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

Чувакова Мария Артёмовна

# ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ, КИНЕТИКА ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ И ФОРМИРОВАНИЕ ДЕНДРИТНЫХ ДОМЕНОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ И ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ

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

# Оглавление

Введение	6
Глава 1. Литературный обзор	
1.1. Основные определения	
1.2. Механизмы экранирования	
1.2.1. Внутреннее экранирование	
1.3. Эволюция доменной структуры	
1.3.1. Кинетический подход к эволюции доменной структури	51
1.4. Формы доменов	
1.4.1. Моделирование эволюции формы небольшого появл домена	іяющегося 25
1.4.2. Моделирование распределения локального поля	
1.4.3. Форма многоугольного домена	
1.5. Визуализация доменной структуры	
1.6. Ниобат лития и танталат лития – физические характеристики	
1.6.1. Доменная структура	
1.6.2. Исследование интегральных характеристик перекл монокристаллах ниобата и танталата лития	ючения в
1.7. Образование искусственного диэлектрического слоя при пере	еключении
поляризации с электродами из хрома	
1.8. Доменная инженерия	
1.8.1. История и основные тенденции	
1.8.2. История создания регулярных доменных стр	руктур в
сегнетоэлектриках	

1.8.3	Существующие проблемы микро- и нанодоменной инженерии
1.9. Крат	кие выводы 45
Глава 2. Иссле,	дуемые образцы, экспериментальные установки и методики 46
2.1. Иссл	едуемые материалы 46
2.1.1	Состав образцов 47
2.2. Эксп	ериментальная установка 47
2.3. Подг	отовка образцов 48
2.3.1	Нанесение твердотельных электродов 49
2.3.2	Нанесение тонких пленок диоксида кремния 49
2.3.3	Нанесение искусственного диэлектрического слоя фоторезиста
2.3.4	Подготовка образцов для визуализации статической доменной
	структуры
2.4. Визу	ализация статической доменной структуры 51
2.5. Инте	гральные методы исследования кинетики доменной структуры 51
2.5.1	Анализ токов переключения в подходе Колмогорова-Аврами . 53
2.5.2	Зависимость коэрцитивного поля от скорости изменения
	внешнего поля
2.5.3	Исследование процесса релаксации поля объемного
	экранирования
2.6. Метс	дика создания регулярных доменных структур 56
2.7. Комп	ьютерное моделирование движения доменной стенки 57
Глава 3. Особе	нности переключения поляризации и кинетики доменной
структ	уры в монокристаллах семейства танталата лития 59
3.1. Танта	алат лития с составом близким к конгруэнтному (NCLT) [A4] 59

3.2. Конгруэнтный танталат лития, легированный 8 моль% MgO (MgOCLT)
[A3]
3.3. Стехиометрический танталат лития, легированный 1 моль% MgO [A1]
3.4 Созлание регулярных доменных структур [А5 А6 А9] 69
3.4.1. РДС в MgOCL1 69
3.4.2. РДС в MgOSLT 70
3.4.3. РДС в MgOLN 71
3.4.4. Веерная РДС в MgOLN 72
3.5. Краткие выводы
Глава 4. Формирование квазирегулярных доменных структур при переключении
поляризации с диэлектрическим слоем при комнатной температуре 75
4.1. Переключение MgOSLT с электродами из Cr
4.2. Переключение поляризации в NCLT с диэлектрическим слоем и с
жидкими электродами [А4]77
4.3. Краткие выводы 79
Глава 5. Формирование дендритных доменных структур при переключении
поляризации с диэлектрическим слоем при повышенных температурах
5.1. Исследование дендритных доменов в CLN
5.2. In situ визуализация роста дендритных снежинок в CLN
5.3. Визуализация дендритных доменов в объеме
5.4. Обоснование полученных результатов
5.5. Формирование самоупорядоченных доменных структур в градиентном
поле за пределами электрода
5.6. Краткие выводы 91

Заключение	
Список условных обозначений и сокращений	
Список использованных источников	
Список публикаций по теме диссертации	108

#### Введение

#### Актуальность темы исследования

Монокристаллы ниобата лития (LiNbO<sub>3</sub>, LN) и танталата лития (LiTaO<sub>3</sub>, LT) с периодическими доменными структурами рассматриваются в качестве основных нелинейно-оптических материалов [1,2] для когерентных преобразователей частоты света, включая генерацию второй гармоники [A5] и оптическую параметрическую генерацию [3], [А6]. Кроме того, следует упомянуть новые области применения периодических доменных структур, включая наноэлектронику доменных стенок [4] и сегнетоэлектрическую литографию [5]. Известно, что для эффективного преобразования частоты света необходимо создавать специализированные доменные структуры с воспроизводимостью периода около 20 нм [6]. Необходимость такой высокой точности требует глубоких знаний о кинетике доменов в монокристаллах LN и LT [7]. Объемное единственной экранирование, являющееся возможностью компенсации остаточного деполяризующего поля и стабилизации заданных метастабильных ДС, в значительной степени определяет кинетику ДС [8]. Поэтому изучение особенностей влияния процесса объемного экранирования на эволюцию ДС имеет решающее значение для создания периодически поляризованных монокристаллов LN и LT для нелинейно-оптических применений. Последнее время для увеличения эффективности и мощности преобразования длины волны особое внимание уделяется созданию регулярных ДС в LT конгруэнтного состава, легированном 8 мол.% MgO (MgOCLT) и в LT с составом близким к стехиометрическому, легированном 1 мол.% MgO (MgOSLT) [9]. Однако, кинетика ДС и переключение поляризации в этих материалах слабо изучены.

# Степень разработанности темы исследования

Ранее было показано, что в LN и LT поле смещения, создаваемое объемным экранированием, пропорционально степени отклонения от стехиометрического состава [10]. Процесс объемного экранирования и кинетика ДС детально изучены в монокристаллах конгруэнтного и стехиометрического составов [11–13], тогда как

в кристаллах с промежуточной степенью отклонения от стехиометрического состава (NCLT) и LT, легированных оксидом магния для улучшения оптических свойств, эти свойства необходимо исследовать. Кроме того, представляет значительный интерес экспериментальное исследование формирования квазирегулярных субмикронных ДС в монокристаллах LN и LT в электрическом поле, обнаруженное ранее только в результате воздействия интенсивного лазерного излучения [14,15].

# Цели и задачи исследования

Цель работы – экспериментальное исследование кинетики доменов, переключения поляризации и формирования дендритных доменных структур в монокристаллах семейства ниобата лития и танталата лития.

Для реализации поставленной цели были сформулированы следующие основные задачи:

- 1. Определить основные параметры процесса переключения поляризации и выявить стадии эволюции ДС в кристаллах NCLT, MgOSLT и MgOCLT.
- 2. Провести детальный анализ токов переключения и петель гистерезиса в кристаллах NCLT, MgOSLT и MgOCLT.
- 3. Исследовать формирование самоорганизованных квазирегулярных ДС в LT при переключении с металлическими электродами и с диэлектрическим слоем.
- Исследовать формирование дендритных доменов при переключении поляризации в однородном поле при повышенных температурах в CLN и CLT с диэлектрическим слоем.
- 5. Предложить модель для объяснения процесса формирования дендритных доменов в рамках кинетического подхода и произвести компьютерное моделирование качественного изменения формы движущейся доменной стенки при запаздывании экранирования.

#### Научная новизна результатов.

Впервые детально исследован процесс переключения поляризации и эволюция доменной структуры в монокристаллах танталата лития конгруэнтного состава, легированных 8 мол.% MgO и с составом близким к стехиометрическому,

легированных 1 мол.% MgO, а также с промежуточной степенью отклонения от стехиометрического состава. Обнаружено формирование самоорганизованных квазирегулярных субмикронных полосовых доменов при переключении поляризации при комнатной температуре с металлическими электродами и поверхностным диэлектрическим слоем. Впервые выявлен эффект формирования дендритных сегнетоэлектрических доменов при переключении поляризации при повышенных температурах на примере CLN и CLT с поверхностным диэлектрическим слоем. Формирование дендритных доменов объяснено в рамках кинетического подхода, основанного на аналогии между ростом доменов и кристаллов.

#### Теоретическая и практическая значимость работы.

Впервые в сегнетоэлектриках обнаружено и изучено формирование дендритных доменов при переключении поляризации в CLN и CLT с поверхностным диэлектрическим слоем при повышенной температуре. Показано, что возможность детального изучения роста сегнетоэлектрических доменов позволяет использовать сегнетоэлектрики в качестве модельного материала для изучения формирования дендритных структур, ЧТО имеет значительную практическую значимость. Установлено, что последовательная аналогия между ростом доменов и кристаллов позволяет успешно объяснять формирование дендритных доменов. Изучение кинетики доменов и процессов переключения поляризации в актуальных для создания регулярных ДС кристаллах LT позволило изготовить преобразователи частоты лазерного излучения с высокой эффективностью.

# Методология и методы исследования.

*In situ* визуализация эволюции ДС проводилась с помощью оптической микроскопии. Визуализация статической ДС на поверхности, выявленной селективным химическим травлением, – с помощью: (1) оптической микроскопии в режиме фазового контраста, (2) сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и (3) сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ). Визуализация доменов в объеме – с помощью: (1) конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния (КМКР)

8

и (2) микроскопии генерации второй гармоники типа Черенкова (МГВГ). Измерение токов переключения в постоянном и переменном поле, а также петель гистерезиса в переменном линейно растущем поле производилось с помощью экспериментальной установки на основе модифицированной схемы Мерца. Моделирование пространственного распределения электрического поля на движущейся доменной стенке было выполнено методом конечных элементов с использованием модулей Electrostatics и Moving Mesh программного обеспечения COMSOL Multiphysics.

Процесс переключения поляризации и кинетика доменной структуры исследовались в монокристаллах семейства танталата лития (LT):

- LT с составом близким к конгрузнтному (NCLT)
- LT конгруэнтного состава, легированный 8 мол.% MgO (MgOCLT)
- LT с составом близким к стехиометрическому, легированный 1 мол.% MgO (MgOSLT)

Формирование дендритных доменных структур исследовалось в конгруэнтных монокристаллах ниобата лития (CLN) и танталата лития (CLT).

#### Положения, выносимые на защиту:

- Кинетика ДС при переключении в NCLT и MgOSLT обусловлена движением макроскопических доменных стенок от края электрода и их слиянием с изолированными доменами, а скачкообразное ускорение переключения в MgOSLT обусловлено слиянием шестиугольных доменов большой площади.
- 2. Увеличение скорости переключения в MgOCLT в результате циклического переключения обусловлено образованием остаточных изолированных доменов.
- Значительное уменьшение коэрцитивного поля без изменения формы доменов в результате сильного легирования MgO (MgOCLT), как и при приближении состава к стехиометрическому, обусловлено уменьшением концентрации объемных дефектов.
- 4. Формирование квазирегулярных ансамблей полосовых доменов субмикронной ширины в MgOSLT при переключении поляризации с металлическими

электродами обусловлено образованием при нанесении электрода поверхностного слоя с повышенной концентрацией кислородных вакансий.

- 5. Формирование дендритных доменов в однородном поле при переключении поляризации при повышенных температурах в LN и LT с искусственным диэлектрическим слоем обусловлены анизотропным ростом и ветвлением полосовых доменов.
- Качественное изменение формы доменных стенок обусловлено неэффективным экранированием при наличии диэлектрического слоя, которое увеличивает остаточное деполяризующее поле и неоднородно замедляет уширение полосовых доменов.

#### Степень достоверности и апробация результатов.

Степень достоверности проведенных исследований обеспечивается применением поверенных и калиброванных средств измерений, аттестованных методик измерений, надежной статистикой экспериментов, применением современных и независимых методов обработки экспериментальных данных, согласием с результатами других авторов и непротиворечивостью известным физическим моделям.

Основные результаты работы были представлены на 26 российских и международных конференциях и симпозиумах, включая 11 докладов, сделанных лично автором: 1-2) 20<sup>й</sup> и 21<sup>й</sup> Всероссийских конференциях по физике сегнетоэлектриков (ВКС-ХХ, Красноярск, 2014; ВКС-ХХІ, Казань, 2017); 3-4) International conference "Piezoresponse force microscopy and nanoscale phenomena in polar materials" (PFM-2014, Екатеринбург, PFM-2015 Сингапур); 5-6) European conferences on applications of polar dielectrics (ЕСАРD, Вильнюс, 2014, Москва, 2018); 7-8) Russia/CIS/Baltic/Japan symposia on ferroelectrics (RCBJSF, Рига, 2014, Санкт-Петербург, 2018); 9) Joint Conference of 9th Asian Meeting on Ferroelectrics and 9th Asian Meeting on Electroceramics (AMF-AMEC-2014, Шанхай), 10-11) International Symposium on Ferroic Domains and Micro- to Nanoscopic Structures (ISFD -12, Нанкин, ISFD -16, Ванкувер), 12) International workshop on phase transitions and inhomogeneous states in oxides (PTISO, Казань, 2015); 13) 13th

European Meeting on Ferroelectricity (Порто, 2015), 14) Joint RCBJSF-IWRF Conference (Мацуэ, 2016); 15-16) International workshop "Modern nanotechnologies" (IWMN, Екатеринбург, 2015; 2016); 17-18) International conference "Scanning probe microscopy" (SPM, Екатеринбург, 2017, 2018); 19) 25th International Conference on Advanced Laser Technologies (ALT'17, Бусан, 2017), 20) International Workshop on Topological Structures in Ferroic Materials (TOPO 2019, Прага), 21) CLEO/Europe-EQEC (Мюнхен, 2019), 22) International Symposium Fundamentals of Laser Assisted Micro- and Nanotechnologies (Санкт-Петербург, 2019), 23) International conference "Mechanisms and Non-linear Problems of Nucleation and Growth of Crystals and Thin Films (MGCTF'19, Санкт-Петербург, 2019), 24) Joint International Conference "Scanning probe microscopy and Russia-China Workshop on Dielectric and Ferroelectric Materials" (SPM-2019-RCWDFM, Екатеринбург, 2019), 25) 13th International Conference "Functional Materials and Nanotechnologies" (FM&NT-2020, Вильнюс) 26) X Международной конференции по фотонике и информационной оптике (Москва, 2021).

Публикации и личный вклад автора. Основные результаты опубликованы в 45 печатных работах, в том числе в 10 статьях в рецензируемых научных изданиях, входящих в международные базы цитирования Scopus и Web of Science, и в 35 тезисах международных и Всероссийских конференций. Диссертационная оборудования работа выполнена с использованием Уральского центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» ИЕНиМ УрФУ в рамках исследований, проводимых при частичной поддержке РНФ (гранты №14-12-00826, 2014-2016 гг.; №14-12-00826, 2017-2018 гг.; №19-12-00210, 2019-2021 гг.), РФФИ (грант №18-29-20077, 2018-2020 гг.), а также стипендий Губернатора Свердловской области (2017/18 и 2018/2019 уч.г.), Президента Российской Федерации и Правительства Российской Федерации (приказ №1127 от 11.12.2018, приказ №1193 от 19.12.2018).

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. Анализ и обработка результатов проводились лично автором. Исследования ДС проводились совместно с к.ф.-м.н., с.н.с. А.Р. Ахматхановым. Визуализация ДС методами оптической микроскопии проводилась лично автором, методом СЭМ – совместно с к.ф.-м.н., с.н.с. Д.С. Чезгановым, методом СМПО – совместно с к.ф.-м.н., н.с А.П. Турыгиным, методом МГВГ – совместно с к.ф.-м.н., с.н.с. Д.О. Аликиным, методом КМКР – совместно с к.ф.-м.н., н.с. М.С. Зеленовским, моделирование производилось совместно с к.ф.-м.н., н.с. М.С. Кособоковым и к.ф.-м.н., с.н.с. А.И. Лобовым.

Благодарности. Выражаю благодарность за помощь и поддержку во время работы над диссертацией моему научному руководителю, профессору Шуру Владимиру Яковлевичу, коллегам и друзьям Ахматханову А. Р., Ушакову А. Д., Батурину И. С., Есину А. А. Грешнякову Е. Д. Аликину Д. О., Турыгину А. П.

Хочу поблагодарить Шур А. Г., Пелегову Е. В., Майорову Я. А. и Пряхину В. И. за помощь в подготовке документов и решении различных административных вопросов.

Огромную благодарность хочу выразить моим родителям, Наталье Владимировне и Владимиру Викторовичу за их поддержку и веру в меня.

Спасибо Уральскому федеральному университету и Институту естественных наук и математики за предоставленную возможность не только получать знания, но и применять их на практике.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка условных обозначений и сокращений, списка использованных источников и списка публикаций по теме диссертации. Общий объем работы составляет 115 страниц, включая 65 рисунков, 8 таблиц, список использованных источников из 117 наименований.

#### Глава 1. Литературный обзор

В литературном обзоре рассматриваются современное состояние исследований процессов переключения и эволюции сегнетоэлектрической ДС во внешнем электрическом поле, обсуждаются современные представления о роли различных механизмов экранирования. Описаны физические свойства и особенности ДС монокристаллов семейства LN и LT. Представлен обзор современных методов визуализации ДС сегнетоэлектриков на поверхности и в объеме и основных тенденций доменной инженерии.

#### 1.1. Основные определения

Сегнетоэлектриком называется диэлектрик, имеющий при температурах ниже температуры Кюри спонтанную поляризацию, которую можно изменить приложением внешнего электрического поля. Спонтанная поляризация создается суммой дипольных моментов. Разрыв поляризации на полярных поверхностях приводит к появлению связных зарядов вблизи поверхности кристалла. Эти связные заряды создают деполяризующее поле, стремящееся обратить В поляризацию кристалла. ЭТОМ случае, ДЛЯ минимизации энергии деполяризующего поля кристалл разбивается на периодическую доменную средняя ширина домена соответствует структуру, при этом, минимуму поверхностной плотности энергии деполяризующего поля и поверхностной плотности энергии доменных стенок. При рассмотрении процессов формирования доменной структуры необходимо учитывать, что деполяризующие поля в кристалле компенсируются различными механизмами экранирования. Движущей силой процесса переключения является локальное электрическое поле  $(E_{loc,z})$ , которое неравномерно распределено в объеме кристалла и состоит из нескольких компонент: (1) внешнее поле ( $E_{ex,z}$ ), создаваемое приложенным напряжением, (2) деполяризующее поле ( $E_{dep.z}$ ), создаваемое связанными зарядами и зависящее от его формы, (3) поле внешнего экранирования ( $E_{scr.z}$ ), размера домена и определяемое быстрым перераспределением заряда на электродах, (4) поле

объемного экранирования (*E*<sub>*b.z*</sub>), ограниченное различными объемными процессами (Рисунок 1.7b) [26,41].

$$E_{loc.z}(r,t) = E_{ex.z}(r,t) - \left[E_{dep.z}(r,t) - E_{scr.z}(r,t)\right] - E_{b.z}(r,t)$$
(1.1)

$$E_{loc.z}(r,t) = E_{ex.z}(r,t) - E_{rd.z}(r,t) - E_{b.z}(r,t)$$
(1.2)

где  $E_{rd,z}(r, t) = E_{dep,z}(r, t) - E_{ex.scr.z}(r, t)$  – остаточное деполяризующее поле.

В зависимости от того, какие заряды (внешние или внутренние по отношению к кристаллу) участвуют в механизмах компенсации деполяризующего поля, различают внешнее и внутреннее (объемное) экранирование. Остаточное деполяризующее поле появляется в результате неполной компенсации деполяризующего поля механизмами внешнего экранирования. Процессы экранирования деполяризующего поля являются особенностью сегнетоэлектриков и определяют кинетику доменной структуры при переключении поляризации.

#### 1.2. Механизмы экранирования

Внешнее экранирование происходит за счет перераспределением внешних (по отношению к кристаллу) зарядов на полярных поверхностях. В случае, когда поверхность кристалла свободна от электродов, экранирование может происходить за счет адсорбции ионов из внешней среды или эмиссии электронов с полярных поверхностей (в вакууме). Нанесение электродов на полярные поверхности приводит к перераспределению зарядов на электродах, что сопровождается током во внешней цепи. Обычно внешнее экранирование протекает довольно быстро – за время порядка нескольких микросекунд. Рассмотренные механизмы внешнего экранирования не могут полностью компенсировать деполяризующее поле из-за наличия в сегнетоэлектрике приповерхностного диэлектрического зазора [16] (Рисунок 1.1). Это приводит к пространственному разделению связных и экранирующих зарядов, в результате чего в кристалле остается деполяризующее поле, уменьшенное на величину поля внешнего экранирования:



Рисунок 1.1 – Схема распределения полей в сегнетоэлектрическом конденсаторе, включенном во внешнюю цепь

Дальнейшее экранирование остаточного деполяризующего поля происходит за счет более медленных процессов внутреннего (объемного) экранирования.

