

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи



ЮЖАКОВ Владимир Валерьевич

**ИССЛЕДОВАНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ
ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ МОНОКРИСТАЛЛОВ
ОРТОВАНАДАТА КАЛЬЦИЯ**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2025

Работа выполнена на кафедре физики конденсированного состояния и наноразмерных систем Института естественных наук и математики ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

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

Официальные оппоненты: **Втюрин Александр Николаевич**,
доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник, Институт физики им.
Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской
академии наук – обособленное подразделение
ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр
«Красноярский научный центр Сибирского отделения
Российской академии наук»,
главный научный сотрудник лаборатории
молекулярной спектроскопии;

Кащенко Михаил Петрович,
доктор физико-математических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотех-
нический университет», г. Екатеринбург,
заведующий кафедрой общей физики социально эконо-
мического института;

Солнышкин Александр Валентинович,
доктор физико-математических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Тверской государственный
университет», профессор кафедры физики конденса-
рованного состояния

Защита состоится « 28 » ноября 2025 г. в 15:00 ч на заседании диссертационного со-
вета **УрФУ 1.3.02.06** по адресу: 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19,
ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский
федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»:
<https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=7514>

Автореферат разослан « » 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Ищенко Алексей Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности.

Сегнетоэлектрические свойства монокристаллов ортованадата кальция $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ (CVO) были открыты Глассом и др. в 1978 г [1]. Были обнаружены перспективные для применения высокие значения температуры сегнетоэлектрического фазового перехода $T_c = 1110^\circ\text{C}$ и спонтанной поляризации $P_s = 68 \cdot 10^{-2} \text{ Кл/м}^2$ [1]. Однако высокая объемная проводимость не позволила реализовать переключение поляризации и удалось лишь визуализировать исходную доменную структуру на поверхности. За прошедшие годы никому не удалось переключить поляризацию и изменить доменную структуру CVO в электрическом поле. Были опубликованы лишь оптические изображения исходной доменной структуры, выявленные селективным химическим травлением [2].

В настоящее время разработана методика выращивания как номинально чистых, так и легированных монокристаллов CVO [2], и рассматривается возможность их применения в качестве активной среды для лазеров ближнего ИК-диапазона с длиной волны около 2 мкм [3]. Вместе с тем известно, что создание прецизионной регулярной доменной структуры методами доменной инженерии позволяет реализовать условия квазифазового синхронизма в нелинейно-оптических сегнетоэлектриках, что открывает возможность для изготовления преобразователей частоты лазерного излучения [4]. Разработка методов создания монодоменного состояния и управления доменной структурой CVO позволит изготавливать элементы преобразования частоты лазерного излучения с рекордной эффективностью [3].

Цель работы – исследование исходной доменной структуры в монокристаллах сегнетоэлектрика ортованадата кальция и ее эволюции в электрическом поле и в результате воздействия импульсного лазерного излучения.

Для реализации цели были сформулированы следующие **основные задачи**:

1. Исследовать исходную доменную структуру с заряженными доменными стенками, образующимися после выращивания в кристаллах CVO.
2. Исследовать изменения исходной доменной структуры CVO в результате воздействия импульса лазерного излучения дальнего инфракрасного диапазона, а также локального облучения излучением фемтосекундного лазера ближнего инфракрасного диапазона.
3. Изучить эволюцию исходной доменной структуры CVO при переключении поляризации под действием постоянного электрического поля и серий прямоугольных импульсов поля различной длительности.
4. Исследовать рост доменов при воздействии серии импульсов электрического поля в кристаллах CVO, подвергнутых гомогенизирующему отжигу.

Объекты исследования

Исследования проводились в номинально чистых и легированных 0,1 вес.% Mn монокристаллах CVO, которые были выращены из расплава на воздухе методом Чохральского вытягиванием в направлении [100] в Институте Общей Физики Российской Академии Наук. Исследуемые образцы представляли собой вырезанные перпендикулярно полярной оси полированные пластины толщиной от 0,2 до 1,0 мм с исходной доменной структурой.

Научная новизна:

1. Впервые на примере CVO детально исследована эволюция исходной доменной структуры с заряженными доменными стенками, образующимися после выращивания в объеме одноосного сегнетоэлектрика.
2. Впервые на примере CVO с исходной доменной структурой выявлен многостадийный процесс изменения доменной структуры в объеме одноосного сегнетоэлектрика в электрическом поле: (1) рост доменов за счет бокового движения заряженных доменных стенок, (2) формирование конических выступов вблизи края доменов и (3) прорастание конических выступов до полярной поверхности.
3. Впервые обнаружен и объяснен эффект образования отверстий в электроде при выходе конических выступов на полярную поверхность и их полного обратного переключения под действием деполяризующего поля.
4. Впервые в CVO продемонстрировано формирование двойников и смещение доменных стенок в результате воздействия импульса лазерного излучения дальнего инфракрасного диапазона, поглощаемого в поверхностном слое.
5. Впервые продемонстрировано зарождение и рост доменов в объеме CVO в результате локального облучения сфокусированным излучением фемтосекундного лазера ближнего инфракрасного диапазона.
6. Показано, что гомогенизирующий отжиг CVO в богатой кальцием атмосфере приводит к значительному уменьшению пороговых полей и формированию плоских заряженных доменных стенок.

Теоретическая значимость проведенных исследований.

1. Впервые обнаруженный на примере CVO аномальный боковой рост доменов с заряженной доменной стенкой в объеме одноосного сегнетоэлектрика отнесен за счет формирования ступеней на границе домена с минимальной концентрацией связанных зарядов.
2. Обнаруженный эффект преимущественного образования выступов вблизи края движущейся заряженной доменной стенки отнесен за счёт влияния возникающего остаточного деполяризующего поля при запаздывании объемного экранирования.
3. Впервые обнаруженный эффект образования отверстий в электроде при выходе конических выступов на поверхность, приводящий к их исчезновению отнесен за счёт возникновения тока проводимости вдоль проводящей стенки выступа, который приводит к локальному разрушению электрода и полному обратному переключению под действием остаточного деполяризующего поля.
4. Проведенный анализ скачкообразного образования изолированных доменов на полярной поверхности переключения при переключении сериями импульсов в терминах скачков Баркгаузена позволил выявить персистентный характер переключения с долговременным сохранением тенденций.
5. Впервые продемонстрированное в CVO зарождение доменов в объеме в результате локального облучения сфокусированным излучением фемтосекундного лазера отнесено за счет деполяризующего поля, создаваемого связанными зарядами на границе неполярного микротрека, а их рост – за счёт пироэлектрического поля.

Практическая значимость проведенных исследований.

1. Выявленные закономерности эволюции исходной доменной структуры в номинально чистом и легированном Mn ортованадате кальция представляют собой

важный шаг на пути к созданию монокристаллического состояния и периодических доменных структур в CVO.

2. Обнаруженный эффект анизотропного роста доменов в объеме одноосного сегнетоэлектрика может быть использован для развития методов доменной инженерии.
3. Полученные результаты позволяют считать, что при дальнейшей оптимизации методов доменной инженерии CVO может быть использован для создания нелинейно-оптических устройств.

Методология и методы исследования.

Экспериментальные исследования доменной структуры проводились с использованием современного высокоточного аналитического оборудования. Визуализация доменов на поверхности производилась методами оптической микроскопии и силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМПО). Для визуализации доменов в объеме использовались: оптическая микроскопия, конфокальная микроскопия комбинационного рассеяния (КМКР) и микроскопия генерации второй гармоники типа Черенкова (МГВГ).

Переключение поляризации в однородном электрическом поле производилось при повышенной температуре приложением как одиночного импульса, так и серий прямоугольных импульсов. Переключение поляризации без приложения электрического поля производилось с помощью: (1) лазерного излучения дальнего ИК-диапазона, поглощаемого в поверхностном слое, и (2) фемтосекундного лазерного излучения ближнего ИК-диапазона, сфокусированного в объеме.

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

Положения, выносимые на защиту:

- 1) Исходная доменная структура в CVO состоит из доменов с гладкими заряженными доменными стенками, стабильность которых обусловлена эффективным объемным экранированием деполяризующего поля и малой величиной возникающего при охлаждении пироэлектрического поля.
- 2) Эволюция доменной структуры и формирование двойниковой структуры в CVO при лазерном облучении в дальнем ИК-диапазоне, поглощаемом в поверхностном слое, обусловлены действием пироэлектрического поля и механических напряжений, возникающих в результате быстрого неоднородного нагрева и охлаждения.
- 3) Образование локализованных в объеме доменов, обволакивающих неполярные включения, вызванные сфокусированным в объеме фемтосекундным лазерным облучением в ближнем ИК-диапазоне, обусловлено действием деполяризующих полей, возникающих вблизи фазовых границ.
- 4) Аномальная кинетика доменной структуры при переключении поляризации в однородном поле, представляющая собой появление на полярной поверхности изолированных доменов, обусловлена формированием конических выступов на заряженной доменной стенке и их прорастанием к полярной поверхности.

- 5) Аномальный боковой рост доменов с заряженной доменной стенкой в образцах CVO, подвергнутых гомогенизирующему отжигу в богатой кальцием атмосфере, обусловлен уменьшением пороговых полей и формированием ступеней на границе домена с минимальной величиной экранирующего поля.

Апробация результатов. Основные результаты работы были представлены на 9 российских и международных конференциях и симпозиумах: 1) Международной онлайн-конференции «Исследование сегнетоэлектрических материалов российскими учеными. Столетие открытия сегнетоэлектричества» (Екатеринбург, 2020); 2) XXII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XXII, Екатеринбург, 2021); 3) XXV Международном симпозиуме «Нанопизика и наноплектроника» (Нижний Новгород, 2021); 4) The IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, Piezoresponse Force Microscopy and European Conference on Applications of Polar Dielectrics) (IEEE ISAF-PFM-ECARD 2022, Tours, France, 2022); 5) IV семинаре "Современные нанотехнологии" (IWMN-2022, Екатеринбург, 2022); 6) Международном семинаре «Фазовые переходы и неоднородные состояния в оксидах» (PTISO22, Казань, 2022); 7) International Conference «Materials Science and Nanotechnology» (MSN-2023, Екатеринбург, 2023); 8) XXIII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XXIII, Тверь, 2023); 9) The Second International Conference «Materials Science and Nanotechnology» (MSN-2024, Екатеринбург, 2024).

Публикации и личный вклад автора.

Основные результаты опубликованы в 16 печатных работах, в том числе в 7 статьях в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ и входящих в международные базы цитирования Scopus и Web of Science, а также в 9 тезисах международных и всероссийских конференций.

