

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
Институт естественных наук и математики
Кафедра физики конденсированного состояния и наноразмерных систем

На правах рукописи

ЛИСЬИХ Борис Игоревич

Формирование доменной структуры в объеме сегнетоэлектриков
ультракороткими лазерными импульсами

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

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

Екатеринбург – 2024

Введение.....	5
Глава 1. Литературный обзор	13
1.1. Основные свойства сегнетоэлектриков	13
1.2. Доменная структура одноосных сегнетоэлектриков	14
1.2.1. Нейтральные и заряженные доменные стенки	14
1.3. Эволюция доменной структуры при переключении поляризации	16
1.3.1. Основные стадии эволюции доменной структуры.....	16
1.3.2. Экранирование деполяризующего поля.....	18
1.3.3. Кинетический подход для описания эволюции доменной структуры	24
1.4. Одноосные сегнетоэлектрики ниобат лития и танталат лития	25
1.4.1. Основные физические свойства	25
1.4.2. Кинетика доменной структуры и форма доменов	27
1.5. Изменение доменной структуры сегнетоэлектриков при воздействии лазерного излучения	29
1.5.1. Основные методы изменения доменной структуры	29
1.5.2. Изменение доменной структуры при облучении импульсами излучения, поглощаемого в поверхностном слое	30
1.6. Изменение доменной структуры при воздействии ультракоротких лазерных импульсов.....	32
1.6.1. Взаимодействие ультракоротких лазерных импульсов с прозрачными диэлектриками	33
1.6.2. Создание доменных структур в LN	36
1.6.3. Создание доменных структур в других сегнетоэлектриках	41
1.7. Краткие выводы к главе	43

Глава 2. Исследуемые образцы, экспериментальные установки и методики .	45
2.1. Исследуемые материалы	45
2.2. Экспериментальная установка.....	45
2.3. Методика эксперимента	46
2.4. Визуализация доменной структуры	47
2.5. Краткие выводы к главе.....	53
Глава 3. Формирование доменной структуры в танталате лития в результате облучения лазерным излучением дальнего ИК диапазона	54
3.1. Экспериментальные результаты	54
3.2. Механизм формирования ДС в результате облучения излучением дальнего ИК диапазона.....	57
3.3. Краткие выводы к главе.....	59
Глава 4. Доменная структура в ниобате лития конгруэнтного состава, легированного магнием, созданная в результате облучения фемтосекундным лазерным излучением	60
4.1. Формирование доменной структуры в объеме	60
4.2. Изменение ДС в объеме в результате термического отжига	64
4.3. Краткие выводы к главе.....	65
Глава 5. Формирование доменной структуры в результате локального облучения ультракороткими импульсами лазерного излучения, сфокусированным в объеме одноосных сегнетоэлектриков.....	67
5.1. Локальное облучение в CLN.....	67
5.2. Локальное облучение в MgOCLT	68
5.3. Локальное облучение в SLT	71
5.4. Механизм формирования доменов различной формы	72

5.5. Краткие выводы к главе.....	74
Глава 6. Доменная структура в ниобате лития конгруэнтного состава, сформированная в результате линейного сканирования лазерным пучком, сфокусированным в объеме кристалла	75
6.1. Формирование доменной структуры.....	75
6.2. Рост доменов от микротрещин.....	77
6.3. Моделирование распределения деполяризующего и пьезоэлектрического полей	78
6.4. Краткие выводы к главе	84
Заключение.....	85
Перечень условных обозначений и сокращений.....	87
Список использованных источников.....	91
Список публикаций по теме диссертации	105

Введение

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

По состоянию на текущее время сегнетоэлектрические материалы находят широчайшее применение в таких областях как интегральная оптика, микроэлектроника и акустооптика. Сегнетоэлектрики используются для создания устройств, использующих пиро- и пьезоэлектрические преобразователи и пьезоактюаторы. Для прикладного применения сегнетоэлектриков широко применяют контролируемое создание доменных структур (ДС) с заданными параметрами [1-3]. Наряду с разработкой и применением прикладных методов создания ДС к задачам высокого приоритета относится изучение фундаментальных механизмов их формирования.

Одноосные сегнетоэлектрики ниобат лития (LiNbO_3 , LN) и изоморфный ему танталат лития (LiTaO_3 , LT) обладают удачным сочетанием нелинейно-оптических свойств, простой ДС с 180° доменными стенками и высокими температурами фазового перехода, которые обеспечивают стабильность ДС [2,4]. что делает их одними из наиболее удобных материалов нелинейной оптики при реализации частотно-геометрических преобразований лазерного излучения. Основой для последних являются регулярные доменные структуры (РДС), создание которых является задачей доменной инженерии. Используемые в настоящее время методы доменной инженерии [5] создают только двумерные РДС, тогда как получение трехмерных структур позволит расширить возможности практического применения нелинейных фотонных кристаллов.

За последние годы прогресс в развитии и распространении фемтосекундных лазеров определил новые методы и перспективы создания нелинейно-оптических преобразователей на основе трехмерных сегнетоэлектрических РДС. В ряде работ была продемонстрирована реализация нелинейных фотонных кристаллов для частотных и

геометрических преобразований лазерного излучения [6-9]. Тем не менее несмотря на наличие публикаций, посвященных созданию РДС при помощи лазерного излучения ультракоротких импульсов для преобразований лазерного излучения, описания механизмов формирования и эволюции доменов зачастую поверхностны и требуют дальнейшего уточнения [10,11].

Актуальность проводимых исследований обусловлена как необходимостью понимания механизмов зарождения и роста доменов в объеме сегнетоэлектрических материалов, так и разработкой методов доменной инженерии для изготовления трехмерных ДС.

Цель работы – экспериментальное исследование доменной структуры, формирующейся в одноосных сегнетоэлектрических кристаллах семейства ниобата лития и танталата лития в результате лазерного облучения: микросекундным импульсом излучения дальнего ИК-диапазона, поглощаемого в поверхностном слое, и сериями фемтосекундных импульсов излучения ближнего ИК-диапазона, сфокусированного в объеме.

Основные задачи:

1. Исследовать на примере конгруэнтного ЛТ зависимость от плотности энергии геометрии полосовой ДС, возникающей в результате локального облучения поверхности микросекундным импульсом лазерного излучения дальнего ИК-диапазона, поглощаемого в поверхностном слое.

2. Изучить на примере конгруэнтного LN, легированного Mg, процесс формирования ДС в результате локального облучения сфокусированным в объеме излучением фемтосекундного лазера ближнего ИК диапазона, а также ее эволюцию в результате последующего термического отжига.

3. Исследовать особенности ДС, формирующейся в объеме в результате локального облучения сериями фемтосекундных импульсов лазерного излучения ближнего ИК диапазона различных одноосных сегнетоэлектриков: (1) конгруэнтного LN, (2) конгруэнтного ЛТ, легированного Mg, и (3) стехиометрического ЛТ.

4. Изучить на примере конгруэнтного LN особенности ДС, возникающей в объеме в результате линейного сканирования фемтосекундным лазерным излучением.

Объекты исследования

Исследовались монокристаллические пластины одноосных сегнетоэлектриков семейства LN и LT: (1) конгруэнтного LN (CLN), (2) конгруэнтного LN, легированного 5 мол.% Mg (MgOCLN), (3) конгруэнтного LT (CLT), легированного 8 мол.% Mg (MgOCLT), (4) стехиометрического LT (SLT).

Научная новизна

1. Показано, что облучение CLT, с нанесенным на поверхность проводящим слоем, импульсным лазерным излучением дальнего ИК, поглощаемым в поверхностном слое, приводит к формированию гребневых доменов, ориентация которых зависит от плотности энергии.

2. Впервые установлено, что в результате облучения сфокусированным в объеме фемтосекундным лазерным излучением возникают локализованные в объеме домены, обволакивающие локальные структурные повреждения (микротреки).

3. Показано, что домены в объеме имеют форму гексагональных пирамид и растут под действием пироэлектрического поля к Z- полярной поверхности, а после прорастания приобретают форму гексагональных призм.

4. Впервые на примере MgOCLT обнаружено формирование и рост в объеме доменов, сечения которых имеют форму трехлучевых звезд с лучами, ориентированными в Y^+ кристаллографических направлениях.

5. Впервые систематизировано разнообразие форм доменов, возникающих в объеме CLN, MgOCLT и SLT, и измерены зависимости размеров от параметров фемтосекундного лазерного излучения.

6. Впервые при использовании линейного сканирования сфокусированным в объеме фемтосекундным лазерным излучением выявлено формирование дискретной квазипериодической структуры микротреков и

обволакивающих их доменов, рост которых приводит к образованию в объеме доменов в форме двойных гребней.

Практическая и теоретическая значимость проведенных исследований

1. Фундаментальная значимость проведенного исследования заключается в развитии представлений о формировании и росте доменов в объеме сегнетоэлектрических кристаллов при отсутствии внешнего экранирования деполяризующих полей, а также в демонстрации определяющей роли искусственных структурных повреждений в образовании доменов.

2. Установлено, что форма доменов, формирующихся в результате облучения фемтосекундными лазерными импульсами, сфокусированными в объеме образца, зависит от локального превышения остаточного деполяризующего поля над порогом.

3. Представленные в работе основы методик создания регулярных ДС при помощи фемтосекундного лазерного излучения ближнего ИК диапазона представляют существенный интерес для изготовления преобразователей длины волны лазерного излучения.

4. Выявленные закономерности образования и роста доменов различных форм в объеме одноосных сегнетоэлектриков представляют значительный интерес для дальнейшего развития методов доменной инженерии.

Методология и методы исследования

Были проведены две серии экспериментов по созданию ДС при помощи: (1) микросекундного лазерного излучения дальнего ИК-диапазона, поглощаемого в поверхностном слое, и (2) фемтосекундного лазерного излучения ближнего ИК-диапазона, сфокусированного в объеме. Использовалось локальное облучение одиночным импульсом, сериями импульсов и линейное сканирование сфокусированным в объеме лазерным пучком.

Созданные в результате облучения локальные повреждения кристаллической структуры (микротреки) были визуализированы в объеме с помощью оптической микроскопии и на поперечных сечениях с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). Доменная структура, сформированная на поверхностях образцов, визуализировалась с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) после селективного химического травления и сканирующей зондовой микроскопии в режиме силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМПО). Для визуализации доменов в объеме и создания трехмерных изображений доменной структуры использовалась микроскопия генерации второй гармоники типа Черенкова (МГВГ). Для изучения ДС, созданной сканированием лазерным излучением, образцы разрезались перпендикулярно направлению сканирования и на полированных сечениях домены и микротреки визуализировались с помощью АСМ и СМПО.

Моделирование пространственного распределения температуры и полярной компоненты пьезоэлектрического поля при импульсном облучении фемтосекундными импульсами сфокусированного в объеме излучения, проводилось методом конечных элементов в программном пакете COMSOL Multyphysics.

Положения, выносимые на защиту:

1. Образование трех концентрических областей с различной геометрией гребневых доменов, возникающих в результате локального облучения поверхности SLT микросекундным импульсом сфокусированного лазерного излучения дальнего ИК-диапазона, поглощаемого в поверхностном слое, обусловлено пространственной неоднородностью концентрации зародышей, образующихся под действием пьезоэлектрического поля.

2. Формирование параллельных полосовых доменов за пределами зоны, облученной микросекундным импульсом лазерного излучения дальнего ИК-диапазона, обусловлено наличием поверхностного проводящего слоя, приводящего к образованию в результате облучения за пределами облученной

зоны пирозлектрического поля, достаточного лишь для удлинения полосовых доменов.

3. Образование в результате воздействия сфокусированного фемтосекундного лазерного излучения локализованных в объеме доменов, обволакивающих структурные повреждения (микротреки), обусловлено действием деполяризующих полей, создаваемых связанными зарядами, локализованными на фазовых границах.

4. Рост в результате термического отжига обволакивающих микротреки доменов, сформированных фемтосекундным облучением, обусловлен локальным превышением полярной компоненты возникающего при охлаждении пирозлектрического поля над порогом для генерации ступеней на доменных стенках.

5. Изменение формы доменов при прорастании к поверхности от гексагональных пирамид с заряженными доменными стенками к гексагональным призмам с нейтральными стенками обусловлено встречным движением и аннигиляцией кинков с зарядами противоположного знака.

6. Разнообразие форм доменов, возникающих в объеме изученных кристаллов семейства LN и LT в использованном диапазоне параметров фемтосекундного лазерного излучения обусловлено различием превышений пирозлектрического поля над порогом, вызванным конкретными значениями пороговых полей и пирозлектрических коэффициентов у представителей семейства.

7. Образование в объеме в результате линейного сканирования сфокусированным фемтосекундным лазерным излучением доменов в форме двойных гребней обусловлено формированием дискретной квазипериодической структуры микротреков и ростом обволакивающих их доменов в пирозлектрическом поле.

Достоверность

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением поверенных и калиброванных средств измерений, надежной статистикой

полученных результатов, использованием современных методов обработки экспериментальных данных, согласием с результатами работ, проведенных другими авторами, отсутствием противоречий применяемым физическим моделям. Достоверность расчетов и моделирования подтверждается обоснованностью принятых допущений и согласием с данными эксперимента.

Апробация результатов

Результаты работы были представлены на четырех международных и всероссийских конференциях: (1) IV Семинар современные нанотехнологии (IWMN-2022, Екатеринбург, Россия, 2022); (2) International conference Materials Science and Nanotechnology (MSN-2023, Екатеринбург, Россия, 2023); (3) International conference Advanced Laser Technologies (ALT'23, Самара, Россия, 2023); (4) XXIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XXIII, Тверь, Россия, 2023).

Публикации и личный вклад автора

Основные результаты опубликованы в 10 печатных работах, включая 4 статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ и входящих в международные базы цитирования Scopus и WoS, и 6 тезисов международных и всероссийских конференций. Диссертационная работа выполнялась с использованием оборудования Уральского центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» Института Естественных Наук и Математики УрФУ в рамках исследований, проводимых по программе Приоритет-2030, а также при поддержке РНФ (проект № 19-12-00210).

Основные результаты получены лично автором или при его активном участии. Направление исследований, формулировка задач и обсуждение исследований проводились совместно с научным руководителем д.ф.-м.н., проф. Шуром В.Я. и к.ф.-м.н., н.с. Кособоковым М.С. Проведение экспериментов, визуализация ДС методами оптической микроскопии и МГВГ осуществлялись лично автором, визуализация ДС методом СМПО и АСМ – совместно с к.ф.-м.н., н.с. Турыгиным А.П., визуализация ДС методом СЭМ –

совместно с к.ф-м.н., с.н.с. Кузнецовым Д.К, математическая обработка результатов проводилось совместно с к.ф-м.н., н.с. Кособоковым М.С. В работе [3] из списка выносимых на защиту работ автором проводились эксперименты по созданию микротреков в объеме CLN при помощи фемтосекундного лазерного излучения, а также оптическая визуализация, полученных структур.

Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы. Общий объем работы составляет 106 страниц, включая 47 рисунков, 1 таблицу, список литературы, состоящий из 150 наименований.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Основные свойства сегнетоэлектриков

Сегнетоэлектриками называются материалы, обладающие в определенном диапазоне температур спонтанной поляризацией P_S , ориентация которой возможна в двух или более направлениях, направление которой может быть изменено действием электрического поля [12].

Изменение направления P_S в сегнетоэлектриках под действием электрического поля называется *переключением поляризации* [12]. Количество полярных осей кристалла определяет количество возможных ориентаций P_S : каждой полярной оси соответствует два возможных направления P_S . Наличие нескольких направлений P_S обуславливает формирование сегнетоэлектрических *доменов* – областей с однородным направлением P_S , разделенных *доменными стенками*, толщина которых составляет несколько постоянных решетки [13-15]. Совокупность доменов в кристалле формирует *доменную структуру*.

При повышении температуры наблюдается уменьшение величины P_S вплоть до ее полного исчезновения при температуре Кюри, T_C , при которой происходит структурный фазовый переход в симметричную параэлектрическую фазу. Различают фазовые переходы типа «смещения», в которых P_S формируется за счет смещения ионов относительно симметричных позиций, и типа «порядок-беспорядок», в которых происходит упорядочение хаотично ориентированных электрических диполей.

Наличие P_S в сегнетоэлектриках приводит к возникновению на полярных поверхностях кристалла связанных электрических зарядов, создающих поле противоположного направления – *деполяризующее поле*. Компенсация деполяризующего поля за счет различных механизмов экранирования позволяет стабилизировать доменную структуру сегнетоэлектриков. Более подробное описание механизмов экранирования представлено в Пункте 1.3.2.

Следует отметить, что аналогичный механизм стабилизации ДС отсутствует в ферромагнетиках.

1.2. Доменная структура одноосных сегнетоэлектриков

При переходе из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую без приложения электрического поля обычно формируется метастабильная полидоменная структура [16]. Благодаря экранированию деполяризующего поля (смотри Пункт 1.3.2) возникающие полидоменные структуры могут сохраняться при дальнейшем охлаждении.

Ширина сегнетоэлектрических доменных стенок составляет порядка нескольких постоянных кристаллической решетки [13-15], в отличие от ферромагнетиков, в которых она достигает десятков и более нм [17,18].

1.2.1 Нейтральные и заряженные доменные стенки

Если доменная стенка параллельна полярной оси (Рисунок 1.1а), то на ней отсутствует связанный заряд и она является нейтральной. Отклонение стенки от полярного направления приводит к формированию на ней связанного заряда, знак которого определяется взаимной ориентацией P_S в соседних доменах, то есть образуются *заряженные доменные стенки, ЗДС*. Различают ЗДС типа «голова-к-голове» с положительным связанным зарядом (Рисунок 1.1б) и типа «хвост-к-хвосту» с отрицательным связанным зарядом (Рисунок 1.1в) [19].

Плотность электрического заряда на ЗДС определяется выражением:

$$\sigma = (P_2 - P_1)n, \quad (1.1)$$

где P_1, P_2 – вектора спонтанной поляризации в соседних доменах, n – вектор нормали к доменной стенке.

Таким образом с ростом угла φ между стенкой и полярной осью, плотность заряда возрастает до максимального значения $2P_S$. Увеличение связанного заряда приводит к значительному увеличению деполяризующего поля.

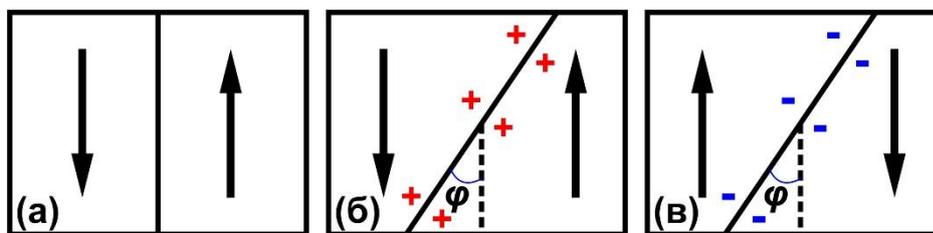


Рисунок 1.1 – Схематическое изображение доменных стенок: (а) нейтральная, (б) заряженная типа «голова-к-голове», (в) заряженная типа «хвост-к-хвосту».

В ряде работ были предложены механизмы стабилизации ЗДС:

- 1) электронно-дырочный, основанный на переносе свободных дырок или электронов (в зависимости от типа ЗДС) через запрещенную зону [20];
- 2) смешанный электронно-ионный – компенсация за счет перемещения подвижных дефектов или примесей [21];
- 3) перенос носителей заряда через запрещенную зону в результате поглощения света УФ диапазона [19];
- 4) инжекция носителей заряда из внешнего источника [19].

По своей природе описанные механизмы стабилизации ЗДС относятся к внутренним механизмам экранирования деполаризующего поля, наряду с которыми существуют также механизмы внешнего экранирования [12,22].

Аномальные свойства ЗДС обусловили значительный интерес к их изучению [19]. Так, например, в LN было продемонстрировано, что ЗДС типа «голова-к-голове» при локальным приложении электрического поля демонстрируют диодный характер вольтамперной характеристики [23]. Более того величина протекающего электрического тока возрастает на порядки, если на поверхности кристалла с последовательностью сквозных ЗДС наносить сплошные электроды. В другой работе на основе продемонстрированной возможности смены характера проводимости стенок типа «голова-к-голове» в ErMnO_3 была предложена концепция транзистора на основе ЗДС [24].

В большинстве материалов, например LN [23,25], гетероструктурах $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{FeO}_3/\text{SrRuO}_3$ [26] и BaTiO_3 [21] электропроводность ЗДС типа «голова-к-голове» значительно больше, чем типа «хвост-к-хвосту». Обратная ситуация наблюдается в кристаллах ErMnO_3 , в которых значительно большей проводимостью обладают ЗДС типа «хвост-к-хвосту» [27].

Обычно для получения ЗДС с требуемой геометрией используют локальное приложение поля при помощи проводящего зонда сканирующего зондового микроскопа или приложение поля через нанесенные на поверхность электроды. В обоих случаях требуется, чтобы домены по достижении противоположной поверхности кристалла не формировали нейтральных стенок [19].

Следует отметить, что недавно был предложен метод создания плоской ЗДС типа «голова-к-голове» в LT за счет создания неоднородного распределения состава в результате отжига в обогащенной Li атмосфере [28,29].

1.3. Эволюция доменной структуры при переключении поляризации

1.3.1. Основные стадии эволюции доменной структуры

Обобщение имеющихся экспериментальных данных позволило выделить пять стадий эволюции ДС в процессе переключения поляризации сегнетоэлектрического кристалла из монодоменного состояния [12].

- 1) *Стадия зародышеобразования* представляет собой формирование изолированных конических доменов от полярной поверхности (Рисунок 1.2а).
- 2) *Стадия прямого прорастания* (Рисунок 1.2б) представляет собой рост конического домена с ЗДС к противоположной полярной поверхности. Данная стадия в настоящее время детально изучена, благодаря исследованию переключения поляризации на неполярной поверхности LN при помощи СЗМ [30]. Показано, что рост доменов представляет собой формирование ступеней вблизи электрода и рост домена в полярном направлении за счет движения кинков в электрическом поле, создаваемом соседними заряженными кинками [30].
- 3) *Стадия бокового роста* (Рисунок 1.2в) достаточно хорошо изучена, благодаря возможности проводить визуализацию растущих доменов на поверхности непосредственно в процессе переключения поляризации.

Боковой рост представляет собой разрастание доменов за счет движения доменных стенок. Различают плавное и скачкообразное движение доменных стенок, а также изменение их формы за счет торможения движения, вызванного запаздыванием экранирования деполяризующего поля (пункт 1.3.2) и взаимодействием сближающихся доменов [31].

4) *Стадия слияния (коалесценции)* происходит при касании доменных стенок (Рисунок 1.2г). Электростатическое взаимодействие сближающихся доменных стенок приводит к замедлению встречного движения. При слиянии образуются короткоживущие сверхбыстрые доменные стенки и восстанавливается исходная ориентация стенок растущих доменов. Этот процесс сопровождается импульсами тока переключения (скачками Баркгаузена) [31,32].

5) *Стадия самопроизвольного обратного переключения* происходит после выключения внешнего электрического поля под действием остаточного деполяризующего поля при запаздывании экранирования. Рост остаточных доменов и образование доменов с исходным направлением поляризации приводит к частичному или даже к полному восстановлению исходной ДС (Рисунок 1.2д).

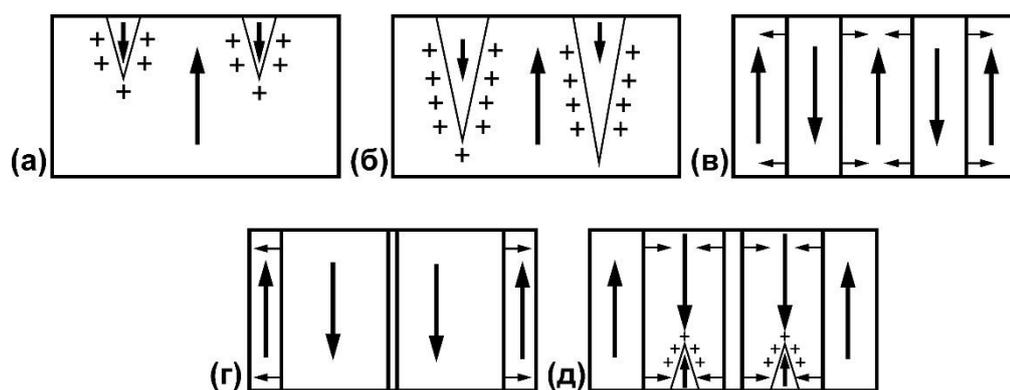


Рисунок 1.2 – Схематические изображения стадий эволюции ДС: (а) зародышеобразование, (б) прямое прорастание, (в) боковой рост, (г) слияние (коалесценция), (д) самопроизвольное обратное переключение [2].

1.3.2. Экранирование деполяризующего поля

Неоднородное пространственное распределение P_S приводит к образованию связанных электрических зарядов. В сегнетоэлектрических пластинах с однородным распределением P_S связанные заряды формируются на полярных поверхностях и на ЗДС. Плотность связанного заряда на ЗДС увеличивается с ростом угла наклона [33], в соответствии с Рисунком 1.1 и Уравнением 1.1.

Связанные заряды создают деполяризующее поле E_{dep} , которое стремится изменить направление P_S [12]:

$$E_{dep} = L_f \frac{P_S}{\varepsilon \varepsilon_0}, \quad (1.2)$$

где L_f – форм фактор, величина которого зависит от формы домена.

В CLN максимальная величина E_{dep} составляет 6×10^4 кВ/мм, что на порядок превосходит пороговое поле переключения поляризации, 21 кВ/мм [34,35]. Однако разбиение на домены позволяет существенно уменьшить E_{dep} . Для плоского домена $L_f = 1$, а для тонкого длинного домена, вытянутого в полярном направлении L_f стремится к нулю. Процессы экранирования деполяризующих полей позволяют реализовать практически любые метастабильные доменные конфигурации [12]. В отсутствие компенсации E_{dep} единственно возможной стабильной конфигурацией ДС в пространственно ограниченном сегнетоэлектрике должна быть периодическая ДС, что противоречит экспериментальным результатам [36-38].

Механизмы экранирования разделяют на *внешние* и *внутренние* [2,12,34].

Внешнее экранирование осуществляется за счет изменения заряда на полярных поверхностях. В сегнетоэлектрике со свободной поверхностью экранирование достигается адсорбцией ионов из окружающей среды, или эмиссией электронов с поверхности в условиях вакуума. В сегнетоэлектрике с электродами экранирование происходит сравнительно быстро за счет перераспределения заряда на электродах, что сопровождается током во внешней цепи. Однако наличие в любом сегнетоэлектрике собственного или

искусственного поверхностного диэлектрического слоя (зазора) (Рисунок 1.3) не позволяет полностью скомпенсировать E_{dep} внешним экранированием. Полная компенсация остаточного деполяризующего поля E_{rd} возможна только за счет внутреннего экранирования [12,34].

$$E_{rd}(\mathbf{r}, t) = E_{dep}(\mathbf{r}, t) - E_{ex.scr}(\mathbf{r}, t). \quad (1.3)$$

Внутреннее экранирование происходит в объеме сегнетоэлектрика, за счет: 1) объемной проводимости, 2) ориентации дипольных дефектов, 3) инжекции носителей заряда из электрода через диэлектрический зазор [12].

