

На правах рукописи



КОСОБОКОВ Михаил Сергеевич

**ФОРМИРОВАНИЕ МИКРО- И НАНОДОМЕННЫХ СТРУКТУР  
В НИОБАТЕ ЛИТИЯ И ТАНТАЛАТЕ ЛИТИЯ  
ПОСЛЕ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО НАГРЕВА**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2016

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

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

Официальные оппоненты: **Коротков Леонид Николаевич**,  
доктор физико-математических наук, профессор,  
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный тех-  
нический университет», профессор кафедры физи-  
ки твердого тела;

**Шнайштейн Илья Владимирович**,  
кандидат физико-математических наук, доцент,  
ФГБОУ ВО «Московский государственный уни-  
верситет имени М.В.Ломоносова», доцент кафедры  
общей физики и физики конденсированного состо-  
яния

Ведущая организация: ФГБУН Институт электрофизики Уральского  
отделения Российской академии наук

Защита состоится «24» июня 2016 г. в 17 ч 00 мин на заседании диссертаци-  
онного совета Д **212.285.02** на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный универ-  
ситет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: г. Екатеринбург,  
ул. Мира, д. 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВПО  
«Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина», <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=256157>

Автореферат разослан «    » 2016 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Ищенко Алексей Владимирович

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность темы исследования и степень её проработанности**

Наличие доменной структуры (ДС) и ее эволюция в электрическом поле является атрибутивным свойством сегнетоэлектриков, которое интенсивно исследуется. Интерес к изучению кинетики доменной структуры обусловлен необходимостью решения как фундаментальных, так и прикладных проблем. Эволюцию сегнетоэлектрической ДС в электрическом поле принято рассматривать как аналог фазового превращения при фазовом переходе первого рода. Поэтому получаемые экспериментальные результаты могут быть использованы для изучения общих закономерностей кинетики фазовых превращений. Кроме того, последние годы активно развивается микро- и нанодоменная инженерия, целью которой является улучшение нелинейно-оптических, акустических, пьезоэлектрических и ряда других свойств сегнетоэлектрических материалов за счет создания стабильных ДС с определенными геометрическими параметрами. Особое значение при формировании ДС имеют процессы самоорганизации. Самопроизвольное формирование микро- и нанодоменных структур представляет значительный интерес для развития нанодоменной инженерии.

В качестве модельных объектов для таких исследований в работе использованы одноосные сегнетоэлектрики ниобат лития  $\text{LiNbO}_3$  (LN) и танталат лития  $\text{LiTaO}_3$  (LT). Эти кристаллы являются наиболее широко используемыми нелинейно-оптическими материалами. Они обладают сравнительно простой ДС, которая может быть визуализирована с высоким пространственным разрешением различными методами.

Традиционные методы создания регулярных ДС (РДС), среди которых, несомненно, лидирует приложение внешнего электрического поля, не позволяют создавать прецизионные субмикронные ДС. В последние годы показано, что при сильнонеравновесных условиях переключения, обусловленных неэффективным экранированием деполяризующих полей, возникает самоорганизованная ДС, состоящая из нанодоменных лучей [1]. Одним из наиболее простых и эффективных способов реализации сильнонеравновесных условий переключения является импульсный лазерный нагрев. Особенности распределения и эволюции пироэлектрического поля в результате импульсного лазерного нагрева, а также особенности формирования доменов в этих условиях до сих пор не исследовались систематически.

Таким образом, проводимые исследования имеет важное фундаментальное и прикладное значение.

**Цель работы** заключается в исследовании особенностей формирования доменной структуры в одноосных сегнетоэлектриках конгруэнтном ниобате лития (CLN) и конгруэнтном танталате лития (CLT) после импульсного лазерного нагрева.

### **Основные задачи:**

- 1) Выявить типы доменных структур в CLT и сценарии эволюции доменной структуры в CLN в результате однократного лазерного нагрева, а также зависимость доменных структур от параметров облучения.
- 2) Рассчитать зависимость от времени пространственного распределения пироэлектрического поля при охлаждении после импульсного лазерного нагрева для объяснения особенностей доменных структур.

- 3) Исследовать изменение формы доменных стенок в CLN и CLT при многократном лазерном облучении.
- 4) Исследовать параметры регулярной доменной структуры, формирующейся при сканировании лазерным лучом полярной поверхности CLT.

**Объекты исследования.** Исследовалось переключение поляризации и формирование микро- и нанодоменных структур в монокристаллах CLN и CLT после пространственно неоднородного импульсного лазерного нагрева.

**Научная новизна** работы заключается в следующем:

- 1) Выявлены типы доменных структур, образующихся в CLT в результате однократного воздействия лазерного импульса, и измерены зависимости их характеристик от параметров лазерного импульса и начальной температуры.
- 2) Проведен расчет зависимости от времени пространственного распределения пирозлектрического поля при неоднородном импульсном лазерном нагреве. Результаты использованы для объяснения формирования доменной структуры.
- 3) Впервые обнаружен эффект формирования цепей изолированных нанодоменов («следа доменных стенок») на полярной поверхности LN, использованный для изучения эволюции формы доменов при многократном лазерном облучении.
- 4) Впервые в танталате лития обнаружено формирование лабиринтовой доменной структуры и изолированных доменов при охлаждении области, перегретой выше температуры сегнетоэлектрического фазового перехода.
- 5) Впервые в танталате лития обнаружены изолированные дендритные домены в форме снежинок, и предложен механизм их формирования за счет обратного переключения поляризации в поверхностном слое растущих доменов.

**Практическая значимость:**

- 1) Продемонстрирована возможность создания квазирегулярных доменных структур с высокой концентрацией доменных стенок в результате многократного лазерного облучения для развития методов инженерии доменных стенок.
- 2) Разработана методика получения в танталате лития регулярной ДС с периодом 2 мкм и глубиной до 8 мкм лазерным облучением движущегося образца с тонкоплёночными периодическими полосовыми аппликациями.

**Теоретическая значимость:**

- 1) Рассчитанные зависимости изменения от времени пространственного распределения пирозлектрического поля позволяют подбирать оптимальные параметры лазерного облучения для формирования регулярной доменной структуры.
- 2) Рассчитано пространственное распределение пирозлектрического поля в системе несквозных изолированных доменов.

**Положения, выносимые на защиту:**

- 1) Изменение направления радиального разрастания доменной структуры в ниобате лития в результате импульсного лазерного нагрева обусловлено изменением пространственного распределения пирозлектрического поля при нагреве поверхности до температуры выше 650 К.
- 2) Импульсный лазерный нагрев приводит к формированию в танталате лития областей с разными типами доменных структур: доменных лучей и цепей, лабиринтовой структуры, и изолированных доменов. Геометрические параметры структур и размеры областей зависят от начальной температуры кристалла.

- 3) Формирование лабиринтовой доменной структуры и изолированных доменов в танталате лития при охлаждении области, нагретой выше температуры сегнетоэлектрического фазового перехода, обусловлено высоким значением пироэлектрического коэффициента и низким значением порогового поля вблизи температуры фазового перехода.
- 4) Образование изолированных дендритных доменов в форме снежинок в танталате лития обусловлено обратным переключением в результате смены знака пироэлектрического поля в поверхностном слое в процессе охлаждения.
- 5) Многократный импульсный нагрев свободной поверхности приводит к формированию субмикронных «предельных» доменных структур: лабиринтовой - в ниобате лития, изолированных круглых доменов - в танталате лития. В ниобате лития формирование после импульса цепей изолированных нанодоменов вдоль предыдущего положения доменных стенок при облучении поверхности, покрытой проводящим слоем оксида индия и олова, обусловлено дискретным переключением поляризации.

**Методология и методы.** Подробные экспериментальные исследования кинетики и статистики доменной структуры были получены с использованием современного высокоточного аналитического оборудования. Визуализация кинетики доменной структуры была осуществлена с помощью поляризационной микроскопии. Статическая поверхностная доменная структура была визуализирована после селективного травления при помощи сканирующей электронной микроскопии и сканирующей зондовой микроскопии, а доменная структура в объеме кристалла – с помощью конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния. Расчёты пространственного распределения температуры и пироэлектрического поля проводились с использованием программного пакета COMSOL Multiphysics 5.0.

**Достоверность полученных результатов** обеспечивается применением поверенных и калиброванных средств измерений, аттестованных методик измерений, надежной статистикой экспериментов, применением современных и независимых методов обработки экспериментальных данных, согласием с результатами других авторов и непротиворечивостью известным физическим моделям. Достоверность расчетов подтверждается обоснованностью допущений, а также согласованностью с экспериментальными результатами.

**Апробация результатов.** Основные результаты были представлены на 11 международных конференциях и симпозиумах: Joint IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics, European Conference on Applications of Polar Dielectrics & Workshop on Piezoresponse Force Microscopy (Aveiro, Portugal, 2012), Joint 11th International Symposium on Ferroic Domains and Micro- to Nanoscopic Structures and 11th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (Ekaterinburg, Russia, 2012), 1st International Conference on Enhanced Spectroscopy (Porquerolles Island, France, 2012), 7th International Seminar on Ferroelastics Physics (Voronezh, Russia, 2012), Symposium “Fundamentals of Laser Assisted Micro-& Nanotechnologies” (Saint Petersburg, Russia, 2013), 13th International Meeting on Ferroelectricity (Krakow, Poland, 2013), International Conference "Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials" (Ekaterinburg, Russia, 2014), The Joint Conference of 9th Asian Meeting on Ferroelectrics and 9th Asian Meeting on Electroceramics (Shanghai, China, 2014), World

of Photonics Congress (Munich, Germany, 2015), 13th European Meeting on Ferroelectricity (Porto, Portugal, 2015), International Workshop “Modern Nanotechnologies” (Ekaterinburg, Russia, 2015).

#### **Публикации и личный вклад автора.**

Основные результаты исследований опубликованы в 19 печатных работах, в том числе в шести статьях в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК и в 13 тезисах международных конференций.

Диссертационная работа выполнена в лаборатории сегнетоэлектриков отдела оптоэлектроники и полупроводниковой техники Института естественных наук с использованием оборудования Уральского ЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ в рамках исследований, проводимых при частичной поддержке РФФИ (гранты 10-02-00627-а, 13-02-01391-а), Российского научного фонда (грант 14-12-00826), Министерства образования и науки Российской Федерации (гранты 02.740.11.0171, 16.552.11.7020, 14.587.21.0022).

**Основные результаты работы** были получены лично автором. Выбор направления исследований, обсуждение результатов и формулировка задач проводились с научным руководителем профессором В.Я. Шуром и с.н.с. Е.А. Мингалиевым. Эксперименты по лазерному облучению образцов, исследованию кинетики и параметров доменной структуры, компьютерное моделирование, анализ и обработка результатов, проводились лично автором. Визуализация ДС методом сканирующей электронной микроскопии проводилась совместно с с.н.с. Д.К. Кузнецовым. Исследование ДС методом конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния проводилось совместно с с.н.с. П.С. Зеленовским. Визуализация ДС методом атомно силовой микроскопии проводилась совместно с м.н.с. А.П. Турыгиным.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, заключения, списков сокращений и условных обозначений и цитируемой литературы. Общий объем работы составляет 124 страницы, включая 79 рисунка, 2 таблицы, список сокращений и условных обозначений и список литературы из 144 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

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

**Первая глава** является обзорной. В ней представлены основные свойства сегнетоэлектриков, современные представления о переключении поляризации, кинетике доменной структуры и методах визуализации сегнетоэлектрических доменов. Приведены основные физические свойства LN и LT и особенности ДС.