Диссертационная работа выполнена с использованием оборудования Уральского центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» ИЕИМ УрФУ в рамках исследований, проводимых при частичной поддержке РФФИ (грант 20-02-00588-а), а также РНФ (грант 24-12-00302).

Основные результаты были получены лично автором или при его активном участии. Выбор направления исследований, обсуждение результатов и формулировка задач проводились с научным руководителем д.ф.-м.н., профессором В.Я. Шуром и к.ф.м.н., с.н.с. Е.В. Шишкиной. Визуализация доменной структуры с помощью сканирующей лазерной микроскопии генерации второй гармоники проводилась совместно с ведущим инженером М.С. Небогатиковым, а обработка результатов совместно с Э.А. Линкером. Эксперименты по переключению поляризации проводились совместно с к.ф.м.н., н.с. М.А. Чуваковой. Визуализация доменной структуры на полярной поверхности методом СМПО проводилась совместно с к.ф.м.н., с.н.с. Е.В. Шишкиной. Математическая обработка результатов проводилась совместно с к.ф.м.н., н.с. М.С. Кособоковым. Анализ и обработка результатов проводились лично автором. Автор принимал непосредственное участие в подготовке публикаций и докладов по теме работы на международных и российских конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы. Общий объем работы составляет 119 страниц, включая 70 рисунков, 2 таблицы, список литературы из 152 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы научно-квалификационной работы, сформулированы цели, задачи и основные положения, выносимые на защиту, описаны объекты, методология и методы исследования, показаны актуальность и новизна полученных результатов, приведены сведения об их апробации и достоверности, предоставлена информация о публикациях и личном вкладе автора, структуре и объеме работы.

Первая глава является обзорной. В ней детально описаны современные представления о кинетике доменной структуры в одноосных сегнетоэлектриках при переключении поляризации в электрическом поле и воздействии импульсного лазерного излучения. Представлена информация о современных методах визуализации доменных структур на поверхности и в объеме сегнетоэлектриков. Описаны структура и основные свойства исследуемых в работе кристаллов номинально чистого и легированного ортованадата кальция.

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

Исследуемые образцы

В работе исследовались номинально чистые и легированные 0,1 ат.% Mn монокристаллы CVO, выращенные из расплава на воздухе методом Чохральского вытягиванием в направлении [100] в Институте Общей Физики Российской Академии Наук [2]. Пластины толщиной от 0,2 до 1,0 мм вырезались перпендикулярно полярной оси, шлифовались и полировались. При обработке учитывалось, что CVO водорастворим, поэтому для того, чтобы избежать селективного травления, в качестве охлаждающей жидкости использовался глицерин.

Отжиг CVO производился в богатой кальцием атмосфере в корундовом керамическом тигле с порошком, обогащенным кальцием (82 мол.% CaCO_3 и 18 мол.% V_2O_5 , что обеспечивало 50% избыток концентрации кальция по сравнению со стехиометрическим составом) с использованием печи LHT 01/17 (Nabertherm, Германия). Величина избытка лития была выбрана по аналогии с равновесием переноса паров, используемым для создания стехиометрического ниобата лития [5]. Порошки CaCO_3 и V_2O_5 смешивали и измельчали в изопропиловом спирте в шаровой мельнице в течение пяти часов. Затем порошок прессовали в таблетки и отжигали при 1050°C в течение пяти часов. Отожженные таблетки измельчали в порошок. Пластины CVO помещали в порошок и отжигали при 1300°C в течение 25 часов. Скорости нагрева и охлаждения 2°C/мин. После отжига полярные поверхности пластин полировали.

Для переключения поляризации под действием электрического поля на полярные поверхности методом магнетронного распыления наносили прозрачные электроды $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ толщиной 100 нм: круглые электроды диаметром 1,3 мм на одну поверхность и сплошной электрод на другую.

Визуализация доменной структуры

Визуализация статической доменной структуры **на полярных поверхностях** в исходном состоянии и после переключения поляризации производилась методами оптической микроскопии с использованием оптического микроскопа Olympus BX-61 (Olympus, Япония). Домены визуализировали в режиме фазового контраста без травления, а также в режиме светлого поля после селективного травления водой в течение 10 минут, которое приводило к образованию ступеней высотой до 100 нм, соответствующих положению доменных стенок на поверхности.

Визуализация доменной структуры на поверхности с пространственным разрешением около 30 нм производилась методами сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) с использованием сканирующего зондового микроскопа ИНТЕГРА Аура, (НТ-МДТ, Россия): после селективного травления в режиме контактной атомно-силовой микроскопии (АСМ), а также без травления в режиме силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМПО). Использовались кремниевые зонды NSC-16 (MikroMasch, Болгария) с проводящим платиновым покрытием и радиусом кривизны 25 нм. Между зондом и нижним электродом подавалось модулирующее напряжение амплитудой 10 В и частотой 21 кГц.

In situ оптическая визуализация доменной структуры производилась в режиме светлого поля непосредственно в процессе переключения.

Для визуализации доменов в объеме использовались оптическая микроскопия, конфокальная микроскопия комбинационного рассеяния (КМКР) и микроскопия генерации второй гармоники типа Черенкова (МГВГ).

КМКР в геометрии обратного рассеяния была реализована на конфокальном микроскопе комбинационного рассеяния Alpha 300AR (WiTec GmbH, Германия) с твердотельным лазером (длина волны 488 нм, мощность 27 мВт). Выраженное изменение интенсивности в спектре комбинационного рассеяния света (КРС) вблизи доменных стенок наблюдалось для полосы около 854 см^{-1} , что позволило послойным сканированием на различной глубине визуализировать доменные стенки в объеме, а также получать поперечные сечения доменов.

МГВГ была реализована на установке, созданной на базе сканирующего зондового микроскопа ИНТЕГРА Спектра (НТ-МДТ, Россия) с волоконным Yb-лазером (длина волны 1064 нм, мощность 40 мВт). Для получения трёхмерных изображений доменов проводилась запись XY-сканов на разных глубинах с шагом 13 мкм для визуализации исходной доменной структуры и 3,3 мкм для визуализации ДС, созданных после локальным облучением фемтосекундным лазером. Полученный набор 2D-сечений доменов использовался для построения 3D-изображений с помощью комплекса программ компьютерной графики Blender 3D.

Методика эксперимента

Температурная зависимость объемной проводимости измерялась в пластинах CVO толщиной около 300 мкм. Для компенсации пирозлектрических токов измерения проводились одновременно на двух образцах, изготовленных из одной пластины, один из которых был развернут на 180 градусов относительно другого. На образцы методом электронно-лучевого испарения наносились Sr электроды прямоугольной формы размерами $2,3 \times 4\text{ мм}^2$. Для формирования защитного кольца, блоки-

рующего вклад поверхностной проводимости, боковые и полярные грани покрывались Sr на расстоянии более 500 мкм от края электродов. Измерения проводились в диапазоне от 27 до 120°C в термостате, заполненном циркулирующим силиконовым маслом, обеспечивающем стабильность температуры не хуже 0,05°C. Скорость нагрева и охлаждения менее 2°C/мин гарантировала отсутствие переключения поляризации пироэлектрическим полем. Токи проводимости измерялись в диапазоне от -200 до 200 В фемтоамперметром Keithley 6430 (Keithley Instruments, США) с автоматическим управлением потенциалом защитного электрода.

Переключение поляризации в результате импульсного облучения в дальнем инфракрасном диапазоне (FIR) осуществлялось миллисекундными импульсами с помощью лазерной системы VL-300/40 (ЦЛТ, Россия) на базе CO_2 лазера с длиной волны 10,6 мкм со средней мощностью до 40 Вт и гауссовым распределением энергии в пучке. Длительность импульсов облучения изменялась от 2 до 3 мс. Излучение фокусировалось линзой из ZnSe на полярную поверхность образца. Диаметр облученной зоны составлял около 1,8 мм, а плотность энергии в ее центре – около 30 Вт/мм².

Переключение поляризации в результате импульсного облучения в ближнем инфракрасном диапазоне (NIR) производилось фемтосекундными импульсами с помощью фемтосекундного лазера с использованием регенеративного усилителя TETA-10 (Avesta Project, Россия) на основе твердотельного Yb -лазера. Длина волны 1030 нм, длительность импульсов 250 фс, частота следования импульсов от 1 Гц до 200 кГц, количество импульсов на точку 5000, средняя мощность до 10 Вт. Лазерное излучение фокусировалось в объём образца на глубину 500 мкм микрообъективом (Thorlabs Inc., США) с просветляющим покрытием, числовой апертурой $\text{NA} = 0,65$ и увеличением 50х. Использовались два режима записи: (1) точечный в виде матриц 5х5 точек с расстоянием между точками 20 мкм и (2) линейный в виде полос длиной 2 мм с расстоянием между полосами 20 мкм.

Переключение поляризации в электрическом поле производилось при температуре от 300 до 400°C с использованием нагревательного столика THMS600 (Linkam Scientific Instruments Ltd., Великобритания). Импульсы поля формировались многофункциональной платой NI-6251 (National Instruments, США) и усиливались высоковольтным усилителем TREK 20/20C (Trek Inc., США). Образец находился в атмосфере гексафторида серы (SF_6), чтобы избежать пробоя (Рисунок 1).

В процессе переключения поляризации производилась регистрация последовательности мгновенных оптических изображений доменной структуры и величины тока переключения на установке, изготовленной на базе оптического поляризационного микроскопа LMA10 (Carl Zeiss, Германия) (Рисунок 1). Последовательность мгновенных изображений, полученных в режиме светлого поля, регистрировалась камерой Mini UX100 (Photron, США) с частотой до 100 кадров в секунду. Анализ и обработка изображений производились программным пакетом Fiji ImageJ [6].

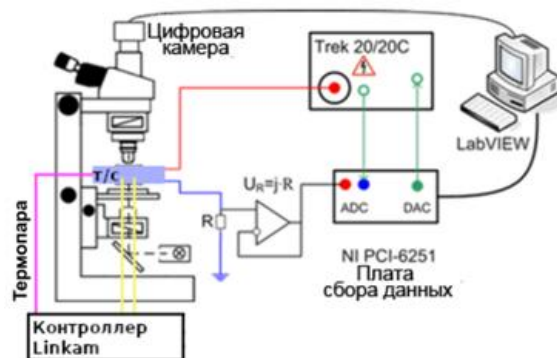


Рисунок 1 – Схема установки для *in situ* регистрации эволюции доменной структуры в процессе переключения поляризации в поле.

