличаются от данных работы [24]. Наибольшее значение поле принимает при энергии $E_0=10$ кВ. Причины этого эффекта авторы, к сожалению, не рассматривали.

§1.3. Общие представления о механизме зарядки диэлектриков электронными пучками.

Вначале в течение долгого времени господствовала традиционная теория зарядки диэлектриков, основанная на зависимости полного коэффициента электронной эмиссии σ_0 от энергии E_0 облучающих мишень электронов [28-31]. Согласно этой теории при облучении образцов электронами с энергией E_0 часть электронов $I_0\eta_0$ отражается от мишени. Одновременно эмитируются вторичные электроны потоком $I_0\delta_0$, а часть электронов $I_0\beta$ утекает на заземлённую подложку. Здесь введены обозначения I_0 – ток первичных электронов, η_0 – коэффициент отражённых электронов (ОЭ), δ_0 – коэффициент вторичной электронной эмиссии (ВЭЭ), β – коэффициент электронной проводимости.

Коэффициент η слабо зависит от энергии E_0 и для большинства диэлектриков является константой, равной $0.10 \leq \eta \leq 0.2$. Коэффициент δ_0 довольно точно выражается следующими формулами [28, 29, 30]:

$$\delta_0 = \left[\frac{BE_0\lambda_0}{E_i R_0} \right] \left[1 - \exp\left(-\frac{R_0}{\lambda_0}\right) \right]; \quad \delta_0 = \left[1.11\delta_m \left(\frac{E_0}{E_m}\right)^{1-n} \right] \left[1 - \exp\left(-2.3\left(\frac{E_0}{E_m}\right)^n\right) \right], \quad (1.5)$$

где λ_0 – глубина выхода ВЭ, E_i – энергия ионизации, δ_m – максимальное значение δ_0 при энергии $E_0=E_m$, n – показатель экспоненты, зависящий от материала образца ($n=1.2-2.0$). Для диэлектриков энергия генерации пары «электрон-дырка» $E_i \approx 3E_g+1$, где E_g – ширина запрещенной зоны. Коэффициент B определяет вероятность преодоления поверхностного потенциального барьера внутренними ВЭ с энергией E_{SE} и часто принимается $B = 0.5$. В формулах (1.5) первый сомножитель в квадратных скобках характеризует спадающую часть характеристики $\sigma(E_0)$, а второй – возрастающую.

Качественная эмиссионная характеристика для незаряженного диэлектрика $\sigma_0(E_0)$ представлена на рис. 1.9 сплошным графиком, а для заряженного диэлектрика – графиком σ_c . Последний график будет описан детальнее ниже. На этом рисунке указаны также положения кроссоверных энергий E_{10} и E_{20} , где $\sigma_0=1$, энергия E_m , где $\sigma_0=\sigma_m$ (максимальные значения), а также равновесная кроссоверная энергия E_{2C} для заряженного диэлектрика.

Согласно ранним представлениям [28-32] если образец электрически не проводящий, то при энергиях первичных электронов E_0 , больше некоторой критической энергии E_{20} , имеем $\sigma_0 < 1$. Тогда часть электронов $(1-\eta_0)$ захватывается в мишень, и она заряжает её отрицательно до равновесного потенциала $-V_{S0} = \frac{(E_0-E_{20})}{q}$, где q – элементарный заряд электрона. Если энергия E_0 меньше E_{20} , но больше первой кроссоверной энергии E_{10} , то $\sigma_0 > 1$, и тогда

формируется положительный поверхностный потенциал $+V_S = \frac{(E_{20}-E_0)}{q}$. Процесс зарядки саморегулируется таким образом, что при отрицательной зарядке реальная энергия

первичных электронов под воздействием отрицательного зарядового потенциала поверхности образца $-V_S$ уменьшается от начального значения E_0 до равновесной величины:

$$E_{20} = E_0 - qV_{S0} = const. \quad (1.6)$$

Считалось, что в интервале энергий $E_{10} < E_0 < E_{20}$ образец заряжается положительно и соответственно сдвигает энергию E_0 в сторону её увеличения до равновесной энергии $E_L = E_{20}$. При равновесных энергиях $E_0 = E_{10}$ и $E_0 = E_{20}$ имеем $\sigma_0 = 1$ и поэтому диэлектрик не заряжается. Но, как показано в работе [33], все эти рассуждения справедливы только для идеального случая, когда диэлектрик при электронном облучении не заряжается, что практически невыполнимо.

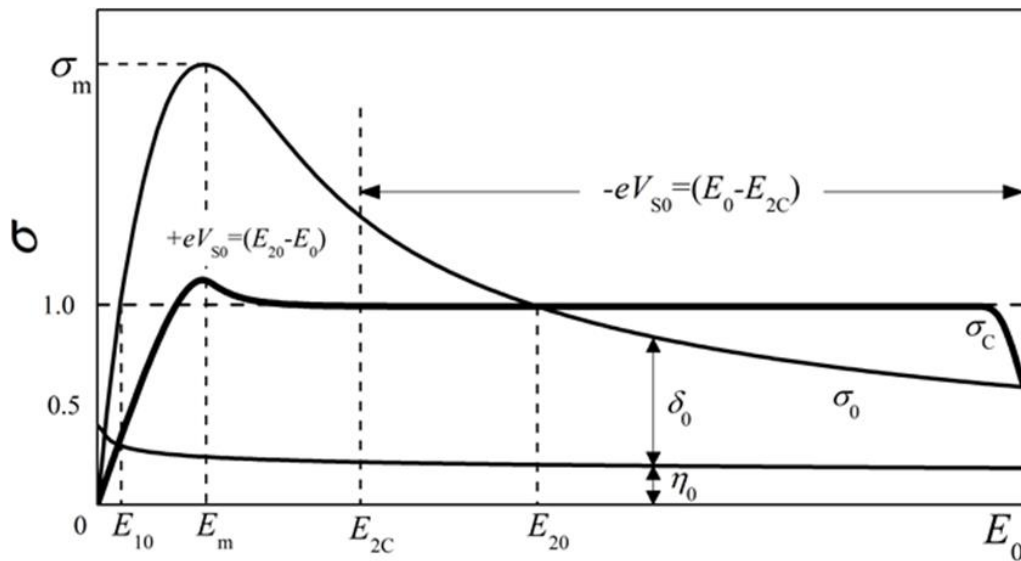


Рис. 1.9. Относительные характеристики коэффициента полной вторичной эмиссии для незаряженных диэлектриков $\sigma_0(E_0)$ (сплошная линия) и для заряженного электронным облучением диэлектрика σ_c (жирная сплошная линия). $\eta_0(E)$ – характеристика отраженных электронов [33].

В действительности, как показывают многочисленные эксперименты, форма и характер кривой эмиссии σ_0 электронов существенно меняется при электронной зарядке диэлектриков (график σ_c на рис. 1.9). Далее, энергия E_{2c} , где $\sigma_c = 1$, не является константой, но зависит от E_0 . А при $E_0 = E_{20}$ образец, как правило, заряжается отрицательно, а в интервале энергий $E_{10} < E_0 \leq E_{20}$ все диэлектрики заряжаются лишь до единиц (максимум десятков) вольт.

Чтобы частично устранить большие противоречия результатов по первоначальной стандартной модели зарядки, в цикле работ [34-36] предложена теория двухслойных приповерхностных зарядов. Позднее эта двухслойная модель нашла в своей основе обширное экспериментальное подтверждение в работах [37-40]. Согласно этой модели при облучении диэлектрических мишеней электронами в приповерхностной области из-за

ухода вторичных электронов образуется тонкий слой положительного заряда толщиной λ_0 . Если плотность тока первичных электронов равна j_0 , то поверхностная плотность σ_+ положительного заряда равна:

$$\sigma_+ = j_0 \int_0^t \delta(t) dt = \lambda_0 \rho_+, \quad (1.7)$$

где ρ_+ – объёмная плотность положительных зарядов. Одновременно часть первичных электронов $(1-\eta_0)$ аккумулируется с поверхностной плотностью σ_- в толще диэлектрика в слое, равном глубине пробега первичных электронов R_0 :

$$\sigma_- = j_0 \int_0^t (1 - \eta_0) dt = R_0 \rho_- \quad (1.8)$$

где ρ_- – объёмная плотность отрицательных зарядов. Под воздействием этого биполярного распределения суммарный заряд $\Delta Q = |Q_- - Q_+|$ электризует поверхность до равновесного потенциала [34]:

$$V_{S0}(1 + K') = \frac{\Delta Q h}{\varepsilon_r \varepsilon_0 A} - \frac{(\delta Q_+ \lambda + (1 - \eta_0) Q_- R_0)}{2 \varepsilon_r \varepsilon_0 A} \quad (1.9)$$

где h – толщина диэлектрической мишени, A – площадь облучения, $K' = h/\varepsilon_r L$, L – расстояние до плоскости коллектора (спектрометра). Перепад абсолютных значений потенциалов ΔV_S между глубиной эффективной плоскости положительных зарядов ($\approx \lambda_0/2$) и плоскостью на глубине $R_0/2$ (центр тяжести отрицательных зарядов) образует поле

$$F_{in} = \frac{2\Delta V_S}{R_0}. \quad \text{Это поле разносит генерируемые электроны и дырки в противоположно}$$

заряженные слои внутри объёма генерации. Ток этих носителей является радиационно-стимулированным током I_R , определяемым выражением [37]:

$$I_R = \frac{2\Delta V_S}{R_0 - \lambda_0} A \beta; \quad \beta = \beta_0 D^{0.5} = \beta_0 \left(\frac{10^8 I_0 E_0}{A R_0 \rho_m} \right)^{0.5}. \quad (1.10)$$

Здесь в выражение для удельной проводимости β [Ом·м]⁻¹ входит значение дозы облучения D , γ_0 – калибровочная доза (1 рад/с), ρ_m – здесь плотность материала мишени [г/см³]. Заметим, что ток I_R в равной мере частично компенсирует как положительный, так и отрицательный заряд, т.е. величина $\Delta Q = |Q_- - Q_+|$ не изменяется. В самом деле, согласно [37] имеем $\frac{dQ_+}{dt} = I_0 \delta + I_R$; $\frac{dQ_-}{dt} = I_0 (1 - \eta_0) - I_R$, или, согласно [35]:

$$\frac{d(\Delta Q)}{dt} = I_d = I_0 [\delta_0 \lambda_0 N_{tr}^h S_{tr}^h - (1 - \eta_0) R_0 N_{tr}^e S_{tr}^e], \quad (1.11)$$

где I_d – ток смещения, $N_{tr}^{h,e}$ – концентрация ловушечных центров, $S_{tr}^{h,e}$ – сечение захвата носителей соответственно дырок и электронов на эти центры.

Но и в этой прогрессивной модели имеются свои неопределённости и недостатки. Основные из них заключаются в разногласиях расчётов с экспериментальными

результатами. Из экспериментов следует, что равновесный потенциал заряженной мишени V_{S0} зависит от толщины образца h только при условии, что R_0 по порядку величины равна h . При $h \gg R_0$ потенциал V_S не зависит от h .

Раньше прямое измерение потенциала $V_S(t, E_0, j_0)$ представляло определённые трудности, поэтому широкое распространение получил косвенный метод – расчёт V_S по измеряемому аккумулируемому заряду Q_{tr} . Этот заряд определяется либо при интегрировании регистрируемого тока смещения I_d , наводимого на металлическую подложку образца, либо при измерении тока эмиссии I_σ [41-44]. Действительно, при зарядке поверхностного слоя мишени на близлежащем металлическом электроде (подложка образца) электрически индуцируются заряды Q_i противоположного знака, что вызывает ток смещения I_d относительно земли:

$$Q_i = -KQ_{tr}; \quad Q_{tr} = -\frac{1}{K} \int_0^t I_d(t) dt, \quad (1.12)$$

где $K = \frac{L}{(L+h/\epsilon_r)}$ [43], Q_{tr} – абсолютная величина аккумулированных зарядов, захваченных на ловушки. Этим методом получено много полезной информации о кинетике зарядки диэлектриков. Однако в экспериментах возникают большие трудности при точном определении тока смещения I_d , т.к. одновременно на сигнальном электроде-подложке регистрируется омический ток утечки I_L . Впрочем, частично этот недостаток устраняется при независимой регистрации токов I_d и I_L на отдельных электродах [38, 45, 46].

В результате аддитивности измеряемых токов I_d+I_L с подложки образца получаются неверные результаты в определении Q_{tr} по формуле (1.12), а тем самым и завышенные значения поверхностного потенциала V_S , определяемого по соотношению для равномерно заряженного участка поверхности в свободном пространстве:

$$V_S = \frac{\sigma_{tr} h}{\epsilon_0(\epsilon_r+1)} = \frac{Q_{tr}}{\epsilon_0(\epsilon_r+1)a}, \quad (1.13)$$

где σ_{tr} – поверхностная плотность аккумулированных зарядов. Аналогично, ошибки возникают при расчёте V_S по измеренным потокам ВЭЭ $I_0 \cdot \sigma = I_\sigma$, когда аккумулируемый заряд Q_{tr} берётся как разность $(I_0 - I_\sigma)t$. В этих измерениях получаются заниженные значения V_S , так как в $I_\sigma t$ входит доля зарядов Q_{pf} от первичных термализованных электронов, не вносящих вклад в зарядку, что будет обсуждаться далее. Отсюда вытекает необходимость прямого измерения поверхностного потенциала V_S по сдвигу спектров ВЭ, сопровождаемого одновременным измерением токов I_σ и токов I_d+I_L . Именно этот комплексный приём позволил авторам работы [33] выявить все противоречивые сведения предыдущих работ и предложить новую модель зарядки диэлектрических мишеней под воздействием электронного облучения.

В последние годы широко распространилась теория, основанная на решении транспортных уравнений движения заряженных частиц в диэлектрике и на законах сохранения баланса токов и зарядов [47-50]. Суть этой теоретической модели основана на трех базисных уравнениях: уравнении Пуассона, уравнении непрерывности тока носителей заряда и уравнении сохранения баланса зарядов. Закон сохранения токовых потоков выражается соотношением:

$$I_0 = \sigma I_0 + \frac{dQ_{tr}}{dt} + I_L, \quad (1.14)$$

где $\sigma = \delta + \eta$ полный коэффициент эмиссии вторичных и отраженных электронов, I_L – ток объёмной и поверхностной утечки свободных носителей заряда. Согласно [47-50] транспортное уравнение, отражающее сохранение баланса зарядов при плотности тока J_n :

$$\frac{\partial [n(x,t) + n_{tr}(x,t)]}{\partial t} = \frac{1}{q} \cdot \nabla J_n(x,t) - R_r n(x,t) h(x,t), \quad (1.15)$$

где R_r – коэффициент рекомбинации электронов с плотностью $n(x,t)$ и дырок с плотностью $h(x,t)$, а кинетика захвата электронов на ловушечные центры:

$$\frac{\partial n_{tr}(x,t)}{\partial t} = n(x,t) \mu_e F(x,t) S_e [N_i - n_{tr}(x,t)] - n_{tr}(x,t) \cdot f \cdot \exp \left[-\frac{E_T - \Delta E_{PF}}{kT} \right], \quad (1.16)$$

где N_i – плотность исходных электронных ловушек, f – скорость опустошения [с^{-1}], S_e – сечение захвата электронов, E_T – энергия активации ловушки, ΔE_{PF} – понижение энергетического уровня ловушки под действием поля F_{in} (эффект Пула-Френкеля). Значение ΔE_{PF} , например, для Al_2O_3 , приводимое в [47, 48], равно:

$$\Delta E_{PF} [\text{эВ}] = 10^4 \left(\frac{q}{\pi \epsilon_0 \epsilon_r} \right)^{1/2} F_{in}^{1/2} [\text{МВ/см}] = 0.24 F_{in}^{1/2} [\text{МВ/см}]. \quad (1.17)$$

Аналогичные уравнения записываются для транспорта дырок p .

Некоторым изъяном этой информативной теоретической модели является большое различие вычисленных времён зарядки диэлектриков от измеренных во многих экспериментах. Так, расчётные времена зарядки, например монокристаллов окислов SiO_2 и Al_2O_3 , приведённые в работах [47, 48], различаются от экспериментальных (см. например, [37, 51, 52]) на порядки величины: от десятков миллисекунд в теории до десятков и сотен секунд в экспериментах.

Причиной возникающих ошибок в работах [47, 48] является тот факт, что в них кинетика зарядки оценивалась по временным характеристикам эмиссии электронов, в то время как значение равновесного потенциала измерялось по сдвигу края спектра тормозного рентгеновского излучения. Но время набора этого спектра составляет десятки секунд и никак не коррелирует со временем зарядки образца. Ошибочно считалось, что есть полное временное соответствие между наступлением равновесного потенциала V_{S0} и достижением коэффициента эмиссии электронов значения $\sigma = 1$. Поэтому корректнее

получать зарядовые характеристики кинетики диэлектриков при облучении электронным пучком непосредственно по сдвигу спектра вторичных электронов в процессе зарядки. Такой сдвиг спектров ВЭ будет напрямую отражать значение приобретенного поверхностного потенциала в процессе облучения образца электронным пучком.

Вопросу вычисления генерируемого в диэлектрике электрического поля под действием электронного облучения посвящена работа [24]. Авторы облучали $-Z$ -срез конгруэнтного ниобата лития и наносили тонкий слой алюминия на противоположную $+Z$ -поверхность, которая была заземлена. Облучение образцов совершалось при ускоряющем напряжении $U = 15$ кВ и $I = 100$ пА. Дозы внедряемого заряда варьировались в диапазоне 100-2000 мкКл/см². Общая площадь, на которой фиксировались доменные структуры, составляла не менее 200×200 мкм². Методом Монте-Карло было рассчитано распределение внесенного заряда и электрического поля в облученных образцах ниобата лития.

На рис. 1.10 показано распределение электрического поля, создаваемого облученным квадратом A_1 при $U = 15$ кВ и $D = 100$ мкКл/см². По результатам моделирования получается, что в приповерхностной области знак нормальной составляющей напряженности электрического поля E_z изменяется на глубине примерно 200-250 нм. Максимальное значение E_z достигается на глубине $\approx 0,85$ мкм. Эта глубина соответствует области, где концентрация зарядов максимальна. По мере увеличения расстояния от поверхности поле E_z падает довольно быстро и затем почти не изменяется, пока не достигнет нижней поверхности образца. Наибольшая напряженность электрического поля формируется на уровне ≈ 1 мкм и еще глубже под поверхностью. Непосредственно у поверхности напряженность электрического поля в несколько раз слабее. На рис. 1.11 представлен расчетный случай для периода расположения облученных квадратов в массиве $H_x = 8$ мкм вдоль оси X и $D = 500$ мкКл/см². Вставка демонстрирует изменение поля в слое вблизи поверхности. При пороговой дозе ($D = 500$ мкКл/см²), когда решетки начали успешно формироваться, получены поля, соответствующие $E^* \approx (1,66-3,05) \times 10^9$ В/м. Следует отметить, что результаты модельных расчетов в приведенной статье заметно отличаются от аналогичных исследований, например, в работах [33, 53]. Так, на рис. 1.12 приводятся распределения полей по глубине облучаемого электронами сапфира из работы [53]. Расчеты проведены для энергий $E_0 = 1$ кэВ (рис. 1.12 (а)) и $E_0 = 30$ кэВ (рис. 1.12 (б)). Из графиков следует, что напряженность поля при низких энергиях облучающих электронов не меньше, а то и больше, чем при высоких энергиях.

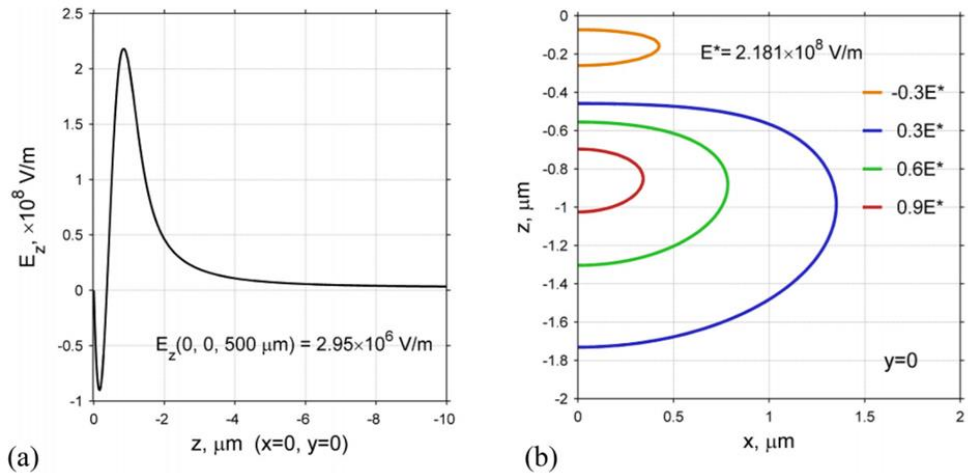


Рис. 1.10. Распределение z -составляющей напряженности электрического поля, создаваемого облученным квадратом A_1 при $U = 15$ кВ и $D = 100$ мкКл/см²: (а) по глубине в центре квадрата A_1 ; (б) в плоскости xz при $y = 0$ (представлены линии одинакового уровня: $-0.3 E^*$, $0.3 E^*$, $0.6 E^*$ и $0.9 E^*$) [24].

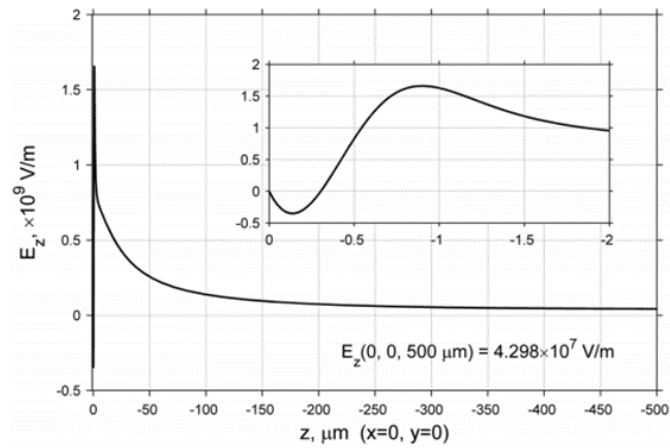


Рис. 1.11. Рассчитанное при $U = 15$ кВ и $D = 500$ мкКл/см² распределение z -составляющей напряженности электрического поля по глубине в центре массива $A_{1, \infty}$ с $H_x = 8$ мкм и $H_y = 2$ мкм. Вставка демонстрирует изменение поля в слое вблизи поверхности [24].

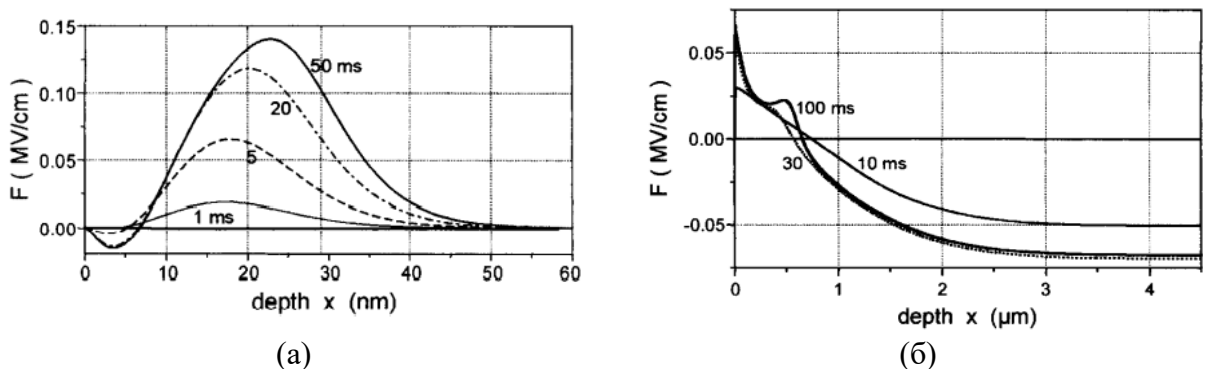


Рис. 1.12. Эволюция поля F при электронном облучении с энергией (а) $E_0 = 1$ кэВ и (б) $E_0 = 30$ кэВ. Плотность тока первичного пучка электронов $j_0 = 10^{-5}$ А/см² [53].

§1.4. Зарядка диэлектриков и сегнетоэлектриков при ионном облучении.

1.4.1. Зарядка диэлектриков ионными пучками.

В последние десятилетия наблюдается рост исследований в области вторичной ионно-ионной и ионно-электронной эмиссии. Связано это с активным развитием ионно-пучковых технологий и методов анализа поверхности. Соответственно, бурно развивается новый класс микроскопии — ионная и ионно-электронная, а также ионно-лучевая литография и методы локальной модификации поверхностной микроструктуры. Совместное применение ионных и электронных зондов в современных системах сфокусированного ионного пучка позволяет проводить трехмерную реставрацию микроустройств. Указанные исследования требуют углубленных знаний процессов ионно-ионной и ионно-электронной эмиссии. Если для металлов (в большей степени) и для диэлектриков (в меньшей степени) непосредственно по эмиссионным характеристикам опубликовано довольно большое количество работ, см., например [54–56], то проблемам зарядки диэлектрических мишеней под воздействием ионного облучения посвящены лишь единичные публикации [57–60]. Более изучены механизмы зарядки диэлектриков под воздействием электронных пучков, причем предварительно облученных ионами [61, 62]. Что касается конкретной ионной зарядки поверхности диэлектрика, то большая часть немногочисленных публикаций посвящена зарядке тонких пленочных мишеней [63–67]. Общим для упомянутых исследований является то, что достигнутый равновесный потенциал зарядки ионами определяется толщиной пленки и составляет единицы, десятки или сотни вольт. Такой диапазон потенциалов доступен для измерений с помощью простых тормозящих анализаторов энергий обратноотраженных ионов (рассеянных и распыленных) или зондом Кельвина. Основной причиной ограниченно низких равновесных потенциалов, достигаемых при бомбардировке диэлектрических пленок даже при высоких энергиях ионов, является приток компенсирующих положительный заряд поверхности электронов с подложки — эффект Малтера. Этот эффект отсутствует в случае массивных образцов, толщина которых намного больше проекционной глубины пробега облучающих ионов. Изучению закономерностей зарядки таких «толстых» диэлектрических мишеней под воздействием ионов низких и средних энергий посвящено, насколько нам известно, всего несколько работ. Так, в ранней публикации [68] изучалась кинетика зарядки SiO_2 (кварца) при облучении ионами He^+ с энергиями от 1 до 4 кэВ. Равновесный потенциал V_{SO} определялся экспериментально, и его значение не превосходило десятков вольт. Столь низкие значения V_{SO} , а также факт начальной отрицательной зарядки мишени представляются сомнительными. Вероятной причиной ошибок измерений может быть неконтролируемый эффект «засева» положительно заряженных участков образца

вторичными электронами, порожденными ионным пучком на ближайших элементах экспериментального устройства. На этот существенный факт было обращено внимание в работе [69], где потенциал зарядки диэлектриков оценивался в сотни вольт, хотя энергия облучающих ионов (протонов) была равна 1 МэВ. Прямые измерения высоковольтных (больше 1 кВ) потенциалов зарядки были сделаны в работах [70, 71], где $+V_{SO}$ рассчитывался по величине аккумулированного заряда Q_t , определяемого ионно-зеркальным методом. Но зеркальный метод дает лишь оценочные результаты (погрешность $\approx 50\%$). Поэтому лучше использовать другой метод, основанный на энергетическом сдвиге спектра испускаемых ионов [60].

Зарядка поверхности образца может привести к искажению изображения в ионно-зондовом микроскопе и значительно повлиять на точность позиционирования ионным пучком в литографии [59, 72, 73]. Чтобы решить эту проблему, можно искусственно устранить заряд, нейтрализуя его. Например, при ионной бомбардировке можно использовать дополнительную низкоэнергетическую электронную пушку или наносить тонкое проводящее покрытие на поверхность. В статье [56] систематически исследовался механизм вторичной эмиссии ионов с поверхностей диэлектрических ионных соединений при облучении ионами He^+ низкой энергии (0,1 – 2,0 кэВ). Автором установлено, что ионы O^+ интенсивно эмитируются с поверхности $TiO_2(110)$, в то время как с поверхностей $MgO(100)$, $Al_2O_3(0001)$ и SiO_2 происходит очень небольшая эмиссия O^+ . Выход ионов O^+ вызван главным образом за счет бесстолкновительной потенциальной эмиссии. Эти результаты показывают, что ионный характер связи и образование двух дырок в валентной зоне из-за оже-распада дырки $He\ 1s$ не являются основной причиной ионной десорбции. Установлено, что эмиссия O^+ вызвана образованием дырки $O\ 2s$ в результате квазирезонансного обмена зарядами с $He\ 1s$ и его распадом в результате внутриатомного оже-процесса на выходе с поверхности. Эксперименты проводились в сверхвысокой вакуумной камере ($2 \cdot 10^{-10}$ мбар). Ионные пучки извлекались из разряда смешанного газа He , Ne и Ar и анализировались по массе с помощью фильтра Вина. Энергетические и угловые распределения ионов, эмитированных с поверхности, измерялись с помощью вращающегося полусферического электростатического энергетического анализатора, работающего с постоянной энергией пропускания 100 эВ.

На рисунке 1.13 показан энергетический спектр положительных ионов, эмитированных с поверхности $TiO_2(110)$ во время бомбардировки ионами He^+ с энергией 1 кэВ. Измерения проводились при облучении под углом падения 20° , а детектировались ионы, эмитированные перпендикулярно поверхности. Рассеянные ионы He^+ , включая поверхностные пики от Ti (710 эВ) и O (370 эВ), распределены в диапазоне энергий,

превышающем 200 эВ, в то время как вторичные ионы отличаются более низкими энергиями.

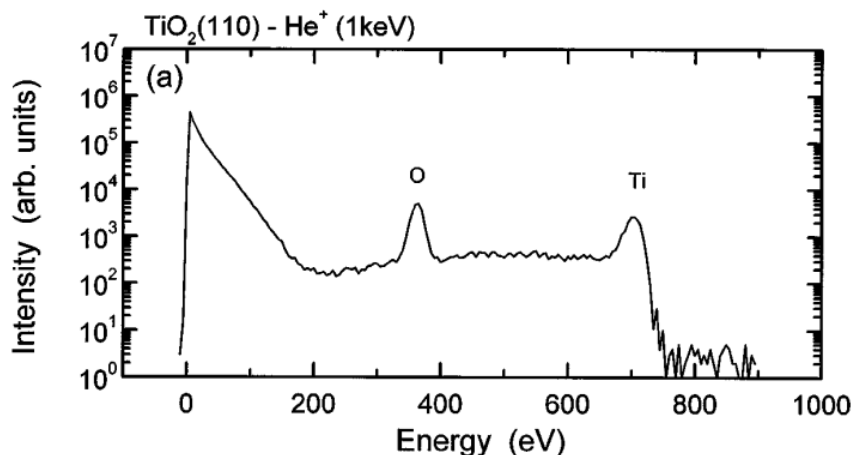


Рис. 1.13. Энергетические спектры положительных ионов, эмитированных с поверхности $TiO_2(110)$, подвергнутой бомбардировке пучком He^+ с энергией $E_0 = 1$ кэВ [56].

Ионы O^+ имеют узкое распределение по энергии в режиме с более низкой кинетической энергией. Была изучена зависимость интенсивности O^+ от первичной энергии относительно интенсивностей распыленного ($Ti^+ + TiO^+$) с поверхности $TiO_2(110)$. С уменьшением первичной энергии выход распыленных вторичных ионов уменьшается, тогда как валентные дырки создаются более эффективно в атомах кислорода самого верхнего слоя из-за увеличения вероятности оже-нейтрализации.

В работе [74] авторы облучали ионами He^+ с энергией $E_0 = 950$ эВ пленки MgO на кремниевой подложке толщинами 600 нм и 200 нм. На рисунке 1.14 (а) показан спектр рассеянных ионов, полученный для пленки MgO толщиной 600 нм при комнатной температуре. Рассчитанная теоретически энергия пика Mg для незаряженной поверхности равна 539 эВ. Напротив, экспериментально полученная пиковая энергия составила 638 эВ, что указывает на то, что поверхность заряжается положительно. На рис. 1.14 (а) в дополнение к пику Mg также наблюдается сильный пик вторичных ионов. Поскольку положительные вторичные ионы ускоряются в поле положительного поверхностного потенциала после эмиссии с поверхности, энергия пика положительных вторичных ионов позволяет определить поверхностный потенциал, который получается равным $V_s = 204$ В.

Было обнаружено, что это значение V_s находится в разумном согласии с значением 229 В, определенным по пику Mg спектра рассеянных ионов. Таким образом, поверхностный потенциал, индуцированный положительным ионным облучением, может быть измерен с помощью спектроскопии рассеянных ионов. Наблюдается также небольшой пик при энергии 540 эВ, который является кислородным пиком рассеянных ионов, и его энергия находится в согласии со значением 530 эВ, рассчитанным теоретически из значения

$V_s = 229$ В и кинематического фактора $k_o = 0,417$. Эти результаты показали, что спектроскопия рассеянных ионов является пригодным методом для измерения поверхностного потенциала диэлектрика, индуцированного облучением положительными ионами. Поверхностные потенциалы, определенные теоретически по пикам рассеянных ионов, всегда немного выше, чем те, которые определяются по появлению экспериментальных вторичных ионных пиков. Это различие объясняется тем

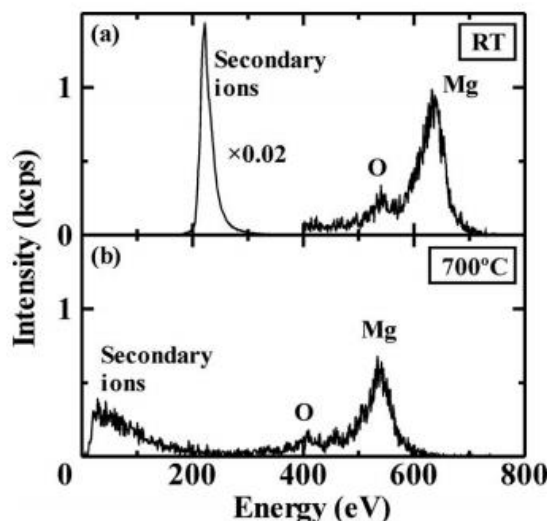


Рис. 1.14. Спектры рассеянных ионов, полученные для пленки MgO толщиной 600 нм при комнатной температуре (а) и (б) при $T=700$ °С. Падающие ионы He^+ имели энергию 950 эВ, а ток пучка составлял 60 нА. Интенсивность вторичного ионного пика умножается на коэффициент 0,02 на (а) [74].

фактом, что электрическое поле, индуцируемое высоким поверхностным потенциалом, отклоняет траектории первичных ионов и изменяет угол рассеяния ионов He^+ , что приводит к небольшому сдвигу пиковой энергии рассеянных ионов. Обратим внимание на то, что авторам пришлось умножить интенсивность пика вторичных ионов на 0.02, чтобы наглядно отобразить его на графике. Результаты приводят к выводу, что эмиссия вторичных ионов с поверхности диэлектрика при облучении положительными ионами при комнатной температуре намного сильнее, чем для незаряжающейся мишени, находящейся при температуре 700 °С.

В работе [65] авторы представляют подробное экспериментальное и теоретическое исследование зарядки тонких пленок нитрида кремния и оксида кремния после облучения сфокусированным ионным пучком. Образцы облучали различными дозами ионов Ga^+ с энергией 30 кэВ. Поверхностный потенциал увеличивался после достижения критической дозы, а затем слегка снижался. Было обнаружено, что гораздо больший поверхностный потенциал, индуцированный в Si_3N_4 по сравнению с SiO_2 , связан с различной устойчивостью к бомбардировке ионами Ga^+ . При равной дозе ионного облучения в SiO_2

создается более высокая концентрация мелких ловушек, чем в Si_3N_4 . Это приводит к увеличению захвата дырок на мелкие ловушки по сравнению с глубокими ловушками и, как следствие, к снижению равновесного поверхностного потенциала. Образующиеся мелкие ловушки при радиационном облучении захватывают низкоэнергетические дырки, предотвращая тем самым их захват на более глубокие центры. Другая причина снижения зарядовых потенциалов при высоких дозах облучения может быть связана с возвратом испускаемых вторичных электронов обратно на положительно заряженную поверхность.

1.4.2. Зарядка сегнетоэлектриков сфокусированными ионными пучками.

Лишь единичные исследования касаются непосредственно ионно-лучевой зарядки и записи доменов в полярных кристаллах, в частности $LiNbO_3$ [75-77]. Но в указанных работах не фигурирует такой важный аспект, как кинетика самой зарядки сегнетоэлектрика, проявляемая в таких характеристиках, как кинетика поверхностных потенциалов, а также токов эмиссии и смещения (зарядки). Эти характеристики как раз и являются предметом исследования в настоящей диссертации (для случая расфокусированных пучков облучающих ионов).