Внутреннее экранирование является последней возможностью компенсировать остаточное деполяризующее поле. Выделяют три группы механизмов объемного экранирования: переориентация дипольных дефектов, объемная проводимость, инжекция носителей заряда из электродов через диэлектрический зазор

Объемная проводимость в сегнетоэлектриках зависит от температуры и от электронно-дырочный типа кристалла и может иметь как характер (сегнетоэлектрики-полупроводники), так и ионный характер [17]. В кристаллах семейства LN и LT преобладает ионная проводимость, обусловленная присутствием дефектов нестехиометрии. В области собственной проводимости при высоких температурах наиболее вероятными носителями заряда принято считать диффундирующие в каналах, образованных кислородными ионы лития, октаэдрами вдоль полярной оси

Переориентация дипольных дефектов. В сегнетоэлектриках часто наблюдается смещение петли гистерезиса, вызванное наличием внутренних полей из-за присутствия дипольных дефектных кластеров [18,19]. В танталате (ниобате) лития такие дефектные кластеры состоят из четырех вакансий лития и одного замещения тантала на месте лития:  $[Ta^{4+}_{Li}] = 4[V^{-}_{Li}]$  [20].



Рисунок 1.2 – Схема дипольных дефектов в нестехиометрическом танталате лития при комнатной температуре. а) и b) Схема стабильных низкоэнергетичных конфигураций дефектов, соответствующих направлениям поляризации +P<sub>s</sub> и –P<sub>s</sub> соответственно. с) Релаксация структуры дефекта после отжига при температуре выше 200 °C и последующем охлаждении до комнатной температуры [20]

После переключения поляризации такой дефектный комплекс медленно переориентируется термоактивационным способом, принимая направление, наиболее выгодное при данной доменной конфигурации [20] (Рисунок 1.2).

Инжекция носителей заряда заключается в проникновении из электрода в сегнетоэлектрик носителей заряда под действием деполяризующего поля, существующего в области диэлектрического зазора [21]. Инжектированные заряды участвуют в процессе объемного экранирования и компенсируют остаточное деполяризующее поле. Важно отметить, что инжекция возможна только из металлических электродов. Этот механизм невозможен при использовании в качестве электродов жидкого электролита. Как правило, процесс объемного экранирования происходит с участием всех рассмотренных механизмов. Конкуренция между различными механизмами приводит к существованию широкого спектра времен релаксации.

Следует отметить, что все процессы объемного экранирования протекают значительно медленнее, чем процессы внешнего экранирования. Характерные времена этих процессов варьируются в широком интервале от нескольких миллисекунд до нескольких месяцев. Таким образом, получается, что обычно время переключения значительно меньше времени объемного экранирования, и поле объемного экранирования не успевает существенно измениться за один цикл переключения. Это приводит к появлению поля смещения и не переключаемых (замороженных) областей [22].

#### 1.2.1. Внутреннее экранирование

Внутренним полем смещения в сегнетоэлектриках называют поле смещения петли диэлектрического гистерезиса (P(E)) [23] (Рисунок 1.3). Измерения в керамике титаната бария (BT), легированного никелем, показали увеличение внутреннего поля с увеличением легирования и понижением температуры [23]. Величина насыщения внутреннего поля смещения сильно уменьшается с температурой.



Рисунок 1.3 – (а) Типичная смещенная петля в керамике титаната бария, легированного никелем. (б) Временная зависимость внутреннего поля смещения при разной температуре [23].

Внутреннее поле смещения в керамике ВТ, легированного никелем, связано дефектов. с наличием внутренних дипольных Элементарная ячейка В параэлектрической фазе содержит в таком случае Ni<sup>2+</sup> на месте Ti<sup>4+</sup> и кислородную шести кислородных центров. При переходе в вакансию на одном ИЗ сегнетоэлектрическую фазу возможные положения кислородной вакансии на кислородных центрах становятся не эквивалентными, как появляется спонтанная тетрагональная деформация. Появляется наиболее поляризация И одно энергетически выгодное, четыре промежуточных и эквивалентных, и одно состояние с наибольшей энергией. Ориентированные дефектные диполи уменьшают энергию на  $\Delta G(t)$  при медленной релаксации (точка A (Рисунок 1.4)). Если спонтанная поляризация меняется на противоположную, энергия сначала увеличивается на ту же величину (точка В (Рисунок 1.4)), затем она снова релаксирует в направлении эквивалента точки А (Рисунок 1.4).



Рисунок 1.4 – Свободная энергия сегнетоэлектрика ниже температуры Кюри [23].

Внутреннее поле смещения формально эквивалентно энергетической направлений поляризации. Понижение разности двух энергии является кратковременной релаксацией дипольных дефектов, которые ориентируются в тех электрических полях, которые берут свое начало в *div P #* 0 на дефектах. В сегнетоэлектрической керамике время перераспределения В основном определяется термически активированным диффузионным скачком вакансий кислорода. В триглицинсульфате (TGS) и в других сегнетоэлектриках энергия активации для вращения дефектных диполей намного выше.

В статье [24] проводится моделирование релаксации внутреннего поля смещения в ВТ на основе термоактивационной модели переориентации дефектных комплексов в случаях растущего и уменьшающегося внутреннего поля смещения. Связь между внутренним полем смещения и концентрацией дефектных комплексов:

$$E_i = \Delta n(t) \Delta W / P_s \tag{1.3}$$

Было найдено следующее решение для разницы концентраций дефектных комплексов с занятыми положениями 1 и 3 (Рисунок 1.5) от времени:

Для растущего внутреннего поля смещения:

$$\Delta n(t) = E \exp(-\nu_1 t) + D \exp(-\nu_2 t) + n_{3\infty} - n_{1\infty}$$
(1.4)

Для принудительно уменьшающегося внутреннего поля смещения:

$$ln[\Delta n(t)/\Delta n_0] = -t4v_0 \cosh(\Delta W/kT)$$
(1.5)



Рисунок 1.5 – Ячейка решетки ВТ, содержащая ион Ni в узле Ti и вакансию кислорода V<sub>0</sub>. Ячейка представляет собой электрический диполь и упругий диполь (не показаны) [24].

Проведено сравнение с экспериментальными данными. Для измерения релаксации внутреннего поля смещения образец нагревался выше температуры Кюри, через минуту после охлаждения до исследуемой температуры образец поляризовался приложением двух периодов треугольного импульса внешнего электрического поля, что давало петлю диэлектрического гистерезиса. Затем такое же переключение повторяли через разные промежутки времени, что дало набор петель, измеренных с разным временем между переключениями.

Принудительное уменьшение внутреннего поля смещения проводилось с помощью циклического переключения поляризации с частотой 0,25 Гц. Измерялось изменение внутреннего поля смещения от времени приложения переменного электрического поля. Полученные экспериментальные данные и теоретические кривые показаны на рисунке 1.6.



Рисунок 1.6 – Сравнение измеренных (точки) и расчетных (линии) кривых для легированной 0,4 мол.% Ni керамики ВТ (а, в) для наращивания и (б, г) для принудительного уменьшения внутреннего смещения [24]. (в, г) использовалось узкое гауссово распределение энергий активации W

Для достижения лучшего согласия между измерением и расчетом модели использовалось узкое гауссово распределение энергий активации *W*. Узкое распределение энергий активации для любого вида легирования может быть

вызвано смежными дефектами, включая связные диполи. Если использовать только две энергии релаксации вместо гауссовского распределения, также получается достаточное согласие с экспериментом.

В статье [24] описываются эксперименты по увеличению (релаксации) и уменьшению внутреннего поля смещения. Хотя увеличение и уменьшение внутреннего поля смещения происходит по разным временным законам, модель релаксации скачков кислородной вакансии в кубической ячейке правильно описывает оба закона.

#### 1.3. Эволюция доменной структуры

Эволюция доменной структуры во время переключения поляризации из монодоменного состояния состоит из пяти основных стадий: (а) появление новых доменов, (b) прямое прорастание домена, (c) боковой рост домена, (d) слияние доменов и (e) самопроизвольное обратное переключение [25,26] (Рисунок 1.7).



Рисунок 1.7 – Основные стадии эволюции доменной структуры при переключении поляризации: (а) зарождение новых доменов – зародышеобразование, (b) прямой рост домена – прямое прорастание, (c) боковой рост домена, (d) слияние остаточных доменов, (e) самопроизвольное обратное переключение [27].

«Зародышеобразование» – наиболее сложный этап для прямых экспериментальных исследований, так как требует визуализации появившихся изолированных игольчатых нанодоменов (Рисунок 1.7а), имеющих заряженную доменную стенку и клиновидную форму. При этом необходимо учитывать, что

реальное монодоменное состояние может быть получено только в результате фазового перехода при охлаждении в постоянном поле. В то время как при обычно исследуемом циклическом переключении начальное состояние содержит ряд остаточных нанодоменов [19].

«Прямое прорастание» представляет собой относительно быстрое расширение игольчатых доменов в полярном направлении (удлинение домена) через образец (Рисунок 1.7b). Прямое наблюдение эволюции домена на этом коротком этапе сталкивается с экспериментальными трудностями и все еще плохо изучено. Недавние исследования роста доменов на неполярном срезе при локальном переключении позволили выявить механизм прямого роста доменов, который можно рассматривать как генерацию ступенек на доменной стенке на поверхности и последующее движение взаимодействующих заряженных кинков в полярном направлении [28].

Стадия «бокового роста домена» лучше всего экспериментально изучена in *situ* оптическими методами с высоким временным разрешением. На этом этапе рост домена представляет собой движение стенки в направлении, перпендикулярном полярному (Рисунок 1.7с). Форма изолированных доменов существенно зависит от Изменение условий переключения [8,29,30]. величины приложенного электрического поля и температуры, модификация поверхностного слоя [31–33], и даже тип электродов [34], позволяют создавать различные правильные и неправильные формы доменов, определяемые симметрией кристалла И неэффективностью экранирования. Интересной особенностью кинетики доменной структуры является скачкообразное движение 180° доменной стенки. Такое поведение объясняется эффектами пиннинга (зацепления) доменных стенок на дефектах кристаллической [35,36]. При этом если время скачка доменной стенки гораздо меньше времени экранирования, возникает «след» доменной стенки, интенсивность которого постепенно уменьшается. В работе [37] было показано, что регистрация зависимости от времени интенсивности «следа» доменной стенки может позволить извлечь данные о релаксации внутреннего поля в определенной области образца.

«Слияние остаточных доменов» происходит, когда переключение поляризации близко к завершению (Рисунок 1.7d). Для него характерно выраженное торможение и даже остановка приближающихся доменных границ изза электростатического взаимодействия. Этот эффект приводит к существованию остаточных структур, состоящих из изолированных субмикронных доменов [31].

«Самопроизвольное обратное переключение» происходит после выключения приложенного поля и представляет собой частичное восстановление исходного состояния домена за счет роста остаточных доменов и появления доменов с начальным направлением спонтанной поляризации (Рисунок 1.7е). Обратное переключение под действием аномально высокого значения остаточного деполяризующего поля, возникающего в момент резкого отключения внешнего поля, приводит к формированию самоорганизованных нанодоменных структур [38,39]. Видно, что рост изолированных доменов преобладает практически на всех этапах эволюции доменной структуры при переключении поляризации.

#### 1.3.1. Кинетический подход к эволюции доменной структуры

Эволюция доменной структуры представляет собой пример фазового перехода первого определяемого процессами рода, различными зародышеобразования [40], и может быть рассмотрена как аналог роста кристаллов из расплава. Домены, разделенные доменными стенками, аналогичны фазовым объемам, разделенным интерфейсами. Эволюция доменной структуры под действием электрического поля является результатом генерации одно-, двух- и 2D-3Dтрехмерных зародышей (1D-, И зародышеобразование) с преимущественной ориентацией спонтанной поляризации (Рисунок 1.7). Скорости зародышеобразования пропорциональны превышению электрического поля над пороговыми значениями. Такой кинетический подход полезен для объяснения различных форм доменов и сценариев эволюции доменной структуры [8,26]. Движение доменной стенки происходит за счет 1D- и 2D-зародышеобразования. Элементарные ступени толщиной в одну элементарную ячейку (пары кинков) образуются 2D-зародышеобразования (Рисунок 1.7а). на стенках путем

23

2D-Последующее движение кинка вдоль стенки является результатом зародышеобразования. зародышеобразования Вероятности определяются превышением над пороговыми значениями полярной компоненты пространственно неоднородного И ОТ времени зависящего локального электрического поля, усредненного по размеру зародыша [41]:

$$\Delta E_{loc.z}(r,t) = E_{loc.z}(r,t) - E_{th}$$
(1.6)

Зависимость скорости генерации ступеней от поля можно рассчитать следующим образом:

$$dn_s/dt(E) = k \left( E_{loc} - E_{th.st} \right)$$
(1.7)

где *n*<sub>s</sub> – концентрация ступеней.

Полевая зависимость скорости движения кинка выражается:

$$\nu_k(E) = \mu_k \left( E_{loc} - E_{th.k} \right) \tag{1.8}$$

где  $\mu_k$  – подвижность кинка.



Рисунок 1.8 – (а) Движение доменной стенки за счет генерации ступеней и движения кинков, (b) плоская доменная стенка, отклонённая от основного кристаллографического направления.

#### 1.4. Формы доменов

Классический теоретический подход предсказывал формирование равновесных доменов, представляющих собой правильные выпуклые многоугольники, определяемые симметрией кристалла [42]. Для кристаллов LN и LT с симметрией С<sub>3v</sub> теоретически объяснены только шестиугольная и треугольная формы доменов [43–45]. В то же время систематические экспериментальные

исследования позволили выявить большое разнообразие метастабильных доменов [46,47].

# 1.4.1. Моделирование эволюции формы небольшого появляющегося домена

Моделирование роста и эволюции формы небольшого круглого домена с анизотропной скоростью движения стенки было выполнено с помощью модуля Moving Mesh программы COMSOL Multiphysics (Рисунок 1.9a – d) [27]. Локальный сдвиг каждой точки доменной стенки рассчитывался в соответствии с угловой зависимостью скорости движения стенки (Рисунок 1.9a-d) [48].



Рисунок 1.9 – Моделируемая эволюция формы при росте появляющегося домена (зародышей). (а – d) последовательные формы растущего домена. (е) Угловая зависимость скорости движения доменной стенки (кинетический график Вульфа) для LN.

# 1.4.2. Моделирование распределения локального поля

Моделирование пространственного распределения локального поля на стенке шестиугольного домена с однородно заряженной полярной поверхностью было выполнено методом конечных элементов с помощью COMSOL Multyphysics [27]. Угловая зависимость полярной компоненты остаточного деполяризующего поля  $E_{rd.z}$ , рассчитанная на глубине 200 нм для шестиугольного домена радиусом 3 µм, представлена на Рисунок 1.106. Смоделированная угловая зависимость  $E_{loc.z}$ 

с пороговыми полями для образования ступенек и движения кинков представлена на полярных и линейных графиках (Рисунок 1.10с, d).

#### 1.4.3. Форма многоугольного домена

# Эволюция формы при росте появляющихся доменов

Принято считать, что домены, возникающие в результате 3D-зарождения, имеют круглую форму. Их форма изменяется в процессе роста в соответствии с анизотропией движения доменной стенки (Рисунок 1.9). Типичная угловая зависимость (график Вульфа) скорости движения стенки для кристалла симметрии C<sub>3</sub>, измеренная экспериментально в LN [48], представлена на рис. 5д. Смоделированная эволюция формы растущего домена демонстрирует, как исходная круговая форма (Рисунок 1.9а) шаг за шагом меняется на шестиугольную (Рисунок 1.9d).

# Полевая зависимость формы домена.

Эффект запаздывания экранирования приводит пространственно к неоднородному локальному полю на доменной стенке, что приводит к вариациям формы растущих многоугольных доменов. Остаточное деполяризующее поле  $E_{rdz}$ , уменьшающее локальное поле, пространственно неоднородно для изолированного  $E_{rd.z}(\varphi)$ Расчетная многоугольного домена. угловая зависимость для шестиугольного домена представлена на Рисунок 1.10b. Видно, что максимумы  $E_{loc,z} = E_{ex,z} - E_{rd,z}$  получаются в вершинах домена (Рисунок 1.10с). Этот факт позволяет объяснить наблюдаемый экспериментально эффект зародышеобразования», собой «детерминированного представляющий образование ступенек в вершинах многоугольника и анизотропное движение кинков вдоль стенок (Рисунок 1.10а) [26,41]. Этот механизм приводит к образованию плоских стенок при равномерном распределении кинков. Расстояние между кинками (увеличение концентрации кинков), вызванное величиной скорости генерации ступеней, определяет отклонение плоской доменной стенки от У кристаллографического направления (Рисунок 1.8b).



Рисунок 1.10 – (а) Схема генерации ступеньки в вершинах и анизотропного движения кинка для гексагональной области. Смоделированные угловые зависимости поля остаточной деполяризации (b), локального поля (c, d) (синяя линия). Поля пороговых значений: для генерации шага (красная линия) и для движения кинка (зеленая линия).

Показано, что форма домена качественно изменяется с увеличением поля, что определяется соотношениями между максимальным  $E_{max}$  и минимальным  $E_{min}$  значениями локального поля и пороговыми полями для генерации ступеней  $E_{th.st}$  и движения кинков  $E_{th.k}$ . Можно выделить три типа угловых зависимостей превышения локального поля над пороговыми значениями для движения кинка  $\Delta E_{loc.k}$  и генерации ступеней  $\Delta E_{loc.st}$  (Рисунок 1.11). Во-первых, ограниченные области образования ступенек и движения кинков приводят к образованию экзотической додекагональной доменной формы (Рисунок 1.11а). Во-вторых, ограничение области образования ступенек и возможность движения кинков по всей стенке приводят к образование ступенек и движение кинков по всей стенке приводят к образованию округлых и круглых доменов (Рисунок 1.11в).



Рисунок 1.11 — Угловые зависимости превышения локального поля над пороговыми значениями для движения кинка  $\Delta E_{loc.k}$  и генерации ступеней  $\Delta E_{loc.st}$  для доменов различной формы: (а) - додекагональные, б — многоугольные и (в) - округлые.

#### Обычные многоугольные формы

Понятно, что для роста домена требуется генерация ступеней, которая может быть получена при  $E_{max} > E_{th.st}$  (Рисунок 1.12d). Более того, при  $E_{th.st} > E_{min}$  генерация ступеней может быть реализована в ограниченных областях в окрестности активных вершин. Эта ограниченная генерация ступеней приводит К зародышеобразованию, которое детерменированному является первым требованием для образования многоугольной формы домена. Второе требование – движение кинка по всей доменной стенке, которое получается при  $E_{min} > E_{th,k}$ (Рисунок 1.12г). Необходимо отметить, что согласно симметрии LN и LT, Y оси являются полярными, что приводит к росту домена только в трех активных вершинах (Рисунок 1.12а).

Все разнообразие обычных форм многоугольных доменов можно разделить на две группы: (а) вогнутые многоугольники, такие как трехлучевые («звезды Мерседес») звезды (Рисунок 1.12a, b), и (б) выпуклые многоугольники, такие как правильные треугольники (Рисунок 1.12b, c), неправильные шестиугольники (Рисунок 1.12d) и правильные шестиугольники (Рисунок 1.12e, f). Значение углов многоугольника в активных вершинах  $\alpha_{act}$  может быть использовано для классификации форм домена. Отклонение ориентации стенок от Y направления зависит от скорости движения кинка и скорости образования ступенек. Увеличение  $\alpha_{act}$  с полем вызвано уменьшением соотношения между локальной скоростью движения тангенциальной стенки, вызванной генерацией ступеньки  $v_{st} = a \ dn_s/dt$  (где a – толщина ступеньки), и скоростью движения кинка  $v_k$  (Рисунок 1.13).



Рисунок 1.12 – Обычные многоугольные формы доменов: (a, b) звезды Mercedes и правильные треугольники в конгрузнтном LN с поверхностным дизлектрическим слоем, (с) правильные треугольники в конгрузнтном LT, (d) неправильный LN, шестиугольник конгруэнтном (е) правильный шестиугольник В В стехиометрический LT и (е) правильные шестиугольники в конгрузнтном LN. изображения: (б, Оптические Г) химического травления, после (a, B) поляризованная микроскопия и (д, е) режим темного поля.



Рисунок 1.13 – Эволюция формы домена с увеличением внешнего поля и уменьшением соотношения между локальной скоростью тангенциального движения стенки, вызванной образованием ступеньки v<sub>st</sub>, и скоростью движения кинка v<sub>k</sub>

# Додекагональная форма

Экзотическая форма домена, представляющая собой вогнутый неправильный многоугольник с тремя лучами (полосовые домены с плоскими стенками) и двенадцатью углами, так называемый «додекагон» (Рисунок 1.14), появляется, когда движение кинков ограничивается узкими областями, близкими к вершинам, что может быть получено при  $E_{th.k} > E_{min}$  (Рисунок 1.11а). Ширина полосовых лучей увеличивается с увеличением внешнего поля.