Использовались три режима переключения прямоугольными импульсами: (1) одиночным импульсом длительностью от 2 до 10 с и амплитудой от 2,5 до 6,5 кВ/мм (Рисунок 2а), (2) сериями от 3500 до 35000 импульсов длительностью 200 мкс, частотой 50 Гц и амплитудой от 2,5 до 6,3 кВ/мм (Рисунок 2б), (3) сериями одиночных импульсов (Рисунок 2г). Перед переключениями прикладывалось 10 биполярных треугольных импульсов длительностью 0,5 с и амплитудой 1 кВ/мм. Переключение длительным одиночным импульсом приводило к пробое, вызванному увеличением тока проводимости по заряженным доменным стенкам [13]. Использование серии импульсов позволяло избежать пробоя за счет уменьшения тока проводимости в паузах.

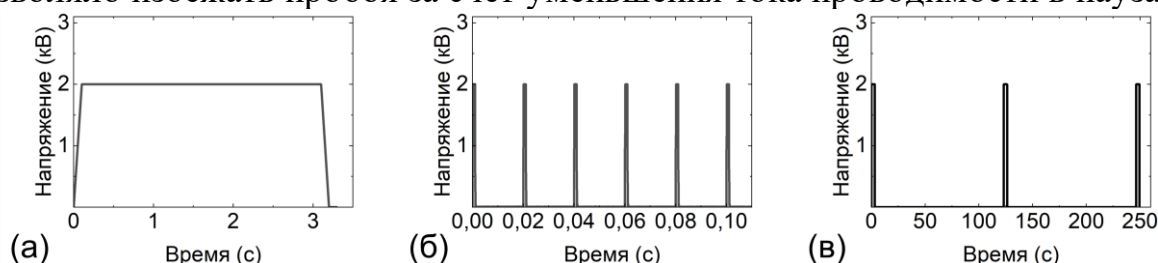


Рисунок 2 – Форма переключающих импульсов: (а) одиночный, (б) серия импульсов, (в) серия одиночных импульсов.

Для анализа эволюции доменной структуры проводилась обработка последовательности мгновенных оптических изображений. (1) Вычитание первого кадра из всех изображений. (2) Бинаризация изображений выделяла новые домены. (3) Измерение площади новых доменов. Алгоритм обработки кадров и представления результатов был реализован с использованием библиотек OpenCV, pandas и matplotlib.

Моделирование пространственного распределения полярной компоненты остаточного деполяризующего поля $E_{rd,z}$, возникающего при смещении домена, расположенного в объеме монокристалла, было выполнено методом конечных элементов с использованием модулей Electrostatics и Moving Mesh программного обеспечения COMSOL Multiphysics.

Третья глава посвящена исследованию исходной доменной структуры.

Измерялась температурная зависимость объемной проводимости и визуализировалась исходная доменная структура на полярных поверхностях и в объеме.

Объемная проводимость

Для определения объемной проводимости измерялись вольтамперные характеристики при нарастании и уменьшении напряжения (Рисунок 3) после выдержки в течение 20 с для исключения переходных токов, связанных с поляризацией электродов и электростатической зарядкой образца [7].

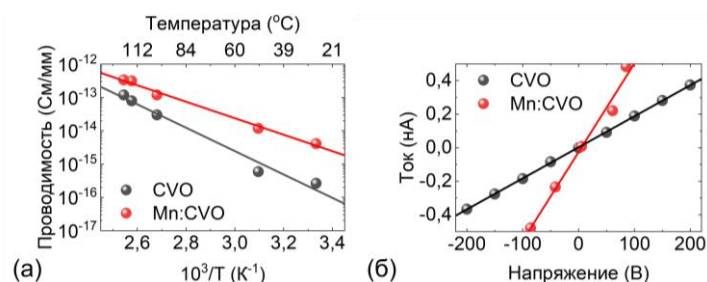


Рисунок 3 – (а) Температурная зависимость проводимости. (б) Вольтамперные характеристики при 20°C.

Энергии активации E_a были определены аппроксимацией температурной зависимости объемной проводимости (Рисунок 5а) законом Аррениуса:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-E_a/kT), \quad (1)$$

где k – постоянная Больцмана, T – температура, σ_0 – проводимость при бесконечной температуре.

Полученные значения приведены в Таблице 1.

Таблица 1 – Объемная проводимость и энергии активации

	CVO	Mn:CVO	CLN [8]	CLT [9]
$\sigma_{\text{комн. т.}}$ (Cm/mm)	$2,6 \cdot 10^{-16}$	$4 \cdot 10^{-15}$	$2,63 \cdot 10^{-15}$	$2,2 \cdot 10^{-16}$
$\sigma_{120^\circ\text{C}}$ (Cm/mm)	$1,2 \cdot 10^{-13}$	$3,4 \cdot 10^{-13}$	$3 \cdot 10^{-14}$	$8 \cdot 10^{-14}$
$\sigma_{350^\circ\text{C}}$ (Cm/mm)	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-11}$
E_a (эВ)	0,78	0,47	1,22	1,27

Полученные значения проводимости CVO при комнатной температуре близки к значениям для конгруэнтных кристаллов ниобата (CLN) и танталата лития (CLT). При повышении температуры проводимость CVO существенно выше, чем в CLN и CLT, что повышает эффективность объемного экранирования.

Доменная структура на полярной поверхности кристалла

Оптическая визуализация микроскопией в проходящем свете позволяла наблюдать сечения доменов одновременно на двух полярных поверхностях (Рисунок 4а-в). Скорость селективного травления водой существенно больше для Z доменов, что приводило к образованию на доменных границах ступеней высотой около 50 нм. Использование СМПО подтвердило, что наблюдаемые области являются сегнетоэлектрическими доменами (Рисунок 4г).

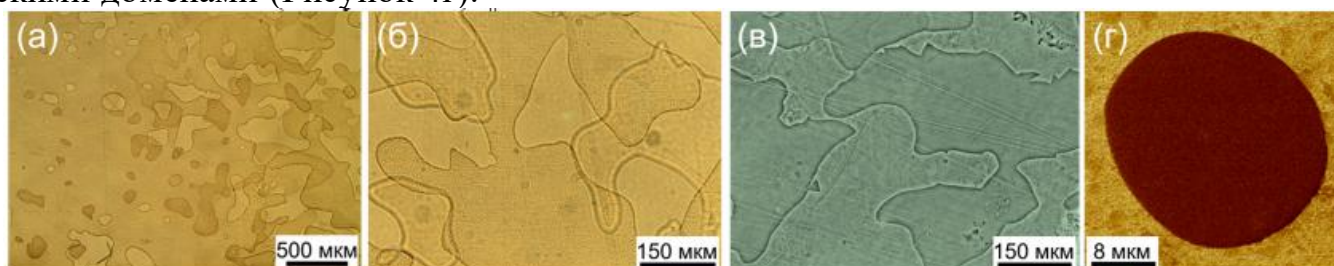


Рисунок 4 – (а,б) Оптические изображения исходной доменной структуры на полярных поверхностях и в объеме монокристаллов (а,б) номинально чистого и (в) легированного 0,1 вес.% Mn CVO после травления водой. (г) Фаза СМПО-сигнала изолированного домена.

Исходная доменная структура формировалась при фазовом переходе в соответствии с пространственным распределением градиентов концентрации объемных де-

фектов и изменялась при последующем охлаждении под действием пироэлектрического поля. Наблюдаемая форма сечений доменов показывает, что в исследованных кристаллах отсутствуют слои роста, которые приводят к формированию слоистых доменных структур [10]. Значительная объемная проводимость приводит к тому, что пироэлектрические поля невелики и заряженные доменные стенки не изменяются существенно при охлаждении. Образование плоских доменных стенок и треугольных доменов, вызванных переключением поляризации под действием пироэлектрического поля, наблюдается крайне редко (Рисунок 6в).

Доменная структура в объёме кристалла

Визуализация доменов в объёме производилась с помощью МГВГ. Для получения трёхмерных изображений доменов проводилось измерение сечений (ХУ-сканов) при разных глубинах фокусирования с шагом 13 мкм. Полученные изображения сечений доменов в объёме представляют собой интерферометрические картины (Рисунок 5а,б), которые, согласно [11], соответствуют сечениям заряженных доменных стенок с большим отклонением от полярного направления.

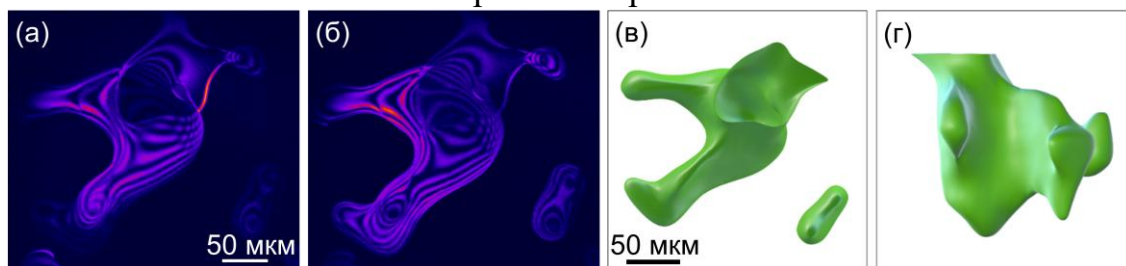


Рисунок 5 – Двумерные сканы исходной доменной структуры в номинально чистом CVO, полученные методом МГВГ на разных глубинах: (а) 80 мкм, (б) 100 мкм. Трёхмерные изображения фрагмента исходной доменной структуры в номинально чистом CVO с доменом, выходящим на полярную поверхность, и доменом, полностью локализованным в объёме: (в) вид сверху, (г) вид сбоку.

Для получения трёхмерного изображения (Рисунок 5в,г) была использована деконволюция интерферометрических картин [11]. Анализ полученных объёмных изображений показал, что отклонения доменных стенок от полярного направления в номинально чистом CVO достигают 70 градусов.

Таким образом, исходная доменная структура в номинально чистом CVO состоит из доменов неправильной формы со случайно ориентированными гладкими ЗДС, аномально сильно отклонёнными от полярного направления. Исходная доменная структура формируется вблизи фазового перехода и почти не изменяется при охлаждении. Наличие метастабильных ЗДС с аномально сильным отклонением от полярного направления обусловлено эффективным экранированием за счет высокой объемной проводимости CVO вблизи фазового перехода.