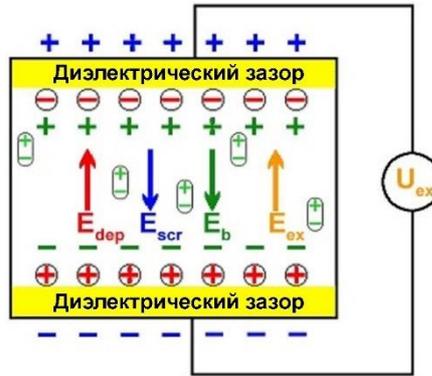


Рисунок 1.3 – Схема монодоменного одноосного сегнетоэлектрика, включенного в электрическую цепь. Желтым отмечены диэлектрические зазоры вблизи полярных поверхностей [39].

Процесс переключения обычно происходит в условиях неполного экранирования. Неэффективность экранирования можно характеризовать величиной соотношения характерных времен переключения R :

$$R = \frac{\tau_{scr}}{t_s}, \quad (1.4)$$

где τ_{scr} – время экранирования, а t_s – время переключения.

Выделяют три диапазона значений R :

1) $R \ll 1$ – равновесные условия переключения, при которых достигается *полное экранирование* E_{dep} , т.е. объемные механизмы «успевают» среагировать на изменения P_s . Одним из способов повышения эффективности экранирования является переключение при повышенных температурах, что приводит к возрастанию объемной проводимости. В условиях полного экранирования рост доменов происходит за счет движения плоских доменных

стенок, а также формирования и роста изолированных доменов в форме правильных многоугольников, например шестиугольников в LN [12].

2) $R \sim I$ – неравновесные условия с *неэффективным экранированием* E_{dep} , при которых наблюдается потеря устойчивости формы доменных стенок и значительное частичное самопроизвольное обратное переключение [22];

3) $R \gg I$ – сильно неравновесные условия с *полностью неэффективным экранированием*, при которых формируются различные аномальные виды ДС и формы изолированных доменов.

Одним из способов реализации неэффективного экранирования является создание искусственного диэлектрического зазора в приповерхностном слое сегнетоэлектрической пластины. Последнее было реализовано в CLN при помощи протонного обмена [40], представляющего собой частичное замещение ионов Li ионами H в результате длительного отжига в кислоте [41,42]. Независимо от полярности поверхности, со стороны которой проводился протонный обмен (хотя эффект проявлялся сильнее при обработке со стороны Z- полярной поверхности), форма изолированных доменов при частичном переключении была шестиугольной, однако визуализация с высоким пространственным разрешением выявила сложную самоорганизованную самоподобную структуру доменов (Рисунок 1.4).

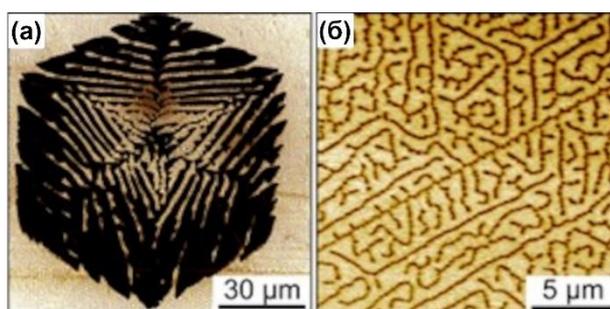


Рисунок 1.4 – Самоорганизованные ДС в CLN на Z- полярной поверхности, полученные в результате частичного переключения поляризации после протонного обмена на Z+ полярной поверхности. Изображения получены при помощи СМПО [40].

Причина формирования самоорганизованных ДС заключается в запаздывании экранирования E_{dep} , которое приводит к потере стабильности формы доменных стенок в процессе их движения, что проявляется в росте

побочных доменов, ориентированных в Y -кристаллографическом направлении, от уже имеющихся и появлении вторичных ответвлений доменов [22].

Запаздывание экранирования, как при наличии искусственного диэлектрического зазора, так и в случае реализации очень быстрого переключения P_s , приводит к подавлению роста кинков вдоль доменных стенок. В то же время сохраняется генерация ступеней на вершинах доменов, ориентированных вдоль $+Y$ направлений. Неэффективное экранирование можно также реализовать при переключении поляризации в условиях сильных полей: в таком случае скорость генерации ступеней на доменных стенках будет превосходить скорость их движения, что приводит к постепенному изменению формы изолированных доменов от шестиугольной до формы трехлучевых звезд (Рисунок 1.5) [43].

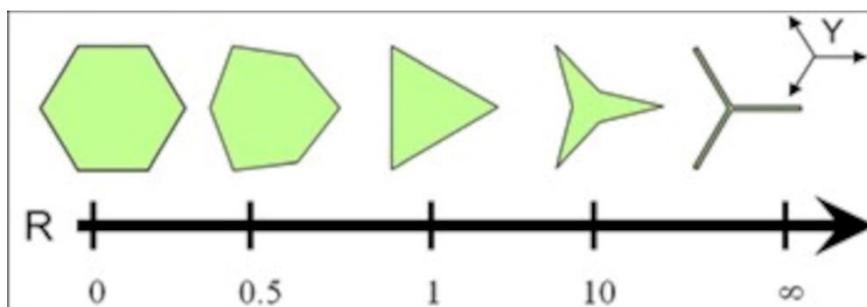


Рисунок 1.5 – Схема зависимости формы доменов в LN от неэффективности экранирования [2].

Важно отметить, что на величину E_{dep} оказывает влияние концентрация дефектов. В частности, в [29] было продемонстрировано, что в LT домены меняли свою форму от шестиугольной до треугольной с ростом дефицита Li. Более того, этот эффект проявлялся при рассмотрении отдельно взятых изолированных доменов, поскольку отжиг в насыщенной Li атмосфере исследуемых пластин приводил к неоднородному распределению дефектов по толщине.

Поскольку одним из механизмов экранирования является объемная проводимость материала, зависящая от температуры, при которой реализуется переключение P_s , эволюция формы доменов также зависит от температуры. В CLT наблюдалось изменение формы изолированных доменов от треугольной

при 80°C к круглой при 200°C (Рисунок 1.6) [44], что было объяснено переходом характера генерации ступеней от детерминированного на вершинах многоугольного домена к стохастическому с равновероятным распределением генерации по всему периметру доменной стенки.

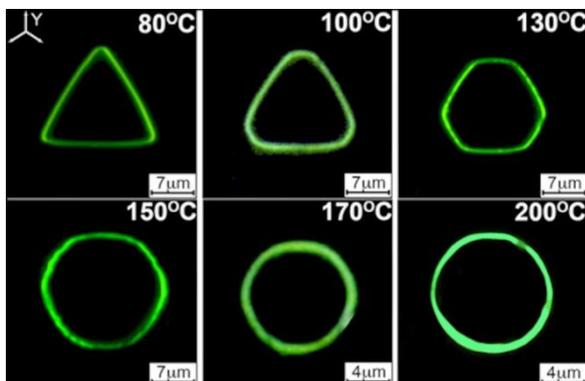


Рисунок 1.6 – Изменение формы изолированных доменов в CLT при переключении поляризации при различных температурах. Оптическая микроскопия темного поля после селективного химического травления [44].

Иной характер эволюции формы доменов наблюдался в LN стехиометрического состава (SLN) при приложении электрического поля при 250°C (Рисунок 1.7) [45].

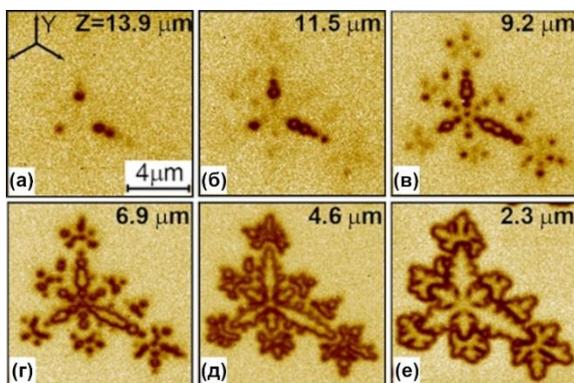


Рисунок 1.7 – Изображения доменов, сформированных в SLN при температуре 250 °C, на различной глубине после приложения (а-в) первого и (г-е) второго импульсов электрического поля. Конфокальная микроскопия комбинационного рассеяния света [45].

Во-первых, в отличие от роста при комнатной температуре (однородное разрастание со стороны всех вершин) рост доменов значительно ускорился в стороны +Y-кристаллографических направлений, что подчеркивает проявление анизотропии роста. Во-вторых, был выявлен дискретный характер формирования новых доменов на некотором расстоянии от имеющихся.

Дальнейшее разрастание приводило к образованию дендритных структур с лучами, ориентированными вдоль $+Y$ -направлений. В-третьих, последовательное приложение нескольких импульсов поля приводило к усложнению характера структур, придавая им фрактальный характер.

Наряду с переключением поляризации приложением внешнего электрического поля, направление P_S можно изменить пироэлектрическим полем, возникающем при изменении температуры. Последнее можно реализовать, например, за счет облучения сегнетоэлектрика лазерным излучением дальнего ИК диапазона, которое сильно поглощается поверхностным слоем. При этом реализуются условия неэффективного экранирования.

В работах [10,11,46-49], посвященных исследованиям переключения поляризации в результате облучения сегнетоэлектрического кристалла лазерным излучением дальнего ИК диапазона, было продемонстрировано формирование самоорганизованных ДС в CLN, Эволюция ДС делилась на три последовательных этапа: 1) образование новых доменов; 2) рост доменных лучей; 3) ветвление лучей. Визуализация с высоким пространственным разрешением показала, что лучи (на полярной поверхности) представляли собой квазирегулярные цепи, трансформирующиеся в сплошные лучи в результате слияния. Было продемонстрировано, что в краевой зоне области облучения плотность ДС, содержащей случайно ориентированные домены, значительно выше, по сравнению с центральной областью, где домены были ориентированы исключительно вдоль Y -кристаллографических осей. Различный характер ДС был обусловлен неоднородным распределением интенсивности излучения гауссова лазерного пучка, а, следовательно, максимальной температуры и скорости охлаждения, которые определяют напряженность пироэлектрического поля, под действием которого происходит рост доменов.

1.3.3. Кинетический подход для описания эволюции доменной структуры

Описание эволюции доменной структуры может быть рассмотрено в рамках *кинетического подхода*, основанного на аналогии между ростом доменов и кристаллов, который представляет собой результат образования зародышей различных размерностей. В этом случае соседние домены аналогичны различным фазам, а доменные стенки – фазовым границам [2,12].

Образование новых доменов рассматривается как 3D зародышеобразование. Рост доменов представляет собой движение доменных стенок за счет генерации элементарных ступеней (2D зародышеобразование) и движения кинков (увеличения длины ступеней за счет 1D зародышеобразования) (Рисунок 1.8). Каждый из процессов характеризуется своим пороговым полем, которое зависит от температуры, причем:

$$E_{th.k} < E_{th.s} < E_{th.n}, \quad (1.5)$$

где $E_{th.k}$ – величина порога движения кинка, $E_{th.s}$ – величина порога генерации ступени, $E_{th.n}$ – величина порога генерации зародыша.

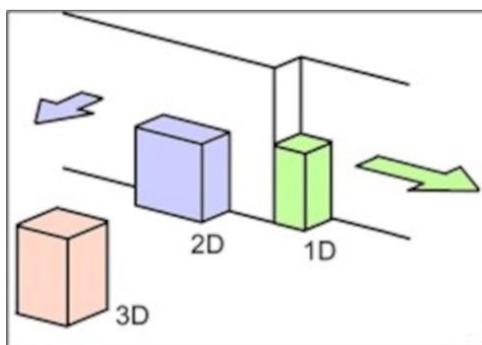


Рисунок 1.8 – Схематическое изображение образования зародышей различных размерностей при образовании домена и его росте [2].

Движущей силой процессов является локальное значение превышения полярной компоненты электрического поля $E_{loc.z}$ над пороговыми значениями $E_{th.i}$. Для движения кинков $\Delta E_k = E_{loc.z} - E_{th.k}$, для генерации ступеней $\Delta E_s = E_{loc.z} - E_{th.s}$, для образования новых доменов $\Delta E_n = E_{loc.z} - E_{th.n}$.

Локальное значение полярной компоненты электрического поля при переключении поляризации, $E_{loc.z}$, содержит четыре вклада: 1) полярную

компоненту внешнего поля $E_{ex.z}(\mathbf{r}, t)$, созданного приложением разности потенциалов между электродами; 2) полярную компоненту деполяризующего поля $E_{dep.z}(\mathbf{r}, t)$, созданного связанными зарядами, локализованными в объеме вблизи поверхности под диэлектрическим слоем и на ЗДС; 3) полярную компоненту поля внешнего экранирования $E_{ex.scr.z}(\mathbf{r}, t)$, созданного зарядами, локализованными на полярной поверхности; 4) полярную компоненту поля объемного экранирования $E_{b.scr.z}(\mathbf{r}, t)$, созданного конкурирующими механизмами объемного экранирования:

$$E_{loc.z}(\mathbf{r}, t) = E_{ex.z}(\mathbf{r}, t) - E_{dep.z}(\mathbf{r}, t) + E_{ex.scr.z}(\mathbf{r}, t) + E_{b.scr.z}(\mathbf{r}, t). \quad (1.6)$$

Скорость движения кинков v_k , пропорциональна ΔE_k :

$$v_k(\Delta E_k) = \mu \Delta E_k(\mathbf{r}, t). \quad (1.7)$$

где μ - подвижность кинка.

Аналогичным образом определяются полевые зависимости скоростей генерации ступеней:

$$\frac{dn_s}{dt}(\mathbf{r}, t) = p \Delta E(\mathbf{r}, t) = p(E_{loc.z}(\mathbf{r}, t) - E_{th.s}), \quad (1.8)$$

где n_s – количество ступеней, p – размерный коэффициент;

и генерации новых доменов:

$$\frac{dn_n}{dt}(\mathbf{r}, t) = m \Delta E(\mathbf{r}, t) = m(E_{loc.z}(\mathbf{r}, t) - E_{th.n}), \quad (1.9)$$

где n_n – количество доменов, m – размерный коэффициент.

1.4. Одноосные сегнетоэлектрики ниобат лития и танталат лития

1.4.1 Основные физические свойства

Ниобат лития и танталат лития представляют собой изоморфные бесцветные, нерастворимые в воде сегнетоэлектрические кристаллы со структурой ильменита. В сегнетоэлектрической фазе их структура принадлежит к пространственной группе $R3c$ (точечная группа $3m$). В параэлектрической фазе группа изменяется на centrosymmetricную $R3m$ [50].

Кристаллическая структура в сегнетоэлектрической фазе представлена слоями ионов O, выстроенных в искаженные шестиугольники, которые

образуют кислородные октаэдры, вытянутые вдоль полярной оси 3-го порядка и соединенные гранями. При этом соблюдается последовательность: ..., октаэдр с ионом Nb(Ta) внутри, пустой октаэдр, октаэдр с ионом Li, Ионы Li и Nb(Ta) в полярной фазе смещены относительно центральных позиций вдоль полярной оси, что приводит к формированию P_S (Рисунок 1.9). В параэлектрической фазе ионы занимают симметричные позиции и P_S отсутствует [50,51].

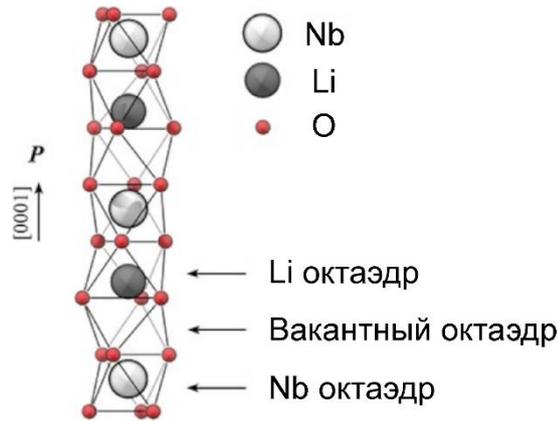


Рисунок 1.9 – Кристаллическая структура LN [51].

Характерной особенностью кристаллов семейства LN и LT является отклонение от стехиометрического состава. Наиболее часто применяемые кристаллы конгруэнтного состава CLN и CLT, выращенные методом Чохральского, обладают значительным дефицитом Li [50,52,53], что приводит к значительному увеличению пороговых полей [54-56], уменьшению T_c [57,58], увеличению показателя преломления [50] и снижению порога оптического повреждения [50,59]. Физические параметры LN и LT различных составов приведены в Таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Физические параметры LN и LT различных составов.

	CLN	CLT	SLN	SLT
E_{th} , кВ/мм	21	21	2	< 2
T_c , °C	1140	600	1190	690
P_S , мкКл/см ²	71	55	62	60
n_o, n_e (для 633 нм)	2,286 2,203	2,179 2,179	2,288 2,190	2,177 2,174

Для повышения порога оптического повреждения в видимом диапазоне кристаллы легируют Mg [60-63]. В результате оптимального легирования величина порога возрастает от 20 Вт/см² до 10 кВт/см² для CLN и до 300 кВт/см² для SLN, Mg. Легированный Mg SLT продемонстрировал рекордный порог в 0,57 ГВт/см². Концентрация легирующих добавок определяется степенью отклонения состава от стехиометрического: для кристаллов конгруэнтного состава концентрация MgO составляет 5 мол.%, а для стехиометрического - 1 мол.%.

Также следует отметить, что легирование Mg приводит к снижению пороговых полей переключения поляризации. В MgOCLN, легированном 5 мол.% Mg пороговое поле снижается до 5 кВ/мм [64]. В MgOCLT, легированном 8 мол.% Mg пороговое поле составляет около 3,5 кВ/мм [65].

Кристаллы LN и LT широко используются при создании оптических волноводов [1,62] (LT в некоторой степени даже предпочтительнее, поскольку обладает более широким диапазоном прозрачности [63]), оптических резонаторов [66] и осцилляторов [67], а также пьезоактюаторов [3]. Развитие методов локальной модификации кристаллов фемтосекундным лазерным излучением дало мощный импульс к расширению возможных применений: были продемонстрированы реализация оптической памяти [68], внутриобъемных расщепителей лазерных пучков, крайне важных для устройств интегральной оптики [69].

1.4.2 Кинетика доменной структуры и форма доменов

Прежде всего следует отметить, что форма и кинетика изолированных доменов в плоскости, перпендикулярной P_S , определяется симметрией кристаллов: в LN и в LT стехиометрического состава (SLT) в соответствии с пространственной группой симметрии $R3c$ изолированные домены имеют гексагональную форму [2,29]. При описании экранирования E_{dep} в Пункте 1.3.2 было показано, что форма доменов связана с эффективностью экранирования. При эффективном экранировании домены в LN имеют форму правильных

шестиугольников в соответствии с группой симметрии C_{3v} , вершины которых ориентированы вдоль Y -направлений (Рисунок 1.10) [39]. Такая форма определяется генерацией ступеней на вершинах и последующим направленным движением кинков вдоль доменных стенок. При этом форма также определяется соотношением скоростей генерации ступеней и движения кинков, которые обладают различными пороговыми полями [2,12]. Со снижением величины превышения E_{loc} над E_{th} , происходит постепенное изменение формы от гексагональной к треугольной и трехлучевой (Рисунок 1.5) [39].

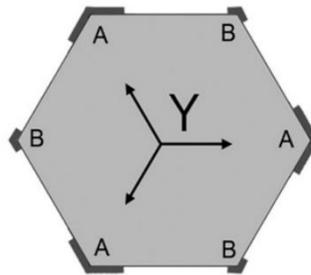


Рисунок 1.10 – Схематическое изображение генерации ступеней на вершинах гексагонального домена и анизотропного движения кинков в кристаллах с C_{3v} симметрией [39].

В LT форма изолированных доменов зависит от концентрации дефектов материала: в CLT домены имеют треугольную форму, тогда как для SLT характерна гексагональная форма [29]; что указывает на то, что дефекты оказывают влияние на эффективность экранирования E_{dep} .

Исследования переключения поляризации показали, что формой доменов можно управлять, изменяя температуру. В CLT при температуре ниже 200°C изолированные домены сохраняли ограниченную форму, тогда как с увеличением температуры наблюдался переход от треугольной к гексагональной форме. При температуре выше 200°C характер зародышеобразования изменялся с детерминированного на стохастический, что приводило к круглой форме доменов [44].

В ходе изучения роста изолированных доменов в SLN при переключении поляризации в условиях повышенных температур было показано, что при

превышении 230°C наблюдался рост дендритных доменов. Эффект объяснялся коррелированным зародышеобразованием, которое приводило к образованию цепей изолированных доменов, растущих вдоль Y-направлений, с их последующим слиянием [45]. Кроме того, сложная самоподобная (фрактальная) форма доменов была получена при переключении поляризации в CLN с искусственным диэлектрическим зазором (Рисунок 1.4) [40].

1.5. Изменение доменной структуры сегнетоэлектриков при воздействии лазерного излучения

Подавляющее число методов создания сегнетоэлектрических ДС с заданными параметрами – прежде всего периодических ДС для применений в фотонике – основано на приложении к пластинам пространственно неоднородного электрического поля, например, за счет нанесения на поверхности электродов с требуемыми конфигурациями или локальное приложение поля проводящими зондами СЗМ.

Недостатком таких подходов является то, что нанесение электродов и их удаление, воздействие зондов СЗМ могут приводить к повреждению поверхности материалов. Вследствие этого возникла идея создания ДС при помощи лазерного излучения с длиной волны в диапазоне поглощения материала. Такое облучение приводит к изменению температуры сегнетоэлектрика и появлению пироэлектрического поля E_{pyr} , за счет которого происходит переключение поляризации.

1.5.1 Основные методы изменения доменной структуры

ДС могут быть созданы при помощи лазерного излучения несколькими методами. Первый из них использует локальное облучение фотоактивным УФ лазерным излучением и приложение электрического поля. Второй основан на создании ДС непосредственно в результате облучения поглощаемым в поверхностном слое излучением УФ или дальнего ИК диапазона.

В [70] был реализован первый метод. Сначала проводилось облучение поверхности LN УФ излучением, после чего к кристаллу прикладывалось

электрическое поле до 20,2 кВ/мм. В результате были получены ДС различных конфигураций. Такой метод был, в частности, использован для создания ЗДС [71].

Второй подход основан на использовании сильного поглощения сегнетоэлектриками э/м излучения в ближнем УФ и дальнем ИК диапазоне. Их более подробное рассмотрение представлено в следующем пункте.

1.5.2 Изменение доменной структуры при облучении импульсами излучения, поглощаемого в поверхностном слое

В одной из первых работ, посвященных УФ-облучению, ДС в CLN создавалась при облучении через маску [72]. В результате были созданы полосовые домены, представляющих собой квазирегулярные цепи, во многом похожие на структуры, полученные при помощи ИК-лазерного облучения. Позднее методика была упрощена: УФ-излучение фокусировалось на полярную грань сегнетоэлектрической пластины. В результате удалось создать периодические полосовые и матричные ДС при помощи сканирования поверхности и локального облучения, соответственно, в LN, легированном MgO (MgOLN) [72], и ниобате бария-стронция ($\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$) [73].

В работах [72-74] не была проведена визуализация ДС в объеме материалов, однако, учитывая сильное поглощение сегнетоэлектриками в ближнем УФ-диапазоне [75], можно предполагать, что домены, сформированные на поверхности прорастали на незначительную глубину.

Механизм переключения P_S в данном случае аналогичен облучению лазерным излучением дальнего ИК-диапазона, который был упомянут в Пункте 1.3.2, поскольку сильное поглощение УФ-излучения приводит к нагреву поверхности облучаемого материала.

В более поздней работе сканирование полярной поверхности УФ-излучением было использовано в качестве вспомогательного этапа при создании периодической ДС [76]. Согласно предложенной модели, нагрев в облученных областях до 1000°C приводил к диффузии ионов Li в области с

меньшей температурой. Хорошо известно, что с ростом дефицита Li в LN возрастает E_{th} [37,77], соответственно, прикладывая однородное электрическое поле при помощи сплошных электродов, можно реализовать рост доменов в областях с повышенной концентрацией Li. В областях со сниженной концентрацией ионов переключение происходить не будет. Методика позволила реализовать ДС с периодом 18,8 мкм, примененную для преобразования частоты лазерного излучения с длинами волн от 1537,95 до 1553,95 нм.

Интерес к реализации устройств на основе фотовольтаики привел к исследованию особенностей стимулированного лазерным облучением переключения P_S в тонких пленках [78-80]. Метод заключается в нанесении электродов требуемой формы на поверхность тонкой пленки, например BiFeO_3 , с последующим освещением излучением ближнего УФ-диапазона [79,80] или зеленой области спектра [78]. За счет фотовольтаического эффекта в материале протекает электрический ток от электрода к проводящему зонду. Нанометровый радиус закругления острия зонда приводит к плотности тока до 10 A/cm^2 [82], что создает вблизи зонда электрическое поле, напряженность которого достаточна для переключения P_S .

В Пункте 1.3.3 рассматривались работы, посвященные исследованиям формирования ДС в результате облучения сегнетоэлектриков лазерным излучением дальнего ИК диапазона.

Переключение поляризации при облучении излучением дальнего ИК диапазона происходит под действием E_{pyr} . При импульсном облучении возникает гистерезисная зависимость E_{pyr} . В результате поглощения излучения происходит нагрев кристалла, что приводит к возникновению и увеличению E_{pyr} и снижению E_{th} [82]. При $E_{pyr} > E_{th}$ возможно переключение поляризации. Однако при дальнейшем повышении температуры E_{pyr} уменьшается за счет возрастания ионной проводимости и переключение прекращается (Рисунок 1.11). При охлаждении после завершения импульса облучения в некотором

температурном диапазоне также возможно переключение поляризации под действием $E_{pyr} - E_{th}$ обратного знака.

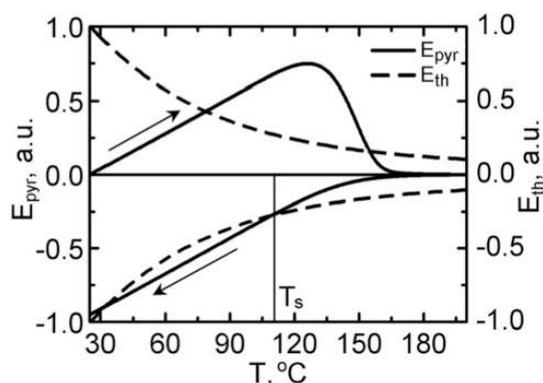


Рисунок 1.11 – Моделирование температурных зависимостей E_{pyr} и E_{th} при однородном нагреве и последующем охлаждении пластины CLN [10].

Облучение образца при повышенной температуре приводило к формированию одного из трех типов ДС [47]: 1) самоподобной ДС, 2) ДС, состоящей из изолированных доменов, 3) лабиринтовой ДС. При облучении образца, поверхность которого была покрыта ИТО-электродами [48], наблюдалось формирование квазирегулярных цепей доменов, схожих с результатами [40], что указывает на формирование искусственного диэлектрического зазора в результате эмиссии ионов О в процессе напыления ИТО. Позднее было показано, что облучение несколькими импульсами с большой задержкой между ними (по сравнению с длительностью импульсов) приводит к формированию изолированных несквозных доменов [11,49].