В одной из первых работ [75] исследовались возможность переполаризации сегнетоэлектриков ионными пучками. Облучался +Z-срез ниобата лития ионами Ga^{2+} при ускоряющем напряжении 40 кВ и токе в диапазоне от 20 пА до нескольких нА. Было установлено, что накопленные положительные ионы в приповерхностном слое могут вызвать локальное переключение поляризации вдоль Z-оси. Авторы установили, что, при уменьшении времени экспозиции пучка размер инвертированного домена уменьшается. Эта зависимость размера инвертированного домена от времени экспозиции указывает на то, что размером домена можно управлять, изменяя время экспозиции. В работе [76] авторы экспериментально сравнили формы и размеры изолированных доменов, созданных при облучении сфокусированным ионным пучком в кристаллах ниобата лития, легированных MgO , покрытых слоем диэлектрика (резиста), и со свободной поверхностью. Облучение поверхности, покрытой слоем резиста, позволило значительно улучшить качество изображения домена за счет локализации заряда в слое резиста. Кроме того, поверхностный диэлектрический слой надлежащей толщины защищает поверхность кристалла от повреждений и пробоя во время облучения ионным лучом, что жизненно важно для фотонных применений сегнетоэлектрических кристаллов. +Z-срезы легированного ниобата лития облучались ионами Ga^+ с ускоряющим напряжением 30 кВ и токами в диапазоне от 80 пА до 1 нА. Для доз выше 15 пКл в образце, покрытом резистом, наблюдался рост

доменов по всей толщине образца, в то время как для кристаллов со свободной поверхностью во всем диапазоне доз домены не прорастали до противоположной поверхности. Следует также отметить, что время облучения лежит в миллисекундном диапазоне, что существенно меньше времени переключения, поэтому разумно предположить, что изменение поляризации произошло в постоянном поле. Результаты демонстрируют значительную локализацию заряда в слое фоторезиста, которая произошла за счет захвата на ловушках. В случае ионного облучения кристалла без покрытия резистом заряд растекся и распространился очень быстро, и измерения поверхностного потенциала методом Кельвин-зондовой силовой микроскопии в течение 20 минут после облучения продемонстрировали равномерное распределение поверхностного потенциала в облучаемой области.

Облучение поверхности $LiNbO_3$ ионами Ar^+ приводит к двум процессам: (1) радиационному нагреву за счет передачи энергии от ионов к решетке, что приводит к диффузии кислорода из кристалла, и (2) диффузии кислорода, стимулированной непосредственно самим облучением [78, 79].

Следует отметить, что аналогичный эффект наблюдался в кристаллах ниобата лития, бомбардируемых только электронами [80, 81]. Диффузия кислорода приводит к увеличению объемной проводимости по кислородным вакансиям. Изменение энергии ионов, потока и продолжительности облучения позволяет управлять пространственным распределением объемной проводимости. Полученное распределение поля в объеме кристаллов хорошо коррелирует с измерениями проводимости (рис. 1.15). Степень неоднородности поля оценивается выражением $(E_{max} - E_{min})/E_{max}$ и составляет около 3 для отжига и около 30 для облучения.

Рост домена в объеме кристалла заканчивается в областях с высокой проводимостью (около 10^{-6} Ом⁻¹) из-за полного экранирования внешнего поля. Таким образом, условие, когда приложенное поле превышает пороговое значение для зарождения домена, необходимое для реализации переключения поляризации, выполняется только в объеме кристалла (рис. 1.15).

Авторами [82] было показано, что ионное облучение $MgO:LN$ позволило модифицировать практически весь объем кристалла, что привело к росту доменов с ЗДС в тонком слое вблизи $-Z$ -среза.

В работе [83] авторы изучают эволюцию доменной структуры в монокристаллическом конгруэнтном ниобате лития $LiNbO_3$ с поверхностным слоем, модифицированным имплантацией ионов аргона. Известно, что собственный или

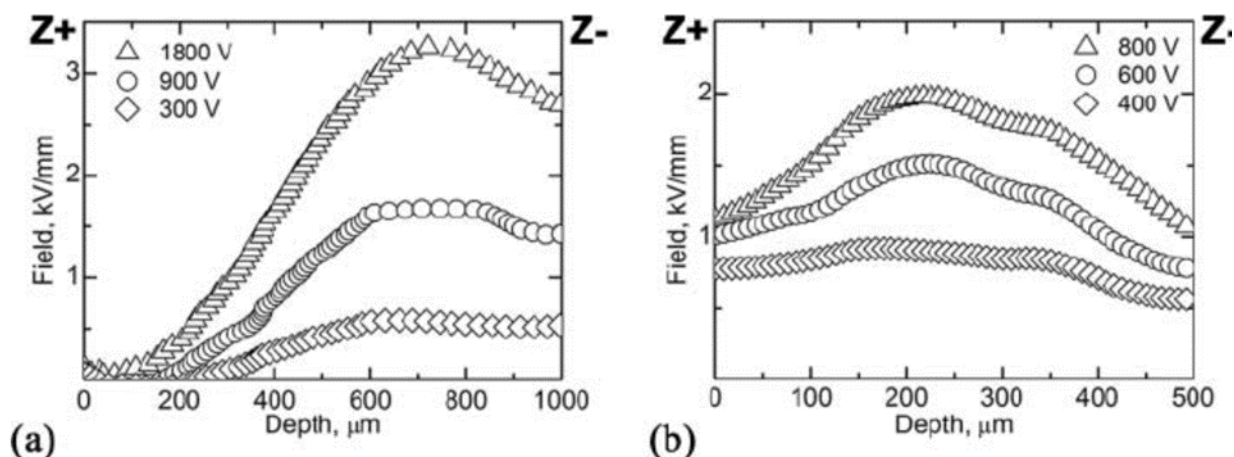


Рис. 1.15. Распределение поля, полученное методом оптической интерферометрии: (а) после облучения в течение 8 минут с энергией ионов 4 кэВ; (б) после отжига в течение 15 минут при температуре 850 °С [80].

искусственный поверхностный диэлектрический слой играет важную роль в экранировании полей деполяризации в сегнетоэлектриках. Наличие таких слоев существенно замедляет движение доменной стенки из-за неэффективного внешнего экранирования [84]. Неэффективность экранирования качественно меняет форму растущих отдельных доменов. Проведенные эксперименты по переключению поляризации в образцах с поверхностными слоями, модифицированными имплантацией ионов аргона, показали существенное уменьшение порогового поля. Это является причиной начала процесса переключения уже при 8 кВ/мм, что значительно ниже значения порогового поля 21 кВ/мм, известного для немодифицированного конгруэнтного ниобата лития [85]. Столь значительный эффект уменьшения порогового поля может быть объяснен индуцированным образованием поверхностного диэлектрического слоя путем разрушения сегнетоэлектрического состояния. Утолщение диэлектрического слоя приводит к снижению эффективности внешнего экранирования поля деполяризации, а тем самым к значительно большему значению остаточного поля деполяризации [86]. В результате для начала переключения поляризации требуется применение более низкого внешнего поля по сравнению с немодифицированным кристаллом. Авторы заявляют, что период структуры равен эффективной толщине модифицированного поверхностного диэлектрического слоя. Было установлено, что формирование изолированных доменных цепочек происходит в низком внешнем поле, в то время как слияние и расширение этих доменов и рост доменных цепочек продолжают в высоком поле.

В работе [87] авторы имплантировали образцы либо ионами Cu^+ с энергией 30 кэВ на +Z-срезе, либо ионами Cu^- с энергией 60 кэВ на -Z-срезе. Плотность пучка составляла

30 мкА/см², 50 мкА/см² для ионов Cu^+ и 50 мкА/см² для ионов Cu^- . Интегральная доза имплантации была одинаковой ($2 \cdot 10^{17}$ см⁻²) для всех образцов. Выявлено два отличительных этапа эволюции доменной структуры во время каждого эксперимента по переключению поляризации, проводимого в медленно увеличивающемся внешнем поле. Первая стадия связана с изменением поляризации в областях, занятых ЗДС, и представляет собой в основном трансформацию существующей структуры ЗДС. Необходимо отметить, что первая стадия характеризуется низким пороговым полем, так как на этом этапе происходит движение существующих доменных стенок и рост уже существующих остаточных доменов, служащих местами зарождения новых доменов. Второй этап представляет собой изменение поляризации в областях, свободных от ЗДС. Следовательно, регистрируемый ток переключения состоит из двух частей с качественно различными формами тока (рис. 1.16).

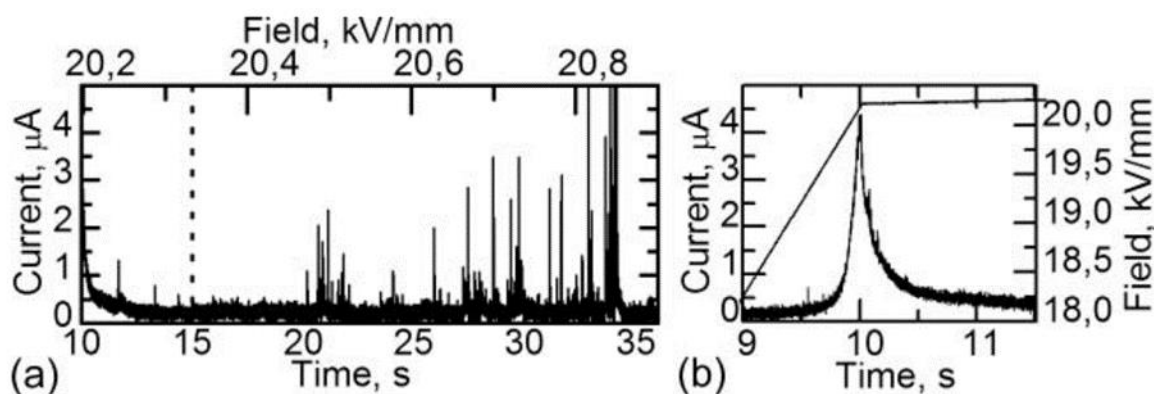


Рис. 1.16. Данные о токе переключения и приложенном поле, измеренные при изменении поляризации в ниобате лития с поверхностным слоем, модифицированным имплантацией ионов меди. (а) Форма тока переключения, (б) первая часть тока переключения, соответствующая переключению в области ЗДС [87].

Первая часть тока переключения, соответствующая эволюции доменной структуры в областях ЗДС, характеризуется плавной формой (рис. 1.16 (б)), что объясняется одновременным ростом большого числа доменов. Напротив, вторая часть тока переключения представляет собой набор отдельных скачков тока, соответствующих скачкообразному движению ограниченного числа доменных стенок (рис. 1.16 (а)). Это характерно для изменения поляризации в конгруэнтном ниобате лития при использовании жидких электродов [88].

В работе [89] представлено исследование зависимостей размера и формы изолированных доменов, индуцированных облучением ионным пучком в объемных монокристаллах конгруэнтного ниобата лития с поверхностью, покрытой резистом. Исследуемые образцы представляли собой монокристаллические пластины конгруэнтного

ниобата лития оптического класса Z -среза толщиной 0,5 мм. $+Z$ -срез образца перед облучением был покрыт слоем негативного фоторезиста толщиной 400 нм. Твердый медный электрод толщиной 100 нм был напылен на $-Z$ -срез и заземлен во время облучения. Образцы облучали различными дозами при фиксированном ускоряющем напряжении 30 кВ и токе пучка I_b в диапазоне от 700 пА до 1 нА. Доза определялась как $D = I \times t$, где t - время облучения. Было установлено, что доза 10 пКл приводила к росту появившихся доменов по всему кристаллу.

Все изложенные выше сведения о воздействии облучения заряженных частиц на диэлектрики и сегнетоэлектрики будут в той или иной мере учтены в наших исследованиях общих закономерностей зарядки сегнетоэлектриков, впервые приводимых в настоящей работе.

Глава 2

ЗАРЯДКА LiNbO_3 И LiTaO_3 ПРИ ЭЛЕКТРОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

§2.1. Экспериментальная установка и методика измерений параметров зарядки сегнетоэлектриков.

Глава 2 написана на основе статей [A1, A4, A5]. Для экспериментального исследования зарядки сегнетоэлектриков был использован комплекс на базе растрового электронного микроскопа (РЭМ), который позволяет одновременно фиксировать параметры зарядки, а именно, поверхностный потенциал $V_s(t)$, ток смещения I_D (аккумулируемый заряд Q), ток утечки I_L , а также изменение полной электронной эмиссионной характеристики $\sigma(t) = \delta(t) + \eta$. Сканирующий электронный микроскоп позволяет заряжать исследуемые образцы фиксированной плотностью тока в широком диапазоне энергий от 200 эВ до 30 кэВ. Поверхностный потенциал зарядки образца определяется по сдвигу спектра вторичных электронов (ВЭ), полученного с помощью электростатического секторного тороидального спектрометра. В камере РЭМ также устанавливается полусферический коллектор ВЭ, через малое отверстие в котором можно регистрировать рентгеновское излучение с помощью стандартного детектора для рентгеновского микроанализа. Также в процессе измерения регистрировались токи смещения I_D и утечки I_L или аккумуляированный заряд Q . Все эксперименты проводились на РЭМ LEO-1455 при комнатной температуре при вакууме 10^{-6} Торр.

На рис. 2.1 представлена схема используемого экспериментального устройства. Электронный зонд РЭМ (1) облучает диэлектрический образец 3, размещенный на подложке 4 в экранирующем держателе 5, который предотвращает наводки на измерительный тракт D_3 тока утечки I_L и смещения I_D , а также уменьшает область засветки исследуемого образца третичными электронами. Часть вторичных или отраженных электронов проходит через секторный тороидальный спектрометр 7 и регистрируется микроканальной пластиной 8.

Под управлением ПК включается электронный зонд РЭМ и синхронно запускается пилообразное питание спектрометра, в результате чего автоматически регистрируется весь энергетический спектр эмитированных электронов dN/dE . Одновременно с помощью электрометра D_3 регистрируется изменение тока смещения I_D и утечки I_L . Эмиссионная характеристика $I_\sigma(t)$ фиксируется с помощью полусферического коллектора электронов 6. Так как регистрируемые токовые сигналы в действительности могут содержать дополнительный вклад от токов переполаризации и расплывания зарядов, то далее сумма токов смещения и утечки будет обозначаться I_2 , а ток эмиссии как I_1 . Последовательно в

измерительную цепь была включена батарея, подающая напряжение +35 В на полусферу, что обеспечивало эффективную регистрацию тока эмитированных электронов. Все токовые характеристики измеряются с помощью электрометров D_1 , D_2 , D_3 Keithley- 6514, позволяющих записывать данные на ПК (на рис. 2.1 не показан) непосредственно в

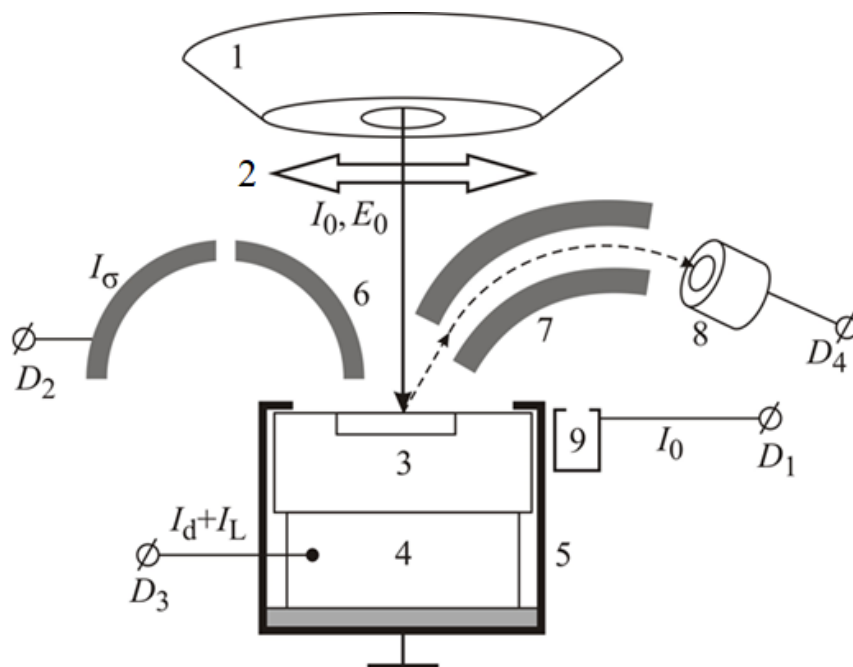


Рис. 2.1. Схема экспериментальной установки: 1 – объективная линза РЭМ, 2 – шток-держатель детектора ВЭ и электронного спектрометра, 3 – облучаемая электронами диэлектрическая мишень, 4 – металлический электрод-подложка образца, 5 – экранирующий корпус, 6 – полусферический детектор ВЭ с измерителем D_2 , 7 – электронный энергоанализатор-спектрометр, 8 – МКП с измерителем D_4 , 9 – цилиндр Фарадея с измерителем D_1 , D_3 – измеритель тока смещения и утечки.

процессе измерения. При исследовании в области низких энергий, когда предполагалась положительная или нулевая зарядки мишени, на подложку образца 4 подавалось отрицательное смещение –30 В, которое позволяло ВЭ, выходящим из образца, попадать в спектрометр 7. Ток первичного пучка электронов измерялся с помощью размещенного на столике цилиндра Фарадея 9.

Регистрация электронных спектров и их сдвиги, пропорциональные поверхностному потенциалу $V_s(t)$, записываются компьютером. В противоположность ранее использовавшемуся полупроводниковому детектору теперь энергетически разделенные электроны детектируются с помощью микроканальной пластины (МКП). Это позволило, во-первых, существенно повысить быстродействие измерения потенциалов. Время для сбора данных, необходимое для записи одного спектра, составляет около 3-5 секунд в зависимости от диапазона измеряемой энергии. Во-вторых, стало возможным измерение

положительных потенциалов при подаче на образец 3 (электрод 4) отрицательного смещения в десятки вольт. Типичные спектры и их сдвиги для заряжающейся мишени представлены на рис. 2.2 на примере кинетики положительной (рис. 2.2 (а)) и отрицательной (рис. 2.2 (б)) зарядки сегнетоэлектрика $LiNbO_3$.

Обычно поверхность диэлектрической мишени облучалась в телевизионном режиме быстрого сканирования области площадью 10^{-4} см² с плотностью электронного

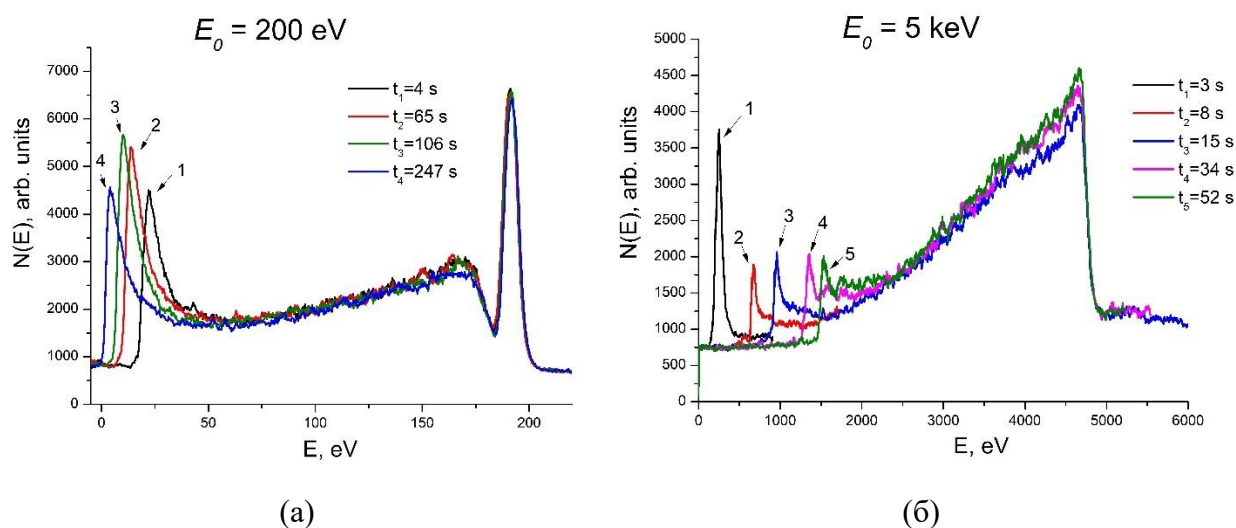


Рис. 2.2. Сдвиги спектров ВЭ при зарядке $LiNbO_3$ во время облучения электронами. Обозначены длительности зарядки, при которых сняты спектры.

тока $j_0 = 10^{-5}$ А·см⁻². Во время зарядки поверхности образца 3 на изолированном металлическом диске-подложке 4 индуцируется заряд противоположного знака Q_i , вызывая ток смещения I_d относительно земли. Одновременно на этот электрод стекают свободные носители зарядов из облучаемой области, образуя ток утечки I_L . Он состоит из объемного тока утечки и поверхностного, большего на порядки величины, чем объемный. Чтобы исключить вклад поверхностного тока утечки, мы в экспериментах создавали контакт между поверхностью образца 3 и крышкой камеры 5. В случае отсутствия такого контакта заряженная область считается свободно взвешенной. Ток с нижнего электрода 4 (как и ток электронной эмиссии I_e) напрямую контролировался с помощью чувствительных пикоамперметров с временной константой 0.2 с на пиксель. В нашем случае измеренный ток с электрода 4 является суммой тока утечки I_L , тока смещения I_d и тока поляризации I_p , если он возникает.

Чтобы разделить вклад этих компонент тока в общем сигнале, можно применить следующий прием. В любой момент времени облучения сигнал $I_{L+D}^{on}(t) = I_L^{on} + I_d^{on} = I_s^{on}$, так как при отрицательной зарядке эти токи имеют одинаковую полярность. Но при

выключении электронного зонда на некоторый малый промежуток времени ток I_d имеет противоположное направление, поэтому имеем $I_{L+D}^{off}(t) = I_L^{off} - I_d^{off} = I_s^{off}$. В этом случае I_d^{off} характеризует ток высвобождения электронов из мелкозалегающих ловушек по механизму Пула-Френкеля, что будет обсуждено в дальнейшем. Ток I_L^{off} характеризует максвелловскую релаксацию свободных электронов. При сложении и вычитании регистрируемых сигналов получаем соответственно $I_s^{on} + I_s^{off} = 2I_L$; $I_s^{on} - I_s^{off} = 2I_d$. По этим измеренным данным можно по отдельности определить I_d и I_L на любом этапе процесса зарядки, включая моменты времени достижения равновесного состояния. После каждого процесса измерений характеристик зарядки образец смещается на несколько мм и облучается новая область образца, либо производится смена образцов. При выборе каждого ускоряющего напряжения E_0 предварительно устанавливается ток первичных электронов I_0 с помощью цилиндра Фарадея 9. Каждый цикл взаимодополняющих измерений позволяет одновременно получить значения как поверхностного потенциала, так и зависимости тока вторичной эмиссии электронов и тока смещения.

Следует отметить, что представленные на рис 2.2 спектры не являются «чистыми», так как они деформированы, во-первых, полями рассеяния над заряженной поверхностью мишени. Под действием этих полей ОЭ и ускоренные ВЭ изменяют ход своих траекторий при влёте во входную щель спектрометра, расположенную под углом 25° относительно оптической оси РЭМ. Во-вторых, зарегистрированные экспериментально спектры несут отклик и от аппаратной функции спектрометра. Последняя складывается из функции отклика тороидального спектрометра дефлекторного типа, которая пропорциональна энергии анализируемых частиц, и функции отклика МКП. Последняя функция, измеренная экспериментально, представлена на рис. 2.3 для случая облучения как электронами, так и ионами. Как видно из рисунка эти зависимости сигнала с МКП имеют при облучении частицами разных энергий E_0 противоположный характер. При детектировании электронов сигнал $I_s(E_0)$ монотонно спадает, а при облучении ионами – нарастает. Эта специфика в сигналах должна учитываться при определении истинных спектров, которые можно получить операцией свёртки экспериментальных спектров с аппаратной функцией. Но это не является предметом настоящих исследований, поэтому этот вопрос не рассматривается.

Так как при электронном облучении сегнетоэлектрика образуется четырёхслойное распределение зарядов (о чем будет сказано далее), то распределение удельных сопротивлений и емкостей всех слоёв представляет довольно сложную картину. В упрощенной схеме на рис. 2.4 обозначим сопротивление в облучаемой области кристалла через R_p , сопротивление в необлучаемом объеме через R_b и поверхностное

сопротивление R_s . Последнее сопротивление утечки тока по поверхности включено в параллель к сопротивлениям R_p и R_b . Емкости имеют следующие обозначения: C_s – это емкость между поверхностью образца и верхним заземленным электродом (поверхность спектрометра или полусферического коллектора), C_p – емкость между виртуальными электродами, образованными положительным и отрицательным слоями зарядов [37], C_b – емкость объема кристалла между эффективным верхним слоем зарядов и заземленной подложкой. Эти ёмкости и сопротивления изменяются в процессе облучения, поэтому играют большую роль в кинетических характеристиках зарядки сегнетоэлектриков.

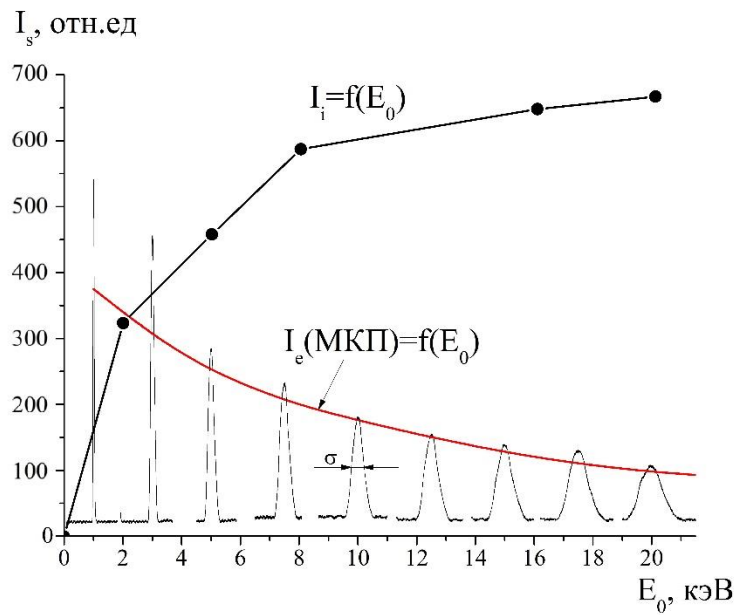


Рис. 2.3. Экспериментальные функции отклика МКП при облучении электронами I_e и ионами I_i разных энергий E_0 .

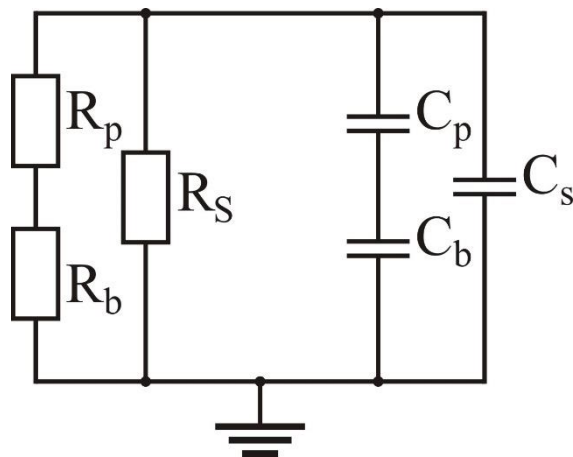


Рис. 2.4. Упрощенная эквивалентная электрическая схема сегнетоэлектрика при электронном облучении.

Проведем оценку этих параметров. Емкость C_p характеризуется в условиях наших экспериментов значением площади облучаемой области со стороны «а», т.е. $C_p = \varepsilon_0 \varepsilon_r a = 45 \times 10^{-13} [\Phi/\text{см}] \times 10^{-2} [\text{см}] = 45 \times 10^{-15} [\Phi]$ для $LiTaO_3$ и $C_p = 50 \times 10^{-15} [\Phi]$ для $LiNbO_3$. Емкость $C_b = \varepsilon_0 \varepsilon_r a^2 / d = 45 \times 10^{-13} \times \frac{10^{-4}}{5} \times 10^{-2} = 9 \times 10^{-15} [\Phi]$ (для $LiTaO_3$). Емкость C_s зависит от расстояния облучаемой площадки до заземленной поверхности регистрирующего детектора. Так, в случае измерения с полусферой имеем $C_s \cong \varepsilon_0 \varepsilon_r a^2 / L \cong 45 \times 10^{-13} \times 10^{-4} / 1 \cong 45 \times 10^{-17} [\Phi]$, а при экспериментах со спектрометром $C_s = 45 \times 10^{-13} \times \frac{10^{-4}}{0.2} = 2.25 \times 10^{-15} [\Phi]$. Сопротивления имеют следующие оценочные значения: $R_b = \beta^{-1} \times d \times a^{-2} = 10^{11} [\text{Ом} \cdot \text{см}] \times 5 \times 10^{-2} [\text{см}] \times 10^4 [\text{см}^{-2}] = 10^{13} [\text{Ом}]$ для $LiTaO_3$ и $R_b = 10^{15} [\text{Ом}]$ для $LiNbO_3$. Сопротивления R_p в облучаемой области кристалла на три порядка меньше. Что касается поверхностного сопротивления R_s , то его трудно оценить, т.к. непредсказуема величина поверхностной проводимости β_s в соотношении: $\beta_s = j_{s0} \cdot r / V_{s0}$, где V_{s0} – потенциал зарядки, j_{s0} – плотность тока утечки по поверхности, r – расстояние от облучаемого участка до ближайших заземленных электродов (в нашем случае до металлической подложки). Принято, что это сопротивление на 2-3 порядка меньше объёмного R_b .

Механизм зарядки сегнетоэлектриков отличается от процесса зарядки диэлектриков из-за их специфических свойств, таких, как очень высокие значения диэлектрической проницаемости ε_r , относительное значение $\varepsilon_r/\varepsilon_0$ которых по порядку величины в десятки и сотни раз выше, чем у типичных диэлектриков, у которых эти значения находятся в диапазоне от 2 до 10. Еще одной особенностью сегнетоэлектриков является наличие исходных поверхностных зарядов и потенциалов, обусловленных спонтанной поляризацией.

В наших экспериментах облучались пластины оптически полированных образцов +Z-среза, -Z-среза и X-среза, полученные от различных компаний. Некоторые параметры сегнетоэлектриков $LiTaO_3$ и $LiNbO_3$ приведены в таблице 1, где ρ – удельная плотность материала мишени, ε_r – диэлектрическая постоянная, E_c – коэрцитивная сила, т.е. критическая напряженность поля поляризации, E_g – ширина запрещенной зоны, β – удельная проводимость, \bar{Z} – средний атомный номер материала, P_s – значение вектора спонтанной поляризации.

В экспериментах плотность тока электронного пучка варьировалась от 2×10^{-8} А/см² до 10^{-4} А/см². Соответственно значения первичного тока электронного пучка I_0 изменялись

в диапазоне от 10 пА до 100 пА при площадях облучения от 10×10 мкм² до 500×500 мкм².

Таблица 2. Параметры сегнетоэлектриков $LiTaO_3$ и $LiNbO_3$.

Образец	ρ [г/см ³]	ε_r	E_c [В·см ⁻¹]	E_g [эВ]	β [Ом ⁻¹ ·см ⁻¹]	\bar{Z}	P_s [Кл·см ⁻²]
LiTaO ₃	7.46	52	$4.1 \cdot 10^4$	3.9	$10^{-10} - 10^{-12}$	20	$5 \cdot 10^{-6}$
LiNbO ₃	4.65	44	$2.2 \cdot 10^5$	3.6	10^{-14}	14	$7 \cdot 10^{-5}$

Для каждого измерения использовался новый необлученный образец с определенным типом среза. Каждый образец представлял собой кристаллическую пластинку толщиной 0,5 мм размером ~ 10 мм \times 10 мм.

§2.2. Модель четырехслойных зарядов. Расчетные соотношения для распределения зарядов и полей в предлагаемой модели.

Нахождение электрического поля в полярных сегнетоэлектриках является нетривиальной задачей. При электронном облучении сфокусированным электронным пучком с достаточной дозой в сегнетоэлектрике происходит переполяризация. Это явление наступает при достижении величины E_c . Знание распределения поля E_c в трехмерном пространстве кристалла важно для прогнозирования инверсной поляризации при создании нанорешеток в электронно-зондовой доменной инженерии. Для нахождения распределения поля поляризации – деполяризации необходимо учитывать распределение полей в сегнетоэлектрике до начала и во время облучения.

Вначале рассмотрим механизм экранировки в полярных сегнетоэлектриках. Исходные сегнетоэлектрики $\pm Z$ –срезов экранированы за счет преимущественно двух причин [1, 2, 3]:

1. «Внутреннее» экранирование за счет исходных свободных носителей заряда – электронов и дырок. Данный механизм экранирования имеет место как для сегнетоэлектриков-полупроводников, так и для чистых диэлектриков.
2. В отсутствие свободных зарядов внутри кристалла (идеальный диэлектрик) экранирование спонтанной поляризации может происходить за счет внешней среды (адсорбция ионов или других заряженных частиц преимущественно из окружающей атмосферы).

Наличие поверхностных электронных уровней может внести существенный или даже определяющий вклад в экранирование. Для большинства сегнетоэлектриков

справедливы оба механизма экранирования. Изначально на $-Z$ -срезе или $+Z$ -срезе находятся экранирующие заряды: внутренние с эффективной поверхностной плотностью зарядов σ_i , а также внешние с плотностью σ_0 . При этом (так как присутствует внешняя экранировка) в экранирующем объеме толщиной l_D присутствует поле:

$$E_e = \frac{\sigma_0}{2\varepsilon\varepsilon_0} + \frac{[P_s - \sigma_i]}{2\varepsilon\varepsilon_0}, \quad (2.1)$$

которое будет вызывать поляризацию этого экранирующего слоя с эффективным вектором поляризации P_e . Здесь стоит подчеркнуть, что чем меньше механизм внутренней экранировки, тем, во-первых, поле экранировки будет больше, а во-вторых, так как толщина области пространственного заряда определяется концентрацией свободных носителей заряда $l_D \sim n_0^{-1/2}$, то ширина области экранирования будет увеличиваться для образцов с меньшей концентрацией свободных носителей заряда. Дебаевская длина экранировки может быть рассчитана по следующему выражению

$$l_D = \sqrt{\frac{kT\varepsilon_k}{16\pi e^2 n_s}} \cdot \ln\left(\frac{n_s}{n_i}\right), \quad (2.2)$$

где ε_k – диэлектрическая проницаемость в точке Кюри, n_i – концентрация электронов в квазинейтральной области кристалла, n_s – концентрация электронов в области изгиба зон (экранирующий слой). Проведем оценки дебаевской длины экранировки по формуле (2.2) для концентрации носителей заряда в квазинейтральной области $n_i = 3,9 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$. При этом значение n_s может быть определено из формулы:

$$n_s = n_i \cdot \exp\left(\frac{e\Delta\chi}{2kT}\right) \quad (2.3)$$

где $e\Delta\chi$ – величина изгиба энергетической зоны на поверхности кристалла. Зависимость $l_D(n_s)$, рассчитанная с использованием формул (2.2) и (2.3) для $e\Delta\chi = 0,4 \text{ эВ}$, $0,5 \text{ эВ}$ и 1 эВ представлена на рис. 2.5. В целом зависимость от ширины изгиба зон достаточно слабая, так как при выборе концентрации носителей n_s , как аргумент функции, $e\Delta\chi$ входит только в n_i , находящейся в формуле (2.2) под натуральным логарифмом.

К сожалению, нам неизвестны точные значения l_D для $LiTaO_3$ и $LiNbO_3$, но из результатов экспериментов можно сделать вывод о приблизительной концентрации свободных носителей в этих кристаллах при электронном облучении:

$$n_s = \left(\frac{I_0(1-\sigma)E_0}{3E_g}\right) \frac{1}{qa^2R_L} \approx 10^{20} [\text{см}^{-3}].$$

Таким значениям приблизительно соответствуют $L_D = 100 \text{ нм}$ для $LiTaO_3$ и $L_D = 130 \text{ нм}$ для $LiNbO_3$. Эти оценки сделаны для $E_0 = 10 \text{ кэВ}$, $I_0 = 10^{-10} \text{ А}$, $a^2 = 10^{-4} \text{ см}^2$, а значения глубин пробега первичных электронов R_L определялись по формуле [48, 53]:

$$R_L [\text{нм}] = 93 E_0^{1.45} [\text{кэВ}] \times \rho_m^{-0.91} \left[\frac{\text{г}}{\text{см}^3} \right], \quad (2.4)$$

где ρ_m – удельная плотность материала мишени. Для LiNbO_3 имеем $R_L = 26 E_0^{1.45}$, для LiTaO_3 $R_L = 18 E_0^{1.45}$.