Рисунок 1.14 – Формы додекагональных доменов: (a) схема, (b, c) в конгруэнтном LN с поверхностным диэлектрическим слоем. Оптические изображения: (b) после химического травления, (c) поляризованная микроскопия

# Закругленные многоугольные и круглые формы

Когда локальное поле превышает порог генерации ступеньки по всей доменной стенке ( $E_{min} > E_{th.st}$ ) (Рисунок 1.11с), форма плоских стенок

шестиугольных доменов постепенно изменяется с увеличением поля за счет бочкообразной деформации, приводящей к образованию закругленных шестиугольников и даже почти круглых доменов при достаточно высоких значениях превышения поля над пороговым (Рисунок 1.15а). Равновероятная генерация ступеней приводит к стохастическому зародышеобразованию и изотропному росту доменов. Этот эффект, наблюдаемый в конгруэнтных LT при переключении при повышенных температурах, можно объяснить увеличением превышения поля над пороговым, вызванным уменьшением пороговых полей (Рисунок 1.15b).



Рисунок 1.15 – Эволюция формы доменов (а) с увеличением поля в кристалле LBGO и (b) с увеличением температуры в конгруэнтном LT. Изображения, полученные с помощью: (a) CSHG, (b) оптической микроскопии в режиме темного поля.

Было показано, что образование разнообразных многоугольных форм вызвано сильно неравновесными условиями переключения, характеризующимися неполным или неэффективным экранированием деполяризующего поля. Неполное экранирование может быть реализовано при быстром [8,41], а неэффективное экранирование может быть вызвано созданием поверхностного диэлектрического слоя [33,49,50] или переключением под действием пироэлектрического [51–53].

# 1.5. Визуализация доменной структуры

Можно выделить различные типы исследования доменной структуры с помощью наиболее популярных и эффективных в настоящее время экспериментальных методов визуализации [27,54–56].

Статические домены на поверхности могут быть обнаружены с помощью распространённого метода селективного химического травления И визуализированы с помощью оптической микроскопии, атомно-силовой микроскопии (АСМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) [57]. Однако простое и универсальное травление частично разрушает образец и может существенно изменить доменную структуру за счет удаления поверхностного слоя [58]. Таким образом, необходим неглубокий рельеф поверхности меньше 100 нм. Также доменную структуру можно получить без предварительного травления [42,54,55] такими неразрушающими методами, как оптическая И пьезоэлектрическая силовая микроскопия (СМПО) [59,60] Высокое разрешение визуализации с помощью СМПО в сочетании с возможностью локального переключения полярных и неполярных срезов открывают путь для изучения формирования и релаксации доменной структуры [61]. Пространственное разрешение СМПО составляет около 10 нм, а СЭМ - менее 2 нм.

Статические двухмерные изображения доменов на разной глубине в объеме могут быть получены с помощью конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния (КМКР) [62] и микроскопии генерации второй гармоники типа Черенкова (МГВГ) [63]. Метод КМКР основан на регистрации локальных комбинационного изменений спектров рассеяния (KP), индуцированных искажением кристаллической решетки вблизи доменных стенок, которые вызваны неоднородным распределением электрического поля. Изменения интенсивности линий  $A_1(LO_4)$  и  $E(TO_8)$  спектра КР вблизи доменных стенок, использовались для построения двумерных изображений ДС на поверхности и в объеме образца. Оба метода позволяют получать уникальные и очень информативные трехмерные изображения. Следует отметить, что анализ набора двухмерных изображений

позволяет реконструировать рост доменов на поверхности для наиболее обычного сценария эволюции доменов, когда новые домены возникают на полярной поверхности и равномерно растут в ширину и прямом направлениях (Рисунок 1.16а) [64]. Пространственное разрешение для КМКР и МГВГ составляет около 300 нм.

Эволюцию доменной структуры можно визуализировать in situ с помощью оптической микроскопии. Регистрация набора мгновенных изображений доменной структуры с высоким временным разрешением с помощью быстрой камеры дает Наиболее прямую информацию о кинетике доменов [13]. эффективная доменной визуализация ЭВОЛЮЦИИ структуры В течение всего процесса переключения может быть достигнута путем построения так называемой кинетической карты, которая строится путем наложения серий последующих изображений доменной стенки в пределах постоянного интервала времени (Рисунок 1.16b) [48,65]. Локальное значение скорости бокового движения доменной стенки пропорционально расстоянию между последовательными положениями стенки. Временное разрешение метода, ограниченное параметрами быстрой камеры, менее10 мс.



Рисунок 1.16 – (а) Схемы восстановления роста доменов на поверхности по набору двухмерных изображений доменов, полученных в объеме на разной глубине. (b) Кинетическая карта роста искусственного Х-образного домена в CLN.

Одновременное применение рассмотренных выше дополнительных экспериментальных методов очень важно для всестороннего изучения эволюции доменной структуры в различных сегнетоэлектрических материалах.

# 1.6. Ниобат лития и танталат лития – физические характеристики

Танталат лития (LT) и ниобат лития (LN) являются объектами интенсивного изучения из-за их уникальных нелинейно-оптических и электрооптических свойств, благодаря которым их широко используют для изготовления электрооптических модуляторов, параметрических генераторов, генераторов оптических гармоник и т. д. В настоящее время разработано большое количество способов получения монокристаллов ниобата лития и танталата лития с разной степенью отклонения от стехиометрического состава и с разной степенью легирования, обладающих различными физическими свойствами. Поэтому данную группу материалов выделяют в отдельное «семейство монокристаллов ниобата лития и танталата лития».

Ниобат лития и танталат лития являются одноосными сегнетоэлектриками. Ниобат лития конгруэнтного состава обладает необычно высокой температурой Кюри  $T_c \approx 1140$  °C [66], что немногим меньше температуры плавления (1260 °C). Температура Кюри конгруэнтного LT составляет  $T_c \approx 655$  °C [66] при температуре плавления 1650 °C. Величина спонтанной поляризации меняется в зависимости от состава кристалла: в конгруэнтном танталате лития – 60 ± 3 мкКл/см<sup>2</sup>, а в стехиометрическом – 55,5 ± 0,5 мкКл/см<sup>2</sup> [10]. В конгруэнтном ниобате лития спонтанная поляризация составляет 77 ± 4 мкКл/см<sup>2</sup> [66], а в стехиометрическом –  $62 \pm 4$  мкКл/см<sup>2</sup> [67]

Обычно исследуемые конгруэнтные кристаллы LT (CLT) и LN (CLN), выращенные методом Чохральского, демонстрируют значительное отклонение состава от стехиометрического (Рисунок 1.17), что в терминах отношения [Li]/[Ta] и [Li]/[Nb] составляет 0,942 (48.5% Li<sub>2</sub>O) [68,69]. При этом наблюдается избыток Та или Nb, что приводит к наличию в данных материалах точечных дефектов типа замещения [Nb<sup>4+</sup><sub>Li</sub>] и [Ta<sup>4+</sup><sub>Li</sub>], а также вакансий [V<sup>-</sup><sub>Li</sub>]. Эти нестехиометрические дефекты оказывают отрицательное влияние на свойства кристалла, и переход к кристаллам с составом более близким к стехиометрическому значительно улучшает характеристики материала.



Рисунок 1.17 – Фазовая диаграмма ниобата лития [70].

Разработаны специальные методики роста кристаллов, позволяющие выращивать стехиометрические LT (SLT) и LN (SLN) с [Li]/[Nb] и [Li]/[Ta] = 0,999. Оптические свойства стехиометрических монокристаллов SLT и SLN существенно улучшаются по сравнению с конгруэнтными CLT и CLN [20,71]: увеличивается нелинейно-оптический коэффициент  $d_{33},$ повышается порог оптического повреждения, край поглощения смещается ультрафиолетовую область, В уменьшается показатель преломления. Кроме того, в кристаллах с составом близким к стехиометрическому, значительно уменьшается коэрцитивное поле по сравнению с конгруэнтными материалами, что существенно облегчает управление доменной структурой этих материалов [10] (Рисунок 1.18).



Рисунок 1.18 – Зависимость температуры Кюри и коэрцитивных полей прямого и обратного переключения от степени отклонения от стехиометрии для танталата лития [10].

Впервые LN и LT с составом близким к стехиометрическому были получены при выращивании расплава повышенной концентрацией Li ИЗ с модифицированным методом Чохральского с использованием двойного тигля. Метод VTE (Vapor Transport Equilibration) также позволяет получить стехиометрический танталат (VTE-LT) и ниобат лития (VTE-LN). При этом удается достичь степени стехиометрии [Li]/[Li]+[Nb] или [Li]/[Li]+[Ta]=0,500 [10].

# 1.6.1. Доменная структура

В работах [72] и [73] проведено исследование кинетики доменной структуры в конгруэнтных и стехиометрических монокристаллах танталата лития и ниобата лития при переключении с жидкими и металлическими электродами:

1) Переключение с жидкими электродами в NSLT, NSLN и CLN происходит с образованием относительно малого количества доменов шестиугольной формы с доменными стенками, ориентированными вдоль Y – кристаллографических направлений. Зародышеобразование локализовано на границе электродов и дефектах поверхности. Боковой рост доменов происходит за счет немонотонного, скачкообразного движения доменных стенок.

2) Переключение с металлическими электродами в CLN и NSLN приводит к образованию устойчивой доменной структуры, содержащей несквозные домены с
заряженными доменными стенками. Переключение с металлическими электродами в NSLT происходит аналогично случаю жидких электродов.

3) Переключение СLТ с жидкими электродами демонстрирует аномальную кинетику доменной структуры – высокая плотность зародышеобразования с равномерным распределением зародышей по переключаемой площади, треугольная форма изолированных доменов с ориентацией стенок вдоль Х направлений кристалла.

## 1.6.2. Исследование интегральных характеристик переключения в монокристаллах ниобата и танталата лития

Один из наиболее распространенных методов исследования процесса переключения поляризации это измерение интегральных характеристик. Эта методика включает в себя измерение полевой зависимости времени переключения и зависимости коэрцитивного поля от скорости нарастания внешнего электрического поля.

Такие исследования проводились в **VTE–LT** [74]. Полевая зависимость времени переключения изменялась по активационному закону с учетом внутреннего поля в области высоких полей:

$$t_s(E_{ex}) = t_0 \exp\left[\alpha_E / (E_{ex} + E_{int})\right]$$
(1.9)

В области низких полей время переключения зависело от внешнего электрического поля по следующей формуле:

$$t_s(E_{ex}) = N_j \Delta t_{rest}(E_{ex}), \qquad (1.10)$$

где  $N_j$  – количество прыжков доменной стенки,  $\Delta t_{rest}$  – время задержки между прыжками. Зависимость коэрцитивного поля от скорости нарастания внешнего электрического поля измерялась при переключении с жидкими и металлическими электродами. Зависимость аппроксимировалась по степенному закону, впервые предложенному Ишибаши [75,76]:

$$E_c(R) = E_c^{\ 0} + A R^{\gamma} \tag{1.11}$$

Исследование конгруэнтных кристаллов танталата лития **CLT** проводилось в работах [20] и [77]. Полевая зависимость времени переключения аппроксимировалась во всем диапазоне активационным законом (1.9) с учетом внутренних полей для разных времен задержки между переключениями. (.19а). В работе [77] измерялись зависимости коэрцитивных полей от скорости нарастания внешнего электрического поля для конгруэнтных кристаллов ниобата лития **CLN** и танталата лития **CLT** (Рисунок 1.19б).



Рисунок 1.19 — а) Полевые зависимости времен прямого  $t_{s,f}$  и обратного  $t_{s,r}$  переключений для разных времен между переключениями  $t_{g,f}$ ,  $t_{g,r}$  [20]; б) зависимости коэрцитивных полей от скорости нарастания внешнего электрического поля для LN и LT [77]

В работе [68] исследовались кристаллы стехиометрического танталата лития **SLT**. Были определены поля прямого и обратного переключений, внутренние поля и величина спонтанной поляризации.

# 1.7. Образование искусственного диэлектрического слоя при переключении поляризации с электродами из хрома

Было показано [78], что локализованное УФ-облучение кристалла LiNbO<sub>3</sub>, покрытого тонкой пленкой Cr, приводит к локализованному переключению доменов кристалла. Были представлены данные [78], свидетельствующие о том, что химически активное металлическое покрытие (Cr) на поверхности окисляется при повышенных температурах и действует как поглотитель кислорода, вытягивая кислород из кристалла и восстанавливая кристалл в области под ним. Также

показано, что этот механизм переключения доменов вызывает меньшее тепловое повреждение на поверхности по сравнению со стандартным процессом записи УФдомена на кристаллах LiNbO<sub>3</sub> без покрытия. Кроме того, было обнаружено [78], что этот механизм переключения доменов работает также при более высоких интенсивностях УФ-лазерного излучения (2,44×105 Bт/см<sup>2</sup>), если УФ-запись выполняется в атмосфере азота или при использовании более толстых покрытий из хрома.

#### 1.8. Доменная инженерия

Доменная инженерия представляет собой создание стабильных регулярных доменных структур (РДС) в коммерчески доступных сегнетоэлектриках для улучшения характеристик, важных для приложений микро- и нанодоменной инженерии – быстроразвивающейся области сегнетоэлектрической науки и техники, основанной на последних достижениях экспериментальных и теоретических исследований [9].

Пространственная модуляция электрооптических и нелинейно-оптических характеристик сегнетоэлектрических кристаллов путем создания периодической стабильной регулярной доменной структуры микронного масштаба успешно используется для изготовления различных фотонных устройств с улучшенными характеристиками. Необходимо иметь в виду, что структура должна быть точно воспроизводимой с неточностью периода менее 20 нм для достижения высокой эффективности преобразования длины оптической волны. Создание доменных структур с нанометровой точностью требует понимания механизмов эволюции доменов в наномасштабе. Ожидается, что оптимизация технологии создания РДС в результате фундаментальных исследований кинетики доменной структуры позволит изготавливать решетки и спроектированные одномерные и двухмерные структуры, которые могут соответствовать требованиям для фотонных приложений [9].

Существование сегнетоэлектрических доменных стенок толщиной порядка нескольких элементарных ячеек позволяет создавать доменные структуры с

39

наномасштабной точностью [42,79,80] Более того, зародыши, представляющие собой строительные блоки доменной структуры, имеют нанометровые размеры. Недостаточное пространственное разрешение применяемых экспериментальных методик долгое время не позволяло визуализировать домены с нанометровым разрешением. А в последнее время появились методы визуализации доменов с достаточно высоким пространственным разрешением и была выявлена ключевая роль нанодоменов [81,82]. Кроме того, показано, что геометрические параметры регулярных доменных структур микронного масштаба определяются эволюцией изолированных нанодоменов и распространением элементарных ступенек вдоль [82]. Было доменных стенок экспериментально продемонстрировано формирование самоорганизующихся ансамблей нанодоменов В сильно неравновесных условиях переключения, характеризующихся неэффективным объемным экранированием остаточного деполяризующего поля [38,83].

Монокристаллы семейства ниобата лития LiNbO<sub>3</sub> (LN) с различными отклонениями от стехиометрического состава [68,84] и различным легированием [85] могут одновременно рассматриваться как модельные сегнетоэлектрики и как важнейшие для применения нелинейно-оптические материалы. [8]. Эти одноосные кристаллы обладают простейшей доменной структурой со 180 ° доменными стенками. Более того, в них можно изменять скорость объемного экранирования в широком диапазоне и тип доминирующего механизма объемной проводимости путем повышения температуры.

Хорошо изученный рост монокристаллов LN методом Чохральского, их относительно широкое окно прозрачности (400–5000 нм) и возможность изготовления волноводов с низкими потерями различными методами делают LN предпочтительным материалом для интегральной оптики. Широко доступны сравнительно дешевые пластины LN очень высокого оптического качества и больших диаметров (от 3 до 4 дюймов) различного состава (конгруэнтного, стехиометрического и легированного MgO).

Нанодоменные структуры были получены в результате переключения в однородном электрическом поле пластин LN, вырезанных перпендикулярно

полярной оси, с поверхностным слоем, модифицированным методом протонного обмена [86], и в пироэлектрическом поле, возникающим при охлаждении после быстрого импульсного лазерного нагрева [87,88]. Выделены различные типы наноразмерных доменных структур и сценарии их развития. Анализ изображений нанодоменов на разной глубине от полярной поверхности (в объеме кристалла) с помощью конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния (КМКР) позволил получить уникальную информацию о самоорганизованной эволюции нанодоменных структур. [62,89]. Полученные знания позволяют изготавливать высокоэффективные периодически поляризованные кристаллы LN (PPLN) для преобразования частоты лазерного излучения в широком спектральном диапазоне и развивать доменную инженерию в наномасштабах [9].

Развитие доменной инженерии является важной задачей в производстве электрооптических и нелинейно-оптических устройств. Уже спроектированный PPLN позволил разработать широкий спектр настраиваемых когерентных источников света на основе фазового квазисинхронизма [1,2,90]. PPLN с периодом микрометровых масштабов применяются для изготовления фотонных устройств с улучшенными характеристиками [9].

LN является наиболее широко используемым кристаллом доменной инженерии из-за его высоких электрооптических и нелинейно-оптических коэффициентов. Приложение электрического поля через периодические электроды – наиболее эффективный метод формирования доменной структуры. Однако высокое пороговое поле и выраженный боковой рост доменов (распространение стенки за пределы области, покрытой электродом) препятствуют формированию структуры с малыми периодами.

В работах [39,91] был реализован усовершенствованный метод создания РДС с дополнительной контролируемой стадией обратного переключения. Этот метод позволяет достичь более высокой точности и меньшего периода доменной структуры. Создание доменных структур с периодом до 2,6 мкм в пластинах толщиной 0,5 мм и самоорганизованных доменных структур из строго ориентированных массивов изолированных нанодоменов диаметром до 30 нм и

41

периодом менее 100 нм было продемонстрировано в пластинах CLN [38,83] Дальнейшее развитие в области создания РДС с меньшими периодами требует более низких значений порогового поля, что может быть достигнуто в LN стехиометрического состава или в легированных MgO кристаллах.

#### 1.8.1. История и основные тенденции

Идея оптимизации необходимых свойств сегнетоэлектрических кристаллов путем создания стабильных и регулярных доменных структур была выдвинута сорок лет назад Р. Ньюнхэмом и др. [3] Они обсудили возможность изменения свойств кристалла путем создания «доменов, которые нельзя переключать во время работы устройства». Основная обсуждаемая область применения была связана с пьезоэлектрическими устройствами. Авторы считали, что доменная структура должна быть добавлена к списку важных факторов, которыми можно управлять при выборе желаемой модели резонатора наряду с граничными условиями и конфигурациями электродов. Они указали, что возникновение доменных стенок «обычно помехой, считается которая снижает производительность пьезоэлектрического генератора, но это не обязательно». Они утверждали, что «если доменная структура спроектирована должным образом, спектр резонансных частот можно отрегулировать для усиления или устранения определенных мод. Таким образом могут быть сгенерированы обычно запрещенные моды, и становятся возможными режимы с очень высокой частотой» [3].

Повышение пьезоэлектрических свойств в полидоменном состоянии по сравнению с монодоменным обусловлено двумя основными факторами: вкладом доменных стенок, которые отсутствуют в монодоменных кристаллах, и сильной ориентационной зависимостью. Это позволяет контролировать акустические характеристики монокристаллов [9]. Акустические свойства кристаллов LN с периодической слоистой доменной структурой, названных «акустическими сверхрешетками», исследовались теоретически и экспериментально в серии работ Чжу и др. [92–95]. Структуры с периодом микронного масштаба могут применяться в высокочастотных акустических устройствах с объемной волной.

Было развито самостоятельное направление доменной инженерии, направленное на создание нелинейно-оптических кристаллов с периодической доменной структурой для преобразования частоты света на основе фазового квазисинхронизма [9]. Реализация фазового квазисинхронизма путем изменения знака нелинейного коэффициента на каждой длине когерентности, когда разность фаз, превышающая  $\pi$  между взаимодействующими волнами накапливается, была предложена Армстронгом, Бломбергеном и др. [1] (Рисунок 1.20). Эффект впервые был реализован экспериментально с использованием сегнетоэлектрических доменов Р.К. Миллером [96].

Применение PPLN для генерации, распространения и детектирования электромагнитного излучения терагерцового (ТГц) диапазона частот представляет собой одно из новых многообещающих направлений доменной инженерии [97,98]. Излучение в ТГц диапазоне привлекло особое внимание из-за его потенциальных преимуществ для различных приложений. Поглощение фотонов с ТГц энергией приводит к возбуждению мод деформационных и валентных колебаний молекул. Таким образом, ожидается применение технологии ТГц в медицине, биологии, физике, телекоммуникациях и так далее.



Рисунок 1.20 – Рост амплитуды генерации второй гармоники при разной степени фазового рассогласования [9].

# 1.8.2. История создания регулярных доменных структур в сегнетоэлектриках

Фен, Мин и др. [99,100] получили PPLN путем выращивания кристаллов LN, легированных иттрием, при периодических колебаниях температуры, вызванных смещением оси вращения от оси симметрии температурного поля. Искусственно контролируемые слои роста приводили к формированию периодической доменной структуры. Позже были предложены многие другие методы создания PPLN, такие как диффузия, протонный обмен, электронный пучок и так далее, но они не удовлетворяют требованиям промышленных технологий.