1.6. Изменение доменной структуры при воздействии ультракоротких лазерных импульсов

Все описанные ранее методы создания ДС позволяют создавать только одномерные и двумерные структуры. Тогда как использование лазерных импульсов с длительностью не более нескольких сотен фемтосекунд позволяет получать трехмерные локальные модификации структуры и ДС в объеме кристаллов неинвазивным методом. В силу принципиального отличия фемтосекундного лазерного излучения от нано- и пикосекундного, следует

сначала описать взаимодействия ультракоротких лазерных импульсов с прозрачными диэлектрическими материалами.

1.6.1. Взаимодействие ультракоротких лазерных импульсов с прозрачными диэлектриками

В настоящее время механизм взаимодействия лазерного излучения ультракоротких импульсов с диэлектриками не ясен. Однако, на основе более чем двух десятилетий исследований, можно дать следующее объяснение. Фемтосекундное излучение с длиной волны, соответствующей окну пропускания диэлектрического материала, фокусируется в объем. Поскольку энергии единичных фотонов не хватает для переноса электронов через запрещенную зону, то фотовозбуждение носителей электрического заряда происходит за счет 1) туннельной ионизации; 2) многофотонной ионизации, нелинейно зависящей от интенсивности излучения; 3) лавинообразной ионизации либо комбинации указанных механизмов (Рисунок 1.12) [83-85].

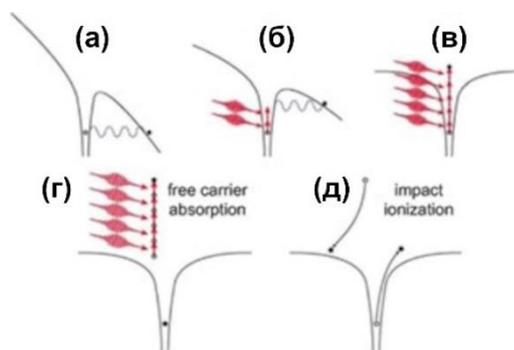


Рисунок 1.12 – Схематическое изображение механизмов возбуждения электронов в результате облучения диэлектрика фемтосекундным лазерным излучением: (а) туннельная ионизация, (б) одновременное туннелирование и многофотонная ионизация, (в) многофотонная ионизация, (г,д) лавинообразная ионизация [85].

Туннельная ионизация (Рисунок 1.12а,) возможна, если электрическое поле излучения достаточно для туннелирования электрона через потенциальный барьер кулоновских сил. В работе [86], посвященной теоретическому исследованию ионизации в сильных электромагнитных полях, было показано, что вероятность туннелирования выше для излучения с низкими частотами. С ростом частоты возрастает роль ионизации через

многофотонное поглощение [83-85], когда суммарной энергии поглощенных фотонов становится достаточно для преодоления запрещенной зоны (Рисунок 1.12в). При промежуточных частотах проявляются одновременно оба механизма.

После перехода в зону проводимости электрон и далее может поглощать фотоны (Рисунок 1.12г), если его энергия превысит ширину запрещенной зоны, то в результате столкновения он может возбудить связанный электрон, что приведет к лавинообразной ионизации (Рисунок 1.12д) и образованию в области фокусировки излучения плазмы. При продолжении облучения тепло будет передаваться в окружающий материал [85].

Часть энергии возбужденных носителей передается кристаллической решетке, благодаря электрон-фононному взаимодействию на пикосекундных масштабах, тогда как тепловая диффузия происходит лишь на масштабах микросекунд. Различие во временных масштабах приводит к существенной локализации воздействия излучения на материал в сравнении с лазерными импульсами больших длительностей и позволяет проводить локальные модификации кристаллических структур без существенного повреждения окружающего материала [85,87,88].

Основная идея осуществления 3D микроструктурирования материалов использует простой подход. Прозрачный для излучения ближнего ИК-диапазона диэлектрик пропускает лазерные импульсы почти без поглощения. Если же использовать излучение достаточно высокой интенсивности, то начинает играть роль нелинейное поглощение. Соответственно, используя излучение ультракоротких импульсов ближнего ИК-диапазона можно (высокая интенсивность достигается за счет малой длительности импульсов), сфокусировав его в объеме прозрачного диэлектрика, осуществить локальную модификацию окружающей среды [85].

Перспективы создания различных устройств на основе микроструктур, внедренных в объем диэлектриков при помощи фемтосекундного излучения обусловили появление огромного количества работ в различных областях. В

работах группы П. Казанского была продемонстрирована возможность реализации оптической памяти в кварцевом стекле. Используя локальное облучение сериями ультракоротких импульсов была реализована пятимерная память: тремя параметрами служили пространственные координаты, четвертым - поворот поляризации проходящего через модифицированную область света, пятым - запаздывание света в результате изменения показателя преломления в материале [89-93]. Позднее для реализации оптической памяти был использован CLN [68], выбор которого определялся присущим материалу электрооптическим эффектом, который позволил повысить контраст записи.

Стабильность кристаллов к воздействиям кислот, рентгеновского излучения, сильного магнитного поля и высоких температур, а также долговечность хранения информации значительно превосходят аналогичные параметры для жестких и твердотельных дисков, при соизмеримых объемах хранения информации. Скорость записи и считывания данных находится на уровне жестких дисков [68].

Для фотоники и лазерной оптики были разработаны сравнительно простые методики записи оптических волноводов и структур для преобразования лазерных пучков в объеме диэлектрических материалов. Реализация была осуществлена в кварцевом стекле [91], фториде кальция [94] и сегнетоэлектриках [95-97]. Последнее особенно важно в связи с возможностями объединения фотонных структур для частотных преобразований света с волноводами (описано подробнее в следующем пункте).

Наряду с созданием модифицированных областей в объеме прозрачных диэлектриков фемтосекундным лазерным излучением, значительный интерес связан с их внутренней структурой. Исследования внутренней структуры проводились в кварцевом стекле [98-101], оксиде теллура [102-103] и ряде других материалов [104].

Было обнаружено, что в кварцевом стекле и оксиде теллура при облучении формируются периодические наноструктуры в форме пластинок.

Для объяснения их формирования предложено несколько возможных механизмов:

(1) интерференция электрических полей падающей волны и формируемой в объеме плазмы, приводящая к пространственной модуляции плазмы и, следовательно, структурным изменениям среды [98]; (2) формирование зародышей плазмы на дефектах и центрах окраски [99]; (3) экситон-поляритонное взаимодействие [100].

1.6.2. Создание доменных структур в LN

Главным недостатком традиционных методов создания периодических ДС является невозможность создания полностью внутриобъемных структур [81]. Только использование облучения фемтосекундным лазером позволяет локализовать воздействия в объеме и реализовать переключению P_S для создания 3D нелинейных фотонных кристаллов с регулярной сегнетоэлектрической ДС для преобразований частоты света.

Пионерскими работами, посвященными исследованию переключения P_S , считаются [7] и [105]. В работе [105] была предложена методика, заключающаяся в движении фокуса фемтосекундного излучения вдоль полярной оси от поверхности в глубину кристалла LN. Домены прорастали от поверхности на глубину до 60 мкм, что почти на порядок превосходит глубину структур, полученных при использовании УФ-излучения. Локализация воздействия позволила записать матричные структуры с периодом до 1,5 мкм. В работе [7] была показана возможность записи доменов (длиной до 30 мкм) (Рисунок 1.13) внутри волновода, созданного в LN диффузией Ti. Периоды ДС составили 2,74 и 1,15 мкм вдоль X- и Y-кристаллографических направлений, соответственно. Полученная фотонная структура продемонстрировала эффективность генерации второй гармоники (ГВГ) более 17 % при входной мощности около 87 мВт.

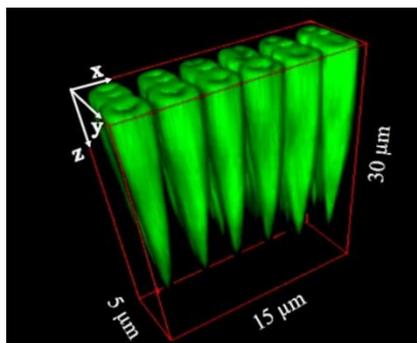


Рисунок 1.13 – 3D изображение доменов, созданных в LN, при помощи сканирования сфокусированным фемтосекундным лазерным излучением вдоль полярной оси. Визуализация конфокальной микроскопией генерации второй гармоники [105].

На основании того факта, что домены росли только от Z - поверхности, авторы сделали вывод, что причиной изменения направления P_S стало формирование температурного градиента, создавшего термоэлектрическое поле. В областях, где поле превышало по E_{th} происходил рост доменов [105]. Тем не менее, как справедливо отметили авторы, даже по состоянию на сегодняшний день не опубликовано результатов системных исследований механизмов переключения P_S при облучении сегнетоэлектрика фемтосекундным излучением.

Несколько лет спустя был предложен иной подход к использованию ультракоротких лазерных импульсов для создания ДС [8,9]. Лазерное излучение фокусировалось в MgOLN на глубине около 200 мкм от полярной поверхности. Затем фокус перемещали вдоль полярной оси вплоть до поверхности кристалла. В результате воздействия излучения формировался канал с модифицированной кристаллической структурой (трек), вытянутый вдоль полярной оси. Облученная пластина подвергалась термическому отжигу при 200°C, что приводило к росту доменов от треков на всю толщину пластины в обоих направлениях (Рисунок 1.14), при этом домены были хорошо локализованы. Было продемонстрировано влияние энергии излучения и длины треков на поперечный размер доменов. В качестве причины формирования доменов рассматривали действие E_{pyr} , аналогичное механизму, описанному в Пункте 1.5.2.

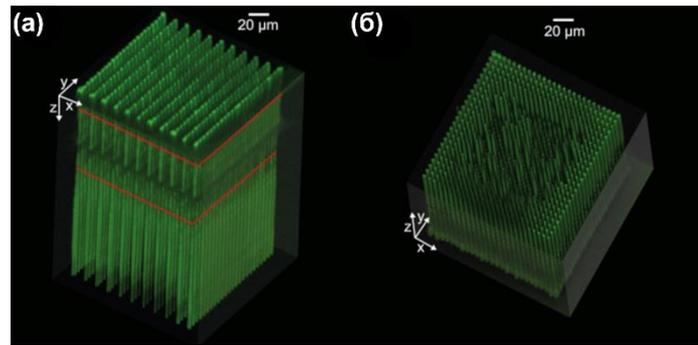


Рисунок 1.14 – Домены в MgOLN, сформированные в результате отжига после создания треков при помощи фемтосекундного лазерного излучения. Визуализация конфокальной микроскопией генерации второй гармоники [9].

Одним из возможных применений фотонных кристаллов, является изготовление альтернативы аксионов – линз, формирующих конусообразные пучки [106]. Кроме того, нелинейные фотонные кристаллы могут быть использованы для ГВГ. Идея совместить в одном элементе ГВГ и изменение формы лазерного пучка предлагалась и ранее, но эффективность преобразования, ограниченная 2D ДС, оставалась низкой [107]. Одной из первых работ, где было реализовано совмещенное преобразование лазерного излучения в MgOLN, благодаря записи 3D ДС, созданной с помощью фемтосекундного излучения является [106]. ДС, состоящая из 30 слоев полосовых доменов, один из которых в каждом слое имел вилкообразную форму (Рисунок 1.15), позволила получить эффективность преобразования на два порядка большую, чем 2D структура, реализованная в MgOLN [106].

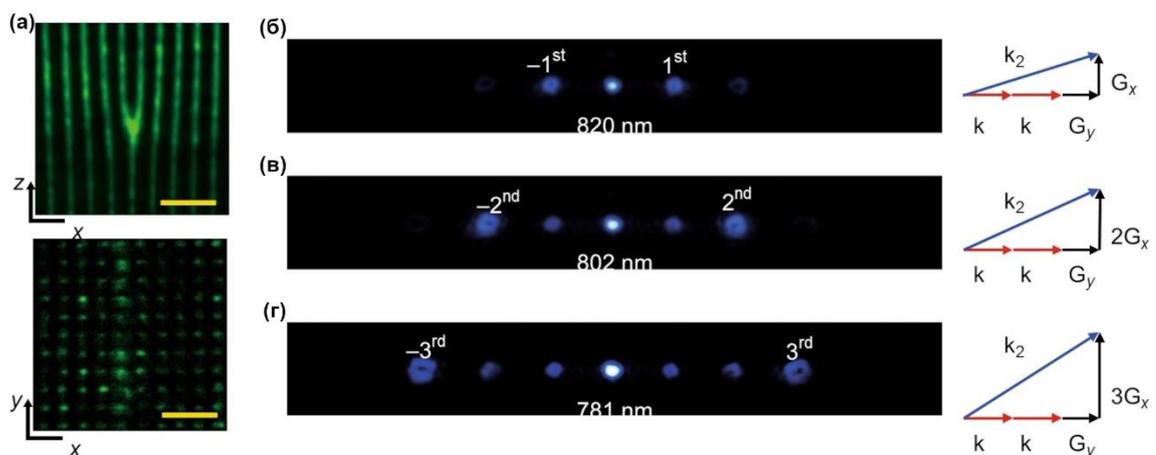


Рисунок 1.15 – (а) Изображения 3D ДС в MgOLN в XZ и XY плоскостях, полученные при помощи конфокальной микроскопии генерации второй гармоники (длина масштабных меток 10 мкм). (б-г) Дифракционные картины

вторых гармоник для различных длин волн и их представления в виде волновых векторов [106].

Подобный [8,9] двухэтапный подход к созданию РДС использовался в [108]. Сначала фемтосекундным излучением на полярной поверхности MgOLN создавались микрповреждения. Затем фокус перемещался на некоторое расстояние от модифицированных позиций и опускался ниже поверхности. Локальное облучение приводило к возникновению температурного градиента и, следовательно, к термоэлектрическому полю. При превышении E_{th} происходил рост доменов от абляционных точек на поверхности. Длина доменов достигала 100 мкм и зависела от энергии излучения.

Интересный метод создания 3D ДС (Рисунок 1.16) был представлен в работе [109].

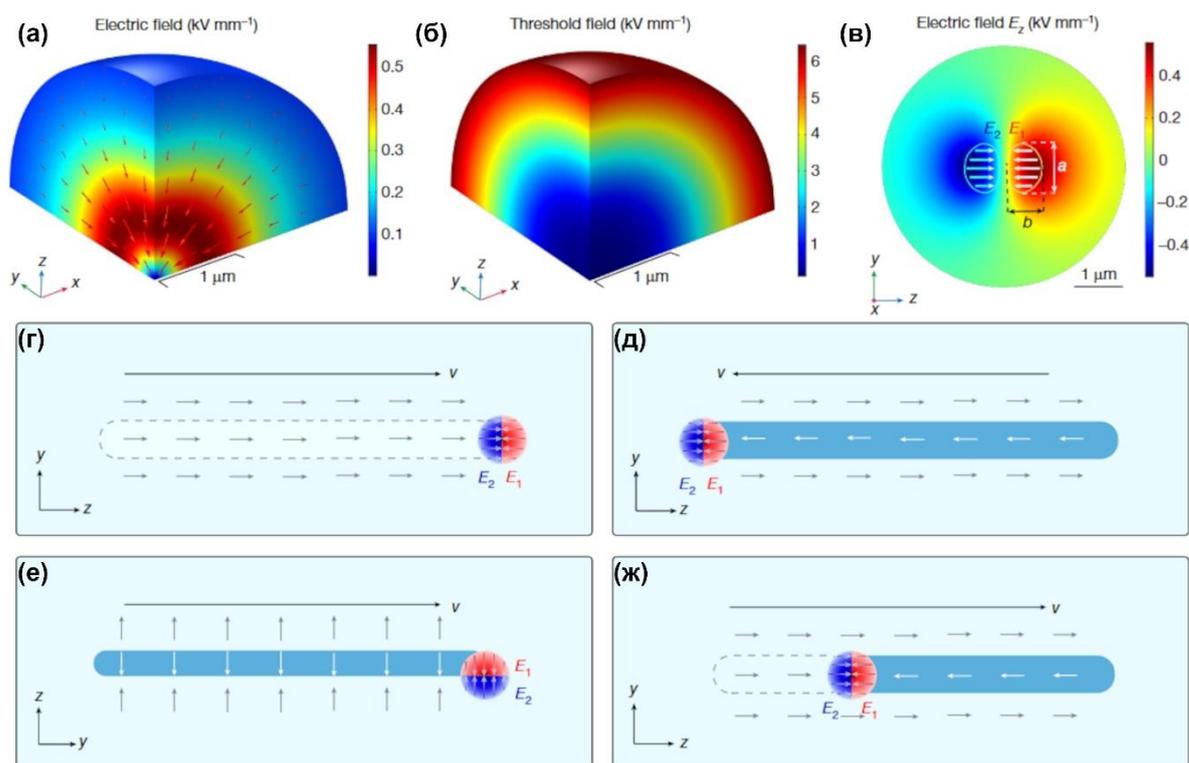


Рисунок 1.16 – Моделирование пространственного распределения (а) термоэлектрического поля, (б) порогового поля, (в) z-компоненты термоэлектрического поля. (г-ж) Схематические изображения принципа создания ДС в зависимости от направления сканирования лазерным пучком относительно направления полярной оси [109].

В зависимости от ориентации направления сканирования лазерным пучком на неполярном срезе LN можно записывать или стирать полосовые домены. Физический механизм, лежащий в основе подхода, постулирует формирование термоэлектрического поля, направленного к точке фокусировки излучения в окружающем ее пространстве. Область полупространства, где сформированное поле совпадает с ориентацией P_S , сохраняет свое состояние, тогда как в области с противоположными ориентациями поля и P_S , при превышении E_{th} образуется домен новой ориентации (Рисунок 1.16).

В зависимости от ориентации сканирования в монодоменном кристалле выделяются четыре сценария формирования ДС.

1) При сканировании вдоль Z^+ полярного направления часть образующегося термоэлектрического поля приводит к росту доменов противоположной ориентации, а вторая часть поля, движущаяся вслед за первой, возвращает новые домены к исходной ориентации.

2) Сканирование вдоль Z^- направления приводит к формированию полосового домена, т. к. «вперед» движется поле, совпадающее по направлению с P_S , «задняя» же часть поля создает домен новой ориентации.

3) Сканирование вдоль исходного Z^+ направления в области, просканированной по 2-му сценарию, приводит к восстановлению исходного состояния ДС.

4) Сканирование вдоль Y -направления сформирует полосовой домен, ширина которого равна половине диаметра области из предыдущих сценариев, из-за ориентации поля и P_S в верхнем и нижнем полупространстве в зависимости от направления Z -оси.

На основании описанного подход вполне уместно сравнили с использованием карандаша и ластика – движение лазерного пучка в одну сторону осуществляет запись доменов, а в обратную их стирание.

Предложенный подход был использован для записи 3D ДС в пластине MgOLN, вырезанной перпендикулярно X -кристаллографической оси. На первом этапе создавалась серия «затравочных линий», вопрос о природе

которых не обсуждался. Далее за счет перемещения фокуса вдоль X-оси от «затравочных линий» создавалась 2D решетка из доменов шириной около 500 нм. После чего сканирование вдоль Z+ направления было использовано для частичного восстановления исходной ориентации P_S [109].

1.6.3. Создание доменных структур в других сегнетоэлектриках

Возрастающий интерес к созданию нелинейных фотонных кристаллов привел к исследованиям возможностей создания ДС в других сегнетоэлектриках.

Локальное облучение фемтосекундным излучением приводило к формированию θ -образных доменов в объеме титаната бария-кальция $Ba_{0.77}Ca_{0.23}TiO_3$, вырезанного перпендикулярно X-кристаллографической оси [110]. Специфическая форма доменов была обусловлена присущей материалу исходной нанодоменной структурой: излучение создавало симметричный относительно точки фокусировки температурный градиент, формирующий термоэлектрическое поле, которое приводило к локальной монодоменизации областей, разделенных ЗДС вида «голова-к-голове».

В ниобате бария-кальция ($Ca_{0.28}Ba_{0.72}Nb_2O_6$) [107] было продемонстрировано преимущество использования фемтосекундного излучения для создания 3D нелинейных фотонных кристаллов. ДС, состоящая из трех слоев с вилкообразными доменами, повернутыми на 60° относительно друг друга, продемонстрировала шесть максимумов 1-го порядка дифракции Рамана-Ната. Структура, представленная слоем с вилкообразным доменом и перпендикулярной ему 1D решеткой позволяет преобразовать пучок в два гауссовых или же два конических пучка в зависимости от положения фокуса преобразуемого пучка [111].

В ниобате бария стронция было продемонстрировано влияние на эффективность ГВГ дифракции топологии [112], количества [113] и взаимной ориентации [114] слоев 3D ДС, а также типа симметрии фотонных структур [115]. Изучалось влияние длин волн излучения на переключение поляризации.

Было показано, что излучение с длиной волны, соответствующей максимуму нелинейного поглощения, обладало наименьшим порогом образования доменов [116]. Также было показано, что нелинейные фотонные структуры могут быть использованы для генерации третьей гармоники [117].

В качестве примера возможностей фемтосекундных лазеров следует упомянуть реализацию ДС, которая представляла собой упрощенную дискретизированную спираль [118]. При пропускании света через полученную структуру удалось осуществить четырехсегментное преобразование пучка со сдвигами фаз 0° , 90° , 180° и 270° . Возможность реализации непрерывной фазовой модуляции, путем создания спиральных ДС, ограничена ошибками использованных моторизованных позиционеров.

ДС также удалось создать и в объеме многоосного релаксорного сегнетоэлектрика магнониобата-титаната свинца $0.62\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.38\text{PbTiO}_3$ (PMN-38PT). В работе [119] была описана морфология доменов и предложен механизм их роста в результате локального облучения. При изменении энергии излучения были получены два типа доменов – первичные, имеющих форму веретен, и вторичные, в форме полых цилиндров. Вторичные домены росли при повышении энергии от верхней части первичных. При дискретных перемещениях положений фокуса на 1-2 мкм соседние вторичные домены сливались в полосовые, что позволило создать периодические ДС для генерации второй гармоники [120]. ДС с периодом 3,5 и 7,1 мкм были использованы для преобразования излучения с длинами волн 1037 и 1254 нм, соответственно.

Для получения нелинейных фотонных структур, исключительно важным является исследование особенностей взаимодействия лазерного пучка с нелинейной средой, которое влияет на эффективность записи ДС. В работе [121], на примере сканирования излучением, распространяющимся перпендикулярно полярной оси ниобата бария-кальция, исследовалось влияние ориентации поляризации излучения на энергетический порог переключения поляризации. Показано, что обыкновенно поляризованное

излучение обладало меньшим порогом, а необыкновенно поляризованное излучение приводило к уменьшению энергии излучения за счет расщеплению фокуса в двулучепреломляющей среде.

1.7. Краткие выводы к главе

1. Эволюция ДС при переключении поляризации может быть рассмотрена в рамках кинетического подхода, основанного на формировании зародышей различной размерности по аналогии с ростом кристаллов.
2. Движущей силой процесса зародышеобразования является превышение полярной компоненты локального значения электрического поля над пороговым значением.
3. Переключающее поле содержит вклады: (1) приложенного поля, (2) деполяризующего поля, созданного связанными зарядами, (3) поля внешнего экранирования за счет перераспределения зарядов на поверхности, (4) поля объемного экранирования за счет различных объемных механизмов.
4. Эффективность экранирования деполяризующего поля оказывает существенное влияние на эволюцию ДС и форму доменов.
5. Формирование стабильной ДС с заданными параметрами позволяет создавать фотонные кристаллы для осуществления частотных и геометрических преобразований лазерного излучения.
6. Фемтосекундное лазерное излучение в ближнем ИК диапазоне позволяет создавать ДС в объеме кристаллов и реализовать эффективные преобразования лазерного излучения в устройствах интегральной оптики.
7. Нелинейно-оптические одноосные сегнетоэлектрики семейства LN и LT, благодаря простой доменной структуре, представляют собой наиболее востребованные материалы для доменной инженерии.
8. В настоящее время продемонстрированы возможности создания ДС различных конфигураций в сегнетоэлектриках при помощи лазерного излучения ультракоротких импульсов.

9. Для уточнения механизмов роста доменов в результате воздействия лазерного излучения и совершенствования методов 3D доменной инженерии необходимо проведение дальнейших исследований.

Глава 2. Исследуемые образцы, экспериментальные установки и методики

2.1. Исследуемые материалы

В качестве объектов исследования были выбраны чистые кристаллы конгруэнтного ниобата лития (LiNbO_3) (Sipat, Китай и Gooch&Housego, США) и конгруэнтного LN, легированного 5 мол.% MgO (Jiangxi Unicrystal Technology, Китай) (MgOCLN), и танталата лития (LiTaO_3) конгруэнтного и стехиометрического состава (Oxide Corp, Япония), и конгруэнтного LT легированного 8 мол.% MgO (Yamaju Ceramics, Япония) (MgOCLT). Исследуемые образцы представляли собой монокристаллические монодоменные пластины толщиной 1 мм, вырезанные перпендикулярно полярной оси с отполированными до оптического качества полярными гранями. Размеры пластин составляли $10 \times 15 \times 1$ мм³.

2.2. Экспериментальная установка

Для облучения образцов лазерным излучением дальнего ИК-диапазона использовался CO_2 -лазер VLS3.50 (Universal Laser Systems, США) с длиной волны 10,6 мкм, длительностью импульсов 350 мкс, максимальной выходной мощностью до 40 Вт. Излучение фокусировалось при помощи ZnSe линзы.

Экспериментальная установка для облучения исследуемых образцов фемтосекундным лазерным излучением была собрана на основе фемтосекундного регенеративного усилителя TETA-10 (Avesta Project, Россия), имеющего в своей основе твердотельный Yb лазер. Лазерная система испускает излучение с настраиваемой частотой следования импульсов от 1 Гц до 200 кГц со средней выходной мощностью до 10 Вт (энергии импульсов до 400 мкДж при частоте 25 кГц) и длиной волны 1030 нм и длительностью импульсов ~ 250 фс.

Для наведения излучения на образцы исследуемые пластины закреплялись на 3D моторизованном позиционере, представляющем собой закрепленный на вертикальной оси 2D позиционер – KA050-Z и XY5050 (Zolix

Instruments, Китай), соответственно. Максимальное смещение осей составляет 50 см в горизонтальной плоскости и 20 см по вертикальной оси. Скорости перемещения до 9,5 и 10 мм/с для горизонтального и вертикального позиционеров, соответственно. Прецизионное перемещение осуществлялось при помощи пьезоэлектрического 3D позиционера (P18.XYZ200S-001, CoreMorrow, Китай) с диапазоном смещений 200 мкм по трем направлениям.

Процесс позиционирования и открытия/перекрытия лазерного излучения синхронизировался при помощи внешнего компьютера и платы Raspberry RP2040, а также написанного на языке C# программного обеспечения.