Показано, что переключение поляризации может рассматриваться как аналог фазового перехода первого рода. Рост доменов происходит за счет генерации и роста ступеней на доменной стенке. Вероятность зародышеобразования определяется локальным значением электрического поля [2]. Стабилизация ДС осуществляется за счет медленных процессов объемного экранирования.

Рассмотрены особенности кинетики доменов при сильно неравновесных условиях переключения поляризации. Для случая полного экранирования гексагональная форма доменов в LN обусловлена детерминированным зародышеобразованием. При неполном экранировании растут домены неправильной формы. При неэффективном экранировании растут структуры, состоящие из изолированных микро- и нанодоменов. Переключение пироэлектрическим полем при изменении температуры, в частности импульсным лазерным нагревом, позволяет реализовать сильно неравновесные условия переключения при отсутствии электродов. Следует отметить две особенности переключения лазерным нагревом: пространственно неоднородное изменение температуры и переключение при повышенных температурах.

Ранее было показано, что импульсное лазерное облучение LN приводит к формированию самоупорядоченных ДС путём заполнения облученной зоны доменными лучами [3]. В свою очередь, формирование лучей происходит за счет образования цепей изолированных доменов и последующего их слияния [3].

Отмечено, что ранее не проводились исследования формирования доменной структуры в результате лазерного нагрева кристаллов CLN и CLT: 1) покрытых тонкоплёночными металлическими структурами и 2) при многократном лазерном нагреве. Кроме того не проводилось моделирование зависимости от времени пространственного распределения пироэлектрического поля при локальном импульсном лазерном нагреве.

**Вторая глава** является методической и содержит параметры образцов, описание экспериментальных установок и методик.

Исследовалось формирование ДС в результате импульсного лазерного облучения Z+ полярной поверхности монокристаллических пластин CLN и CLT. Пластины толщиной 0,5 мм были вырезаны перпендикулярно полярной оси и отполированы с шероховатостью не более 3 нм. Производилось облучение поверхности как без покрытия («свободной»), так и покрытой проводящим слоем оксида индия и олова (ITO) толщиной от 100 до 300 нм или периодическими полосовыми тонкоплёночными структурами из хрома.

В качестве источника лазерного облучения использовался импульсный CO<sub>2</sub> лазер с длиной волны 10,6 мкм (Universal Laser Systems, USA) со средней мощностью 40 Вт и гауссовым распределением энергии в пучке. Длительность импульсов ( $t_p$ ) изменялась от 0,2 до 8 мс, полуширина облученной зоны ( $\omega$ ) - от 0,15 до 1 мм.

Измерение температуры в центре облученной зоны производилось с помощью скоростного инфракрасного пирометра KGA 740-LO (Klaiber, Germany) с разрешением по времени 6 мкс в интервале температур от 473 до 1273 К. Измерялась зависимость от времени температуры полосовых тонкоплёночных металлических структур, нанесённых на облучаемую поверхность, поскольку излучение CLN и CLT не регистрируется в используемом для измерения температуры спектральном диапазоне. Для изменения начальной температуры образца в интервале от 300 до 500 К использовался оптический термостат THMSE 600 (Linkam Scientific, UK), позволяющий контролировать температуру с точностью 0,1 К. *In situ* визуализация кинетики ДС в CLN осуществлялась с помощью поляризационного оптического микроскопа Olympus BX51 (Olympus Corporation, Japan) и скоростной камеры Fastcamera 13

(FastVision, USA) с частотой до 500 кадров в секунду и разрешением матрицы 1024x1000 пикселей.

Визуализация статической ДС, выявленной селективным химическим травлением в концентрированной плавиковой кислоте (HF) при комнатной температуре в течение 150 с для CLN и 30 мин для CLT, производилась с помощью оптического микроскопа, сканирующего зондового микроскопа NTEGRA Aura (НТ-МДТ, Россия) и сканирующего электронного микроскопа Auriga CrossBeam (CarlZeiss, Germany). Для визуализации ДС без травления использовалась конфокальная микроскопия комбинационного рассеяния (КМКР), реализованная на базе NTEGRA Spectra (НТ-МДТ, Россия). Метод КМКР основан на регистрации локальных изменений спектров комбинационного рассеяния (КР), индуцированных искажением кристаллической решетки вблизи доменных стенок, которые вызваны неоднородным распределением электрического поля. Изменения интенсивности линий  $A_1(LO_4)$  и  $E(TO_8)$  спектра КР вблизи доменных стенок, использовались для построения двумерных изображений ДС на поверхности и в объеме образца. Данный метод был использован для получения информации об эволюции домена на полярной поверхности при выполнении следующих условий: (1) зарождение домена на полярной поверхности, (2) постоянное отношение поперечной и вертикальной скоростей роста домена [4]. При этом считалось, что наиболее глубокие поперечные сечения домена соответствуют более ранним стадиям его эволюции на полярной поверхности [4].

Моделирование зависимости от времени пространственного распределения температуры и пирозлектрического поля при импульсном лазерном нагреве образца и последующем охлаждении проводилось методом конечных элементов с использованием программного пакета Comsol Multiphysics 5.0.

**Третья глава** посвящена исследованию доменных структур, формирующихся в конгруэнтном ниобате лития после однократного импульсного лазерного нагрева.

**Кинетика доменной структуры.** *In situ* визуализация кинетики ДС после импульсного лазерного нагрева позволила выявить качественно различные сценарии эволюции ДС в зависимости от длительности импульса и размера облученной зоны: (1) образование изолированных доменов в центре облученной зоны с последующим ростом доменных лучей к краю зоны ( $t_p = 3$  мс,  $\omega = 1,3$  мм) (Рисунок 1а). (2) Образование изолированных доменов в кольце на краю облученной зоны с последующим ростом доменных лучей к центру ( $t_p = 3$  мс,  $\omega = 0,8$  мм) (Рисунок 1б).

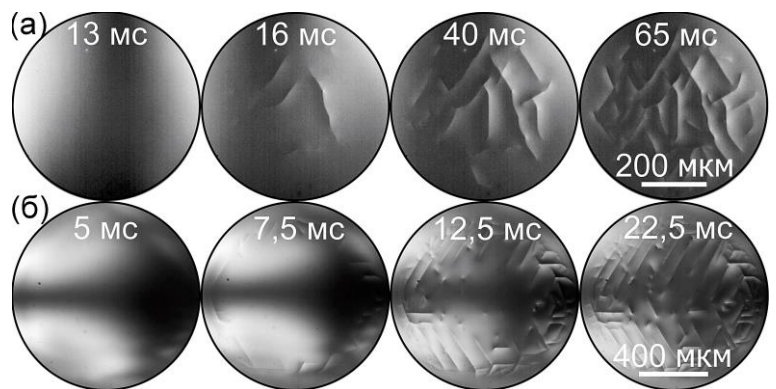


Рисунок 1 – Мгновенные изображения ДС в CLN после облучения одиночным лазерным импульсом. Параметры облучения:  $t_p = 3$  мс, (а)  $\omega = 1,3$  мм, (б)  $\omega = 0,8$  мм

Проводился анализ движения фронта ДС, который описывался выпуклым многоугольником, размер которого характеризовался радиусом ( $R$ ) круга равной площади. В первом сценарии рост радиуса характеризовал увеличение области, занимае-



мой ДС (Рисунок 2а), а во втором - уменьшение радиуса характеризовало уменьшение центральной области, не занятой ДС (Рисунок 2б).

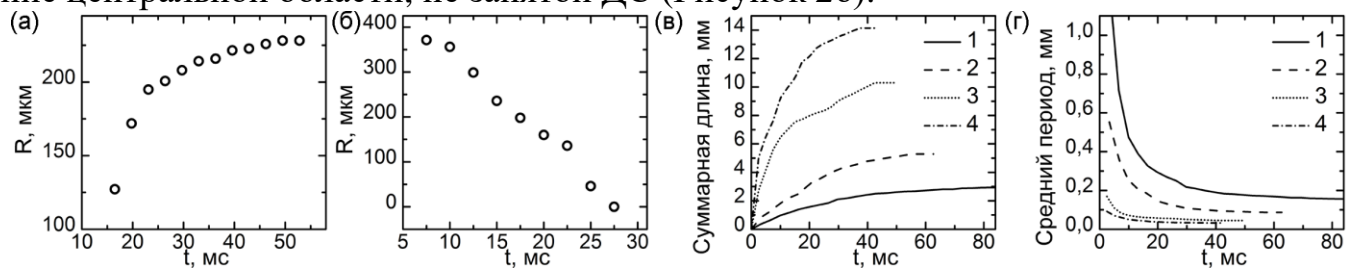


Рисунок 2 – Анализ движения фронта ДС: (а) рост ДС из центра облученной зоны, (б) рост ДС от края. Зависимость от времени: (в) суммарной длины доменных лучей, (г) среднего периода ДС. Параметры облучения: 1)  $\omega = 0,9$  мм,  $t_p = 3$  мс, 2)  $\omega = 0,9$  мм,  $t_p = 3,5$  мс, 3)  $\omega = 0,8$  мм,  $t_p = 2$  мс, 4)  $\omega = 0,8$  мм,  $t_p = 3$  мс

Кинетика ДС представляла собой последовательное покрытие облученной зоны доменными лучами, ориентированными вдоль  $Y$  направлений. Такой процесс был охарактеризован зависимостью от времени суммарной длины доменных лучей  $L(t)$ . Увеличение плотности энергии и длительности импульса приводило к увеличению  $L$  (Рисунок 2в) и уменьшению периода ДС (Рисунок 2г).

**Статическая доменная структура.** Производился анализ оптических изображений статических ДС, полученных после облучения образцов со свободной полярной поверхностью и покрытых слоем оксида индия и олова (ИТО) (Рисунок 3). Вычислялись следующие параметры ДС: 1) средний период, равный отношению площади, занимаемой структурой к длине лучей в этой области, 2) анизотропия роста доменных лучей, характеризуемая параметром  $1/w$ , где  $w$  - полуширина углового распределения направлений роста (Рисунок 4а,б). Установлено, что для образцов со свободной поверхностью при увеличении  $t_p$  уменьшается средний период структуры и увеличивается анизотропия в центре области ДС (Рисунок 4в,г). При этом параметры ДС на краю области практически не изменяются. Показано, что для ДС, полученной после облучения образцов покрытых ИТО, анизотропия роста ДС практически не зависит от расстояния до центра облученной зоны и  $t_p$  (Рисунок 4б). Кроме того, наблюдается низкая плотность и повышенная однородность ДС. Эти особенности обусловлены уменьшением максимальной величины и однородным пространственным распределением пирозлектрического поля в облученной зоне, вызванными наличием проводящего слоя на поверхности.