Самый важный шаг в развитии доменной инженерии произошел в 1993 году, когда Ямада и др. [101] было реализовано создание РДС в тонкой пластине CLN путем приложения электрического поля с использованием электрода, созданного методами фотолитографии, что открыло путь к промышленному производству устройств на основе фазового квазисинхронизма. Р. Байер отметил, что «использование массового производства, ставшее возможным благодаря литографическому нанесению шаблона с последующим переключением доменов, привело к быстрому переходу от нелинейных кристаллов, изготовление которых стоит тысячи долларов, к нелинейным кристаллам, которые стоят менее одного доллара каждый» [90].

Дальнейшая деятельность была направлена на совершенствование метода создания РДС, уменьшение пороговых полей и борьбу с оптическими повреждениями. Развитие доменной инженерии требует понимания основных физических механизмов, управляющих формированием доменной структуры от микро- до наноразмеров [9].

#### 1.8.3. Существующие проблемы микро- и нанодоменной инженерии

Для создания периодических доменных структур с прецизионной воспроизводимостью периода доменной структуры необходимо преодолеть несколько технологических барьеров [9]. Первой и наиболее важной проблемой является значительное перемещение доменных стенок из области, покрытой электродами, что не позволяет строго определять форму и размеры доменов по шаблону электродов. Для РДС с маленькими периодами этот эффект приводит к слиянию доменов, что значительно снижает эффективность и однородность нелинейно-оптических преобразований [9].

Вторая проблема связана с высокой проводимостью заряженных доменных стенок (ЗДС), которая наиболее выражена в LN, легированном MgO [102]. Увеличение тока проводимости на 3–4 порядка сразу после образования ЗДС приводит к просадке приложенного поля ниже порогового значения [103]. Для преодоления этого эффекта при создании РДС используется серии коротких импульсов [9].

Третья проблема [86,104] связана с тем, что неупорядоченное формирование и рост доменных структур нанометрового размера приводит к отклонениям ориентации стенок от кристаллографических направлений.

Четвертая проблема представляет собой существование неконтролируемой поверхностной проводимости с неоднородными и неустойчивыми характеристиками [105]. Даже низкая проводимость кардинально меняет эволюцию доменной структуры и затрудняет создание периодических доменных структур.

#### 1.9. Краткие выводы

1. Показана определяющая роль экранирования остаточного деполяризующего поля в процессах переключения поляризации и эволюции доменной структуры.

2. В рамках кинетического подхода могут быть объяснены различные формы доменов и сценарии эволюции доменной структуры.

3. Необходимо исследование особенностей кинетики доменной структуры и процессов переключения в перспективных для применений в нелинейной оптике материалах.

#### Глава 2. Исследуемые образцы, экспериментальные установки и методики

Вторая глава является методической и содержит характеристики исследуемых образцов, а также описание экспериментальных установок и методик.

#### 2.1. Исследуемые материалы

Процесс переключения поляризации и кинетика доменной структуры исследовались в монокристаллах семейства танталата лития (LT) (Таблица 2.1):

LT с существенным отклонением от стехиометрического состава (с составом близким к конгрузнтному) (NCLT);

– LT конгруэнтного состава, легированный 8 мол.% оксида магния (MgOCLT);

– LT с составом близким к стехиометрическому, легированный 1 мол.% оксида магния (MgOSLT).

Формирование дендритных доменных структур исследовалось в нелегированных монокристаллах ниобата лития (CLN) и танталата лития (CLT) конгруэнтного состава.

Таблица 2.1 – Исследуемые материалы

Образец	Состав	Производитель	Метод получения	
NCLT	Близкий к конгруэнтному	АО "Фомос- Материалы" Россия	Метод Чохральского	
MgOCLT	Конгруэнтный, легированный 8 моль% MgO	Yamaju Ceramics, Япония	Метод Чохральского	
MgOSLT	Близкий к стехиометрическому, легированный 1 моль% MgO	Oxide Corp., Япония	Метод Чохральского с двойным тиглем	
CLT	Конгруэнтный	Gooch & Housego, CIIIA	Метод Чохральского	
CLN	Конгруэнтный	Oxide Corp., Япония	Метод Чохральского	

Все образцы представляли собой пластины толщиной 0,5 и 1 мм, вырезанные перпендикулярно полярной оси Z. Полярные поверхности после механохимической полировки имели шероховатость не более 2 нм. Для переключения поляризации в электрическом поле использовались два типа электродов:

– жидкие – насыщенный водный раствор LiCl

– твердотельные – прозрачный оксид индия-олова In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn (ITO) и непрозрачный хром (Cr).

#### 2.1.1. Состав образцов

Степень отклонения состава от стехиометрического определялась из температуры Кюри (*T<sub>c</sub>*).

Состав NCLT кристаллов определялся из температуры Кюри, которая линейно зависит от стехиометрии по литию [10] (Рисунок 2.1). Температура Кюри, измеренная методом дифференциальной сканирующей колориметрии, равнялась 633°C, что соответствует составу, близкому к конгруэнтному: [Li]/([Li]+[Ta]) = 0,489 [10] (конгруэнтный состав – 0,485).



Рисунок 2.1 – Зависимость *T<sub>C</sub>* от стехиометрии по Li [10]. Красная точка – состав исследуемых кристаллов.

#### 2.2. Экспериментальная установка

Для исследования переключения поляризации с одновременной регистрацией тока переключения и эволюции доменной структуры использовалась установка на основе оптического поляризационного микроскопа LMA10 (CARL ZEISS, Германия), на предметном столике которого располагалась ячейка с образцом (Рисунок 2.2). Последовательность мгновенных изображений доменной структуры, полученных в проходящем свете в режиме светлого поля, регистрировалась с помощью высокоскоростной камеры Mini UX100 (Photron, США). Переключающие импульсы напряжением до 15 кВ и длительностью от 50 мс до 150 с генерировались с помощью платы сбора данных NI-6251 (National instruments, США) и усиливались высоковольтным усилителем TREK 20/20с (TREK, США). В качестве диэлектрического слоя использовались пленки фоторезиста AZ nLOF 2020 (Microchemicals GmbH, Германия) или диоксида кремния (SiO<sub>2</sub>). Эксперименты при повышенных температурах производились на нагревательном столике THMS 600 (Linkam, Великобритания) в атмосфере гексафторида серы (SF<sub>6</sub>), что позволяло избежать поверхностного пробоя.



Рисунок 2.2 – Схема экспериментальной установки с ячейкой для переключения поляризации с жидкими электродами.

#### 2.3. Подготовка образцов

Подготовка кристаллов к переключению поляризации в электрическом поле заключалась в нанесении на полярные поверхности электродов и, в некоторых случаях, искусственного диэлектрического слоя. Для переключения поляризации использовались два типа электродов (Таблица 2.2):

– жидкие – насыщенный водный раствор LiCl

твердотельные – прозрачный оксид индия-олова In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn (ITO) и непрозрачный хром (Cr)

В качестве искусственного диэлектрического слоя на полярной поверхности использовались пленки фоторезиста AZ nLOF 2020 (Microchemicals GmbH, Германия) или диоксида кремния (SiO<sub>2</sub>). Перед нанесением проводилась очистка полярных поверхностей путем последовательной промывки в ацетоне и изопропиловом спирте в ультразвуковой ванне.

Материал	Толщина, нм	Метод нанесения
ITO	100	Ионно-плазменное распыление
Cr	100	Ионно-плазменное распыление
SiO <sub>2</sub>	300	Электронно-лучевое испарение
Фоторезист	2200	Центрифугирование

Таблица 2.2 – Параметры тонких плёнок.

#### 2.3.1. Нанесение твердотельных электродов

Твердотельные электроды наносились на полярные поверхности образцов методом ионно-плазменного распыления. Электроды наносились на Z+ поверхность через маску с матрицей из отверстий круглой формы диаметром 1 мм, а на Z- полярную поверхность в виде сплошного электрода. (Рисунок 2.3). Электроды из Cr наносились на Z+ поверхность толщиной 50 нм а на Z- поверхность – толщиной 100 нм. (Рисунок 2.36). Поверхностное сопротивление ITO пленок составляло до 500 Ом/см<sup>2</sup>.

#### 2.3.2. Нанесение тонких пленок диоксида кремния

Для экспериментов по переключению поляризации в образцах с искусственным диэлектрическим слоем при повышенных температурах использовались тонкие пленки SiO<sub>2</sub>. Сплошной слой SiO<sub>2</sub> наносился на Z+ поверхность (Рисунок 2.3а). Для нанесения использовался метод электроннолучевого испарения. В основе метода лежит принцип испарения рабочего материала (навески) за счет воздействия на навеску потока электронов, генерируемого катодом электронно-лучевого испарителя. В электронно-лучевом испарителе имеется тигель, в который закладывается навеска. Поток электронов, созданный катодом, фокусируется на тигле при помощи магнита. Электронный луч довольно быстро нагревает вещество до температуры плавления, а затем и испарения. Испарение происходит в глубоком вакууме (до 10<sup>-4</sup> Па) на предварительно разогретую подложку.



Рисунок 2.3 – (а) Схема образца с ITO электродами и диэлектрическим слоем, Схема образца с элетродами из Cr.

#### 2.3.3. Нанесение искусственного диэлектрического слоя фоторезиста

Нанесение фоторезиста производилось методом центрифугирования с помощью лабораторной установки нанесения и термической обработки резиста Sawatec SM180-HP250HDMS (Лихтенштейн). Жидкий фоторезист AZ nLOF 2020 наносился на поверхность образца с помощью пипетки, затем производилось раскручивание центрифуги с угловым ускорением 1000 об мин<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> до угловой скорости вращения 2000 °/мин, при которой образец вращался в течение 30 с и затем центрифуга останавливалась. Такая методика позволила наносить на образец однородный слой резиста толщиной 2,2 мкм. После нанесения фоторезиста производилась его термическая обработка при температуре 90 °C для удаления излишков растворителя и формирования пленки резиста. Скорость нагрева и охлаждения 5 °C/мин.

#### 2.3.4. Подготовка образцов для визуализации статической доменной

#### структуры

В случае наличия на поверхности кристалла тонких пленок хрома и оксида кремния, для визуализации ДС они снимались перед травлением образца. Снятие электродов из Сг осуществлялось в смеси хлорной кислоты и нитрата аммонияцерия. Снятие ITO электродов осуществлялось в концентрированной соляной кислоте. Диэлектрический слой SiO<sub>2</sub> снимался в буферном водном растворе фторида аммония и плавиковой кислоты.

Для визуализации ДС после переключения со слоем фоторезиста проводилось его удаление в диметилсульфоксиде при температуре 60 °С. Затем поверхность чистилась в ацетоне и изопропиловом спирте.

Для получения рельефа доменной структуры проводилось селективное химическое травление в HF в течение 60 с для LN и 20 мин для LT.

#### 2.4. Визуализация статической доменной структуры

Оптическая визуализация производилась в проходящем свете в режиме фазового контраста или в отраженном свете в режиме темного поля (Olympus BX51, Olympus, Япония). Визуализация С высоким пространственным разрешением производилась с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (Auriga CrossBeam, Carl Zeiss, Германия) и сканирующей зондовой микроскопии в режиме сканирующей микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМПО) (NTEGRA Aura, HT-МДТ, Россия). Визуализация доменной структуры в объеме осуществлялась с помощью: (1)конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния (КМКР) (alpha300 AR, WITec, Германия) [62], (2) микроскопии генерации второй гармоники типа Черенкова (МГВГ) на базе модифицированной установки для КМКР [63].

#### 2.5. Интегральные методы исследования кинетики доменной структуры

Измерение токов переключения в постоянном и переменном поле, а также петель гистерезиса в переменном линейно растущем поле производилось с помощью экспериментальной установки на основе модифицированной схемы Мерца. Ток переключения регистрировался по падению напряжения на параллельно подключенном измерительном сопротивлении.

Параметры переключающих импульсов поля, используемые для исследования кинетики доменной структуры и измерения токов переключения, а также изучения зависимости коэрцитивного поля от скорости изменения внешнего поля, и релаксации поля объемного экранирования приведены в таблице 2.3. Примеры тока переключения и формы переключающих импульсов приведены на рисунке 2.4.

Таблица 2.3 – Параметры переключающих импульсов, используемых при исследовании кинетики ДС, при измерении токов переключения, для исследования процесса релаксации поля экранирования и для измерения коэрцитивных полей.

		в					
	Кинеп п перен	пика ДС и поки ключения	Поле объемного экранирования				Коэрцитивное поле
Образец	Е,	dE/dt,	Ε,	dE/dt,	$E_{\mathrm{II}},$	$t_d$ ,	<i>Е</i> , кВ/мм
	кВ/мм	кВ/(мм·с)	кВ/мм	кВ/(мм·с)	кВ/мм	МИН	
NCLT	-	0,2-13,2	12,7	12,7	6	10	13
MgOSLT	0,8-1	-	6	12	0	40	2,2
MgO8CLT	3,5	-	-	-	-	-	6,5



Рисунок 2.4 – Импульсы поля (синяя кривая), используемые для изучения (а) зависимости коэрцитивного поля от скорости изменения внешнего поля и (б) релаксации поля объемного экранирования. Примеры тока переключения

(красная кривая). (в) Измерение времени между прямым и обратным переключением (*t<sub>i</sub>*) по зависимости поляризации от времени. (г) Определение коэрцитивных полей по петле диэлектрического гистерезиса. Параметры импульсов, отмеченные на графиках, приведены в таблице 2.3

#### 2.5.1. Анализ токов переключения в подходе Колмогорова-Аврами

Анализ токов переключения, измеренных в постоянном и растущем поле, (K-A). производился с использованием теории Колмогорова-Аврами модифицированной переключения объеме [106]. для ограниченном В Использование К-А теории для описания переключения поляризации в сегнетоэлектриках было предложено Ишибаши [107]. Нами рассматривалось две модели роста: α- модель с непрерывным образованием новых доменов и β-модель с ростом только существующих доменов, а также наличие геометрической катастрофы с изменением размерности роста. Для α-модели в растущем поле [108]:

$$j(t) = 4P_s An \frac{(t - t_{st})^{2n+1}}{t_{0\alpha}^{2n+2}} exp\left[-\left(\frac{(t - t_{st})}{t_{0\alpha}}\right)^{2n+2}\right] + j_0,$$
(2.1)

где  $P_s$  – спонтанная поляризация, A – площадь электрода, n – размерность роста,  $t_{0\alpha}$  – характерное время,  $t_{st}$  – время начала переключения,  $j_0$  – ток смещения.

Для β-модели при переключении в ограниченном объеме [109]:

$$j(t) = 2P_{s}A\left[2n\left(1 - \frac{(t - t_{st})}{t_{m}}\right) - \frac{(t - t_{st})}{t_{m}}\right]\frac{(t - t_{st})^{2n-1}}{t_{0\beta}^{2n}} \times exp\left[-\left(\frac{t - t_{st}}{t_{0\beta}}\right)^{2n}\left(1 - \frac{(t - t_{st})}{t_{m}}\right)\right] + j_{0}, \qquad (2.2)$$

где  $t_{0\beta}$  – характерное время,  $t_m$  – учитывает взаимодействие доменов с границами переключаемой области.

Полевые зависимости характерных времен аппроксимировались активационной зависимостью:

$$t_0(E) = t_0^{\min} exp(-E_{ac}/E)$$
(2.3)

где  $E_{ac}$  – поле активации,  $t_0^{\min}$  – характерное время в пределе больших полей.

# 2.5.2. Зависимость коэрцитивного поля от скорости изменения

#### внешнего поля

Анализ петель гистерезиса, измеренных при приложении импульсов поля треугольной формы (Рисунок 2.4), позволял определить зависимость коэрцитивного поля ( $E_c$ ) от скорости изменения внешнего поля (R = dE/dt), которая аппроксимировалась степенным законом [13]:

$$E_{\rm c}(R) = E_{\rm c}^{qs} + A \cdot R^{\gamma} \tag{2.4}$$

где  $E_c^{qs}$  – коэрцитивное поле для квазистатического переключения,  $\gamma$  – показатель степени.

## 2.5.3. Исследование процесса релаксации поля объемного экранирования

В работе использовалась методика исследования релаксации поля объемного экранирования  $E_{bscr}$ , основанная на измерении коэрцитивных полей прямого  $(E_c^+)$  и обратного  $(E_c^-)$  переключения поляризации в зависимости от интервала времени между ними  $(t_i)$ . Переключение проводилось импульсами поля специальной формы (Рисунок 2.4а). Величина поля во второй части импульса позволяла исключить самопроизвольное обратное переключение. Между последующими полными циклами переключения выдерживалась пауза для полной релаксации полей в образце. Из токов, полученных при переключении импульсами специальной формы (Рисунок 2.46) (Таблица 2.3), определялись коэрцитивные поля прямого  $(E_c^+)$  и обратного  $(E_c^-)$  переключения и вычислялась зависимость  $E_{bscr}(t_i)$ .

В данном методе использовался дробно-экспоненциальный вид зависимости с учетом введения медленно-релаксирующей составляющей поля объемного экранирования ( $E_{bl}$ ) [110]. В этом случае процесс релаксации  $E_{bscr}$  рассматривается как результат изменения поля объемного экранирования от –  $E_{bmax}$  до ( $E_{bmax} - E_{bl}$ ). Тогда в случае дробно-экспоненциального закона релаксации зависимость  $E_{bscr}$  от времени между прямым и обратным переключением ( $t_i$ ) принимает вид:

$$E_{bscr}(t_i) = -(E_{bmax} - E_{bl}) + (2E_{bmax} - E_{bl}) \exp[-(t_i/\tau)^{\beta}]), \qquad (2.5)$$

где *E*<sub>bmax</sub> – максимальная величина поля объемного экранирования, τ – характерное время, β – показатель степени.

Остаточное деполяризующее поле ( $E_{rd,z}$ ) формируется в результате неполного экранирования деполяризующего поля полем внешнего экранирования за счет перераспределения зарядов на электродах. Это время внешнего экранирования определяется параметрами внешней цепи и существенно меньше времени объемного экранирования. Это позволяет не рассматривать кинетику внешнего экранирования. Остаточное деполяризующее поле меняет знак после прямого переключения, и начинается процесс релаксации внутреннего поля за счет объемного экранирования. В результате этого процесса новое значение  $E_{rd,z}$ компенсируется постепенным изменением  $E_{b,z}$ .

В коэрцитивных полях прямого и обратного переключения можно выделить вклад поля объемного экранирования:

$$E_{c}^{+} = E_{c}^{0} + E_{bscr}(0) = E_{c}^{0} + E_{bmax}, \qquad (2.6)$$

$$E_{\rm c}^{-} = -E_{c}^{0} - E_{bscr}(t_{i}), \qquad (2.7)$$

где  $E_b(0) = E_{bmax}$  — максимальная величина поля объемного экранирования (максимальная — из-за полной релаксации полей между полными циклами переключения),  $E_c^0$  — величина коэрцитивного поля при отсутствии поля объемного экранирования,  $E_{bscr}(t_i)$  — величина поля объемного экранирования через время  $t_i$ после переключения.

Из уравнений (2.5), (2.6) и (2.7) можно получить зависимость поля смещения от времени между переключениями и выразить через поля объемного экранирования:

$$E_{bias}(t_i) = \frac{1}{2} \left( E_c^+ + E_c^- \right) = \frac{1}{2} \left( E_{bmax} + E_b(t_i) \right), \tag{2.8}$$

$$E_{bias}(t_i) = \frac{1}{2} \left( E_{bl} + (2E_{bmax} - E_{bl}) \exp[-(t_i/\tau)^{\beta}] \right), \qquad (2.9)$$

где  $E_{bias}$  – поле смещения,  $E_{bmax}$  – максимальная величина поля объемного экранирования,  $E_{bl}$  – медленно-релаксирующая составляющая поля объемного

экранирования, τ – характерное время объемного экранирования, β – показатель степени.

Посчитанная из коэрцитивных полей зависимость  $E_{bias}(t_i)$  аппроксимировалась формулой (2.9), из аппроксимации находился  $E_{bmax}$  и рассчитывалась зависимость  $E_{bscr}(t_i)$ :

$$E_{bscr}(t_i) = 2 E_{bias}(t_i) - E_{bmax},$$
 (2.10)

#### 2.6. Методика создания регулярных доменных структур

Регулярные доменные структуры (РДС) создавались путем переключения поляризации за счет приложения электрического поля к периодическим полосовым электродам, созданным на полярной поверхности кристалла методами фотолитографии.