Лазерное излучение фокусировалось при помощи объектива с увеличением 50х, числовой апертурой $NA = 0,65$ (Thorlabs Inc., США). Объектив имел просветляющее покрытие на излучение ближнего ИК-диапазона (на длину волны 1064 нм). Принципиальная схема экспериментальной установки изображена на Рисунке 2.1.

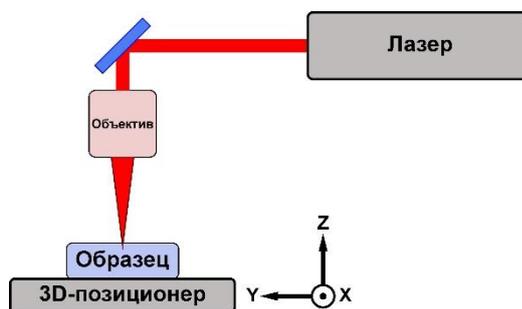


Рисунок 2.1 – Упрощенная схема экспериментальной установки.

2.3. Методика эксперимента

Облучение лазерным излучением с длиной волны 10,6 мкм было проведено в СЛТ. На Z^+ поверхность образца методом магнетронного напыления наносился проводящий слой оксида индия-олова (ИТО) толщиной 200 нм. Облучение проводилось в фиксированных точках. Для достижения оптимальной плотности энергии фокус смещался на 10 мм выше облучаемой поверхности образца, после чего проводилось облучение одиночным импульсом с энергией 14 мкДж. После завершения эксперимента слой ИТО удалялся при помощи травления в HCl.

Проводились два вида облучений образцов сериями фемтосекундных лазерных импульсов: 1) в фиксированной точке и 2) при линейном сканировании. Локальное облучение было проведено в пластинах CLN, MgOCLN, MgOCLT и SLT. Лазерное излучение фокусировалось на глубине 200-800 мкм от Z⁺ или Z⁻ полярной поверхности (Рисунок 2.2а). Количество импульсов в серии варьировалось от 1 до 65000 при фиксированной частоте следования импульсов 100 кГц с энергиями от 0,7 до 10,7 мкДж.

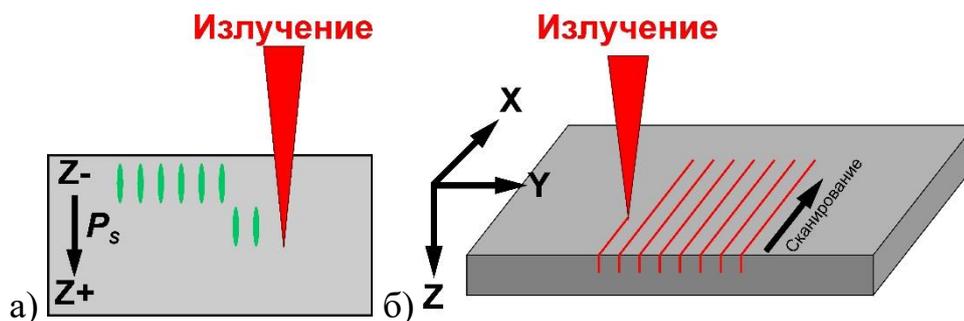


Рисунок 2.2 – Схема экспериментов по облучению образцов фемтосекундным лазерным излучением, сфокусированным в объеме образцов: (а) в точке, (б) линейным сканированием с последующим разрезанием образца.

Кроме того, проводились исследования формирования ДС в результате локального облучения фемтосекундными импульсами излучения, сфокусированного в объеме MgOCLN, и последующего термического отжига. Для контролируемого изменения температуры использовался термостойлик THMS600 (Linkam Scientific Instruments, Великобритания). Отжиг проводился при 250°C в течение 5 минут. Скорости нагрева и охлаждения 5°C/мин.

Сканирование в пластинах CLN фемтосекундным лазерным излучением осуществлялось вдоль X-кристаллографического направления (Рисунок 2.2б), при глубине фокусировки 500 мкм. Скорость сканирования составляла 2 мм/с, при частоте следования импульсов 100 кГц и энергии до 10,7 мкДж.

2.4. Визуализация доменной структуры

Комплексное исследование ДС, сформированной в результате воздействия импульсного лазерного излучения ближнего и дальнего ИК

диапазонов, было проведено при помощи комбинации различных методов визуализации доменов на поверхности и в объеме образцов.

Оптическая микроскопия. Облучение фемтосекундным лазерным излучением, сфокусированным в объеме, приводило к формированию микротреков – областей с локально модифицированной кристаллической структурой – с диаметром до 3 мкм (Рисунок 2.3а). Последнее приводило к изменению показателя преломления материала, что в свою очередь приводило к возникновению оптического контраста между микротреками и исходной средой. Оптическая микроскопия в отражающей и просвечивающей модах была использована для первичной визуализации записанных микротреков, однако она не позволяет осуществить детальное исследование ДС в объеме. Визуализация осуществлялась с помощью оптического поляризационного микроскопа Olympus BX-61 (Olympus, Япония). Для визуализации доменов на поверхности использовалась оптическая микроскопия в режиме темного поля после селективного химического травления.

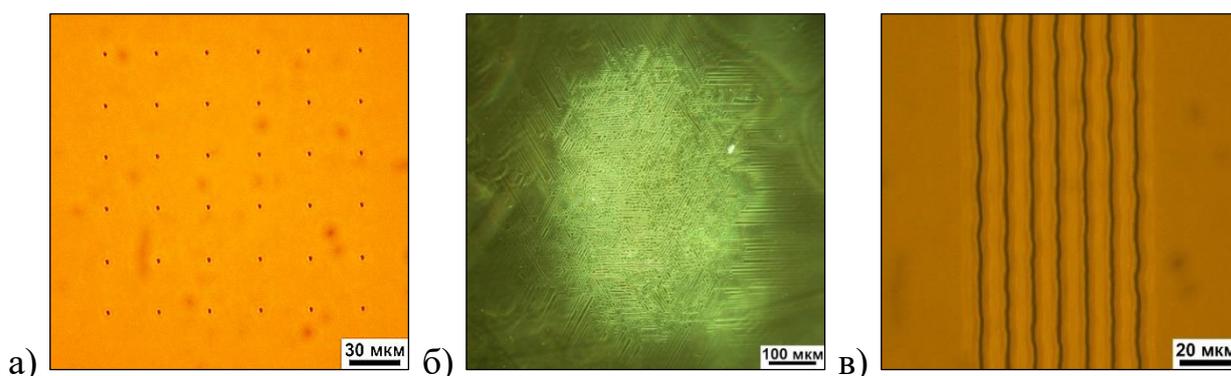


Рисунок 2.3 – Оптические изображения: а) микротреков, записанных при помощи локального облучения в MgOCLN при глубине фокусировки 400 мкм и энергии излучения 5,4 мкДж; б) ДС на поверхности CLT после локального облучения излучением дальнего ИК диапазона и селективного химического травления образца; в) микротреков, записанных при помощи сканирования лазерным пучком в CLN при глубине фокусировки 500 мкм и энергии излучения 6,7 мкДж.

Селективное химическое травление. В основе метода лежит принцип создания рельефа, соответствующего доменной структуре на поверхности сегнетоэлектрика, за счет различия скоростей травления доменов различных ориентаций [122-125]. В LN и LT травление доменов, ориентированных в Z-

направлении, происходит на три порядка быстрее, чем доменов противоположной ориентации (Рисунок 2.4) [124-126]. Получившийся в результате травления рельеф визуализировался при помощи оптической микроскопии в режиме темного поля [28], сканирующей зондовой микроскопии в атомно-силовом режиме [127,128] и сканирующей электронной микроскопии [129,130]. Разрешение метода составляет около 100 нм [122].

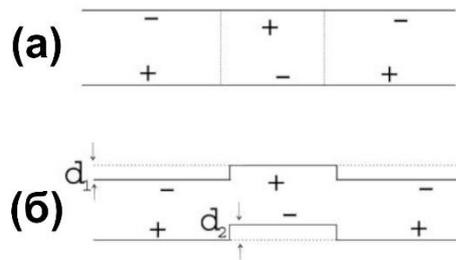


Рисунок 2.4 – Схема селективного химического травления полидоменного сегнетоэлектрика: (а) до и (б) после травления [126].

Селективное травление обладает рядом недостатков. 1) Метод позволяет визуализировать исключительно поверхностные ДС. 2) Метод является разрушающим – при минимальной длительности травления (порядка нескольких секунд) не менее 50 нм материала подвергается воздействию кислот [122]. 3) Травление может вызвать изменение ДС, вызванное удалением с поверхности материала экранирующих зарядов [131].

Облучение лазерным излучением дальнего ИК диапазона приводило к формированию ДС на поверхности CLT. Также было обнаружено, что поверхностная ДС формируется в MgOCLN в результате облучения фемтосекундным лазерным излучением, сфокусированным в объеме. Химическое травление пластин CLT и MgOCLN в HF в течение 1 мин позволило провести визуализацию поверхностной ДС при помощи оптической микроскопии в режиме темного поля (Рисунок 2.3б) (в CLT) и с высоким пространственным разрешением при помощи сканирующей электронной микроскопии (в CLT и MgOCLN).

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) позволяет визуализировать домены с пространственным разрешением на уровне единиц

нанометров (атомарное разрешение в случае просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения). Существует несколько объяснений механизма формирования контраста доменов противоположной ориентации (в режиме вторичных электронов) [122,132,133]. 1) Эмитированные электроны частично захватываются положительными связанными зарядами, поэтому более интенсивна эмиссия на доменах, ориентированных к детектору отрицательной стороной. 2) Локальное облучение электронным пучком приводит к изменению рельефа поверхности, вызванному обратным пьезоэлектрическим эффектом, что в свою очередь приводит к изменению эмиссии вторичных электронов. 3) Облучение приводит к локальному нагреву материала и изменению электрического потенциала за счет пироэлектрического эффекта, что ослабляет или усиливает эмиссию в зависимости от знака домена. 4) Положительные домены активнее захватывают первичные электроны, что снижает вторичную эмиссию.

Визуализацию доменов можно проводить после селективного химического травления, в этом случае контраст обусловлен наличием рельефа. Поскольку большая часть сегнетоэлектрических материалов относится к диэлектрикам, то облучение электронным пучком приводит к зарядке поверхности, что вызывает искажение контраста на изображении. Для компенсации зарядки на поверхность исследуемых образцов напыляют проводящие покрытия. Следует отметить, что толщина покрытия не должна быть слишком большой – в таком случае рельеф травления не будет виден, но и не слишком малой, т. к. компенсация заряда будет недостаточной.

Для визуализации при помощи СЭМ поверхностной ДС в CLT и MgOCLN использовался сканирующий электронный микроскоп EVO LS 10 (Carl Zeiss, Оберкохен, Германия). На поверхность пластин наносился слой проводящего материала – Cr. Комбинация травления и СЭМ позволила получить пространственное разрешение до 10 нм.

Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) обладает разрешающей способностью на уровне десятков нанометров. Визуализация осуществляется

за счет сканирования поверхности зондом, закрепленном на кантилевере, изгиб которого изменяется за счет взаимодействия зонда с исследуемой поверхностью. Вид физического взаимодействия зависит от разновидности методики СЗМ. Для визуализации поверхности сегнетоэлектриков обычно используется *атомно-силовая микроскопия (АСМ)* (после селективного химического травления) и *силовая микроскопия пьезоэлектрического отклика (СМПО)*. АСМ-методика основана на Ван дер Ваальсовом взаимодействии между зондом и поверхностью исследуемого образца [134].

СМПО, являющаяся контактной разновидностью СЗМ, заключается в приложении постоянного напряжения смещения величиной U_b между проводящими зондом и подложкой образца, и модулирующего переменного напряжения с амплитудой U_ω и частотой ω , так что результирующее напряжение [132]:

$$U = U_b + U_\omega \cos(\omega t). \quad (2.1)$$

Модуляция приложенного электрического напряжения приводит к локальному изменению рельефа, вызванному обратным пьезоэлектрическим эффектом. Поверхность образца под зондом начинает колебаться на частоте модулирующего напряжения. Амплитуда осцилляций составляет:

$$A(t) = A_\omega \cos(\omega t + \theta), \quad (2.2)$$

где θ – сдвиг по фазе между колебаниями поверхности и модулирующим напряжением.

Контраст доменов формируется, благодаря разности фаз пьезоэлектрического отклика, составляющего 180° для доменов в одноосных сегнетоэлектриках. Можно визуализировать доменные стенки, измеряя сигнал амплитуды и домены противоположных ориентаций, измеряя фазу. СМПО позволяет осуществлять визуализацию ДС на полярных и неполярных гранях сегнетоэлектрических кристаллов с высоким пространственным разрешением [134,135].

АСМ и СМПО визуализация поперечных сечений микротрещин и ДС, полученных при помощи сканирования фемтосекундным лазерным излучением, потребовала разрезать облученные пластины перпендикулярно направлению перемещения лазерного пучка. Для этого использовалась прецизионная дисковая пила DAD 3220 (Disco Corporation, Япония), оснащенная алмазным диском Z09-SD3000-Y1-90 55x0.1 A2X40-L. Затем неполярные X- и Y-срезы пластин последовательно полировались Al_2O_3 порошками (с размерами зерен 30, 9 и 3 мкм) и коллоидными наночастицами SiO_2 (размер зерен ~ 25 нм) на полировальном станке PM5 (Logitech, Великобритания) для получения оптического качества.

Для проведения АСМ и СМПО визуализации микротрещин и ДС использовался сканирующий зондовый микроскоп NTEGRA Aura (NT-MDT, Россия), при помощи зондов с Pt покрытием NSC 18 (МикроМаш, Россия) (радиус закругления острия 30 нм, коэффициент жесткости 2,8 Н/м, первая резонансная частота 400-500 кГц). Напряжение смещения было установлено на уровне 10 В, частота переменного напряжения 20 кГц.

В 1961 г. в работе Фрэнкена была впервые продемонстрирована возможность генерации оптических гармоник в диэлектриках [136]: формирования оптического излучения с удвоенной частотой по отношению к опорному излучению в результате облучения диэлектрической среды без центра симметрии.

В 2010 г. было продемонстрировано усиление ГВГ при падении лазерного излучения на доменную стенку в сегнетоэлектрике [137]. Пространственная фильтрация излучения позволила получить контраст доменных стенок с пространственным разрешением порядка длины волны оптического излучения. Комбинация метода с конфокальной микроскопией позволила реализовать 3D-визуализацию ДС.

На сегодняшний день *микроскопия ГВГ* (МГВГ) является одним из немногих методов, позволяющих осуществлять трехмерную визуализацию ДС. Пространственное разрешение метода соответствует длине волны опорного

излучения. Следует отметить, что на интенсивность лазерного излучения, входящего в образец, накладывается ограничение поскольку интенсивное облучение приводит к нагреву исследуемого материала и может привести к изменению ДС. Это ограничение можно компенсировать увеличением времени выдержки в процессе сканирования.

3D-визуализация ДС была осуществлена при помощи модифицированной установки на базе Ntegra Spectra (NT-MDT, Россия). Источником излучения служил Yb-волоконный лазер с длиной волны излучения 1064 нм, мощностью до 50 мВт, частотой 5 МГц, длительностью импульсов 2 нс. Излучение фокусировалось 50х (NA = 0,55) объективом. Дальнейший анализ оптических изображений проводился с помощью программного пакета Fiji ImageJ. Полученные наборы 2D-сечений ДС были использованы для воссоздания 3D-реконструкций. Шаг сканирования между сечениями составил (с учетом показателей преломления исследуемых материалов) 8 мкм.

2.5. Краткие выводы к главе

1. В качестве исследуемых объектов были выбраны одноосные сегнетоэлектрики семейства LN и LT.
2. Создание ДС осуществлялась при помощи облучения расфокусированным лазерным излучением дальнего ИК диапазона, а также локального облучения и сканирования пучком фемтосекундного лазерного излучения ближнего ИК диапазона.
3. Визуализация ДС в объеме образцов проводилось с помощью МГВГ.
4. Визуализация ДС на полярных поверхностях образцов проводилась с использованием СЭМ, АСМ и СМПО.

Глава 3. Формирование доменной структуры в танталате лития в результате облучения лазерным излучением дальнего ИК диапазона

3.1. Экспериментальные результаты

Оптическая микроскопия в режиме темного поля после селективного химического травления позволила визуализировать на поверхности образца ДС, сформированную в результате облучения CLT лазерным излучением дальнего ИК диапазона. Размер облученной области составил около 500 мкм в диаметре, что хорошо соответствует 480 мкм дисперсии гауссова распределения интенсивности излучения на поверхности образца. Были выделены три характерные области с различными типами ДС, изображение которых представлено на Рисунке 3.1.

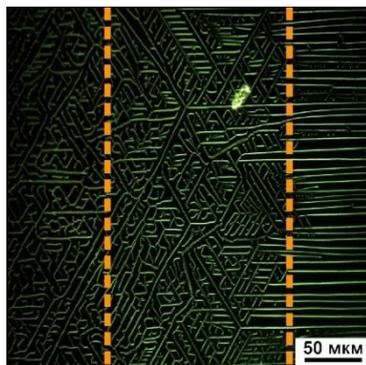


Рисунок 3.1 – Изображение ДС, образовавшейся в результате облучения лазерным излучением дальнего ИК диапазона в CLT. Отмечены границы областей. Оптическая микроскопия темного поля.

В центральной области образовались искривленные полосовые домены, шириной до 500 нм. В промежуточной области сформировались прямые фрагменты полосовых доменов с ветвями, ориентированные вдоль трех Y-кристаллографических осей. Во внешней области наблюдались только параллельные полосовые домены, ориентированные вдоль одной Y-оси.

Для анализа ориентации доменов и морфологии ДС проводились Фурье-преобразования оптических изображений ДС в каждой из выделенных областей (Рисунок 3.2) и визуализация с высоким пространственным разрешением при помощи СЭМ (Рисунок 3.3а-в).

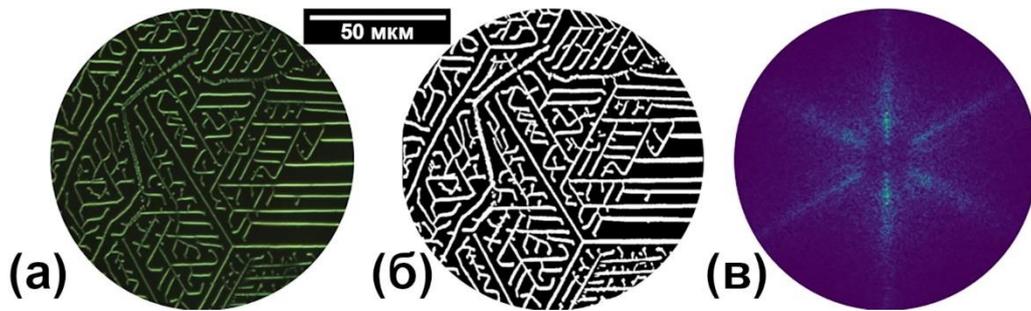


Рисунок 3.2 – (а) Оптическое изображение ДС на поверхности после селективного химического травления; (б) бинаризованное изображение; (в) Фурье-образ бинаризованного изображения.

Полосовые домены в центральной области имели преимущественно случайную ориентацию, что было вызвано многочисленными плавными изменениями направлений роста взаимодействующих между собой доменов (Рисунок 3.3г) [141]. Ориентация вдоль трех Y -осей была выражена крайне слабо.

В промежуточной области полосовые домены шириной около 200 нм имели прямые участки и ответвления от них, ориентированные вдоль Y -осей (Рисунок 3.3д). Ранее аналогичный эффект ветвления полосовых доменов в результате облучения ИК лазером был обнаружен в LN [48]. Как и в центральной области скругленная форма полосовых доменов являлась следствием плавного изменения направлений роста. Однако, существенно меньшая концентрация зародышей приводила к более слабому взаимодействию полосовых доменов и, как следствие, к формированию прямых ориентированных участков и ответвлений.

Во внешней области полностью отсутствовала генерация зародышей, что приводило к росту от внешней границы промежуточной области параллельных полосовых доменов, ориентированных вдоль одной из Y -осей (Рисунок 3.3е). Длина доменов достигала 200 мкм. Следует отметить, что в зависимости от положения относительно облученной зоны ориентация доменов была различной.

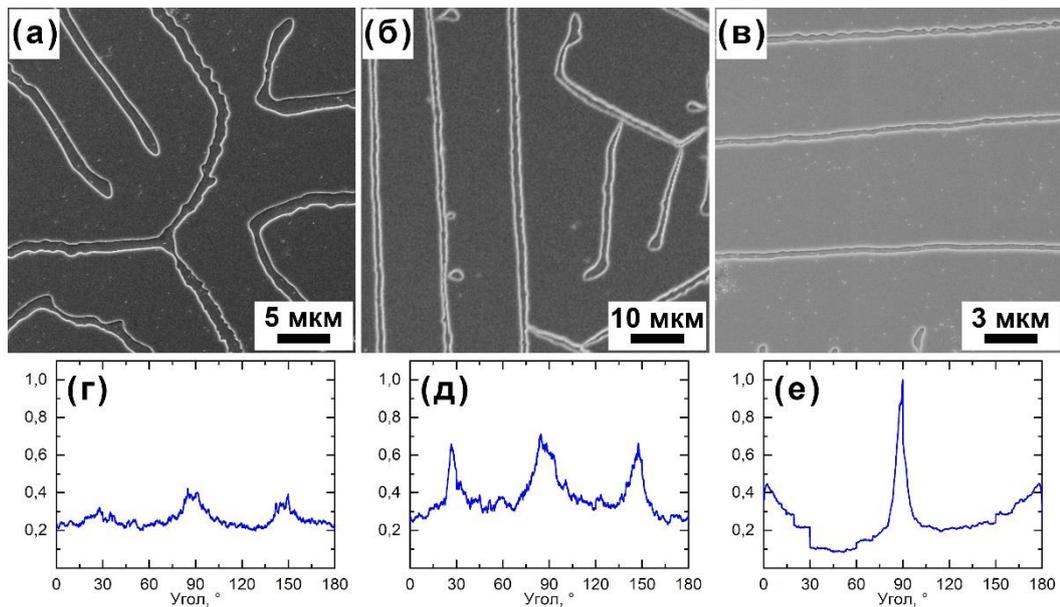


Рисунок 3.3 – (а-в) СЭМ-изображения и (г-в) угловые свертки Фурье-преобразований оптических изображений ДС в CLT: (а,г) центральная область, (б,д) промежуточная область, (в,е) внешняя область.

МГВГ позволила оценить глубину ДС, составившую около 50 мкм для доменов в центральной и промежуточной областях и около 25 мкм во внешней области (Рисунок 3.4). Кроме того, была выявлена гребневая форма полосовых доменов с субмикронным периодом (Рисунок 3.4,д,е), который был меньше в центральной и внешней областях. В ранее опубликованной работе [11] формирование гребневых доменов было продемонстрировано в CLN при импульсном облучении лазером дальнего ИК диапазона.

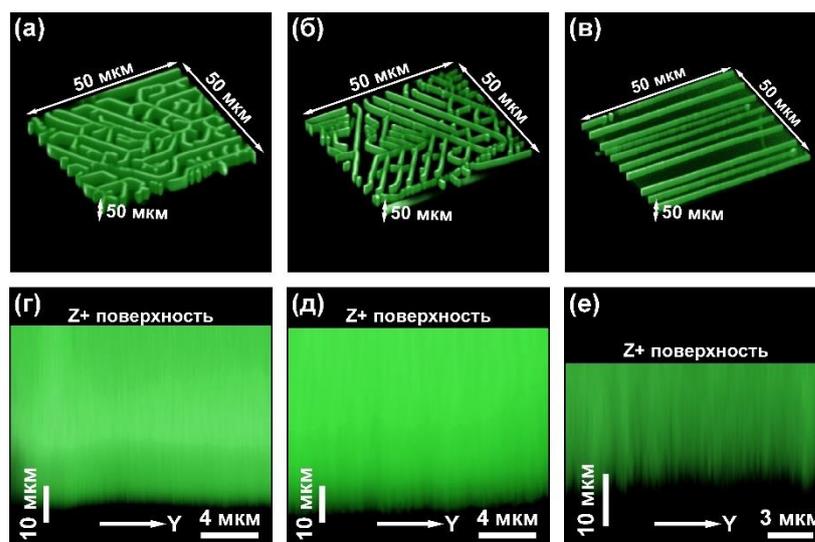


Рисунок 3.4 – МГВГ изображения ДС: (а,г) в центральной области, (б,д) в промежуточной области, (в,е) во внешней области. (г,д,е) фрагменты полосовых доменов, вид сбоку.

3.2. Механизм формирования ДС в результате облучения излучением дальнего ИК диапазона

Механизм формирования ДС в результате облучения лазерным излучением дальнего ИК диапазона связан с действием пироэлектрического поля. Кристаллы семейства LN и LT поглощают излучение в дальнем ИК диапазоне, что приводит к сильному нагреву поверхностного слоя [11]. Знак образующегося E_{pyr} различается для нагрева при облучении и для охлаждения после завершения лазерного импульса. В общем случае под действием E_{pyr} домены новой ориентации формируются всегда при превышении порогового значения, но в данном случае, поскольку образец находился в монодоменном состоянии, формирование и рост доменов происходили только при охлаждении образца.

Образование трех различных областей ДС объясняется тем, что E_{pyr} было неоднородно распределено по облученной поверхности. В Пункте 1.3.1 отмечалось, что движущей силой формирования и роста доменов является превышение локального значения поля над E_{th} . В данном случае можно говорить о превышении E_{pyr} над E_{th} [22]. Из гистерезисной зависимости, представленной на Рисунке 1.11, видно, что переключение поляризации происходит в ограниченном температурном диапазоне, в силу зависимости E_{pyr} и E_{th} от температуры [10].

В середине центральной области величина E_{pyr} была максимальной. С увеличением расстояния от центра облученной зоны величина поля уменьшалась. Поскольку в центральной области превышение E_{pyr} над E_{th} было максимальным, то наибольшей была и концентрация доменов (за счет того, что энергетический порог формирования 3D зародышей выше, чем генерации 2D ступеней и их движения). Запоздывание экранирования E_{dep} после образования доменов приводило к дальнейшим формированию и росту полосовых доменов [11,48], причем их ориентация вдоль трех Y-осей соответствовала C_{3v} симметрии кристаллов семейства LN и LT.

Меньшая величина E_{pyr} в промежуточной области, в сравнении с центральной, приводила к меньшей концентрации образующихся доменов. Следовательно, большее свободное пространство между доменами обуславливало формирование полосовых фрагментов большей длины, а также рост ветвей, благодаря формированию ступеней на доменных стенках существующих полосовых доменов. Анизотропия роста доменов приводила к их ориентации вдоль трех Y-осей.

Во внешней области превышение E_{pyr} над E_{th} было наименьшим, что не позволяло создавать домены. Поскольку энергетический порог движения кинков (1D рост) существенно меньше, чем для генерации ступеней и зародышей, то происходило удлинение вдоль одной Y-оси полосовых доменов, образовавшихся на внешней границе промежуточной области.

Наличие проводящего слоя ИТО на поверхности образца приводило к более однородному распределению E_{pyr} в облученной области, а также к распространению поля за ее пределы [48]. Именно это обусловило ранее не наблюдавшееся формирование параллельных полосовых доменов во внешней области.