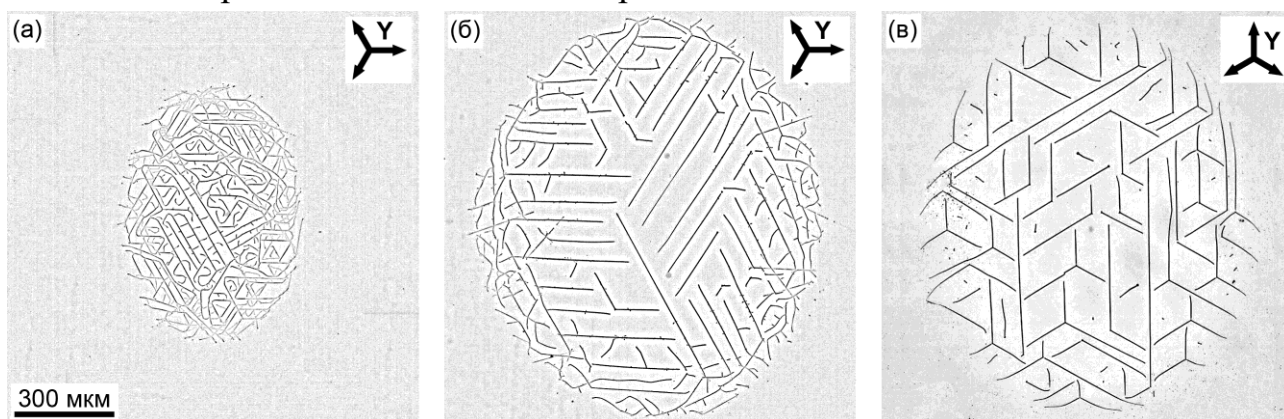


Рисунок 3 – Статическая ДС в CLN после облучения (а),(б) свободной поверхности, (в) поверхности, покрытой ИТО. Параметры облучения:  $\omega = 0,8$  мм, (а)  $t_p = 1$  мс, (б),(в)  $t_p = 4$  мс. Оптическая микроскопия после химического травления

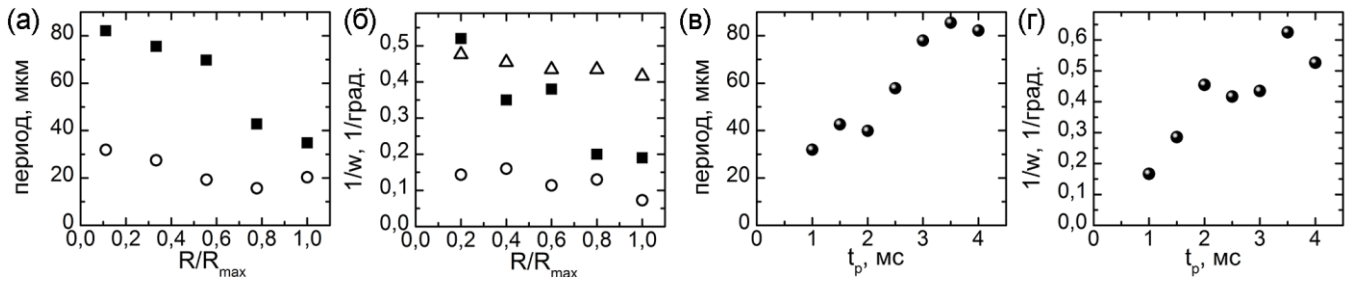


Рисунок 4 – Зависимости от расстояния до центра облученной зоны: (а) среднего периода, (б) анизотропии роста лучей. Зависимость от  $t_p$ : (в) среднего периода, (г) анизотропии роста лучей в центральной части облученной зоны. Параметры облучения:  $\omega = 0,8$  мм, «■» – (свободная поверхность,  $t_p = 4$  мс) «○» – (свободная поверхность,  $t_p = 1$  мс) «Δ» – (поверхность, покрытая ИТО,  $t_p = 1$  мс)

**Четвёртая глава** посвящена исследованию доменных структур, формирующихся в конгруэнтном танталате лития после однократного импульсного лазерного нагрева.

**Три типа доменных структур.** Кристаллы CLT имеют более низкую температуру Кюри (873 К), чем CLN, при относительно высокой температуре плавления (1923 К). Благодаря этому не происходило повреждения поверхности при перегреве CLT выше температуры фазового перехода под действием лазерного импульса.

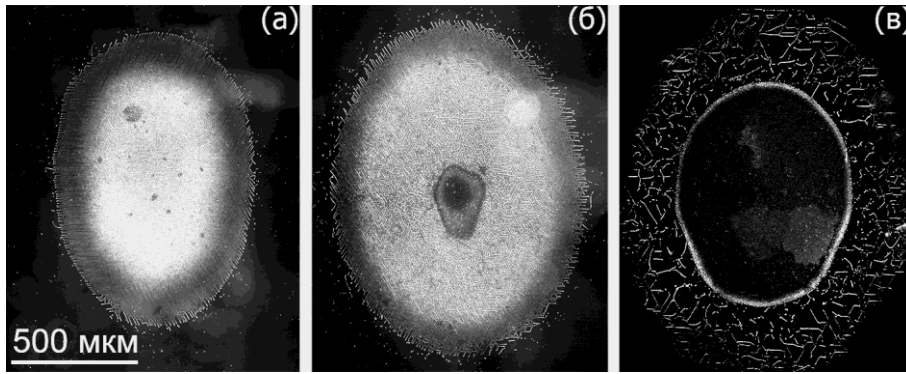


Рисунок 5 – ДС в CLT после импульсного лазерного нагрева. Параметры облучения:  $t_p = 2,5$  мс,  $\omega = 0,9$  мм,  $T_i$ : (а) 323 К, (б) 373 К, (в) 423 К. Оптическая микроскопия в режиме тёмного поля

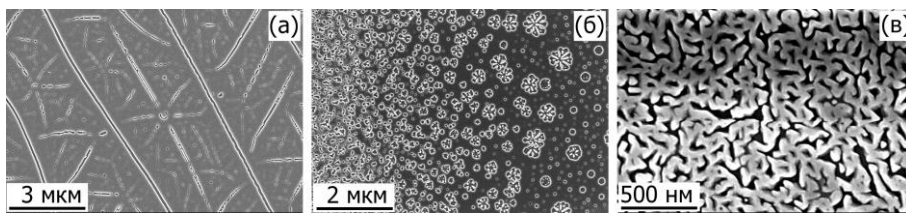


Рисунок 6 – Типы ДС в CLT: (а) доменные лучи и цепи, (б) изолированные домены, (в) лабиринтовая ДС. СЭМ изображения. Параметры облучения:  $t_p = 0,3$  мс,  $\omega = 0,35$  мм,  $T_i = 300$  К

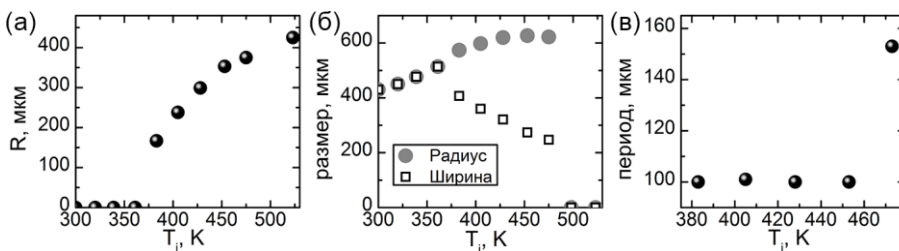


Рисунок 7 – Зависимости от  $T_i$ : (а) радиуса области с лабиринтовой ДС, (б) радиуса и ширины области с доменными лучами, (в) периода лабиринтовой ДС

Проведено исследование статических ДС, полученных при облучении образцов, находящихся при различной начальной температуре ( $T_i$ ) (Рисунок 5). В используемых экспериментальных условиях были получены три типа ДС: (1) доменные лучи и цепи, ориентированные преимущественно в  $Y$  направлениях (Рисунок 6а), (2) изолированные домены в узком кольце на краю области с лабиринтовой ДС (Рисунок 6б), (3) лабиринтовая ДС в центре облучённой зоны (Рисунок 6в).

Исследованы зависимости параметров областей с разными типами ДС от  $T_i$  при фиксированных параметрах облучения ( $t_p = 2,5$  мс,  $\omega = 0,9$  мм). Облучение

образца при  $T_i < 363$  К приводит только к формированию доменных лучей и цепей (Рисунок 5а). При  $T_i \geq 373$  К в центральной части облученной зоны формируется лабиринтовая ДС, на краю которой расположено узкое кольцо изолированных доменов, а доменные лучи расположены на краю облученной зоны. При дальнейшем росте  $T_i$  увеличиваются радиус области, занимаемой лабиринтовой ДС, и радиус области ДС (Рисунок 7а,б). При  $T_i > 500$  °С доменные лучи и цепи, а также лабиринтовая ДС не формируются, и остаётся только узкое кольцо с изолированными доменами.

**Лабиринтовая доменная структура**, выявленная травлением, была визуализирована с высоким пространственным разрешением с помощью СЭМ. Проведён автокорреляционный анализ геометрии лабиринтовой ДС. Радиальное усреднение автокорреляционного изображения позволило выявить «средний период» ДС. При  $T_i$  от 300 К до 453 К средний период не изменяется и равен 100 нм, а при  $T_i=473$  К он увеличивается до 150 нм (Рисунок 7в).

**Изолированные домены** микро- и наноразмеров формируются на краю области с лабиринтовой ДС в кольце, ширина которого зависит от параметров облучения и составляет около 10 мкм при  $\omega = 0,35$  мкм и 30 мкм при  $\omega = 0,9$  мкм. Визуализация при помощи СЭМ позволила выявить сложную дендритную форму изолированных доменов, подобную снежинкам (Рисунок 8). С увеличением расстояния от центра облучённой зоны размеры доменов увеличиваются от 100 нм до 3 мкм. Кроме того при  $T_i < 423$  К между дендритными доменами наблюдались изолированные круглые домены диаметром от 20 до 200 нм (Рисунок 8а).

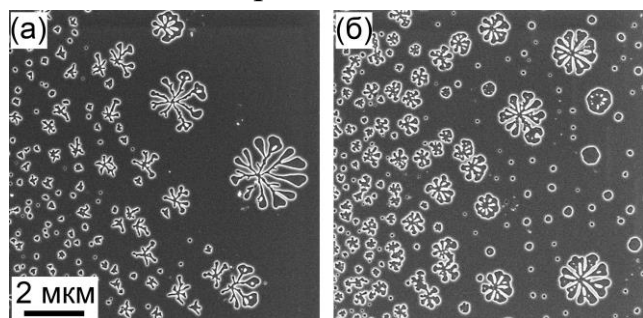


Рисунок 8 - Участки кольцевой области с доменами в виде снежинок при  $T_i$ : (а) 483 К, (б) 393 К. СЭМ изображение после травления

Статистический анализ ДС при помощи программного пакета SIAMS Photolab (SIAMS Ltd., Russia) позволил определить зависимость диаметра и плотности доменов в форме снежинок от расстояния от внутреннего края кольцевой области (Рисунок 9 а,б). Показано, что для всех  $T_i$  диаметр снежинок вдвое меньше среднего расстояния между центрами ближайших доменов (Рисунок 9в).