Создание РДС в MgOCLT и MgOSLT для преобразования длины волны лазерного излучения методом генерации второй гармоники. Сначала на поверхности пластины формировалась периодическая структура окон В фоторезисте. Для этого фоторезист AZ 1518 толщиной 2 мкм наносился на Z+ полярную поверхность методом центрифугирования, затем проводилась термическая обработка при температуре 80°C с медленным нагревом и охлаждением во избежание появления пироэлектрических доменов. После экспонирования и проявки для повышения устойчивости фоторезиста проводилась дополнительная термическая обработка при температуре 100°C с медленным нагревом и охлаждением. В качестве электродов использовался насыщенный раствор LiCl. Использовалась установка для переключения поляризации (Рисунок 2.2), которая позволяла прикладывать импульсы высокого напряжения с одновременной регистрацией тока переключения и *in situ* визуализацией эволюции доменной структуры для контроля переключения. Переключение проводилось при комнатной температуре.

Создание РДС в MgOLN кристаллах для реализации параметрической генерации света. Сначала на поверхности пластины формировалась периодическая структура металлических электродов. Для этого фоторезист AZ ECI 3027 толщиной

2,8 мкм наносился на Z+ полярную поверхность методом центрифугирования, затем проводилась термическая обработка при температуре 80°C с медленным нагревом и охлаждением во избежание появления пироэлектрических доменов. После экспонирования и проявки поверх резиста напылялась тонкая пленка из Сг толщиной 100 нм. После чего резист удалялся в растворителе, а плёнка осталась на поверхности пластины только в тех местах, где резист был проявлен, тем самым формируя металлические электроды. Затем сплошная пленка из Cr наносилась на Zполярную поверхность. Использовалась установка переключения для поляризации (Рисунок 2.5), которая позволяла контролировать температуру кристалла, прикладывать импульсы высокого напряжения с одновременной регистрацией тока переключения и in situ визуализацией эволюции доменной структуры для контроля переключения. Переключение проводилось серией импульсов поля амплитудой 2 кВ/мм при температуре 200С в силиконовом масле.



Рисунок 2.5 – Ячейка для переключения поляризации при повышенных температурах.

#### 2.7. Компьютерное моделирование движения доменной стенки

В связи с тем, что моделирование движения доменной стенки является задачей со сложной геометрией, системой граничных условий и высокой степенью неоднородности условий, в данной работе использовался метод численного расчёта. Метод конечных элементов один из методов численного расчета и широко используется для решения задач из самых разных областей физики, процессы в которых описываются системами дифференциальных и интегральных уравнений. Анализ методом конечных элементов основан на разбиении исследуемой области пространства (области задачи) на систему конечных элементов (дискретизация). Конечные элементы могут иметь различную форму, в данной работе использовались элементы формы треугольной призмы как наиболее подходящие для выбранной геометрии 3D модели. Такой выбор геометрии элементов позволяет повысить точность и оптимизировать требуемые вычислительные ресурсы. В качестве аппроксимирующей решение функции выбраны полиномы второго порядка, а повышение точности решения достигается уменьшением размера элементов в областях, требующих этого. В работе решалась задача, зависимая от времени. Моделирование пространственного распределения электрического поля на движущейся доменной стенке было выполнено в программном пакете COMSOL Multiphysics с использованием модулей Electrostatics и Moving Mesh. Зависимость скорости движения стенки от превышения поля над пороговым значением определяется как:

Моделируемый образец имел размер 20x20x500 мкм<sup>3</sup>. Полярная поверхность образца ориентирована в плоскости XY. Стенка исходного полосового домена была ориентирована параллельно координатной оси X и двигались вдоль кристаллографической оси Y. На поверхности внутри домена была задана плотность поверхностного заряда, соответствующая неэкранированному связанному заряду за движущейся доменной стенкой. Граничные условия нулевого заряда (n\*D = 0) применялись к границам образца, ориентированным вдоль YZ и перпендикулярно исходной доменной стенке (граничные условия симметрии). Локальное значение электрического поля у доменной стенки было рассчитано на глубине 1,5 мкм. К остальным границам модели применено граничное условие v=0.

# Глава 3. Особенности переключения поляризации и кинетики доменной структуры в монокристаллах семейства танталата лития

Исследовались особенности переключения поляризации и кинетики доменной структуры в семействе монокристаллов танталата лития (LT): LT с промежуточной степенью отклонения состава от стехиометрического (NCLT); LT с составом близким к стехиометрическому, легированном 1 мол.% оксида магния (MgOSLT); конгруэнтном LT, легированном 8 мол.% оксида магния (MgOCLT).

#### 3.1. Танталат лития с составом близким к конгрузнтному (NCLT) [A4].

Состав монокристалла NCLT [Li] / ([Li] + [Ta]) = 0,489 был определен из зависимости температуры фазового перехода от относительной концентрации лития [10].

Эволюция доменной структуры изучалась in situ при переключении поляризации с жидкими электродами в линейно растущем поле (Таблица 2.3). что Показано, изолированные домены имеют треугольную форму со стенками, ориентированными направлений Рисунок Х кристаллографических вдоль (Рисунок 3.1).



Оптическая микроскопия,

Эволюцию доменной структуры можно разделить проходящий свет. на две стадии. На первой стадии зарождается и начинает рост большое количество изолированных доменов (Рисунок 3.2а). На второй стадии определяющую роль играет движение макроскопической доменной стенки, которая формируется на краю электрода, характер движения которой существенно зависит от скорости нарастания поля dE/dt. При малой скорости (dE/dt = 5 kB/(мм·c)) образуется большое количество изолированных доменов, и макроскопическая доменная стенка движется скачкообразно за счет слияния с изолированными доменами (Рисунок 3.2а). При большой скорости (dE/dt = 12,5 kB/(мм·c)) наблюдается значительный рост изолированных доменов до слияния с макроскопической доменной стенкой.



Рисунок 3.2 – Кинетика доменной структуры и форма тока переключения при переключении с малой (а,в) и большой (б,г) скоростью нарастания поля. Интервал между кадрами (а) 100 мс, (б) 3 мс. Оптическая микроскопия, проходящий свет.

Анализ токов переключения проводился с учетом стадий эволюции доменной структуры (Рисунок 3.2). Переключение на первой стадии К-А (Рисунок 3.2в) соответствовало α-модели И ток переключения аппроксимировался формулой (2.1) для двумерного роста в линейно растущем поле с одним свободным параметром  $t_{0\alpha}$  (Рисунок 3.2а). Значения фиксированных при аппроксимации параметров:  $P_s = 58$  мкК/см<sup>2</sup>, A = 0.07 см<sup>2</sup>, n = 2;  $t_{st} = 6.4$  с и  $I_0 = 2 \mu A - для$  малой скорости нарастания поля;  $t_{st} = 476$  мс и  $I_0 = 30 \mu A - для$ большой (Рисунок 3.2б). Получены характерные времена для малой скорости нарастания поля –  $t_{0\alpha} = (183 \pm 7)$  мс, и для большой –  $t_{0\alpha} = (4, 0 \pm 0, 1)$  мс (Рисунок 3.2в,г).

Переключение на второй стадии для большой скорости нарастания поля (Рисунок 3.2г) соответствовало  $\beta$ -модели К-А и ток аппроксимировался формулой (2.2) для двумерного роста в ограниченном объеме со свободными параметрами  $t_{0\beta}$  и  $t_m$ . Параметры:  $t_{st} = 477$  мс,  $I_0 = 30$  µA были зафиксированы. Получены характерные времена  $t_{0\beta} = (5,1 \pm 0,1)$  мс,  $t_m = (500 \pm 10)$  мс.

Анализ петель гистерезиса в диапазоне dE/dt от 0,5 до 25 кВ/(мм·с) (Таблица 2.3) показал, что  $E_c^+ = 12,4$  кВ/мм и практически не зависит от dE/dt. (Рисунок 3.3)

Процесс релаксации поля объемного экранирования исследовался при переключении поляризации специальными импульсами поля (Рисунок 2.4б), параметры импульсов поля приведены в таблице (2.3). Измеренная



зависимость  $E_{bias}(t_i)$  (Рисунок 3.4а) аппроксимирована формулой (2.9). Полученные параметры представлены в таблице 3.1. Зависимость  $E_{bscr}(t_i)$  была рассчитана по формуле (2.10) с использованием полученных параметров (Таблица 3.1) (Рисунок 3.4б).



Рисунок 3.4 – Зависимости от интервала времени между прямым и обратным переключением (а) поля смещения, (б) поля объемного экранирования. Кривая – аппроксимация формулами (2.5) и (2.9).

Таблица 3.1 – Параметры процесса объемного экранирования в NCLT.

$E_{c}^{0}, \kappa B/mm$	<i>Е<sub>bmax</sub>, кВ/мм</i>	<i>Еы</i> , кВ/мм	τ, c	β	
$0,4 \pm 0,1$	$12,5 \pm 1,5$	3,81 ± 0,08	$1,5 \pm 0,3$	$0,\!34\pm0,\!02$	

Таким образом, к известным из литературы  $[10,74,110] E_c^+$ ,  $E_{bmax}$ ,  $E_{bl}$  и т для конгруэнтного и стехиометрического составов добавлена точка для промежуточного состава. Полученные результаты для  $E_c^+$  соответствуют ранее

опубликованной [24] линейной зависимости от стехиометрии лития. В этой работе показано, что  $E_{bmax}$ ,  $E_{bl}$  и  $\tau$  также следуют линейной зависимости от отклонения состава от стехиометрического стехиометрии лития (Рисунок 3.5).

Таблица 3.2 – Параметры процесса объемного экранирования и коэрцитивные поля в NCLT, VTE-SLT, NSLT и CLT.

Матариал	[Li]/	$E_c^+$	$E_c^0$	<b>E</b> <sub>bmax</sub>	$E_{bl}$	τ	ß	Carrier
материал	([Li]+[Ta])	) кВ/мм				c	Р	Ссылка
VTE-SLT	50,0%	0,15	0,15	<0,06				[10,74]
NSLT	49,8%	1,7	0,9	2,9	0,6	3,0	0,32	[110]
NCLT	49,0%	12,3	0,4	12,0	3,8	1,5	0,34	Данная работа
CLT	48,5%	21,0	3,4	20,7	9,6	0,86	0,32	[110]



Рисунок 3.5 – (а) Зависимость полей объемного экранирования, (б) коэрцитивных полей прямого переключения и (в) характерного времени объемного экранирования от отклонения состава от стехиометрического. Звездочкой выделены измеренные в данной работе точки.

Отношение медленно-релаксирующей компоненты к максимальному значению поля объемного экранирования составляет 0,3 – 0,4 для всего семейства монокристаллов LT, то есть существенная часть экранирования происходит за времена, значительно превышающее характерные времена экспериментов [10] или при повышенных температурах [111]. Характерные времена экранирования т увеличиваются при приближении к стехиометрическому составу (Рисунок 3.5в).

#### Конгруэнтный танталат лития, легированный 8 моль% MgO 3.2. (MgOCLT) [A3]

При переключении в постоянном поле (Таблица 2.3) наблюдался рост изолированных треугольных доменов со стенками, ориентированными вдоль X направлений (Рисунок 3.6) как и в CLT [10,112]. Слияние доменов приводило к непрерывному Рисунок доменных стенок движению И переключения (Рисунок 3.7).



ДС. 3.3 плавному току Оптическая микроскопия, проходящий свет.



Рисунок 3.7 – Кинетика доменной структуры при первом переключении из монодоменного состояния (а) (интервал между кадрами 1 с), во время одного из последующих циклов переключения (б) (интервал между кадрами 100 мс). Оптическая микроскопия, проходящий свет. Токи переключения для первого (в) и одного из последующих (г) переключений поляризации и форма импульса поля.

Кинетика доменной структуры для первого и последующих переключений (Рисунок 3.7а,б). Концентрация качественно различается зародышей 150 мм<sup>-2</sup> 600 мм<sup>-2</sup> при последующих при первом до увеличивается ОТ переключениях из-за образования остаточных доменов микронных размеров после первого переключения на обеих полярных поверхностях (Рисунок 3.9а,б).

Увеличение концентрация зародышей значительно ускоряет переключение (Рисунок 3.7б). Наблюдается две стадии эволюции доменной структуры. На первой медленной стадии образуются и растут треугольные домены (Рисунок 3.7б), а на второй – быстро безостановочно перемещается граница переключенной области, образующейся на краю электрода (Рисунок 3.7б).

Время переключения определялось как время, за которое происходило полное переключение поляризации под электродом. Полевая зависимость времени переключения измерялась при приложении прямоугольных импульсов поля амплитудой от 0,8 до 2 кВ/мм. 30-минутный интервал между импульсами требовался для полной релаксации распределения полей в образце до исходного состояния. Полевая зависимость времени переключения была аппроксимирована формулой (3.3) (Рисунок 3.8).



Рисунок 3.8 – Полевая зависимость времени переключения. Аппроксимация формулой (3.3).

Токи переключения были проанализированы в рамках модифицированной модели К-А в соответствии со стадиями эволюции доменной структуры (Рисунок 3.9в). Ток переключения на первой стадии был аппроксимирован формулой 2.1, соответствующей α-модели К-А. Вторая часть тока переключения анализировалась как суперпозиция движения границы переключенной области и роста изолированных треугольных доменов на остальной части электрода, соответствующего β-модели:

$$j(t) = 4P_{s}V\sqrt{2RVt - V^{2}t^{2}} + 4P_{s}\frac{t}{t_{0\beta}} * \frac{1}{t}exp\left(-\left(\frac{t}{t_{0\beta}}\right)^{2}\right)S_{1}$$
(3.1)

где V – скорость границы, R – радиус электрода,  $S_1 = \left[1 - \frac{1}{\pi} \arccos\left(\frac{R-Vt}{R}\right) + \frac{R-Vt}{\pi R^2} \sqrt{2RVt - V^2t^2}\right]$  – доля площади области, не переключенной движением доменной границы.

Первое слагаемое в формуле (3.1) соответствует движению границы, а второе – β-модели для двумерного роста в еще не переключенной области.



Рисунок 3.9 – (а), (б) СМПО-изображения остаточных доменов. (в) Аппроксимация тока переключения формулами (2.1) и (3.1). На вставке – схема второй стадии эволюции доменной структуры.

Характерные времена имеют активационный тип полевой зависимости (Рисунок 3.10a) с полем активации (33 ± 1) кВ/мм.

Скорость границы линейно зависит от превышения поля над порогом:

$$V(E) = \mu(E - E_{th}) \tag{3.2}$$

где µ – подвижность границы и *E*<sub>th</sub> – пороговое поле.

Из аппроксимации зависимости V(E) (Рисунок 3.10б) определены:  $\mu = (0,91 \pm 0,03)$  мм/(кВ·с) и  $E_{th} = (3,8 \pm 0,1)$  кВ/мм.



Рисунок 3.10 – (а)  $t_{0\alpha}(E)$  и  $t_{0\beta}(E)$ . Аппроксимация формулой (2.3). (б) Полевая зависимость скорости границы. Аппроксимация формулой (3.2). (в) Зависимость коэрцитивного поля от скорости нарастания внешнего поля. Аппроксимация формулой (2.4).

Анализ петель гистерезиса, полученных при переключении импульсами поля со скоростью нарастания в диапазоне от 0,5 до 13 кВ/(мм·с) (Рисунок 2.4а) (Таблица 2.3), позволил построить зависимость  $E_c^+(R)$  (Рисунок 3.10в), которая была аппроксимирована формулой (2.4). Определено коэрцитивное поле для квазистатического переключения  $E_c^{qs} = 1,2$  кВ/мм,  $\gamma = 0,18$ .

#### 3.3. Стехиометрический танталат лития, легированный 1 моль% MgO [A1]

При переключении в постоянном поле (Таблица 2.3) наблюдался рост изолированных доменов шестиугольной формы со стенками, ориентированными по Y направлениям, с быстрым восстановлением шестиугольной формы после слияния доменов (эффект стабильности формы [112]) (Рисунок 3.11а).

Эволюцию доменной структуры можно разделить на три стадии. Первая стадия представляет собой непрерывное зародышеобразование и рост шестиугольных доменов (Рисунок 3.11а). Вторая стадия начинается после формирования макроскопических Y доменных стенок вблизи края электрода (Рисунок 3.11б), которые движутся скачкообразно при слиянии доменов большой площади. На третьей стадии наблюдается движение плоских доменных стенок, сливающихся с изолированными доменами (Рисунок 3.11б).



Рисунок 3.11 – (а) Восстановление шестиугольной формы после слияния доменов. Интервал между кадрами 0,8 мс. (б) Эволюция доменной структуры при переключении в поле 1 кВ/мм. Интервал между кадрами 310 мс. Оптическая микроскопия, проходящий свет.

Полученный ток переключения был разделен на три части (Рисунок 3.12) в соответствии со стадиями эволюции доменной структуры.



Рисунок 3.12 – (а) Импульс поля и ток переключения, аппроксимированный формулой (2.1). (б) Зависимость коэрцитивного поля прямого переключения от скорости нарастания поля, аппроксимированная формулой (2.4)

Ток переключения на первой части был аппроксимирован формулой (2.1) для α-модели К-А. Наблюдается активационный тип полевой зависимости характерного времени с полем активации 6,8 ± 0,1 кВ/мм.

Время переключения определялось как время, за которое происходило полное переключение поляризации под электродом. Полевая зависимость времени переключения измерялась при приложении прямоугольных импульсов поля амплитудой от 0,8 до 2 кВ/мм. 30-минутный интервал между импульсами требовался для полной релаксации распределения полей в образце до исходного

состояния. Зависимость полного времени переключения от поля описывалась активационным законом с учетом наличия внутреннего поля смещения:

$$t_s(E_{ex}) = t_s \cdot \exp\left(\frac{E_{ac}^{sw}}{E_{ex} + E_{int}}\right)$$
(3.3)

где  $E_{ac}$  – поле активации,  $t_0$  – константа,  $E_{int}$  – внутреннее поле смещения.

Величины, полученные из аппроксимации (Рисунок 3.13):  $E_{ac} = (3, 2 \pm 0, 1)$  кВ/мм,  $E_{int} = (0, 26 \pm 0, 01)$  кВ/мм,  $t_0 = (20 \pm 1)$  мс.



Рисунок 3.13 – Полевая зависимость времени переключения. Аппроксимация формулой (3.3).

Анализ петель гистерезиса, полученных при переключении импульсами поля со скоростью нарастания в диапазоне от 0,02 до 7,3 кВ/(мм·с) (Рисунок 2.4а) (Таблица 2.3), позволил построить зависимость  $E_c^+(R)$  (Рисунок 3.12б), которая была аппроксимирована формулой (2.4). Определено коэрцитивное поле для квазистатического переключения  $E_c^{qs} = 150$  В/мм,  $\gamma = 0,18$ .

Процесс релаксации поля объемного экранирования исследовался при переключении поляризации специальными импульсами поля (Рисунок 2.46) (Таблица 2.3). Измеренная зависимость  $E_{bias}(t_i)$  (Рисунок 3.14а) аппроксимирована формулой (2.9). Полученные параметры представлены в таблице 3.3. Зависимость  $E_{bscr}(t_i)$  была рассчитана по формуле (2.10) с использованием полученных параметров (Таблица 3.3) (Рисунок 3.14б).



Рисунок 3.14 – Зависимости от интервала времени между прямым и обратным переключением (а) поля смещения, (б) поля объемного экранирования. Кривая – аппроксимация формулами (2.9) и (2.5).

Таблица 3.3 – Параметры процесса объемного экранирования в MgOSLT.

Е <sub>bmax</sub> , кВ/мм	<i>Еы</i> , кВ/мм	τ, c	β
0,39	0,5	6,7	0,41

Таблица 3.4 – Параметры процесса объемного экранирования и коэрцитивные поля в NCLT, VTE-SLT, NSLT и CLT.

Матариал	<b>E</b> <sub>bmax</sub>	Ebl	τ	β	Санита	
материал	кВ/мм		c		Ссылка	
MgOSLT	0,4	0,5	6,7	0,41	Данная работа	
SLT	2,9	0,6	4,6	0,31	[110]	
CLT	20,7	9,6	1,1	0,32	[110]	

Таким образом, показано значительное уменьшение полей объемного экранирования при легировании MgO, что говорит об уменьшении концентрации полярных дефектов в MgOSLT кристаллах по сравнению с CLT и SLT кристаллами [110].

#### 3.4. Создание регулярных доменных структур [А5, А6, А9]

Выявленные особенности кинетики доменной структуры были использованы для оптимизации условий переключения при создании РДС.

#### 3.4.1. РДС в MgOCLT

Исследование особенностей процесса переключения поляризации И кинетики ДС в MgOCLT (Таблица 3.5) позволило создать РДС с периодом 12,2 мкм (Рисунок 3.15) для преобразования длины волны лазерного излучения из 1246 нм в второй 623 нм методом генерации гармоники лазерного излучения С использованием эффекта фазового квазисинхронизма [6]. позволила получить при непрерывной генерации получена выходная мощность 15 Вт и рабочая апертура более 0,4 мм в кристалле толщиной 0,5 мм [А5].



Рисунок 3.15 – (а,б) Оптические изображения РДС на Z+ и Z- поверхностях в MgOCLT. (в) Однородность ГВГ при сканировании вдоль YZ поверхности.