Гребневая структура формировалась в процессе удлинения полосовых несквозных доменов за счет генерации ступеней на поверхности под действием E_{pyr} . При увеличении отклонения ЗДС в объеме от полярного направления возрастала величина локализованного на ней связанного заряда, являющегося источником E_{dep} . При превышении E_{dep} над E_{th} происходила генерация ступеней на ЗДС в объеме, что приводило к образованию и росту нового конического домена. Процесс последовательного образования конических доменов приводил к формированию гребневого домена [11].

Ограниченная глубина прорастания гребневых доменов связана со снижением E_{pyr} и увеличением E_{th} с глубиной в силу того, что излучение дальнего ИК диапазона активно поглощается поверхностью кристаллов семейства LN и LT, таким образом наибольший нагрев происходил в приповерхностном слое.

Поскольку температура была наибольшей в центральной и промежуточной областях (в том числе и на некоторой глубине), снижение E_{th} там тоже было наибольшим. Следовательно, домены прорастали на большую глубину. Большой период гребневых структур во внешней области связан с отсутствием генерации зародышей и, соответственно, значительно меньшей их концентрацией, а также удлинением полосовых доменов только за счет генерации ступеней.

3.3. Краткие выводы к главе

1. В результате воздействия импульсного лазерного излучения дальнего ИК диапазона в CLT формируется ДС.
2. ДС состоит из трех областей, состоящих из полосовых доменов, имеющих гребневую структуру, различных видов и ориентаций.
3. Поглощение ИК излучения в поверхностном слое приводило к изменению температуры и возникновению пироэлектрического поля.
4. Особенности формы полосовых доменов в каждой области определялись уменьшением концентрации образующихся доменов при удалении от центра области облучения.
5. Наличие проводящего слоя на поверхности материала приводило к более равномерному распределению пироэлектрического поля в области облучения, а также распространению поля за ее границы.

Глава 4. Доменная структура в ниобате лития конгруэнтного состава, легированного магнием, созданная в результате облучения фемтосекундным лазерным излучением

4.1. Формирование доменной структуры в объеме

В результате облучения фемтосекундным лазерным излучением, сфокусированным ниже полярной поверхности, в объеме MgOCLN формировались аморфизованные области (микротреки) [68], оптический контраст которых объясняется локальным изменением показателя преломления материала. Пример оптического изображения микротреков представлен на Рисунке 2.3б.

Визуализация при помощи МГВГ выявила наличие доменов, обволакивающих микротреки (Рисунки 4.1а - 4.4а). При достаточно высокой энергии лазерных импульсов происходил рост доменов от микротреков в сторону Z- полярной поверхности MgOCLN (Рисунки 4.1б - 4.4б). Порог роста составил 2,5 мкДж при глубине фокусировки 200 мкм и возрастал с увеличением глубины.

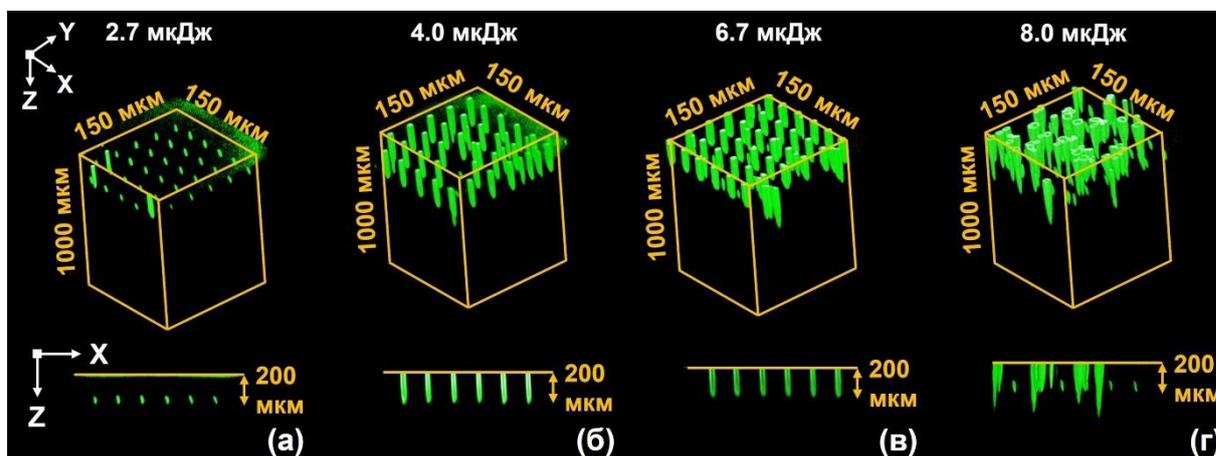


Рисунок 4.1 – 3D МГВГ изображения доменов, созданных в объеме образца MgOCLN. Облучение через Z- поверхность, глубина фокусировки 200 мкм. Энергии импульсов: (а) 2,7 мкДж, (б) 4,0 мкДж, (в) 6,7 мкДж, (г) 8,0 мкДж.

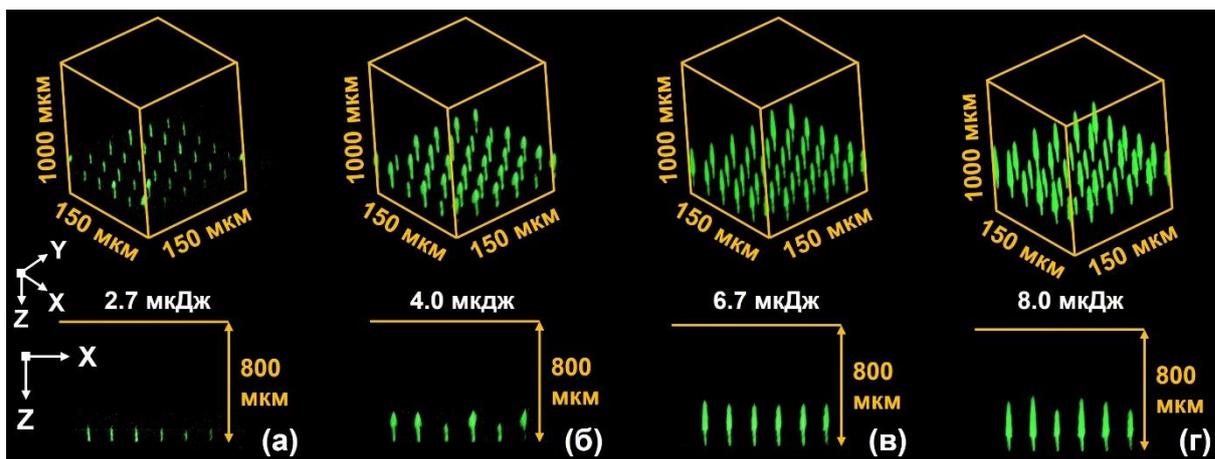


Рисунок 4.2 – 3D МГВГ изображения доменов, созданных в объеме образца MgOCLN. Облучение через Z- поверхность, глубина фокусировки 800 мкм. Энергии импульсов: (а) 2,7 мкДж, (б) 4,0 мкДж, (в) 6,7 мкДж, (г) 8,0 мкДж.

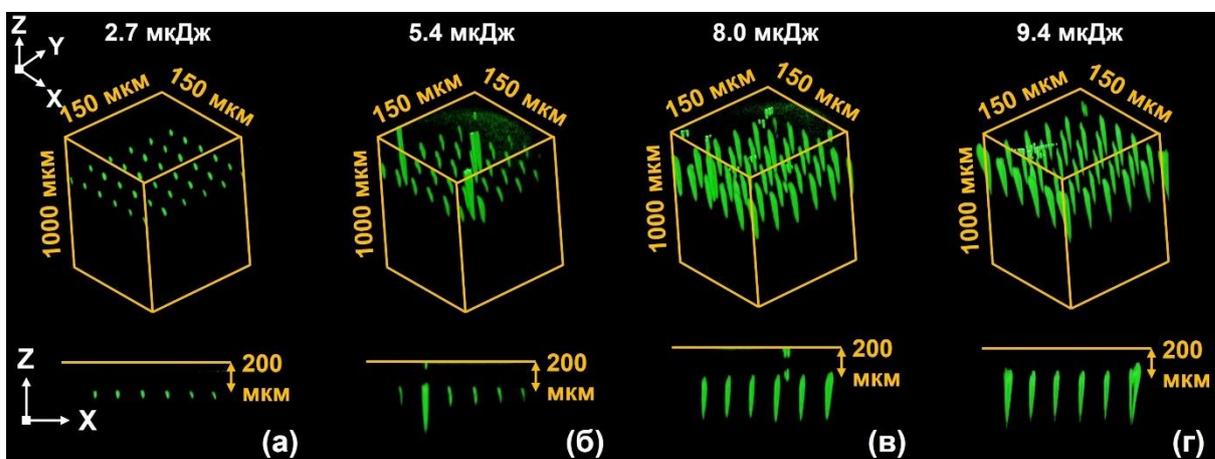


Рисунок 4.3 – 3D МГВГ изображения доменов, созданных в объеме образца MgOCLN. Облучение через Z+ поверхность, глубина фокусировки 200 мкм. Энергии импульсов: (а) 2,7 мкДж, (б) 5,4 мкДж, (в) 8,0 мкДж, (г) 9,4 мкДж.

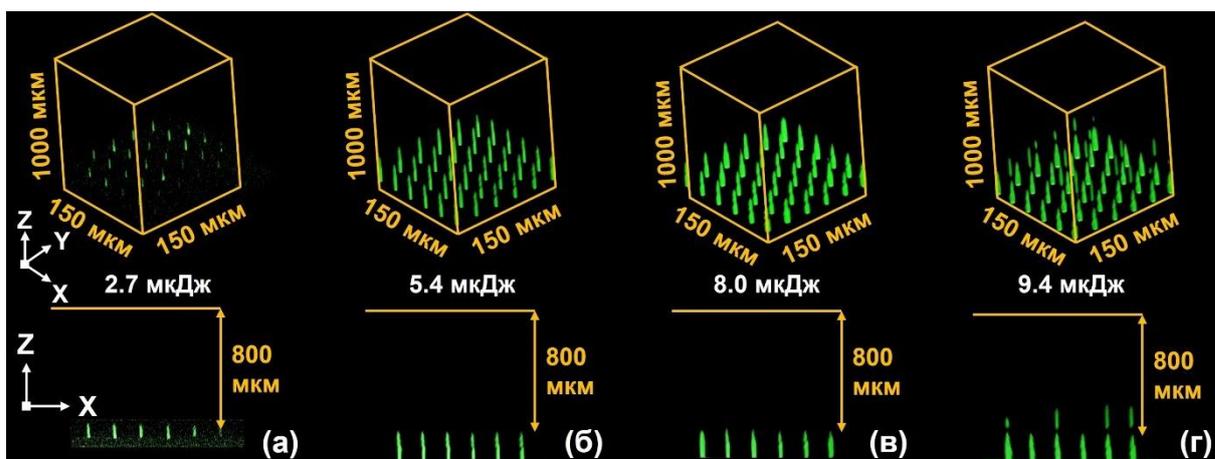


Рисунок 4.4 – 3D МГВГ изображения доменов, созданных в объеме образца MgOCLN. Облучение через Z+ поверхность, глубина фокусировки 800 мкм. Энергии импульсов: (а) 2,7 мкДж, (б) 5,4 мкДж, (в) 8,0 мкДж, (г) 9,4 мкДж.

При прохождении лазерного излучения через Z - поверхность и глубине фокусировки 200 мкм наряду с доменами, обволакивающими микротреки, возникали домены, прораставшие до поверхности образца (Рисунок 4.1б, Рисунок 4.5в). Длина значительно удаленных от Z - поверхности доменов линейно возрастала с увеличением энергии импульсов (Рисунок 4.6а).

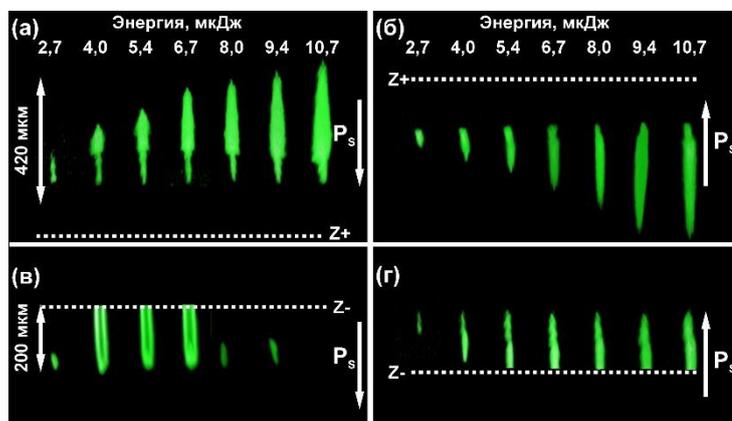


Рисунок 4.5 – 2D МГВГ изображения доменов в объеме, сформировавшихся в объеме при изменении энергии лазерных импульсов в результате прохождения излучения через: (а) и (в) Z - поверхности, (б) и (г) Z + поверхности. Глубина фокусировки: (а) и (г) 800 мкм, (б) и (в) 200 мкм.

С увеличением энергии начинался дополнительный рост в объем образующихся на Z - поверхности побочных доменов в форме гексагональных пирамид, положения которых не коррелировали с позициями облучения (Рисунок 4.1г). При повышении энергии импульсов концентрация побочных доменов возрастала, и при энергиях более 6,7 мкДж наблюдался только рост от поверхности в объем (Рисунок 4.5в). При подавлении роста доменов из объема резко возрастала доля суммарной переключенной площади на Z - поверхности (Рисунок 4.6б).

Эффект подавления роста из объема связан с увеличением величины E_{pur} на поверхности образца вследствие нагрева. Последнее обуславливается двумя факторами. (1) Увеличение энергии приводило к вытягиванию перетяжки в сторону источника излучения из-за эффекта самофокусировки [142,143], следовательно, источник тепла приближался к поверхности. (2) Поглощение излучения поверхностью за счет многофотонного поглощения, несмотря на высокую прозрачность материала для длины волны 1030 нм.

Аналогично облучению через Z^- поверхность, при прохождении излучения через Z^+ поверхность и глубине фокусировки 200 мкм на ближайшей к точкам фокусировки поверхности формировались случайные побочные домены, прораставшие на глубину около 50 мкм вглубь образца (Рисунок 4.3б,в). Но в данном случае не наблюдалось эффекта подавления роста доменов от микротрещок. При расположении фокуса излучения на глубине 800 мкм проросшие домены достигали Z^- поверхности, формируя гексагональные призмы, аналогичные представленном на Рисунке 4.7а.

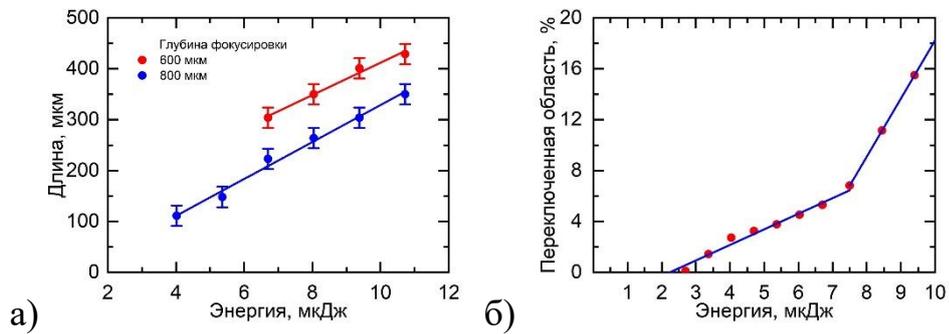


Рисунок 4.6 – (а) Зависимость длины доменов от энергии лазерных импульсов, (б) доля переключенной области на Z^- поверхности. Излучение через Z^- поверхность.

Также МГВГ позволила выявить существенные различия в форме сформированных доменов. (1) Проросшие до поверхности домены имели форму гексагональных призм с нейтральными доменными стенками, что хорошо видно из поперечных сечений на разной глубине (Рисунок 4.7а). (2) Локализованные в объеме домены имели форму гексагональных пирамид и росли от микротрещок (Рисунок 4.7в). (3) Побочные домены также имели форму гексагональных пирамид, однако росли от поверхности (Рисунок 4.1г).

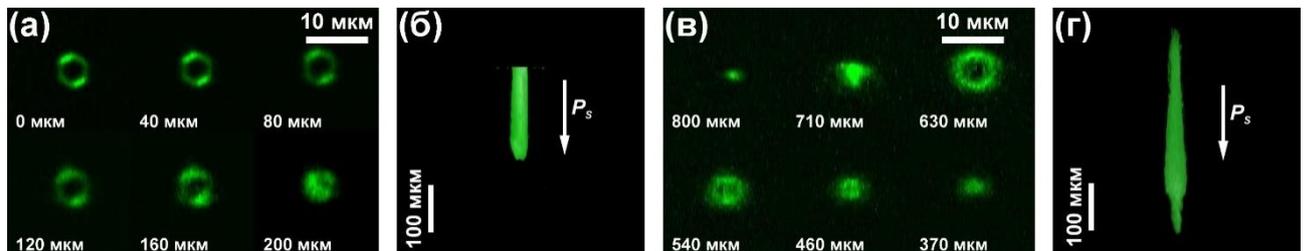


Рисунок 4.7 – 2D МГВГ изображения поперечных сечений доменов: (а) проросшего до Z^- поверхности, глубина фокусировки излучения 200 мкм, энергия импульсов 5,4 мкДж; (б) локализованного в объеме образца. Глубина фокусировки излучения 800 мкм, энергия импульсов 10,7 мкДж.

4.2. Изменение ДС в объеме в результате термического отжига

Для изучения изменения ДС, созданной при помощи облучения фемтосекундными лазерными импульсами, в образце MgOCLN были созданы микротреки (Рисунок 4.8а) на глубине около 400 мкм (Рисунок 4.8а,б,в).

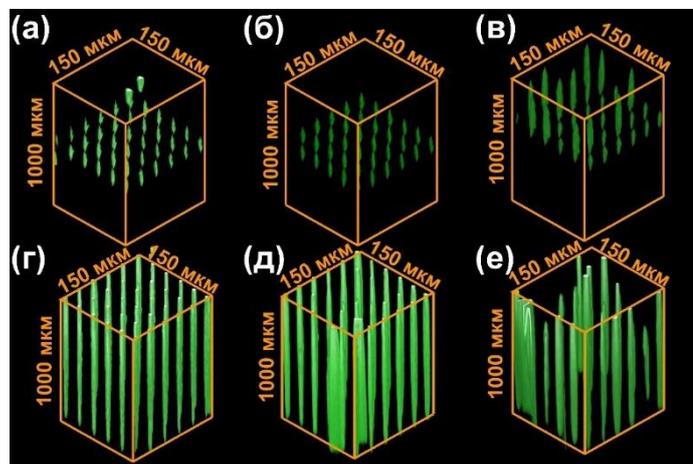


Рисунок 4.8 – 3D МГВГ изображения доменов в MgOCLN: (а,б,в) до и (г,д,е) после отжига при температуре 250 °С. Энергии лазерных импульсов: (а,г) 2,7 мкДж, (б,д) 4,0 мкДж, (в,е) 5,4 мкДж. Глубина фокусировки излучения 400 мкм.

Визуализация при помощи МГВГ после отжига показала, что домены прорастали от микротреков в обе стороны (Рисунок 4.8г,д,е). Важно отметить, что с ростом энергии лазерных импульсов снижалось количество сквозных доменов, а также возрастало количество побочных сквозных доменов вблизи позиций излучения после отжига (Рисунок 4.8е). Все домены имели гексагональное сечение, характерное для C_{3v} симметрии, их размеры на полярных поверхностях составляли около 3 мкм при энергии 2,7 мкДж и около 5 мкм при 5 мкДж (Рисунок 4.9).

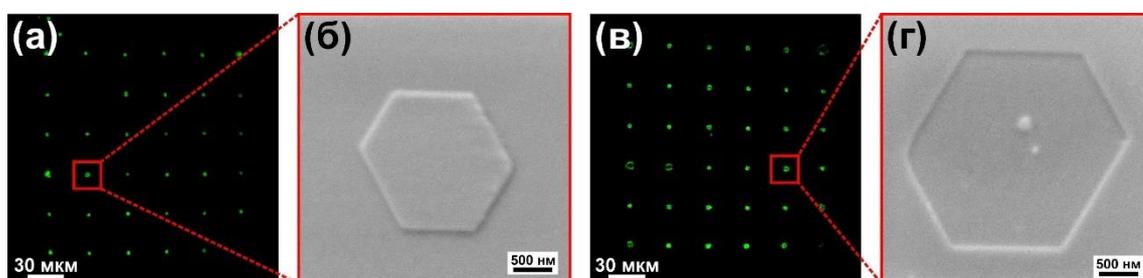


Рисунок 4.9 – (а,в) 2D МГВГ и (б,г) СЭМ изображения доменов на (а,б) Z- и (в,г) Z+ полярных поверхностях после отжига MgOCLN. Энергия лазерных импульсов 2,7 мкДж.

В Пункте 1.6.2. отмечалась методика создание ДС в сегнетоэлектриках при помощи отжига после облучения фемтосекундным лазерным излучением, предложенная в работах [8,9]. Однако для ее реализации требуется осуществить создание 2D периодической решетки, состоящей из модифицированных каналов в объеме кристалла длиной около 200 мкм (при толщине кристалла 1 мм), при помощи сканирования сфокусированным лазерным пучком вдоль полярной оси. Предложенная в этой работе методика позволяет существенно ускорить процесс создания ДС, т. к. не требует перемещения сфокусированного излучения в процессе создания микротрещин.

Кинетический подход позволяет описать формирование доменов в объеме. Микротрещина, формирующаяся в объеме кристалла, представляет собой аморфизованную область кристалла [68], таким образом он является неполярным включением. На границе раздела микротрещина-кристалл формируются связанные электрические заряды, которые являются источником E_{dep} . Последнее приводит к изменению направления P_S вблизи микротрещины, что приводит к формированию обволакивающего домена. Таким образом локальное облучение в объеме позволяет контролируемо создавать зародыши в объеме сегнетоэлектриков.

4.3. Краткие выводы к главе

1. Облучение сфокусированным в объеме кристаллов MgOCLN фемтосекундным лазерным излучением приводит к формированию микротрещин.
2. На границах микротрещин формируются обволакивающие домены.
3. При достаточной энергии лазерных импульсов происходит рост доменов от микротрещин в сторону Z- поверхности.
4. Домены, локализованные в объеме, имеют форму гексагональных пирамид с заряженными доменными стенками.
5. Домены, достигшие полярной поверхности, представляют собой гексагональные призмы с нейтральными доменными стенками.

6. При высоких энергиях импульсов и близости точки фокусировки к поверхности кристалла, через которую распространяется лазерное излучение, происходит рост побочных доменов от поверхности вглубь кристалла.

7. Побочные домены имеют форму гексагональных пирамид.

8. Отжиг кристалла после облучения приводит к росту доменов от микротрещин к обеим полярным поверхностям.

9. Рост доменов от микротрещин можно рассматривать аналогично росту доменов на неполярных срезах одноосных сегнетоэлектриков при переключении проводящим зондом сканирующего зондового микроскопа.

Глава 5. Формирование доменной структуры в результате локального облучения ультракороткими импульсами лазерного излучения, сфокусированным в объеме одноосных сегнетоэлектриков

5.1. Локальное облучение в CLN

Облучение сериями лазерных фемтосекундных импульсов, сфокусированных в объеме монокристаллического CLN на глубине 230 мкм от Z- полярной поверхности, привело к формированию микротреков, которые можно было наблюдать в оптический микроскоп (Рисунок 2.3б). МГВГ-визуализация в объеме показала наличие в облученных областях доменов, обволакивающих микротреки, (Рисунок 5.1), что аналогично случаю малых энергий лазерных импульсов в MgOCLN.

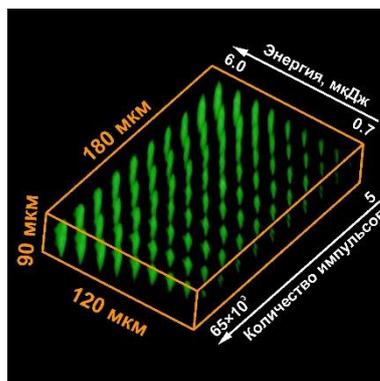


Рисунок 5.1 – 3D МГВГ изображение доменов, созданных в объеме образца CLN при различных энергиях и количестве импульсов. Энергия импульсов от 0,7 до 6,0 мкДж. Количество импульсов от 5 до 65000. Глубина фокусировки 230 мкм.

Из представленных на Рисунке 5.2 графиков и МГВГ изображений пространственных разверток доменов видно, что длина доменов линейно возростала с энергий импульсов, как и в MgOCLN, тогда как зависимости от количества импульсов не наблюдалось.

Поскольку в CLN не наблюдалось роста доменов от микротреков, можно сделать вывод, что создаваемое E_{purr} не превышало порога генерации ступеней, поскольку поле переключения в CLN составляет около 21 кВ/мм [37,144], тогда как в MgOCLN при концентрации Mg 5 мол.% оно составляет 5 кВ/мм [64].

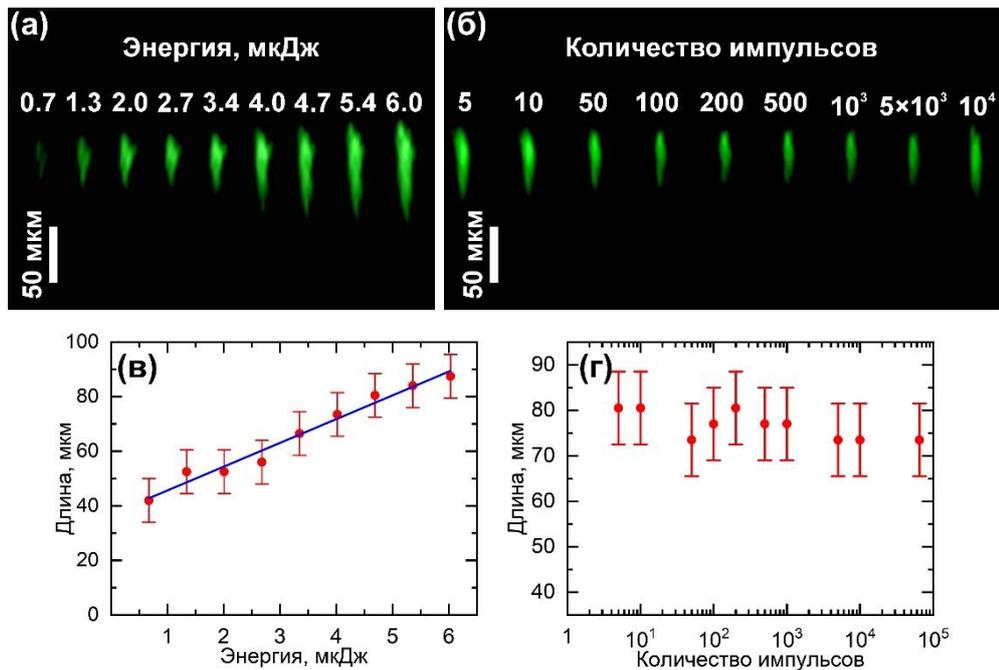


Рисунок 5.2 – 2D МГВГ изображения и зависимости длины доменов в CLN: (а,в) 10000 импульсов на точку, (б,г) 4,0 мкДж энергии импульсов. Глубина фокусировки 230 мкм. Облучение через Z- поверхность.