Рассмотрим несколько подробнее структуру полярного сегнетоэлектрика у поверхности (рис. 2.6 (а, б)). В исходном состоянии у полярных кристаллов, таких как LiNbO_3 и LiTaO_3 на поверхности $\pm Z$ -срезов имеется изгиб энергетических зон на протяжении приблизительно длины Дебая l_D . В этой области происходит частичная компенсация поляризованных зарядов $\pm P_s$ свободными зарядами из объема сегнетоэлектрика. Возможна и полная компенсация за счет адсорбируемых на поверхности

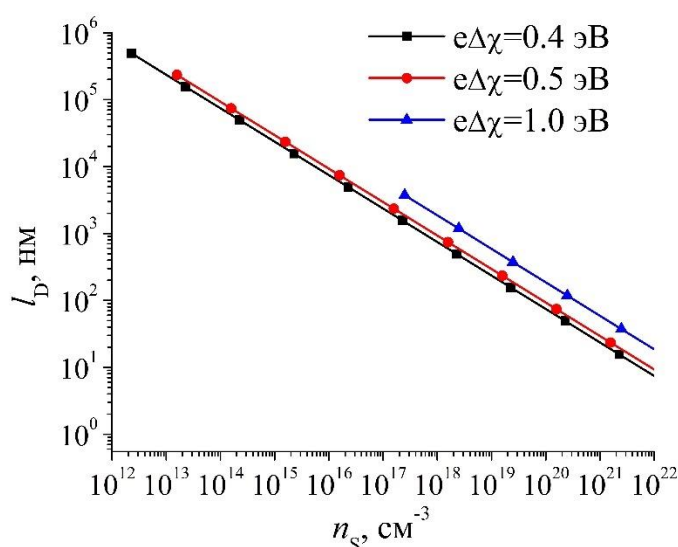
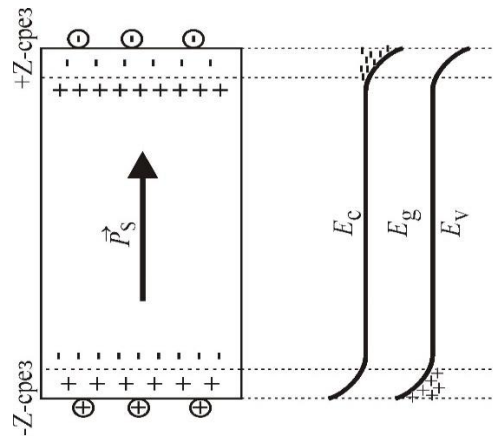


Рис. 2.5. Зависимость дебаевской длины экранировки l_D от концентрации носителей в экранирующем слое n_s .

ионов противоположного знака из окружающей атмосферы. Эта контаминационная пленка толщиной в несколько монослоёв молекул и атомов обозначена на рис. 2.6 индексом t . Она играет большую роль при низких ускоряющих напряжениях СЭМ, существенно влияя на поверхностную проводимость и на растекание зарядов из облучаемой области. Подробные детали строения приповерхностной области полярных сегнетоэлектрических кристаллов можно найти в работах [90, 91, 92.].

В этой низкоэнергетической области электронного облучения нами впервые обнаружены аномалии в зарядовых характеристиках LiNbO_3 и LiTaO_3 , поэтому рассмотрим этот феномен детальнее. В этой связи приводим примечательный рис. 2.7, где представлены сдвиги спектров ВЭ при зарядке LiTaO_3 электронным пучком плотностью $j_0 = 10^{-6} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ и энергией $E_0 = 300 \text{ эВ}$.



(a)

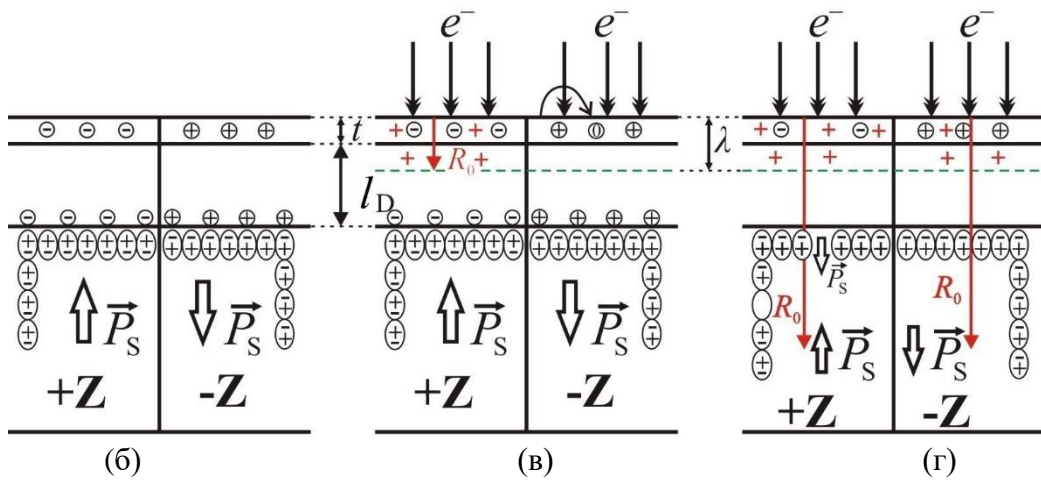


Рис. 2.6. (а) и (б) – схема сегнетоэлектрика в исходном состоянии при полной компенсации поверхностных зарядов; (в) – равновесное состояние сегнетоэлектрика при низкоэнергетическом ($E_0 = 0.2 - 1.0$ кэВ) электронном облучении; (г) – равновесное состояние сегнетоэлектрика при энергиях облучающих электронов $E_0 \geq 3$ кэВ.

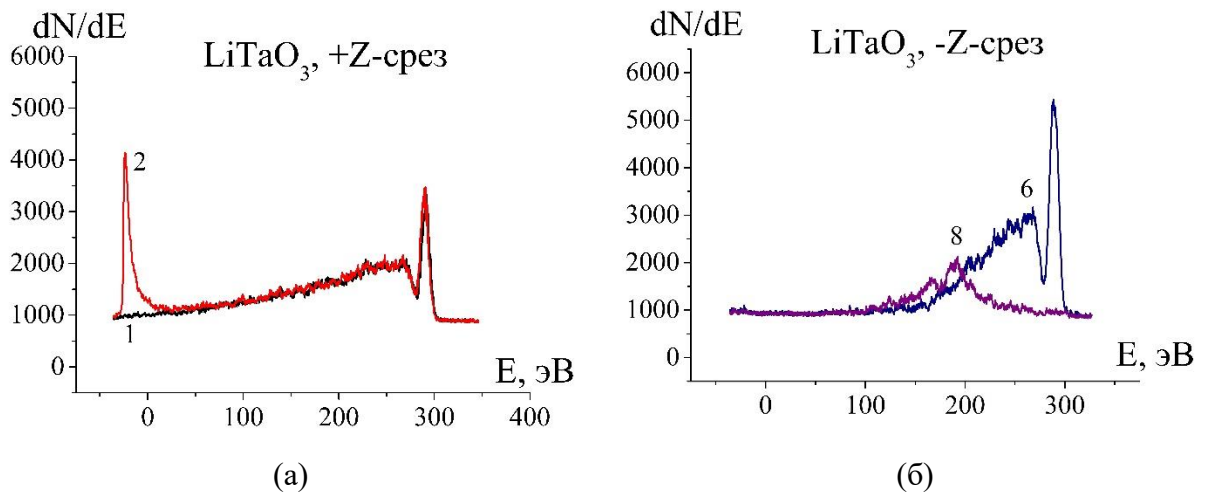


Рис. 2.7. Спектры ВЭ при облучении электронами с энергией $E_0 = 300$ эВ для $LiTaO_3$: (а) – для +Z-среза, $I_0 = 50$ пА, $A = 500 \times 500$ мкм². На подложку подано смещение -35 В; (б) – для -Z-среза, $I_0 = 100$ пА, $A = 100 \times 100$ мкм². На образце смещение -36 В.

Цифры указывают на последовательность во времени появления пиков ВЭ. +Z-срез заряжается положительно до потенциала +10 В, а -Z-срез кристалла до $V_{s0} = -173$ В (на спектрах указаны для наглядности два пика, а не итоговый полный набор спектров в течение всего времени зарядки). Этот пример демонстрирует разительное отличие характера зарядки сегнетоэлектриков от классических диэлектриков, где в указанной области всегда происходит положительная зарядка мишени порядка единиц вольт.

Коренной причиной особенности зарядки сегнетоэлектрика является наличие поляризации P_s и исходного распределения зарядов $\rho(x)$ в области компенсации с толщиной l_D , что было рассмотрено выше. Расчет образующегося в этой области поля не является тривиальной задачей. В первом приближении распределение зарядов $\rho(x)$ и электрических полей $F(x)$ в двухслойных моделях при низких энергиях первичных электронов, когда $R_0 \approx \lambda$ и вектор поля F_p не меняет своего направления, представляется выражениями [93, 94]:

$$\frac{\rho_q(x)}{\rho_{0s}} = \left(1 - \frac{x}{x_q}\right) \exp\left(-\frac{x}{x_q}\right); \quad \frac{F(x)}{F_{0s}} = \frac{x}{x_q} \exp\left(-\frac{x}{x_q}\right), \quad (2.5)$$

где x_q – глубина смены знака в распределении зарядов, ρ_{0s} и F_{0s} – значения плотности зарядов на поверхности диэлектрика и максимального значения электрического поля F_m .

Хорошим приближением являются также следующие альтернативные уравнения:

$$\frac{\rho(y)}{\rho_{0s}} = (1 - By) \exp\left[-B\left(y - \frac{1}{B}\right)^2\right], \quad (2.6)$$

где параметр $B = R \cdot x_q^{-1}$ определяет точку смены знака зарядов, $y = x/x_q$. Примем в первом приближении, что центр тяжести отрицательных зарядов $x_c = 0.5R_0$, а значение $x_q = 0.5x_c$, поэтому $x_q = 0.25R_0$, т.е. $B = 4$. Решение уравнения Пуассона для принятых здесь распределений приведенной плотности зарядов $\rho(y)$ и в пределах толщины образца такое:

$$\frac{F(y)}{F_m} = \int_0^y \frac{\rho_{0x}}{\rho_{0s}} dy = 0.5 \left\{ \exp\left[-\frac{(By - 1)^2}{B}\right] - \frac{\sqrt{\pi} \cdot (A - 1) \cdot \operatorname{erf}\left[(1 - By)B^{-1/2}\right]}{\sqrt{B}} \right\} + \text{const}, \quad (2.7)$$

где $F(y)$ – напряженность электрического поля, erf – функция ошибок.

Поверхностные плотности зарядов σ_{0s} , порождаемые непосредственно зарядкой поверхности при электронном облучении (обозначим через σ_{qs}) находим из экспериментально измеренных значений потенциала поверхности V_{s0} [34,35]:

$$V_{s0} = \frac{Q_{tr}}{\varepsilon_0 \varepsilon_r a} = \frac{\rho_{0s} a x_c}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} = \frac{\sigma_{qs} a}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}, \quad (2.8)$$

т.е. $\sigma_{qs} = V_{s0} \varepsilon_0 \varepsilon_r a^{-1}$. Это дает, например, для $LiTaO_3$ при $E_0 = 300$ эВ $\sigma_{qs} = 10 \times 45 \times 10^{-13} \times 10^2 = 0.45 \times 10^{-7} \left[\frac{\text{Кл}}{\text{см}^2} \right]$. При определении плотности

зарядов от изменения поляризации σ_{ps} при электронном облучении будем исходить из того, что, как правило, плотность собственных компенсирующих зарядов $\sigma_{ip} \approx 10^{-6} [\text{Кл}/\text{см}^2]$. Как минимум на порядок больше концентрации зарядов компенсирующего слоя на поверхности $\sigma_{op} \approx 10^{-7} [\text{Кл}/\text{см}^2]$.

С учетом изложенного, проведем численные оценки распределения плотности зарядов и электрических полей для LiTaO_3 при энергии $E_0 = 0.7$ кэВ:

$$\rho_{ps} = 10^{-7}[1 - 0.1x] \cdot \exp(-0.1x); \rho_{qs} = 0.45 \cdot 10^{-7}[1 - 0.125x]\exp(-0.125x)$$

$$\pm F_{pm} = 2 \cdot 10^4[0.1x][\exp(1 - 0.1x)]; F_{qs} = 10^4[0.125x][\exp(1 - 0.125x)]$$

Результаты расчетов зарядов и полей и их суперпозиция приводятся на рис. 2.8. Из приведенных расчетов по облучению широкими, расфокусированными электронными пучками следует, что в условиях наших экспериментов для поверхностной плотности зарядов ни для LiTaO_3 ($\sigma_{qs} \approx 10^{-6}$ Кл/см², $\sigma_{ps} = 10^{-7}$ Кл/см²), ни для LiNbO_3 ($\sigma_{qs} \approx 2.7 \cdot 10^{-6}$ Кл/см², $\sigma_{ps} \approx 10^{-7}$ Кл/см²) не выполняются достаточные условия для переполаризации, хотя эти плотности и близки к критическим значениям $P_s = 5 \cdot 10^{-6}$ Кл/см² для LiTaO_3 и $P_s = 7 \cdot 10^{-5}$ Кл/см² для LiNbO_3 .

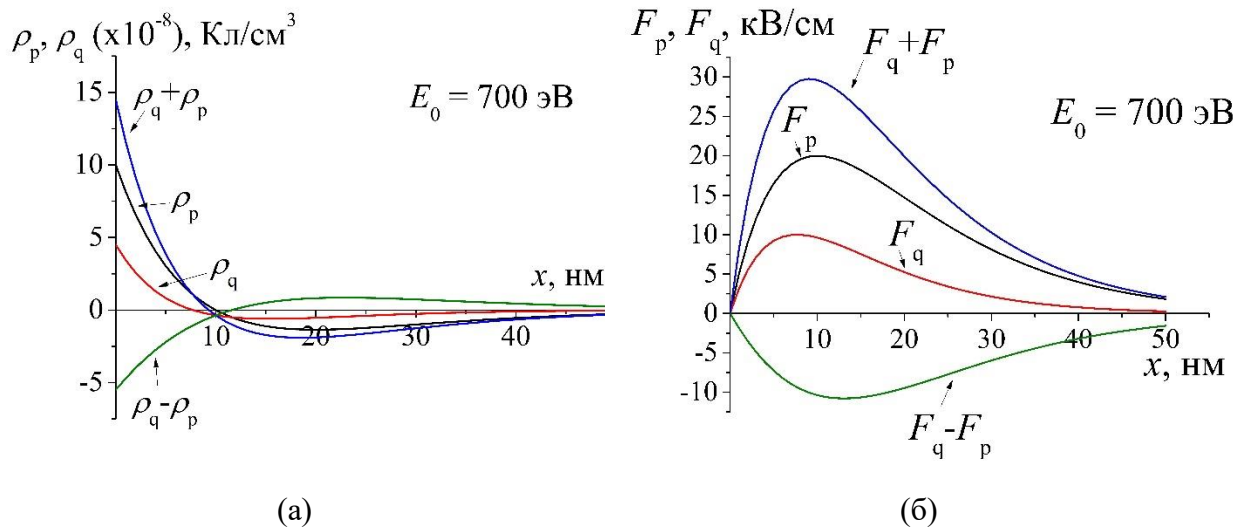


Рис. 2.8. Рассчитанные распределения плотности зарядов (а) и полей (б) при облучении LiTaO_3 $\pm Z$ -срезов электронами с малой энергией ($E_0 = 700$ эВ).

При высоких энергиях E_0 ($E_0 \geq 5$ кэВ) центр масс аккумулируемых отрицательных зарядов находится вблизи или ниже глубины переходного слоя толщиной l_D . Так, при $E_0 = 5$ кэВ $x_c = 0.5R_0 = 92$ нм для LiTaO_3 и $x_c = 130$ нм для LiNbO_3 . Это критические глубины, после которых поле зарядки уже не однополярно, а претерпевает смену знака (как и распределение зарядов). При $E_0 = 10$ кэВ имеем $x_c(\text{LiTaO}_3) = 255$ нм $> l_D = 100$ нм, а для

$LiNbO_3$ $x_c = 370$ нм $> l_D = 130$ нм. В этом случае предлагаются новые эмпирические соотношения для распределения зарядов и полей:

$$\frac{\rho_{qs}}{\rho_{q0}} = (1 - By^2) \exp \left[-B \left(y - \frac{1}{B} \right)^2 \right] \quad (2.9)$$

$$\frac{F_q}{F_{qm}} = \left\{ \frac{(By + 1) \exp[-B^{-1}(yB - 1)^2]}{2B} - \frac{\sqrt{\pi}(B - 2) \operatorname{erf} \left[B^{-1/2}(1 - By) \right]}{4B^{3/2}} \right\} \quad (2.10)$$

Численные оценки для $LiTaO_3$ при $E_0 = 10$ кэВ дают следующие результаты. σ_{qs} для $LiTaO_3$, определенная из экспериментов при $V_{s0} = -2$ кэВ, равно $\sigma_{qs} = 9 \cdot 10^{-7}$ Кл/см²; $F_{qm} = 2 \cdot 10^5$ В/см; $\sigma_{ps} = 10^{-7}$ Кл/см²; $\pm F_{pm} = 2 \cdot 10^4$ В/см. Расчетные графики при $B = 4$, $y = x/x_q = x/125$ нм приводятся на рис. 2.9 как для распределений зарядов (рис. 2.9 (а)) и для полей (рис. 2.9 (б)), так и при суперпозиции этих характеристик. Из проведенного анализа следует, что при облучении сегнетоэлектриков $LiTaO_3$ и $LiNbO_3$ широкими (расфокусированными) электронными пучками с плотностью тока $j_0 = 10^{-6}$ А/см² и меньше невозможно достичь переполяризации и образования доменов в объеме сегнетоэлектрика.

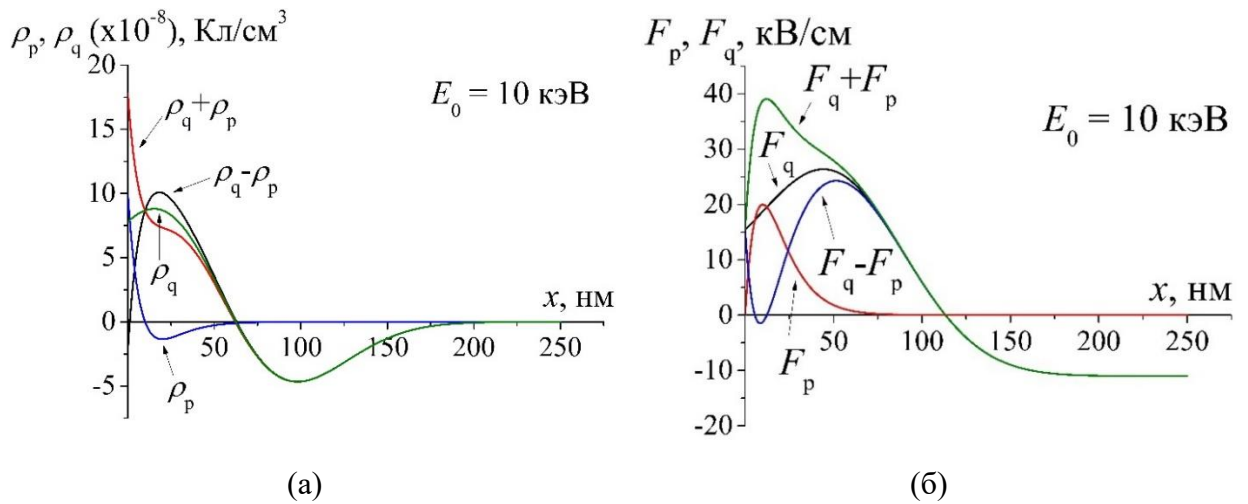


Рис. 2.9. Рассчитанные распределения плотности зарядов (а) и полей (б) при облучении сегнетоэлектрика электронами с высокой энергией $E_0 = 10$ кэВ.

При этом величина тока пучка I_0 не играет роли, она определяет только время зарядки до состояния квазистатического (равновесного) состояния. Впрочем, это следствие очевидно, т.к. поле для переполяризации $F_m = \sigma_{tr}^s / \epsilon_0 \epsilon_r$, где σ_{tr}^s – это поверхностная плотность зарядов в состоянии равновесия. В свою очередь $\sigma_{tr}^s = Q_{tr} / a^2$ ограничена сверху предельным значением F_m , контролируемым электронно-стимулированным током I_R в облучаемом объёме мишени [33].

Влияние плотности облучающего тока на процессы перезарядки особенно сильно в интервале энергий $E_0 = 0.2 - 2.0$ кэВ, при котором облучается переходной слой. В области высоких энергий $E_0 \geq 5$ кэВ поляризация сказывается слабо на процесс зарядки, и здесь всё происходит как при облучении классического диэлектрика. В переходном диапазоне $E_0 = 2 - 5$ кэВ зарядка идет с признаками как для сегнетоэлектрика, так и для диэлектрика.

Вопрос о возможности частичной поляризации в приповерхностном слое толщиной l_D будет рассмотрен в следующих параграфах настоящей главы. Основным выводом из приведенных вычислений является то, что в приповерхностной области поляризованных кристаллов при электронном облучении образуются очень сильные электрические поля, близкие по значению к коэрцитивным. Причем такие поля образуются в равной степени как при больших энергиях E_0 , так и при малых (≤ 1 кэВ). Определяющую роль играет не исходное поле поляризации, которое частично или полностью гасится компенсирующими зарядами, а поле, генерируемое в кристалле за счет имплантированных первичных электронов.

§2.3. Экспериментальные результаты по облучению X-среза кристаллов $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$ электронным пучком.

В данном параграфе будут рассмотрены экспериментальные результаты зарядки $LiTaO_3$ и $LiNbO_3$ неполярного X-среза. Этот случай наиболее приближён к электризации классических диэлектриков, но уже здесь выявляются существенные отличия. На рис. 2.10 представлены кинетические характеристики зарядки $LiTaO_3$, а на рис. 2.11 для $LiNbO_3$, снятые при $I_0 = 100$ пА, $A = a^2 = 100 \times 100$ мкм², $j_0 = 10^{-6}$ А/см² и различных значениях энергии электронного пучка. Глубины пробегов первичных электронов рассчитывались по формуле (2.4). Исследования проведены как для низких энергий облучающих электронов ($E_0 = 0.2; 0.3; 0.7; 1$ кэВ), так и для относительно высоких (средних) энергий $E_0 = 5$ и 10 кэВ.

Вначале рассмотрим необычное поведение характеристики потенциала зарядки $V_s(t)$ при низких энергиях E_0 на примере графиков рис. 2.10 (а, б, в) и рис. 2.11 (а). Для всех диэлектриков в этом интервале энергий наблюдается только положительная зарядка, в то время как в рассматриваемом случае идет вначале отрицательная зарядка, и лишь потом положительная. Второе отличие – равновесный ток эмиссии электронов $I_\sigma = I_l$ даже в состоянии равновесия не равен единице. И, наконец, третья аномалия – ток с подложки I_2 больше тока смещения (аккумуляции зарядов) I_d . При объяснении этих эффектов учтем, что глубина проникновения первичных электронов в указанном диапазоне низких энергий R_0

составляет единицы нм (не более 18 нм для $LiNbO_3$). Таким образом, первичные электроны взаимодействуют в основном с приповерхностной областью, где сильно сказываются проводящие свойства поверхности. Можно предположить, что существует сильная утечка зарядов по поверхности и их последующий уход на землю через контактирующую крышку камеры образцов. Этим объясняется дефицит измеряемого тока $I_1 + I_2 \neq I_0$. Расплывание аккумулируемых зарядов увеличивает эффективную площадь зарядки $a_{эф}^2$ и емкость ее слоя почти на порядок, что снижает плотность j_0 , и тем самым как потенциал V_s , так и поле F (см. формулу (2.8)).

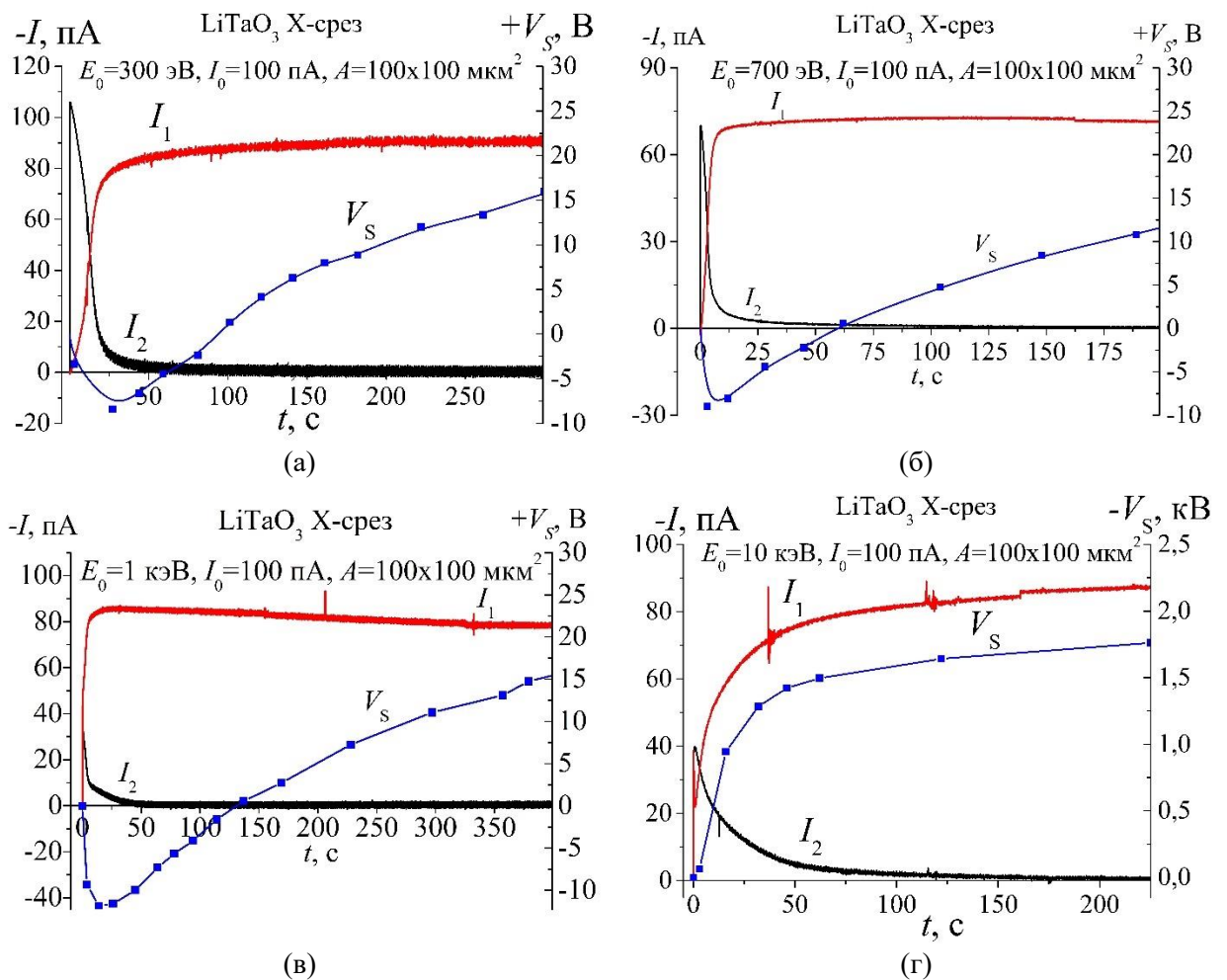


Рис. 2.10. Кинетические характеристики зарядки при электронном облучении X-среза сегнетоэлектрического кристалла $LiTaO_3$ при (а) $E_0 = 0.3$ кэВ, (б) $E_0 = 0.7$ кэВ, (в) $E_0 = 1$ кэВ, (г) $E_0 = 10$ кэВ.

Этот ток расплывания пятна зарядов как раз и дает дополнительное увеличение тока $I_2 > I_d$. Рис. 2.10 (а, б, в) убедительно демонстрирует это утверждение. Здесь при росте E_0 от 0.3 до 1.0 кэВ увеличивается глубина пробега первичных электронов $R_0(LiTaO_3)$: $R_0(0.3$ кэВ) = 2.8 нм; $R_0(0.7$ кэВ) = 10 нм; $R_0(1.0$ кэВ) = 18 нм. При этом всё глубже от поверхности уходит расстояние x_c – центростойд аккумулированных зарядов и всё меньше сказывается

влияние поверхностных состояний на латеральное расплывание тока и на поверхностные утечки. Характер кривых $I_2(t)$ на указанных рисунках соответствует этому заключению. Так как электронная проводимость по поверхности на порядки величины больше дырочной, то детектируемый ток I_2 имеет одинаковую отрицательную полярность как при положительной, так и при отрицательной зарядке. Этот ток отрицательной полярности много больше истинного тока I_d аккумулируемых зарядов с

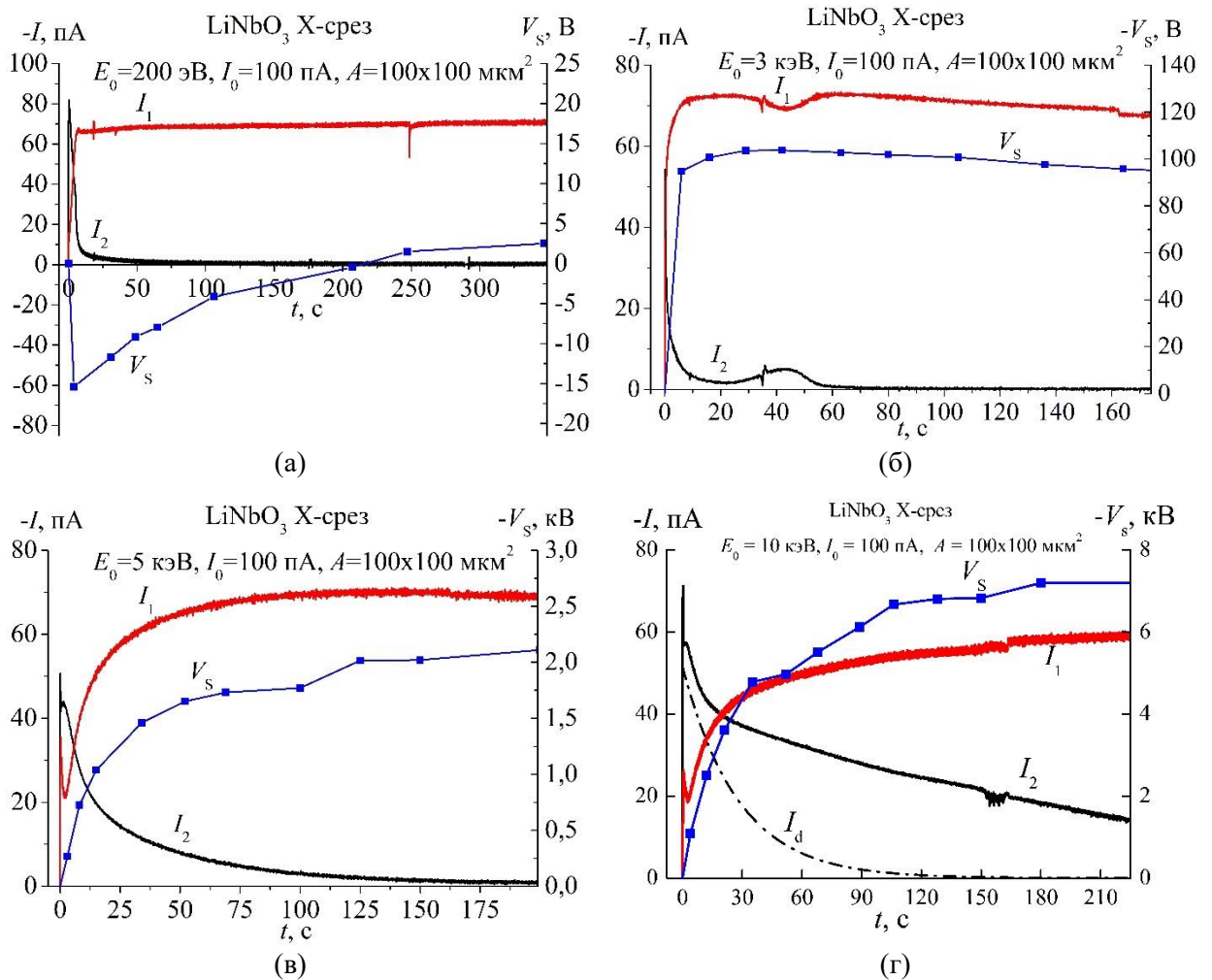


Рис. 2.11. Временные зарядовые характеристики ниобата лития для X-среза при облучении электронами с энергией: (а) $E_0=200$ эВ, (б) $E_0=3$ кэВ, (в) $E_0=5$ кэВ, (г) $E_0=10$ кэВ.

любой полярностью, поэтому результирующий ток I_2 в этом случае всегда имеет отрицательный знак, даже при положительном потенциале $+V_s(t)$. Оценка тока смещения по формуле

$$I_d(t) = \frac{dQ_{tr}(t)}{dt} = \frac{d((C(t)V(t))}{dt} = C(t) \frac{dV(t)}{dt} + V(t) \frac{dC(t)}{dt} \quad (2.11)$$

согласуется с экспериментом, если принять значения $C_0 = 50 \times 10^{-15}[\Phi]$, $C_{s0} = 50 \times 10^{-13}[\Phi]$, где C_{s0} – емкость заряженного участка в состоянии равновесия. Таким образом видно, что размер пятна облучения от начального значения $a = 10^{-2}$ см увеличился на порядок – до $a = 10^{-1}$ см.

Смена знака потенциала зарядки после 50 – 100 с облучения объясняется следующим обстоятельством. Согласно двухслойной модели зарядов [35, 95] для низких потенциалов поверхности V_s можно применить выражение:

$$\pm V_s = \frac{Q_{tr}^+ \lambda - (1 - \eta_0) Q_{tr}^- R_0}{2 \varepsilon_0 \varepsilon_r A} \quad (2.12)$$

В интервале энергий $E_0 = 0.2 - 1$ кэВ λ и R_0 имеют сопоставимые значения, поэтому знак V_s будет определяться абсолютными значениями зарядов Q^+ и Q^- . Если $Q_{tr}^+ > Q_{tr}^-$, то зарядка положительная, и наоборот. В свою очередь значения Q_{tr}^+ и Q_{tr}^- можно оценить из формулы [35,95]:

$$\pm Q_{tr} = I_0 t \left[\frac{E_0}{E_i} \delta^h n^h S^h - (1 - \eta) n^e S^e \right], \quad (2.13)$$

где E_i – энергия ионизации (рождения электронно-дырочных пар), n^h и n^e – концентрация ловушек для электронов и для дырок в объеме кристалла соответственно, S^h и S^e – сечения захвата электронов и дырок на уровне ловушечных дефектов. Если доминирует первый член в квадратных скобках, то зарядка положительная, если второй, то отрицательная. Судя по характеристике $V_s(t)$ на рис. 2.10 (а) в нашем случае быстрее заполняются ловушечные уровни для электронов, поэтому в начальный период облучения имеем отрицательный потенциал. На втором этапе зарядки по мере насыщения n^h начинает преобладать первый член уравнения (2.13) и образец начинает заряжаться положительно.

Кинетические характеристики зарядки X-среза кристалла $LiTaO_3$ при энергии первичных электронов $E_0 = 10$ кэВ приводятся на рис. 2.10 (г). Здесь обратим внимание на сравнительно низкое значение равновесного потенциала $V_{s0} = -1.75$ кВ в отличие от высокого значения $V_{s0} = -7.2$ кВ для $LiNbO_3$, полученного при тех же энергиях $E_0 = 10$ кэВ (рис. 2.11 (г)). Чтобы ответить на практически важный вопрос, почему эффективность зарядки у $LiNbO_3$ для всех срезов выше, чем у $LiTaO_3$ в $7.2/1.75 = 4.1$ раза при высоких энергиях облучения (здесь $E_0 = 10$ кэВ), выразим основную формулу отрицательной зарядки диэлектриков [36, 37] для равновесного состояния в виде:

$$V_{s0} = \left\{ \left[\frac{I_0 (1 - \eta_0) t_0}{\varepsilon_0 \varepsilon_r a} + \frac{I_0 (1 - \eta_0) t_0 R_0}{2 \varepsilon_0 \varepsilon_r a^2} \right] - \Delta V \right\} = \frac{Q_{tr}^-}{\varepsilon_0 \varepsilon_r a} + \frac{\Delta Q_{tr} R_0}{2 \varepsilon_0 \varepsilon_r a^2} \quad (2.14)$$

В этом выражении t_0 является временем установления равновесного потенциала зарядки V_{s0} , Q_{tr}^- – отрицательный заряд аккумулярованных электронов, определяемых из

соотношения (2.13), $\Delta Q_{tr} = Q_{tr}^- - (Q_{tr}^- - Q_{tr}^+) = Q_{tr}^+$, где Q_{tr}^+ также определяется из (2.13).