#### 3.4.2. РДС в MgOSLT

Выявленные особенности кинетики доменной структуры в MgOSLT (Таблица 3.5) были использованы для оптимизации условий переключения при создании регулярной доменной структуры с периодами 10,75 мкм и 7,99 мкм для преобразования длины волны лазерного излучения из 1064 нм в 532 нм и из 1178 нм в 589 нм методом генерации второй гармоники с использованием эффекта фазового квазисинхронизма [6]. При непрерывной генерации желтого света получена выходная мощность до 15 Вт и рабочая апертура более 0,8 мм в кристаллах толщиной 1 мм [А5]. Максимальная эффективность преобразования в кристаллах длиной 10 мм – 20%, а в 20 мм кристаллах – 24% (Рисунок 3.16).



Рисунок 3.16 – (а) Зависимость мощности ГВГ от мощности накачки, (б) зависимость эффективности ГВГ от мощности накачки.

#### 3.4.3. РДС в MgOLN

РДС в MgOLN толщиной 2 мм с периодом 28,48 мкм была создана для реализации параметрической генерации света прямой волны [А6] на длине волны 4,1 мкм. Полученная РДС была выявлена селективным химическим травлением после снятия Cr оптической микроскопией (Рисунок 3.17а). Вся площадь под электродами на Z+ поверхности была переключена, тогда как на Z- поверхности наблюдалось частичное переключение. Это свидетельствует о том, что периодическая доменная структура имеет наклонные доменные стенки в объеме кристалла MgOLN, а вблизи Z- полярной поверхности каждая доменная полоска разбита на набор клиньев (Рисунок 3.17б). Следует отметить, что такой тип структур характерен для РДС в MgOLN [113]. В этом случае оптимальная скважность доменной структуры для фазового квазисинхронизма достигается в объеме кристалла [113]. Пластина с РДС разрезалась на элементы размером 20х3х2 мм<sup>3</sup>. Грани каждого были элемента отполированы покрыты И просветляющим покрытием для длины волны накачки (1,053 мм) и длины сигнальной волны (1,417 мм).



72

Рисунок 3.17 – (а) Визуализация доменной структуры на Z- полярной поверхности после периодического полинга и (б) схема полученной доменной структуры в объеме. Черные линии на (б) – электроды.

ПГС была реализована по одноканальной резонансной схеме с двухзеркальным резонатором. В качестве источника накачки использовался Nd:YAG лазер с частотой 10 кГц и длительностью импульса от 10 до 40 нс. Экспериментально измеренная зависимость эффективности генерации ПГС на длине волны 4,1 мкм от средней мощности накачки представлена на Рисунок 3.18а. Достигнутая средняя мощность генерируемой холостой волны составила до 70 мВт при средней мощности накачки 4,5 Вт при частоте импульсов 10 Гц и длительности импульса 10 нс (Рисунок 3.18).



Рисунок 3.18 Зависимость эффективности генерации ПГС на длине волны 4,1 мкм от средней мощности накачки.

#### 3.4.4. Веерная РДС в MgOLN

Веерная РДС (схема на Рисунок 3.19а) в MgOLN [А9] позволила реализовать широко перестраиваемую параметрическую генерацию света с длиной холостой
волны от 2,5 до 4,5 мкм с использованием накачки 1,053 мкм (Рисунок 3.19б). Эффективность преобразования энергии накачки в энергию ПГС составила 29,5 %, дифференциальная эффективность – 40 % (Рисунок 3.19в).



Рисунок 3.19 – (а) Схема образца с веерной РДС. (б) Зависимость сигнальной и холостой длины волны выходного излучения от координаты вдоль оси Y. T=28.4 °C. (в) Зависимость энергии ПГС от энергии накачки. λ<sub>x</sub>=2578 нм,  $\lambda_c$ =1780 нм, T=50 °C.

Таблица 3.5 – Особенности процесса переключения поляризации в
монокристаллах семейства LT.

Материал	Форма доменов	Механизм Форма тока кинетики ДС переключения		<i>Ес<sup>qs</sup></i> , кВ/мм
VTE LT	Шестиугольная, с Ү- ориентированными стенками	Скачкообразное движение стенки Набор коротких индивидуальных импульсов		0,06[74]
MgOSLT	Шестиугольная, с Y- ориентированными стенками	Скачкообразное движение стенки + слияние с растущими доменами	Сглаженный с сильными осцилляциями	0,150
MgOCLT	Треугольная, с Х- ориентированными стенками	Слияние доменов + сглаженное движение макроскопической стенки	Сглаженный	1,2
NCLT	Треугольная, с Х- ориентированными стенками	Скачкообразное движение стенки или слияние растущих доменами (зависит от поля)	Сглаженный с осцилляциями или сглаженный (зависит от поля)	12 для 0,2 кВ/(мм∙с)
CLT	Треугольная, с X- ориентированными стенками	Слияние растущих доменов	Сглаженный	21,5 для 0,1 кВ/(мм∙с) [77]

## 3.5. Краткие выводы

1. В NCLT и MgOSLT выявлена определяющая роль в процессе переключения макроскопических доменных стенок, движущихся от края электрода за счет слияния с изолированными доменами. В MgOSLT слияние шестиугольных доменов большой площади приводит к скачкообразному ускорению переключения.

2. Показано, что в LT сильное легирование MgO приводит к значительному уменьшению коэрцитивного поля, плавному движению доменных стенок и увеличению скорости переключения за счет образования остаточных доменов при циклическом переключении.

3. Выявленные особенности кинетики ДС позволили оптимизировать технологию создания РДС в MgOSLT и MgOCLT для изменения длины волны методом генерации второй гармоники с использованием эффекта фазового квазисинхронизма. При непрерывной генерации без резонатора получена выходная мощность 15 Вт.

## Глава 4. Формирование квазирегулярных доменных структур при переключении поляризации с диэлектрическим слоем при комнатной температуре

Глава 4 посвящена исследованию формирования квазирегулярных доменных структур при переключении поляризации в MgOSLT и в NCLT с диэлектрическим зазором при комнатной температуре. Были реализованы следующие варианты (1) переключение с металлическими электродами из Cr и (2) переключение поляризации с жидкими электродами и диэлектрическим слоем.

## 4.1. Переключение MgOSLT с электродами из Cr

Переключение MgOSLT с электродами *из Сг [A2]* приводит К качественному отличию доменной структуры на различных полярных поверхностях. На Z+ полярной поверхности образуются шестиугольные домены (Рисунок 4.1a), а на Z- поверхности длительное травление позволило выявить ансамбли полосовых доменов субмикронной квазирегулярные ширины, ориентированных вдоль У направлений (Рисунок 4.1б). Этот факт свидетельствует об существовании в объеме заряженной доменной стенки (ЗДС) (Рисунок 4.1в).



Рисунок 4.1 – Домен (а) на Z+ поверхности и (б) на Z- поверхности. Оптическая микроскопия, темное поле. (в) Схема доменной структуры с ЗДС в образце с диэлектрическими слоями.

Для объяснения формирования ЗДС можно предположить существование диэлектрического слоя, образующегося при нанесении электрода [114]. Увеличение площади домена на полярной Z+ поверхности происходит за счет генерации ступеней на поверхности. Прямое прорастание обусловлено движением кинков в полярном направлении. Замедление прямого прорастания вблизи Zповерхности под действием деполяризующего поля увеличивает наклон стенки и (Рисунок 4.1). плотность связанного заряда на ней Под действием деполяризующего поля, превышающего порог генерации ступеньки в объеме, на стенке образуется дополнительный зубец (Рисунок 4.1в). Регулярное повторение этого процесса приводит к образованию вблизи Z- поверхности регулярной структуры с ЗДС. Толщина слоя с ЗДС, измеренная с помощью КМКР, составила 10 мкм от Z- поверхности (Рисунок 4.2). Аналогичный эффект наблюдался ранее в CLN [114].



Рисунок 4.2 – КМКР изображения доменной структуры на глубине: (a) 1 мкм, (б) 10 мкм, (в) 20 мкм от Z- поверхности.

СЗМ визуализация статических доменных структур, полученных при переключении в широком диапазоне полей, показала, что период структуры в пределах ошибки не зависит от величины поля и равен (1,2±0,3) мкм, что подтверждает самоорганизованный характер процесса ее формирования (Рисунок 4.2г).



Рисунок 4.3 – (а) СЗМ изображение доменной структуры на Z- поверхности. (б) Зависимость периода ДС от амплитуды переключающего поля.

## 4.2. Переключение поляризации в NCLT с диэлектрическим слоем и с жидкими электродами [А4]

Исследование влияния диэлектрического слоя на формирование самоорганизованных структур было продолжено в NCLT со слоем фоторезиста на одной из полярных поверхностей. При переключении поляризации в растущем поле со скоростью нарастания 0,2 кВ/(мм·с) при *in situ* визуализации были выявлены две стадии эволюции доменной структуры. На первой стадии, на поверхности с диэлектрическим слоем появлялись равномерно распределенные зародыши (Рисунок 4.4а), затем образовывались доменные цепи (Рисунок 4.4б), из формировалась лабиринтовая доменная структура (Рисунок 4.4в). которых Быстрый рост макроскопических доменов на второй стадии был обусловлен слиянием доменной стенки с изолированными доменами (Рисунок 4.4г).



Рисунок 4.4 – Кадры видеозаписи (интервал 50 мс) кинетики доменной структуры в NCLT с диэлектрическим слоем на Z+ поверхности. Оптическая микроскопия.

Оптическая визуализация после полного переключения с фоторезистом на **Z**+ поверхности показала, что на Z+ поверхности за пределами электрода в области с неполным переключением образуются цепи доменов, а на Z- поверхности на переключенной области – треугольные остаточные домены (Рисунок 4.5а,б). СЗМ изображения доменной структуры позволили измерить средний период доменов в малых цепях –  $(300 \pm 50)$  нм и диаметр – от 50 до 300 нм (Рисунок 4.5в,г,д).



Рисунок 4.5 – Доменная структура на (а) Z+ и (б) Z- поверхностях. Пунктиром отмечена часть образца под электродом. Оптическая микроскопия после селективного химического травления, отраженный свет, темное поле. (в-д) Доменная структура на Z+ поверхности. СЗМ. (е) Схема доменной структуры.

Рост круглого домена замедляется из-за неполного экранирования. Меньшая величина деполяризующего поля на выступах [27] стимулирует рост доменов в виде лучей. Из-за взаимодействия лучи могут изгибаться и поворачиваться. Прямое прорастание доменов на Z- поверхность происходит на второй стадии переключения, когда на Z+ поверхности наблюдается быстрое слияние доменов (Рисунок 4.2в). Домены практически полностью прорастают. При этом на Z- поверхности наблюдаются треугольные остаточные домены, поскольку при отсутствии диэлектрического слоя эффект неполного экранирования менее выражен.

При переключении NCLT с фоторезистом на Z- поверхности на Z+ поверхности образуются треугольные домены, а на Z- поверхности – цепи доменов. При этом область без диэлектрического слоя полностью переключается (Рисунок 4.6а,б). Средний размер изолированных доменов в цепях составляет (300 ± 50) нм (Рисунок 4.6в,г,д).



Рисунок 4.6 – Доменная структура на (а) Z+ и (б) Z- поверхностях. Красным пунктиром выделена область без искусственного диэлектрического слоя. Оптическая микроскопия после селективного химического травления, отраженный свет, темное поле. (в-д) Доменная структура на Z- поверхности. СЗМ. (е) Схема доменной структуры в образце, частично покрытом диэлектрическим слоем.

## 4.3. Краткие выводы

1. Впервые обнаруженное формирование квазирегулярных полосовых доменов субмикронной ширины в MgOSLT при переключении с металлическими электродами (Cr) отнесено за счет образования при нанесении электрода поверхностного слоя с повышенной концентрацией кислородных вакансий.

2. Выявлены стадии эволюции доменной структуры при формировании цепей доменов в NCLT с диэлектрическим слоем на одной из полярных поверхностей, приводящим к образованию в объеме заряженной доменной стенки. Определяющая роль поверхностного слоя проявляется при формировании заряженной доменной стенки в NCLT, покрытом слоем фоторезиста.

## Глава 5. Формирование дендритных доменных структур при переключении поляризации с диэлектрическим слоем при повышенных температурах

**Пятая глава** посвящена исследованию особенностей формирования дендритных доменных структур при переключении поляризации с диэлектрическим слоем при повышенных температурах.

Диэлектрический слой представлял собой пленку SiO<sub>2</sub> толщиной 300 нм, нанесенную на Z+ полярную поверхность CLN и CLT методом электроннолучевого распыления. Прозрачные электроды из оксида индия-олова (ITO) с поверхностным сопротивлением не более 500 Ом/см<sup>2</sup>: круглые (диаметром 0,8-1 мм) на Z+ полярную поверхность и сплошные – на Z- наносились магнетронным напылением (Рисунок 5.1). Переключение поляризации производилось прямоугольными импульсами поля с амплитудой от 5 до 11 кВ/мм при температуре 250 °C.



Рисунок 5.1 – Схема образца с искусственным диэлектрическим слоем и электродами.

## 5.1. Исследование дендритных доменов в CLN.

Качественно подобные дендритные домены образуются как в CLN, так и в CLT (Рисунок 5.2). Подробные исследования в CLN позволили выделить три типа форм: (1) «звезды» с тремя основными ветвями (Рисунок 5.3), (2) «снежинки» с шестью основными ветвями (Рисунок 5.4), (3) «дендритные снежинки» с шестью секторами (Рисунок 5.5).



Рисунок 5.2 – Статические изображения дендритных доменов в CLT в поле различной амплитуды. Оптика, фазовый контраст.

Звезды формируются в слабых полях, при этом на начальной стадии из одного центра три доменных луча растут в Y+ направлениях (Рисунок 5.3). Анизотропный рост лучей наблюдался ранее в LN и был объяснен в рамках кинетического подхода [27]. При незначительном увеличении поля на лучах формируются ветви, растущие в Y+ направлениях (процесс ветвления) (Рисунок 5.3). Рост только в Y+ направлениях обусловлен тем, что пороговое поле для роста в Y- направлениях больше, чем в Y+. Следует отметить, что в этом случае редкие расщепления растущих лучей не оказывают существенного влияния на форму дендритной структуры.



Рисунок 5.3 – Статические изображения дендритных доменов – тип формы «звёзды». (а) Оптика, фазовый контраст. (б) СЭМ.

Снежинки образуются при переключении в средних полях (Рисунок 5.4). В этом случае расщепление трех лучей, растущих из одного центра, приводит к формированию шести лучей. Последующее ветвление приводит к образованию сложной формы, подобной настоящим снежинкам [115].



Рисунок 5.4 – Изображения дендритных доменов – тип формы «снежинки». Оптика, фазовый контраст.

Дендритные снежинки, которые образуются в сильных полях имеют более сложную структуру, которая может быть разделена на шесть секторов. На начальной стадии роста формируется сплошной домен микронных размеров (Рисунок 5.5), из которого в Y+ и Y- направлениях растут параллельные лучи (полосовые домены) шириной около 300 нм с периодом около 500 нм (Рисунок 5.6а). Анизотропия роста приводит к формированию секторов: (i) трех «узких» – с углами менее 60 градусов и (ii) трех «широких» – с углами более 60 градусов и (рисунок 5.6б,в). Границы секторов разделяют области с разными сценариями роста. При увеличении поля угол узких секторов увеличивается до 60 градусов, а угол широких секторов уменьшается от 120 до 60 градусов (Рисунок 5.6б).

Проводилось изучение формы «конверта» (*cover*) дендритных снежинок, ограниченного огибающей линией (Рисунок 5.5). С ростом поля форма конверта изменяется как в CLT, так и в CLN (Рисунок 5.5б), что можно количественно характеризовать увеличением константы формы  $C = S/R^2$ , (Рисунок 5.5в), где S – площадь конверта, R - максимальное расстояние от центра домена до его границы.



Рисунок 5.5 – Статические изображения дендритных снежинок в поле различной амплитуды. (а) Оптика, фазовый контраст. (б)-(д) СЭМ. (е) Угол отклонения границ секторов от Y+ направлений. (ж) Полевая зависимость угла между стволами в узком и широком секторах. (з) Полевая зависимость константы формы домена. Красной сплошной линией обозначен конверт домена – огибающая линия.

В узких секторах параллельные лучи с плоскими доменными стенками растут в Y+ направлениях (Рисунок 5.6в) без изменения периода. Локальное увеличение расстояния между соседними доменными стенками, вызванное прекращением роста отдельных лучей, приводит к образованию ветвей с волнистыми стенками (Рисунок 5.6в), а прекращение роста этих ветвей открывает возможность для роста на стенках ориентированных доменных пальцев (Рисунок 5.6в). Взаимодействие сближающихся стенок соседних ветвей ограничивает их расширение и домены растут только за счет удлинения параллельных ветвей (Рисунок 5.6в). Кроме того, наблюдаются редкие расщепления широких растущих ветвей – «формирование дублона» [116,117] (Рисунок 5.6в).

В широких секторах лучи растут в Y- направлении с тем же периодом, что и в узких секторах. Стремление изменить направление роста на Y+ приводит к более эффективному прекращению роста соседних ветвей. В результате значительное

83

увеличивается расстояние между ветвями, растущими преимущественно в Y+ направлении (Рисунок 5.66).



Рисунок 5.6 – (а) СЭМ изображение домена после переключения в поле 8 кВ/мм. (б,в) Увеличенные фрагменты широкого и узкого секторов (синие прямоугольники на (а)).

## 5.2. In situ визуализация роста дендритных снежинок в CLN

*In situ* оптическая визуализация позволила подтвердить, что формирование дендритных доменов происходит в основном за счет ветвления, что приводит к формированию секторов с направлением роста ветвей вдоль Y<sup>+</sup> кристаллографических направлений (Рисунок 5.7).

Рост дендрита начинается с появления у зародыша шести основных ветвей, ориентированных преимущественно вдоль Y-кристаллографических направлений (Рисунок 5.7). Дальнейшее увеличение размеров происходит за счет роста и расщепления основных ветвей, а также образования и роста вторичных ветвей (ветвления). (Рисунок 5.7). Такой сценарий роста характерен для переключения поляризации в «средних» полях (от 7 до 9 кВ/мм). В слабых полях наблюдается рост только трех основных ветвей, ориентированных вдоль Y+ кристаллографических направлений, с последующим расщеплением и ветвлением.



Рисунок 5.7 – *In situ* визуализация роста дендритного домена в CLN в поле 7 кВ/мм при длительности импульса 10 с. Интервал между кадрами 2 с.

Детальное исследование процессов роста ветви (Рисунок 5.8) позволило выявить зависимости от времени скорости роста основной ветви (Рисунок 5.8б) и диаметра ее кончика (Рисунок 5.8в). Обнаружено скачкообразное увеличение скорости роста ветви после ее расщепления (Рисунок 5.8б) и значительное увеличение диаметра ветви перед ее расщеплением (Рисунок 5.8в).



Рисунок 5.8 – (а) *Ex situ* визуализация домена с высоким пространственным разрешением методом сканирующей электронной микроскопии. (б) Зависимость от времени скорости роста ветви. Стрелками указаны моменты расщепления.

## 5.3. Визуализация дендритных доменов в объеме

Визуализация домена в объеме методами МГВГ (Рисунок 5.96) показала, что дендритная доменная структура образуется только в приповерхностном слое, а в глубину растет домен в форме шестигранной призмы с переходом в трехгранную. На глубине более 5 мкм растет единый домен.



86

Рисунок 5.9 – Визуализация дендритной доменной структуры в объеме кристалла методом МГВГ: (а) срез структуры на разной глубине от Z+ поверхности, (б) восстановленное трехмерное изображение. (в) Схема домена.

СЭМ изображения среза дендритной структуры ионным пучком показала (Рисунок 5.10а), что ветви сливаются на глубине в несколько микрометров, причем структуры с малым расстоянием между ветвями имеют меньшую глубину.



Рисунок 5.10 – Визуализация дендритной доменной структуры в объеме кристалла методом СЭМ после среза в полярной поверхности ионным пучком и селективного химического травления

При прорастании единого домена на Z- полярную поверхность также наблюдалось формирование дендритных структур, что свидетельствовало о неконтролируемом образовании диэлектрического слоя при нанесении ITO электрода (Рисунок 5.11).



Рисунок 5.11 - - Статические изображения дендритных доменов в CLN на Zповерхности

#### 5.4. Обоснование полученных результатов

Формирование дендритных объяснить доменов можно В рамках кинетического подхода с точки зрения движения доменных стенок в условиях неэффективного экранирования, вызванного наличием поверхностного диэлектрического слоя, который увеличивает остаточное деполяризующее поле *E<sub>rd</sub>*. При этом незначительное уменьшение поля внешнего экранирования приводит к значительному увеличению остаточного деполяризующего поля.