5.2. Локальное облучение в MgOCLT

Локальное облучение в MgOCLT проводилось при глубине фокусировки 300 мкм при количестве лазерных импульсов на точку от 1 до 512 и энергии излучения от 1,3 до 6,7 мкДж. Визуализация при помощи МГВГ показала качественное отличие формы доменов по сравнению с CLN и MgOCLN (Рисунок 5.3). При одном и двух импульсах домены были локализованы на микротреках. Увеличение количества импульсов приводило к росту доменов веретенообразной форме доменов в сторону обеих полярных поверхностей. Наиболее широкая часть домена соответствовала месту генерации 2D ступеней (Рисунок 5.4а), от которых происходило 1D движение кинков в обе стороны. Домены росли от микротреков по направлению к обеим полярным поверхностям, с существенно большим удлинением к Z- поверхности. При увеличении количества и энергии импульсов сечения доменов приобретали форму трехлучевых звезд с лучами, ориентированными в Y+ направлениях (Рисунок 5.4б), причем с ростом энергии излучения снижалось пороговое значение количества импульсов, необходимого для формирования лучей.

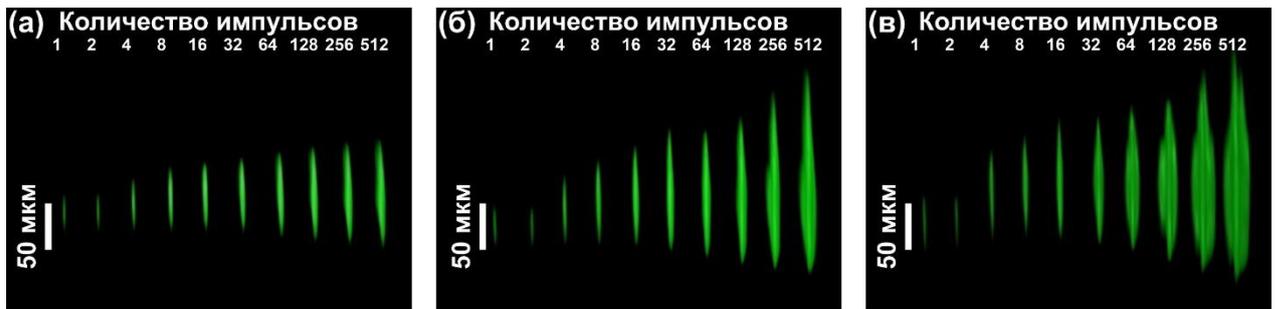


Рисунок 5.3 – 2D МГВГ изображения доменов, созданных в объеме MgOCLT в результате облучения через Z- поверхность различным количеством импульсов на точку, вид сбоку. Энергии импульсов: (а) 1,3 мкДж, (б) 2,7 мкДж, (в) 4,0 мкДж. Глубина фокусировки 300 мкм.

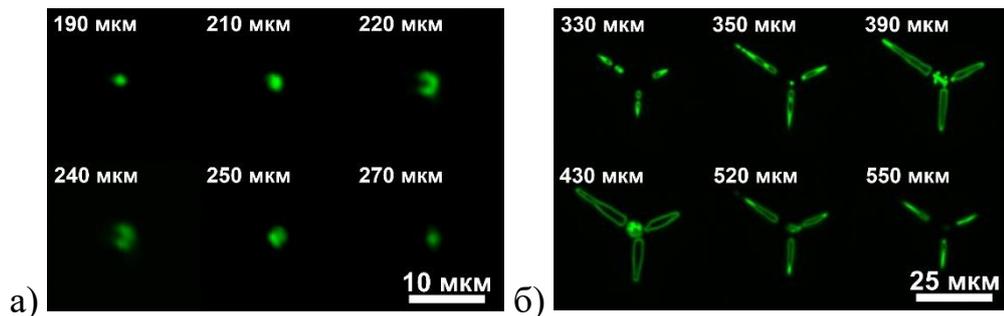


Рисунок 5.4 – 2D МГВГ изображения сечений доменов в объеме MgOCLT при облучении через Z- поверхность: (а) 256 импульсов с энергией 1,3 мкДж; (б) 512 импульсов с энергией 6,1 мкДж. Глубина фокусировки 300 мкм.

Из 3D МГВГ изображения, представленного на Рисунке 5.5, видно, что лучи доменов, ориентированные вдоль Y-осей, своей формой напоминали крылья, с двойной гребневой структурой различной длины.

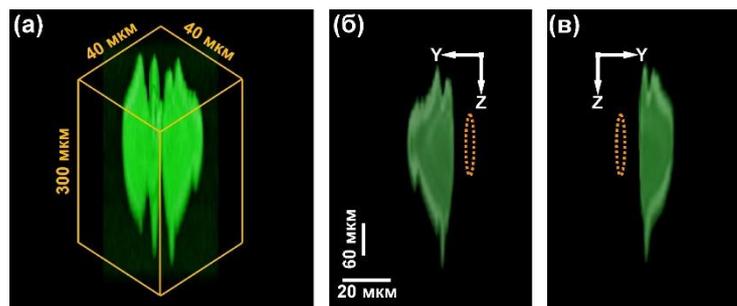


Рисунок 5.5 – МГВГ изображения домена в объеме MgOCLT при облучении через Z- поверхность, 512 импульсов с энергией 6,1 мкДж, глубина фокусировки 470 мкм. (а) 3D изображение, (б) и (в) 2D изображения крыльев домена. Пунктирные линии показывают положение микроотрека.

Трехлучевая форма доменов вызвана: 1) анизотропией роста доменов, 2) незначительной величиной ΔE , 3) неэффективным экранированием E_{dep} . Такая

форма наблюдалась ранее в CLN и MgOCLN при переключении поляризации с запаздыванием экранирования деполяризующего поля [43].

МГВГ позволила измерить длину крыльев вдоль полярной оси кристалла и ширину трехлучевых доменов в XY-плоскости. Зависимость длины крыльев от энергии лазерных импульсов изменялась в соответствии с корневым законом (Рисунок 5.6а):

$$L = b\sqrt{w - w_{th}}, \quad (5.1)$$

где w – энергия импульсов, w_{th} – энергетический порог формирования домена, b – коэффициент пропорциональности. Величина w_{th} составила 0,7 мкДж.

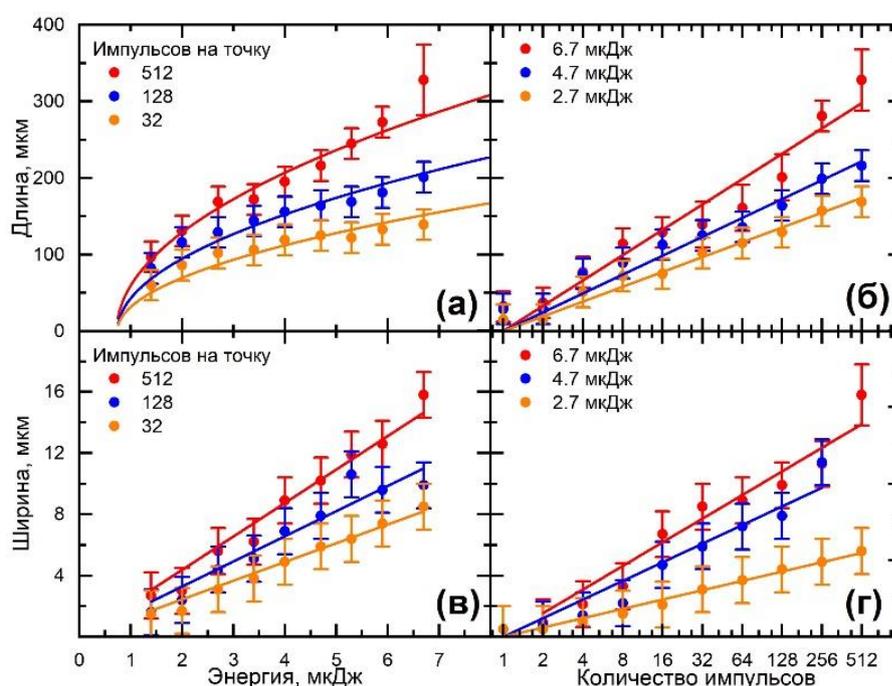


Рисунок 5.6 – Зависимости длины и ширины крыльев доменов, созданных в объеме MgOCLT облучением через Z- поверхность, от (а) и (б) энергии импульсов, (б) и (г) количества импульсов. Глубина фокусировки 300 мкм.

Зависимость ширины лучей от энергии аппроксимировалась линейным законом (Рисунок 5.6б). Зависимости же длины (Рисунок 5.6в) и ширины (Рисунок 5.6г) от количества импульсов имели логарифмическую зависимость. Аналогичная логарифмическая зависимость размера изолированных доменов от длительности электрических импульсов ранее была выявлена при локальном переключении поляризации [30]. Подобный характер является

признаком того, что E_{pyr} полностью не релаксирует в промежутках между лазерными импульсами, т. е. имеет место быть эффект увеличения поля.

Выявленные различия форм доменов могут быть объяснены: анизотропией роста, существенным превышением E_{pyr} над пороговым и неэффективным экранированием деполяризующего поля. Трехлучевая форма доменов наблюдалась ранее на полярной поверхности CLN при переключении поляризации с запаздыванием экранирования деполяризующего поля.

5.3. Локальное облучение в SLT

В SLT облучение проводилось через Z- поверхность при глубине фокусировки 600 мкм, энергии импульсов от 1,4 до 5,4 мкДж и количестве импульсов от 1 до 1000.

Форма доменов была во многом аналогичной случаю локального облучения MgOCLN. При малых энергиях и количестве импульсов формировались домены, обволакивающие микротреки (Рисунок 5.7). Увеличение энергии и количества импульсов приводило к росту веретенообразных доменов от микротреков. Причем пороговое значение количества импульсов, необходимое для роста домена, снижалось с увеличением энергии излучения.

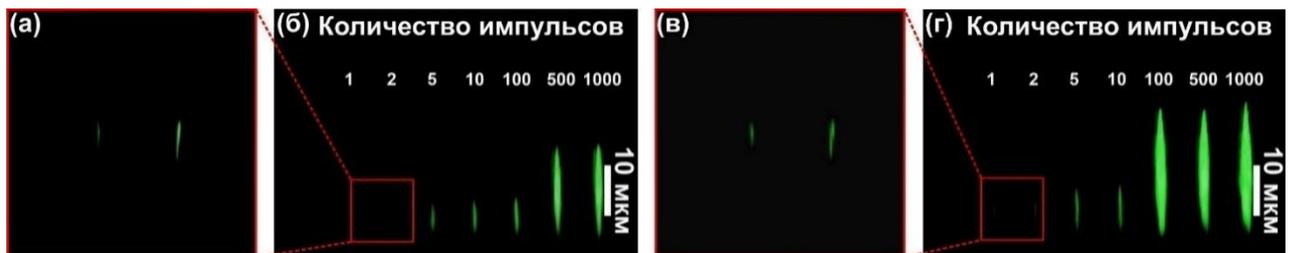


Рисунок 5.7 – 2D МГВГ изображения доменов, созданных в объеме SLT при глубине фокусировки 600 мкм и энергии импульсов: (а,б) 1,7 мкДж, (в,г) 2,7 мкДж. (а,в) Увеличенные фрагменты изображений (в,г).

В зависимостях длины доменов наблюдается характер, аналогичный случаю облучения MgOCLT. С ростом энергии лазерных импульсов происходило линейное возрастание длины доменов (Рисунок 5.8а), тогда как от количества импульсов зависимость была логарифмической (Рисунок 5.8б),

свидетельствующей об отсутствии релаксации E_{pur} в промежутках между лазерными импульсами.

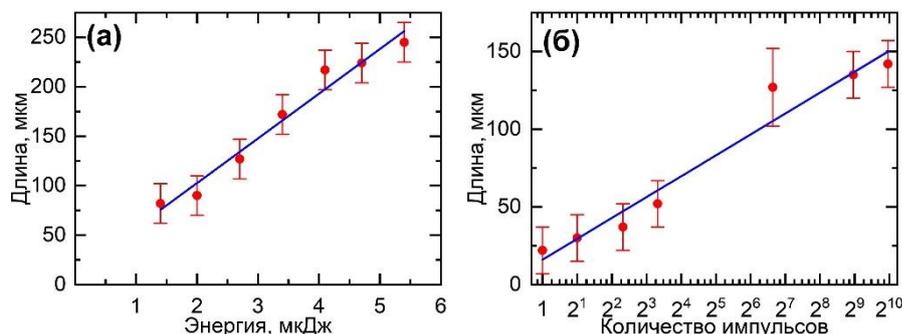


Рисунок 5.8 – Зависимости длины доменов от (а) энергии импульса при 1000 импульсах и (б) от количества импульсов при энергии 2,7 мкДж, созданных в объеме SLT при глубине фокусировки 600 мкм.

Поперечные сечения домена имели скругленную гексагональную форму, изменяющуюся до круглой к обоим концам домена (Рисунок 5.9).

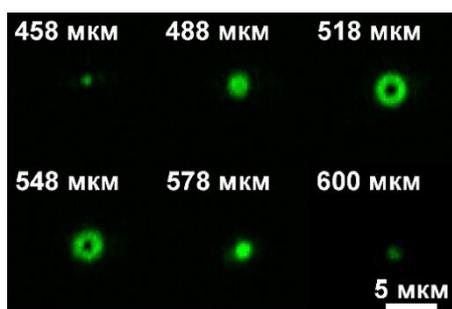


Рисунок 5.9 – 2D МГВГ изображения поперечных сечений домена, созданного в объеме SLT облучением Z- поверхности. 100 импульсов с энергией 2,7 мкДж. Глубина фокусировки 600 мкм.

В XY-плоскости рост доменов происходил за счет генерации элементарных ступеней на вершинах гексагональных доменов с последующим движением кинков. В условиях равновесного переключения поляризации скорости генерации на вершинах, ориентированных вдоль +Y и -Y направлениях одинаковы.

5.4. Механизм формирования доменов различной формы

Представленное разнообразие форм возникающих доменов можно объяснить в рамках кинетического подхода. Ранее при изучении роста изолированных доменов в одноосных сегнетоэлектриках в широком диапазоне полей было показано, что в кристаллах с симметрией C_{3v} форма растущих

доменов на поверхности изменяется от круглой для малых доменов к ограниченной для больших [2]. Увеличение ΔE_S приводит к последовательному изменению формы доменов от трехлучевых звезд до треугольных, шестиугольных и круглых. Определяющую роль в изменении формы играет запаздывание экранирования E_{dep} , которое приводит к наличию остаточного деполяризующего поля E_{rd} , локальная величина которого уменьшается при уменьшении локальной кривизны доменной границы. Поэтому генерация ступеней происходит на вершинах многоугольных доменов, а кинки движутся вдоль стенок в выделенных Y направлениях. Незначительное превышение порога для генерации ступеней на вершинах домена приводит к формированию и росту доменов в форме трехлучевых звезд. При большем превышении растут треугольные и шестиугольные домены, а переход к стохастическому зародышеобразованию с равновероятной генерацией ступеней по периметру доменной стенки при максимальном превышении приводит к росту круглых доменов [39].

Отсутствие роста доменов, обволакивающих микротреки в CLN и при малых энергиях в SLT и MgOCLT, свидетельствует о том, что E_{pyr} не превышало порогового значения даже для движения кинков [39].

Трехлучевая форма доменов, образующихся в MgOCLT обусловлена малым ΔE , что приводило к генерации ступеней только вблизи вершин многоугольников и дальнейшему движению кинков вдоль Y -осей.

Гексагональная форма, наблюдаемая в MgOCLN, характерна для средних значений ΔE , с генерацией ступеней только на вершинах многоугольников, соответствующих Y -осям и движением кинков вдоль всей доменной стенки.

Домены с круглым сечением формировались в MgOCLN и MgOCLT при больших ΔE , что приводило к стохастической генерации ступеней, поскольку E_{pyr} превышало пороги генерации 2D-ступеней по всей границе зародыша. Такая форма характерна и для доменов малого размера.

Веретенообразные домены с круглым сечением формировались в SLT за счет аномально низких пороговых полей и превышению порога генерации

ступеней на всей доменной стенке, что приводило к стохастическому зародышеобразованию.

5.5. Краткие выводы к главе

1. В CLN формируются обволакивающие микротреки домены, их длина линейно возрастает с увеличением энергии лазерных импульсов и не зависит от количества импульсов.

2. В CLN не происходил рост объемных доменов.

3. В MgOCLT форма доменов существенно зависит от параметров излучения. При малых энергиях и количествах лазерных импульсов наблюдались обволакивающие домены. С ростом энергии и количества импульсов происходил рост веретенообразных доменов, их форма постепенно переходила к трехлучевой.

4. Лучи доменов в MgOCLT имеют форму двойных гребней.

5. Длина доменов в MgOCLT имеет n корневую зависимость от энергии и логарифмическую от количества импульсов. Ширина доменов линейно зависит от энергии и логарифмически от количества импульсов.

6. В SLT происходил рост веретенообразных доменов с круглым поперечным сечением.

7. Форма доменов, возникающих при облучении фемтосекундным лазерным излучением, сфокусированном в объеме сегнетоэлектрика, определяется локальной величиной превышения поля над порогом.

Глава 6. Доменная структура в ниобате лития конгруэнтного состава, сформированная в результате линейного сканирования лазерным пучком, сфокусированным в объеме кристалла

6.1. Формирование доменной структуры

Линейное сканирование лазерным пучком, сфокусированным в объеме образца CLN, приводило к формированию полосовых микротреков (Рисунок 6.1) шириной около 1 мкм.

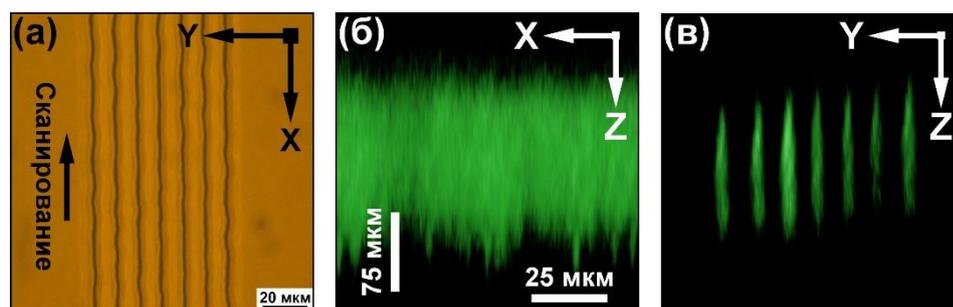


Рисунок 6.1 – (а) Оптическое изображение полосовых микротреков и (б,в) 2D МГВГ изображения полосовых доменов, записанных в CLN линейным сканированием лазерным пучком через Z- поверхность. Энергии лазерных импульсов (а) 6,7 мкДж и (б,в) 4,7 мкДж. Глубина фокусировки 500 мкм. Скорость сканирования 2 мм/с.

Визуализация методом МГВГ показала, что полосовые объемные домены имели форму двойных гребней (Рисунок 6.1б), в отличие от односторонних гребней в CLT при облучении излучением дальнего ИК диапазона (Глава 3). Длина доменов составляла сотни микрон – около 150 мкм при энергии импульсов 4,7 мкДж – и возрастала с увеличением энергии излучения. Поперечная структура доменов (Рисунок 6.1в) была схожей с обволакивающими доменами, формирующимися при локальном облучении в объеме CLN (Глава 5).

Особенности формы микротреков и доменов исследовались при помощи АСМ и СМПО на YZ срезе образца после разрезания образца в направлении, перпендикулярном направлению сканирования лазерным пучком (Рисунок 6.2). При энергии излучения не более 1,3 мкДж обволакивающие микротреки домены были локализованы вблизи положения геометрического фокуса

лазерного луча (Рисунок 6.2а). Сечения доменов имели форму полос с заостренными концами (Рисунок 6.2б). Из топографических изображений (Рисунок 6.2а,в) хорошо видно, что микротреки имели квазипериодическую структуру с субволновым периодом.

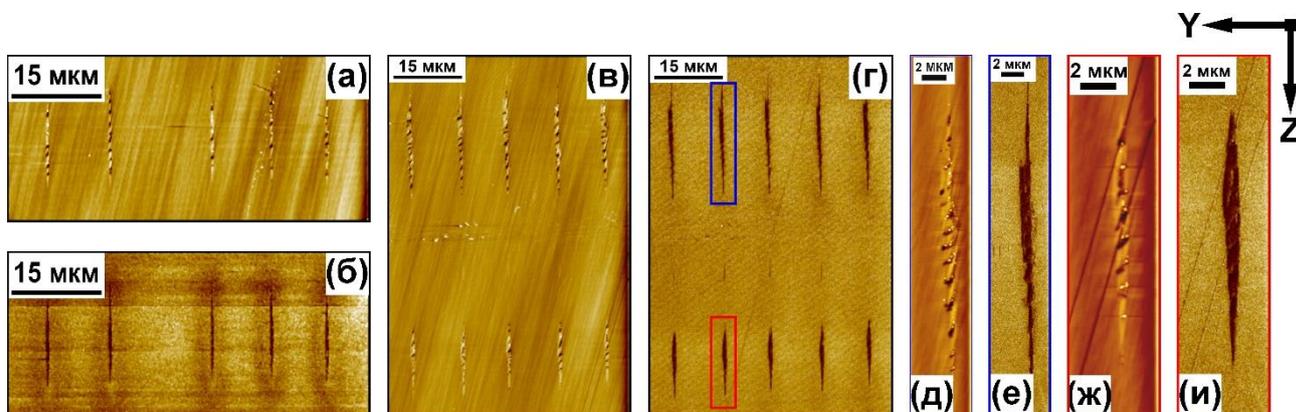


Рисунок 6.2 – (а,в,д,ж) АСМ и (б,г,е,и) СМПО изображения сечений полосовых доменов, созданных в CLN сканированием лазерным пучком через Z-поверхность. Энергии лазерных импульсов: (а,б) 1,3 мкДж, (в-и) 3,4 мкДж. Глубина фокусировки 500 мкм. Скорость сканирования 2 мм/с.

Облучение с энергиями лазерных импульсов выше 1,3 мкДж приводило к формированию двойных систем доменов (Рисунок 6.2в,г), располагавшихся на различной глубине от поверхности образца, через которую распространялось излучение. Такой эффект связан с расщеплением сфокусированного лазерного пучка при распространении в двулучепреломляющей среде [145]. Различные фокусы соответствовали обыкновенному и необыкновенному показателям преломления кристалла, $n_o = 2,234$ и $n_e = 2,157$.

Наличие двух фокусов излучения приводило к образованию двух областей генерации плазмы в объеме CLN, приводящих к формированию микротреков и обволакивающих их доменов. Двоение фокуса наблюдалось, начиная с энергии лазерных импульсов выше 1,3 мкДж (Рисунок 6.2в,г). Рост энергии приводил к удлинению микротреков и обволакивающих доменов в сторону источника излучения. Последнее связано с эффектом самофокусировки Керра [146], проявляющейся в удлинении перетяжки лазерного излучения с ростом интенсивности излучения.

Дискретные структуры представляли собой модифицированные кристаллические области. Точное описание механизма формирования субструктуры микротрека в настоящее время представляет собой открытый вопрос, исследованиям которого посвящены многие работы. В Пункте 1.6.1 были рассмотрены несколько механизмов. 1) Субструктура формировалась в соответствии с интерференционной картиной электрических полей падающей световой волны и формируемой в объеме кристалла плазмы, что приводило к пространственной модуляции последней и, следовательно, модуляции термического воздействия на кристалл [98]. 2) Субструктура формировалась в результате модуляции плазмы на дефектах кристалла и центрах окраски [99]. 3) Накопление свободных экситонов (возбужденных многофотонным поглощением) в пиках их концентрации приводило к модификации кристаллической структуры [100].

6.2. Рост доменов от микротреков

Форма доменов и их рост под действием поля объясняются в рамках кинетического подхода [2].

Превышение полярной компоненты локального поля над порогом, ΔE_s , выступает в качестве движущей силы генерации ступеней, которая в свою очередь определяет скорость движения доменной стенки согласно Уравнению (1.8). При этом выражение (1.6) принимает вид:

$$E_{loc.z}(\mathbf{r}, t) = E_{pyr.z}(\mathbf{r}, t) - E_{dep.z}(\mathbf{r}, t) + E_{b.scr}(\mathbf{r}, t), \quad (6.1)$$

поскольку внешнее электрическое поле не прикладывается, также, как и в процессе экранирования не участвуют механизмы внешнего экранирования. Здесь $E_{pyr.z}$ – полярная компонента пирозлектрического поля, а $E_{b.scr}$ – поле объемного экранирования.

Аналогичное описание роста доменов было использовано в работах, посвященных изучению роста доменов на неполярном срезе LN при локальном приложении электрического поля проводящим зондом сканирующего зондового микроскопа. Рост основания клиновидных доменов

происходил за счет генерации ступеней под действием приложенного поля, тогда как прямое прораствание осуществлялось, благодаря движению кинков в поле, которое создавалось соседними заряженными кинками [30,147-149].

6.3. Моделирование распределения деполяризующего и пирозлектрического полей

Методом конечных элементов в программном пакете COMSOL Multiphysics были проведены расчеты пространственного распределения $E_{dep.z}$ вблизи микротрека и $E_{pyr.z}$, образующегося при облучении фокусированным в объеме излучением.

Моделирование распределения деполяризующего поля.

Поскольку в любом сегнетоэлектрике действуют механизмы экранирования, то при переключении следует рассматривать полярную компоненту E_{rd} :

$$E_{rd.z} = E_{dep.z} + E_{scr.z}. \quad (6.2)$$

Для упрощения моделирования распределения $E_{dep.z}$, последовательность неполярных включений, формирующих микротрек, считалась периодической, а форма каждого включения полагалась эллипсоидной (Рисунок 6.3а). При решении задачи была использована осевая симметрия и цилиндрическая система координат с размерами расчётной области: радиус 50 мкм, высота 200 мкм. Размеры эллипсоидов были выбраны 1 мкм в высоту и 2 мкм в ширину, период структуры вдоль полярной оси 2 мкм.

Внешняя граница расчётной области была заземлена. Вдоль внешней границы расчётной области был задан особый слой «бесконечных элементов» (Рисунок 6.3б,в) для минимизации влияния внешних граничных условий на распределение поля вокруг неполярных включений толщиной 10 мкм:

$$x' = x * e^3, \quad (6.3)$$

где x – представляет собой одну из цилиндрических координат, использованных в задаче, e – число Эйлера.