Член $\Delta V = (V_{sb} - V_{s0}) = \frac{I_0(1-\eta_0)t_0R}{2\varepsilon_0\varepsilon_r a^2}$ выражает разность потенциалов V_{sb} в объеме кристалла

(с максимумом на глубине $x_c \approx R_0/2$) и на поверхности V_{s0} . Значение V_{sb} на порядки величин больше, чем ΔV , чего нельзя сказать о составляющих поля в приповерхностной области F_{in} и поля в объеме F_b , где $F_{in} > F_b$, согласно модели, изложенной в §2.2 настоящей работы.

Кинетические характеристики зарядки X-среза кристалла $LiNbO_3$ при энергиях первичных электронов $E_0 = 3$ и 5 кэВ приводятся на рис. 2.11 (б), (в). Соответствующие глубины пробега электронов равны $R_0 = 116$ и 240 нм соответственно. Так же, как и в случае облучения $LiTaO_3$ электронным пучком с энергией $E_0 = 10$ кэВ, в этих экспериментах при стремлении к равновесному состоянию при электронном облучении ток I_1 не равен I_0 , и сумма двух детектируемых токов $I_1 + I_2 \neq I_0$, то есть в балансе также наблюдается явный дефицит. Здесь также имеет значение тот факт, что в данном случае не достигается равновесное значение энергии $E_{2c} \approx 2$ кэВ. Для $E_0 = 3$ кэВ имеем $E_{2c} = (E_0 - qV_{s0}) = (3 - 0.095) = 2.905$ кэВ, для $E_0 = 5$ кэВ имеем $E_{2c} = (E_0 - qV_{s0}) = (5 - 2.1) = 2.9$ кэВ, т.е. близкие значения для этих энергий. Для $LiNbO_3$ при этих энергиях глубина пробега уменьшается до $R_{2c}(E_{2c}) = 110$ нм от исходных глубин $R_0(E_0 = 3 \text{ кэВ}) = 116$ нм, $R_0(E_0 = 5 \text{ кэВ}) = 240$ нм. Таким образом, при изменении эффективной энергии падающих электронов E_L , например, от 5 кэВ до 2.9 кэВ глубина аккумуляции электронов, идущих на зарядку образца, уменьшается от 240 нм до 110 нм.

Теперь разъясним причину, почему $V_{s0}(LiNbO_3) > V_{s0}(LiTaO_3)$. В первую очередь очевидно различие в коэффициенте отражения электронов η_0 , значение которого фигурирует в (2.14). Эти значения, определенные по известной формуле $\eta_0(Z) = \exp(-6.24Z^{-0.5})$, где Z – средний атомный номер вещества (см. таблицу в §2.1), равны $\eta_0(LiTaO_3) = 0.3$, $\eta_0(LiNbO_3) = 0.19$. Но это различие не покрывает в полной мере разницу в значениях V_{s0} для $LiTaO_3$ и $LiNbO_3$. Вторым фактором является различие в ΔV в (2.14) для этих сегнетоэлектриков, который выражает снижение потенциала поверхности V_{s0} за счет нивелирующего электронно-стимулированного тока I_{RIC} , который входит в член ΔV :

$$\Delta V = \frac{I_{RIC}\rho d}{a^2}, \quad (2.15)$$

где ρ – удельное сопротивление диэлектрика, которое у $LiTaO_3$ меньше, чем у $LiNbO_3$ (см. таблицу 1). Это качественное рассмотрение объясняет четырехкратное увеличение зарядовой эффективности $LiNbO_3$ по сравнению с $LiTaO_3$.

Отсюда вытекает и различие в характеристиках тока I_2 , представленных на рис. 2.10 (г) и рис. 2.11 (г). Из их поведения можно предположить, что у $LiNbO_3$ при $E_0 = 10$ кэВ и $j_0 = 10^{-6}$ А/см² уже наступает начальная фаза переполаризации, т.е. образования зародышей доменов. Оценки электрических полей дают следующие значения для $LiNbO_3$: $F_b = 6 \cdot 10^4$ В/см; $F_{in} = 2 \cdot 10^5$ В/см. Таким образом, локальное поле в приповерхностной переходной области F_{in} близко к значению критического поля $F_{cr} = 2.2 \cdot 10^5$ В/см. Аналогичные оценки для $LiTaO_3$ дают $F_b = 3.5 \cdot 10^3$ В/см, $F_{in} = 10^4$ В/см, что меньше $E_{cr} = 4 \cdot 10^4$ В/см.

Для низких энергий облучающих электронов характеристики у $LiNbO_3$ в общем идентичны аналогичным для $LiTaO_3$. В приведенных оценках предполагается, что размер «а» - области облучения из-за расплывания зарядов возрастает приблизительно у $LiNbO_3$ в 2 раза, а у $LiTaO_3$ в 5 раз.

Из графиков рис. 2.11 (г) следует, что через 1 с облучения образуется либо канал утечки тока по поверхности, либо сразу же начинается расплывание заряда из области облучения $A = 100$ мкм \times 100 мкм $= 10^{-4}$ см² в необлучаемую область примерно размером $A^2 = \pi \cdot (0.3 \text{ см})^2 \approx 0.28$ см². Если бы не было расплывания зарядов, то образующееся поле имело бы величину $F_b = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \epsilon_r} = \frac{2250 \cdot 10^{-12} [C]}{10^{-4} [cm^2] \cdot 45 \cdot 10^{-13}} = 50 \cdot 10^5 \frac{V}{cm}$. Это значение вполне достаточно для начала нуклеации нанодоменов, т.е. начала процесса переполаризации в облучаемой области кристалла. Но после быстрого растекания зарядов (или образования каналов утечки зарядов по поверхности) плотность зарядов в необлучаемой области резко падает, и здесь переполаризация невозможна.

Чтобы из экспериментальных графиков вычленил ток смещения, предлагается следующий алгоритм. Из кинетической зависимости потенциала зарядки

$$V_s(t) = V_{s0} \left[1 - \exp \left(-\frac{t}{\tau_0} \right) \right]. \quad (2.16)$$

методом подгонки определяем временную константу $\tau_0 = 28$ с, одинаковую для обеих энергий E_0 (5 кэВ и 10 кэВ). Если проинтегрировать график I_2 на рис. 2.11 (г) или 2.11 (в), то получим эффективное значение детектируемых с подложки зарядов Q_{eff} . Отсюда определяем эффективную емкость всего заряженного участка $C_{eff} = Q_{eff}/V_{s0} = 0.2 \times 10^{-12}$ [Ф], в то время как емкость только облучаемого участка равна $C_q = 0.045 \times 10^{-12}$ [Ф], т.е. в 4.5 раза меньше. Подстановка значения C_q до 1 с облучения и $C_{eff} = \text{const} = 0.2 \cdot 10^{-12}$ [Ф] в течение всего оставшегося времени облучения и значений $V_s(t)$ из (2.13) в формулу (2.9) дают с хорошим приближением ход экспериментального графика $I_2(t)$ на рис. 2.11 (в) и 2.11 (г). Если в формуле (2.9) положить при $t \geq 1$ с $C_{eff} = \text{const} = 0.2 \times 10^{-12}$ [Ф], $V_{s0} = 7.2 \times 10^3$ [В], $dC(t)/dt = 0$, то получим зависимость тока смещения

$I_d(t) = (0.2 \times 10^{-12})(7.2 \times 10^3 \times \exp(-t/28))/28$. График этой функции, непосредственно ответственный за зарядку облучаемой области, приведен на рис. 2.11 (г).

§2.4. Экспериментальные результаты по электронному облучению $\pm Z$ -срезов кристаллов $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$.

Зарядка $\pm Z$ -срезов существенно отличается от рассмотренного выше случая X -среза кристалла. Прежде всего тем, что включается фактор приповерхностного двухслойного распределения зарядов и полей со всеми вытекающими последствиями. На рис. 2.12 приводятся кинетические характеристики зарядки $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$ обоих Z -срезов, полученные при $E_0=5$ кэВ, $j_0=10^{-6}$ А/см². Значения глубин пробегов первичных электронов R_0 равны для $LiNbO_3$ 240 нм, а для $LiTaO_3$ 160 нм. Значения x_q глубин смены знака зарядов, где локализуется максимум поля F_{in}^m , равны для $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$ 40 нм. Указанное значение близко к толщине переходного слоя $l_D = 50$ нм, поэтому поле F_{in}^m действует наиболее эффективно на пограничной поверхности $\pm Z$ -срезов кристаллов (см. рис. 2.6). Это поле в решающей мере определяет процессы растекания зарядов и возможной переполяризации в приповерхностной области при $x \leq l_D$ и в объеме кристалла при $x > l_D$. Примем, что центр тяжести (центроид) слоя отрицательного заряда лежит на глубине максимальной диссипации энергии для данной энергии падающих электронов E_L . Эту глубину x_{cm} мы оценивали по предлагаемому эмпирическому соотношению:

$$x_{cm}/R_L(E_L) = 0.49 \cdot [\exp(-0.022 \cdot Z)]. \quad (2.17)$$

Результирующая эффективная толщина слоя отрицательного заряда, например, для $LiTaO_3$ равна $0.32 \cdot (R_0 - R_{2c})$, а глубина его залегания $\bar{x}_c \approx 0.16(R_0 - R_{2c}) + 0.32R_{2c}$. Например, для $E_0 = 10$ кэВ это значение равно $\bar{x}_c = 114$ нм. На этих глубинах поле $F_{in} = 0$ как раз и меняет знак (см. рис. 2.9 (б)).

Из анализа графиков рис. 2.12 (а) следует, что зарядка $+Z$ -среза $LiTaO_3$ происходит быстро, за время порядка единиц секунд. Но равновесный потенциал V_{s0} невысок, всего $V_{s0} = -225$ В. Если бы не было растекания зарядов и (возможно) переполяризации, то необходимое количество зарядов Q_{tr} для образования этого потенциала равно $Q_{tr} = V_{s0} \times \epsilon_r \epsilon_0 a = 9.5$ пКл. В то же время интегрирование по времени токовой зависимости $I_2(t)$ дает эффективный заряд $Q_{eff} = 350$ пКл, т.е. почти в 35 раз большую величину. Из графика $I_2(t)$ видно, что ток утечки $I_L = 0$, поэтому следует утверждение, что основной вклад в значение $I_2(t)$ дают токи расплывания зарядов I_{sp} .

Аналогично в случае облучения $-Z$ -среза $LiTaO_3$ электронами с энергией $E_0 = 5$ кэВ (рис. 2.12 (б)) видим, что равновесный потенциал V_{s0} имеет невысокое значение: -300 В. Но

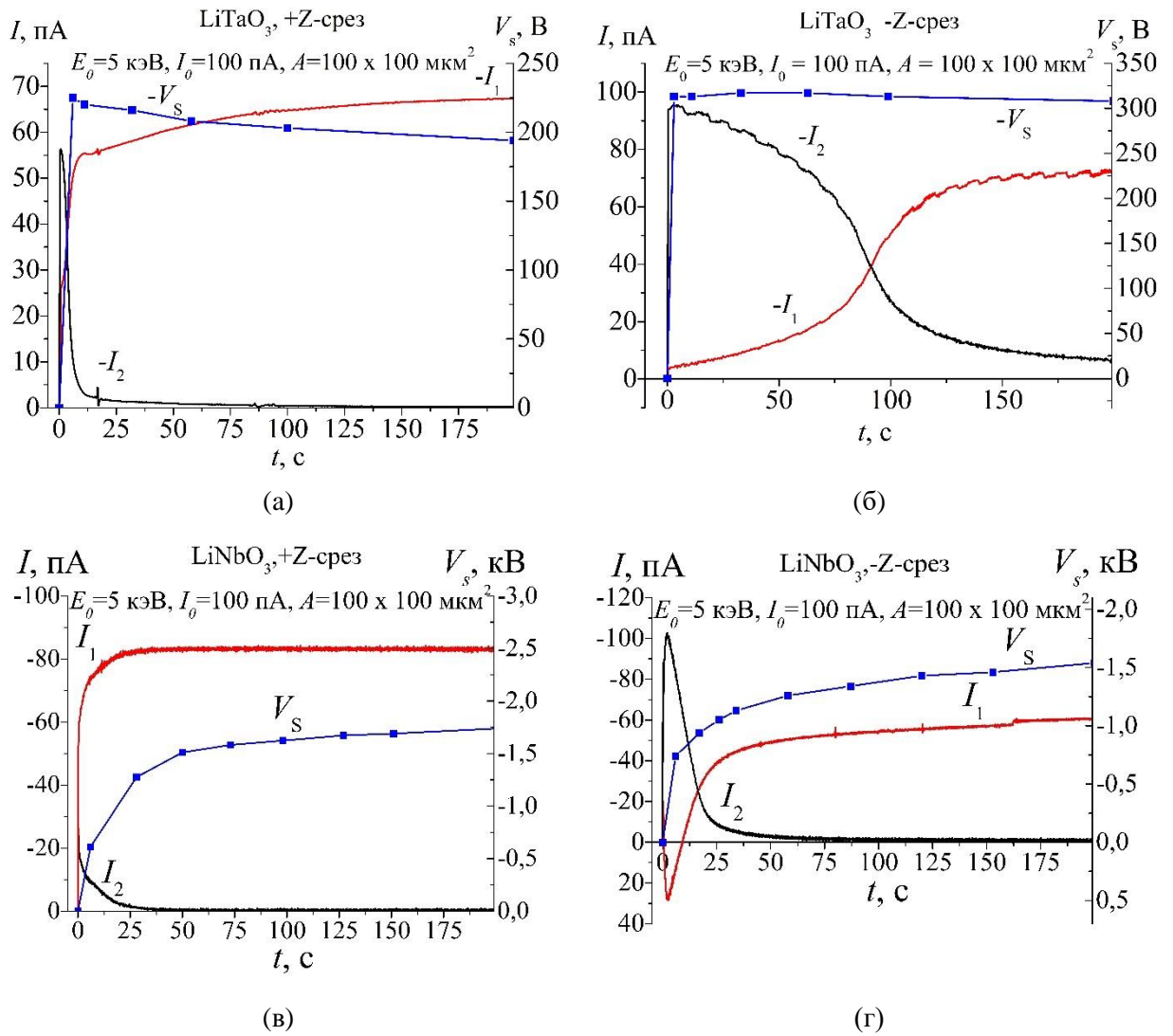


Рис. 2.12. Кинетические характеристики зарядки сегнетоэлектриков при $E_0 = 5$ кэВ, $j_0 = 10^{-6}$ А/см²: (а) $LiTaO_3$, +Z-сре́з; (б) $LiTaO_3$, -Z-сре́з; (в) $LiNbO_3$, +Z-сре́з; (г) $LiNbO_3$, -Z-сре́з.

есть большое отличие: постоянная времени достижения токов равновесных значений на два порядка больше временной постоянной достижения своего равновесного значения потенциалом. Если бы не было растекания зарядов и переполяризации, то необходимое количество зарядов Q_{tr} для образования равновесного потенциала в этом случае равно $Q_{tr} = V_{s0} \times \epsilon_r \epsilon_0 a = 12.6$ пКл. А интегрирование по времени зависимости $I_2(t)$ дает очень большое значение эффективного заряда $Q_{eff} = 8,5$ нКл, т.е. почти в 675 раз большую величину. Несмотря на то, что ток утечки $I_L \neq 0$, из-за такого большого расхождения в значениях зарядов Q_{tr} и Q_{eff} полагаем, что и в этом случае основной вклад в значение $I_2(t)$ дают токи расплывания зарядов вне области облучения I_{sp} .

Потенциал поверхности на $\pm Z$ -сре́зах $LiNbO_3$ ($V_{s0} \cong 1.5$ кВ) на порядок величины больше, чем у $LiTaO_3$, что показано на рис. 2.12 (в, г). Время зарядки также на порядок величины больше, чем у $LiTaO_3$. Столь сильные различия в кинетических характеристиках

зарядки было объяснено в предыдущем параграфе работы. На рис. 2.12 (г) выявляется необычная аномалия в характеристике I_1 – ток со сферического коллектора выдает инверсные положительные значения в начальные моменты облучения. Этот феномен будет подробнее изложен и объяснен немного позже. Положительный знак тока I_1 связан с сильными скачками тока I_2 и градиента потенциала $dV(t)/dt$ в начале электронного облучения. Эти скачки посредством электрической индукции передаются и фиксируются на внешнем электроде – полусферическом коллекторе электронов (см. рис. 2.1). В общем случае ток I_1 не достигает значения I_0 , так как равновесное значение E_{2c} заряженных образцов $E_{2c} = (E_0 - qV_{s0}) = (5 \text{ кэВ} - 1.5 \text{ кэВ}) = 3.5 \text{ кэВ}$ больше, чем значение второй критической энергии $E_{20} = 2 \text{ кэВ}$. При этой энергии коэффициент эмиссии электронов $\sigma < 1$. На рис. 2.13 представлены кинетические характеристики зарядки исследованных кристаллов при энергии первичных электронов $E_0 = 10 \text{ кэВ}$ и плотности тока $j_0 = 10^{-6} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$.

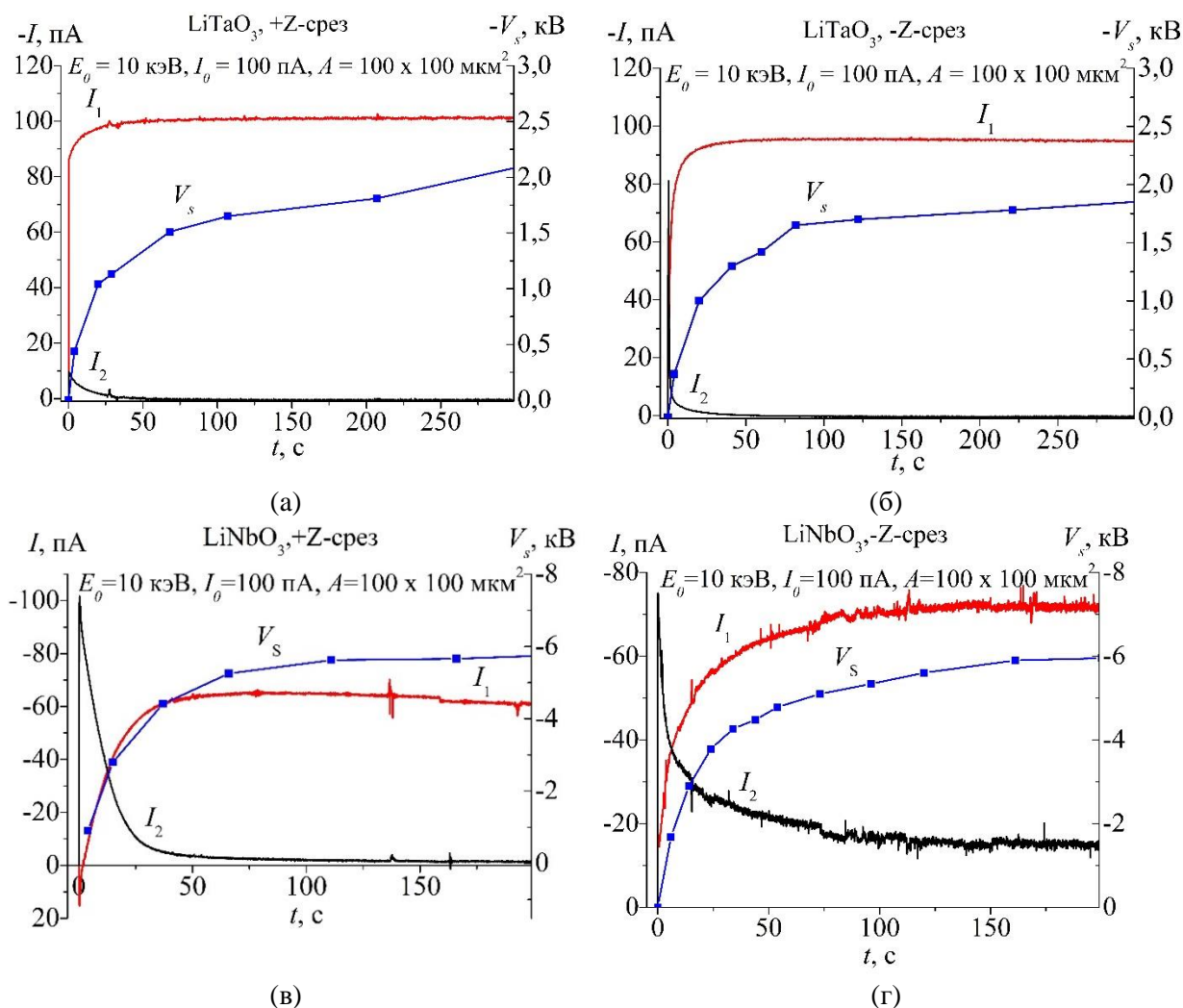


Рис. 2.13. Кинетические характеристики зарядки +Z- и -Z-срезов при $E_0 = 10 \text{ кэВ}$ для LiTaO_3 (а), (б) и LiNbO_3 (в), (г) соответственно.

Неожиданными, на первый взгляд, являются результаты измерений токовых характеристик $I_2(t)$ для $LiTaO_3$, представленных на рис. 2.13 (а, в). Если сравнить их с результатами рис. 2.12 (а, в), полученными при $E_0 = 5$ кэВ, то видно, что эффективный заряд $Q_{eff} = \int_0^t I_2 dt = 85$ пКл, в то время как при $E_0 = 5$ кэВ было $Q_{eff} = 300$ пКл за первые 50 секунд облучения. Вызывают вопросы и оставляют место для дискуссий и другие представленные на рис. 2.13 результаты. Так, если потенциалы V_{s0} в равновесном состоянии у $LiNbO_3$ ($V_{s0} = 5.5$ кВ) и у $LiTaO_3$ ($V_{s0} = 1.9$ кВ) различаются почти в три раза, то максимумы полей F_{in}^m находятся приблизительно на одной глубине x_q ($F_{in} = F_m$) = 75 нм и 65 нм соответственно. Направление полярности срезов мало сказывается на значение потенциалов у обоих кристаллов.

Эволюция процессов зарядки сегнетоэлектриков при низких энергиях облучающих электронов $E_0 = 0.2$ кэВ показана на рис. 2.14. При таких малых энергиях E_0 глубина пробега

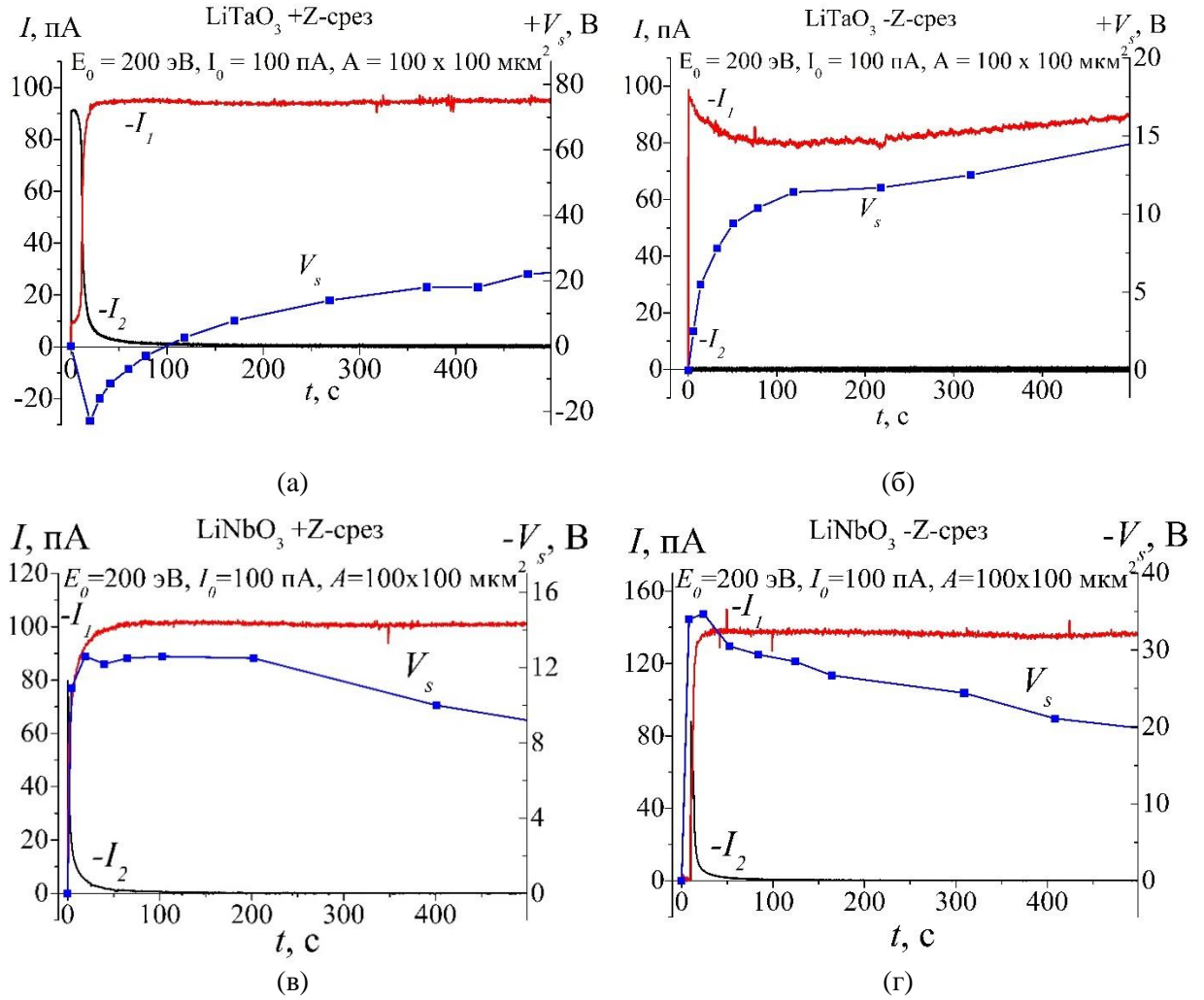


Рис. 2.14. Кинетические характеристики зарядки $LiTaO_3$ +Z-среза (а), -Z-среза (б) и $LiNbO_3$ +Z-среза (в) и -Z-среза (г) при $E_0 = 0.2$ кэВ.

R_0 составляет единицы нанометров, поэтому все процессы зарядки происходят в очень тонком приповерхностном слое. Результаты получаются мало предсказуемыми из-за различных поверхностных свойств мишени, зависящих в основном от состава адсорбирующего слоя, отличающегося для случаев + или – срезов кристаллов. Под воздействием электронного облучения происходит не только зарядка-перезарядка этого слоя, но и десорбция летучих компонент вещества контаминационного компенсирующего слоя на поверхности.

Необычно выглядят зарядовые характеристики для $LiTaO_3$ +Z-среза. В начале облучения до времени порядка 100 с фиксируется отрицательная зарядка до $V_s = -20$ В, затем идет медленно нарастающая положительная зарядка. Это свидетельствует о том, что перед облучением на поверхности +Z-среза существовал слой отрицательных компенсирующих зарядов. Его нейтрализация произошла примерно через 10 с облучения, т.е. при дозе облучения приблизительно $Q_{eff} = \int_0^{10} I_2 dt = 500$ пКл. Однако для компенсирующей зарядки поверхности $-V_s = 20$ В требуется только $Q_{tr} = (-20 [В]) \times 42 \times 10^{-13} [Ф/см] \times 10^{-2} [см] = 0.84$ пКл. Столь малый заряд на площади $A = 10^{-4} \text{ см}^2$ не способен вызвать поляризацию, из чего заключаем, что у $LiTaO_3$ довольно сильно расплывание зарядов, скорее всего по пленке адсорбата. Тогда $Q_{tr} = 500$ пКл, но этот заряд распределяется теперь на всей площади облучаемого кристалла, что опять приводит к измеренному значению $V_s = -20$ В. После полной компенсации отрицательных зарядов в контаминационной пленке наступает этап ожидаемой медленной положительной зарядки поверхности. На -Z-срезе на поверхности изначально присутствуют положительные заряды компенсирующего слоя адсорбата. Поэтому при облучении электронами просто происходит медленная положительная дозарядка поверхности. При этом расплывания положительных зарядов на -Z-срезе не зафиксировано. Это говорит о различии в составе и электрофизических свойствах адсорбирующей пленки на $\pm Z$ -срезах $LiTaO_3$.

В отличие от $LiTaO_3$ на обоих срезах $LiNbO_3$ при $E_0 = 0.2$ кэВ с самого начала облучения неожиданно детектируется отрицательный потенциал (рис. 2.14 (в, г)). Причина тому для +Z-среза аналогична рассмотренному случаю для $LiTaO_3$, но исходный отрицательный потенциал на -Z-срезе нуждается в комментарии. Можно предположить, что в данном случае компенсация отрицательного заряда на поверхности была не полной. Постепенно при облучении происходила докомпенсация за счет положительной зарядки облучающими электронами. В итоге имеем медленно спадающую во времени характеристику $-V_s(t)$, представленную на рис. 2.14 (г). К сожалению, у нас нет данных и не

было возможности определять состав и электрофизические свойства контаминационных пленок с компенсирующими зарядами на кристаллах $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$ обоих срезов. Этот вопрос ещё требует своего решения. По указанной причине пока что трудно поддаются объяснению и кинетические характеристики зарядки обоих кристаллов при $E_0 = 700$ эВ, а также $LiNbO_3$ при $E_0 = 500$ эВ, приведенных на рис. 2.15.

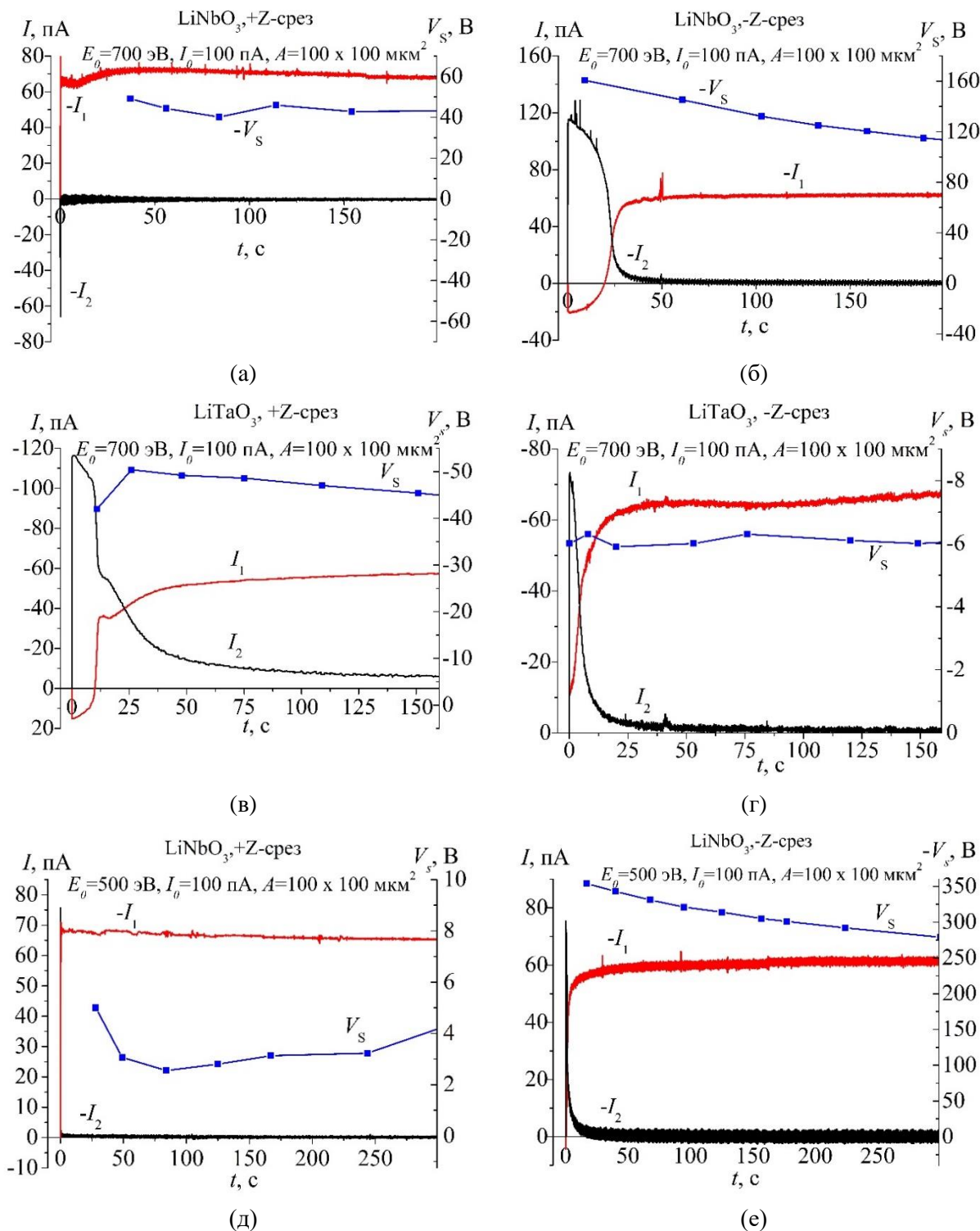


Рис. 2.15. Кинетические характеристики $LiNbO_3$ +Z-среза (а), -Z-среза (б) и $LiTaO_3$ +Z-среза (в) и -Z-среза (г) при $E_0 = 0.7$ кэВ и $LiNbO_3$ +Z-среза (д), -Z-среза (е) при $E_0 = 0.5$ кэВ.

Глубины пробега облучающих электронов равны приблизительно 10 нм для $LiTaO_3$ и 15 нм для $LiNbO_3$ при $E_0 = 700$ эВ и 6 нм для $LiTaO_3$ и 9 нм для $LiNbO_3$ при $E_0 = 500$ эВ. Эти глубины больше, чем толщина контаминационного слоя t , но меньше толщины переходного слоя толщиной l_D (см. рис. 2.6). В случае облучения с энергией $E_0 = 700$ эВ для +Z-срезов обоих кристаллов потенциал $V_s(t)$ быстро достигает квазиравновесного отрицательного значения порядка $-50 \div -60$ В. На рис. 2.15 (д) мы наблюдаем, наоборот, положительную, но очень незначительную зарядку ($V_{s0} \approx 4$ В).

Для +Z-среза $LiTaO_3$ при энергии облучения 700 эВ наблюдается уменьшение по модулю поверхностного потенциала в процессе зарядки от -50 В до равновесного значения ~ -16 В за относительно длительное время – 1500 секунд (на графике не отображено). При этом стоит отметить, что значение равновесного потенциала V_s для -Z-среза в процессе облучения электронным пучком с энергией 700 эВ практически не менялось и составляло значение $V_s = -6$ В. Совершенно по-разному выглядят графики токов с подложки I_2 и токов с полусферического коллектора I_1 . Для $LiNbO_3$ на +Z-срезе как при $E_0 = 700$ эВ, так и при $E_0 = 500$ эВ, ток I_2 в начальный момент времени инвертирован, а на -Z-срезе имеет аномально высокие значения. Возможно, последний результат есть следствие усиленного растекания заряда по поверхности. На -Z-срезе $LiNbO_3$ при $E_0 = 700$ эВ наблюдается инверсия уже не тока I_2 , а тока I_1 , причем соответствующая характеристика тока I_2 коррелирует с представленной кривой I_1 . Причиной этого феномена является вклад, как уже упоминалось выше, электростатически индуцированного тока на полусфере.

Во всех случаях, представленных на рис. 2.15 (кроме результата на рис. 2.15 (а)) токи I_2 значительно больше собственно токов смещения I_d , идущих на зарядку. Значит избыточная доля тока I_2 идет либо на поляризацию, что маловероятно, либо на растекание по поверхности. Но, с другой стороны, поле F_{dip} в переходной зоне l_D может достигнуть весьма значительной величины (порядка 10^5 В·см⁻¹), что достаточно для начала поляризации кристаллов в этой приповерхностной области.

Здесь уместно отметить следующий существенный момент, касающийся отрицательной зарядки всех срезов $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$ в начальные моменты электронного облучения при $E_0 = 200$ и 300 эВ. Известно, что при энергиях $E_0 < E_{01}$ у всех диэлектриков коэффициент эмиссии $\sigma < 1$. Значение первой кроссоверной энергии E_{01} , где $\sigma = 1$, для большинства диэлектриков лежит как раз в диапазоне 0.2 – 0.3 кэВ. Это значение E_{01} неустойчиво, и при облучении в этом интервале $\sigma < 1$ ($\sigma \rightarrow 0$), а V_{s0} приобретает отрицательные значения от единиц до десятков вольт.