Полярная компонента локального поля  $(E_{loc.z})$ содержит несколько вкладов: (1) внешнего поля  $(E_{ex})$ , (2)создаваемого приложенным напряжением, деполяризующего поля  $(E_{dep})$ , создаваемого связанными зарядами и зависящего от размера и формы домена, (3) поля внешнего экранирования ( $E_{ex,scr}$ ), образующегося за сегнетоэлектрика под счет перераспределения заряда на электродах, (4) поля напряжением. объемного экранирования (Е<sub>b</sub>), образующегося за счет медленных объемных процессов (Рисунок 5.12) [26,41].



$$E_{loc.z}(r,t) = E_{ex.z} - E_{rd.z}(r,t) - E_{b.z}(r,t)$$
(5.1)

где  $E_{rd,z}(r, t) = E_{dep,z}(r, t) - E_{ex.scr.z}(r, t)$  – остаточное деполяризующее поле.

Движение доменной стенки обусловлено генерацией ступеней на стенке и движением кинков вдоль стенки [27]. Скорость генерации ступеней определяется превышением *E*<sub>loc.z</sub> над пороговым значением для генерации ступеней *E*<sub>th.st</sub>

$$dn_s/dt(E) = k \left( E_{loc.z} - E_{th.st} \right)$$
(5.2)

где *n*<sub>s</sub> – концентрация ступеней.

Скорость движения кинков определяется превышением  $E_{loc.z}$  над пороговым значением для движения кинков  $E_{th.k}$ :

$$\nu_k(E) = \mu_k \left( E_{loc.z} - E_{th.k} \right) \tag{5.3}$$

где µ<sub>k</sub> – подвижность кинков.

 $E_{rd.z}$  в сегнетоэлектрике с поверхностным диэлектрическим слоем и сплошными электродами пропорционально отношению толщины слоя *L* к толщине образца *d* [26,41]

$$E_{rd} = 2P_s L/\varepsilon_L \varepsilon_0 d \tag{5.4}$$

где  $\varepsilon_L$  – диэлектрическая проницаемость слоя,  $\varepsilon_0$  - диэлектрическая проницаемость вакуума.

Наличие  $E_{rd}$ , замедляет движение доменных стенок. Зависимость  $E_{loc.z}$  от формы домена приводит к быстрому удлинению полосовых доменов без изменения ширины. Электростатическое взаимодействие соседних полосовых доменов замедляет сближение доменных стенок и препятствует слиянию доменов.

Компьютерное моделирование пространственного распределения поля на поверхности (Рисунок 5.13а) и превышения поля над порогом (Рисунок 5.13б) на доменной стенке и изменения формы движущейся стенки (Рисунок 5.13в) показало, что существование одиночных выступов или впадин на стенке приводит к формированию чередующихся изменений формы вдоль стенки. При росте параллельных полосовых доменов взаимодействие стенок соседних доменов ограничивает длину выступов на стенках (Рисунок 5.13г), что позволяет объяснить образование волнистых стенок и квазирегулярных доменных пальцев («fingering») [53]. Уменьшение поля во впадинах ниже порога для движения стенки (Рисунок 5.13а,б) обеспечивает существование устойчивых вогнутых углов.

Ориентация пальцев и растущих ветвей в Y направлениях обусловлена анизотропией скоростей роста полосовых доменов. Меньшие пороговые поля для роста в Y+ направлениях приводят к преобладанию Y+ ориентации доменных ветвей в слабых полях. В сильных полях рост в Y- направлениях заметно медленнее, чем в Y+, что при увеличении размера домена приводит к преимущественному росту ветвей в Y+ направлениях в широких секторах (Рисунок 5.6).



Рисунок 5.13 – Компьютерное моделирование изменения формы движущейся доменной стенки с одиночным выступом: (а) распределение поля на доменной стенке. (б) превышение поля над порогом, (в) изменение формы доменной стенки, (г) учет взаимодействия сближающихся доменных стенок.

Расчет пространственного распределения  $E_{loc.z}$  в объеме показал, что с глубиной увеличивается локальное поле, что приводит к генерации ступеней на стенке и расширению ветвей (Рисунок 5.14). Этот факт позволяет объяснить образование дендритной доменной структуры только в приповерхностном слое и слияние ветвей с образованием единого домена на глубине в несколько микрометров (Рисунок 5.9, .10).



Рисунок 5.14 – Компьютерное моделирование распределения поля на доменной стенке с глубиной для разной толщины диэлектрического зазора.

# 5.5. Формирование самоупорядоченных доменных структур в градиентном поле за пределами электрода

В CLN обнаружено формирование квазирегулярных доменных структур в градиентном электрическом поле за пределами электрода. Показано, что в полях менее 10 кВ/мм за краем электрода растут параллельные нанодоменные лучи длиной до 30 мкм, ориентированные вдоль Y<sup>+</sup> направлений (Рисунок 5.15). Период структур зависит от поля и толщины диэлектрического зазора и изменяется в пределах от 200 нм до 1 мкм. Ширина нанодоменных лучей составляет от 80 до 400 нм.

Следует отметить, что удалось впервые в ниобате лития реализовать самоорганизованный рост квазирегулярных полосовых нанодоменных структур с рекордно малыми субмикронными периодами. Полученный результат представляет исключительный интерес для развития методов доменной инженерии и инженерии доменных стенок.

90



Рисунок 5.15 – (а, б) Квазирегулярная нанодоменная структура. СЭМ.

## 5.6. Краткие выводы

1. Впервые обнаружено и изучено формирование дендритных доменов при переключении поляризации при повышенных температурах в CLN и CLT с искусственным диэлектрическим слоем. Подробные исследования в CLN позволили выделить три типа форм дендритных доменов и изучить особенности их формирования. *In situ* визуализацией подтверждено, что дендритных доменов растут при приложении поля за счет ветвления.

2. Формирование дендритных доменов объяснено в рамках кинетического подхода, как результат движения доменных стенок при неэффективном экранировании. Возникающее остаточное деполяризующее поле зависит от формы доменов и неоднородно замедляет движение доменных стенок. Компьютерным моделированием объяснено образование волнистых стенок и квазирегулярных доменных пальцев.

3. Увеличение локального поля с глубиной приводит к расширению ветвей дендритов, вызывающему образование дендритной ДС в приповерхностном слое толщиной в несколько микрометров и рост единого домена в глубине.

## Заключение

Проведенные систематические исследования переключения поляризации и кинетики доменной структуры в монокристаллах семейства танталата лития и ниобата лития, формирования квазирегулярных и дендритных доменных структур позволили сделать следующие основные выводы:

1. В NCLT и MgOSLT выявлена определяющая роль в процессе переключения макроскопических доменных стенок, движущихся от края электрода за счет слияния с изолированными доменами. В MgOSLT слияние шестиугольных доменов большой площади приводит к скачкообразному ускорению переключения.

2. Показано, что в LT сильное легирование MgO приводит к значительному уменьшению коэрцитивного поля, плавному движению доменных стенок и увеличению скорости переключения за счет образования остаточных доменов при циклическом переключении.

3. Впервые обнаруженное формирование квазирегулярных полосовых доменов субмикронной ширины в MgOSLT при переключении с металлическими электродами (Cr) отнесено за счет образования при нанесении электрода поверхностного слоя с повышенной концентрацией кислородных вакансий. Определяющая роль поверхностного слоя проявляется при формировании заряженной доменной стенки в NCLT, покрытом слоем фоторезиста.

4. Впервые обнаружено и изучено формирование дендритных доменов при переключении поляризации при повышенных температурах в CLN и CLT с искусственным диэлектрическим слоем. Подробные исследования в CLN позволили выделить три типа форм дендритных доменов и изучить особенности их формирования. *In situ* визуализацией подтверждено, что дендритных доменов растут при приложении поля за счет ветвления.

5. Формирование дендритных доменов объяснено в рамках кинетического подхода, как результат движения доменных стенок при неэффективном экранировании. Возникающее остаточное деполяризующее поле зависит от формы доменов и неоднородно замедляет движение доменных стенок. Компьютерным

моделированием объяснено образование волнистых стенок и квазирегулярных доменных пальцев.

6. Увеличение локального поля с глубиной приводит к расширению ветвей дендритов, вызывающему образование дендритной ДС в приповерхностном слое толщиной в несколько микрометров и рост единого домена в глубине.

7. Выявленные особенности кинетики ДС позволили оптимизировать технологию создания РДС в MgOSLT и MgOCLT для изменения длины волны методом генерации второй гармоники с использованием эффекта фазового квазисинхронизма. При непрерывной генерации без резонатора получена выходная мощность 15 Вт.

### Перспективы дальнейшей разработки темы:

Полученные в ходе выполнения работы результаты будут использованы для дальнейшего развития методов доменной инженерии для изготовления преобразователей длины волны лазерного излучения в кристаллах LT и LN, легированных MgO, с РДС. Будут проведены дальнейшие исследования формирования дендритных доменов после сквозного прорастания и в кристаллах LT. Будут изучены особенности формирования самоорганизованных и дендритных структур в тонких монокристаллических пленках LN на изолирующей подложке, полученных методом ионного скола.

<b>C</b>		~		<b>U</b>
Список	<b>СПОВНЫХ</b>	орозна	чении и	сокрашении
Chincon ,	y cono bindin	00001114		отращении

a	– вероятность заролышеобразования в а-молели теории К-А
0.	вероятность зародышеооразования в « модели теории и и

α<sub>act</sub> – значение угла многоугольника в активной вершине

β – плотность зародышей в β-модели теории К-А

γ – показатель степени

λ – длина волны излучения

 $\Delta d$  — разница длин оптического пути лучей интерферометра

*∆n −* анизотропия показателя преломления при двулучепреломлении

 $\Delta E_{loc.k}$  – превышение локального поля над пороговым значением для генерации ступеней

 $\Delta E_{loc.st}$  – превышение локального поля над пороговым значением для генерации ступеней

– диэлектрическая проницаемость вакуума
– диэлектрическая проницаемость слоя
– постоянная времени объемного экранирования
– скорость движения кинков
– подвижность доменной границы
– подвижность кинков
– переключаемая площадь
– титанат бария
- емкость
– конгруэнтный ниобат лития
– конгруэнтный танталат лития
– толщина образца
– нелинейно-оптический коэффициент
– скорость изменения поля со временем
– скорость генерации ступеней
– напряженность электрического поля
– поле активации

 $E_{bias}$ – внутреннее поле смещения

 $E_{bl}$ – долгорелаксирующая составляющая поля объемного экранирования

 $E_{b\max}$ – максимальная величина поля объемного экранирования

*E*<sub>bscr</sub> – поле объемного экранирования

 $E_c^{0}$ - величина коэрцитивного поля при отсутствии поля объемного

## экранирования

 $E_c^{+}, E_c^{-}$  – коэрцитивные поля  $E_c^{qs}$ – коэрцитивное поле для квазистатического переключения.  $E_{dep,z}$ - деполяризующее поле *Е*<sub>*ex.z*</sub> – внешнее электрическое поле  $E_{loc.z}$  – локальное поле на доменной стенке  $E_{scr.z}$  — поле внешнего экранирования – пороговое поле переключения поляризации  $E_{th}$ – пороговое поле для движения кинков  $E_{th.k.}$  $E_{th,st}$ – пороговое поле для генерации ступеней  $E_{rd}$  – остаточное деполяризующее поле - вклад ЗДС в ток переключения *і<sub>ЗДС</sub>* ITO – оксид индия-олова *I<sub>max</sub>* – максимальный ток переключения  $\mathbf{j}(t)$ – временная зависимость тока переключения L - толщина диэлектрического слоя LN – ниобат лития LiNbO<sub>3</sub> - концентрация ступеней  $n_s$ LT - танталат лития LiTaO<sub>3</sub> MgOCLT – LT конгруэнтного состава, легированный 8 мол.% оксида магния MgOSLT – LT с составом близким к стехиометрическому, легированный 1 мол.% оксида магния

MgOLN – LN, легированный 5 мол.% оксида магния

– размерность роста n

NCLT - LT с существенным отклонением от стехиометрического состава (с составом близким к конгруэнтному)

NSLN – LN, с промежуточной степенью отклонения от стехиометрии (ближе к стехиометрическому)

$P_S$	– вектор спонтанной поляризации
Q	– переключенный заряд
q(t)	– доля не переключенного объема от времени
R	– радиус электрода
RT	– комнатная температура

*S*<sub>1</sub> – доля площади области, не переключенной движением доменной

границы

*T<sub>C</sub>* – температура сегнетоэлектрического фазового перехода

- *t*<sub>0α</sub>, *t*<sub>0β</sub> характерные времена в α и β-модели К-А
- *t<sub>m</sub>* постоянная времени, учитывающая достижение растущими доменами края переключаемой области

$t_{st}$	– время начала переключения
$t_s$	– время переключения
$t_0^{\min}$	– характерное время в пределе больших полей.
$U_{ex}$	– внешнее напряжение
V	– скорость границы
ACM	– атомно-силовой микроскоп
ДC	– доменная структура
ЗДС	– заряженные доменные стенки
К-А	– теория Колмогорова-Аврами
КМКР	– конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния
МГВГ	– микроскопии генерации второй гармоники типа Черенкова
СМПО	– силовая микроскопия пьезоэлектрического отклика

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

96

### Список использованных источников

- Interactions between light waves in a nonlinear dielectric / J.A. Armstrong [et al.] // Physical Review. – 1962. – Vol. 127. – № 6. – P. 1918-1939.
- Hum D.S. Quasi-phasematching / D.S. Hum, M.M. Fejer // Comptes Rendus Physique. – 2007. – Vol. 8. – № 2. – P. 180-198.
- Tailored domain patterns in piezoelectric crystals / R.E. Newnham [et al.] // Physica Status Solidi (a). – 1975. – Vol. 32. – № 1. – P. 69-78.
- Domain wall nanoelectronics / G. Catalan [et al.] // Reviews of Modern Physics. –
   2012. Vol. 84. № 1. P. 119-156.
- Toward Ferroelectric Control of Monolayer MoS<sub>2</sub> / A. Nguyen [et al.] // Nano Letters. – 2015. – Vol. 15. – № 5. – P. 3364-3369.
- Quasi-phase-matched second harmonic generation: tuning and tolerances / M.M. Fejer [et al.] // IEEE Journal of Quantum Electronics. – 1992. – Vol. 28. – № 11. – P. 2631-2654.
- Shur V.Ya. Domain Nanotechnology in Lithium Niobate and Lithium Tantalate Crystals / V.Ya. Shur // Ferroelectrics. – 2010. – Vol. 399. – № 762905488. – P. 97-106.
- Shur V.Ya. Kinetics of ferroelectric domains: Application of general approach to LiNbO3 and LiTaO3 / V.Ya. Shur // Journal of Materials Science. – 2006. – Vol. 41.
   – № 1. – P. 199-210.
- Shur V.Ya. Micro- and nano-domain engineering in lithium niobate / V.Ya. Shur, A.R. Akhmatkhanov, I.S. Baturin // Applied Physics Reviews. – 2015. – Vol. 2. – № 4. – P. 1-22.
- 10. Tian L. Domain reversal in stoichiometric LiTaO<sub>3</sub> prepared by vapor transport equilibration / L. Tian, V. Gopalan, L. Galambos // Applied Physics Letters. 2004. Vol. 85. № 19. P. 4445.
- Domain Shape in Congruent and Stoichiometric Lithium Tantalate / V.Ya. Shur [et al.] // Ferroelectrics. 2002. Vol. 269. № 1. P. 195-200.
- 12. Optical properties and ferroelectric engineering of vapor-transport-equilibrated,

near-stoichiometric lithium tantalate for frequency conversion / D.S. Hum [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2007. – Vol. 101. –  $\mathbb{N}$  9. – P. 093108.

- Gopalan V. In situ video observation of 180 ° domain switching in LiTaO<sub>3</sub> by electro-optic imaging microscopy / V. Gopalan, T.E. Mitchell // Journal of Applied Physics. 1999. Vol. 85. № 4. P. 2304-2311.
- 14. Light-mediated ferroelectric domain engineering and micro-structuring of lithium niobate crystals / C.Y.J. Ying [et al.] // Laser & Photonics Reviews. 2012. Vol. 6. № 4. P. 526-548.
- Ordered nano-scale domains in lithium niobate single crystals via phase-mask assisted all-optical poling / I.T. Wellington [et al.] // Applied Surface Science. – 2007. – Vol. 253. – № 9. – P. 4215-4219.
- Merz W.J. Switching time in ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> and its dependence on crystal thickness / W.J. Merz // Journal of Applied Physics. 1956. Vol. 27. № 1954. P. 938-943.
- 17. Volk T. Lithium Niobate : Springer Series in Materials Science. Vol. 115 / T. Volk,
  M. Wöhlecke. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009. 250 p.
- Lambeck P. V. Ferroelectric domain stabilization in BaTiO3 by bulk ordering of defects / P. V. Lambeck, G.H. Jonker // Ferroelectrics. – 1978. – Vol. 22. – № 1. – P. 729-731.
- Lambeck P.V. The nature of domain stabilization in ferroelectric perovskites. Vol. 47 / P.V. Lambeck, G.H. Jonker. – 1986.
- Domain reversal and nonstoichiometry in lithium tantalate / S. Kim [et al.] // Journal of Applied Physics. 2001. Vol. 90. № 6. P. 2949.
- 21. Polarization fatigue in ferroelectric films: Basic experimental findings, phenomenological scenarios, and microscopic features / A.K. Tagantsev [et al.] // Journal of Applied Physics. 2001. Vol. 90. № 3. P. 1387.
- 22. Shur V.Ya. Fatigue effect in ferroelectric crystals: Growth of the frozen domains / V.Ya. Shur, A. R. Akhmatkhanov, I.S. Baturin // Journal of Applied Physics. 2012.
   Vol. 111. № 12. P. 124111.
- 23. Arlt G. Internal bias in ferroelectric ceramics: Origin and time dependence / G. Arlt,

H. Neumann // Ferroelectrics. – 1988. – Vol. 87. – № 1. – P. 109-120.

- 24. Lohkämper R. Internal bias in acceptor-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics: Numerical evaluation of increase and decrease / R. Lohkämper, H. Neumann, G. Arlt // Journal of Applied Physics. 1990. Vol. 68. № 8. P. 4220.
- 25. Лайнс М. Сегнетоэлектрики и родственные им материаллы / М. Лайнс, А. Гласс. Москва: Мир, 1981. С. 735.
- Shur V.Ya. Nano- and micro-domain engineering in normal and relaxor ferroelectrics / V.Ya. Shur // Handbook of Advanced Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Materials. – Elsevier, 2008. – P. 622-669.
- 27. Shur V.Ya. Domain shapes in bulk uniaxial ferroelectrics / V.Ya. Shur, E. V. Pelegova, M.S. Kosobokov // Ferroelectrics. 2020. Vol. 569. № 1. P. 251-265.
- 28. Forward growth of ferroelectric domains with charged domain walls. Local switching on non-polar cuts / V.Ya. Shur [et al.] // Journal of Applied Physics. 2021. Vol. 129. № 4.
- 29. Shapes of isolated domains and field induced evolution of regular and random 2D domain structures in LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub> / A. Chernykh [et al.] // Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology. 2005. Vol. 120. № 1-3. P. 109-113.
- 30. Shape evolution of isolated micro-domains in lithium niobate / V.Ya. Shur [et al.] // Ferroelectrics. 2007. Vol. 360. № 1 PART 2. P. 111-119.
- 31. Abnormal Domain Growth in Lithium Niobate with Surface Layer Modified by Proton Exchange / M.A. Dolbilov [et al.] // Ferroelectrics. 2010. Vol. 398. № 1. P. 108-114.
- 32. Formation of Nanodomain Structure in Front of the Moving Domain Wall in Lithium Niobate Single Crystal Modified by Proton Exchange / M. a. Dolbilov [et al.] // Ferroelectrics. – 2013. – Vol. 442. – № 1. – P. 82-91.
- 33. Formation of self-organized domain structures with charged domain walls in lithium niobate with surface layer modified by proton exchange / V.Ya. Shur [et al.] // Journal of Applied Physics. 2017. Vol. 121. № 10. P. 104101.