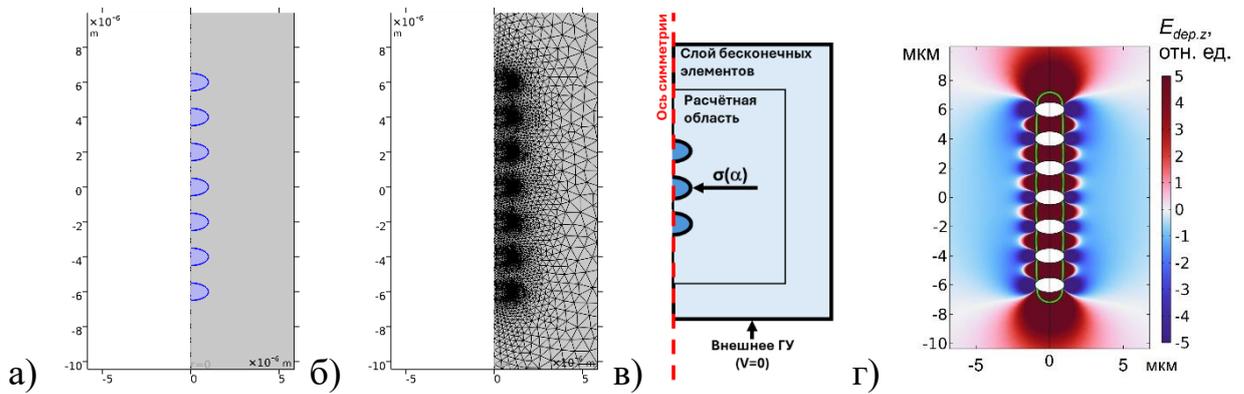


Рисунок 6.3 – а) Схема модели микротрека, б) сетка конечных элементов на неполярных включениях, в) схема граничных условий, г) пространственное распределение $E_{dep.z}$ вблизи цепи эллиптических микротреков (зеленые линии показывают порог генерации ступеней $E_{loc.z} - E_{th.s} = 0$).

Расчет показал, что обволакивающий домен формировался в области генерации ступеней (Рисунок 6.3г): $E_{loc.z} - E_{th.s} = 0$.

Моделирование распределения пироэлектрического поля.

Для моделирования распределения $E_{pyr.z}$ требовалось провести расчет зависимости от времени пространственного распределения температуры T в результате облучения фемтосекундным лазерным излучением, сфокусированным в объеме кристалла. Расчеты проводились для СЛТ с использованием известных температурных зависимостей теплопроводности и теплоемкости [138,139].

Расчет распределения T проводился на основе уравнения теплопроводности:

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} - \nabla * (k \nabla T) = Q, \quad (6.4)$$

где ρ – плотность материала, c_p – удельная теплоёмкость, k – коэффициент теплопроводности, Q – связанный с многофотонным поглощением лазерного луча объёмный источник тепла в объёме образца.

При решении Уравнения 6.4 предполагалось, что температура не изменялась на границах области расчета, то есть использовалось граничное условие: $T = T_0$, T_0 – начальная температура образца.

Использовалось Гауссово распределение интенсивности сфокусированного в объеме лазерного пучка:

$$I(r, z) = \frac{1}{2\pi(w(z))^2} \exp\left(-\frac{r^2}{2(w(z))^2}\right), \quad (6.5)$$

r – радиальная координата, z – расстояние вдоль направления распространения лазерного луча, $r_b(z)$ – радиус луча:

$$r_b(z) = \left(w_0 * \sqrt{\left(1 + \left(\frac{z}{z_r}\right)^2\right)}\right). \quad (6.6)$$

Величина r_{b0} соответствует радиусу луча в фокусе, z_r – длина Рэлея.

$$r_{b0} = \frac{\lambda F}{\pi\left(\frac{1}{M^2}\right)w_p}, \quad (6.7)$$

$$z_r = \frac{w_0^2 \pi q}{\lambda}, \quad (6.8)$$

где λ – длина волны, F – фокусное расстояние с учетом показателя преломления материала, q – качество луча, r_p – радиус начального параллельного луча.

Зависимость интенсивности излучения от времени:

$$I_t(t) = -\frac{1}{2\sqrt{\pi}t_{imp}} \exp\left(-\left(\frac{r^2}{t_{imp}^2}\right)\right), \quad (6.9)$$

t_{imp} – длительность лазерного импульса.

Пространственное распределение плотности мощности лазерного излучения в образце можно получить, перемножив выражения 6.5 и 6.9 на энергию единичного импульса I_0 . Для упрощения выражения источника тепла, возникающего в результате поглощения четырех фотонов, поглощенная энергия полагается много меньше энергии лазерного импульса, в результате получается:

$$Q_0(r, z, t) = b * (I_0 * I(r, z)I_t(t))^4, \quad (6.10)$$

b – коэффициент поглощения.

Полученные распределения T представлены на Рисунке 6.4.

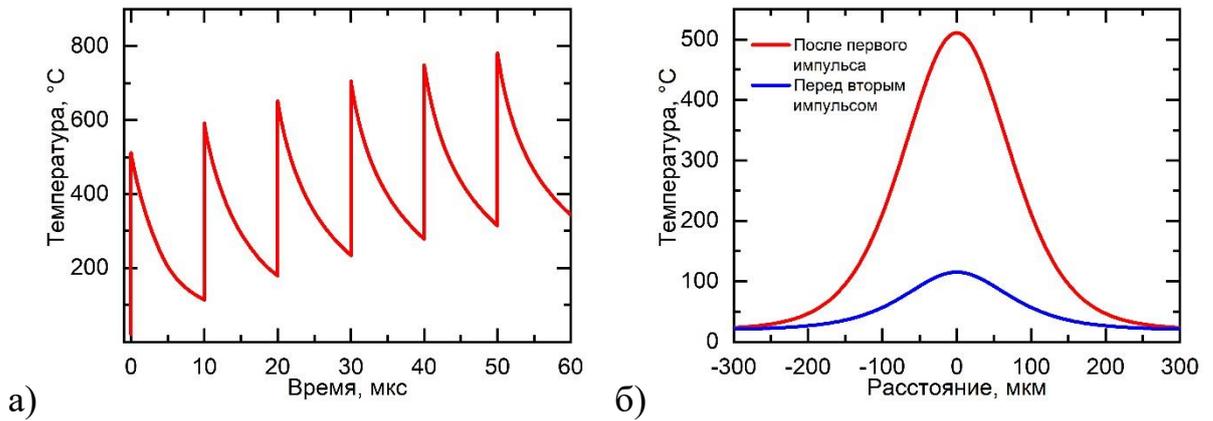


Рисунок 6.4 – (а) Временная зависимость температуры в точке геометрического фокуса излучения для нескольких последовательных лазерных импульсов. (б) Пространственное распределение температуры относительно геометрического фокуса.

Результаты расчетов распределения температуры использовались при моделировании зависимости от времени пространственного распределения пироэлектрического поля $E_{pyr}(z,r,t)$. При этом домен приближенно считался цилиндрическим.

В общем виде выражение для E_{pyr} имеет вид:

$$\mathbf{E}_{pyr}(z,r,t) = \mathbf{E}_{dep}(z,r,t) + \mathbf{E}_{scr}(z,r,t). \quad (6.11)$$

Для моделирования $E_{pyr}(z,r,t)$ достаточно рассмотреть две подсистемы электрических зарядов: 1) связанные объемные заряды, ρ_{bb} , и 2) экранирующие объемные заряды, ρ_{scr} . Первые возникают из-за неоднородного распределения P_s , модуль которой имеет температурную зависимость:

$$P_s(T) = B\sqrt{T_c - T}, \quad (6.12)$$

B – коэффициент.

Для одноосного сегнетоэлектрика:

$$\rho_{bb}(\mathbf{r}, T) = -\frac{\partial P(\mathbf{r}, T)}{\partial z}. \quad (6.13)$$

Из-за нагрева внутри объема возникает неоднородное распределение температуры, вызывающего формирование связанного заряда:

$$\rho_{bb}(\mathbf{r}, T) = \frac{\partial P_s(T(z))}{\partial z} = -\frac{dP_s}{dT} \frac{dT}{dz} = \frac{1}{2} B \frac{1}{\sqrt{T_c - T}} \frac{dT}{dz} \quad (6.14)$$

При рассмотрении CLT следует учесть возможность превышения температуры фазового перехода в параэлектрическое состояние:

$$\rho_{bb}(T(z, r, t)) = \begin{cases} \frac{B}{2\sqrt{T_c - T}} \frac{dT(z < 0, r, t)}{dz}, & T < T_c \\ 0 & , T \geq T_c \end{cases}. \quad (6.15)$$

Экранирование учитывалось в виде тока j , зависящего от электрического поля E :

$$j = \sigma E, \quad (6.16)$$

где σ_{ion} – ионная проводимость материала [138]:

$$\sigma(T) = \sigma_{ion} \exp(-W_{ac}^{ion}/kT). \quad (6.17)$$

где W_{ac}^{ion} – энергия активации.

Зависимость от времени объемного экранирующего заряда получалась из уравнения баланса электрического заряда:

$$\frac{\partial \rho_{scr.bulk}(t)}{\partial t} + \text{div}(j) = 0. \quad (6.18)$$

Диэлектрическая проницаемость описывалась законом Кюри-Вейсса:

$$\varepsilon(T) \sim \begin{cases} \frac{1}{-2B(T-T_c)} & T < T_c \\ \frac{1}{B(T-T_c)} & T \geq T_c \end{cases}. \quad (6.19)$$

При $T = T_c$ ε ограничивалась величиной $\varepsilon(T_c - l)$.

В моделировании E_{pyr} внутри объемного домена, формирующегося при охлаждении, учитывалось E_{rd} , создаваемое связанными зарядами на доменных стенках. Для упрощения расчетов рассматривался домен в форме цилиндра со связанными зарядами расположенных только на его основаниях. Температурная зависимость связанного заряда описывалась выражением:

$$\rho_{bound CDW}(T) = -2P_s(T)\delta(z), \quad (6.20)$$

плотность экранирующего заряда рассчитывалась из уравнения:

$$\frac{\partial \rho_{scr CDW}(r, t)}{\partial t} + j(r, t) = 0. \quad (6.21)$$

Моделирование проводилось в предположении, что до начала облучения E_{dep} было полностью заэкранировано. Использовались следующие начальные условия:

$$\rho_{bs}|_{t=0} = -\rho_{ss}|_{t=0}, \quad (6.22)$$

$$\frac{\partial \rho_{bb}}{\partial t}|_{t=0} = 0. \quad (6.23)$$

где ρ_{bs} – поверхностный связанный заряд, ρ_{ss} – поверхностный экранирующий заряд. Локальное переключение происходило при условии $E_{pyr.z}(r,z,t) > E_{th}(T)$.

Результат моделирования распределения $E_{pyr.z}$ представлен на Рисунке 6.5а. E_{pyr} было направлено от оснований цилиндра в окружающую среду. Рост домена происходил в том направлении, в котором E_{pyr} было направлено против P_s .

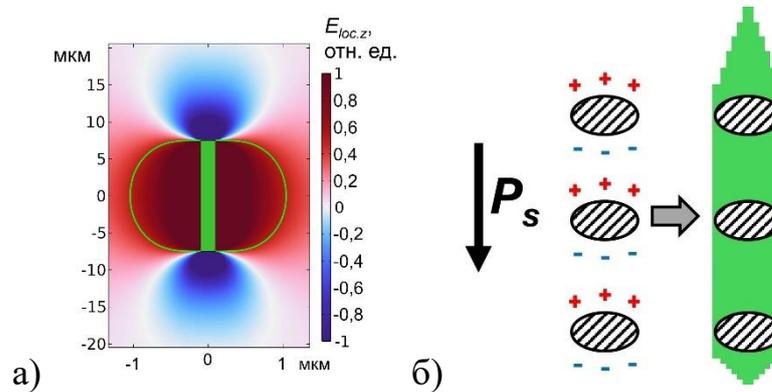


Рисунок 6.5 – а) Пространственное распределение $E_{loc.z}$ вблизи обволакивающего домена. б) Схема формирования домена, локализованного на цепи микротрехов.

На схеме, представленной на Рисунке 6.5б, показан рост домена за счет движения кинков. Нижние кинки не прорастали далеко от микротрехов, т. к. на этапе охлаждения E_{pyr} совпадало по направлению с P_s . Верхние же кинки двигались в сторону Z- поверхности под действием E_{pyr} . В случае CLN, как при линейном сканировании, так и при локальном облучении, они не распространялись на большое расстояние, поскольку ΔE было незначительным.

Используя данный механизм также становится видна аналогия между ростом доменов на неполярном срезе одноосного сегнетоэлектрика [30,147-149] и ростом пирамидальных доменов в объеме MgOCLN (Глава 4). За счет

генерации элементарных ступеней происходило уширение оснований проросших доменов, представленных на Рисунке 4.5а,б, тогда как удлинение происходило за счет 1D движения кинков в поле.

Нейтральные доменные стенки проросших доменов (Рисунки 4.1б,в и 4.4, а также Рисунок 4.5в,г) формировались следующим образом. По достижении доменами Z - поверхности, на ней начиналась генерация ступеней, а также встречное движение кинков с зарядами противоположного знака от поверхности в объем [150]. При касании кинков происходила их аннигиляция и доменная стенка становилась нейтральной.

Рост доменов в результате термического отжига имеет объяснение, в целом аналогичное. В процессе охлаждения направление E_{pyr} было противоположно P_S и превышало $E_{th,k}$, но было ниже $E_{th,s}$ и $E_{th,n}$. В некотором температурном диапазоне E_{pyr} превосходило по величине пороговое значение (зависящее от температуры), что приводило к росту доменов.

6.4. Краткие выводы к главе

1. Микротреки, сформированные в объеме CLN в результате облучения сфокусированным фемтосекундным лазерным излучением, состояли из квазипериодических субструктур.
2. Обволакивающие домены, образовавшиеся в результате линейного сканирования лазерным излучением, имели форму двойных гребней.
3. Обволакивающие домены формировались на микротреках в результате действия деполяризующего поля.
4. Рост доменов в сторону Z - полярной поверхности происходил при охлаждении под действием пироэлектрического поля, направление которого противоположно исходному направлению спонтанной поляризации.

Заключение

Исследование формирования доменной структуры в кристаллах семейства LN и LT в результате облучения импульсным лазерным излучением дальнего и ближнего ИК диапазона позволило сделать следующие выводы:

1. Показано, что геометрия полосовой ДС, формируемой в CLT в результате локального облучения микросекундным импульсом поглощаемого в поверхностном слое лазерного излучения, зависит от концентрации зародышей, образующихся под действием пироэлектрического поля.

2. Установлено, что облучение CLN с проводящим слоем на поверхности излучением дальнего ИК-диапазона приводит к формированию за пределами зоны облучения параллельных полосовых доменов, благодаря наличию во внешней области пироэлектрического поля достаточного лишь для удлинения доменов.

3. Показано, что в результате облучения фемтосекундным лазерным излучением, сфокусированным в объеме сегнетоэлектрика, формируются, обволакивающие области структурных повреждений (микротреки) домены под действием деполяризующих полей, возникающих вблизи границ микротреков.

4. Установлено, что рост сформированных облучением обволакивающих доменов в результате термического отжига, обусловлен локальным превышением полярной компоненты пироэлектрического поля над порогом генерации ступеней на доменных стенках.

5. Показано, что изменение формы доменов при прорастании к поверхности от гексагональных пирамид к гексагональным призмам обусловлено встречным движением и аннигиляцией кинков с зарядом противоположного знака.

6. Установлено, что различные формы доменов, формирующихся в объеме исследованных кристаллов семейства LN и LT, определяются локальным

превышением пирозлектрического поля над пороговыми значениями для генерации ступеней и движения кинков.

7. Впервые показано, что облучение фемтосекундным лазерным излучением позволяет создать в объеме MgOCLT домены с поперечным сечением в форме трехлучевых звезд.

8. Впервые показано, что линейное сканирование сфокусированным фемтосекундным лазерным пучком приводит к формированию в объеме одноосного сегнетоэлектрика доменов в форме двойных гребней.

Перспективы дальнейшей разработки темы

Полученные результаты будут использованы для дальнейшего развития методов доменной инженерии при создании нелинейных фотонных кристаллов на основе одноосных сегнетоэлектриков. Дальнейшие исследования особенностей формирования доменных структур под действием сфокусированного в объеме ИК фемтосекундного лазерного излучения, будут направлены на поиск новых возможностей по управлению формой доменов при создании трехмерных фотонных кристаллов.

Перечень условных обозначений и сокращений

μ – подвижность кинка

A – мгновенное значение амплитуды пьезоэлектрического отклика

A_ω – амплитуда пьезоэлектрического отклика на частоте модулирующего напряжения

b – коэффициент поглощения

B – размерный коэффициент

CLN – ниобат лития конгруэнтного состава

CLT – танталат лития конгруэнтного состава

c_p – удельная теплоемкость

$E_{b.scr}$ – поле внутреннего экранирования

$E_{b.scr.z}$ – полярная компонента поля объемного экранирования

E_{dep} – вектор деполяризующего поля

E_{dep} – величина деполяризующего поля

$E_{dep.z}$ – полярная компонента деполяризующего поля

$E_{ex.scr}$ – поле внешнего экранирования

$E_{ex.scr.z}$ – полярная компонента поля внешнего экранирования

$E_{ex.z}$ – полярная компонента внешнего поля

$E_{loc.z}$ – полярная компонента локального значения поля

E_{pyr} – величина пироэлектрического поля

E_{rd} – вектор остаточного деполяризующего поля

E_{rd} – величина остаточного деполяризующего поля

$E_{rd.z}$ – полярная компонента остаточного деполяризующего поля

E_{th} – величина порогового поля

$E_{th.k}$ – величина порога движения кинка

$E_{th.n}$ – величина порога генерации зародыша

$E_{th.s}$ – величина порога генерации ступени

F – фокусное расстояние

I – пространственная интенсивность лазерного излучения

I_0 – энергия лазерного импульса
 I_t – временная зависимость интенсивности излучения
 j – плотность электрического тока, возникающего в процессе экранирования
 k – коэффициент теплопроводности
 L – длина доменов
LN – ниобат лития
LT – танталат лития
MgOCLN – конгруэнтный ниобат лития, легированный MgO
MgOCLT – конгруэнтный танталат лития, легированный MgO
MgOLN – ниобат лития, легированный MgO
MgOLT – танталат лития, легированный MgO
 n_e – необыкновенный показатель преломления
 n_n – количество доменов
 n_o – обыкновенный показатель преломления
 n_s – количество ступеней
 p, m – размерные коэффициенты
 P_s – вектор спонтанной поляризации
 q – качество луча
 Q – объемный источник тепла
 r – радиальная координата
 r_b – радиус лазерного луча
 r_{b0} – радиус луча лазерного излучения в фокусе
 r_p – радиус параллельного луча
SLN – ниобат лития стехиометрического состава
SLT – танталат лития стехиометрического состава
 t – время
 T – температура
 T_0 – начальная температура
 T_C – температура Кюри

t_{imp} – длительность лазерного импульса
 t_s – время переключения
 U – результирующее напряжение на проводящем зонде СЗМ
 U_b – постоянное напряжение смещения на проводящем зонде СЗМ
 U_ω – переменное напряжение на зонде СЗМ
 v_k – скорость движения кинка
 w – энергия лазерных импульсов
 W_{ac}^{ion} – энергия активации ионной проводимости
 w_{th} – пороговое значение энергии формирования домена
 z – расстояние вдоль оси распространения лазерного луча
 z_r – длина Рэлея
 ε – диэлектрическая проницаемость
 θ – фазовый сдвиг между колебаниями поверхности и модулирующим напряжением
 λ – длин волны излучения
 ρ – плотность материала
 ρ_{bb} – объемная плотность связанных электрических зарядов
 ρ_{bs} – объемная плотность поверхностных связанных зарядов
 ρ_{ss} – объемная плотность поверхностных экранирующих зарядов
 σ – электропроводность
 σ_{ion} – ионная проводимость
 τ_{scr} – характерное время экранирования
 ω – частота переменного напряжения
АСМ – атомно-силовая микроскопия
ГВГ – генерация второй гармоники
ДС – доменная структура
ЗДС – заряженная доменная стенка
РДС – регулярная доменная структура
СЗМ – сканирующая зондовая микроскопия
СМПО – сканирующая микроскопия пьезоэлектрического отклика

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ΔE_k – превышение над порогом движения кинка

ΔE_n – превышение над порогом генерации зародыша

ΔE_s – превышение над порогом генерации ступени

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Bazzan, M. Optical waveguides in lithium niobate: Recent developments and applications / Bazzan M. and Sada C. // *Appl. Phys. Rev.* – 2015. – Vol. 2. – № 4. – 040603.
2. Shur, V.Ya. Micro- and nanodomain engineering in lithium niobate / V.Ya. Shur, A.R. Akhmatkhanov, I.S. Baturin // *Appl. Phys. Rev.* – 2015. – Vol. 2. – № 4. – 040604.
3. Shape of charged domain walls in bidomain lithium tantalate plates with composition gradients / Greshnyakov E.D. et al. // *Ferroelectrics* – 2022. – Vol. 592. – № 1. – 26-36.
4. Shur, V.Ya. Micro- and nanodomain imaging in uniaxial ferroelectrics: Joint application of optical, confocal Raman, and piezoelectric force microscopy / V.Ya. Shur and P.S. Zelenovskiy // *J. Appl. Phys.* – 2014. – Vol. 116. – № 6. 066802.
5. Arie, A. Periodic, quasi-periodic, and random quadratic nonlinear photonic crystals / Arie A. and Voloch N. // *Laser Photon. Rev.* – 2010. – Vol. 4. – № 3. – 355-373.
6. Zhang, B. Recent advances in femtosecond laser processing of LiNbO₃ crystals for photonic applications / B. Zhang B., L. Wang, F. Chen // *Laser Photonics Rev.* – 2020. – Vol. 14. – № 8. – 1900407.
7. Quasi-phase matching via femtosecond laser-induced domain inversion in lithium niobate waveguides / Chen X. et al. // *Opt. Lett.* – 2016. – Vol. 41. – № 11. – 2410.
8. Local domain inversion in MgO-doped lithium niobate by pyroelectric field-assisted femtosecond laser lithography / Imbrock J. et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2018. – Vol. 113. – № 25. – 252901.
9. Thermally assisted fabrication of nonlinear photonic structures in lithium niobate with femtosecond laser pulses / Imbrock J. et al. // *Opt. Express* – 2022. – Vol. 30. – № 22. – 39340.

10. *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. – 082901.
11. Dimensionality increase of ferroelectric domain shape by pulse laser irradiation / Shur V.Ya. et al. // *Acta Mater.* – 2021. – Vol. 219. – 117270.
12. Шур, В.Я. Исследование кинетики субмикронных и нанодоменных структур в сегнетоэлектрических монокристаллах при внешних воздействиях / В.Я. Шур, Е.Л. Румянцев. – Екатеринбург: Уральский государственный университет, 2007. – 103 с.
13. Atomic-scale study of electric dipoles near charged and uncharged domain walls in ferroelectric films / Jia et al. // *Nat. Mater.* – 2008. – Vol. 7. – № 1. – 57-61.
14. Direct observation of ferroelectric domain walls in LiNbO₃: Wall-meanders, kinks, and local electric charges / Gonnissen et al. // *Adv. Funct. Mater.* – 2016. – Vol. 26. – № 42. – 7599-7604.
15. Asymmetric structure of 90° domain walls and interactions with defects in PbTiO₃ / Chandrasekaran A. et al. // *Phys. Rev. B* – 2016. – Vol. 93. – № 14. – 144102.
16. Струков, Б. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах / Б.А. Струков, А.П. Леванюк. – М.: Наука, 1983. – 240 с.
17. Domain wall structure in Permalloy films with decreasing thickness at the Bloch to Néel transition / Trunk T. et al. // *J. Appl. Phys.* – 2001. – Vol. 89. – № 11. – 7606-7608.
18. Submicrometer ferromagnetic NOT gate and shift register / Allwood D.A. et al. // *Science* – 2002. – Vol. 296. – № 5575. – 2003-2006.
19. Sluka, T. Charged domain walls in ferroelectrics. Chap. 5 in *Topological structures in ferroic materials* / T. Sluka, P. Bednyakov, P. Yudin, A. Crassous, A. Tagantsev. – Berlin : Springer, 2016. – 241 p.
20. Head-to-head and tail-to-tail 180° domain walls in an isolated ferroelectric / Gureev M.Y. et al. // *Phys. Rev. B* – 2011. – Vol. 83. – № 18. – 184104.

21. Free-electron gas at charged domain walls in insulating BaTiO₃ / Sluka T. et al. // Nat. Commun. – 2013. – Vol. 4. – № 1. – 1808.
22. Shur V.Ya. Kinetics of ferroelectric domains: Application of general approach to LiNbO₃ and LiTaO₃ / V.Ya. Shur // J. Mater. Sci. – 2006. – Vol. 41. – № 1. – 199-210.
23. Large and accessible conductivity of charged domain walls in lithium niobate / Werner C.S. et. al. // Sci. Rep. – 2017. – Vol. 7. – № 1. – 9862.
24. Functional electronic inversion layers at ferroelectric domain walls / Mundy J.A. et al. // Nat. Mater. – 2017. – Vol. 16. – 622-627.
25. Polarization driven conductance variations at charged ferroelectric domain walls / Pawlik A.-S. et al. // Nanoscale – 2017. – Vol. 9. – № 30. – 10933-10939.
26. Polarization charge as a reconfigurable quasi-dopant in ferroelectric thin films / Crassous A. et al. // Nat. Nanotechnol. – 2015. – Vol. 10. – 614-618.
27. Anisotropic conductance at improper ferroelectric domain walls / Meier D. et al. // Nat. mater. – 2012. – Vol. 11. – № 4. – 284-288.
28. As-grown domain structure in lithium tantalate with spatially nonuniform composition / Pryakhina et al. // Ferroelectrics – 2018. – Vol. 525. – № 1. – 47-53.
29. Influence of composition gradients on heat induced initial domain structure in lithium tantalate / V.I. Pryakhina et al. // Ferroelectrics – 2019. – Vol. 542. – № 1. – 113-20.
30. Tip-induced domain growth on the non-polar cuts of lithium niobate single-crystals / Alikin D.O. et al. // Appl. Phys. Lett. – 2015. – Vol. 106. – № 18. – 182902.
31. Investigation of jerky domain wall motion in lithium niobate / I.S. Baturin et al. // Ferroelectrics. – 2010. – Vol. 374. – № 1. – 136-143.
32. Barkhausen pulses caused by domain merging in congruent lithium niobate / A.R. Akhmatkhanov et al. // Appl. Phys. Lett. – 2020. – Vol. 117. – № 2. – 022903.