Обобщенные результаты измерений потенциалов V_{s0} в области низких энергий облучающих электронов представлены на рис. 2.16. Основной их особенностью являются

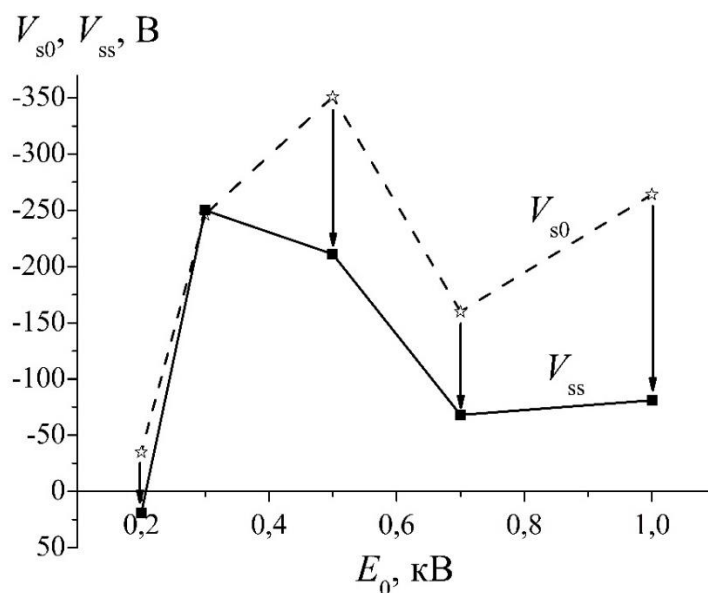


Рис. 2.16. Зависимость равновесного значения поверхностного потенциала V_{ss} и потенциала в первые секунды облучения V_{s0} от энергии первичного пучка электронов E_0 для $-Z$ -среза $LiNbO_3$ при $I_0 = 100$ пА и $j_0 = 10^{-6}$ А/см².

достаточно высокие отрицательные потенциалы по сравнению с диэлектриками, где у последних в этом диапазоне энергий зарядка только положительная. Нелинейный характер зависимостей $V_{s0}(E_0)$ на рис. 2.16 подтверждает специфичное влияние границ поверхностной переходной зоны у сегнетоэлектриков. Так, V_{s0} имеет более высокое значение при E_0 от 300 вплоть до 500 эВ, после чего, начиная с $E_0 = 700$ эВ, несколько падает. При $E_0 = 200$ эВ V_{s0} меняет знак с отрицательного (в первые моменты облучения) на положительный (равновесное состояние). Причем в диапазоне $E_0 = 0.5 - 1.0$ кэВ наблюдается снижение V_{s0} по абсолютной величине по мере зарядки (показано на рис. 2.16 стрелками) от начального до равновесного значений. Причины такого поведения зависимостей $V_s(E_0)$ были изложены выше.

Теперь рассмотрим подробнее причину инверсии тока I_l , представленной выше в некоторых экспериментальных данных. Ранее в статье [96] нами было выдвинуто предположение, что возникновение положительного тока I_l (например, рис. 2.12 г, 2.13 в, 2.15 б, в, е) связано с передачей через емкостную связь электростатического смещения вследствие возникновения на образце положительного потенциала. Для наглядности такого эффекта приводим отдельно токовые характеристики $LiNbO_3$ для $\pm Z$ -срезов в уменьшенном временном диапазоне на рис. 2.17.

Для проверки этого предположения был проделан следующий эксперимент: в этой же конфигурации вместо образца был помещен медный проводок диаметром $D = 500$ мкм,

на который можно было подавать положительное (и отрицательное) смещение. Перед началом эксперимента ток зонда измерялся при помощи цилиндра Фарадея и устанавливался на используемое при измерении характеристик зарядки значение, равное $I_0 = 100$ пА при $E_0 = 5$ кэВ. На рис. 2.18 представлены результаты проведения этих экспериментов.

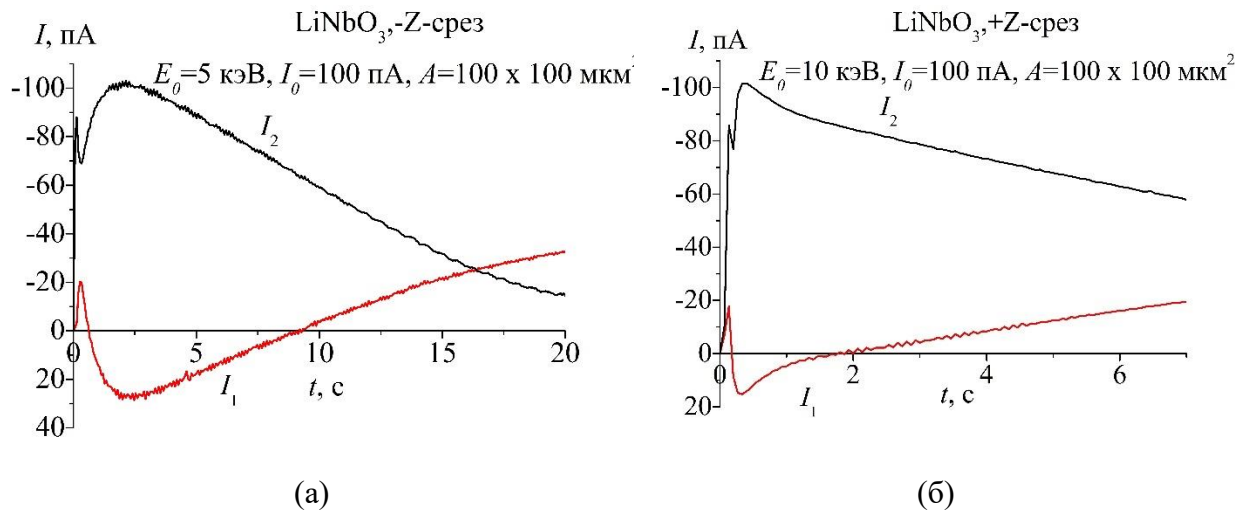


Рис. 2.17. Ток со сферического коллектора I_1 и с подложки I_2 ниобата лития для $-Z$ -среза (а) и $+Z$ -среза (б) при облучении электронами с энергиями 5 кэВ и 10 кэВ соответственно.

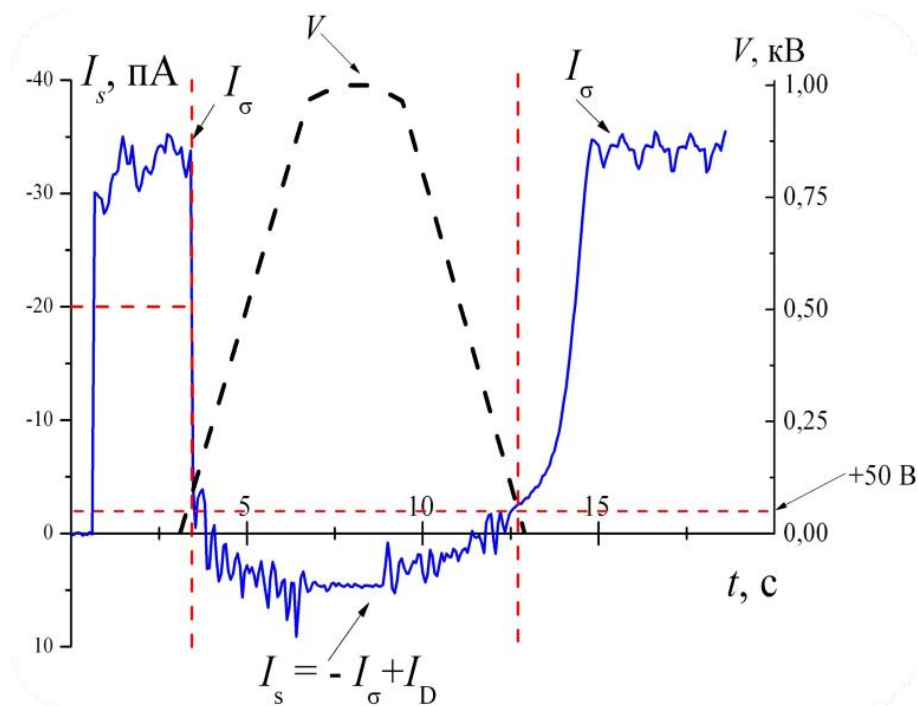


Рис. 2.18. Результаты проведения проверки емкостной связи между полусферическим коллектором и образцом. Синяя кривая – ток, регистрируемый с полусферического коллектора; черная кривая – качественное следование потенциала, подаваемого на медную проволоку - образец.

Вначале, после позиционирования электронного пучка на образец, ток эмиссии с полусферического коллектора равнялся $I_\sigma \sim 33$ пА. Этот ток представлял собой сумму тока

отраженных электронов I_η и тока вторичных электронов I_δ : $I_\sigma = I_\eta + I_\delta$. При подаче на образец напряжения +50 В ток, регистрируемый с полусферического коллектора, уменьшался до величины примерно - 20 пА. Это связано с захватом вторичных электронов I_δ положительно заряженным образцом и, таким образом, на полусферическом коллекторе регистрировался только ток отраженных электронов I_η . При дальнейшем увеличении напряжения до +1 кВ и последующем уменьшении обратно до 0 В на коллекторе регистрировалась смена знака измеряемого тока I_s (рис. 2.18). Таким образом, регистрируемый сигнал с полусферического коллектора в момент, когда на образец подается меняющееся со временем напряжение, представляет собой алгебраическую сумму тока электронной эмиссии I_σ и имеющего обратную полярность тока смещения I_D :

$$I_s = -I_\sigma + I_D = -(I_\delta + I_\eta) + I_D \quad (2.17)$$

Поэтому, если ток смещения по модулю больше, чем ток электронной эмиссии, то результирующий сигнал будет положительным, и поэтому регистрируется смена знака сигнала с коллектора. Ток смещения I_D представляется в виде:

$$I_D = \frac{dQ_{tr}(t)}{dt} = \frac{d[V_s(t)C(t)]}{dt} = C_s(t) \frac{dV(t)}{dt} + V_s(t) \frac{dC_s(t)}{dt}, \quad (2.18)$$

где C_s – эффективная емкость между полусферическим коллектором и образцом (см. рис. 2.4). Учитывая, что ток $I_\sigma = I_\eta = 20$ пА в момент подачи положительного напряжения на образец, эффективная емкость измеряемой системы в контрольном эксперименте составляла $C_1 \approx 100$ фФ.

Если принять значение коэффициента отражения $\eta = 0.18$ для $LiNbO_3$, тогда ток отраженных электронов $I_\eta = \eta I_0 = 18$ пА, что дает согласно (2.18) значение $I_D = 46$ пА для +Z-среза (при $E_0 = 10$ кэВ) и $I_D = 33$ пА для -Z-среза (при $E_0 = 5$ кэВ).

Рассчитанное по формуле 2.18 значение I_d для тестового эксперимента по порядку величины совпадает с измеренным значением $I_s = 40$ пА (см. рис. 2.18).

Для $\pm Z$ -срезов $LiNbO_3$ приведенные на рис. 2.17 характеристики начального этапа зарядки при высоких E_0 наглядно демонстрируют необычную для диэлектриков кинетику регистрируемых токов I_1 и I_2 . Вначале (при $t < 1$ с) происходит быстрая начальная зарядка образцов и ток зарядки I_d вызывает пички тока I_1 и I_2 , после чего вследствие расплывания зарядов и возможного начала переполаризации ток I_2 медленно спадает, а ток I_1 претерпевает смену знака, после чего плавно нарастает за счет вклада тока I_σ .

Кратко резюмируя представленные выше результаты, приходим к заключению, что механизм зарядки сегнетоэлектриков под воздействием электронного облучения чрезвычайно сложен, во многом отличается от случая зарядки обычных диэлектриков.

Различие в основном обусловлено наличием компенсирующего слоя контаминации, разного по составу и толщине на положительно и отрицательно поляризованных участках поверхности. Этот слой, в зависимости от энергии облучающих электронов и глубины выхода эмитированных электронов, может существенно изменять эмиссионные и зарядовые характеристики сегнетоэлектриков. К тому же трудно поддается учету неизбежная десорбция в вакууме атомов вещества контаминационной пленки.

Вторым важным фактором, существенно влияющим на измеряемые характеристики зарядки сегнетоэлектриков, является возникновение при определенных условиях электронного облучения токов переполаризации доменов I_p , а также тока расплывания вне зоны облучения I_{sp} . При измерениях эти токи дают отклик в цепи измерений как тока эмиссии I_σ , так и тока смещения I_D , поэтому в баланс токов (зарядов) следует включить непременно и эти компоненты:

$$I_0 = I_0(\delta + \eta) + [I_d + I_{sp} \pm I_p + I_L]. \quad (2.19)$$

Здесь, как и прежде, I_0 – ток облучающих электронов, δ и η – коэффициенты эмиссии вторичных и отраженных электронов, I_d – это ток смещения (аккумуляции зарядов), I_{sp} – ток расплывания зарядов вне области облучения образца, I_p – ток возможной переполаризации, I_L – ток утечки. Примечательно, что знак тока переполаризации может быть как положительным, так и отрицательным, в зависимости от полярности зарядки и исходной полярности облучаемой площади домена. Ток переполаризации доменов можно в первом приближении выразить соотношением [97]:

$$I_p(t) = \frac{\delta V(t)}{R} \frac{dP_s}{dt}, \quad (2.20)$$

где dP_s/dt – это скорость поляризации в объеме $\delta V(t)$. Линейный размер объема V по глубине может изменяться от значения пробега первичных электронов $R = R_0$ до всей толщины кристалла $R = L$. Вклад токов I_p и I_{sp} в измерениях детектируется вместе с I_D (иногда и с I_σ), и этот вклад экспериментально трудно выделить. Но влияние этих компонент токов сказывается на полученных экспериментально токовых характеристиках, продемонстрированных на представленных выше рисунках.

На основе анализа данных рис. 2.12 (г), рис. 2.13 (в) и рис. 2.17 вновь обсудим вопрос о достижении критических значений плотности зарядов σ_q и F_q , необходимых для наступления начала переполаризации. Учтем, что критические дозы и поля (см. таблицу 2) равны $\sigma_q = P_s = 7 \cdot 10^{-5}$ Кл/см², $F_{cr} = 2.2 \cdot 10^5$ В/см для $LiNbO_3$. В условиях наших экспериментов для равновесного состояния это приводит к критическому значению стороны облучаемой области $a_{cr} = V_{s0} \epsilon_0 \epsilon_r / \sigma_{tr}$. Оценки дают следующие значения: для

$\pm Z$ -срезов $LiNbO_3$ при $E_0 = 10$ кэВ $a_{cr} = 4$ мкм, при $E_0 = 5$ кэВ $a_{cr} = 1$ мкм. Для $LiTaO_3$ критическими параметрами являются $\sigma_{cr} = 5 \cdot 10^{-6}$ Кл/см²; $F_{cr} = 4 \cdot 10^4$ В/см. Необходимые размеры площади облучения равны $a_{cr} = 2.7$ мкм при $E_0 = 5$ кэВ, а при $E_0 = 10$ кэВ $a_{cr} = 18$ мкм. Проведенные оценки носят предварительный характер и требуют дальнейшей экспериментальной проверки.

Глава 3

ЗАРЯДКА $LiNbO_3$ И $LiTaO_3$ ПРИ ИОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

§3.1. Методика экспериментов.

Глава 3 написана на основе статей [А2, А3, А5]. Несомненный научный и практический интерес представляет физика взаимодействия ионных пучков с диэлектрическими мишенями. В этом случае электрофизические характеристики зарядки сильно отличаются от аналогичных при электронном облучении. Как было показано в предыдущей главе, при электронном облучении возможна как положительная, так и отрицательная зарядка диэлектриков, причем суммарный коэффициент эмиссии вторичных и отраженных электронов может быть больше или меньше единицы. Иначе обстоит дело при облучении положительными ионами тех же диэлектриков. Как известно, бомбардировка ионами твердого тела вызывает электронную эмиссию, эмиссию распыленных (вторичных) ионов и эмиссию обратно рассеянных ионов первичного пучка. Во всех этих случаях образец заряжается только положительно, причем коэффициент ионно-ионной эмиссии всегда меньше единицы. Электроны в такой ситуации почти не покидают поверхности образца.

Свои особенности положительной зарядки при ионном облучении имеют полярные сегнетоэлектрики. Эта тема мало освещена и изучена в публикациях. Ниже приводятся результаты исследований по обсуждаемой тематике, призванные восполнить этот пробел.

Эксперименты по облучению сегнетоэлектриков $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$ проводились в вакуумной установке с давлением 10^{-6} мбар, показанной на рис. 3.1. Пучок ионов Ar^+ с энергией 1-10 кэВ из дуоплазматрона Арденне 1 облучает объемный сегнетоэлектрик 2, помещенный на металлическую подложку 3 и изолятор 4 внутри заземленного экрана 5. Распыленные и отраженные ионы фильтровались по энергии с помощью тороидального электростатического ионного спектрометра 6. Ток отфильтрованных по энергии распыленных и отраженных ионов I_3 измеряли с помощью детектора (микрочанальной пластины) МКП 9. Ток с металлической подложки I_2 представлял собой сумму тока смещения I_d и токи утечки I_L . Этот метод позволил нам провести эффективные и комплексные измерения основных характеристик зарядки *in situ*: поверхностного потенциала зарядки V_s , токов эмиссии и смещения. Сигналы I_2 и I_3 подавались на компьютер одновременно. Заряд Q_t , накопленный во время ионной бомбардировки, определялся путем интегрирования тока смещения по времени облучения. Первичный ионный ток измеряли с помощью цилиндра Фарадея (не показан на рис. 3.1).

Внутри вакуумной камеры спектрометр может быть заменен на полусферический коллектор 8 для измерения тока эмиссии I_1 . В установке предусмотрена подача напряжения различной полярности на образец U_s . После коллимации ионного пучка

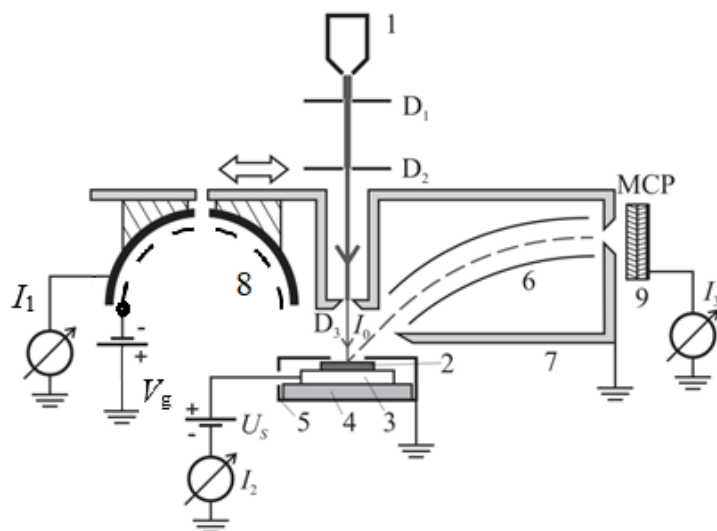


Рис. 3.1. Схема экспериментальной установки: 1 - ионная пушка, 2 - диэлектрическая мишень, 3 – металлическая подложка, 4 - изолятор, 5 - экранирующая камера для образцов, 6 – тороидальный секторный энергоанализатор дефлекторного типа, 7 - корпус спектрометра энергоанализатора, 8 - полусферический коллектор, 9 – пластина микроканального детектора (МКП), D_1, D_2, D_3 - коллимирующие диафрагмы.

системой диафрагм D_1, D_2, D_3 , диаметр облученного пятна на образце составлял около 0,8 мм.

Отметим, что простое покрытие полусферы антидинаatronной сажей (как было в наших экспериментах при электронном облучении) в случае ионного облучения малоэффективно. Вторичные ионы генерируют на покрытой углеродным слоем поверхности полусферы большое количество вторичных электронов. При высоком положительном потенциале поверхности заряженной мишени эти третичные электроны притягиваются к поверхности образца, несмотря на подаваемое смещение +40 В на полусфере. Это приводит к увеличению регистрируемого тока с полусферического коллектора, т.е. к ложному увеличению тока ионной эмиссии. Одновременно уменьшается регистрируемый с подложки ток положительной полярности. Этот паразитный эффект в значительной степени устраняется с помощью антидинаatronной сетки, находящейся под потенциалом $-V_g$ (см. рис. 3.1).

Типичный вид спектров положительных ионов, по сдвигу максимума которых определяется потенциал зарядки $V_s(t)$, приводится на рис. 3.2 (а). Спектральные данные записывались в разные моменты времени. Время записи спектра находилось в диапазоне от 3 до 10 секунд. Следует отметить, что коррекция полученных спектров вследствие зависимости энергетического окна анализатора от функции отклика МКП не была выполнена.

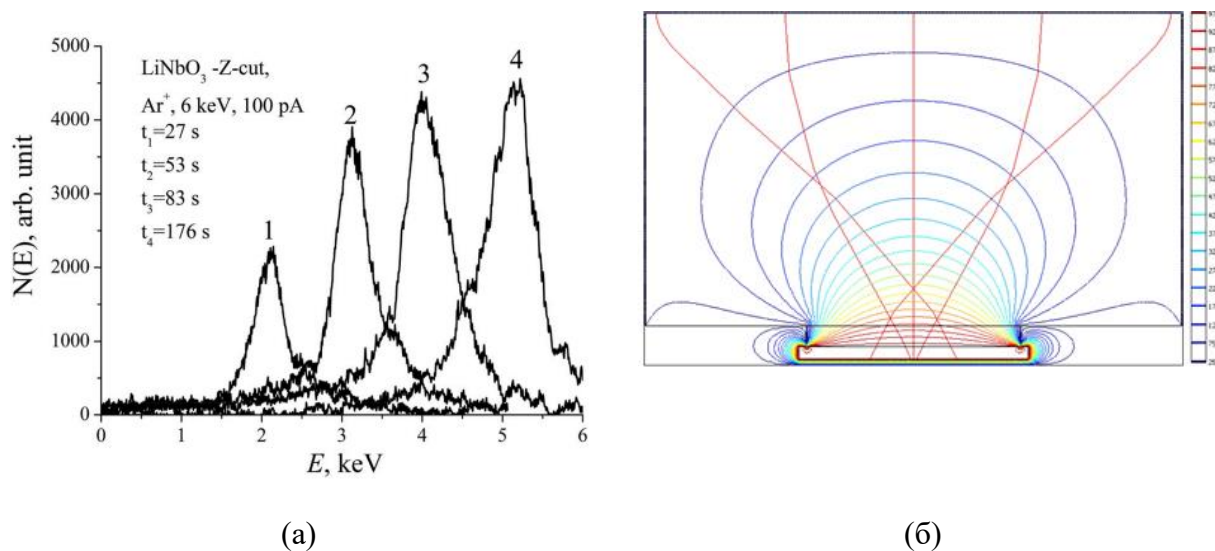


Рис. 3.2. (а) – энергетические спектры положительных ионов Ar^+ , эмитированных с $-Z$ -среза $LiNbO_3$ при облучении с энергией $E_0 = 6$ кэВ. (б) – моделирование эквипотенциальных линий заряженного диэлектрика.

Здесь следует отметить, что амплитуда пика со временем не уменьшается, а даже немного увеличивается. Этот факт является довольно неожиданным. Действительно, количество вторичных ионов должно заметно уменьшаться с увеличением положительного потенциала зарядки V_s , поскольку в этом случае реальная энергия E_L падающих ионов значительно уменьшается ($E_L = E_0 - qV_s$), достигая энергии, приблизительно соответствующей пороговой энергии распыления. Следовательно, вторичная эмиссия ионов в равновесном состоянии должна стремиться к нулю, но экспериментальные результаты, как будет показано ниже, дают парадоксальное увеличение регистрируемого тока эмиссии I_I до значений $\sigma \approx 1$.

Необходимо отметить, что форма представленных спектров никак не отражает истинного распределения эмитированных ионов по энергиям. Они в сильной степени искажены и деформированы вследствие того, что, во-первых, однородно заряженный участок диэлектрика (однородное распределение поверхностных зарядов) образует неоднородное распределение потенциалов и полей рассеяния поверхностью. И, во-вторых, ионы влетают во входную щель дефлекторного спектрометра под различными углами. В результате происходит значительная деформация спектров. Наглядно этот эффект виден из

иллюстративного рис. 3.2 (б), где показаны результаты моделирования электростатических полей и траекторий заряженных частиц с помощью программы «Comsol Multyphysics». При моделировании потенциал заряженного участка диэлектрика брался $V_{s0} = +1000$ В. Из картины на рис. 3.2 (б) видно, что частицы, влетающие в спектрометр под углом 25° относительно нормали к поверхности, имеют разные координаты вылета и разные углы входа в щель спектрометра. Это является причиной размытия спектров и, суммарно с паразитным влиянием третичных электронов на детектируемые токи с полусферы и с подложки, вызывает ошибки измерений поверхностных потенциалов порядка 10%. Измерения эмиссионных характеристик заряжающихся при ионном облучении образцов является не простой задачей. Поэтому для апробации установки были проведены контрольные эксперименты для более простого и во многом уже изученного случая измерений эмиссионных характеристик на металле, в частности на алюминии.

Рассмотрим основные токовые вклады в сигнал при измерении эмиссионных характеристик с заземленной и не заземленной металлической мишени. Введем следующие обозначения: I_0 – первичный ток ионов Ar^+ на мишень, I_{is} – ток распыленных (вторичных) ионов, I_{es} – ток вторичных электронов с образца, индуцированных первичными ионами, I_{ibs} – ток отраженных первичных ионов от мишени, I_{ec} – ток вторичных электронов, выбитых из сферы вторичными ионами или нейтральными атомами, I_{ic} – ток ионов, выбитых ускоренными вторичными ионами с полусферического коллектора. Когда потенциал мишени низкий, ток $I_{ic}=0$, но при больших потенциалах зарядки ускоренные вторичные или отраженные от мишени ионы могут существенно увеличивать I_{ic} . В то же самое время при высоких положительных потенциалах энергия падающих положительных ионов будет уменьшаться, что приводит к увеличению сечения взаимодействия и как следствие к увеличению тока I_{ibs} . Но одновременно с понижением энергии падающих ионов будет возрастать и время их нахождения вблизи поверхности, а следовательно, будет увеличиваться вероятность их нейтрализации. Значит, большинство отраженных ионов будет уходить в нейтральном состоянии. Публикаций с оценками влияния сильного потенциала поверхности на нейтрализацию ионов мы не обнаружили. Так как нейтральные атомы обладают низкой энергией, то током электронов, генерированными ими, также можно пренебречь.

С учетом знака полный сигнал с полусферического коллектора I_c и с образца I_L в общем виде будут выглядеть так:

$$\begin{aligned} I_c &= I_{is} + I_{ibs} - I_{es} + I_{ec} - I_{ic}; \\ I_L &= I_0 - I_{is} - I_{ibs} + I_{es} - I_{ec} + I_{ic}. \end{aligned} \quad (3.1)$$

Коэффициент отраженных ионов Ar^+ от Al мишени очень низок. Как показали расчеты (программа TRIM) для Ar^+ с энергией E_0 от 6 кэВ до 1 кэВ коэффициент отражения $\eta_{ibs} \sim 0,001$. Таким образом, отраженными ионами в (3.1) можно пренебречь.

Рассмотрим баланс токов на Al мишени при ионном облучении ионами Ar^+ с током 500 пА и энергией 6 кэВ (см. рис. 3.3 (а)). При этом на полусферический коллектор, собирающий вторичные частицы, подано напряжение +38 В. В этом случае $I_{ec}=0$ (напряжение на коллекторе удерживает вторичные электроны, выбиваемые с него), а также $I_{is} \approx 0$ (вторичные ионы (ВИ) с низкой энергией не могут попасть на коллектор. Также, можно пренебречь и числом отраженных ионов I_{ibs} . Таким образом, в данном случае ток с полусферического коллектора: $I_{c0} = -I_{es}$.

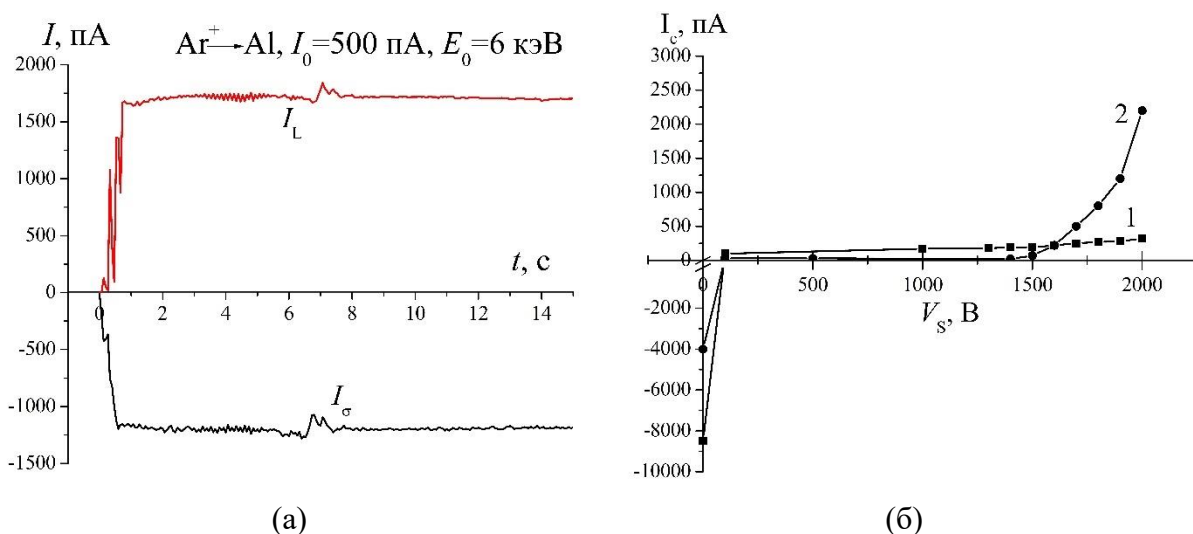


Рис. 3.3. (а) - Зависимость тока эмиссии $I_c=I_{\sigma}(t)$ и $I_L(t)$ для Al в процессе облучения Ar^+ с током 500 пА и энергией 6 кэВ; (б) – Зависимости тока с полусферического коллектора I_c от потенциала V_s : смещение на сфере +40 В, $I_0 = 4500$ пА, $E_0(Ar^+) = 6$ кэВ (график 1) и 2 кэВ (график 2).

Результат простого сложения сигналов $I_{c0} + I_{L0} = I_0$ удовлетворяет балансу зарядов и приводит к значению коэффициента ионно-электронной эмиссии $\gamma = 2.3$. При облучении мишени Al ионами Ar^+ с энергией $E_0 = 6$ кэВ и 2 кэВ при $I_0 = 4500$ пА производилось при подаче на образец смещения от 0 до 2 кВ, а на коллектор-полусферу подавался потенциал +38 В. На рис. 3.3 (б) представлена зависимость тока $I_l = I_c$ с полусферического коллектора от потенциала смещения V_s на образце. При подаче положительного смещения на образец эмитированные ионы будут ускоряться и, в свою очередь, выбивать третичные ионы и электроны с поверхности полусферы. В результате происходит сложное перераспределение регистрируемых токов и зарядов, выраженных соотношением (3.1). Как видно из рис. 3.3 (б) рост тока с полусферического коллектора I_c при высоком потенциале на образце

($V_s \geq 1.5$ кВ, $E_L = 0.5$ кэВ) резко увеличивается. Возможно, это связано с дополнительным вкладом отраженных ионов I_{ibs} , но вероятность для вторичных ионов с низкой энергией ($E_L < 500$ эВ) уйти от поверхности в заряженном состоянии уменьшается по мере уменьшения E_L . Однако эксперимент (рис. 3.3 (б)) выдает противоположный результат – рост тока I_c . Детальной это противоречие будет объяснено ниже, в §3.4.

Рассмотрим теперь влияние условий эксперимента на зарядовые характеристики классических диэлектриков, частным случаем которых являются сегнетоэлектрики. В качестве сравнительного образца возьмем кристалл полиметилметакрилата (ПММА), пленки которого часто используются в качестве покрытий на сегнетоэлектриках при создании доменных решеток с помощью сфокусированных электронных или ионных пучков [26]. В экспериментах использовались как пленочные образцы (ПММА на Si-подложках), так и массивные. Размер массивного кристалла составлял $10 \times 10 \times 0.5$ мм, $\epsilon_r = 2.6$, удельное сопротивление $\rho = 10^{13}$ Ом·см, удельная плотность материала $\rho_m = 1.2$ г/см³. У тонких пленок (толщиной $d = 0.1$ мкм), которые почти не заряжаются из-за больших токов утечки I_L , эмиссионные характеристики схожи с аналогичными для металлов (сравни рис. 3.3 и рис. 3.4).

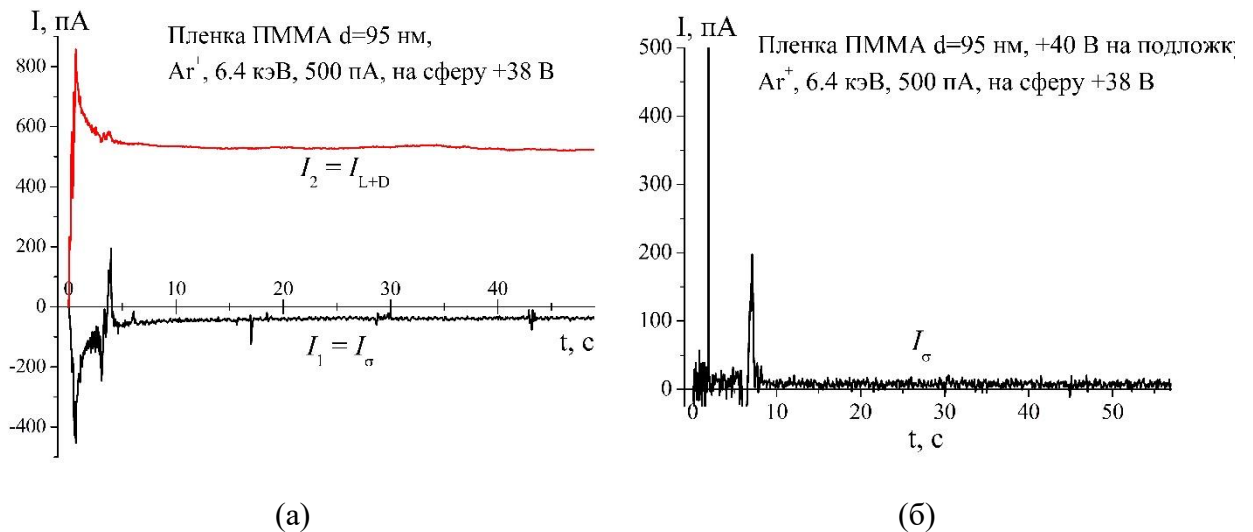


Рис. 3.4. Токовые характеристики при облучении пленок толщиной 95 нм ионами Ar^+ с энергией 6 кэВ и током 500 пА. (а) – кремниевая подложка заземлена, (б) – на подложку подано напряжение +40 В.

Из характеристик на рис. 3.4 видно, что эмиссия электронов из образца в начальный момент времени облучения имеет максимальное значение, а потом спадает до равновесного. Но и в этом состоянии эмиссия ВЭ все-таки происходит, что говорит о незначительности положительной зарядки образца. И только при подаче на образец смещения +40 В эмиссия ВЭ полностью прекращается (рис. 3.4 (б)). Динамика зарядки пленок ПММА в зависимости от их толщины d показана на рис. 3.5 (а, б, в, г). Весьма показательны результаты,

представленные на рис. 3.5 (а). Здесь вначале облучения ($t = 0 - 20$ с) ток I_1 , регистрирующий ток эмиссии частиц, равен нулю, а ток с подложки $I_2 > I_0 = 500$ пА. Такая неожиданная ситуация наблюдается и при облучении сегнетоэлектриков, что будет показано в следующем §3.3 и объяснено в §3.4.