Анализ серии изображений, полученных методом КМКР путем послойного сканирования в ХУ кристаллографической плоскости на разной глубине, позволил выявить две стадии формирования доменов в виде снежинок на облученной полярной поверхности: (1) рост путём бокового движения доменной стенки (Рисунок 10а) и (2) обратное переключение в поверхностном слое, приводящее к формированию доменов в виде снежинок (Рисунок 10б). После зародышеобразования конический домен растёт в полярном направлении, увеличивая свой размер на поверхности и прорастая в глубину с постоянным соотношением диаметра к высоте (Рисунок 10а). Обратное переключение начинается на поверхности, распространяется на глубину до 6 мкм, и сопровождается одновременным ростом домена в глубину до 50 мкм (Рисунок 10в, г).

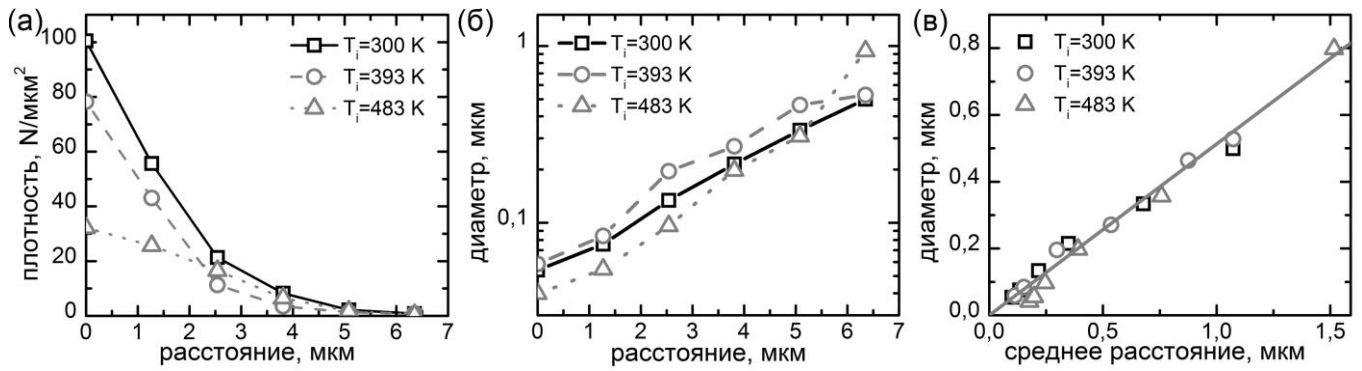


Рисунок 9 – Зависимости параметров ДС, состоящей из изолированных дендритных доменов, от расстояния до внутреннего края кольцевой области: (а) плотность, (б) диаметр. (в) Зависимость диаметра дендритных доменов от среднего расстояния между центрами ближайших доменов

Известно, что домены, образующиеся в CLT при температурах выше 463 К, имеют круглую форму [5]. Полученная треугольная форма домена может быть отнесена за счет дискретного переключения [6]. Выявлено появление трёх изолированных доменов на равных расстояниях от центра начального домена (Рисунок 10а), слияние которых приводит к формированию треугольного домена. Подобная эволюция доменов наблюдалась ранее при формировании дендритных доменов в стехиометрическом LN при повышенной температуре [7].

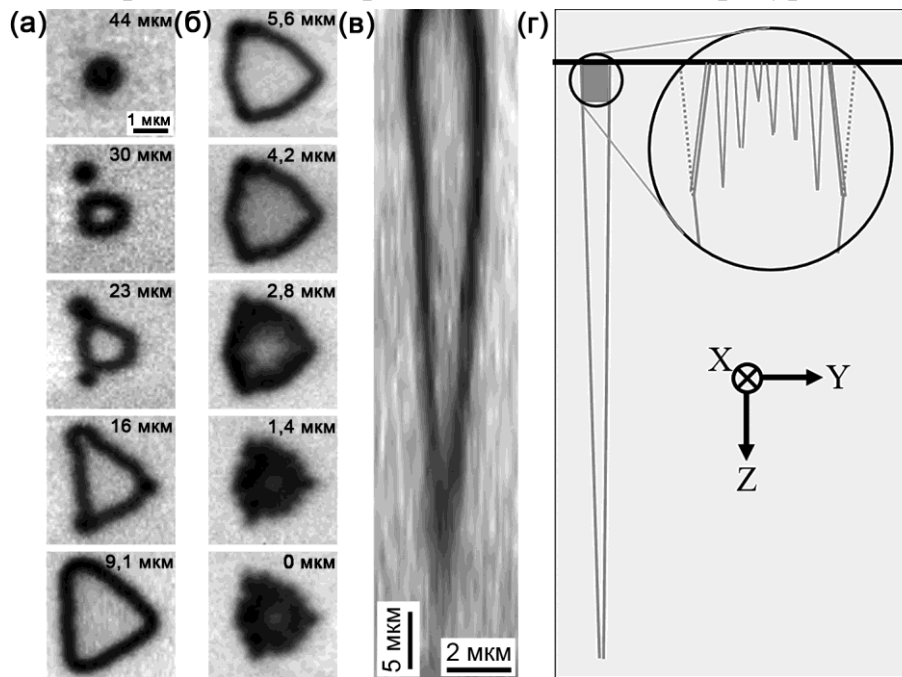


Рисунок 10 – Изображения доменных стенок изолированного домена в виде снежинки в плоскости XY на глубине: (а) более 6 мкм, (б) менее 6 мкм, (в) в плоскости YZ, проходящей через центр домена. Визуализация методом КМКР. (г) Схематическое изображение сечения YZ

Сравнительно низкое пространственное разрешение КМКР не позволяет детально изучить процесс обратного переключения. Поэтому было проведено сравнение СЭМ изображений различных доменов, соответствующих последовательным стадиям эволюции формы в процессе обратного переключения (Рисунок 11). Показано, что обратное переключение начинается с появления изолированных нанодоменов внутри исходного круглого домена на расстоянии около 100 нм от доменной стенки (Рисунок 11а). Последующее удлинение нанодоменов вдоль радиуса исходного домена (Рисунок 11б, в) приводит к образованию «пальцев», растущих к центру домена (Рисунок 11г, д). Затруднение слияния сближающихся «пальцев» приводит к формированию тонких остаточных доменных лучей шириной до 20 нм (Рисунок 11е). В результате на поверхности формируются домены в виде снежинок, состоящие из тонких нанодоменных лучей.

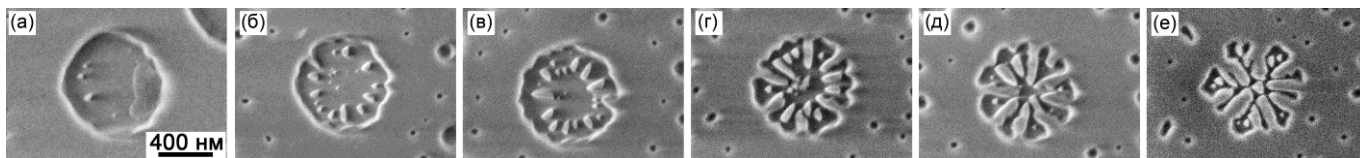


Рисунок 11 – СЭМ изображения доменов, соответствующие последовательным стадиям эволюции формы в процессе формирования дендритного домена (снежинки)

**Доменные лучи и цепи** были визуализированы с высоким пространственным разрешением методом СЭМ (Рисунок 12).

Было выявлено, что параметры облучения влияют на анизотропию доменных лучей и цепей. Для низкой плотности энергии ( $t_p = 3$  мс,  $\omega = 0,8$  мм) анизотропия доменных лучей и цепей практически не зависит от расстояния до центра облученной зоны (Рисунок 13а). Для облучения с высокой плотностью энергии ( $t_p = 0,3$  мс,  $\omega = 0,35$  мм) анизотропия растёт с удалением от центра облученной зоны (Рисунок 13а). По мере приближения к внешнему краю области ДС преобладает направление роста вдоль одного из трех Y-направлений (Рисунок 13б,в,г).

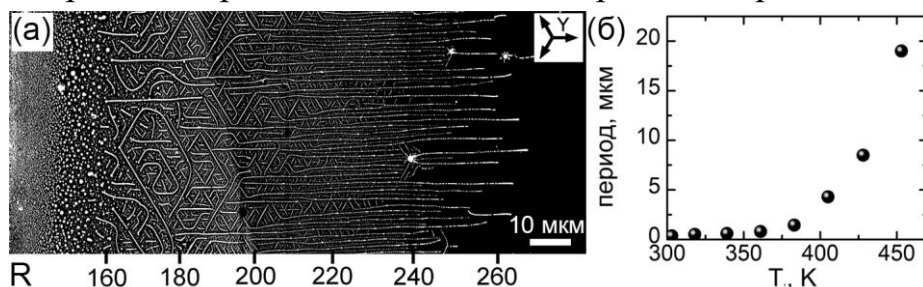


Рисунок 12 – (а) АСМ изображение доменных лучей и цепей в CLT после лазерного нагрева:  $t_p = 350$  мкс,  $\omega = 0,35$  мм. (б) Зависимость периода ДС от  $T_i$

крытых ИТО, не наблюдалось обратное переключение и формирование лабиринтовых и дендритных структур.

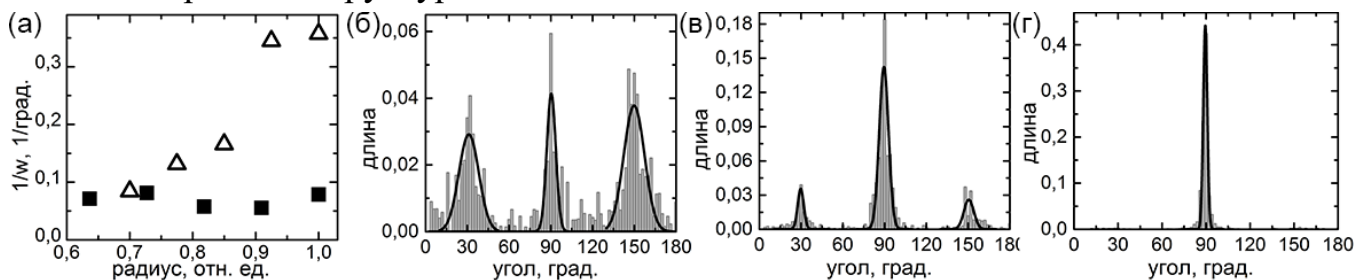


Рисунок 13 – (а) Зависимость анизотропии роста лучей и цепей от расстояния до центра облученной зоны. Параметры облучения: «■» – низкая плотность энергии облучения ( $t_p = 3$  мс,  $\omega = 0,9$  мм), «△» – высокая плотность энергии облучения ( $t_p = 0,35$  мс,  $\omega = 0,35$  мм). Угловые распределения ориентаций лучей и цепей. Расстояние от центра облученной зоны: (б) 180 мкм, (в) 210 мкм, (г) 240 мкм. Параметры облучения:  $t_p = 0,35$  мс,  $\omega = 0,35$  мм

**Пятая глава** посвящена моделированию зависимости от времени пространственного распределения пироэлектрического поля и объяснению экспериментально полученных результатов

**Моделирование импульсного лазерного нагрева** проводилось с использованием метода конечных элементов, который позволил численно определить зависимость от времени распределения температуры ( $T(z,r,t)$ ) в объеме кристалла CLN в процессе лазерного нагрева и последующего охлаждения. Были использованы температурные зависимости теплоёмкости и теплопроводности CLN, опубликованные в [8-10]. Использовалась осевая симметрия задачи, соответствующая симметрии распределения

энергии в зоне облучения. В модели предполагалось, что из-за большого коэффициента поглощения CLN на используемой длине волны  $\lambda = 10,6$  мкм источник тепла локализован на поверхности [8]. Измеренное распределение энергии в зоне облучения аппроксимировалось радиально зависимой функцией Гаусса:

$$W(r) = W * \frac{2*(1-R)}{\pi*\omega^2} \exp[-2 \left(\frac{r}{\omega}\right)^2], \quad (1)$$

где  $W$  - мощность лазерного излучения,  $R$  – коэффициент отражения,  $\omega$  - полуширина функции.