Четвёртая глава посвящена исследованию изменения доменной структуры в результате импульсного лазерного облучения

Импульсное облучение в дальнем инфракрасном диапазоне

Импульсное облучение образца Mn:CVO инфракрасным излучением с длиной волны 10,6 мкм, которое поглощается в поверхностном слое, приводило к образованию двойниковой структуры в зоне облучения (Рисунок 6). Три направления ориентации двойников соответствуют симметрии кристалла C_{3v} .

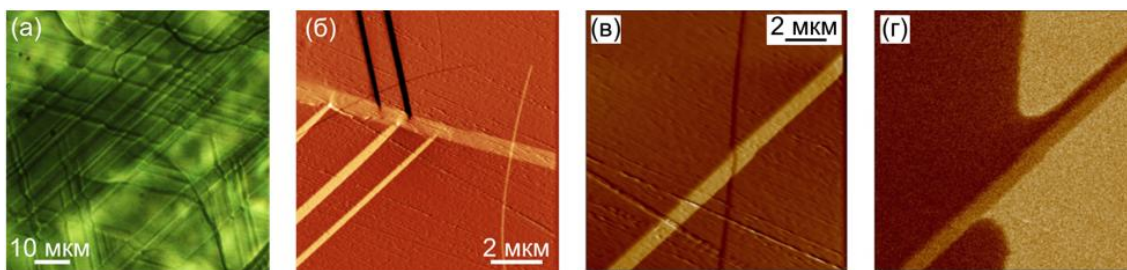


Рисунок 6 – Двойники, образовавшиеся в Mn:CVO в результате импульсного облучения в дальнем инфракрасном диапазоне. (а) Оптическая микроскопия в режиме фазового контраста. (б) Контактный режим атомно-силовой микроскопии: амплитуда вертикального отклика. СМПО изображения при пересечении двойником доменной стенки: (в) топография с положением доменной стенки до облучения, (г) амплитуда вертикального пьезоотклика.

Образование двойников вызвано механическими напряжениями, возникающими при быстром пространственно неоднородном нагреве и охлаждении образца. Формирование двойников в кристалле с симметрией C_{3v} было ранее подробно исследовано в монокристаллах стехиометрического ниобата лития [12].

Выявлено влияние двойников на доменную структуру. Пересечение существующей доменной стенки двойником приводило к значительному изменению ее формы и образованию на границе двойника полосового домена субмикронной ширины (Рисунок 6в,г). Эволюция доменной структуры можно объяснить тем, что связанный заряд, возникающий на границе двойника, создает электрическое поле, которое приводит к изменению доменной структуры. Различие знака связанных зарядов на различных границах двойника приводит к росту доменов с противоположными направлениями спонтанной поляризации (Рисунок 6г).

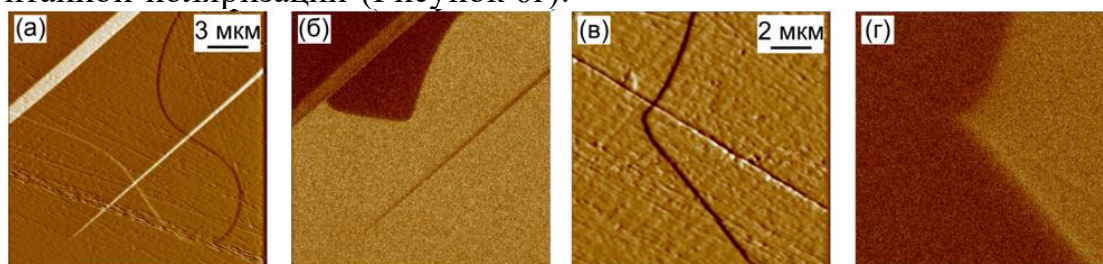


Рисунок 7 – СМПО изображения доменной структуры в Mn:CVO после импульсного облучения в дальнем инфракрасном диапазоне: (а, в) топография, (б, г) амплитуда вертикального пьезоотклика.

Значительные смещения доменных границ наблюдаются также вдали от двойников (Рисунок 7). Величина сдвигов для участков доменных стенок с максимальной кривизной (Рисунок 7а,б) достигала 15 мкм, тогда как сдвиги плоской доменной стенки не превышали 2 мкм (Рисунок 7в,г). Это различие обусловлено тем, что локальная величина остаточного деполяризующего поля, вызванного запаздыванием экранирования и затрудняющего смещение доменной стенки, пропорциональна ее локальной кривизне и максимальна для плоской стенки [13].

Ранее в монокристаллах LN и LT было показано, что в результате нагрева образца импульсом излучения в дальнем инфракрасном диапазоне и последующего охлаждения возникает пироэлектрическое поле, превышающее пороговое значение для переключения доменов, что приводит к изменению доменной структуры [13–15].

Импульсное облучение в ближнем инфракрасном диапазоне

Для зарождения доменов в объеме производилось локальное облучение CVO фемтосекундными импульсами лазерного излучения в ближнем инфракрасном диапазоне, сфокусированного в центре образца на глубине 500 мкм. Облучение в каждой точке производилось 5000 лазерных импульсов с энергией в диапазоне от 0,6 до 2,7 мкДж. Точки облучения располагались в виде матриц.

В результате облучения в объеме формировались микротреки, визуализированные с помощью оптической микроскопии в режиме тёмного поля (Рисунок 8а). МГВГ выявила наличие доменов, обволакивающих микротреки (Рисунок 8б,в).

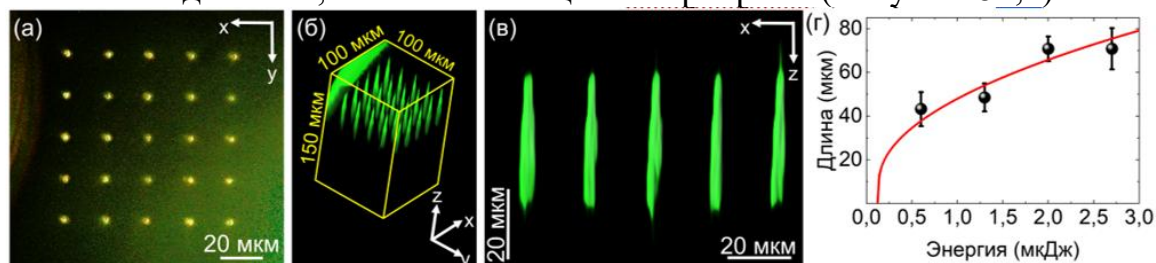


Рисунок 8 – Результаты точечного облучения CVO фемтосекундными импульсами лазерного излучения в ближнем инфракрасном диапазоне. (а) Оптическое изображение микротреков. МГВГ изображения доменов: (б) 3D и (в) 2D. Глубина фокусирования 500 мкм. Энергия импульсов 0,6 мкДж. (г) Зависимость длины доменов от энергии импульсов, аппроксимация уравнением (2).

Зависимость длины доменов от энергии была аппроксимирована по аналогии с полевой зависимостью при локальном переключении на неполярном срезе [16] (Рисунок 8г):

$$L(w) = k\sqrt{w - w_{th}}, \quad (2)$$

где w – энергия импульсов, k – коэффициент пропорциональности, w_{th} – пороговое значение энергии для формирования домена, $w_{th} = 0,14$ мкДж.

Линейное сканирование фемтосекундным лазерным излучением, сфокусированным в объеме на глубине 500 мкм, в виде матриц из полос с фиксированной энергией в диапазоне от 0,6 до 2,7 мкДж приводило к формированию полосовых микротреков (Рисунок 16а).

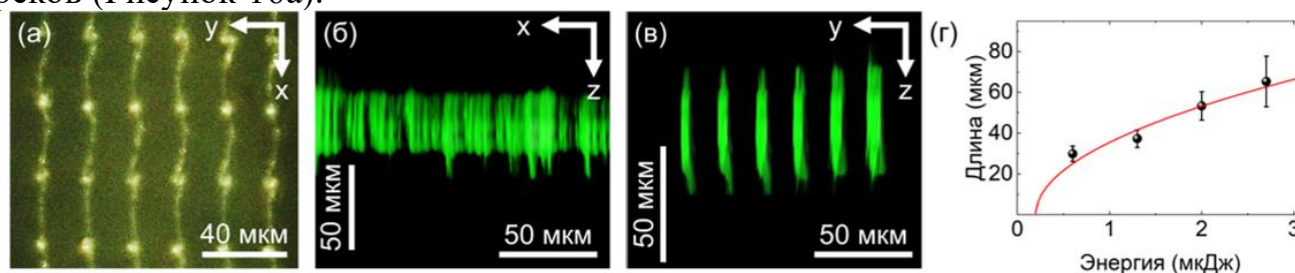


Рисунок 9 – Результаты сканирования CVO фемтосекундными импульсами лазерного излучения в ближнем инфракрасном диапазоне. (а) Оптическое изображение микротреков. (б,в) 2D МГВГ изображения доменов. Глубина фокусировки 500 мкм. Энергия импульсов 0,6 мкДж. (г) Зависимость длины доменов от энергии импульсов, аппроксимированная уравнением (2).

МГВГ визуализация показала, что домены, сформированные в объеме, имели двойную гребневую форму (Рисунок 9б). Длина доменов возрастала с увеличением энергии (Рисунок 9г). Аппроксимация уравнением (2) показала $w_{th} = 0,2$ мкДж.

Пятая глава посвящена исследованию кинетики доменной структуры в монокристаллах номинально чистого ортованадата кальция при переключении поляризации при повышенной температуре в однородном электрическом поле.

Кинетика доменной структуры при переключении одиночным импульсом

Впервые в CVO реализовано переключение поляризации в электрическом поле с визуализацией эволюции доменной структуры в объеме и на поверхности.

Переключение одиночным импульсом производилось при 350°C с *in situ* оптической визуализацией доменной структуры в отраженном свете. При приложении поля напряженностью более 3,8 кВ/мм на полярной поверхности возникали изолированные небольшие домены (Рисунок 10).

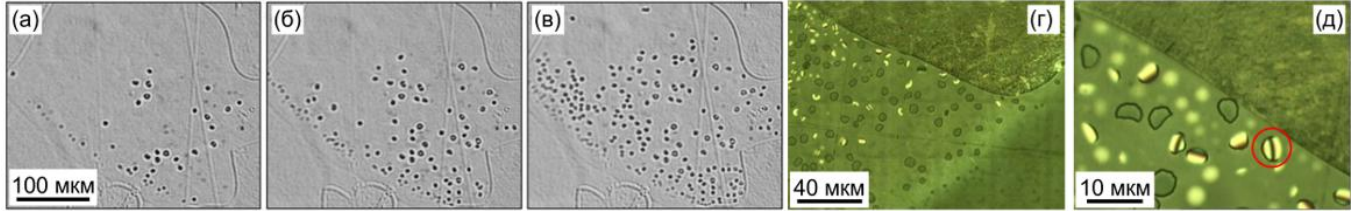


Рисунок 10 – Мгновенные оптические изображения доменов на поверхности при переключении одиночным импульсом, полученные в разные промежутки времени от начала импульса: (а) 1,8 с, (б) 2,0 с, (в) 2,2 с. (г, д) Оптические изображения статической доменной структуры после приложения поля. Режим светлого поля. Выделена область с доменом, частично вышедшим на поверхность и частично сформировавшим отверстие в электроде. $E_{ex} = 5$ кВ/мм, $T = 350^\circ\text{C}$.