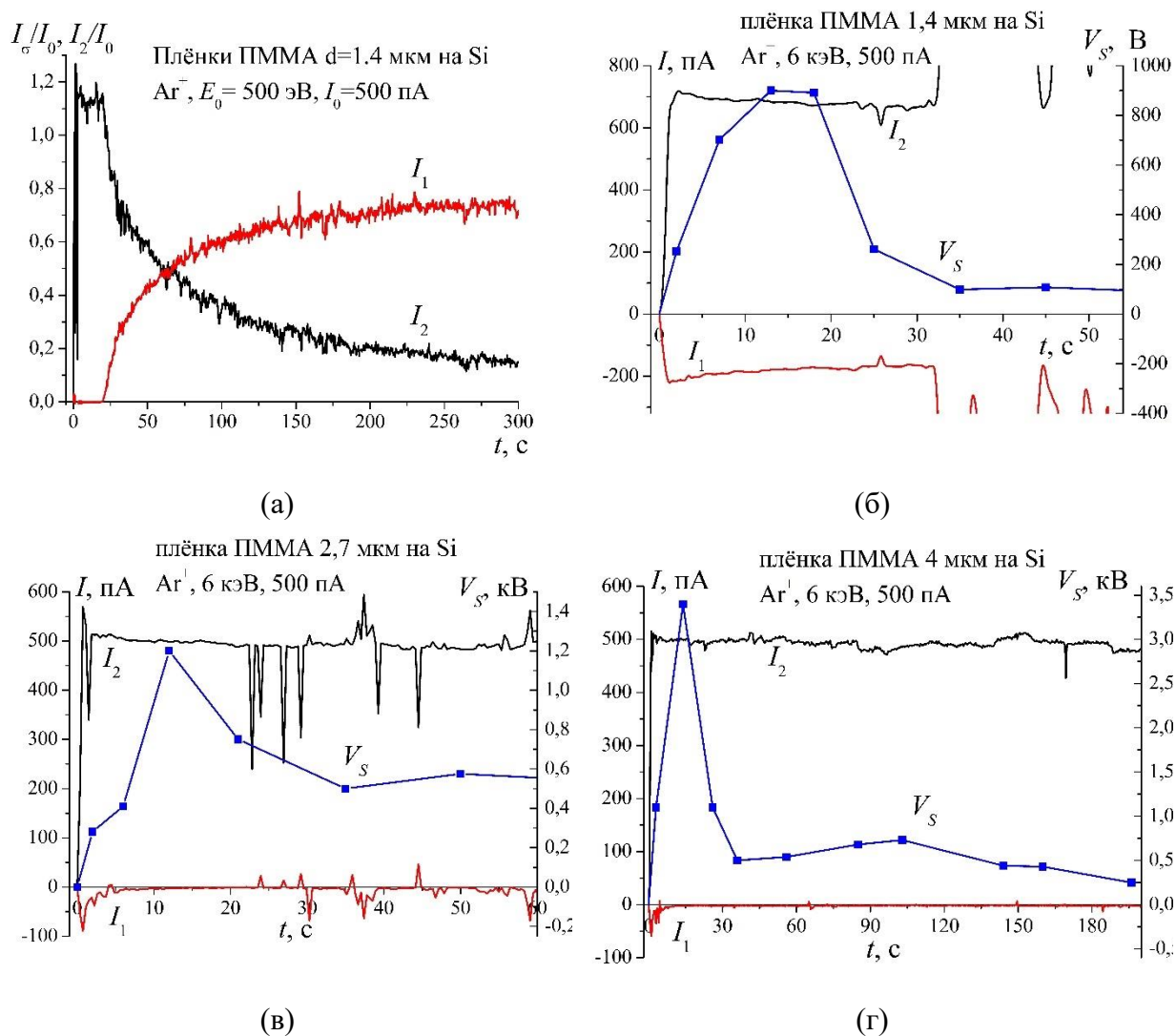


Рис. 3.5. Кинетические характеристики зарядки пленки ПММА при токе $I_0 = 500$ пА: (а) – $d = 1.4$ мкм, $E_0 = 500$ эВ; (б) - $d = 1.4$ мкм, $E_0 = 6$ кэВ; (в) - $d = 2.7$ мкм, $E_0 = 6$ кэВ; (г) - $d = 4$ мкм, $E_0 = 6$ кэВ.

Дополнительную информацию дает сводный рис. 3.6, где представлены следующие зависимости: равновесный потенциал зарядки V_{s0} как функция толщины пленки (а); равновесное значение тока эмиссии $I_\sigma = I_1$ от толщины пленки (б); равновесное значение тока эмиссии $I_\sigma = I_1$ от потенциала образца (в) и от энергии E_0 (г). На указанных графиках данные от $d = 4$ мкм до массивного образца аппроксимированы прямой линией, хотя эта зависимость может быть нелинейной. Представляет определенный интерес характеристики зарядки массивного образца ПММА, представленные на рис. 3.7 (а): потенциал поверхности

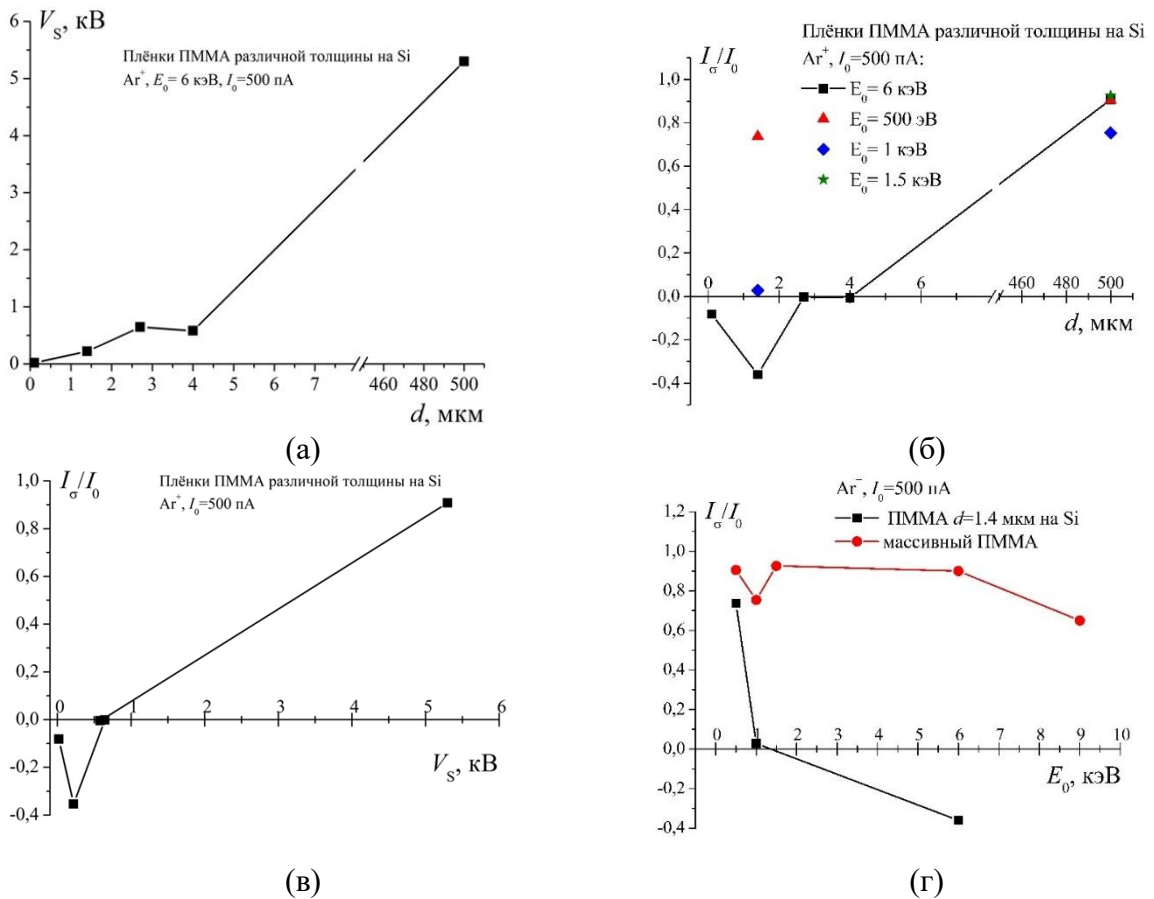


Рис. 3.6. (а) – зависимость потенциала зарядки от толщины ПММА при облучении ионами с энергией $E_0 = 6$ кэВ и $I_0 = 500$ пА; (б) – зависимость равновесного значения коэффициента эмиссии от толщины пленки ПММА; (в) – зависимость коэффициента эмиссии от потенциала образца при облучении ионами энергией $E_0 = 6$ кэВ и $I_0 = 500$ пА; (г) – зависимость коэффициента эмиссии от E_0 при облучении ионами $I_0 = 500$ пА для пленки ПММА толщиной 1.4 мкм и для массивного образца.

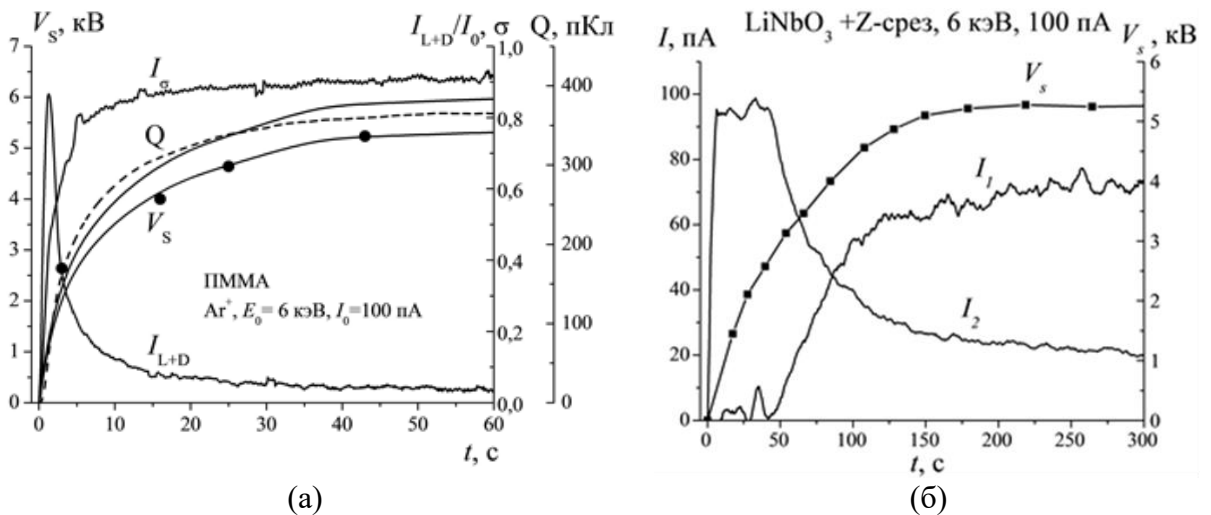


Рис. 3.7. (а) - кинетические характеристики зарядки полимерного диэлектрика ПММА под воздействием ионного облучения: потенциал поверхности V_s , ток с подложки I_2 , ток с полусферического коллектора I_1 . Аккумулированный заряд $Q(t)$ представлен двумя характеристиками. (б) - экспериментально измеренные зависимости потенциала $V_s(t)$, токов с полусферического коллектора I_1 и I_2 с подложки образца сегнетоэлектрика $LiNbO_3 + Z$ -срез.

$V_s(t)$, эмиссионный ток I_σ , ток с подложки I_{L+D} . Необычное поведение коэффициента эмиссионной характеристики $\sigma \approx 1$ может быть вызвано, как предположено в [98], двумя причинами. Во-первых, усилением коэффициента упругого отражения ионов при росте V_s , то есть при уменьшении энергии падающих ионов $E_L = E_0 - qV_s$ по мере зарядки поверхности. Второй возможной причиной может быть ионизация вторичных нейтральных распылённых атомов вещества в поле зарядов над поверхностью образца.

Величина аккумулируемого заряда $Q(t)$ в случае облучения диэлектрика может быть определена двумя способами из экспериментальных графиков. Примем, что в равновесном состоянии насыщения процесса зарядки ток утечки $I_L=0$. Тогда накопление заряда в образце находится при интегрировании тока смещения I_d : $Q = \int_0^{t_0} I_d(t)dt$. По второму варианту $Q(t)$ находится из экспериментального графика $V_s(t)$ по соотношению для равномерно заряженной плоскости в свободном пространстве: $V_s(t) = Q(t)/\epsilon_0\epsilon_r a$, где a – линейный размер стороны заряженного участка, ϵ_0 , ϵ_r – диэлектрические константы вакуума и материала диэлектрика соответственно. Оба вычисленных значения Q приведены на рис. 3.7 (а). Как видно, они довольно хорошо совпадают друг с другом, что говорит о правильности выбранного алгоритма определения аккумулируемых в мишени зарядов $Q(t)$.

На рис. 3.7 (б) представлены зарядовые характеристики сегнетоэлектрика, из которых видны разительные отличия от сравнительных характеристик диэлектрика, показанных на рис. 3.7 (а). Заметно большее значение тока $I_2 \approx I_0$, а также характерное плато на графике I_2 и вместе с тем очень низкое значение тока I_1 на протяжении 50 секунд. К тому же через 300 с облучения ток утечки I_L не равен нулю. Причиной различия является тот факт, что детектируемый экспериментально сигнал I_1 не является для сегнетоэлектрика чистым током эмиссии ионов I_σ , а ток I_2 с подложки не является в чистом виде током смещения I_d . В данном случае имеем суперпозицию токов $I_1=I_\sigma+I_p$, $I_2=I_d+I_L+I_{sp}+I_p$, где I_p есть ток возможной поляризации-деполяризации участка, облучаемого ионами, I_{sp} – ток расплывания зарядов вне области облучения. К сожалению, технически разделить эти токовые компоненты друг от друга из полученных экспериментальных данных невозможно. Но вклад этих токов отражается в отличительных особенностях при зарядке сегнетоэлектриков по сравнению с зарядкой диэлектриков. Так как в случае зарядки сегнетоэлектриков ионным пучком в ток I_2 входят не только токи смещения и утечки, то мы не можем применять тот же алгоритм определения аккумулируемого заряда путем интегрирования тока с подложки. Таким образом, при трактовке экспериментальных результатов следует подходить с осторожностью при определении взаимосвязанных и взаимозависимых характеристик зарядки сегнетоэлектриков.

Приведенные выше результаты исследований зарядки диэлектриков призваны помочь в правильной интерпретации еще более сложных своеобразных характеристик зарядки сегнетоэлектриков $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$, представленных в следующих параграфах работы.

§3.2. Описание трёхслойной модели зарядов для случая облучения сегнетоэлектриков положительными ионами.

При ионном облучении полярных сегнетоэлектриков следует учитывать принципиальную разницу модели зарядки по сравнению с электронным облучением, а именно: представленная в главе 2 четырехслойная модель зарядов, описывающая распределение электрического поля при электронном облучении, трансформируется в трехслойную модель при ионной бомбардировке сегнетоэлектрического кристалла. Это вызвано тем обстоятельством, что при низкоэнергетическом ($E_0 \leq 10$ кэВ) ионном облучении образуется только один слой положительных зарядов в очень тонкой приповерхностной области, толщиной в единицы нм, равной глубине пробега ионов. В известных публикациях по ионному облучению сегнетоэлектриков [76, 89, 99, 100, 101] указанная особенность не нашла должного отражения, поэтому рассмотрим ее здесь более детально. В наших экспериментах проведены исследования процесса зарядки сегнетоэлектрических кристаллов $LiTaO_3$ и $LiNbO_3$ при их бомбардировке ионами Ar^+ с энергией $E_0 = 6$ кэВ, при которой глубина их проникновения R_i сопоставима с толщиной слоя компенсирующих зарядов и толщиной контаминационного слоя t . В итоге происходит аккумуляция положительных зарядов в этом слое и их суперпозиция с компенсирующими исходными зарядами соответствующей полярности на поверхности. Условная картина распределения этих зарядов и соответствующих электрических полей, а также относительные размеры области взаимодействия положительных ионов с кристаллом приводится на рис. 3.8. Для построения модели зарядки и возможной переполяризации сегнетоэлектриков при ионном облучении рассмотрим область, в которой происходит зарядка. Как уже упоминалось выше, глубина проникновения ионов Ar^+ при энергиях ≤ 10 кэВ, рассчитанная с использованием SRIM, менее 10 нм, т.е. зарядка осуществляется только в этом верхнем компенсирующем слое.

Исходно сегнетоэлектрик содержит три поверхностные плотности заряда: внутреннюю плотность зарядов σ_i экранирования, внешнюю с плотностью σ_o (за счет адсорбированных частиц), а также заряд, обусловленный спонтанной поляризацией P_s (рис. 3.8). Эта распределенная система зарядов вызывает внутреннее поле величиной

порядка 10^4 - 10^6 В/см [2, 3]. Для энергии первичных ионов Ar^+ $E_0 < 10$ кэВ глубина проникновения ионов будет меньше, чем глубина слоя экранировки $R < l_D$. Таким образом, зарядка будет происходить в целом в области сегнетоэлектрика, где вектор спонтанной поляризации P_S будет экранирован. При облучении, например, $+Z$ -среза в начальный момент не будет значительного ухода внешних экранирующих зарядов при увеличении потенциала зарядки.

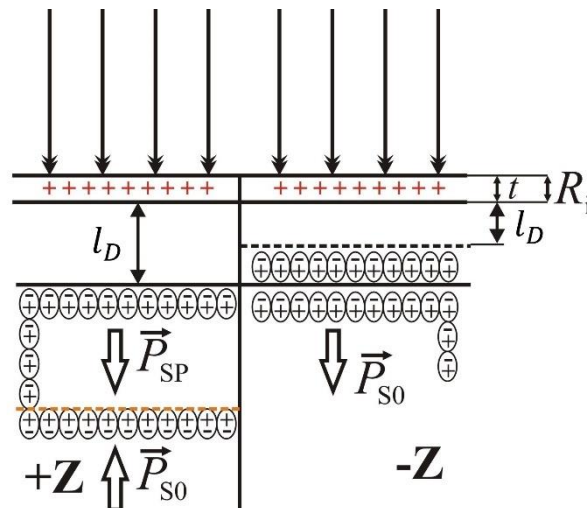


Рис. 3.8. Представление взаимодействия положительных ионов с поверхностью сегнетоэлектрика для $+Z$ - и $-Z$ -срезов.

При дальнейшем накоплении заряда положительная подрешётка сегнетоэлектрического кристалла будет смещаться дальше от области накопления заряда в объеме облучения, а отрицательная подрешётка будет наоборот, смещаться ближе к области облучения. При этом может зарождаться большая группа доменов, способная прорасти до противоположной стороны, как по отдельности, так и в результате их срастания. Хотя, ожидается, что здесь также преобладает срастание доменов, в результате которого будут генерироваться импульсы тока, объединяющиеся в общий ток переключения [102, 103]. При этом вклад тока поляризации в процессе срастания нанодоменов в измеряемые токовые характеристики становится нулевым, и соответствующие токовые характеристики принимают вид, близкий к аналогичным для классических диэлектриков [60, 98, 104]. Прорастание же домена вглубь не вносит существенного вклада в токовые характеристики главным образом из-за того, что скорость движения доменных стенок вглубь значительно меньше, чем скорость доменных стенок в процессе срастания доменов [102]. В дальнейшем, большое число нанодоменов может слиться в один домен и такой домен может прорасти значительно глубже, чем область слоя, экранирующего спонтанную поляризацию. Здесь возникает доменная стенка «голова-к-голове», способная перемещаться в сильном поле

[105]. И таким образом, конечная глубина прорастания домена будет определяться итоговым полем, созданным в результате положительной зарядки сегнетоэлектрика.

Рассмотрим основные этапы зарядки $-Z$ -среза сегнетоэлектрика при ионном облучении, детальнее проиллюстрированные на рис. 3.9. В самый начальный момент облучения, при накоплении небольшого положительного потенциала заряженные положительно адсорбированные ионы внешней экранировки быстро уходят (рис. 3.9 (б)). Как отмечается в работе [106] процесс переключения облегчается за счет зарождения и прорастания множества доменов. В качестве примера можно привести $BaTiO_3$, в котором экспериментальное значение коэрцитивного поля 1 кВ/см, а расчетное 195 кВ/см.

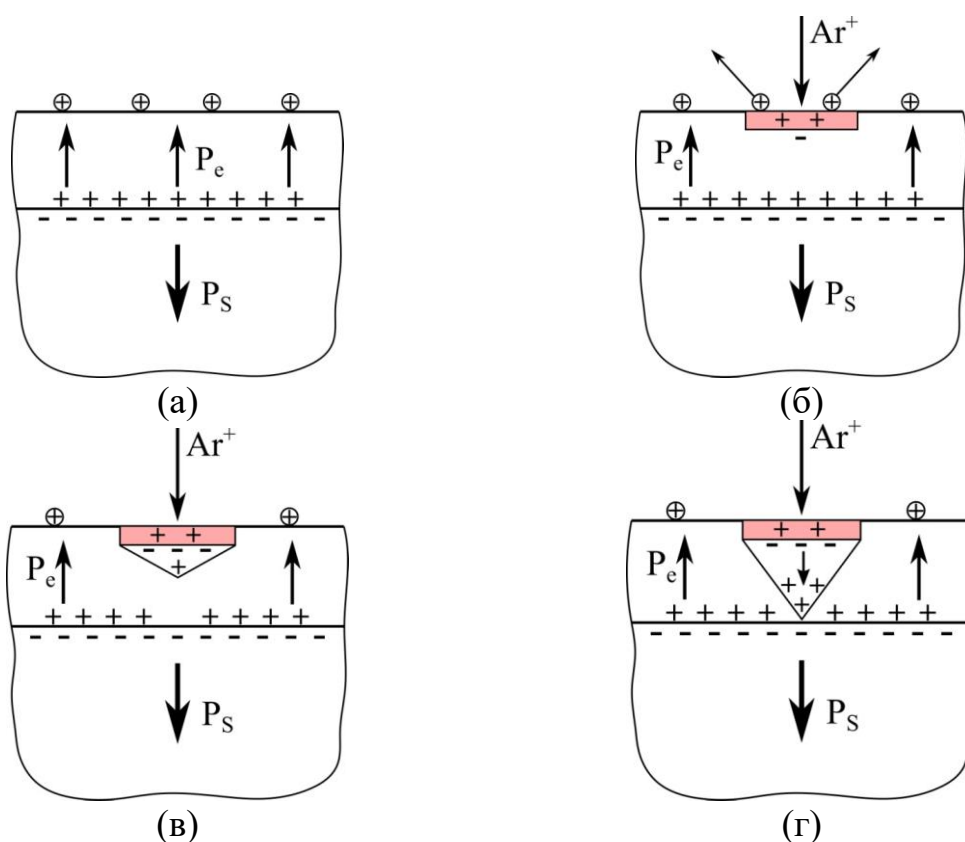


Рис. 3.9. Схема зарядки и возможного переключения поляризации $-Z$ -среза сегнетоэлектрика при ионном облучении. (а) – исходный $-Z$ -срез, (б) – начало ионного облучения, (в) – переключение домена, (г) – равновесное состояние зарядки.

При этом стоит подчеркнуть, что процесс зародышеобразования доменов возникает в основном в находящихся на поверхностях дефектах. И таким образом, поле, достаточное для локального переключения доменов, возникает в основном на поверхностных дефектах, и оно будет меньше, чем коэрцитивное поле материала сегнетоэлектрика. При достаточно высоком поверхностном потенциале зарядки, спустя какое-то время облучения большое число зародившихся доменов сливаются в один домен, и в дальнейшем данный домен будет

прорасти вглубь образца (рис. 3.9 (в)). При дальнейшем накоплении заряда такой домен может разрастаться до величины, сравнимой с глубиной экранировки, после чего образуется устойчивая конфигурация, запрещающая дальнейший рост домена (см. рис. 3.9 (г)). Здесь возникает положительный слой, образованный сдвигом положительной подрешетки сегнетоэлектрика, который будет «расталкивать» более подвижные заряды внутренней экранировки и экранировать вектор спонтанной поляризации $-Z$ -среза сегнетоэлектрика. Таким образом, возможно устойчивое состояние домена на глубине, сравнимой с глубиной дебаевской длины экранировки.

Итак, из схематического представления зарядки сегнетоэлектрика при облучении положительными ионами следует, во-первых, что для $-Z$ -срезов переполаризации в объеме сегнетоэлектрика не происходит (возможна частичная поляризация в переходном слое, при этом длина l_D уменьшается), в то время как на $+Z$ -срезе она наступает, если внесенная ионным облучением плотность поверхностного заряда $\sigma_q \geq P_s$. Это равнозначно условию переполаризации: $F_q \geq E_c$, где E_c – коэрцитивное значение поля. Для $LiTaO_3$ и $LiNbO_3$ значения коэрцитивного равны приблизительно 2×10^5 В/см. Во-вторых, полярность среза не будет сильно влиять на результирующий поверхностный потенциал зарядки, так как она происходит в изначально нейтральной области (в экранирующем слое), где спонтанная поляризация отсутствует.

Для расчета полей необходимо знать распределение зарядов в пространстве облучения. Примем в первом приближении более общую по сравнению с рассмотренной в §2.2 формулу для распределения приведенных зарядов в приповерхностной области сегнетоэлектриков:

$$\frac{\rho_p(y)}{\rho_{ps}} = (A - By) \exp \left[-B \left(y - \frac{1}{B} \right)^2 \right], \quad (3.2)$$

где $y = x/x_q$, x_q – глубина, на которой происходит смена знака зарядов, ρ_{ps} – плотность поверхностных зарядов при $y = 0$, параметр A характеризует величину $\rho_{ps}(y = 0)/\rho_{ps}^{max}$, ρ_{ps}^{max} – максимальная плотность зарядов на глубине $\approx 2x_q$, параметр B характеризует величину $x_q = R_0/B$. « A » определяется в диапазоне $[0 - 2]$, « B » в диапазоне $[1 - 10]$.

Интегрирование выражения (3.2) дает распределение электрического поля $F_p(y)$ по глубине:

$$\frac{F_p(y)}{F_{p0}} = \frac{1}{2} \left\{ \exp \left[-\frac{(By - 1)^2}{B} \right] - \frac{\sqrt{\pi}(A - 1) \operatorname{erf} \left(\frac{1 - By}{\sqrt{B}} \right)}{\sqrt{B}} \right\}, \quad (3.3)$$

где erf – это функция ошибок, F_{p0} – максимальное значение поля в точке $y = x/x_q$. Распределения зарядов и полей, рассчитанные по формулам 3.2 и 3.3 приводятся на рис. 3.10.

На поля $F_p(x)$ в процессе облучения ионами накладывается поле F_q , создаваемое аккумуляруемыми положительными зарядками. Эти поля рассчитываются согласно [107] путем дифференцирования выражения для распределения потенциала однородно заряженного участка поверхности с линейным размером a :

$$V(x, r) = \frac{2Q}{\lambda a^2} [\sqrt{a^2 + x^2} - x] - \frac{Qr^2}{2\lambda} (a^2 + x^2)^{-\frac{3}{2}}, \quad (3.4)$$

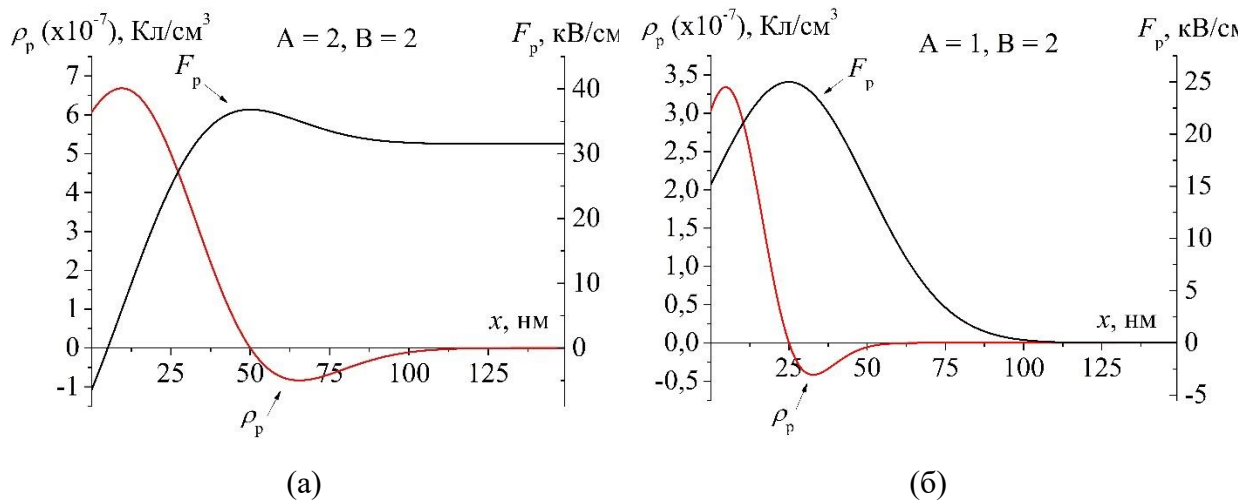


Рис. 3.10. Рассчитанные распределения плотности зарядов (красные кривые) и электрических полей (черные кривые) в необлученном сегнетоэлектрике в зависимости от параметров «A» и «B».

где r – радиальная координата, $\lambda = 2\pi\epsilon_0(1 + \epsilon_r)$, a – радиус заряженного диска. В центре диска:

$$V(x, 0) = \frac{2Q}{\lambda a^2} [\sqrt{a^2 + x^2} - x].$$

Отсюда производная по координате x дает поле F_q в одномерном приближении:

$$\frac{F_q^+(x)}{F_q(0)} = \left[\frac{x}{\sqrt{a^2 + x^2}} - 1 \right], \quad (3.5)$$

где поле на поверхности $F_q(0) = \frac{Q_{tr}}{\pi a^2 \epsilon_0 \epsilon_r}$. Здесь уместно еще раз подчеркнуть, что в условиях наших экспериментов ионы аргона Ar^+ с энергией $E_0=6$ кэВ имплантируются только в приповерхностный компенсирующий слой с положительными зарядами для $-Z$ -среза и отрицательными зарядами для $+Z$ -среза для исходно биполярного распределения зарядов (см. рис. 3.8). По этой причине суперпозиция полей происходит между $F_q(x)$ и

$E_p(x)$, причем последняя составляющая эффективного суммарного поля F_{eff} берется с соответствующим знаком плюс или минус, т.е. $F_{eff} = F_q(x) \pm E_p(0)$.

На рис. 3.11 приводятся результаты расчетов полей для двух значений a : $a_1 = l_D = 50 \text{ нм} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ см}$ и $a_2 = 35 \cdot 10^{-3} \text{ см}$. Первый параметр близок к случаю записи микродоменов сфокусированным ионным пучком, а второй соответствует условиям наших экспериментов. Так, для $E_0 = 6 \text{ кВ}$ имеем измеренное значение потенциала на LiNbO_3 $V_{s0} = 4.25 \text{ кВ}$ при радиусе пятна облучения $a_2 = 35 \cdot 10^{-3} \text{ см}$. Отсюда находим значение имплантированных зарядов $Q_{tr} = 6.7 \times 10^{-10} \text{ [Кл]}$ и поля F_q на поверхности: $F_q(0) = 1.24 \times 10^5 \text{ [В} \cdot \text{см}^{-1}]$. Если принять, что исходный заряд сегнетоэлектрика скомпенсирован наполовину, то $E_p(0) = 0.5 \times 10^5 \text{ [В} \cdot \text{см}^{-1}]$. Пользуясь этими допущениями, были рассчитаны распределения полей, приведенных на рис. 3.11, для сфокусированного (а) и расфокусированного пучка ионов (б), а также суперпозиция этих полей.

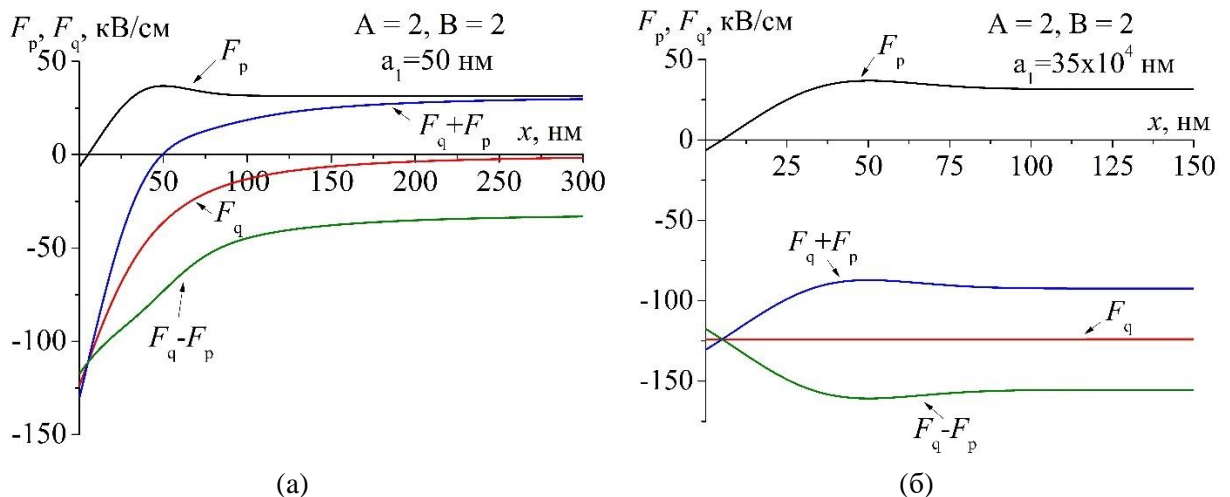


Рис. 3.11. Распределение электрических полей в сегнетоэлектрике при облучении ионами сфокусированным пучком (а) и в режиме расфокусировки (б).

Интересно и важно отметить, что в наших экспериментах на $+Z$ - и $-Z$ -срезах и X -срезах обоих кристаллов получаются приблизительно одинаковые зарядовые характеристики $I_1(t)$ и $I_2(t)$. Это указывает на то, что мы достигаем в экспериментах зарядовой дозы, достаточной лишь для осуществления начальной стадии переполаризации.

§3.3. Экспериментальные результаты по ионному облучению LiNbO_3 и LiTaO_3 .

Экспериментальные исследования процессов зарядки сегнетоэлектриков LiTaO_3 и LiNbO_3 проводились при их облучении ионами Ar^+ с энергией $E_0 = 6 \text{ кВ}$ и $I_0 = 100$ и 500 пА . Использовалась установка, схематически изображена на рис. 3.1 [98]. На рис. 3.12 (а)

приводятся характеристики зарядки X-среза $LiTaO_3$ при $I_0 = 500$ пА. Токи с подложки и токи эмиссии ионов сняты на чистом образце и на предварительно покрытом пленкой ПММА толщиной 130 нм. Дополнительный эксперимент с диэлектрическим покрытием был стимулирован тем, что этот прием используется иногда в доменной инженерии для улучшения разрешения при ионно-лучевой записи решеток (см. например, [76]). Схожие характеристики получены при облучении X-среза $LiNbO_3$ (рис. 3.12 (б)).

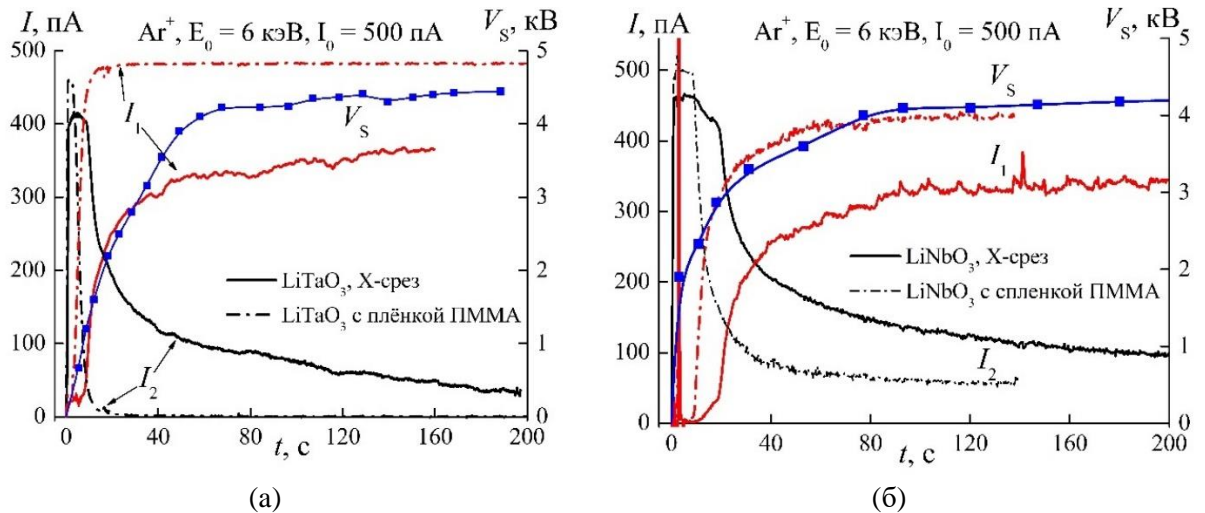


Рис. 3.12. Кинетические характеристики зарядки X-среза сегнетоэлектриков при облучении ионами Ar^+ с энергией $E_0 = 6$ кэВ и плотностью тока $j_0 = 1.3 \times 10^{-7}$ А·см⁻².

Экспериментальные результаты, полученные при облучении ионами X-срезов $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$ с чистой поверхностью и покрытой пленкой ПММА при токе ионов $I_0 = 100$ пА представлены на рис. 3.13. Поведение основных характеристик зарядки $LiNbO_3$ в обоих случаях остается схожим (рис. 3.13 (а, б)) и аналогичны представленным графикам на рис. 3.12. Суммарный ток смещения и утечки практически мгновенно достигают своих максимальных значений, а через некоторое время начинают уменьшаться. При этом конечное значение суммарного тока в случае сегнетоэлектрика с покрытием ПММА в два раза ниже, чем без покрытия пленкой. Это говорит о том, что при наличии ПММА равновесная зарядка устанавливается быстрее. Зависимость эмиссионного тока отличается тем, что значительный рост в случае образца, покрытого ПММА, наступает уже после 40 секунд зарядки, в отличие от $LiNbO_3$ с чистой поверхностью. При этом равновесное значение эмиссионного тока больше в случае покрытого пленкой кристалла ниобата лития. Зависимость поверхностного потенциала $V_s(t)$ от времени позволяет сделать вывод, что зарядка $LiNbO_3$ с покрытием ПММА происходит быстрее и уже спустя 50 секунд достигает своего максимального значения. Конечное значение потенциала V_s примерно одинаково для обоих рассматриваемых случаев.