Скорость передачи тепла в окружающую среду пренебрежимо мала, по сравнению со скоростями лазерного нагрева и перераспределения тепла внутри кристалла за время формирования доменной структуры (менее 100 мс).

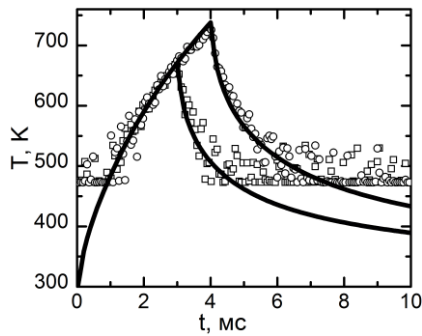


Рисунок 14 – Зависимость от времени температуры в центре облученной зоны при лазерном облучении и последующем охлаждении. Точки – эксперимент, кривая - расчет

Экспериментально измеренная и рассчитанная зависимости от времени температуры в области диаметром 0,8 мм в центре облученной зоны для разных  $t_p$  для CLN представлены на рисунке 14. Наблюдалось совпадение экспериментальных результатов с рассчитанными данными в пределах ошибки измерений.

Экспериментальное измерение показало, что температура кристаллов CLN и CLT в процессе лазерного нагрева и последующего охлаждения изменяется одинаково в пределах точности измерений.

**Расчёт пироэлектрического поля.** Используя метод конечных элементов и рассчитанную зависимость температуры от глубины, радиуса и времени  $T(z, r, t)$  была рассчитана зависимость от времени пространственного распределения пироэлектрического поля  $E_{pyr}(z, r, t)$ . Возникновение  $E_{pyr}$  обусловлено запаздыванием изменения экранирующего поля ( $E_{scr}$ ), которое компенсирует изменение деполяризующего поля ( $E_{dep}$ ) в цикле нагрев-охлаждение [11].

Для расчета пироэлектрического поля использовалось следующее выражение:

$$\vec{E}_{pyr}(z, r, t) = \vec{E}_{dep}(z, r, t) + \vec{E}_{scr}(z, r, t). \quad (2)$$

Рассматривались четыре системы зарядов: (1) связанные поверхностные заряды, (2) связанные объёмные заряды, (3) экранирующие поверхностные заряды, (4) экранирующие объёмные заряды. Для расчета пространственно неоднородного распределения спонтанной поляризации  $P_s$  и его изменения от времени использовалась следующая зависимость:

$$P_s(T(z, r, t)) = A\sqrt{T_c - T(z, r, t)}, \quad (3)$$

где  $z$  – расстояние от поверхности вдоль полярного направления,  $T_c$  – температура сегнетоэлектрического фазового перехода.

Плотность связанного заряда задавалась как:

$$\rho_{bound} = \rho_{bound sur} + \rho_{bound bulk} = -div(\vec{P}_s(T(z, r, t))\theta(z)), \quad (4)$$

где  $\rho_{bound sur}$  - плотность поверхностного связанного заряда,  $\rho_{bound bulk}$  - плотность объёмного связанного заряда.

С учетом возможности нагрева кристаллов CLT выше  $T_c$  плотности связанных зарядов вычислялись с помощью следующих выражений:

$$\rho_{bound\ sur}(T(z = 0, r, t)) = \begin{cases} -A\sqrt{T_c - T(z = 0, r, t)} * \delta(z), & T < T_c \\ 0, & T \geq T_c \end{cases} \quad (5)$$

$$\rho_{bound\ bulk}(T(z < 0, r, t)) = \begin{cases} \frac{A}{2\sqrt{T_c - T}} \frac{dT(z < 0, r, t)}{dz}, & T < T_c \\ 0, & T \geq T_c \end{cases} \quad (6)$$

В расчёте учитывалась только полярная компонента тока экранирующих зарядов ( $j_z$ ). В исследованном температурном диапазоне учитывался вклад только ионной проводимости:

$$\sigma(T) = \sigma_{ion} \exp(-W_{ac}^{ion}/kT). \quad (7)$$

Зависимость от времени плотности объёмного экранирующего заряда вычислялась из уравнения:

$$\frac{\partial \rho_{scr\ bulk}(t)}{\partial t} + \text{div}(j_z) = 0. \quad (8)$$

Плотность поверхностного экранирующего заряда была задана уравнением:

$$\frac{\partial \rho_{scr\ sur}(r, t)}{\partial t} + j_z(r, t) = 0. \quad (9)$$

Учитывалась температурная зависимость диэлектрической проницаемости по закону Кюри-Вейсса.

Предполагалось, что в начальный момент времени (до лазерного нагрева) деполяризующее поле полностью заэкранировано:

$$\rho_{bound\ sur}|_{t=0} = -\rho_{scr\ sur}|_{t=0}, \quad (10)$$

$$\rho_{bound\ bulk}|_{t=0} = -\rho_{scr\ bulk}|_{t=0}. \quad (11)$$

Далее рассматривалась только полярная компонента пироэлектрического поля -  $E_{pyrz}$ . Локальное переключение поляризации происходило при  $E_{pyrz}(r, z, t) > E_{th}(T)$ , где  $E_{th}(T)$  - пороговое поле.

**Объяснение кинетики ДС в ниобате лития.** Ранее проведенные исследования переключения поляризации под действием пироэлектрического поля в CLN выявили наличие температурного гистерезиса  $E_{pyrz}$  в цикле нагрев-охлаждение [3]. Было показано, что критическая температура ( $T_{cr}$ ), выше которой  $E_{pyrz} = 0$ , для медленного изменения температуры ( $dT/dt = 10$  К/мин) составила около 450 К. Проведённое компьютерное моделирование эволюции  $E_{pyrz}$  показало, что для используемых параметров нагрева лазерным импульсом  $dT/dt \leq 100000$  К/с и  $T_{cr} = 650$  К. Более того, показано, что максимальная температура нагрева ( $T_{max}$ ) в центре облучённой зоны, сильно различается для проведенных экспериментов с разными сценариями формирования ДС. Для зародышеобразования в центре зоны и последующего роста доменных лучей наружу (Рисунок 1а)  $T_{max} = 570$  К (Рисунок 15а). Для зародышеобразования на краю зоны и роста доменных лучей к центру (Рисунок 1б)  $T_{max} = 1400$  К (Рисунок 15д). Важно отметить, что в первом случае  $T_{max} < T_{cr}$ , а во втором  $T_{max} > T_{cr}$ . Моделирование позволило изучить зависимость от времени пространственного распределения  $E_{pyrz}$  для двух сценариев эволюции ДС (Рисунок 15б,е).

Для низкого значения  $T_{max}$  в центре ( $T_{max} < T_{cr}$ ) величина  $E_{pyrz}$  при охлаждении максимальна в центре зоны, и последующее охлаждение приводит к равномерному росту поля во всей зоне (Рисунок 15б). Рассчитанная зависимость от времени  $E_{pyrz}$  в центре и на краю области ДС показала, что при охлаждении в центре  $E_{pyrz}$  превышает  $E_{th}(T)$  раньше, чем на краю (Рисунок 15в). В результате радиус области, в которой  $E_{pyrz} > E_{th}$ , увеличивается в процессе охлаждения, что объясняет экспериментально наблюдаемый рост области ДС (Рисунок 15г).

Для высокого значения  $T_{max}$  в центре ( $T_{max} > T_{cr}$ ) величина  $E_{pyrz}$  при охлаждении максимальна на краю зоны (Рисунок 15е). В центре зоны  $E_{pyrz}$  превышает  $E_{th}(T)$  на 20 мс позже, чем на краю (Рисунок 15ж). В результате перемещается к центру внутренняя граница области, имеющей форму кольца, в которой  $E_{pyrz} > E_{th}$ . Рассчитанная

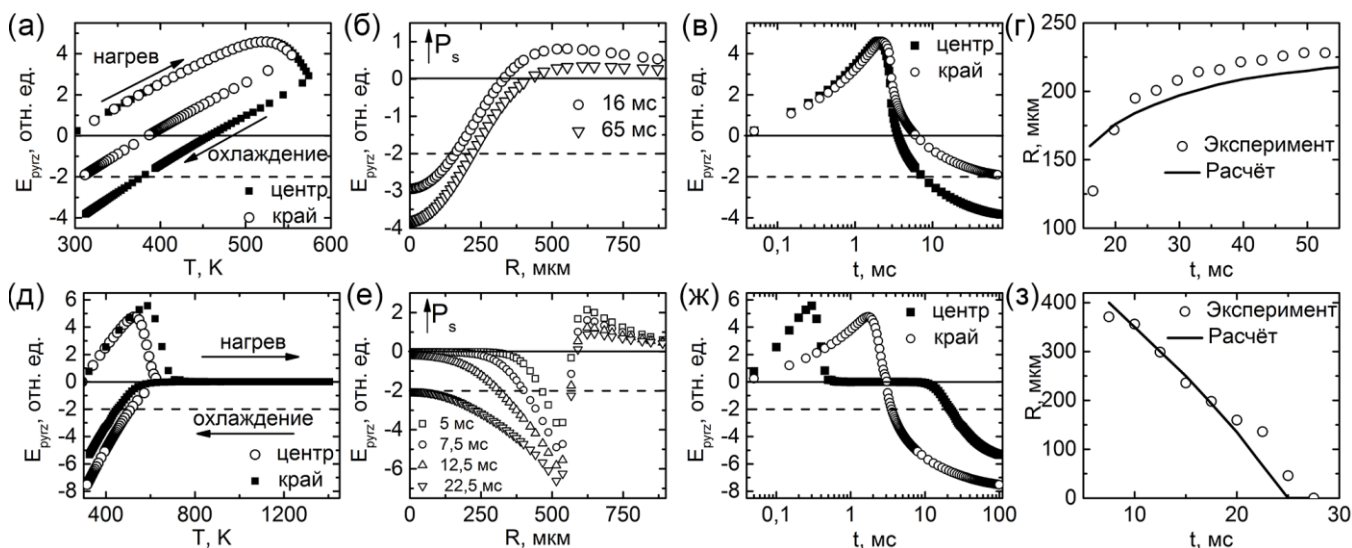


Рисунок 15 – (а),(д) Температурная зависимость  $E_{pyrz}$ . (б),(е) Зависимость  $E_{pyrz}$  от расстояния до центра облученной зоны. (в),(ж) Зависимость  $E_{pyrz}$  от времени. (г),(з) Зависимость от времени положения границы области, в которой  $E_{pyrz} > E_{th}$ . (а),(б),(в),(г) – рост ДС из центра облученной зоны, (д),(е),(ж),(з) – рост ДС от края зоны

зависимость уменьшения радиуса внутренней границы кольца близка к экспериментально наблюдаемому изменению радиуса области ДС (Рисунок 15з)

### Объяснение типов и параметров ДС в танталате лития.

Для кристаллов CLT в результате лазерного нагрева в отличие от CLN возникает область, в которой  $T_{max} > T_c$ . Пространственное распределение  $T_{max}$  для разных  $T_i$  представлены на рисунке 16а. Результаты расчета показали, что для использованных в эксперименте параметров облучения центральная часть облученной зоны перегревается выше  $T_c$  при  $T_i > 370$  К. Увеличение рассчитанного радиуса перегретой области в центре облученной зоны с ростом  $T_i$  согласуется с экспериментально наблюдаемым увеличением радиуса области, занятой лабиринтовой ДС (Рисунок 16б).