Оптическая визуализация после завершения импульса позволила выявить светлые круглые области с размытой границей, соответствующие локализованным в объеме коническим доменам (Рисунок 10г,д). Кроме того, наблюдались темные границы отверстий, образовавшихся в электродах в результате переключения. Удалось наблюдать частично вышедшие на поверхность домены и частично сформированные отверстия, границы которых соответствовали положению доменных стенок (Рисунок 10д). Домены отсутствовали в областях, в которых образовывались отверстия.

Наблюдаемое изменение доменной структуры можно отнести за счет формирования конических выступов на ЗДС в объеме и их роста к полярной поверхности, что наблюдалось ранее в LT [17]. Показано, что образование отверстий в электроде происходит непосредственно после касания полярной поверхности вершиной выступа, после чего выступ исчезает. Отверстия образуются за счет возникновения тока проводимости вдоль проводящей ЗДС выступа, который приводит к локальному разрушению ИТО электрода. Обратное переключение проросшего выступа происходит под действием остаточного деполяризующего поля

$$E_{rd} = E_{dep} - E_{scr}, \quad (3)$$

где E_{dep} – деполяризующее поле, созданное связанными зарядами на границах выступа, E_{scr} – поле экранирования.

После образования отверстия E_{rd} резко увеличивается в результате локального прекращения внешнего экранирования (Рисунок 11). Принимая во внимание, что размер отверстия совпадает с размером вершины выступа (Рисунок 11), удалось изучить эволюцию доменной структуры из анализа формирования отверстий в электродах при *in situ* визуализации.

Анализ последовательности мгновенных изображений доменной структуры позволил впервые характеризовать: (1) рост выступов на ЗДС из *in situ* измерений зависимости от времени диаметра выступов, (2) статистику выхода выступов на полярную поверхность из зависимости от времени суммарной площади отверстий в электродах.

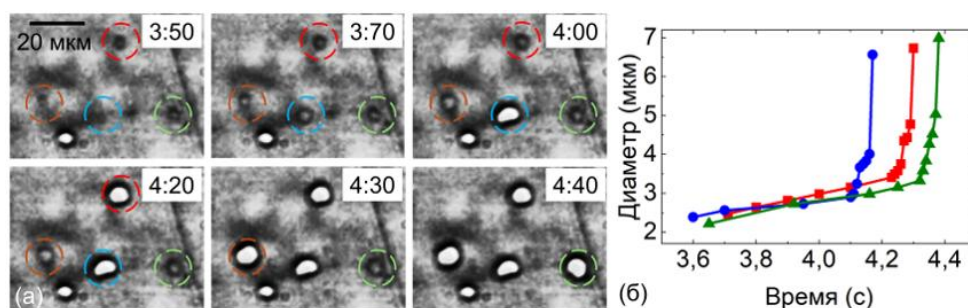


Рисунок 11 – Рост выступов на ЗДС при приложении одиночного импульса. (а) Мгновенные оптические изображения, полученные в разные интервалы времени от начала импульса. (б) Зависимость от времени диаметра растущих выступов. $E_{ex} = 5 \text{ кВ/мм}$, $T = 350^\circ\text{C}$.

Удалось выделить три стадии роста в объеме выступов на ЗДС: (1) медленный рост с постоянной скоростью, (2) увеличение скорости роста, (3) ускорение перед выходом на полярную поверхность, который приводит к образованию отверстия в электроде (Рисунок 11а,б). Показано, что образование выступов на ЗДС начинается через несколько секунд от начала приложения поля (Рисунок 11б).

Существование задержки и стадии медленного роста можно отнести за счет постепенного перераспределения заряда объемного экранирования, который ограничивает смещение ЗДС в поле. Различие времен задержки для разных доменов обусловлено зависимостью локальной плотности связанного заряда, а значит и заряда объемного экранирования от величины отклонения ЗДС от полярной оси. Уменьшение тормозящего влияния поля объемного экранирования при удлинении выступа приводит к ускорению его роста.

Анализ зависимости от времени суммарной площади отверстий в электроде $S(t)$ на выделенном участке полярной поверхности (аналог переключенного заряда) позволил определить скорость образования изолированных доменов на полярной поверхности за счет прорастания выступов dS/dt (аналог тока переключения). Показано, что в СВО с исходной доменной структурой $dS(t)/dt$ изменяется нерегулярно и процесс переключения может быть разделен на этапы (Рисунок 12б).

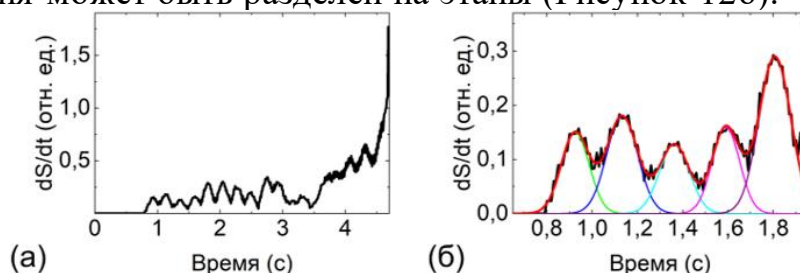


Рисунок 12 – Зависимости от времени скорости образования изолированных доменов dS/dt при приложении одиночного импульса. Аппроксимация суммой функций Гаусса. $E_{ex} = 3,8 \text{ кВ/мм}$, $T = 350^\circ\text{C}$.

Полученная зависимость $dS/dt(t)$ свидетельствует о том, что последовательно переключаются участки образца с различным временем задержки, вызванным различным локальным отклонением ЗДС от полярной оси. Случайное распределение локальных значений времени задержки позволяет аппроксимировать зависимость функцией Гаусса. Усредненное значение полуширины аппроксимирующих функций составило $0,14 \text{ с}$.

Анализ измеренных токов переключения показал, что касание выступом полярной поверхности сопровождается импульсом тока длительностью около 50 мкс . Из-

меренный переключаемый заряд близок к величине $Q = 2P_s S$, где S – площадь переключённой области (отверстия в электроде). Важно отметить, что удастся также зарегистрировать отрицательный импульс тока, вызванный полным обратным переключением выступа после формирования отверстия (Рисунок 13).

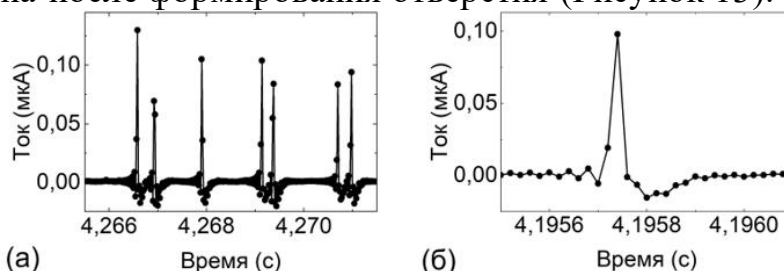


Рисунок 13 – Ток переключения в постоянном поле. Положительные импульсы при выходе выступов на поверхность и отрицательные при обратном переключении. $E_{ex} = 3,8$ кВ/мм, $T = 350^\circ\text{C}$.

При переключении одиночным импульсом увеличение проводимости по ЗДС приводило к лавинному увеличению тока проводимости (Рисунок 12а) и электрическому пробое, который разрушал образец. Для устранения пробоя дальнейшие исследования проводились при переключении серией прямоугольных импульсов.

Кинетика доменной структуры при переключении серией импульсов

Переключение поляризации производилось сериями прямоугольных импульсов поля амплитудой до 3 кВ/мм, длительностью 200 мкс и частотой 50 Гц при температуре более 350°C (Рисунок 2б). Интервал между импульсами приводил к эффективному уменьшению тока проводимости по ЗДС. Время приложения поля составляло около 10 с, как и при описанном выше переключении одиночным импульсом.

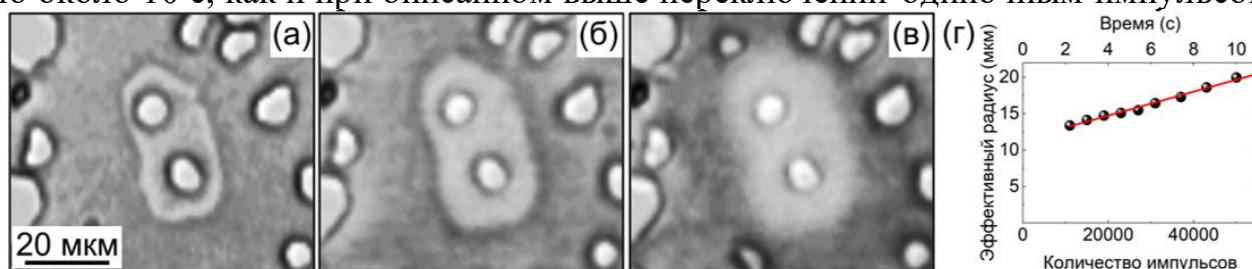


Рисунок 14 – Рост домена на полярной поверхности при переключении серией импульсов. Мгновенные оптические изображения для различного времени приложения поля: (а) 2,2 с, (б) 4,6 с, (в) 10,2 с. (г) Зависимость эффективного радиуса домена от количества импульсов. Длительность импульса 200 мкс, частота 50 Гц. $E_{ex} = 3,0$ кВ/мм, $T = 350^\circ\text{C}$.

In situ визуализация эволюции доменной структуры позволила выявить: (1) рост доменов на поверхности (Рисунок 14), а также (2) рост доменов полностью в объеме с продолжением роста после касания полярной поверхности (Рисунок 14).

Рост проросших доменов на полярной поверхности за счет бокового движения доменных стенок линейно зависел от количества импульсов (времени приложения поля) (Рисунок 14г). Типичная скорость бокового движения составляла около 1 мкм/с при $E_{ex} = 3,0$ кВ/мм, и $T = 350^\circ\text{C}$.