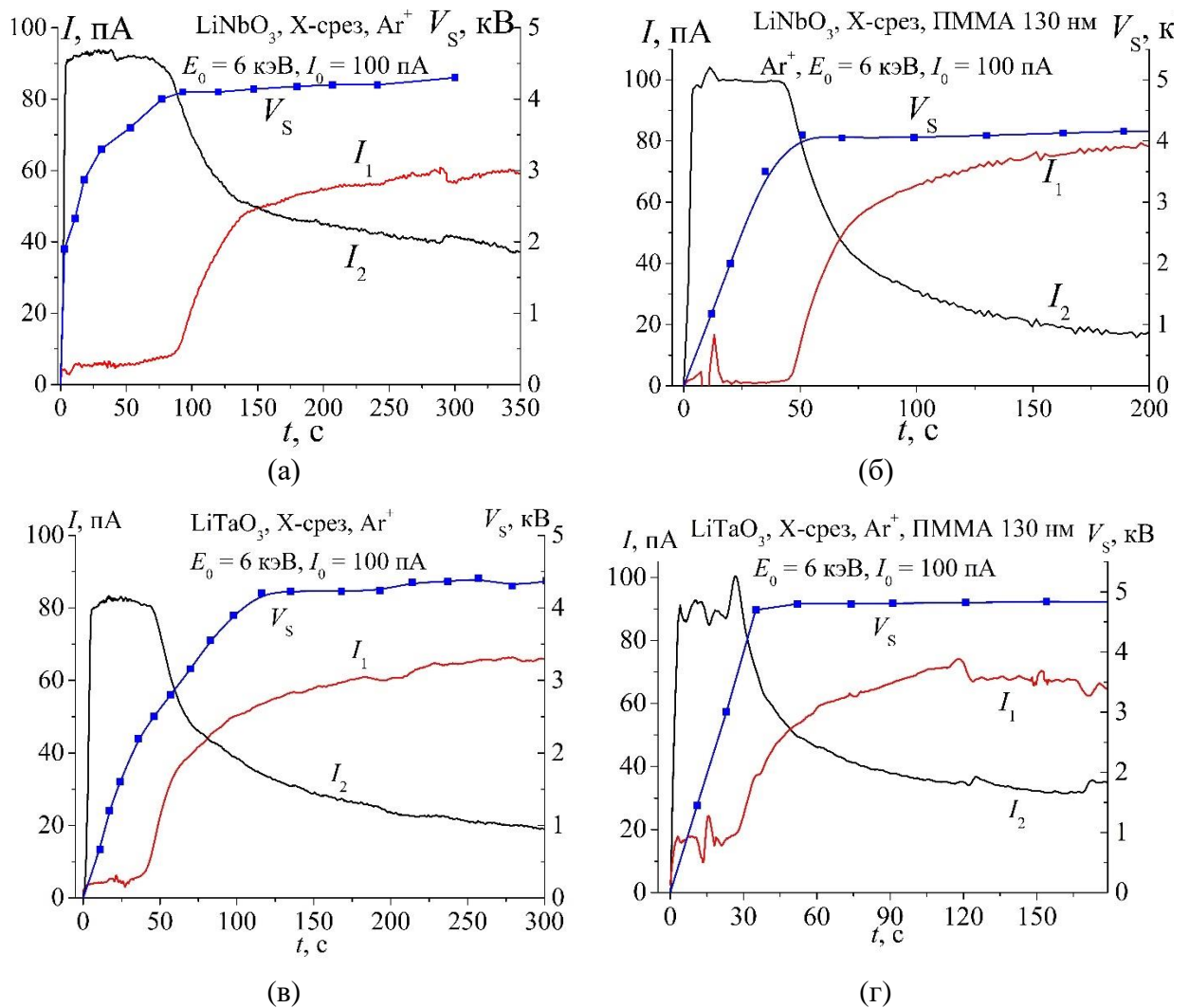


Рис. 3.13. Зарядовые характеристики X-срезов для : (а) $LiNbO_3$ без пленки ПММА, (б) $LiNbO_3$ с пленкой ПММА, (в) $LiTaO_3$ без пленки ПММА, (г) $LiTaO_3$ с пленкой ПММА.

На рис. 3.13 (в, г) представлены результаты аналогичных экспериментов по зарядке X-среза сегнетоэлектрика $LiTaO_3$ с покрытием ПММА и без него при $I_0 = 100$ пА. Характерные особенности зарядовых зависимостей в случае образца с нанесенной пленкой ПММА сохраняются. Суммарный ток с подложки и эмиссионный ток при наличии ПММА начинают быстрее падать и затем возрастать, соответственно. Однако, конечное значение суммарного тока с подложки уже больше у образцов с ПММА, чем в случае свободной поверхности. Потенциал при наличии ПММА, как и в предыдущем случае, быстро достигает своего максимального значения за 40 секунд и остается постоянным. На всех графиках отчетливо видно, что значение конечного тока утечки в случае зарядки образца с пленкой почти в два раза меньше, чем значение тока утечки для образца без пленки. Далее, максимальное значение тока эмиссии в случае облучения образца с пленкой достигается за меньшее время, чем для образца без пленки.

На рис. 3.14 (а, б) представлены кинетические характеристики ионной зарядки полярных срезов $LiTaO_3$, а на рис. 3.14 (в, г) аналогичные характеристики $LiNbO_3$. Все эксперименты проведены при облучении ионами Ar^+ с энергией $E_0 = 6$ кэВ и плотностью тока $j_0 = 2.6 \times 10^{-8}$ А·см⁻². Характеристики для обоих кристаллов почти идентичны (в отличие от ситуации с электронным облучением – см. гл. 2), с несколько более высокими значениями потенциалов и их более быстрым ростом на +Z-срезах.

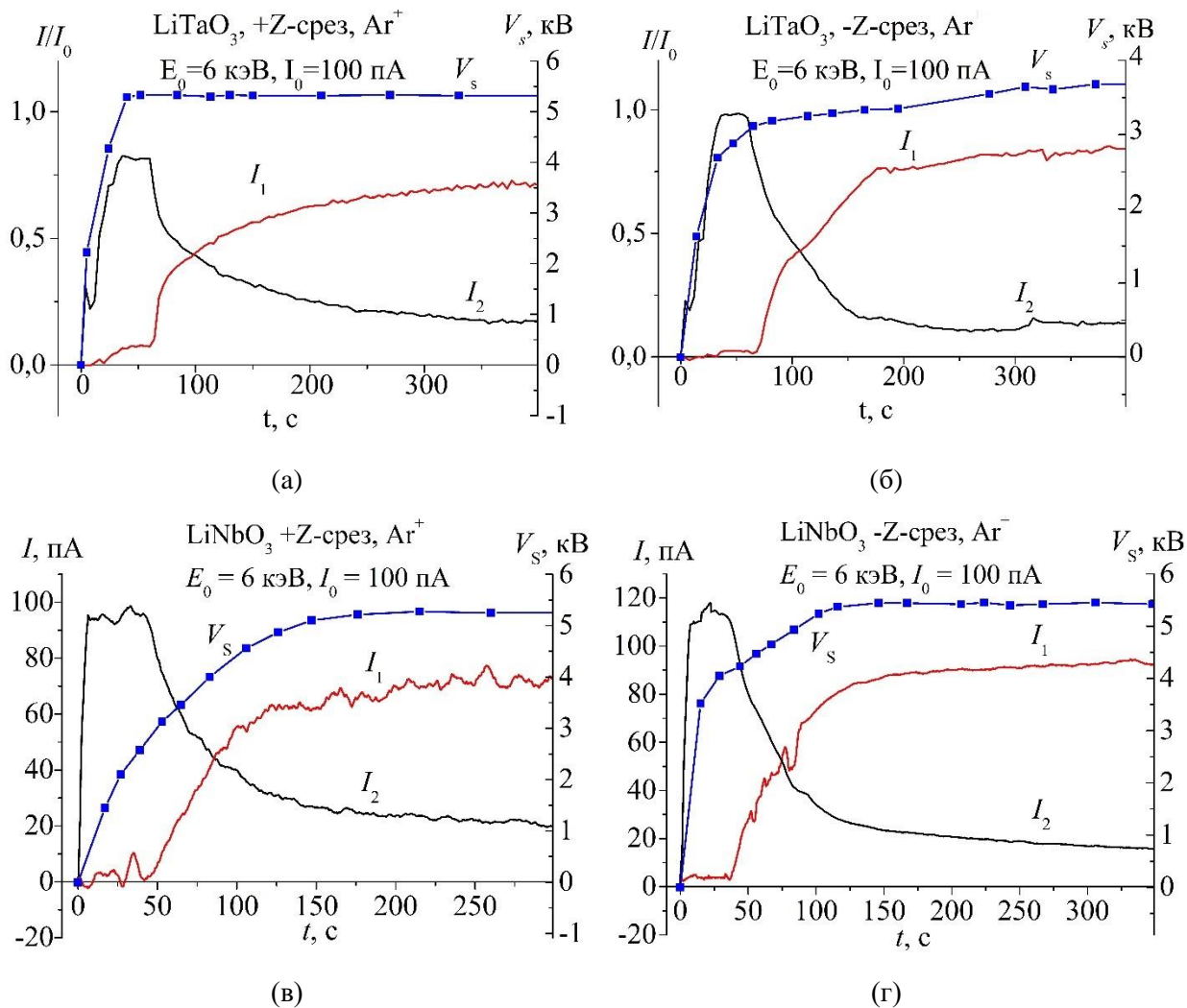


Рис. 3.14. Зарядовые характеристики $\pm Z$ -срезов для : (а) +Z-среза $LiTaO_3$, (б) -Z-среза $LiTaO_3$, (в) +Z-среза $LiNbO_3$, (г) -Z-среза $LiNbO_3$.

В первые 50 секунд облучения ток I_2 с подложки для обоих срезов достигает высоких значений и затем наблюдается плато при $I_2 \approx I_0$. При этом с полусферического коллектора регистрируется очень низкое значение тока $I_1(t)$, в среднем не более 5 пА для обоих срезов сегнетоэлектриков. После начального этапа облучения, когда на характеристике $I_2(t)$ появляется своеобразное плато, ток $I_1(t)$ коллектора начинает возрастать, а $I_2(t)$ спадать до наступления их равновесного значения. Для пояснения всех чрезвычайно сложных процессов, происходящих при облучении, вернемся к иллюстративному рис. 3.8. Так как

глубина проникновения ионов Ar^+ с энергией $E_0 = 6$ кэВ равна единицам нм, то зарядка-перезарядка кристалла осуществляется только в этом тонком приповерхностном слое толщиной t . Остается открытым вопрос, возможна ли поляризация при ионном облучении в слое толщиной l_D на $-Z$ -срезах $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$. Гипотетически вероятность поляризации материала только до глубины, сравнимой с толщиной l_D , существует.

На $+Z$ -срезах кристаллов в начальный момент времени облучения при увеличении потенциала зарядки значительного ухода внешних экранирующих зарядов не происходит. При дальнейшем накоплении зарядов положительная подрешетка сегнетоэлектрического кристалла будет смещаться дальше от области накопления заряда в объеме облучения, а отрицательная подрешетка будет, наоборот, смещаться ближе к поверхности. В случае достижения сильного поля зарядки может зарождаться большая группа доменов, прорастающая в глубь кристалла. Ожидается, что здесь будет преобладать срастание доменов и увеличение эффективной площади доменов, в результате которого будут генерироваться импульсы тока, объединяющиеся в общий ток переключения и дающий свой вклад в ток I_2 [108]. При таком механизме большое число нанодоменов сливается в один домен и на определенной глубине возникает доменная стенка «голова-к-голове», перемещающаяся в глубь кристалла под действием сильного поля зарядов F_{in} .

Указанные процессы возможны при вполне определенной дозе ионного облучения. Но достигаются ли эти дозы в условиях наших экспериментов? Для прояснения ситуации проведем анализ экспериментальных характеристик, представленных в этом параграфе, и их численные оценки. Первая особенность, бросающаяся в глаза на рис. 3.13 и рис. 3.14, это значения тока I_2 в первые секунды облучения, которые иногда больше тока входящих ионов I_0 . Такой эффект возможен только в том случае, если с облучаемого участка уходят вторичные электроны. Эмитированные электроны дают свой вклад в положительную зарядку, суммируясь с положительным ионным током мишени. В это же время облучения ток $I_1(t)$ имеет значения, близкие к нулю, а ток $I_2(t)$ имеет постоянное значение, образуя плато. Нельзя исключить, что эмиссия положительных ионов вначале действительно мала, но определяющим фактором низких значений $I_1(t)$ в это время является ионно-электронная эмиссия со стенок полусферического коллектора. Эта эмиссия вторичных (третичных) электронов действует как появление дополнительных положительных зарядов на коллекторе, т.е. суммируется с током ионов $I_1(t)$. Именно эта составляющая определяет растущую ветвь на графиках $I_\sigma(t) = I_1(t)$ рисунков 3.13 и 3.14 вплоть до установления равновесия. Этот в общем-то паразитный фактор был недооценен в наших работах [98, 109], где он не рассматривался.

Учитывая приведенные важные замечания, сделаем оценки полей зарядов, достигаемых в наших экспериментах. Усредненные значения поверхностного потенциала $V_s(t)$ через 50 секунд облучения равны 5 кВ. Примем размер облучаемой области кристалла $a = 0.1$ см. Тогда величина аккумулированных зарядов $Q_{tr} = V_s \times \varepsilon_0 \varepsilon_r a = 1.25 \times 10^{-9}$ [Кл], их плотность $\sigma_{tr} = 1.25 \times 10^{-7}$ [Кл/см²], а поле $F_{in} = 2.5 \times 10^4$ [В/см]. Это поле близко к коэрцитивному значению для $LiTaO_3$, но только к его нижней границе, но меньше значения E_{cr} для $LiNbO_3$. Значит, в принципе, при наших условиях экспериментов переполяризация $LiNbO_3$ невозможна, а у $LiTaO_3$ возможна только первая стадия (начало) переполяризации у поверхности кристаллов.

В заключение этого параграфа отметим интересную возможность определять плотность поверхностных ловушек (дефектов) по зависимости тока $I_2(t)$ в области плато. В этой области $dI_2(t)/dt = const$, т.е. ток зарядки постоянен во времени и заряды аккумулируются по линейному закону $Q_{tr} = (I_0 - I_0\gamma_i - I_{BЭ})t$, где $t \approx 50$ с, $I_{BЭ}$ – поток ВЭ со сферы, падающий на поверхность образца, $I_0\gamma_i$ – ток эмитированных ионов. Согласно рис. 3.13 и 3.14 имеем $Q_{tr} = 1.25 \cdot 10^{-7}$ Кл на площади 10^{-2} см². Если принять глубину имплантации ионов Ar^+ равной приблизительно 5 нм, то получим объёмную плотность зарядов (по порядку величины) $\rho_t = 10^{-7}$ [Кл]/($10^{-2} \times 5 \times 10^{-7}$) [см³] = 0.2×10^2 [Кл/см³], что соответствует концентрации ловушечных дефектов $\frac{\rho_+}{q} = 0.2 \times 10^2 \times 10^{19} \approx 10^{20}$ [см⁻³].

§3.4. Сравнение зарядовых характеристик сегнетоэлектриков с диэлектриками при ионном облучении.

Подтвердим обоснованность принятой методики исследований и достоверность результатов, изложенных в предыдущем параграфе, на примере экспериментальных зарядовых характеристик для классических диэлектриков. Сравнительные эксперименты выявили как общие закономерности кинетики зарядки, так и типичные различия в характеристиках токов эмиссии и смещения, а также потенциалов поверхности.

На рис. 3.15 (а) представлены временные зависимости потенциала поверхности $V_s(t)$, ток с коллектора $I_1(t)$, ток с подложки $I_2(t)$ и рассчитанные значения аккумулированного заряда $Q_{tr}(t)$ для тефлона (CF_2) при энергии облучающих ионов Ar^+ $E_0 = 6$ кэВ при токе $I_0 = 100$ пА. Параметры облучаемого полимерного диэлектрика: $\varepsilon_r = 2.0$; $\rho_m = 2.2$ г/см³; $\rho_R = 10^{14}$ Ом·см. Здесь отличительной особенностью является малое значение времени зарядки τ_0 и низкие значения Q_{tr} , а также относительно высокие значения тока эмиссии I_1 . Для выяснения причин столь высокого значения тока I_1 был проведен специальный

эксперимент с целью выяснения роли сетки в измерительном детекторе эмитированных частиц (8 на рис. 3.1). Результаты представлены на рис. 3.15 (б).

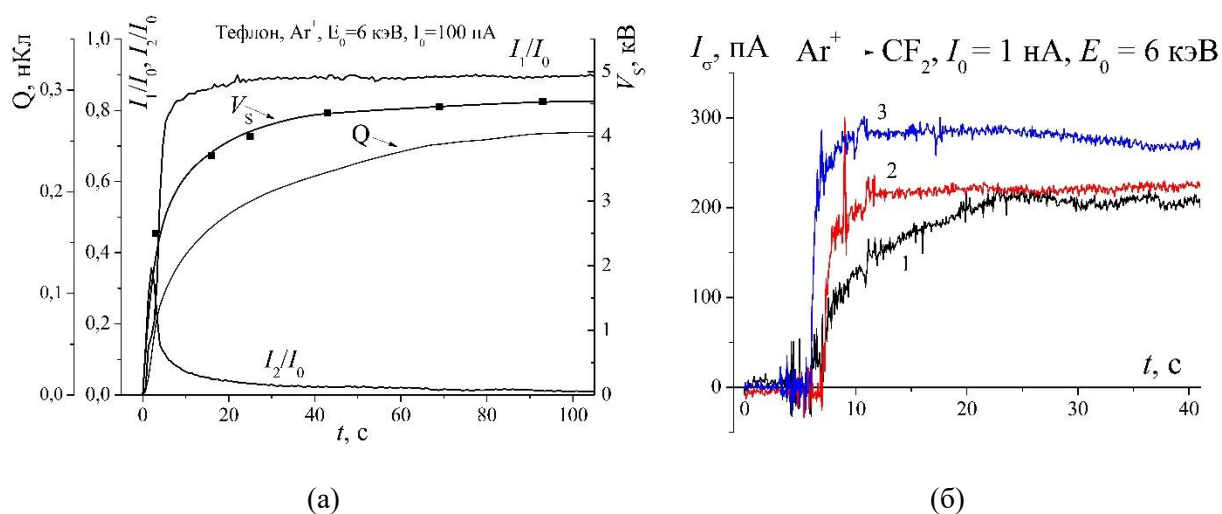


Рис. 3.15. (а) – зарядовые характеристики тефлона при облучении ионами Ar^+ с $E_0 = 6$ кэВ; (б) – временные зависимости тока эмиссии при подаче смещения на сетку в измерительном тракте.

При подаче на сетку смещения от 0 до -50 В ток $I_1(t)$ заметно уменьшается, что говорит о большой доле тока вторичных электронов, эмитируемых со стенки полусферы под воздействием отраженного потока ионов с поверхности образца. Далее, видно, что эти электроны порождаются не сразу, а по истечении некоторого времени облучения, т.е. после приобретения мишенью некоторого потенциала, ускоряющего эмитированные с образца ионы. И последнее – все равно остается вопрос о столь высоких значениях тока эмиссии положительных ионов. Эта проблема относится не только к органическим полимерам, но и к оксидам, например, SiO_2 . Кинетические характеристики зарядки массивного образца SiO_2 при облучении ионами Ar^+ с энергией $E_0 = 6$ кэВ и током $I_0 = 500$ пА приводятся на рис. 3.16 (а). Они еще раз убедительно иллюстрируют все нюансы проведения экспериментов. Так, на рис. 3.16 (б) стоит обратить внимание на разницу характеристик $I_2(t)$, полученных в геометрии экспериментов со спектрометром $I_2'(t)$ и с полусферическим коллектором $I_2(t)$. Сильное различие в измеряемых токах $I_2(t)$ и $I_2'(t)$ вызвано разной геометрией экспериментальной установки при измерениях тока эмиссии I_1 с полусферического коллектора и при использовании спектрометра для измерения потенциалов (см. рис. 3.1). Основная разница в этих экспериментах заключается, во-первых, в наличии различных диафрагм на прямом пути пучка ионов Ar^+ до мишени и, во-вторых, различной геометрией электродов этих измерительных устройств над поверхностью образца. Именно поэтому мы выбираем в качестве опорной характеристики

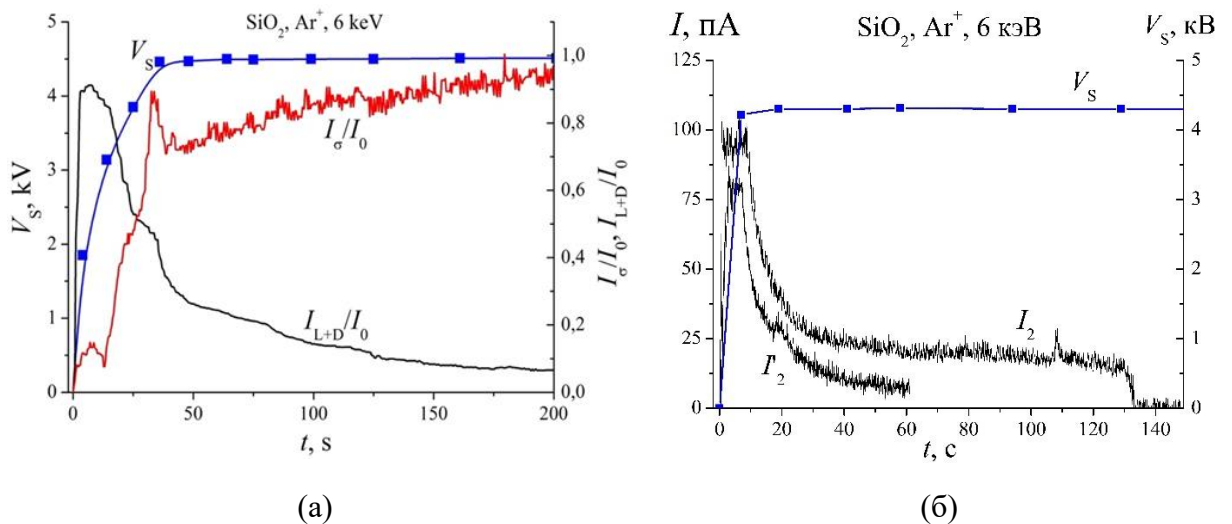


Рис. 3.16. (а) – кинетика зарядки массивного кристалла SiO_2 при $I_0 = 5$ нА; (б) – зависимости потенциала $V_s(t)$ и тока с подложки $I_2(t)$ в геометрии с полусферой и $I_2'(t)$ со спектрометром.

измеряемые значения потенциала поверхности $V_s(t)$ и V_{s0} , наименее подверженные отмеченным артефактам.

Что касается токовой характеристики $I_1(t)$, то этот ток должен бы соответствовать значению вторичных и отраженных первичных ионов, которые в сумме в равновесном состоянии (когда $E_L = E_0 - qV_{s0} = 1.5$ кэВ) по всем данным должны быть много меньше единицы. Но в то же время эксперименты показывают, что суммарное значение положительных эмитированных ионов по порядку величины равно I_0 , что является неожиданным и парадоксальным в силу того, что коэффициенты ВИ и обратно рассеянных ионов намного меньше единицы (рис. 3.17). Возможные причины этого феномена были изложены нами в работе [98], но для полной ясности требуется провести еще ряд контрольных экспериментов и теоретических расчетов.

Для прояснения ситуации на сводном рис. 3.17 показаны кривые выхода рассеянных и вторичных ионов в зависимости от энергии первичных ионов, взятые из литературы [110, 111, 112]. Первая кривая (обозначена кружками) представляет собой эмиссию Li^+ , вызванную воздействием ионов Ar^+ на диэлектрическую поверхность монокристалла LiF (100). Выход вторичных ионов быстро падает при низкой энергии первичных ионов. Типичная форма кривой рассеяния ионов (сплошные круги) представлена широким максимумом в области энергии E_0 ниже 1 кэВ, за которым следует монотонно уменьшающаяся зависимость. Такой вид зависимости диктуется двумя конкурирующими процессами: во-первых, при уменьшении энергии падающих ионов растет сечение рассеяния. Но в то же время, чем меньше энергия падающих ионов, тем большее время они

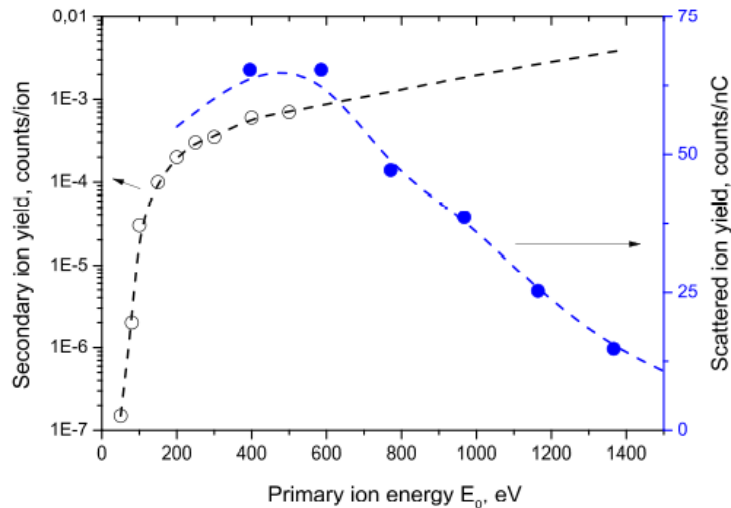


Рис. 3.17. Типичные зависимости выхода вторичных положительных ионов (пустые кружки) и выхода рассеянных ионов (сплошные кружки) от энергии облучающих ионов. Пунктирная линия - экстраполяция экспериментальных данных.

проводят вблизи заряженной поверхности образца, что приводит к увеличению вероятности их нейтрализации. Известно, (например, [113]) что при взаимодействии падающих ионов инертных газов с металлическими поверхностями вероятность нейтрализации иона превышает 90%. Однако приведенные кривые справедливы только для проводящих материалов и незаряженных диэлектриков.

В то же время нами экспериментально было показано [60, 98], что если поверхность массивного диэлектрика заряжается до высокого положительного потенциала, то коэффициент ионно-ионной эмиссии значительно возрастает. Как видно из рис. 3.16 в процессе облучения наблюдается быстрый рост поверхностного потенциала, который за время нескольких десятков секунд достигал своего стационарного значения, равного 4.5 кВ. Примерно в том же временном интервале на коллекторе наблюдался рост полного тока эмитированных с поверхности положительных ионов, представляющий собой сумму токов отраженных ионов аргона и вторичных распыляемых ионов. При этом отношение тока положительных ионов, достигающих коллектора, к току облучающих ионов Ar^+ стремилось к единице. Аналогичный эффект был обнаружен в [98] для кристаллических диэлектриков, а также монокристаллических сегнетоэлектриков (например, $LiNbO_3$).

Наблюдаемое увеличение коэффициента ионно-ионной эмиссии до значения, равного десятым долям единицы, невозможно было объяснить на основе известных закономерностей рассеяния ионов от поверхности твердого тела и существующих представлений о механизмах вторичной ионной эмиссии. Действительно, если поверхность диэлектрического образца заряжается положительно до $V_s = 4.5$ кВ, то падающие на нее положительные ионы Ar^+ замедляются в поле, создаваемом поверхностными зарядами до

значения $E_L = E_0 - eV_s$, то есть до 1.5 кэВ. При таких значениях энергии падения ионов коэффициент распыления невелик, а поскольку выход вторичных распыленных ионов составляет не более 1% от числа эмитируемых с поверхности нейтральных частиц, то коэффициент вторичной ионной эмиссии не превышает значения 0.01 [110].

Для выяснения всех причин увеличения ионной эмиссии с поверхности заряженных диэлектрических образцов нами были проведены предварительные расчеты, исходя из предположения, что возможны по крайней мере две причины нарастания полного тока положительных ионов на коллекторе. Первая причина - увеличение количества обратно рассеянных положительных ионов Ar^+ , вторая - увеличение выхода из образца вторичных распыленных ионов. Рассмотрим каждую из них более подробно. При облучении диэлектрической мишени ионами Ar^+ , в начальный момент времени энергия падающих ионов составляет 6 кэВ, и большая часть ионов имплантируется в тонком приповерхностном слое материала, толщина которого определяется глубиной прохождения иона в веществе и составляет порядка единиц нанометров. Предположим, что при имплантации происходит нейтрализация иона инертного газа в основном за счёт подхвата электрона в процессе атомных столкновений от более электроотрицательного компонента диэлектрической мишени, в нашем случае отрицательного иона кислорода или фтора. В результате поверхность начинает заряжаться положительно. Зарядка поверхности диэлектрика до высокого положительного потенциала приводит к уменьшению энергии падения последующих облучающих ионов вплоть до значения 1,5 кэВ. По мере уменьшения энергии падающих ионов возрастает сечение их рассеяния с атомами поверхности. В то же время процессы нейтрализации иона Ar^+ вблизи поверхности заряженного диэлектрического образца практически блокируются из-за недостатка электронов в положительно заряженной приповерхностной области диэлектрика. Это означает, что практически все рассеянные ионы сохраняют свое зарядовое состояние, увеличивая тем самым ток положительных частиц на коллекторе.

Увеличение выхода вторичных (распыленных) ионов может происходить по двум причинам. Первая - за счет частичной ионизации изначально нейтральных вылетевших частиц в сильном электрическом поле положительно заряженного слоя образца, вторая – непосредственное увеличение числа распыленных частиц, эмитированных в положительном зарядовом состоянии. Для проверки первой гипотезы проведем количественные оценки вероятности ионизации распыленных нейтральных атомов в электрическом поле, создаваемом поверхностным зарядом, используя методику, приведенную в работе [114]. Расчеты показали, что для ионизации вылетающих нейтральных атомов в вакууме вблизи поверхности диэлектрика необходимы поля с

напряженностью порядка 10^8 В/см. В то же время аккумулируемый в приповерхностной области заряд, рассчитанный нами как интеграл тока смещения по времени, создает электрическое поле с напряженностью 10^5 В/см, что на 3 порядка меньше, чем необходимо для ионизации первоначально нейтральных распыленных частиц. Таким образом, расчеты показывают, что влиянием ионизации полем распыленных атомов вблизи поверхности образца на увеличение тока эмиссии положительных ионов, регистрируемых на коллекторе, можно пренебречь.

Второе теоретическое исследование было посвящено оценке возможности увеличения парциального коэффициента распыления частиц поверхности непосредственно в ионном состоянии. Известно [115], что парциальные коэффициенты распыления компонент из многокомпонентной мишени зависят в первую очередь от массы и энергии связи этих компонент в кристалле. Будем исходить здесь из описанного выше предположения, что при внедрении в мишень ионов Ar^+ , они нейтрализуются, захватывая электрон от одного из атомов мишени. Таким образом, за счет потери электрона атом мишени оказывается в ионизованном состоянии, что может приводить к уменьшению его энергии связи в кристалле, что, в свою очередь, может приводить к увеличению вероятности его распыления из мишени при последующей бомбардировке ионами Ar^+ . Оценки уменьшения энергии связи атома, находящегося в мишени в однократно ионизованном состоянии, проводились для основного структурного элемента полимерного диэлектрика тефлона - CF_2 с использованием теории функционала плотности. Для этого проведены расчеты электронной плотности и энергии связи атомов в незаряженном и заряженном диэлектрическом материале, в предположении что в заряженном диэлектрике один из атомов F в молекуле тефлона ионизован, то есть находится в состоянии F^+ . Проведенные расчеты показали, что в нейтральном состоянии полная энергия связи, приходящаяся на одну молекулу тефлона CF_2 (энергия, необходимая для разрыва молекулы на три составляющих ее атома), составляет 11.37 эВ. Это значение удовлетворительно коррелирует (на 25% больше) с экспериментально определенным в работе [116], в которой было получено, что энергия диссоциации одной связи $C - F$ составляет 4.56 эВ.

В случае ионизованной молекулы тефлона CF_2 рассчитанная энергия связи (энергия диссоциации молекулы) уменьшается почти в 4 раза до значения 2.93 эВ. А с учетом дипольного момента - до значения 0.08 эВ. Таким образом, проведенные нами оценки показывают, что энергия связи ионизованного атома (F^+) в молекуле CF_2 уменьшается на порядок, что приводит к возрастанию парциального коэффициента распыления положительных ионов фтора, которое объясняет увеличение тока положительных ионов на коллекторе. Все приведенные закономерности эмиссионных характеристик проявляются и

для сегнетоэлектриков $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$, что было экспериментально показано в предыдущем параграфе.

Поучителен ход сравнительных зависимостей равновесного потенциала V_{s0} от энергии облучающих ионов E_0 для ряда диэлектриков и сегнетоэлектрика $LiNbO_3$, представленный на рис. 3.18. На нем показаны экспериментально измеренные равновесные поверхностные потенциалы V_{s0} массивных диэлектрических образцов (тефлона, SiO_2 , Al_2O_3 , $LiNbO_3$) в зависимости от энергии ионов Ar^+ . Как видно из рисунка, положительные потенциалы зарядки очень высоки для всех образцов. Они значительно (на 20-30%) выше, чем отрицательные потенциалы зарядки этих образцов при электронном облучении [117, 118]. Этот факт может быть объяснен образованием только одного положительно заряженного слоя в диэлектрике при ионной бомбардировке.

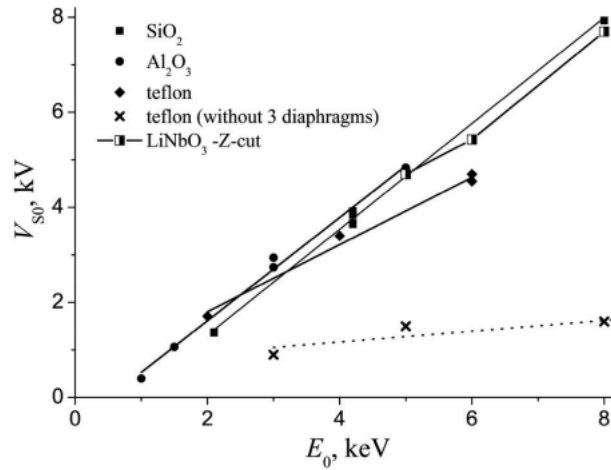


Рис. 3.18. Зависимости равновесного потенциала от энергии падающих ионов для различных диэлектриков.

В заключение этого параграфа проведем сравнительные оценки фактора эффективности зарядки диэлектриков и сегнетоэлектриков, имеющего важное практическое значение. За значение фактора эффективности Ω примем отношение величины аккумулируемого заряда Q_{tr} в состоянии равновесия к величине всего входящего за время облучения заряда $Q_0 = I_0(1 - \eta_0)t_0$, т.е. $\Omega = Q_{tr}/Q_0$. В определенном смысле Ω характеризует энергозатраты и эффективность процесса зарядки при электронном или ионном облучении, как для сегнетоэлектрика, так и для диэлектриков в целом. Так, например, для классического диэлектрика SiO_2 при облучении ионами Ar^+ с энергией $E_0=6$ кэВ и током $I_0=100$ пА равновесие наступает приблизительно за $t_0=20$ с, т.е. $Q_0=2 \times 10^{-9}$ Кл. При этом измеренный поверхностный потенциал достигает значения насыщения $V_{s0}=4.5$ кВ при $j_0=25 \times 10^{-9}$ А·см⁻², $a=7 \times 10^{-2}$ см, поэтому $Q_{tr} = V_{s0} \times \epsilon_0 \epsilon_r a = 0.14 \times 10^{-9}$ Кл. Отсюда находим, что $\Omega_i(SiO_2) = \frac{Q_{tr}}{Q_0} = 7 \times 10^{-2}$. В

то же время при электронном облучении этого образца с близкой энергией $E_0=5$ кэВ нами в экспериментах получено значение $V_{S0}=3$ кВ за 50 с облучения током $I_0=100$ пА, $j_0=10^{-6}$ А·см⁻², то есть $Q_0=5\times 10^{-9}$ Кл, $Q_{tr}=13.5\times 10^{-12}$ Кл. Поэтому $\Omega_e(SiO_2) = 3\times 10^{-3}$, а отношение $\Omega_i/\Omega_e(SiO_2) \approx 23$. Для ПММА аналогичная оценка даёт значение $\Omega_i/\Omega_e(ПММА)=3\times 10^{-2}/10^{-3}=30$. Таким образом, приходим к важному и интересному выводу, что для электрической зарядки диэлектрических мишеней эффективность ионного облучения приблизительно в 20-30 раз выше, чем электронного.