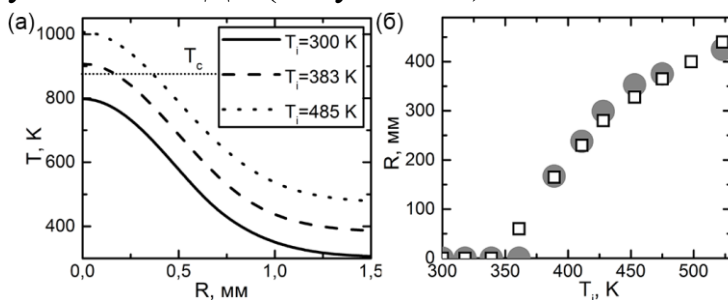


Рисунок 16 – (а) Зависимость  $T_{max}$  от расстояния до центра облученной зоны. (б) Зависимости от  $T_i$  радиуса области, нагретой выше  $T_c$ : ● - эксперимент, □ - расчет



Экспериментально было показано, что вокруг области, занятой лабиринтовой ДС формируется область с доменными лучами и цепями. В этой области локальная  $T_{max} < T_c$ , и ДС аналогична структуре, формирующейся в CLN. Рассчитанная температурная зависимость  $E_{pyrz}$  в области с доменными лучами и цепями показала, что с ростом  $T_i$  уменьшается максимальное значение  $E_{pyrz}$  во всей области (Рисунок 17б) во всем температурном диапазоне (Рисунок 17а). Этот процесс обусловлен ростом эффективности экранирования при увеличении  $T_i$ . Таким образом, уменьшается температурный интервал, в котором  $E_{pyrz} > E_{th}$  (Рисунок 17а), что приводит к увеличению среднего периода доменных лучей и цепей (Рисунок 12б). Размер и положение области, занимаемой доменными лучами и цепями, определяется двумя условиями: (1)  $T_{max}(R) < T_c$ , (2)  $E_{pyrz} > E_{th}$ . Выполнение первого условия приводит к формированию области в виде кольца при  $T_i > 373$  К и росту внутреннего радиуса этого кольца с увеличением  $T_i$  (Рисунок 16а). Выполнение второго условия приводит к отсутствию доменных лучей и цепей при  $T_i > 473$  К, поскольку при этом  $E_{pyrz} < E_{th}$  во всей области в течении всего времени охлаждения (Рисунок 17б).

Для области, в которой  $T_{max} > T_c$ , в процессе охлаждения через сегнетоэлектрический фазовый переход под действием поля экранирующих зарядов восстанавливается исходное монодоменное состояние, существовавшее до лазерного нагрева [6,12]. Высокое значение пирозлектрического коэффициента при температурах близких к  $T_c$  приводит к быстрому росту  $E_{pyrz}$  вблизи движущейся к центру фазовой границы, несмотря на высокую объемную проводимость (Рисунок 17 в,г).

Ввиду низкого значения порогового поля вблизи  $T_c$ , возникновение  $E_{pyrz}$  приводит к переключению поляризации, которое начинается с появления зародышей. Важно учесть, что величина  $E_{pyrz}$  зависит от скорости охлаждения вблизи  $T_c$ , что приводит к ее неоднородному пространственному распределению в области, которая была нагрета выше  $T_c$  (Рисунок 18а).

Увеличение  $E_{pyrz}$  на краю области, которая была нагрета выше  $T_c$ , объясняется перераспределением экранирующего заряда, который увеличивается с ростом  $T_{max}$ , а уменьшение при приближении к центру является следствием замедления скорости охлаждения. Увеличение  $E_{pyrz}$  приводит к росту плотности зародышей на краю. При достижении определённой величины  $E_{pyrz}$  в центре облученной зоны формируется лабиринтовая ДС. Увеличение  $T_i$  приводит к уменьшению скорости охлаждения вблизи  $T_c$  (Рисунок 18б) и как следствие к увеличению среднего периода лабиринтовой ДС.

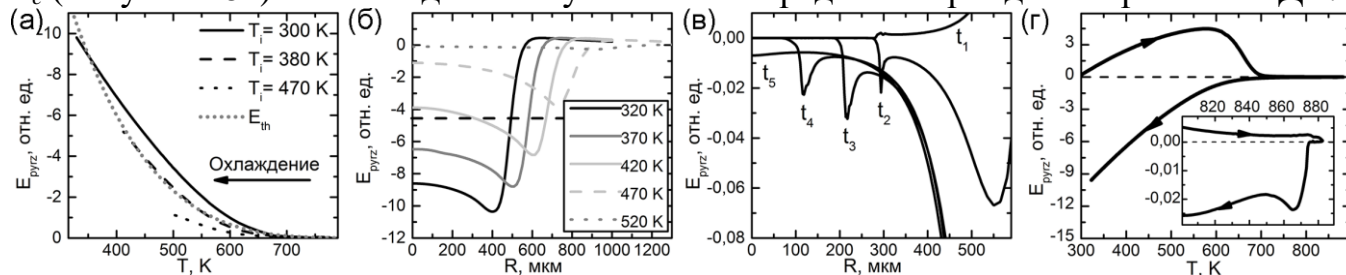


Рисунок 17 – Расчетные зависимости. (а) Температурная зависимость  $E_{pyrz}$  в области с доменными лучами и цепями. Зависимость от расстояния до центра облученной зоны: (б) максимального значения  $E_{pyrz}$ , при охлаждении, (в)  $E_{pyrz}$  при охлаждении через  $T_c$  для  $T_i = 423$  К ( $t_1 = 0$  мс,  $t_2 = 0,05$  мс,  $t_3 = 0,1$  мс,  $t_4 = 0,15$  мс,  $t_5 = 0,2$  мс). (г) Температурный гистерезис  $E_{pyrz}$ . На вставке – температурный гистерезис вблизи  $T_c$

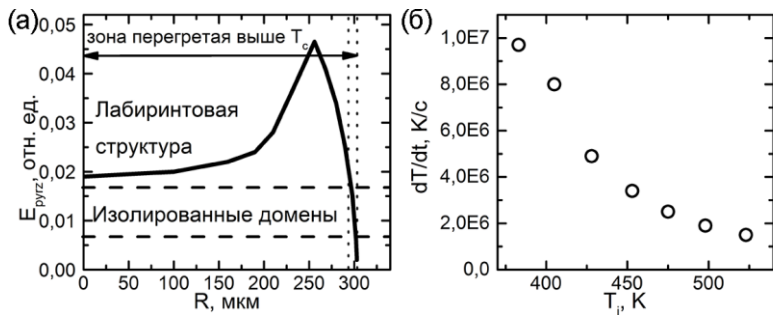


Рисунок 18 – Расчетные зависимости вблизи  $T_c$ : (а)  $E_{pyrz}$  от радиуса, (б) скорости охлаждения от  $T_i$

Структура характеризовалась отношением диаметра доменов  $D$  к периоду структуры  $P$  (Рисунок 19а). Были получены качественно различные зависимости  $E_{pyrz}$  от  $D/P$  на доменной стенке у поверхности кристалла и в глубине (Рисунок 19б). Рост  $D/P$  приводил к уменьшению  $E_{pyrz}$  на доменной стенке у поверхности кристалла и к смене знака поля при критическом значении  $D/P$  (Рисунок 19в).

Прекращение бокового роста доменов происходило при  $E_{pyrz}$  меньше порогового поля для движения доменной стенки. Таким образом, предельный диаметр домена определяется периодом ДС (плотностью зародышеобразования). Данный факт подтверждается экспериментально полученной линейной зависимостью диаметра доменов от среднего периода (Рисунок 9в).

Последующее охлаждение приводит к смене знака  $E_{pyrz}$  и к обратному переключению в поверхностном слое при  $E_{pyrz} > E_{th}$ , которое начинается с появления изолированных нанодоменов вблизи стенки домена, благодаря эффекту коррелированного зародышеобразования [6] (Рисунок 11а). Удлинение и слиянием и взаимодействующих нанодоменов приводит к образованию «пальцев» [12] (Рисунок 11г). Затруднение слияния «пальцев» из-за электростатического взаимодействия приводит к формированию тонких остаточных доменных лучей и появлению дендритных доменных структур в виде снежинок (Рисунок 20б). В то же время  $E_{pyrz}$  на доменной стенке в объеме кристалла увеличивается с ростом  $D/P$  (Рисунок 19г), что приводит к удлинению доменов.

Наблюдаемое появление круглых изолированных доменов между дендритными доменами при  $T_i < 420$  К (Рисунок 8а) отнесено ко второму поколению зародышеобразования при  $T \ll T_c$ , когда  $E_{pyrz}(T)$  превосходит  $E_{th}(T)$ . Увеличение  $T_i$  приводит к уменьшению максимального значения  $E_{pyrz}$  (Рисунок 17б) и при  $T_i > 420$  К домены второго поколения не формируются.