33. Tilt control of the charged domain walls in lithium niobate / Esin A.A. et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2019. – Vol. 114. – № 9. – 092901.
34. Domain kinetics in the formation of a periodic domain structure in lithium niobate / Shur V. Ya. et al. // *Phys. Solid State* – 1999. – Vol. 41. – № 10. – 1681-1687.
35. Coercive fields in ferroelectrics: A case study in lithium niobate and lithium tantalate / Kim S. et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 80. – № 15. – 2740-2742.
36. Polarization switching of lithium niobate with giant internal field / Peng L.-H. et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – Vol. 74. – № 14. – 2070-2072.
37. The role of nonstoichiometry in 180° domain switching of LiNbO₃ crystals / Gopalan V. et al. *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – Vol. 72. – № 16. – 1981-1983.
38. The dependence of the switching field on the intrinsic defects of lithium niobate crystals / Yan W. et al. // *Nonlin. Opt. Phenom. Appl.* – 2005. – Vol. 5646. – № 1. – 568-576.
39. Shur, V.Ya. Domain shapes in bulk uniaxial ferroelectrics / Shur V.Ya., Pelegova E.V. and Kosobokov M.S. // *Ferroelectrics* – 2020. – Vol. 569. – № 1. – 251-265.
40. Formation of self-organized domain structures with charged domain walls in lithium niobate with surface layer modified by proton exchange / Shur. V. Ya. et al. // *J. Appl. Phys.* – 2017. – Vol. 121. – № 10. – 104101.
41. Jackel, J.L. Proton exchange for high-index waveguides in LiNbO₃ / J.L. Jackel, C.E. Rice, J.J. Veselka // *Appl. Phys. Lett.* – 1982. – Vol. 41. – № 7. – 607-608.
42. Independent control of index and profiles in proton-exchanged lithium niobate guides / M.De Micheli et al. // *Opt. Lett.* – 1983. – Vol. 8. – № 2. – 114-115.
43. Shape evolution of isolated micro-domains in lithium niobate / Shur V.Ya. et al. // *Ferroelectrics* – 2007. – Vol. 360. - № 1. – 111-119.
44. Shape of isolated domains in lithium tantalate single crystals at elevated temperatures / Shur V. Ya. et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – Vol. 103. – № 24. – 242903.

45. Formation of dendrite domain structures in stoichiometric lithium niobate at elevated temperatures / Shur V.Ya. et al. // *J. Appl. Phys.* – 2012. – Vol. 112. – № 10. – 104113.
46. Formation of the domain structure in CLN under the pyroelectric field induced by pulse infrared laser heating / Shur V.Ya. et al. // *AIP Advances* – 2015. – Vol. 5. – № 10. – 107110.
47. Formation of the nanodomain structures after pulse laser heating in lithium tantalate: experiment and computer simulation / Kosobokov M.S. et al. // *Ferroelectrics* – 2016. – Vol. 496. – № 1. – 12-127.
48. Self-assembled shape evolution of the domain wall and formation of nanodomain wall traces induced by multiple IR laser pulse irradiation in lithium niobate / Shur V.Ya. et al. // *J. Appl. Phys.* – 2020. – Vol. 127. – № 9. – 094103.
49. Light-induced ordering of nanodomains in lithium tantalate as a result of multiple scanning by IR laser irradiation / Shur V.Ya. et al. // *J. Appl. Phys.* – 2023. – Vol. 133. – № 1. – 014105.
50. Volk T. *Lithium Niobate : Springer Series in Materials Science. Vol. 115* / T. Volk, M. Wöhlecke. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009. – 250 p.
51. Sanna, S. *LiNbO₃ surfaces from a microscopic perspective* / S. Sanna, W. G. Schmidt // *J. Phys. Condens. Matter* – 2017. – Vol. 29. – 413001.
52. Composition dependence of the ultraviolet absorption edge in lithium niobate / Kovács L. et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – Vol. 70. – № 21. – 2801-2803.
53. Composition dependence of the ultraviolet absorption edge in lithium tantalate / Bäumer Ch. et al. // *J. Appl. Phys.* – 2003. – Vol. 93. – № 5. – 3102-3104.
54. Domain reversion process in near-stoichiometric LiNbO₃ crystals / Chen Y.-L. et al. // *Opt. Commun.* – 2001. – Vol. 188. – № 5. – 359-364.
55. Domain reversal and nonstoichiometry in lithium tantalate / Kim S. et al. // *J. Appl. Phys.* – 2001. – Vol. 90. – № 6. – 2949-2963.

56. Kim, S. Coercive fields in ferroelectrics: A case study in lithium niobate and lithium tantalate / Kim S., Gopalan V. and Gruverman A. // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 80. – № 15. – 2740-2742.
57. Stoichiometry issues in single crystal lithium tantalate / Bordui P.F. et al. // *J. Appl. Phys.* – 1995. – Vol. 78. – №7. – 4647-4650.
58. Curie temperature and $[Li]/([Li]+[Nb])$ ratio of near-stoichiometric $LiNbO_3$ crystal grown from different Li-rich solutions / Nakamura M. et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2008. – Vol. 47. – № 5. – 3476-3478.
59. Recent progress in lithium niobate: optical damage, defect simulation, and on-chip Devices / Kong Y. et al. // *Adv. Mater.* – 2019. – Vol. 32. – № 3. – 1806452.
60. Optical damage resistance and refractive indices in near-stoichiometric MgO-doped $LiNbO_3$ / Nakamura M. et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2002. – Vol. 41. – № 1A/B. – L 49-L 51.
61. The resistance against optical damage of near-stoichiometric $LiNbO_3:Mg$ crystals prepared by vapor transport equilibration / Chen S. et al. // *Opt. Mater.* – 2007. – Vol. 29. – № 7. – 885-888.
62. Stable high-power green light generation with thermally conductive periodically poled stoichiometric lithium tantalate / Yu N.E. et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2004. – Vol. 43. – №10A. – L 1265-L 1267.
63. Ferraro P. *Ferroelectric Crystals for Photonic Applications* : Springer Series in Materials Science. Vol. 91. / P. Ferraro, S. Grilli, P. De Natale. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009. – 493 p.
64. Effect of Mg concentration on the domain reversal of Mg-doped $LiNbO_3$ / Chen Y. et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 87. – № 21. – 212904.
65. Polarization reversal process in MgO doped congruent lithium tantalate single crystals / Akhmatkhanov A.R. et al. // *Ferroelectrics* – 2015. – Vol. 476. – № 1. – 57-68.
66. Fabrication of high-Q lithium niobate microresonators using femtosecond laser micromachining / Lin J. et al. // *Sci. Rep.* – 2015. – Vol. 5. – № 1. – 8072.

67. Rowley, J.D. Power and tuning characteristics of a broadly tunable femtosecond optical parametric oscillator based on periodically poled stoichiometric lithium tantalate / Rowley J.D., Yang S. and Ganikhanov F. // *J. Opt. Soc. Am. B* – 2011. – Vol. 28. – № 5. – 1026-1036.
68. 3D Imprinting of voxel-level structural colors in lithium niobate crystal / Wang Z. et al. // *Adv. Mater.* – 2023. – Vol. 35. – № 47. – 2303256.
69. Recoverable and rewritable waveguide beam splitters fabricated by tailored femtosecond laser writing of lithium tantalate crystal / Wu B. et al. // *Opt. Laser Technol.* – 2022. – Vol. 145. – 107500.
70. Precision nanoscale domain engineering of lithium niobate via UV laser induced inhibition of poling / Sones C.L. et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – Vol. 92. – № 7. – 072905.
71. Physics and applications of charged domain walls / Bednyakov P.S. et al. // *npj Computational Materials* – 2018. – Vol. 4. - № 1. – 65.
72. Ultraviolet laser-induced sub-micron periodic domain formation in congruent undoped lithium niobate crystals / Sones C.L. et al. // *Appl. Phys. B* – 2005. – Vol. 80. – № 3. – 341-344.
73. Direct writing of ferroelectric domains on strontium barium niobate crystals using focused ultraviolet laser light / Boes A. et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – Vol. 103. – № 14. – 142904.
74. Tailor-made domain structures on the x- and y-face of lithium niobate crystals / Boes A. et al. // *Appl. Phys. B* – 2014. – Vol. 115. – № 4. – 577-581.
75. Mamedov, A.M. VUV Reflectivity of LiNbO₃ and LiTaO₃ Single Crystals / Mamedov A.M., Osman M.A. and Hajieva L.C. // *Appl. Phys. B* – 1984. – Vol. 34. – № 3. – 189-192.
76. Ultraviolet laser-induced poling inhibition produces bulk domains in MgO-doped lithium niobate crystals / Boes A. et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2014. – Vol. 105. – № 9. – 092904.

77. The dependence of the switching field on the intrinsic defects in lithium niobate crystals / Yan W. et al. // *Nonlin. Opt. Phenom. and Appl.* – 2005. – V. 5646, № 1 – 568-576.
78. Mechanism of the switchable photovoltaic effect in ferroelectric BiFeO₃ / Yi H.T. et al. // *Adv. Mater.* – 2011. – Vol. 23. – № 30. – 3403-3407.
79. Yang, M. Electronic origin and tailoring of photovoltaic effect in BiFeO₃ single crystals / Yang M., Bhatnagar A. and Alexe M. // *Adv. Electron. Mater.* – 2015. – Vol. 1. – № 11. – 1500139.
80. Yang, M.-M. Light-induced reversible control of ferroelectric polarization in BiFeO₃ / Yang M.-M. and Alexe M. // *Adv. Mater.* – 2018. – Vol. 30. – № 14. – 1704908.
81. Recent progress in optical control of ferroelectric polarization / Guo J. et al. // *Adv. Opt. Mater.* – 2021. – Vol. 9. – № 23. – P. 2002146.
82. Ishizuki, H Periodical poling characteristics of congruent MgO:LiNbO₃ crystals at elevated temperature / H. Ishizuki, I. Shoji, T. Taira // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – Vol. 82. – № 23. – 4062.
83. Schaffer, C.B. Laser-induced breakdown and damage in bulk transparent materials induced by tightly focused femtosecond laser pulses / Schaffer C.B., Brodeur A. and Mazur E. // *Meas. Sci. Technol.* – 2001. – Vol. 12. - № 11. – 1784 – 1794.
84. Investigation of ultrafast laser–photonic material interactions: challenges for directly written glass photonics / Ams M. et al. // *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* – 2008. – Vol. 14. - № 5. – 1370-1381.
85. Femtosecond laser induced phenomena in transparent solid materials: Fundamentals and applications / Tan D., Sharafudeen K.N., Yue Y., Qiu J. // *Prog. Mater. Sci.* – 2016. – Vol. 76. – 154-228.
86. Keldysh, L.V. Ionization in the field of a strong electromagnetic wave / Keldysh L.V. // *Sov. Phys. JETP* – 1965. – Vol. 20. – № 5. – 1307-1314.

87. Observation of pressure wave generated by focusing a femtosecond laser pulse inside a glass / Sakakura M. et al. // *Opt. Express* – 2007. – Vol. 15. – № 9. – 5674-5686.
88. Sakakura, M. Initial temporal and spatial changes of the refractive index induced by focused femtosecond pulsed laser irradiation inside a glass / Sakakura M. and Terazima M. // *Phys. Rev. B* – 2005. – Vol. 71. – № 2. – 024113.
89. Ultrafast manipulation of self-assembled form birefringence in glass / Shimotsuma Y. et al. // *Adv. Mater.* – 2010. – Vol. 22. – № 36. – 4039-4043.
90. Seemingly unlimited lifetime data storage in nanostructured glass / Zhang J. et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2014. – Vol. 112. – № 3. – 033901.
91. Ultrafast laser nanostructuring in transparent materials for beam shaping and data storage / Lei Y. et al. // *Opt. Mater. Express* – 2022. – Vol. 12. – № 9. – 3327-3355.
92. 100-Layer error-free 5D optical data storage by ultrafast laser nanostructuring in glass / Wang H. et al. // *Laser Photonics Rev.* – 2022. – Vol. 16. – № 4. – 2100563.
93. Ultrafast laser writing in different types of silica glass / Lei Y. et al. // *Laser Photonics Rev.* – 2023. – Vol. 17. – № 7. – 2200978.
94. Double-track waveguides inside calcium fluoride crystals / Gebremichael W. et al. // *Cryst.* – 2020. – Vol. 10. – № 2. – 109.
95. Quasi phase matching in femtosecond pulse volume structured x-cut lithium niobate: Quasi phase matching in femtosecond pulse volume structured x-cut lithium niobate / Thomas J. et al. // *Laser Photonics Rev.* – 2013. – Vol. 7. – № 3. – L17-L20.
96. Fabrication of polarization-independent waveguides deeply buried in lithium niobate crystal using aberration-corrected femtosecond laser direct writing / Wang P. et al. // *Sci. Rep.* – 2017. – Vol. 7. – № 1. – 41211.

97. Reconfigurable directional coupler in lithium niobate crystal fabricated by three-dimensional femtosecond laser focal field engineering / Zhang Q. et al. // *Photonics Res.* – 2019. – Vol. 7. – № 5. – 503-507.
98. Self-organized nanogratings in glass irradiated by ultrashort light pulses / Shimotsuma Y. et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – Vol. 91. - № 24. – 247405.
99. Optically produced arrays of planar nanostructures inside fused silica / Bhardwaj V.R. et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – Vol. 96. – № 5. – 057404.
100. Exciton mediated self-organization in glass driven by ultrashort light pulses / Beresna M. et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – Vol. 101. – № 5. – 053120.
101. Genesis of nanogratings in silica bulk via multipulse interplay of ultrafast photo-excitation and hydrodynamics / Rudenko A. et al. // *Adv. Opt. Mater.* – 2021. – Vol. 9. – № 20. – 2100973.
102. Nano-modification inside transparent materials by femtosecond laser single beam / Shimotsuma Y. et al. // *Mod. Phys. Lett. B* – 2005. – Vol. 19. – № 5. – 225-238.
103. Nanofabrication in transparent materials with a femtosecond pulse laser / Shimotsuma Y. et al. // *J. Non-Cryst. Solids* – 2006. – Vol. 352. – № 6. – 646-656.
104. Beresna, M. Ultrafast laser direct writing and nanostructuring in transparent materials / Beresna M., Gecevičius M. and Kazansky P.G. // *Adv. Opt. Photonics* – 2014. – Vol. 6. – № 3. – 293-339.
105. Ferroelectric domain engineering by focused infrared femtosecond pulses / Chen X. et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2015. – Vol. 107. – № 14. – 141102.
106. Efficient nonlinear beam shaping in three-dimensional lithium niobate nonlinear photonic crystals / Wei D. et al. // *Nat. Commun.* – 2019. – Vol. 10. – № 1. – 4193.
107. Two-dimensional nonlinear beam shaping / Shapira A. et al. // *Opt. Lett.* – 2012. – Vol. 37. – № 11. – 2136-2138.

108. Manipulation of ferroelectric domain inversion and growth by optically induced 3D thermoelectric field in lithium niobate / Wang X. et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2022. – Vol. 121. - № 18. – 181111.
109. Femtosecond laser writing of lithium niobate ferroelectric nanodomains / Xu X. et al. // *Nature* – 2022. – Vol. 609. - № 7927. – 496-501.
110. Three-dimensional nonlinear photonic crystal in ferroelectric barium calcium titanate / Xu T. et al. // *Nat. Photonics* – 2018. – Vol. 12. – № 10. – P. 591-595.
111. Nonlinear wavefront shaping with optically induced three-dimensional nonlinear photonic crystals / Liu S. et al. // *Nat. Commun.* – 2019. – Vol. 10. – № 1. – 3208.
112. Smart optically induced nonlinear photonic crystals for frequency conversion and control / Liu D. et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2020. – Vol. 116. – № 5. – 051104.
113. Localized ferroelectric domains via laser poling in monodomain calcium barium niobate crystal / Mazur L.M. et al. // *Laser Photonics Rev.* – 2021. – Vol. 15. – № 9. – 2100088.
114. Structuring light beams via nonlinear diffraction in 3D nonlinear photonic crystal / Wang N. et al. // *Opt. Laser. Technol.* – 2024. – Vol. 168. – 109994.
115. Optically induced nonlinear cubic crystal system for 3D quasi-phase matching / Chen Y. et al. // *Adv. Photonics Res.* – 2022. – Vol. 3. – № 4. – 2100268.
116. Ferroelectric domain engineering with femtosecond pulses of different wavelengths / Wang S. et al. // *Opt. Express* – 2023. – Vol. 31. – № 4. – 5843-5852.
117. Cascaded third-harmonic generation in optically induced 3D nonlinear photonic crystals / Xu T. et al. // *Photonics* – 2024. – Vol. 11. – № 4. – 313
118. Highly efficient 3D nonlinear photonic crystals in ferroelectrics / Liu S. et al. // *Adv. Opt. Mater.* – 2023. – Vol. 18. – № 14. – 2300021.
119. Optical induction and erasure of ferroelectric domains in tetragonal PMN-38PT crystals / Chen X. et al. // *Adv. Opt. Mater.* – 2022. – Vol. 10. – № 4. – 2102115.

120. Quasi-phase matched second harmonic generation in PMN-38PT crystal / Chen X. et al. // *Opt. Lett.* – 2022. – Vol. 47. – № 8. – 2056-2059.
121. Liu, S. Polarization-dependent optical engineering of ferroelectric domains / Liu S., Sheng Y. and Krolkowski W. // *ChemPhysMater.* – 2023. – Vol. 2. – № 4. – 346-350.
122. Visualization of ferroelectric domains in bulk single crystals / Soergel E. // *Appl. Phys. B* – 2005. – Vol. 81. – № 6. – 729-751.
123. Etch patterns and ferroelectric domains in BaTiO₃ single crystals / Hooton J. A. and Merz W. J. // *Phys. Rev.* – 1955. – Vol. 98. – № 2. – 409-413.
124. The domain structure and etching of ferroelectric lithium niobate / Nassau K. et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 1965. – Vol. 6. – № 11. – 228-229.
125. Nanoscale chemical etching of near-stoichiometric lithium tantalate / Liu X. et al. // *J. Appl. Phys.* – 2005. – Vol. 97. – № 6. – 064308.
126. Differential etch rates in z-cut LiNbO₃ for variable HF/HNO₃ concentrations / Sones C.L. et al. // *J. Mater. Chem.* – 2002. – Vol. 12. - № 2. – 295-298.
127. Rearrangement of ferroelectric domain structure induced by chemical etching / Shur V.Ya. et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 87. – № 2. – 022905.
128. Surface and domain structures of ferroelectric crystals studied with scanning force microscopy / Lüthi R. et al. // *J. Appl. Phys.* – 1993. – Vol. 74. – № 12. – 7461-7471.
129. Le Bihan, R. Study of ferroelectric and ferroelastic domain structures by scanning electron microscopy / Le Bihan R. // *Ferroelectrics* – 1989. – Vol. 97. – № 1. – 19-46.
130. Visualization of nanodomain structures in lithium niobate and lithium tantalate crystals by scanning electron microscopy / Kuznetsov D.K. et al. // *Ferroelectrics* – 2016. – Vol. 503. – № 1. – 60-67.
131. Domain dynamics in stoichiometric lithium tantalate revealed by wet etching and online second harmonic generation / Kianirad H. et al. // *J. Appl. Phys.* – 2017. – Vol. 121. - № 18. – 184103.

132. Tagantsev, A.K. Domains in Ferroic Crystals and Thin Films / A.K. Tagantsev, L. Eric Cross, J. Fousek. – New York : Springer, 2010. – 822 p.
133. Observation of ferroelectric domain structures by secondary-electron microscopy in as-grown KTiOPO_4 crystals / Rosenmann G. et al. // Phys. Rev. B – 1996. – Vol. 1996. – № 9. – 6222-6226.
134. Kalinin, S. Scanning probe microscopy / Kalinin S., Gruverman A. – New York : Springer, 2007. – 980 p.
135. Kalinin, S.V. Nanoelectromechanics of piezoresponse force microscopy / Kalinin S.V., Karapetian E. and Kachanov M. // Phys. Rev. B – 2004. – Vol. 70. – № 18. – 184101.
136. Generation of optical harmonics / Franken P.A. et al. // Phys. Rev. Lett. – 1961. – Vol. 7. – № 4. – 118-119.
137. Three-dimensional ferroelectric domain visualization by Čerenkov-type second harmonic generation / Sheng Y. et al. // Opt. Express – 2010. – Vol. 18. – № 16. – 16539-16545.
138. Wong, K.K., Properties of lithium niobate / Wong K.K. – London : INSPEC, 2002. – 423 p.
139. Morgan, R.A., Measurement of the thermal diffusivity of nonlinear anisotropic crystals using optical interferometry / Morgan R.A., Kang K.I., Hsu C.C., Koliopoulos C.L., Peyghambarian N. // Appl. Opt. – 1987. – V. 26. – № 24. – 5266.
140. Polarization reversal induced by heating-cooling cycles in MgO-doped lithium niobate crystals / Shufr V.Ya. et al. // J. Appl. Phys. – 2013. – Vol. 113. – № 18. – 187211.
141. Formation of self-similar surface nano-domain structures in lithium niobate under highly nonequilibrium conditions / Shur V.Ya. et al. // Ferroelectrics – 2006. – Vol. 341. – № 1. – 85-93.
142. Brodeur, A. Ultrafast white-light continuum generation and self-focusing in transparent condensed media / Brodeur A. and Chin S.I. // J. Opt. Soc. Am. B – 1999. – Vol. 16. – № 4. – 637-650.

143. Smetanina, E.O. Spatiotemporal evolution scenarios of femtosecond laser pulse filamentation in fused silica / Smetanina E.O., Dormidonov A.E. and Kandilov V.P. // *Laser Phys.* – 2012. – Vol. 22. – № 7. – 1189-1198.
144. Role of stoichiometric point defect in electric-field-poling lithium niobate / Bermúdez V. et al. // *Appl. Phys. A* – 2000. – Vol. 70. – № 5. – 591-594.
145. Laser-writing inside uniaxially birefringent crystals: fine morphology of ultrashort pulse-induced changes in lithium niobate / Karpinski P. et al. // *Opt. Express* – 2016. – Vol. 24. - № 7. – 7456-7476.
146. Self-channeling of high-peak-power femtosecond laser pulses in air / Braun A. et al. // *Opt. Lett.* – 1995. – Vol. 20. – № 1. – 73-75.
147. The formation of self-organized domain structures at non-polar cuts of lithium niobate as a result of local switching by an SPM tip / Turygin A. et al. // *Materials* – 2017. – Vol. 10. – № 10. – 1143.
148. Forward growth of ferroelectric domains with charged domain walls. Local switching on non-polar cuts / Shur V.Ya. et al. // *J. Appl. Phys.* – 2021. – Vol. 129. – № 4. – 044103.
149. Growth of ferroelectric domains in polar direction / Shur V.Ya. et al. // *Crystallography Reports* – 2023. – Vol. 68. – № 5. – 756-764.
150. Interaction of wedge-like domains created by local polarization reversal on nonpolar cut of lithium niobate / Alikin Yu.M. et al. // *Ferroelectrics* – 2023. – Vol. 604. – № 1. – 25-31.

Список публикаций по теме диссертации

Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых международными базами цитирований и рекомендованных ВАК РФ:

1. Kudryashov, S. Ferroelectric nanodomain engineering in bulk lithium niobate crystals in ultrashort-pulse laser nanopatterning regime / S. Kudryashov, A. Rupasov, M. Kosobokov, A. Akhmatkhanov, G. Krasin, P. Danilov, **B. Lisjikh**, A. Turygin, E. Greshnyakov, M. Kovalev, V. Shur // *Nanomaterials* – 2022. – Vol. 12. – № 23. – 4147. – 0,71 п.л./ **0,07 п.л.** – (Scopus, Web of Science).
2. Lisjikh, B.I. Thermally assisted growth of bulk domains created by femtosecond laser in magnesium doped lithium niobate / **B.I. Lisjikh**, M.S. Kosobokov, A.V. Efimov, D.K. Kuznetsov, V.Ya. Shur // *Ferroelectrics* – 2023. – Vol. 604. – № 1. – 47-52. – 0,41 п.л./ **0,2 п.л.** – (Scopus, Web of Science).
3. Gulina, Y. Dimensional analysis of double-track microstructures in a lithium niobate crystal induced by ultrashort laser pulses / Y. Gulina, J. Zhu, A. Gorevoy, M. Kosobokov, A. Turygin, **B. Lisjikh**, A. Akhmatkhanov, V. Shur, S. Kudryashov // *Photonics* – 2023. – Vol. 10. – № 10. – 582. – 0,7 п.л./ **0,08 п.л.** – (Scopus, Web of Science).
4. Lisjikh, B. Creation of a periodic domain structure in MgOLN by femtosecond laser irradiation / **B. Lisjikh**, M. Kosobokov, A. Turygin, A. Efimov, V. Shur // *Photonics* – 2023. – Vol. 10. – № 10. – 1211. – 0,95 п.л./ **0,5 п.л.** – (Scopus, Web of Science).

Тезисы международных и всероссийских конференций

1. Локальное переключение поляризации в ниобате лития в результате облучения сфокусированным излучением фемтосекундного лазера / **Б.И. Лисьих**, М.С. Кособоков, А.В. Ефимов, А.Р. Ахматханов, В.Я. Шур // Сборник тезисов IV семинара «Современные нанотехнологии» (IWMN-2022), Екатеринбург, Россия, 24-27 Августа, 2022. Стр. 103-104; 0,13 п.л./ 0,08 п.л.

2. Formation of ferroelectric domains in MgO-doped lithium niobate by femtosecond laser irradiation / **B.I. Lisjikh**, M.S. Kosobokov, A.V. Efimov, D.K. Kuznetsov, V.Ya. Shur // Abstract Book of International Conference Materials Science and Nanotechnology (MSN-2023), Ekaterinburg, Russia, August 27-30, 2023. P. 61; 0,08 п.л./ 0,05 п.л.
3. Hierarchical nanopatterns inscribed by femtosecond laser pulses in lithium niobate / M. Kosobokov, S. Kudryashov, A. Rupasov, A. Akhmatkhanov, G. Krasin, P. Danilov, **B. Lisjikh**, A. Turygin, A. Abramov, E. Greshnyakov, E. Kuzmin, M. Kovalev, A. Efimov, V. Shur // Abstract Book of International Conference Materials Science and Nanotechnology (MSN-2023), Ekaterinburg, Russia, August 27-30, 2023. P. 60; 0,08 п.л./ 0,005 п.л.
4. Bulk domains growth created by femtosecond laser in magnesium doped lithium niobate / **B. Lisjikh**, M. Kosobokov, A. Efimov, D. Kuznetsov, V. Shur // Book of Abstracts of International Conference Advanced Laser Technologies (ALT'23), Samara, Russia, September 18-21, 2023. P. 67; 0,09 п.л./ 0,06 п.л.
5. Hierarchical multi-scale coupled periodical photonic nanopatterns inscribed in lithium niobate by femtosecond laser / M. Kosobokov, S. Kudryashov, A. Rupasov, A. Akhmatkhanov, G. Krasin, P. Danilov, **B. Lisjikh**, A. Turygin, A. Abramov, E. Greshnyakov, E. Kuzmin, M. Kovalev, A. Efimov, V. Shur // Book of Abstracts of International Conference Advanced Laser Technologies (ALT'23), Samara, Russia, September 18-21, 2023. P. 250; 0,08 п.л./ 0,005 п.л.
6. Создание доменных структур в кристаллах ниобата лития при помощи ультракоротких лазерных импульсов / Б.И. Лисьих, М.С. Кособоков, А.В. Ефимов, Д.К. Кузнецов, В.Я. Шур // Сборник тезисов XXIII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XXIII), Тверь, Россия, 3-6 Октября, 2023. Стр. 50; 0,09 п.л./ 0,06 п.л.