Проведем аналогичное рассмотрение для сегнетоэлектриков на примере X-среза $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$. При облучении ионами Ar^+ с энергией $E_0=6$ кэВ имеем $\Omega_i=9.3\times 10^{-2}$, $\Omega_e=1.1\times 10^{-2}$, а значит $\Omega_i/\Omega_e\approx 8.5$. Приблизительно такие же значения получаются для $\pm Z$ - срезов. Видно, что для сегнетоэлектриков фактор эффективности при ионном облучении также на порядок величины выше, чем при электронном, хотя в целом Ω_i/Ω_e в 3- 4 раза ниже, чем у классических диэлектриков (SiO_2 и ПММА).

Объясняется это следующим образом. Перепишем уравнение баланса токов в первом приближении в виде:

$$I_0(1 - \eta) = I_d + I_{RIC} + I_{LS} + I_p, \quad (3.6)$$

где $I_d = \frac{\partial Q_{tr}}{\partial t}$ – ток смещения, т.е. аккумуляции зарядов, включая ток расплывания зарядов, I_p – ток переполяризации (в сегнетоэлектриках). Радиационно-стимулированный ток I_{RIC} согласно [35, 37, 95] равен

$$I_{RIC} = \frac{I_0(1-\eta)(E_0-qV_S)V_S\mu\tau}{3E_g h^2}, \quad (3.7)$$

где μ и τ – подвижность свободных носителей и их времена жизни, h – толщина образца.

Ток утечки по поверхности согласно [48] равен

$$I_{LS}(t) = \frac{V_S(t)A}{\rho_R L}, \quad (3.8)$$

где ρ_R – удельное сопротивление материала, A – площадь облучения, L – расстояние от облучаемой области до ближайшего заземлённого электрода, в нашем случае до внутреннего края крышки образцов (см. рис. 3.1). Из входящих в уравнение (3.6) слагаемых членов I_{RIC} и I_{LS} очень сильна зависимость от концентрации свободных носителей (через удельное сопротивление ρ_R), их подвижности μ и времени жизни τ . Поэтому при определении фактора эффективности $\Omega_{i,e}=I_d/I_0(1-\eta)$ эти параметры играют ключевую роль. Можно предположить, что μ и τ у сегнетоэлектриков-полупроводников ($LiNbO_3$ и $LiTaO_3$) больше, чем у диэлектриков (SiO_2 и ПММА). Этим вызваны большие значения Ω_i по

сравнению с Ω_e ($\mu_e > \mu_n$) для всех мишеней и большее различие Ω_i/Ω_e для диэлектриков по сравнению с сегнетоэлектриками.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

По результатам проведенных исследований сделаны следующие основные выводы:

1. Впервые определены комплексные кинетические характеристики зарядки сегнетоэлектриков под воздействием электронного и ионного облучений. Результаты исследований показали, что при средних и высоких энергиях E_0 облучающих частиц (≥ 5 кэВ) эти характеристики в своей основе подобны аналогичным для классических диэлектриков. Но при малых энергиях облучения ($E_0 = 0.2 - 2.0$ кэВ) проявляется большое различие, обусловленное тем, что глубина взаимодействия бомбардирующих частиц сравнима с толщиной приповерхностного двухслойного распределения зарядов в сегнетоэлектриках.
2. Для объяснения основных закономерностей механизма зарядки сегнетоэлектриков (на примере кристаллов $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$) была разработана оригинальная модель четырехслойного распределения зарядов и соответствующих электрических полей для случая электронного облучения и трехслойная модель для ионного облучения. Результаты теоретических расчетов удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.
3. При отрицательной зарядке сегнетоэлектрических кристаллов под воздействием электронного облучения на всех срезах наблюдается опережающий рост эмиссионной характеристики до наступления квазиравновесного состояния по сравнению с более медленным темпом роста поверхностного потенциала. Такая закономерность, характерная для всех диэлектриков, объясняется возникновением сильного внутреннего поля уже в начальные моменты облучения. Под действием этого поля происходит усиление эмиссии вторичных электронов и термализованных первичных электронов.
4. При облучении электронами средних и высоких энергий X -срезов $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$ происходит предсказуемая отрицательная зарядка кристаллов, но при их облучении электронами низких энергий наблюдаются аномальные кинетические характеристики: вначале происходит отрицательная, а затем положительная зарядка поверхности. Отрицательная зарядка возникает вследствие того, что в этом диапазоне первоначально коэффициент полной эмиссии $\sigma < 1$, но по мере увеличения дозы облучения происходит перезарядка поверхностных состояний, в результате чего поверхность приобретает ожидаемый положительный потенциал.
5. При облучении $\pm Z$ -срезов кристаллов электронами низких энергий ($E_0 \leq 1$ кэВ) наблюдается сравнительно высокий отрицательный потенциал поверхности, объясняемый

частичной рекомбинацией экранирующих зарядов в приповерхностном слое с входящими первичными электронами, в результате чего «вскрываются» области с нескомпенсированными зарядами от исходной поляризации. Возникающее сильное поле в области переходного слоя может вызвать начальный этап поляризации внутри этого слоя у $LiTaO_3$, но не у $LiNbO_3$.

6. Равновесные потенциалы поверхности V_{s0} у $LiNbO_3$ почти в два раза больше, чем у $LiTaO_3$. Различие вызвано не только тем, что у кристалла $LiTaO_3$ выше коэффициент отражения электронов, но в нем выше и радиационно-индуцированная проводимость, регулирующая процесс установления равновесного состояния зарядки.

7. При положительной зарядке $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$ под воздействием ионного облучения Ar^+ наблюдается возрастание числа эмитированных ионов вопреки ожидаемому снижению. Этот феномен, как установлено в сравнительных экспериментах, присущ всем диэлектрикам. Он объясняется возрастанием выхода вторичных и отраженных положительных ионов при рассеянии первичных ионов на положительных зарядах, аккумулируемых мишенью при облучении.

8. Фактор эффективности процесса зарядки сегнетоэлектриков, характеризуемый отношением аккумулированных зарядов к общему заряду облучающего потока частиц при ионном облучении в разы выше, чем при электронном облучении. В свою очередь, этот коэффициент выше у диэлектриков, чем у сегнетоэлектриков.

Список публикаций по теме диссертации, индексируемых в базах данных WoS, Scopus или RSCI:

- A1. Tatarintsev A.A., Markovets (Ozerova) K.E., Rau E.I. Charging and domain switching in ferroelectrics LiNbO₃ by electron beam // *Journal of Physics D - Applied Physics*. – 2019. – V. 52. – P. 115104 (SJR Scopus: 0.717).
- A2. Rau E.I., Tatarintsev A.A., Zyкова E.Yu., Markovets (Ozerova) K.E., Minnebaev K.F. Charging of dielectrics under ion irradiation // *Vacuum*. – 2020. – V. 177. – P. 109373 (SJR Scopus 0.738).
- A3. Озерова К.Е., Татаринцев А.А., Рау Э.И., Миннебаев К.Ф., Зайцев С.В. Различия в кинетических характеристиках зарядки сегнетоэлектриков и диэлектриков при ионном облучении // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. – 2021. – Т. 85, № 8. – С. 1074-1081 (Импакт-фактор РИНЦ: 0.583). [Ozerova K.E., Tatarintsev A.A., Rau E.I., Minnebaev K.F., Zaitsev S.V. Differences in the Kinetic Characteristics of Charging Ferroelectrics and Dielectrics upon Ion Irradiation // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2021. – V. 85 – P. 835 – 840] (SJR Scopus: 0.238).
- A4. Ozerova K.E., Rau E.I., Tatarintsev A.A. Charging characteristics of LiTaO₃ crystals under irradiation with defocused electron beams of various energies // *Ferroelectrics*. – 2021. – V. 585. – P. 25 – 39 (SJR Scopus: 0.209).
- A5. Rau E.I., Tatarintsev A.A., Ozerova K.E. Characterization of Charging Lithium Niobate and Lithium Tantalate Ferroelectrics under Irradiation with Defocused Electron and Ion Beams // *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. – 2022. – V. 29, №3. – P. 815-822. (SJR Scopus 0.887).

Другие опубликованные работы по теме диссертации:

- A6. Зотин К.В., Марковец (Озерова) К.Е., Рау Э.И., Татаринцев А.А. Зарядка и переключение вектора спонтанной поляризации сегнетоэлектриков при электронном облучении // в сборнике Тезисы докладов XLVIII Международной Тулиновской Конференции по Физике Взаимодействия Заряженных Частиц с Кристаллами. – Москва, МГУ, 2018. – С. 77.
- A7. Rau E., Tatarintsev A., Markovets K. The features of polar dielectrics charging under electron beam irradiation // в сборнике Book of abstracts European Conference on Applications of Polar Dielectrics. – Moscow, 2018. – P. 77.
- A8. Tatarintsev A.A., Rau E.I., Markovets (Ozerova) K.E. Features of ferroelectric charging process and switching of the domains under electron beam irradiation // в сборнике

Proceedings of the International Conference "Micro- and Nanoelectronics - 2018". – Moscow, 2018. – P. 166.

A9. Zykova E., Ivanenko I., Markovets (Ozerova) K., Minnebaev K., Rau E., Tatarintsev A., Khvostov V. Charging of dielectrics under ion irradiation // в сборнике Труды XXIV международной конференции "Взаимодействие ионов с поверхностью" (ВИП-2019). – Москва, 2019. – Т. 2. – С. 24-27.

A10. Zykova E.Yu, Rau E.I., Tatarintsev A.A., Gainullin I.K., Ozerova K.E., Khvostov V.V., Minnebaev K.F. Change in charging state of insulators irradiated by charged particles of low and medium energy // в сборнике Взаимодействие ионов с поверхностью ВИП-2021 (ISI-2021), Труды XXV Международной конференции. – Москва, 2021. – Т. 1. – С. 183-186.

A11. Зыкова Е.Ю., Миннебаев К.Ф., Озерова К.Е., Орликовская Н.Г., Рау Э.И., Татаринцев А.А. Влияние поверхностного потенциала диэлектрика на рост эмиссии положительных частиц при ионном облучении // в сборнике 51-й международной Тулиновской конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, тезисы. – 2022. – С. 57.

Список цитируемой литературы

1. Фридкин В.М. Сегнетоэлектрики-полупроводники / В.М. Фридкин. – Москва: Наука 1976. - 408 с.
2. Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития / Ю.С. Кузьминов. – Москва: Издательство «Наука». 1987. – 126 с.
3. Volk T., Wohlecke M. Lithium Niobate. Defects, Photorefractona and Ferroelectric Switching / T. Volk, M. Wohlecke. - Berlin: Springer. 2008.
4. Петренко С.И., Савчук Г.К., Юркевич Н.П. Сегнетоэлектрики и их свойства. Методические указания к лабораторной работе по физике для студентов строительных специальностей / С.И. Петренко, Г.К. Савчук, Н.П. Юркевич. – Минск: БНТУ. 2007.
5. Ohashi M., Takyu C., and Ito H. Ferroelectric Periodic Domain Inversion by Electron Beam Writing in Optical Nonlinear Crystal // Electronics and Communications in Japan, Part 2. – 1995. - V. 78, № 4.
6. Tanaka K. and Suhara T. Non-destructive observation of ferroelectric domain inverted structures in MgO:LiNbO₃ by scanning electron microscope // Electronics letters. – 2015. – V. 51, №12. – P. 923–925.
7. Kokhanchik L.S., Ponomarev B.K. Influence of the electron irradiation in the SEM on terbium molybdate surface potential state // Ferroelectrics. – 2004. – V. 303. – P. 47-49.
8. Коханчик Л.С., Пономарёв Б.К. Изменение состояния поверхности сегнетоэлектрических доменов при облучении электронами в РЭМ // Известия РАН. Серия физическая. – 2005. – Т. 69, № 4. – С. 454 – 458.
9. Девятков М.Н., Кторов В.И., Самсонов Ю.С. Вторичная электронная эмиссия ниобата лития // Известия АН СССР, серия физическая. – 1976. – Т. 40, №12. – С. 2604-2608.
10. Коханчик Л.С., Иржак Д.В. Формирование регулярных доменных структур и особенности переключения спонтанной поляризации в кристаллах танталата лития при дискретном облучении электронами // Физика твердого тела. – 2010. - V. 52, № 2.
11. Restoin C., Massy S., Darraud-Taupiac C., Barthelemy A. Fabrication of 1D and 2D structures at submicrometer scale on lithium niobate by electron beam bombardment // Optical Materials. – 2003. – V. 22, № 3. – P. 193-199.
12. He J., Tang S.H., Qin Y.Q., Dong P., Zhang H.Z., Kang C.H., Sun W.X., Shen Z.X. Two dimensional structures of ferroelectric domain inversion in LiNbO₃ by direct electron beam lithography // Journal of Applied Physics. – 2003. – V. 93. – P. 9943-9946.

13. Mateos L., Bausa L.E., Ramirez M.O. Micro-spectroscopic characterization of ferroelectric domain structures in $\text{Yb}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ prepared by electron beam writing // *Optical Materials Express*. – 2014. – V. 4, № 5. – P. 1077-1087.
14. Nutt A.C.G., Gopalan V., Gupta M.C. Domain inversion in LiNbO_3 using direct electron-beam writing // *Applied Physics Letters*. – 1992. – V. 60. – P. 2828.
15. Keys R.W., Loni A., De La Rue R.M., Ironside C.N., Marsh J.N., Luff B.J., Townsend P.D. Fabrication of domain reversed gratings for SHG in LiNbO_3 by electron beam bombardment // *Electronics Letters*. – 1990. – V. 26. – P. 188.
16. Molina P., Ramirez M.O., Garcia-Sole J., Bausa L.E. Effect of electron beam writing parameters for ferroelectric domain structuring $\text{LiNbO}_3:\text{Nd}^{3+}$ // *Optical Materials*. – 2009. – V. 31. – P. 1777.
17. Volk T.R., Kokhanchik L.S., Gainutdinov R.V., Bodnarchuk Ya.V. and Chen F. Electron-beam domain patterning on the nonpolar surfaces of lithium niobate crystals // *Ferroelectrics*. – 2016. – V.500. – P. 129-140.
18. Коханчик Л.С., Гайнутдинов Р.В., Волк Т.Р. Электронно-лучевая запись микродоменов на неполярной поверхности кристаллов LiNbO_3 при различных ускоряющих напряжениях РЭМ // *Физика твердого тела*. – 2015. – Т. 57, № 5.
19. Kokhanchik L.S., Volk T.R. Domain inversion in LiNbO_3 and Zn-doped LiNbO_3 crystals by the electron-beam irradiation of the nonpolar Y-surface // *Applied Physics B*. – 2013. – V. 110, № 3. – P. 367.
20. Glickman Y., Winebrand E., Arie A., Rosenman G. Electron-beam-induced domain poling in LiNbO_3 for two-dimensional nonlinear frequency conversion // *Applied Physics Letters*. – 2006. – V. 88. – P. 011103.
21. Emelin E.V., Kokhanchik L.S., Palatnikov M.N. Periodic Domain Structures in Stoichiometric Lithium Niobate: Formation by Electron Beam // *Journal of Surface Investigation X-ray Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2013. – V. 7, №5. – P. 825 - 832.
22. Volk T.R., Kokhanchik L.S., Gainutdinov R.V., Bodnarchuk Y. V. and Lavrov S. D. Domain formation on the nonpolar lithium niobate surfaces under electron-beam irradiation: A review // *Journal of advanced dielectrics*. – 2018. – V. 8, № 2. – P. 1830001.
23. Kokhanchik L.S., Palatnikov M.N. and Shcherbina O.B. Ferroelectric domains in near-stoichiometric LiNbO_3 by e-beam polarization reversal // *Phase Transitions*. – 2011. – V. 84. – P. 797–803.
24. Kokhanchik L. S., Emelin E. V., Sirotkin V. V., and Svintsov A. A. Domain engineering in LiNbO_3 crystals by e-beam and features of spatial distribution of electric field: Experiment and computer simulation // *Journal of Applied Physics*. – 2020. – V. 128. – P. 144101.

25. Kokhanchik L.S., Borodin M.V., Burimov N.I., Shandarov S.M., Shcherbina V.V., and Volk T.R. Surface Periodic Domain Structures for Waveguide Applications // IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control. – 2012. – V. 59, № 6.
26. Shur V. Ya., Chezganov D. S., Akhmatkhanov A. R., and Kuznetsov D. K. Domain patterning by electron beam of MgO doped lithium niobate covered by resist // Applied Physics Letters. – 2015. – V. 106. – P.232902.
27. Chezganov D. S., Kuznetsov D. K., and Shur V. Ya. Simulation of spatial distribution of electric field after electron beam irradiation of MgO-doped LiNbO₃ covered by resist layer // Ferroelectrics. – 2016. – V. 496. – P. 70–78.
28. Seiler H. Secondary electron emission / Seiler H. – Electron Beam Interaction with Solids, SEM inc., AMF O'Hare (Chicago). 1984. – P. 33-42.
29. Reimer L. Image Formation in Low-Voltage Scanning Electron Microscopy / L. Reimer. – Tutorial Text in Optical Engineering, SPIE, Bellingham, WA. 1993. – V. TT12.
30. Joy D.C., Joy C.S. Dynamic charging in the low voltage SEM // Journal of Materials Sciences and Applications. – 1995. – V. 1, №3. – P. 109-112.
31. Aristov V.V., Kokhanchik L.S., Meyer K.P., Blumtritt H. Scanning electron microscopic Investigation of peculiarities of the BaTiO₃ ferroelectric domain contrast // Physica Status Solidi. – 1983. – V. 78. – P. 229-336.
32. Frank L., Zadrazil M., Mullerova I. Scanning Electron microscopy of nonconductive specimens at critical energies in a cathode lens system // Scanning. – 2001. – V. 23. – P. 36-50.
33. Рау Э.И., Татаринцев А.А. Новый сценарий кинетики зарядки диэлектриков при облучении электронами средних энергий // Физика твердого тела. – 2021. – Т. 63, №4. – С. 483-498.
34. Cazaux J. Some consideration on the secondary electron emission from e⁻ irradiated insulators // Journal of Applied Physics. – 1999. – V. 85, № 2. – P. 1137-1147.
35. Cazaux J. e⁻ induced secondary electron emission yield of insulators and charging effects // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2006. – V. 244. – P. 307-322.
36. Cazaux J. Secondary electron emission and charging mechanisms in Auger electron spectroscopy and related e-beam techniques // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 2010. – V. 176. – P. 58-79.
37. Melchinger A., Hofmann S. Dynamic double layer model: description of time dependent charging phenomena in insulators under electron beam irradiation // Journal of Applied Physics. – 1995. – V. 78, № 10. – P. 6224-6232.

38. Fakhfakh S., Jbara O., Belhaj M., Fakhfakh Z., Kallel A., Rau E. Dynamic investigation of electron-irradiated Al₂O₃ in a scanning electron microscope: methodology and mechanisms // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2002. – V. 197. – P. 114-127.
39. Rau E.I., Fakhfakh S., Andrianov M., Evstaf'eva E., Jbara O., Rondot S., D. Mouze. Second crossover energy of insulating materials using stationary electron beam under normal incidence // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2008. – V. 266. – P. 719-729.
40. Evsatfeva E.N., Rau E.I., Mileev V.N., Novikov L.S. Analysis of mechanism of dielectric target charging under the effect of electron irradiation // Inorganic Materials: Applied Research. – 2011. – V. 2. – P. 106-113.
41. Chen H., Gong H., Ong C.K. The charging behaviour and internal electric field of PMMA irradiated by a kiloelectronvolt electron beam // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1995. – V. 7. – P. 1129-1137.
42. Thome T., Braga D., Blaise G.J. Effect of current density on electron beam induced charging in sapphire and yttrium-stabilized zirconia // Journal of Applied Physics. – 2004. – V. 95, № 5. – P. 2619-2624.
43. Zarbout K., Ahmed A., Moya G., Bernardini J., Goeriot D., Kallel A. Stability of trapped charges in sapphire and alumina ceramics: Evolution by secondary electron emission // Journal of Applied Physics. – 2008. – V. 103. -P. 054107.
44. Said K., Damamme G., Ahmedet A., Moya G., Kallel A. Dependence of secondary electron emission on surface charging in sapphire and polycrystalline alumina: Evolution of the effective cross section for recombination and trapping // Applied Surface Science. – 2014. – V. 297. – P. 45-51.
45. Jbara O., Fakhfakh S., Belhaj M., Cazaux J., Rau E. I., Filippov M.N., Andrianov M.V. A new experimental approach for characterizing the internal trapped charge and electric field build up in ground-coated insulators during their e-irradiation // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2002. – V. 194. – P. 302-310.
46. Fakhfakh S., Jbara O., Rondot S., Hadjadj A., Fakhfakh Z. Experimental characterization of charge distribution and transport in electron irradiated PMMA // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2012. – V. 358. – P. 1157-1164.
47. Touzin M., Goeriot D., Guerret-Piecourt C., Juvé D., Tréheux D., Fitting H. Electron beam charging of insulators: A self-consistent flight-drift model // Journal of Applied Physics. – 2006. – V. 99. – P. 114110.

48. Cornet N., Goeuriot D., Guerret-Piecourt C., Juvé D., Tréheux D., Touzin M., Fitting H. Electron beam charging of insulators with surface layer and leakage currents // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – V. 103. – P. 064110.
49. Cao M., Hu T., Weng M., Cui W. Analytical model of dynamic secondary electron emission of insulators under electron irradiation // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2015. – V. 54. – P. 095701.
50. Liu J., Zhang H.-B., Ding Y.-H., Yan Z., Tong J.-S., Yuan Y., Zhao Q. Surface potential and charging of polymers films submitted to defocused electron beam irradiation // *Micron*. – 2019. – V. 116. – P. 100-107.
51. Jbara O., Belhaj M., Odof S., Msellak K., Rau E. I., Andrianov M. Surface potential measurements of electron-irradiated insulators using backscattered and secondary electron spectra from an electrostatic toroidal spectrometer adapted for scanning electron microscope application // *Review of Scientific Instruments*. – 2001. – V. 72, № 3. – P. 1788-1795.
52. Evstafeva E.N., Rau E.I., Tatarintsev A.A. An explanation of certain contradictions in the treatment of charging dynamics of dielectric targets under the effect of electron irradiation // *Moscow University Physics Bulletin*. – 2013. – V. 68, № 2. – P. 128-131.
53. Meyza X. and Goeuriot D. Secondary electron emission and self-consistent charge transport and storage in bulk insulators: Application to alumina // *Journal of applied physics*. – 2003. – V. 94, № 8. – P. 5384 – 5392.
54. Аброян И.А., Еремеев М.А., Петров Н.Н. Возбуждение электронов в твердых телах сравнительно медленными атомными частицами // *Успехи физических наук*. 1967. – Т. 92. – С. 105–157.
55. Winter H. Scattering of atoms and ions from insulator surfaces // *Progress in Surface Science*. – 2000. – V. 63. – P. 177.
56. Souda R. Ion Stimulated Desorption of Secondary Ions from Ionic Compound Surfaces // *Physical review letters*. – 1999. – V. 82. – P. 1570.
57. Батанов Г.М. Радиотехника и электроника. 1963. – Т. 5. – С. 852.
58. Vance D.N. Surface Charging of Insulators by Ion Irradiation // *Journal of Applied Physics*. – 1971. – V. 42. – P. 5430.
59. Petrov Yu.V., Anikeeva A.E., Vyvenko O.F. Helium ion beam induced electron emission from insulating silicon nitride films under charging conditions // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. – 2018. – V. 425. – P. 11.
60. Minnebaev K.F., Rau E.I., Tatarintsev A.A. Charging dielectrics when bombarded with Ar⁺ ions of medium energies // *Physics of the Solid State*. – 2019. – V. 61. – P. 1013–1016.

61. Рау Э.И., Татаринцев А.А., Зыкова Е.Ю., Иваненко И.П., Купреенко С.Ю., Миннебаев К.Ф., Хайдаров А.А. Электронно-лучевая зарядка диэлектриков, предварительно облучённых ионами и электронами средних энергий // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59, №8. – С. 1504 - 1513.
62. Hoffman A., Prawer S., Kalish R. Structural transformation of diamond induced by 1-keV Ar-ion irradiation as studied by Auger and secondary-electron spectroscopies and total-secondary-electron-yield measurements // Physical review B. – 1992. – V. 45. – P. 12736.
63. Baragiola R.A., Shi M., Vidal R., Dukes C. Fast proton-induced electron emission from rare-gas solids and electrostatic charging effects // Physical review B. – 1998. – V. 58. – P. 13212.
64. Shi J., Fama M., Teolis B., Baragiola R.A. Ion-induced electrostatic charging of ice // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2010. – V. 268. – P. 2888 - 2891.
65. Yogev S., Levin J., Molotskii M., Schwarzman A., Avayu O., Rosenwaks Y. Charging of dielectrics under focused ion beam irradiation // Journal of applied physics. – 2008. – V. 103. – P. 064107.
66. Nagatomi T., Kuwayama T., Takai Y., Yoshino K., Morita Y., Kitayama M., Nishitani M. Application of ion scattering spectroscopy to measurement of surface potential of MgO thin film under ion irradiation // Applied Physics Letters. – 2008. – V. 92. – P. 084104.
67. Ohya K. Simulation of insulating-layer charging on a conductive substrate irradiated by ion and electron beams // Journal of Vacuum Science and Technology B. – 2014. – V. 32. – P. 06FC01-1-8.
68. Lefebvre F., Vigouroux J., Perreau J. Charge phenomena induced by low-energy ion bombardment in SiO₂ // Journal of Applied Physics. – 1989. – V. 65. – P. 1683.
69. Green N.W., Dennison J.R. Deep Dielectric Charging of Spacecraft Polymers by Energetic Protons // IEEE Transactions on Plasma Science. – 2008. – V. 36. – P. 2482.
70. Croccolo F., Riccardi C. Observation of the ion-mirror effect during microscopy of insulating materials // Journal of Microscopy. – 2008. V. 229. – P. 39 - 43.
71. Zoory M.J., Mohammed I.A., Alwan B.J. Determine the number of charges that accumulated on a surface of PMMA by using ion mirror effect // Journal of Biological Physics and Chemistry. – 2015. – V. 5. – P. 2822 - 2832.
72. Hlawacek G., Golzhauser A. Helium Ion Microscopy / G. Hlawacek, A. Golzhauser. - Springer International Publishing. 2016. – P. 526.
73. Ohya K., Yamanaka T., Takami D., Inai K. Modeling of charging effects in scanning ion microscopes // Proceedings of SPIE. – 2010. – V. 7729. – P. 77290V-1-77290V-9.
74. Nagatomi T., Kuwayama T., Yoshino K., Takai Y., Morita Y., Nishitani M., and Kitagawa M. In situ measurement of surface potential developed on MgO thin film surface under ion

- irradiation using ion scattering spectroscopy // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – V. 106. – P. 104912.
75. Li X., Terabe K., Hatano H., Kitamura K. Nano-Domain Engineering in LiNbO₃ by Focused Ion Beam // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2005. – V. 44, №51. – P. L-1550.
76. Chezganov D.S., Shur V.Ya., Vlasov E.O., Gimadeeva L., Alikin D., Akhmatkhanov A., Chuvakova M., Mikhailovskii V. Influence of the artificial surface dielectric layer on domain patterning by ion beam in MgO-doped lithium niobate single crystals // *Applied Physics Letters*. – 2017. – V. 110. – P. 082903.
77. Chezganov D.S., Vlasov E.O., Pashnina E., Turygin A., Nuraeva A., Shur V. Domain patterning of non-polar cut lithium niobate by focused ion beam // *Ferroelectrics*. – 2020. – V. 559, №1. – P. 66-76.
78. Pryakhina V. I., Alikin V. I., Palitsin I. S., Negashev S. A., Shur V. Ya. Charged domain walls in lithium niobate with inhomogeneous bulk conductivity // *Ferroelectrics*. – 2015. – V. 476, № 1. – P. 109-116.
79. Lushkin A.Ye., Nazarenko V.B., Pilipchak K.P., Shnyukov V.F., Naumovets A.G. The impact of annealing and evaporation of LiNbO₃ crystals on their surface composition // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 1999. – V. 32. – P. 22-28.
80. Klekamp A., Donnerberg H., Heiland W., Snowdon K.J. Electron bombardment induced desorption of oxygen from LiNbO₃ // *Surface Science*. – 1988. – V. 200. – P. L465-L469.
81. Klekamp A., Snowdon K.J., Heiland W. Radiation effects and defects in solids: incorporating plasma science and plasma technology // *Radiation Effects and Defects in Solids*. – 1989. – V. 108, № 12. – P. 241-249.
82. Pryakhina V.I., Shur V.Ya., Alikin D.O., Negashev S.A. Polarization reversal in MgO:LiNbO₃ single crystals modified by plasma-source ion irradiation // *Ferroelectrics*. – 2012. – V. 439. – P. 20-32.
83. Alikin D. O., Shishkin E. I., Nikolaeva E. V., Shur V. Ya., Sarmanova M. F., Ievlev A. V., Nebogatikov M. S., Gavrilov N. V. Formation of Self-Assembled Domain Structures in Lithium Niobate Modified by Ar Ions Implantation // *Ferroelectrics*. – 2010. – V. 399. – P. 35–42.
84. Shur, V. Y., and Romyantsev, E. L. Kinetics of ferroelectric domain structure: Retardation effects // *Ferroelectrics*. – 1997. – V. 191, №1. – P. 319–333.
85. Gopalan V., Jia Q., and Mitchell T. In situ video observation of 180° domain kinetics in congruent LiNbO₃ // *Applied Physics Letters*. – 1999. – V. 75. – P. 2482–2484.

86. Shur V. Ya. Fast polarization reversal process: Evolution of ferroelectric domain structure in thin films // *Ferroelectric Thin Films: Synthesis and Basic Properties* Gordon & Breach Science Publication. – 1996. – V. 10. – P. 153–192.
87. Shishkin E.I., Nikolaeva E.V., Shur V.Ya., Sarmanova M.F., Dolbilov M.A., Nebogatikov M.S., Alikin D.O., Plaksin O.A., and Gavrilov N.V. Abnormal Domain Evolution in Lithium Niobate with Surface Layer Modified by Cu Ion Implantation // *Ferroelectrics*. – 2010. – V. 399. – P. 49–57.
88. Baturin I. S., Konev M. V., Akhmatkhanov A. R., Lobov A. I., and Shur V. Ya. Investigation of jerky domain wall motion in lithium niobate // *Ferroelectrics*. – 2008. – V. 374. – P. 280–287.
89. Chezganov D. S., Vlasov E. O., Gimadeeva L.V., Alikin D. O., Chuvakova M. A., Vaskina E. M., and Shur V. Ya. Growth of isolated domains induced by focused ion beam irradiation in congruent lithium niobate // *Ferroelectrics*. – 2017. – V. 508. – P. 16-25.
90. Fridkin V.M. *Ferroelectrics-semiconductors* / V.M. Fridkin. – New York and London: Consult. Bureau. – 1980.
91. Kalinin S.V., Bonnel D.A. Local potential and polarization screening on ferroelectric surfaces // *Physical Review B*. – 2001. – V. 63. – P. 125411.
92. Watanabe Y. Electrical transport through $\text{Pb}(\text{Zn,Ti})\text{O}_3$ p-n and p-p heterostructures modulated by bound charges at a ferroelectric surface. Ferroelectric p-n diode // *Physical Review B*. – 1991. – V. 59, № 17. – P. 11257-11266.
93. Ganachaud J.P., Mocrani A. Theoretical study of the secondary electron emission of insulating targets // *Surface Science*. – 1995. – V. 334. – P. 329-341.
94. Kortov V., Isakov V., Gaprindoshvily A., Fitting H.-J., Glaefeke H., Wild W. Untersuchung des Austritts von exoelektronen aus geladenen isolatorschichten mit hilfe des Monte-Carlo-Verfahrens // *Physica Status Solidi*. – 1979. – V. 54. – P. 633-638.
95. Cazaux J. Charging in Scanning Electron Microscopy from Inside and Outside // *Scanning*. – 2004. – V. 26. – P. 181-203.
96. Tatarintsev A.A., Markovets K.E., Rau E.I. Charging and domain switching in ferroelectrics LiNbO_3 by electron beam // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2019. – V. 52. – P. 115104.
97. Maslovskaya A. G. and Kopylova I. B. Analysis of polarization switching in ferroelectric crystals in the injection mode // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 2009. – V. 109. – P. 90–4.
98. Rau E.I., Tatarintsev A.A., Zykova E.Yu., Markovets (Ozerova) K.E., Minnebaev K.F. Charging of dielectrics under ion irradiation // *Vacuum*. – 2020. – V. 177. – P. 109373.

99. Wang Q., Zhang W., Zhang W., Zeng H. In-situ monitor of insulator to metal transition in SrTiO₃ by Ar⁺ irradiation // *Applied Surface Science*. – 2016. – V. 365. – P. 84-87.
100. Liu P., Zhang Y., Xue H., Jin K., Crespillo M., Wang X.-L., Weber W. A coupled effect of nuclear and electronic energy loss on ion irradiation damage in lithium niobate // *Acta Materialia*. – 2016. – V. 105. – P. 429-437.
101. Xie Z., Luo E., Xu J., An J., Sundaravel B., Wilson I., Wang Z., Chen X.-K., Zhao L. Studies of the effects of ion irradiation on ferroelectric domains of triglycine sulfate single crystals on a nanometer scale // *Physics Letters A*. – 2003. – V. 309, № 1-2. – P. 121-125.
102. Шур В.Я., Николаев Е.В., Шишкин Е.И., Кожевников В.Л., Черных А.П. Кинетика доменной структуры и токи переключения в монокристаллах конгруэнтного и стехиометрического танталата лития // *Физика твердого тела*. – 2002. – Т. 44, № 11. – С. 2055.
103. Барабаш Т.К., Масловская А.Г. Исследование фрактальных закономерностей процессов переключения поляризации сегнетоэлектрических кристаллов в инжекционном режиме // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2012. – С. 42-49.
104. Миннебаев К.Ф., Рау Э.И., Татаринцев А.А. Зарядка диэлектриков при бомбардировке ионами Ar⁺ средних энергий // *Физика твердого тела*. – 2019. – Т. 61. – С. 1090.
105. Eliseev E. A., Morozovska A. N., Svechnikov G.S., Gopalan V., Shur V. Static conductivity of charged domain walls in uniaxial ferroelectric semiconductors // *Physical Review B*. – 2011. – V. 83. – P. 235313.
106. Барфут Дж., Тейлор Дж. Полярные диэлектрики и их применения / Дж. Барфут, Дж. Тейлор. – Москва: Мир. 1981. – 259 с.
107. Coelho R., Alodenize B., Garros B., Acroute D., Mirebeau P. Toward a quantitative analysis of the mirror method for characterizing insulation // *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. – 1999. – V. 6, № 2. – P. 202-210.
108. Shur V.Ya., Nikolaeva E.V., Shishkin E.I., Kozhevnikov V.L., Chernykh A.P. Kinetics of domain structure and switching currents in single crystals of congruent and stoichiometric lithium tantalite // *Physics of the Solid State*. – 2002. – V. 44, № 11. – P. 2151-2156.
109. Озерова К.Е., Татаринцев А.А., Рау Э.И., Миннебаев К.Ф., Зайцев С.В. Различия в кинетических характеристиках зарядки сегнетоэлектриков и диэлектриков при ионном облучении // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. – 2021. – Т. 85, №8. – С. 1074.

110. Varga P., Diebold U., Wutte D. Electronic effects in low-energy ion sputtering of LiF // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 1991. – V. 58. – P. 417–421.
111. Rusch T.W., Erickson R.L. Energy dependence of scattered ion yields in ISS // Journal of Vacuum Science and Technology. – 1976. – V. 13. – P. 374–377.
112. Tolstogouzov A., Daolio S., Pagura C., Greenwood C.L. Dependence of scattered ion yield on the incident energy: Ne⁺ on pure gallium and indium // Surface Science. – 2003. – V. 531. – P. 95–102.
113. Brongersma H., Draxler M., Ridder D., Bauer P. Surface composition analysis by low-energy ion scattering // Surface Science Reports. – 2007. – V. 62. – P. 63.
114. Kolosov V. V. A hydrogen atom in a strong electric field // Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics. – 1987. – V. 20. – P. 2359-2367.
115. Бериш П. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой / П.Бериш. – Москва: Мир. 1986. – 448 с.
116. Oshima A., Ikeda S., Kudoh H., Seguchi T., Tabata Y. ESR study on free radicals trapped in crosslinked polytetrafluoroethylene (PTFE) // Radiation Physics and Chemistry. – 1997. – V. 50, № 6. – P. 601-606.
117. Rau E.I., Tatarintsev A.A., Zykova E.Yu, Ivanenko I.P., Kuprenko S.Yu, Minnebaev K. F., Khaidarov A.A. Electron-beam charging of dielectrics preirradiated with moderate-energy ions and electrons // Physics of the Solid State. – 2017. – V. 59, № 8. – P. 1526–1535.
118. Rau E.I., Tatarintsev A.A., Zykova E.Yu. Influence of ion implantation and electron pre-irradiation on charging of dielectrics under electron beam irradiation: application to SiO₂ // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2019. – V. 460. – P. 141–146.