Кроме того, в CVO с исходной доменной структурой при переключении серией импульсов удалось реализовать рост в объеме крупных доменов (Рисунок 15а-в), которые продолжали расти, достигнув поверхности (Рисунок 15г).

Стабильность ЗДС в исходном состоянии обусловлена эффективным объемным экранированием деполяризующего поля. Приложение серии импульсов поля приводит к колебаниям стенки, что приводит к уменьшению эффективности экранирования

за счет размытия пространственного распределения экранирующего заряда, что облегчает формирование и рост выступов на ЗДС [A5].

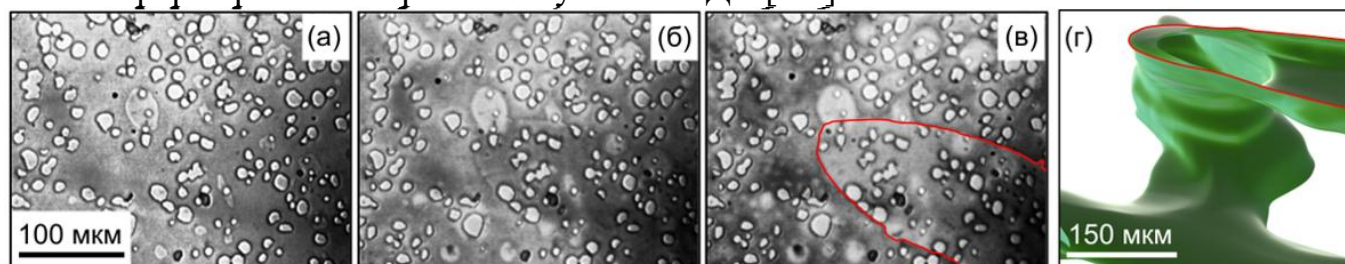


Рисунок 15 – Рост домена в объеме при переключении серией импульсов. Мгновенные оптические изображения доменов после различного времени приложения поля: (а) 3,8 с, (б) 7,0 с, (в) 10,2 с. Красная линия – контур домена. (г) 3D МГВГ изображение домена. Длительность импульса 200 мкс, частота 50 Гц. $E_{ex} = 3,1$ кВ/мм, $T = 350^\circ\text{C}$.

Зависимость от времени скорости образования изолированных доменов dS/dt при приложении серии импульсов (Рисунок 16а) была аппроксимирована суммой функций Гаусса (Рисунок 16б). Усредненное значение полуширины аппроксимирующих функций составило 0,025 с. Это значение значительно меньше, чем при переключении одиночным импульсом, что свидетельствует об ускорении процесса переключения при использовании серии импульсов.

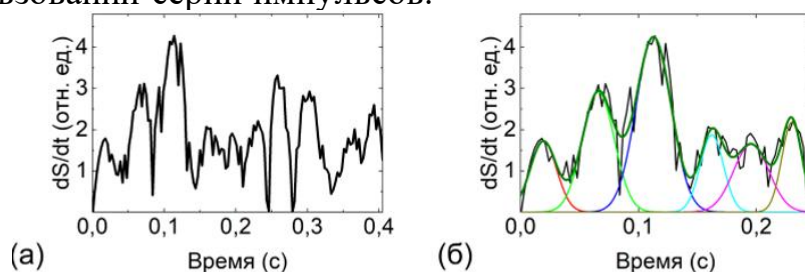


Рисунок 16 – Зависимости от времени скорости образования изолированных доменов dS/dt при переключении серией импульсов. Аппроксимация суммой функций Гаусса. Длительность импульсов 200 мс, $E_{ex} = 3,1$ кВ/мм, $T = 350^\circ\text{C}$.

Был произведен анализ зависимости от времени скорости образования изолированных доменов на полярной поверхности в терминах скачков Баркгаузена [18]. Полученные зависимости были проанализированы методом Корчака, который используют для выявления скейлинговых закономерностей во фрактальных временных рядах [19]. Этот метод позволил извлечь значение показателя Херста (H), который характеризует долговременную память временных рядов, а также диапазона скейлинга ξ . Полученная суммарная кумулятивная функция распределения $N(\delta t)$ (количества интервалов времени между импульсами, превышающих δt) аппроксимировалась следующей формулой [19]:

$$N(\delta t) = B \delta t^{-(1-H)} \exp(-\delta t/\xi) \quad (4)$$

Для образования изолированных доменов на полярной поверхности при переключении серией импульсов определены значения $H = 0,75$ и $\xi = 2,5$ с, что свидетельствует о персистентном характере процесса переключения с долговременным сохранением тенденций [19].

Шестая глава посвящена исследованию кинетики доменной структуры при переключении поляризации при повышенной температуре серией одиночных импульсов в номинально чистом ортованадате кальция, после гомогенизирующего отжига.

Исходная доменная структура в CVO после отжига была визуализирована на полярном сечении методом СМПО (Рисунок 17а) и на поперечном сечении, параллельном полярному направлению, методом оптической микроскопии после селективного травления (Рисунок 17б).

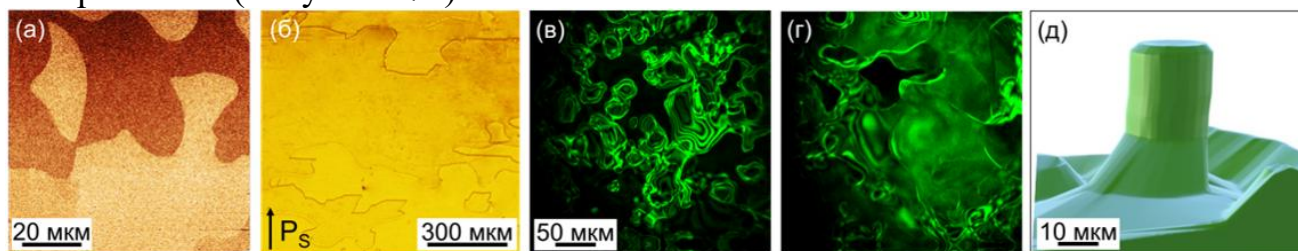


Рисунок 17 – Исходная доменная структура в CVO после отжига: (а) СМПО на полярной поверхности, (б) оптическая микроскопия после селективного травления на поперечном сечении, параллельном полярной оси. МГВГ-визуализация одной и той же области (в) вблизи полярной поверхности и на разной глубине: (г) 200 мкм. (д) 3D-МГВГ визуализация одиночного выступа из 3ДС в объеме.

Как и до отжига, домены имеют неправильную форму и дополнительно образовались плоские 3ДС, перпендикулярные полярному направлению (Рисунки 17г,д).

Кинетика доменной структуры при переключении серией одиночных импульсов исследовалась при 350°C с *in situ* оптической визуализацией доменной структуры в отраженном свете. Переключение наблюдалось уже в поле $2,5 \text{ кВ/мм}$, что значительно меньше, чем до отжига. В отличие от образцов до отжига образование отверстий в электроде наблюдалось лишь в редких случаях, благодаря уменьшению приложенного поля [А6].

Эволюция доменной структуры содержит вклад четырех процессов: (1) появление и исчезновения нестабильных небольших изолированных доменов, (2) боковой рост больших доменов в объеме, (3) появление стабильных небольших доменов на полярной поверхности, (4) боковой рост доменов на поверхности.

(1) Появление нестабильных небольших изолированных доменов на поверхности при приложении электрического поля происходило в результате роста конических выступов из 3ДС исходных объемных доменов (Рисунок 18а-г). Отключение поля приводило к их полному обратному переключению (Рисунок 18д).

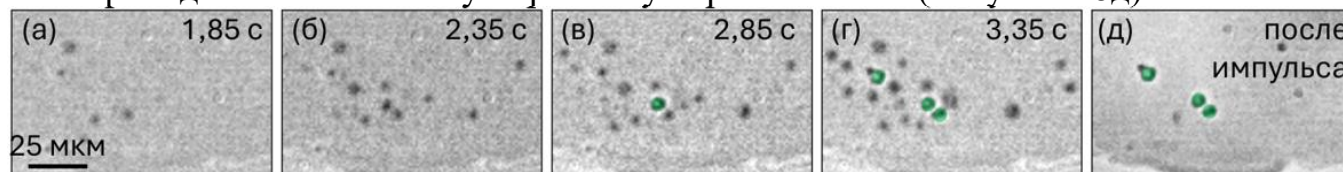


Рисунок 18 – Образование нестабильных доменов на полярной поверхности при переключении серией одиночных импульсов в CVO после отжига: (а-г) в поле и (д) после окончания импульса. Оптическая визуализация. Отверстия в электроде выделены. $E_{\text{ex}} = 2,5 \text{ кВ/мм}$, $T = 350^{\circ}\text{C}$.

(2) Рост больших доменов в объеме за счет необратимого бокового движения 3ДС перпендикулярно полярному направлению со скоростью около 2 мкм/с при $E_{\text{ex}} = 2,5 \text{ кВ/мм}$ и $T = 350^{\circ}\text{C}$ наблюдался вблизи края электрода (Рисунок 19). При этом за счет запаздывания объёмного экранирования образуются области с частично заэкранированным деполяризующим полем – «свежие 3ДС». Боковой рост доменов в объеме сегнетоэлектриков наблюдался впервые. Этот эффект может быть отнесен за счет минимальной плотности связанного заряда на краю домена, локализованного в объеме. Наименьшая плотность экранирующих зарядов облегчает формирование ступеней на поверхности 3ДС вблизи края домена, что приводит к боковому росту.

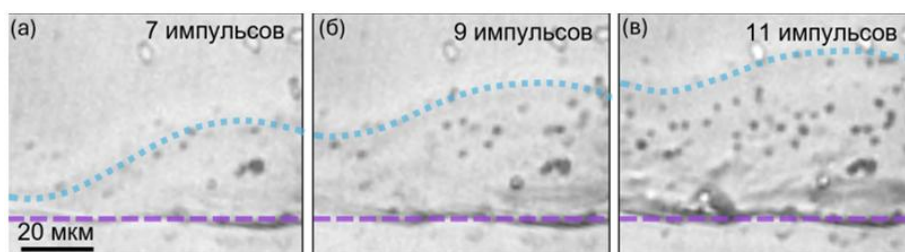


Рисунок 19 – Боковое движение ЗДС в объеме и появление стабильных изолированных доменов над свежей ЗДС при переключении серией одиночных импульсов в CVO после отжига. Оптическая визуализация. Стенка отмечена синим, край электрода – фиолетовым. $E_{ex} = 2,5$ кВ/мм, $T = 350^\circ\text{C}$.