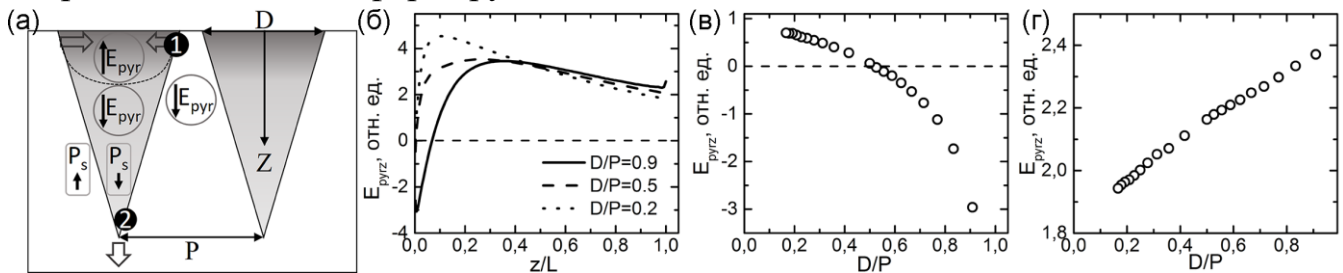


Рисунок 19 – Расчёт взаимодействия доменов. (а) Схема модели для расчёта. (б) Зависимость  $E_{pyrz}$  на доменной стенке от глубины, нормированной на длину домена. Зависимость  $E_{pyrz}$  на доменной стенке от  $D/P$ : (в) у поверхности (точка 1), (г) на конце домена (точка 2)

Для объяснения формирования дендритных доменов было рассчитано пространственное распределение  $E_{pyrz}$ , созданное двумерной периодической структурой конических доменов. Структура характеризовалась отношением диаметра доменов  $D$  к периоду структуры  $P$  (Рисунок 19а). Были получены каче-

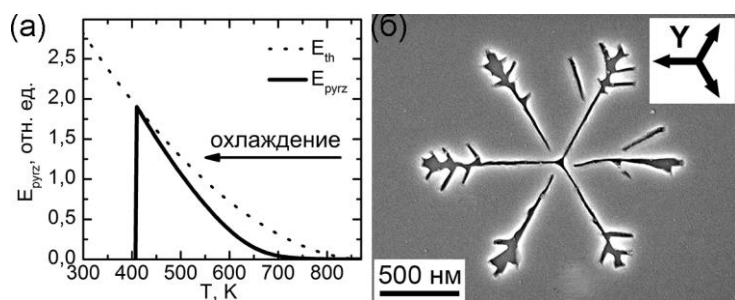


Рисунок 20 – (а) Расчёт зависимости  $E_{pyrz}$  от  $T$  при охлаждении после лазерного нагрева с учётом переключения. (б) СЭМ дендритного остаточного домена в форме снежинки

Поле обратного знака у поверхности внутри изолированных доменов увеличивается в процессе охлаждения (Рисунок 20а). Обратное переключение начинается при критической температуре, при которой  $E_{pyrz}(T_{cr}) = E_{th}$ . В процессе охлаждения преобладающий тип объёмной проводимости изменяется от изотропного ионного к анизотропному

примесному при  $T = 470$  К [13]. Дендритные домены, образующиеся при  $T_{cr} > 470$  К, имеют неправильную форму, а при  $T_{cr} < 470$  К формируются дендриты с высокой анизотропией доменных лучей (Рисунок 20б)

**Шестая глава** посвящена исследованию доменных структур, формирующихся в CLN и CLT после многократного импульсного лазерного нагрева.

**Многократный нагрев свободной поверхности CLN и CLT** приводил к увеличению доли переключенной площади с ростом количества импульсов. При этом, максимально достижимая доля переключенной площади в CLN близка к 0,5 для «предельной» ДС, при которой величина  $E_{pyrz}$  близка к нулю.

Многократное импульсное облучение проводилось с интервалом 20 с, за который образец остывал до начальной температуры. Установлено, что после 100-200 импульсов формировалась предельная ДС: в CLN - лабиринтовая (Рисунок 21а), а в CLT - квазирегулярная, состоящая из изолированных круглых доменов диаметром 400 нм, с субмикронным периодом (Рисунок 21б).

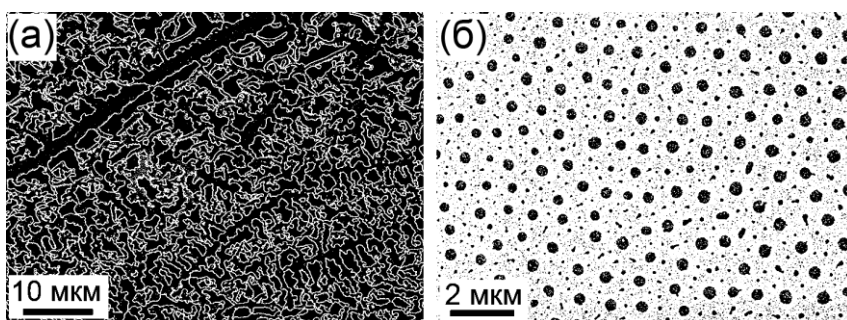


Рисунок 21 – СЭМ изображения «предельной» ДС (а) в CLN, (б) в CLT. (а) контраст доменных стенок, (б) контраст доменов

**Многократный лазерный нагрев поверхности CLN, покрытой ИТО**, приводил к формированию анизотропной предельной ДС, состоящей из доменных лучей шириной не более 10 мкм, ориентированных вдоль Y направлений (Рисунок 22а).

Визуализация с высоким пространственным разрешением с помощью СЭМ позволила выявить внутри лучей цепи изолированных нанодоменов (Рисунок 22б). Установлено, что цепи нанодоменов формируются последовательно после каждого импульса лазерного нагрева и расположены вдоль предыдущего положения доменных стенок. Нанодомены образуются в результате частичного обратного переключения поляризации под действием нескомпенсированного поля экранирующих зарядов. Дискретное переключения поляризации вызвано наличием диэлектрического слоя, возникающего за счет аут-диффузии кислорода при напылении слоя ИТО [14].

Данный эффект позволил детально проследить эволюцию формы доменных стенок при многократном облучении. Первый импульс приводил к формированию

узких доменных лучей. С увеличением количества импульсов происходило уширение лучей за счет бокового движения доменных стенок. При достижении критической ширины, около 10 мкм, наблюдалась потеря устойчивости формы доменных стенок, приводящая к ветвлению. Быстрый рост ветвей (Рисунок 22в) обусловлен уменьшением тормозящего влияния шлейфа остаточного деполяризующего поля с увеличением расстояния от исходного доменного луча.

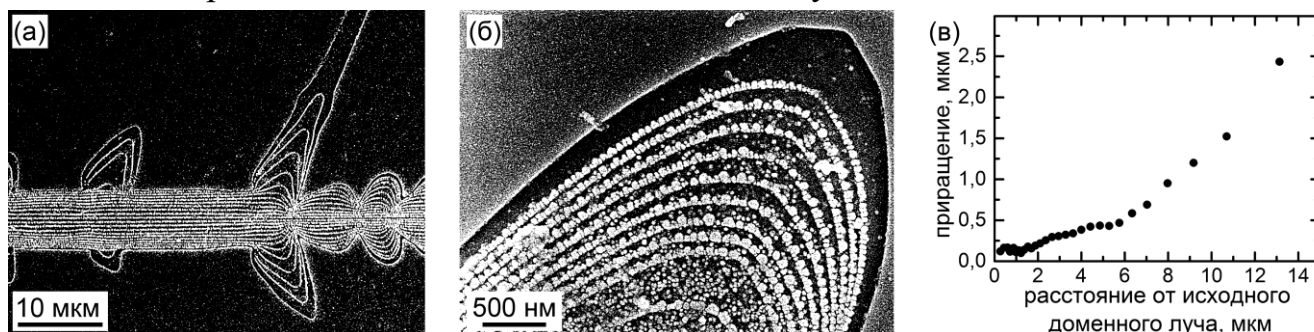


Рисунок 22 – (а), (б) СЭМ изображение ДС после облучения 13 импульсами. Параметры облучения:  $t_p = 8$  мс,  $\omega = 0,9$  мм. (в) Зависимость приращения длины ветви за один цикл лазерного нагрева от центра исходного домена

**В седьмой главе** проведено исследование формирования регулярной доменной структуры в CLT в результате сканирования лазерным лучом.

**Сканирование свободной поверхности лазерным лучом** вдоль Y- кристаллического направления за счет линейного перемещения образца приводило к формированию квазирегулярных полосовых доменных лучей и цепей.

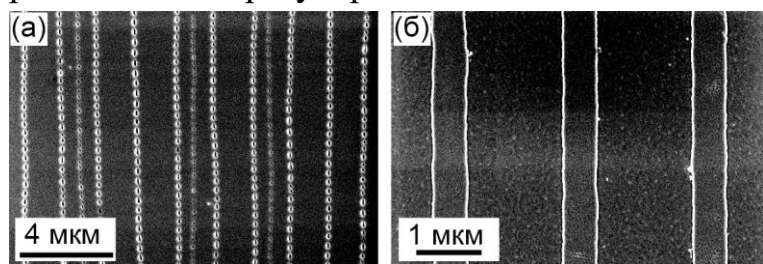


Рисунок 23 – СЭМ изображения полосовой ДС, полученной сканированием лазерным лучом: (а) свободной поверхности, (б) поверхности, покрытой периодическими полосовыми тонкоплёночными структурами из Cr. Контраст доменных стенок

Использовались следующие параметры облучения:  $\omega$  изменялась от 0,15 мм до 0,21 мм, скорость перемещения образца - от 1,8 м/с до 4,8 м/с. Были получены стабильные самоорганизованные квазирегулярные ДС, состоящие из доменных лучей и цепей, ориентированных вдоль направления сканирования, с минимальным периодом до 800 нм (Рисунок 23а).

**Сканирование поверхности, покрытой периодическими полосовыми тонкоплёночными металлическими структурами.** Для создания регулярной полосовой ДС на облучаемую поверхность с использованием методов фотолитографии наносились металлические полосовые структуры из Cr толщиной 80 нм. Наилучшее качество ДС было получено для полосовых металлических структур с периодом 2 мкм и ширине полос 0,5 мкм.

С помощью СЭМ было установлено, что в области с меньшей плотностью энергии на краю облученной зоны ДС однородна и ее геометрические параметры совпадают с параметрами тонкоплёночной металлической структуры (Рисунок 23б). Визуализация с помощью КМКР позволила выявить, что глубина полосовой части ДС достигает 8 мкм при ширине доменов около 500 нм. Следует отметить, что полученная глубина полосовых доменов, достаточна для создания регулярных ДС в канальных оптических волноводах.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

Проведенные систематические исследования закономерностей формирования микро- и нанодоменной структуры в монокристаллах конгруэнтных ниобата лития и танталата лития после локального импульсного лазерного нагрева позволили сделать следующие **основные выводы**:

- 1) В ниобате лития впервые выявлен эффект изменения направления радиального разрастания доменной структуры в результате импульсного лазерного нагрева при нагреве поверхности до температуры выше 650 К, обусловленный изменением пространственного распределения пироэлектрического поля.
- 2) Установлено, что импульсный лазерный нагрев танталата лития приводит к формированию в облученной зоне областей с разными типами доменных структур: доменных лучей и цепей, лабиринтовой структуры, и изолированных доменов. Геометрические параметры структур и размеры областей зависят от начальной температуры кристалла.
- 3) В танталате лития выявлено формирование лабиринтовой доменной структуры и изолированных доменов при охлаждении области нагретой выше температуры сегнетоэлектрического фазового перехода. Расчеты пространственного распределения пироэлектрического поля показали, что эффект обусловлен высоким значением пироэлектрического коэффициента и низким значением порогового поля вблизи температуры фазового перехода.
- 4) Впервые в танталате лития обнаружено формирование изолированных дендритных доменов в форме снежинок, образующихся за счет обратного переключения поляризации при смене знака пироэлектрического поля в поверхностном слое.
- 5) Показано, что многократный импульсный нагрев свободной поверхности приводит к формированию квазирегулярных субмикронных «предельных» доменных структур: лабиринтовой - в ниобате лития, изолированных круглых доменов - в танталате лития. Формирование после каждого импульса цепей изолированных нанодоменов, расположенных вдоль предыдущего положения доменных стенок при облучении поверхности ниобата лития, покрытой проводящим слоем оксида индия и олова позволило детально исследовать эволюцию формы доменов.
- 6) Впервые в танталате лития лазерным облучением движущегося образца с периодическими полосовыми тонкоплёночными структурами получена стабильная регулярная доменная структура с шириной доменов 500 нм, периодом 2 мкм и глубиной до 8 мкм.

## ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Shur V.Ya., Fast polarization reversal process: evolution of ferroelectric domain structure in thin films // *Ferroelectric thin films: synthesis and basic properties*. Gordon and Breach Science Publ. - 1996. - v. 10. - p. 193.
2. Shur V.Ya. Kinetics of ferroelectric domains: Application of general approach to  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$  / Shur V.Ya. // *J. Mat. Science*. – 2006. – Vol. 41. – P. 199-210.
3. In situ investigation of formation of self-assembled nanodomain structure in lithium niobate after pulse laser irradiation / Shur V.Ya. [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* - 2011. - Vol. 99 - № 8. - P. 082901.
4. Investigation of the nanodomain structure formation by piezoelectric force microscopy and Raman confocal microscopy in  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$  crystals / Shur V.Ya. [et al.] // *J. Appl. Phys.* - 2011. -

Vol. 110. - № 5. - P. 052013.

5. Shape of isolated domains in lithium tantalate single crystals at elevated temperatures / Shur V.Ya. [et al.] // Appl. Phys. Lett. - 2013. - Vol. 103. - № 24. - P. 242903.
6. Shur V.Ya., Correlated nucleation and self-organized kinetics of ferroelectric domains // Nucleation theory and applications. J. W. P. Schmelzer, - 2005; 178–214.
7. Formation of dendrite domain structures in stoichiometric lithium niobate at elevated temperatures / Shur V.Ya. [et al.] // J. Appl. Phys. - 2012. - Vol. 112. - № 10. – P. 104113
8. Wong K.K. Properties of lithium niobate. / London : INSPEC, 2002. – P. 89-96.
9. О тепловых свойствах кристаллов ниобата лития / Жданова В.В. [et al.] // ФТТ. - 1968. - Vol. 10. - № 6. - P. 1725–1728.
10. Measurement of the thermal diffusivity of nonlinear anisotropic crystals using optical interferometry / Morgan R. A. [et al.] // Appl. Opt. - 1987. - Vol. 26. - № 24. - P. 5266.
11. Polarization reversal induced by heating-cooling cycles in MgO doped lithium niobate crystals / Shur V.Ya. [et al.] // J. Appl. Phys. - 2013. - Vol. 113. - № 18. - P. 187211.
12. Shur V.Ya., Kinetics of ferroelectric domains: Application of general approach to LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub>. // J. Mat. Sci. - 2006 - Vol. 41. - p. 199–210.
13. Ultraviolet laser induced domain inversion on chromium coated lithium niobate crystals / Boes A. [et al.] // Opt. Mater. Express. - 2014. - Vol. 4. - № 2. - P. 241.
14. Polarization reversal in crystals of congruent lithium tantalate at elevated temperatures / D.S. Chezganov [et al.] // Ferroelectrics / 2012. - V.439. - P.40-46

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

*Статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:*

1. Shur V.Ya. Micro- and nanodomain structures produced by pulse laser heating in congruent lithium tantalate / V.Ya. Shur, E.A. Mingaliev, D.K. Kuznetsov, **M.S. Kosobokov** // Ferroelectrics. – 2013. – Vol.443. – P.95-102 (0,4 п.л./ 0,2 п.л.).
2. Mingaliev E.A. Generation of picoliter droplets by pyroelectrodynamics effect / E.A. Mingaliev, D.V. Zorikhin, **M.S. Kosobokov**, A.V. Makaev, V.Ya. Shur // Ferroelectrics. – 2015. – Vol. 476. – P. 156-162 (0,4 п.л./ 0,15 п.л.).
3. **Kosobokov, M.S.** Self-organized nanodomain structures arising in lithium tantalate and lithium niobate after pulse heating by infrared laser / **M.S. Kosobokov**, V.Ya. Shur, E.A. Mingaliev, S.V. Avdoshin, D.K. Kuznetsov // Ferroelectrics. – 2015. – Vol. 476. – P. 134-145 (0,6 п.л./ 0,3 п.л.).
4. **Кособок, М.С.** Формирование самоорганизованных нанодоменных структур в ниобате лития после импульсного нагрева инфракрасным лазером / **М.С. Кособок, В.Я. Шур, Е.А. Мингалиев, С.В. Авдошин** // ФТТ.– 2015. – Т. 57. – № 10. – С. 1967-1971 (0,4 п.л./ 0,3 п.л.).
5. Shur V.Ya. Formation of the domain structure in CLN under the pyroelectric field induced by pulse infrared laser heating / V.Ya. Shur, **M.S. Kosobokov**, E.A. Mingaliev, V.R. Karpov // AIP Advances. – 2015. – Vol.5. – P.107110-1-7 (0,6 п.л./ 0,3 п.л.).
6. **Kosobokov, M.S.** Formation of the nanodomain structures after pulse laser heating in lithium tantalate: experiment and computer simulation / **M.S. Kosobokov**, V.Ya. Shur, E.A. Mingaliev, V.R. Karpov, D.K. Kuznetsov // Ferroelectrics. – 2016. – Vol. 496. – P. 120-127 (0,4 п.л./ 0,15 п.л.).

*Другие публикации:*

1. Formation of Nanodomain Dendrite Structures in Lithium Tantalate after Pulse Laser Irradiation / D.K. Kuznetsov, V.Ya. Shur, E.A. Mingaliev, A.I. Lobov, **M.S. Kosobokov** // Abstract book of ISAF ECAPD PFM, Aveiro, Portugal, 2012, p.194.
2. Nanoscale dendrite domain structures in LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub> induced by pulsed laser heating / D.K. Kuznetsov, E.A. Mingaliev, V.Ya. Shur, **M.S. Kosobokov**, A.I. Lobov // Abstract book of Joint international symposium ISFD-11-RCBJSF, Ekaterinburg, Russia, August 20-24, 2012, p.73.
3. Visualization of nanodomain ensembles in the bulk of lithium niobate and lithium tantalate single crystals by raman confocal microscopy / P.S. Zelenovskiy, V.Ya. Shur, D.O. Alikin, D.K. Kuznetsov, **M.S. Kosobokov**, M.A. Dolbilov // Abstracts of 1st International Conference on Enhanced Spectroscopy, Porquerolles Island, France, October 3-5, 2012, p.CP-21.

4. Nanoscale dendrite domain structures in  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$  induced by pulsed laser heating / D.K. Kuznetsov, E.A. Mingaliev, V.Ya. Shur, **M.S. Kosobokov**, A.I. Lobov // Abstracts of the 7th International Seminar on Ferroelastics Physics, Voronezh, Russia, September 10-13, 2012, p.114.
5. Laser nanodomain engineering in  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$  single crystals / V.Ya. Shur, D.K. Kuznetsov, E.A. Mingaliev, A.I. Lobov, **M.S. Kosobokov** // Abstracts of Symposium "Fundamentals of Laser Assisted Micro- & Nanotechnologies" (FLAMN-13), Saint Petersburg, Russia, June 24-28, 2013, p. 49.
6. Nanoscale self-organized domain structures appeared in lithium tantalate after pulse laser heating / **M.S. Kosobokov**, V.Ya. Shur, E.A. Mingaliev, P.S. Zelenovskiy // Abstracts of 13th International Meeting on Ferroelectricity, Krakow, Poland, Sept. 2-6, 2013, pp. 354-355.
7. Formation of self-assembled nanodomain structures induced by repeated pulse laser heating in lithium niobate crystals / E.A. Mingaliev, D.K. Kuznetsov, **M.S. Kosobokov**, S.V. Avdoshin, V.Ya. Shur, P.S. Zelenovskiy // Abstracts of International Conference "Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials" (PFM-2014), Ekaterinburg, Russia, July 14-17, 2014, p.54.
8. Investigation of the nanodomain structures in lithium niobate and lithium tantalate crystals using scanning electron microscopy / D.K. Kuznetsov, D.S. Chezganov, E.A. Mingaliev, **M.S. Kosobokov**, V.Ya. Shur // Abstracts of International Conference "Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials" (PFM-2014), Ekaterinburg, Russia, July 14-17, 2014, p.59.
9. Self-organized nanodomain structures appeared in lithium tantalate and lithium niobate after pulse heating by infrared laser / **M.S. Kosobokov**, V.Ya. Shur, E.A. Mingaliev, S.V. Avdoshin, D.K. Kuznetsov, P.S. Zelenovskiy // Abstracts of International Conference "Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials" (PFM-2014), Ekaterinburg, Russia, July 14-17, 2014, p.137.
10. Formation of self-assembled nanodomain structures in lithium niobate by manifold pulse laser heating / V. Ya. Shur, E.A. Mingaliev, D.K. Kuznetsov, **M.S. Kosobokov**, S.V. Avdoshin, P.S. Zelenovskiy // The Joint Conference of 9th Asian Meeting on Ferroelectrics and 9th Asian Meeting on Electroceramics (AMF-AMEC-2014), Shanghai, China, Oct. 26-30, 2014, p.92.
11. Self-organized laser nanodomain formation in  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$  single crystals / V.Ya. Shur, D.K. Kuznetsov, E.A. Mingaliev, A.I. Lobov, **M.S. Kosobokov**, A.R. Akhmatkhanov // Abstracts of World of Photonics Congress, Munich, Germany, June 22-25, 2015, ID 121.
12. Formation of self-organized nanodomain structures by pulse laser heating of lithium tantalate and lithium niobate / **M.S. Kosobokov**, V.Ya. Shur, E.A. Mingaliev, S.V. Avdoshin, D.K. Kuznetsov // Abstracts of 13th European Meeting on Ferroelectricity, Porto, Portugal, EMF, June 28 -July 3, 2015, P8\_5.
13. Formation of nanodomain structures in lithium niobate and lithium tantalate crystals induced by pulse laser heating / **M.S. Kosobokov**, V.Ya. Shur, E.A. Mingaliev, S.V. Avdoshin, D.K. Kuznetsov // Abstracts of International Workshop "Modern Nanotechnologies", Ekaterinburg, Russia, IWMN 2015, August 27-29, 2015, P.28.

Подписано в печать 21 апреля 2016 г. Формат 60×84/16  
 Бумага для множ. аппаратов. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.  
 Отпечатано в типографии ООО «Издательство УМЦ УПИ»  
 620062, г. Екатеринбург, ул. Гагарина, 35А, офис 2