(3) Появление на полярной поверхности стабильных (не исчезающих после выключения внешнего поля) изолированных небольших доменов наблюдалось только над свежими ЗДС. Типичные диаметры изолированных доменов составляли не более 5 мкм. Количество доменов росло с увеличением количества импульсов (Рисунок 19).

Статистический анализ образования и роста небольших доменов на полярной поверхности вблизи линейно растущей свежей ЗДС (Рисунок 20а) показывает, что стабильные домены начинают появляться только после трех импульсов общей длительностью около 9 с (Рисунок 20б). Полученное время задержки можно отнести к интервалу времени, который необходим для формирования достаточно большого бокового сдвига ЗДС, необходимого для появления выступов. Скорость образования новых выступов на свежих участках ЗДС в объеме составляет около $3,3 \pm 0,2 \text{ с}^{-1}$.

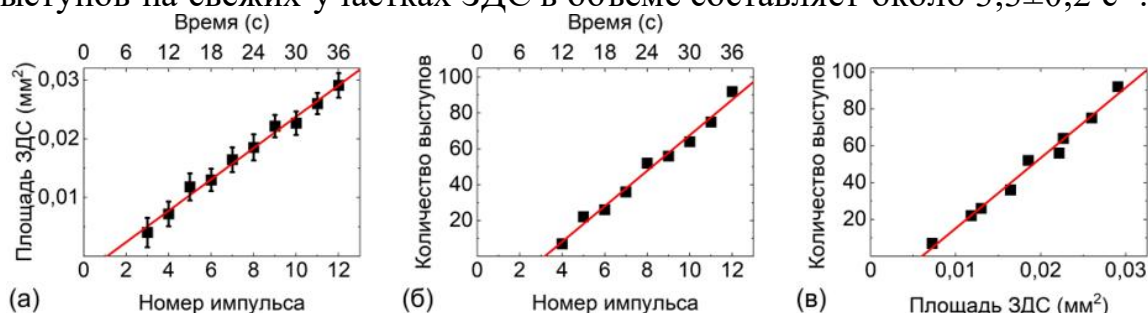


Рисунок 20 – (а) Зависимость площади свежей ЗДС от количества импульсов. Зависимости количества доменов, образовавшихся над свежей ЗДС: (б) от количества импульсов и (в) от площади свежей ЗДС. Представлены данные в области на рисунке 27. $E_{ex} = 2,5$ кВ/мм, $T = 350^\circ\text{C}$.

(4) Боковой рост стабильных доменов, появившихся на полярной поверхности над свежей ЗДС, происходит во время приложения следующих импульсов поля (Рисунок 21). Скорость бокового роста домена на поверхности составляет 0,4 мкм/с при $E_{ex} = 2,5$ кВ/мм, $T = 350^\circ\text{C}$.

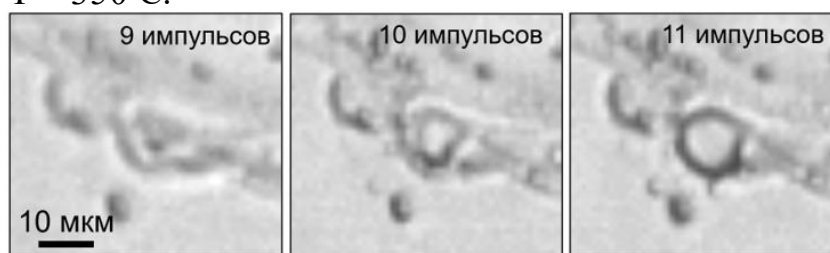


Рисунок 21 – Рост домена на полярной поверхности над свежей ЗДС при переключении серией одиночных импульсов в CVO после отжига. $E_{ex} = 2,5$ кВ/мм, $T = 350^\circ\text{C}$.

Зависимость от времени скорости образования изолированных доменов dS/dt при приложении серии одиночных импульсов в CVO после отжига была аппроксимирована суммой функций Гаусса. Усредненное значение полуширины аппроксимиру-

ющих функций составило 0,09 с. Это значение значительно меньше, чем при переключении одиночным импульсом, что свидетельствует об ускорении процесса переключения в образце после гомогенизирующего отжига.

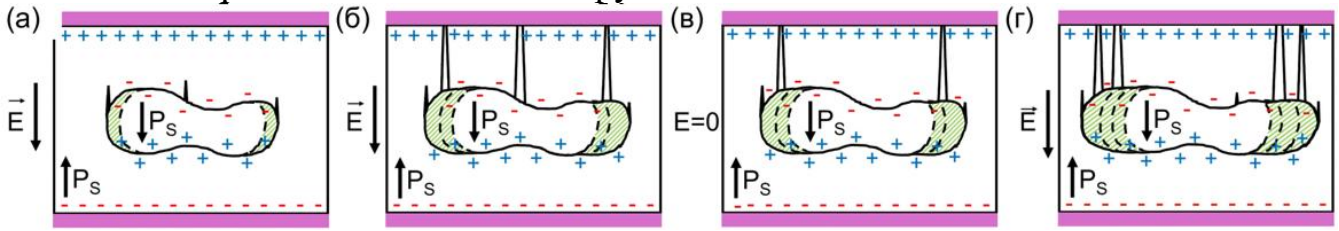


Рисунок 22 – Схемы этапов эволюции доменной структуры при переключении серией одиночных импульсов: (а) формирование свежей ЗДС и выступов на ней в поле, (б) появление выступов на краях свежей ЗДС в поле, (в) полное обратное переключение нестабильных выступов, появившихся вдали от края ЗДС без поля, (г) боковой рост стабильных выступов на полярной поверхности в поле.

Таким образом, можно выделить четыре основных этапа эволюции доменной структуры при приложении серии импульсов поля: (1) Боковое движение доменных стенок, расположенных в объеме, приводящее к образованию свежей ЗДС и появлению выступов, в поле (Рисунок 22а). (2) Продолжение появления выступов на ЗДС и их рост к полярной поверхности, в поле (Рисунок 22б). (3) Полное обратное переключение неустойчивых выступов, появившихся вдали от края свежей ЗДС, без поля (Рисунок 22в). (4) Боковой рост стабильных выступов, достигших полярной поверхности, в поле (Рисунок 22г).

Линейная зависимость общего количества выступов от площади свежей ЗДС (Рисунок 20в) позволяет утверждать, что они образуются только в узкой полосе вблизи края растущей ЗДС с максимальной величиной не успевшего заэкранироваться остаточного деполяризующего поля. Методом конечных элементов было рассчитано пространственное распределение полярной компоненты остаточного деполяризующего поля $E_{rd,z}$, возникающего вблизи домена эллиптической формы, расположенного в объеме монокристалла, при его смещении из полностью заэкранированного состояния. Был использован двумерный подход к моделированию с использованием конечных элементов второго порядка для стационарного закона Гаусса. Размер элементов вблизи доменной границы домена составлял 3,5 нм и увеличивался до 2 мкм при приближении к границе модели. Домен представлял собой эллипс с малой осью, ориентированной вдоль полярного направления. Размеры полуосей 5 мкм и 1 мкм. Пространственное распределение связанного заряда на доменной стенке рассчитывалось как $\sigma(\alpha) = 2 P_s \sin(\alpha)$, где α – угол между полярной осью и касательной к ЗДС. Внешние граничные условия представляли собой заземление слоев бесконечных элементов.

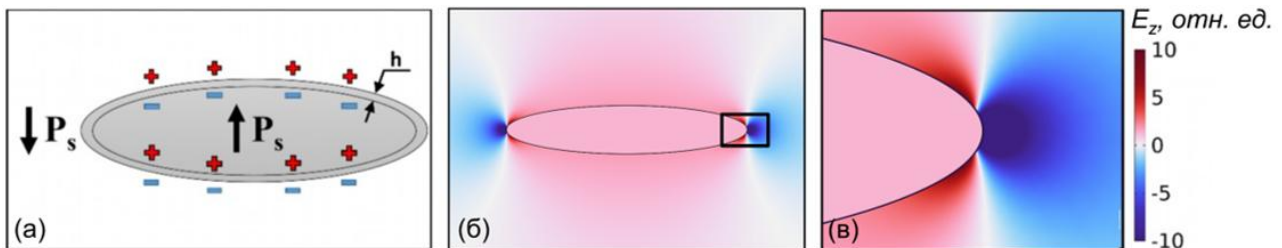


Рисунок 23 – Моделированное пространственное распределение полярной компоненты остаточного деполяризующего поля $E_{rd,z}$ вблизи домена. (а) Схема домена с экранирующими зарядами, смещенными при приложении поля на 10 нм. Распределение $E_{rd,z}$: (б) общий вид, (в) увеличенная область.

В случае, когда в результате смещения ЗДС экранирующие заряды располагаются на расстоянии $h = 10$ нм от связанных зарядов (Рисунок 23а), было продемонстрировано, что максимум $E_{rd,z}$ находится вблизи краев домена (Рисунок 23б,в). Такое распределение поля подтверждает экспериментальные наблюдения появления стабильных доменов на некотором расстоянии от границы растущей объемной области.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

Проведенные исследования исходной доменной структуры, а также эволюции доменной структуры при переключении поляризации в номинально чистых и легированных монокристаллах CVO позволили сделать следующие основные выводы:

1. Впервые показано, что исходная доменная структура CVO представляет собой неправильный трехмерный доменный лабиринт с гладкими заряженными доменными стенками (ЗДС), стабильность которых обусловлена эффективным объемным экранированием деполяризующего поля и малой величиной пироэлектрического поля, возникающего при охлаждении.

2. Показано, что изменение доменной структуры в результате облучения CVO импульсом лазерного излучения в дальнем ИК диапазоне, поглощаемом в поверхностном слое, происходит за счёт пироэлектрического поля, а также поля, создаваемого связанными зарядами, локализованными на образующихся границах двойников.

3. Показано, что в результате облучения сильно сфокусированным фемтосекундным лазерным излучением в ближнем ИК диапазоне в объёме CVO, за счет двухфотонного поглощения вблизи фокуса формируются неполярные включения и обволакивающие их домены, растущие в пироэлектрическом поле.

4. Впервые обнаружена аномальная кинетика доменной структуры в электрическом поле, заключающаяся в проращении к полярной поверхности конических выступов на заряженной доменной стенке, приводящему к образованию отверстий в электродах и исчезновению выступа.

5. Впервые показано, что проращение на поверхность выступов на заряженных доменных стенках происходит последовательно на отдельных участках с однородным локальным отклонением ЗДС от полярной оси.

6. Показано, что при переключении серией импульсов в CVO с исходной доменной структурой реализуется рост крупных доменов за счет движения гладких доменных границ в объёме и на поверхности.

7. Анализ зависимости от времени суммарной площади доменов, возникающих на поверхности, в терминах шумов Баркгаузена позволил выявить персистентный характер эволюции доменной структуры с долговременным сохранением тенденций.

8. Показано, что гомогенизирующий отжиг CVO в богатой кальцием атмосфере приводит к значительному уменьшению пороговых полей и формированию плоских заряженных доменных стенок.

9. Впервые на примере CVO обнаружен аномальный боковой рост доменов с заряженной доменной стенкой в объёме одноосного сегнетоэлектрика за счет формирования ступеней на границе домена с минимальной концентрацией связанных зарядов.

Перспективы дальнейшей разработки темы:

Результаты, полученные в ходе исследований, будут использованы для развития методов доменной инженерии при создании регулярных доменных структур в од-

ноосных сегнетоэлектриках. Будут проведены детальные систематические исследования роста доменов в объеме одноосного сегнетоэлектрика с заряженной доменной стенкой. Будут разработаны методы создания монокристаллического состояния в кристаллах ортованадата кальция.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Glass, A.M. Calcium orthovanadate, $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ – a new high-temperature ferroelectric / A.M. Glass, S.C. Abrahams, A.A. Ballman, G. Loiacono // *Ferroelectrics*. – 1977. – Vol. 17. – № 1. – P. 579–582.
2. Voronina, I.S. Growth and properties of manganese doped $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ single crystals / I.S. Voronina, V.V. Voronov, E.E. Dunaeva, L.D. Iskhakova, A.G. Papashvili, M.E. Doroshenko, L.I. Ivleva // *J. Cryst. Growth*. – 2021. – Vol. 555. – P. 125965.
3. Brixner, L.H. Calcium orthovanadate $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ – a new laser host crystal / L.H. Brixner, P.A. Flournoy // *J. Electrochem. Soc.* – 1965. – Vol. 112. – P. 303–308.
4. Yamada, M. First-order quasi-phase matched LiNbO_3 waveguide periodically poled by applying an external field for efficient blue second-harmonic generation / M. Yamada, N. Nada, M. Saitoh, K. Watanabe // *Appl. Phys. Lett.* – 1993. – Vol. 62. – № 5. – P. 435–436.
5. Gonzalez, M. Influence of parameters in vapor transport equilibration treatment on composition and homogeneity of LiTaO_3 single crystals / M. Gonzalez, S. Margueron, T. Murauskas, P. Boulet, L. Gauthier-Manuel, B. Dulmet, A. Bartaszyte // *Phys. Status Solidi A*. – 2022. – Vol. 222. – P. 2400129.
6. Rueden, C.T. ImageJ2: ImageJ for the next generation of scientific image data / C.T. Rueden, J. Schindelin, M.C. Hiner, B.E. DeZonia, A.E. Walter, E.T. Arena, K.W. Eliceiri // *BMC Bioinformatics*. – 2017. – Vol. 18. – P. 529.
7. Esin, A.A. The electronic conductivity in single crystals of lithium niobate and lithium tantalate family / A.A. Esin, A.R. Akhmatkhanov, V.Y. Shur // *Ferroelectrics*. – 2016. – Vol. 496. – № 1. – P. 102–109.
8. Yatsenko, A. V. Analysis of the ionic contribution to the electrical conductivity of LiNbO_3 crystals / A.V. Yatsenko, S.V. Yevdokimov, A.A. Yatsenko // *Ferroelectrics*. – 2021. – Vol. 576. – № 1. – P. 157–162.
9. Yatsenko, A. V. Specific features of electrical conductivity of LiTaO_3 and LiNbO_3 crystals in the temperature range of 290–450 K / A.V. Yatsenko, M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, A.S. Pritulenko, S.V. Yevdokimov // *Phys. Solid State*. – 2015. – Vol. 57. – № 8. – P. 1547–1550.
10. Shur, V. Arising and evolution of the domain structure in ferroics / V. Shur, E. Rumyantsev // *J. Korean Phys. Soc.* – 1998. – Vol. 32. – P. 727–732.
11. Kämpfe, T. Real-time three-dimensional profiling of ferroelectric domain walls / T. Kämpfe, P. Reichenbach, A. Haußmann, T. Woike, E. Soergel, L.M. Eng // *Appl. Phys. Lett.* – 2015. – Vol. 107. – № 15. – P. 152905.
12. Park, B.M. Relation between mechanical twinning and cracking in stoichiometric lithium niobate single crystals / B.M. Park, K. Kitamura, Y. Furukawa, Y. Ji // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1997. – Vol. 80. – № 10. – P. 2689–2692.
13. Shur, V.Y. Self-assembled shape evolution of the domain wall and formation of nanodomain wall traces induced by multiple IR laser pulse irradiation in lithium niobate / V.Y. Shur, E.A. Mingaliev, M.S. Kosobokov, M.S. Nebogatikov, A.I. Lobov, A.V. Makaev // *J. Appl. Phys.* – 2020. – Vol. 127. – № 9. – P. 094103.
14. Shur, V.Y. Formation of self-similar surface nano-domain structures in lithium niobate under highly nonequilibrium conditions / V.Y. Shur, D.K. Kuznetsov, A.I. Lobov, E.V. Nikolaeva, M.A. Dolbilov, A.N. Orlov, V.V. Osipov // *Ferroelectrics*. – 2006. – Vol. 341. – № 1. – P. 85–93.
15. Shur, V.Y. et al. Dimensionality increase of ferroelectric domain shape by pulse laser irradiation / V.Y. Shur, M.S. Kosobokov, A.V. Makaev, D.K. Kuznetsov, M.S. Nebogatikov, D.S. Chezganov, E.A. Mingaliev // *Acta Mater.* – 2021. – Vol. 219. – P. 117270.
16. Greshnyakov, E.D. Tip-induced domain growth on the non-polar cut of lithium niobate with various stoichiometry deviations / E.D. Greshnyakov, A.P. Turygin, V.I. Pryakhina, V.Y. Shur // *J. Appl. Phys.* – 2022. – Vol. 131. – № 21. – P. 214103.

17. Greshnyakov, E.D. Charged domain walls in lithium niobate and lithium tantalate crystals with composition gradients / E.D. Greshnyakov, B.I. Lisjikh, A.R. Akhmatkhanov, V.Y. Shur // *Ferroelectrics*. – 2023. – Vol. 604. – № 1. – P. 31–38.

18. Shur, V.Y. Barkhausen jumps during domain wall motion in ferroelectrics / V.Y. Shur, E.L. Romyantsev, D.V. Pelegov, V.L. Kozhevnikov, E.V. Nikolaeva, E.L. Shishkin, A.P. Chernykh, R.K. Ivanov // *Ferroelectrics*. – 2002. – Vol. 267. – № 1. – P. 347–353.

19. Russ, J.C. Fractal Dimension Measurement of Engineering Surfaces / J.C. Russ // *Int. J. Mach. Tools Manuf.* – 1998. – Vol. 38. – № 5–6. – P. 567–571.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

A1. Shishkina E.V. / Micro-Raman domain imaging in calcium orthovanadate single crystals / E.V. Shishkina, E.D. Greshnyakov, P.S. Zelenovskiy, **V.V. Yuzhakov**, L.I. Ivleva, V.Y. Shur // *Ferroelectrics*. – 2021. – Vol. 576. – P. 85–93. – 0,5 п.л./0,1 п.л. – (Scopus, Web of Science).

A2. Shishkina, E.V. As-grown domain structure in calcium orthovanadate crystals / E.V. Shishkina, **V.V. Yuzhakov**, M.S. Nebogatikov, E.V. Pelegova, E.A. Linker, L.I. Ivleva, V.Y. Shur // *Crystals*. – 2021. – Vol. 11(12). – P. 1508. – 0,5 п.л./0,1 п.л. – (Scopus, Web of Science).

A3. Shishkina E.V. / Domain structure evolution during polarization reversal in calcium orthovanadate single crystals / E.V. Shishkina, M.A. Chuvakova, **V.V. Yuzhakov**, A.R. Akhmatkhanov, E.V. Pelegova, M.S. Nebogatikov, A.D. Ushakov, E.A. Linker, L.I. Ivleva, V.Y. Shur // *Journal of Applied Physics*. – 2022. – Vol. 132(18). – P. 184101. – 0,5 п.л./0,1 п.л. – (Scopus, Web of Science).

A4. Shishkina E.V. / Domain structure evolution in calcium orthovanadate crystal induced by IR laser irradiation // E.V. Shishkina, **V.V. Yuzhakov**, A.R. Akhmatkhanov, E.V. Pelegova, L.I. Ivleva, A.V. Makaev, V.Y. Shur // *Ferroelectrics*. – 2022. – Vol. 592. – P. 83–89. – 0,5 п.л./0,1 п.л. – (Scopus, Web of Science).

A5. Yuzhakov V.V. / Domain structure evolution during polarization reversal in calcium orthovanadate single crystals / **V.V. Yuzhakov**, M.A. Chuvakova, E.V. Shishkina, A.R. Akhmatkhanov, E.V. Pelegova, L.I. Ivleva, V.Y. Shur // *Ferroelectrics*. – 2023. – Vol. 604. – P. 101–106. – 0,5 п.л./0,1 п.л. – (Scopus, Web of Science).

A6. Yuzhakov V.V. / Kinetics of the domain structure in calcium orthovanadate crystals under application of the series of electric field pulses / **V.V. Yuzhakov**, M.A. Chuvakova, E.V. Shishkina, M.S. Nebogatikov, E.A. Linker, A.R. Akhmatkhanov, E.V. Pelegova, L.I. Ivleva, V.Y. Shur // *Ferroelectrics*. – 2024. – Vol. 618. – P. 1339–1345. – 0,5 п.л./0,1 п.л. – (Scopus, Web of Science). **Q4**

A7. Yuzhakov V.V. / Field-induced evolution of as-grown domain structure in annealed calcium orthovanadate crystal / **V.V. Yuzhakov**, M.A. Chuvakova, A.P. Turygin, E.V. Shishkina, M.S. Nebogatikov, E.A. Linker, A.R. Akhmatkhanov, M.S. Kosobokov, S.A. Melnikov, E.V. Pelegova, L.I. Ivleva, V.Y. Shur // *Crystals*. – 2025. – Vol. 15(4). – P. 315. – 0,5 п.л./0,1 п.л. – (Scopus, Web of Science). **Q2**

Другие публикации:

Результаты работы были также опубликованы в 9 тезисах всероссийских и международных конференций.