- 34. Esin A.A. Tilt control of the charged domain walls in lithium niobate / A.A. Esin,
  A.R. Akhmatkhanov, V.Ya. Shur // Applied Physics Letters. 2019. Vol. 114. № 9.
- 35. Abe R. Theoretical treatment of the movement of 180 ° domain in BaTiO<sub>3</sub> single crystal / R. Abe // Journal of the Physical Society of Japan. 1959. Vol. 14. № 5. P. 633-642.
- 36. Hayashi M. Kinetics of domain wall motion in ferroelectric switching. I. general formulation / M. Hayashi // Journal of the Physical Society of Japan. 1972. Vol. 33. № 3. P. 616-628.
- 37. Investigation of Jerky Domain Wall Motion in Lithium Niobate / I.S. Baturin [et al.]
  // Ferroelectrics. 2008. Vol. 374. № 1. P. 136-143.
- 38. Formation of self-organized nanodomain patterns during spontaneous backswitching in lithium niobate / V.Ya. Shur [et al.] // Ferroelectrics. – 2001. – Vol. 253. – № 1-4. – P. 105-114.
- Backswitch poling in lithium niobate for high-fidelity domain patterning and efficient blue light generation / R.G. Batchko [et al.] // Applied Physics Letters. – 1999. – Vol. 75. – № 12. – P. 1673-1675.
- 40. Miller R.C. Mechanism for the Sidewise Motion of 180° Domain Walls in Barium Titanate / R.C. Miller, G. Weinreich // Physical Review. 1960. Vol. 117. № 6. P. 1460-1466.
- Shur V.Ya. Fast Polarization Reversal Process : Evolution of Ferroelectric Domain Structure in Thin Films / V.Ya. Shur // Ferroelectric thin film: synthesis and basic properties / ed. G.W.T.C.P. de A. James F. Scott. – Gordon and Breach Science Publ., 1996. – P. 153-192.
- Tagantsev A.K. Domains in Ferroic Crystals and Thin Films / A.K. Tagantsev, L.E. Cross, J. Fousek. – New York, NY: Springer New York, 2010.
- 43. Gopalan V. Defect–Domain Wall Interactions in Trigonal Ferroelectrics / V. Gopalan, V. Dierolf, D. a. Scrymgeour // Annual Review of Materials Research. 2007. Vol. 37. № 1. P. 449-489.
- 44. Shape of ferroelectric domains in LiNbO3 and LiTaO3 from defect/domain-wall

interactions / D. Lee [et al.] // Applied Physics Letters. – 2011. – Vol. 98. – № 9. – P. 1-4.

- 45. Domain wall kinetics of lithium niobate single crystals near the hexagonal corner / J.W. Choi [et al.] // Applied Physics Letters. 2015. Vol. 106. № 10.
- 46. Polarization Reversal in Crystals of Congruent Lithium Tantalate at Elevated Temperatures / D.S. Chezganov [et al.] // Ferroelectrics. 2012. Vol. 439. № 1. P. 40-46.
- 47. Formation of dendrite domain structures in stoichiometric lithium niobate at elevated temperatures / V.Ya. Shur [et al.] // Journal of Applied Physics. 2012. Vol. 112. № 10.
- 48. Esin A.A. Superfast domain wall motion in lithium niobate single crystals. Analogy with crystal growth / A.A. Esin, A.R. Akhmatkhanov, V.Ya. Shur // Applied Physics Letters. 2019. Vol. 114. № 19.
- 49. Formation of self-organized domain structures with charged domain walls in lithium niobate with surface layer modified by proton exchange / V.Ya. Shur [et al.] // Journal of Applied Physics. 2017. Vol. 121. P. 104101.
- 50. Shur V.Ya. Domain shape instabilities and dendrite domain growth in uniaxial ferroelectrics / V.Ya. Shur, A.R. Akhmatkhanov // Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 2017. Vol. 376. № 2113. P. 20170204.
- 51. In situ investigation of formation of self-assembled nanodomain structure in lithium niobate after pulse laser irradiation / V.Ya. Shur [et al.] // Applied Physics Letters. 2011. Vol. 99. № 8.
- 52. Formation of snowflake domains during fast cooling of lithium tantalate crystals / V.Ya. Shur [et al.] // Journal of Applied Physics. 2016. Vol. 119. № 14.
- 53. 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.Ya. Shur [et al.] // Journal of Applied Physics. 2020. Vol. 127. № 9. P. 094103.
- 54. Soergel E. Visualization of ferroelectric domains in bulk single crystals / E. Soergel
  // Applied Physics B. 2005. Vol. 81. № 6. P. 729-751.

- 55. Shur V.Ya. Micro- and nanodomain imaging in uniaxial ferroelectrics: Joint application of optical, confocal Raman, and piezoelectric force microscopy / V.Ya. Shur, P.S. Zelenovskiy // Journal of Applied Physics. 2014. Vol. 116. № 6.
- 56. Potnis P.R. A review of domain modelling and domain imaging techniques in ferroelectric crystals / P.R. Potnis, N.T. Tsou, J.E. Huber // Materials. 2010. Vol. 4. № 2. P. 417-447.
- 57. Visualization of nanodomain structures in lithium niobate and lithium tantalate crystals by scanning electron microscopy / D.K. Kuznetsov [et al.] // Ferroelectrics. 2016. Vol. 503. № 1. P. 60-67.
- 58. Rearrangement of ferroelectric domain structure induced by chemical etching /
   V.Ya. Shur [et al.] // Applied Physics Letters. 2005. Vol. 87. № 2. P. 22-24.
- 59. Tip-induced domain growth on the non-polar cuts of lithium niobate single-crystals
  / D.O. Alikin [et al.] // Applied Physics Letters. 2015. Vol. 106. № 18. P. 48.
- 60. Intermittency, quasiperiodicity and chaos in probe-induced ferroelectric domain switching / A. V. Ievlev [et al.] // Nature Physics. 2013. Vol. 10. № 1. P. 59-66.
- 61. Temperature effect on the stability of the polarized state created by local electric fields in strontium barium niobate single crystals / V.Ya. Shur [et al.] // Scientific Reports. 2017. Vol. 7. № 1. Р. 1-7.
- 62. Raman visualization of micro- and nanoscale domain structures in lithium niobate / P.S. Zelenovskiy [et al.] // Applied Physics A: Materials Science and Processing. 2010. Vol. 99. № 4. P. 741-744.
- 63. Kurimura S. Application of the second harmonic generation microscope to nondestructive observation of periodically poled ferroelectric domains in quasiphase-matched wavelength converters / S. Kurimura, Y. Uesu // Journal of Applied Physics. – 1997. – Vol. 81. – № 1. – P. 369-375.
- 64. Investigation of the nanodomain structure formation by piezoelectric force microscopy and Raman confocal microscopy in LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub> crystals / V.Ya. Shur [et al.] // Journal of Applied Physics. 2011. Vol. 110. № 5. P. 052013.

- 65. Superfast domain walls in KTP single crystals / V.Ya. Shur [et al.] // Applied Physics Letters. 2017. Vol. 111. № 15. P. 152907.
- Иона Φ. Сегнетоэлектрические кристаллы / Φ. Иона, Д. Ширане. Москва: Мир, 1965. – 555 р.
- 67. Domain reversion process in near-stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> crystals / Y.L. Chen [et al.] // Optics Communications. 2001. Vol. 188. № 5-6. P. 359-364.
- 68. Crystal growth and low coercive field 180° domain switching characteristics of stoichiometric LiTaO<sub>3</sub> / K. Kitamura [et al.] // Applied Physics Letters. 1998. Vol. 73. № 21. P. 3073.
- 69. The role of nonstoichiometry in 180° domain switching of LiNbO<sub>3</sub> crystals / V.
  Gopalan [et al.] // Applied Physics Letters. 1998. Vol. 72. № 16. P. 1981.
- 70. Solid-solution range of LiNbO<sub>3</sub> / L.O. Svaasand [et al.] // Journal of Crystal Growth.
   1974. Vol. 22. № 3. P. 230-232.
- Photorefraction in LiNbO<sub>3</sub> as a function of [Li]/[Nb] and MgO concentrations / Y.
   Furukawa [et al.] // Applied Physics Letters. 2000. Vol. 77. № 16. P. 2494.
- 72. Polarization reversal in congruent and stoichiometric lithium tantalate / V.Ya. Shur [et al.] // Applied Physics Letters. 2001. Vol. 79. № 19. P. 3146.
- 73. Domain Kinetics in Congruent and Stoichiometric Lithium Niobate / V.Ya. Shur [et al.] // Ferroelectrics. 2010. Vol. 269. № 1. P. 189-194.
- Polarization reversal and jump-like domain wall motion in stoichiometric LiTaO<sub>3</sub> produced by vapor transport equilibration / V.Ya. Shur [et al.] // Journal of Applied Physics. 2012. Vol. 111. № 1. P. 014101.
- 75. Hashimoto S. Study on D E Hysteresis Loop of TGS Based on the Avrami-Type Model / S. Hashimoto, H. Orihara, Y. Ishibashi // Journal of the Physical Society of Japan. – 1994. – Vol. 63. – № 4. – P. 1601-1610.
- 76. Orihara H. A Theory of D-E Hysteresis Loop Based on the Avrami Model / H.
  Orihara, S. Hashimoto, Y. Ishibashi // Journal of the Physical Society of Japan. –
  1994. Vol. 63. № 3. P. 1031-1035.
- 77. Ishizuki H. Study on the field-poling dynamics in Mg-doped LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub> /
  H. Ishizuki, T. Taira // Nonlinear Optics: Materials, Fundamentals and Applications

. - Washington, D.C.: OSA, 2007. - P. WE35.

- 78. Ultraviolet laser induced domain inversion on chromium coated lithium niobate crystals / A. Boes [et al.] // Optical Materials Express. 2014. Vol. 4. № 2. P. 241-254.
- 79. Shur V.Ya. Domain Nanotechnology in Ferroelectrics: Nano-Domain Engineering in Lithium Niobate Crystals / V.Ya. Shur // Ferroelectrics. 2008. Vol. 373. № 1. P. 1-10.
- 80. Shur V.Ya. Domain nanotechnology in lithium niobate and lithium tantalate crystals
  / V.Ya. Shur // Ferroelectrics. 2010. Vol. 399. № 1. P. 97-106.
- 81. Shur V.Ya. Correlated Nucleation and Self-Organized Kinetics of Ferroelectric Domains / V.Ya. Shur // Nucleation Theory and Applications / ed. J.W.P. Schmelzer. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. P. 178-214.
- 82. Shur V.Ya. Kinetics of polarization reversal in normal and relaxor ferroelectrics: Relaxation effects / V.Ya. Shur // Phase Transitions. – 1998. – Vol. 65. – № 1-4. – P. 49-72.
- Self-organization in LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub>: Formation of micro- and nano-scale domain patterns / V.Ya. Shur [et al.] // Ferroelectrics. 2004. Vol. 304. P. 111-116.
- 84. Growth and characterization of MgO doped near stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> crystals as a new nonlinear optical material / K. Niwa [et al.] // Journal of Crystal Growth. 2000. Vol. 208. № 1. P. 493-500.
- 85. Growth and concentration dependencies of rare-earth doped lithium niobate single crystals / M.N. Palatnikov [et al.] // Journal of Crystal Growth. 2006. Vol. 291. № 2. P. 390-397.
- Influence of Surface Layers Modified by Proton Exchange on Domain Kinetics of Lithium Niobate / M.A. Dolbilov [et al.] // Ferroelectrics. – 2008. – Vol. 374. – № 1. – P. 14-19.
- 87. Formation of nano-scale domain structures in lithium niobate using high-intensity laser irradiation / D.K. Kuznetsov [et al.] // Ferroelectrics. 2008. Vol. 373. № 1 PART 1. P. 133-138.

- 88. Self-similar surface nanodomain structures induced by laser irradiation in lithium niobate / V.Ya. Shur [et al.] // Physics of the Solid State. 2008. Vol. 50. № 4. P. 717-723.
- 89. Study of Nanoscale Domain Structure Formation Using Raman Confocal Microscopy / V.Ya. Shur [et al.] // Ferroelectrics. 2010. Vol. 398. № 1. P. 91-97.
- 90. Byer R.L. Quasi-Phasematched Nonlinear Interactions and Devices / R.L. Byer // Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials. – 1997. – Vol. 06. – № 04. – P. 549-592.
- 91. Continuous-wave quasi-phase-matched generation of 60 mW at 465 nm by single-pass frequency doubling of a laser diode in backswitch-poled lithium niobate / R.G. Batchko [et al.] // Optics Letters. 1999. Vol. 24. № 18. P. 1293.
- 92. Acoustic superlattice of LiNbO<sub>3</sub> crystals and its applications to bulk-wave transducers for ultrasonic generation and detection up to 800 MHz / Y.Y. Zhu [et al.] // Applied Physics Letters. 1988. Vol. 53. № 15. P. 1381-1383.
- 93. Zhu Y. Fibonacci acoustic superlattices / Y.Y. Zhu, N. Ming, W. Jiang // Physical Review B. 1989. Vol. 40. № 12.
- 94. Zhu Y.Y. Ultrasonic excitation and propagation in an acoustic superlattice / Y.Y. Zhu, N. Ben Ming // Journal of Applied Physics. 1992. Vol. 72. № 3. P. 904-914.
- 95. High-frequency resonance in acoustic superlattice of LiNbO<sub>3</sub> crystals / Y.Y. Zhu [et al.] // Applied Physics Letters. 1988. Vol. 53. № 23. P. 2278-2280.
- 96. Miller R.C. Optical harmonic generation in single crystal BaTiO<sub>3</sub> / R.C. Miller // Physical Review. 1964. Vol. 134. № 5A.
- 97. Surface-emitted terahertz-wave generation by ridged periodically poled lithium niobate and enhancement by mixing of two terahertz waves / K. Suizu [et al.] // Optics Letters. 2006. Vol. 31. № 7. P. 957.
- 98. Surface-emitted terahertz-wave difference-frequency generation in periodically poled lithium niobate ridge-type waveguide / Y. Sasaki [et al.] // Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters. 2006. Vol. 45. № 12-16.

- 99. Enhancement of second-harmonic generation in LiNbO<sub>3</sub> crystals with periodic laminar ferroelectric domains / D. Feng [et al.] // Applied Physics Letters. 1980. Vol. 37. № 7. P. 607-609.
- 100. Ming N. Ben. The growth striations and ferroelectric domain structures in Czochralski-grown LiNbO<sub>3</sub> single crystals / N. Ben Ming, J.F. Hong, D. Feng // Journal of Materials Science. – 1982. – Vol. 17. – № 6. – P. 1663-1670.
- 101. Matthias B.T. Ferroelectricity in the Ilmenite Structure / B.T. Matthias, J.P. Remeika // Physical Review. 1949. Vol. 76. № 12. P. 1886-1887.
- 102. Static conductivity of charged domain walls in uniaxial ferroelectric semiconductors
   / E. a. Eliseev [et al.] // Physical Review B. 2011. Vol. 83. № 23. P. 235313.
- 103. Time-dependent conduction current in lithium niobate crystals with charged domain walls / V.Ya. Shur [et al.] // Applied Physics Letters. 2013. Vol. 103. № 10.
- 104. Formation of nanoscale domain structures and abnormal switching kinetics in lithium niobate with surface layer modified by implantation of copper ions / E. V. Nikolaeva [et al.] // Ferroelectrics. – 2008. – Vol. 374. – № 1 PART 2. – P. 73-77.
- 105. Influence of adsorbed surface layer on domain growth in the field produced by conductive tip of scanning probe microscope in lithium niobate / V.Ya. Shur [et al.]
  // Journal of Applied Physics. 2011. Vol. 110. № 5. P. 1-6.
- 106. Shur V.Ya. Analysis of the switching current data in uniaxial ferroelectrics / V.Ya. Shur, E.L. Rumyantsev, E. V. Shishkina // Ferroelectrics. 2013. Vol. 443. № 1. P. 105-115.
- 107. Ishibashi Y. Note on Ferroelectric Domain Switching / Y. Ishibashi, Y. Takagi //
   Journal of the Physical Society of Japan. 1971. Vol. 31. № 2. P. 506-510.
- 108. Domain Kinetics in Lithium Niobate Single Crystals with Photoresist Dielectric Layer / A.R. Akhmatkhanov [et al.] // Ferroelectrics. 2012. Vol. 439. № 1. P. 3-12.
- 109. Shur V. Kinetics of phase transformations in real finite systems: Application to switching in ferroelectrics / V. Shur, E. Rumyantsev, S. Makarov // Journal of Applied Physics. – 1998. – Vol. 84. – № 1. – P. 445-451.
- 110. Complex study of bulk screening processes in single crystals of lithium niobate and

lithium tantalate family / V.Ya. Shur [et al.] // Physics of the Solid State. -2010. - Vol. 52.  $- N_{2} 10. - P. 2147-2153.$ 

- 111. Gopalan V. Observation of internal field in LiTaO<sub>3</sub> single crystals: Its origin and time-temperature dependence / V. Gopalan, M.C. Gupta // Applied Physics Letters. 1996. Vol. 68. № 7. P. 888-890.
- 112. Shape of isolated domains in lithium tantalate single crystals at elevated temperatures / V.Ya. Shur [et al.] // Applied Physics Letters. 2013. Vol. 103. Nº 24. P. 242903.
- 113. Ishizuki H. Half-joule output optical-parametric oscillation by using 10-mm-thick periodically poled Mg-doped congruent LiNbO<sub>3</sub> / H. Ishizuki, T. Taira // Optics Express. – 2012. – Vol. 20. – № 18. – P. 20002.
- 114. Formation and evolution of charged domain walls in congruent lithium niobate / V.Ya. Shur [et al.] // Applied Physics Letters. 2000. Vol. 77. № 22. P. 3636-3638.
- 115. Libbrecht K.G. Physical Dynamics of Ice Crystal Growth / K.G. Libbrecht // Annual Review of Materials Research. – 2017. – Vol. 47. – № 1. – P. 271-295.
- 116. Morphology diagram of possible structures in diffusional growth / E. Brener [et al.]
  // Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. 1998. Vol. 249. № 14. P. 73-81.
- 117. Brener E. Kinetic Phase Diagram and Scaling Relations for Stationary Diffusional Growth / E. Brener, H. Müller-Krumbhaar, D. Temkin // Europhysics Letters (EPL).
  – 1992. – Vol. 17. – № 6. – P. 535-540.

## Список публикаций по теме диссертации

- A1 Shur, V. Ya. Polarization reversal and domain kinetics in magnesium doped stoichiometric lithium tantalate / V. Ya. Shur, A. R. Akhmatkhanov, M. A. Chuvakova, I. S. Baturin // Appl. Phys. Lett. 2014. № 105. 15. P. 152905-1-5. 0,58 п.л./ 0,14 п.л
- A2 Akhmatkhanov, A. R. Formation of Self-Assembled Domain Structures in MgOSLT
  / A. R. Akhmatkhanov, M. A. Chuvakova, I. S. Baturin, V. Ya. Shur // Ferroelectrics. – 2015. – № 476. 1. – Р. 76–83. 0,93 п.л./ 0,23 п.л
- A3 Akhmatkhanov, A. R. Polarization Reversal Process in MgO Doped Congruent Lithium Tantalate Single Crystals / A. R. Akhmatkhanov, M. A. Chuvakova, E. M. Vaskina, V. Ya. Shur // Ferroelectrics. – 2015. – Vol. 476. 1. – Р. 57–68. – 1,28 п.л./ 0,32 п.л.
- A4 Chuvakova, M. A. Formation of self-assembled domain structures in single crystals of lithium tantalate with artificial dielectric layer / M. A. Chuvakova, E. M. Vaskina, A. R. Akhmatkhanov, I. S. Baturin, V. Ya. Shur // Ferroelectrics. 2016. № 496. 1. Р. 92–101. 1,04 п.л./ 0,21 п.л.
- A5 Shur, V.Ya. Periodically poled MgO doped LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub> for coherent light frequency conversion / V.Ya. Shur, A.R. Akhmatkhanov, I.S. Baturin, M.A. Chuvakova, A.A. Esin // Proc. 2016 Int. Conf. Laser Opt, LO 2016 (June 27 July 1, 2016). 2016. № 7549949, P. S116. DOI: 10.1109/LO.2016.7549949 0,12 п.л./ 0,02 п.л.
- A6 Andreeva, M.S. Optical Parametric Oscillator Based on the Periodically Poled MgO:LN Crystal with 4.1 µm Wavelength and Varied Pulse Duration / M.S. Andreeva, N.P. Andreeva, M.S. Barashkov, K.V. Mitin, N.I. Shchebetova, M.I. Krymskii, K.M. Krymskii, V.E. Rogalin, A.R. Akhmatkhanov, M.A. Chuvakova, V.Ya. Shur // Ferroelectrics. 2016. № 496. – Р.128-133. 0,58 п.л./ 0,05 п.л.
- A7 Akhmatkhanov, A. R. The phase-field modeling of the self-organized phase growth with three-fold symmetry / A. R. Akhmatkhanov, A. I. Lobov, M. A. Chuvakova, E. D. Saveliev, V. Ya. Shur // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2017. № 256. –
№ 1. – Р. 012027. – 0,37 п.л./ 0,07 п.л.

- A8 Chuvakova, M. A. The bulk screening field in nonstoichiometric lithium tantalate single crystals / M. A. Chuvakova, A. R. Akhmatkhanov, I. S. Baturin, V. Ya. Shur // Ferroelectrics, 2019. № 541. Р. 30-38. 0,5 п.л./ 0,12 п.л.
- A9 Shur, V.Ya. Periodically poled MgO:LiNbO<sub>3</sub>, MgO:LiTaO<sub>3</sub> and KTiOPO<sub>4</sub> crystals for laser light frequency conversion / V.Ya. Shur, A.R. Akhmatkhanov, M.A. Chuvakova, A.A. Esin, O.L. Antipov, A.A. Boyko, D.B. Kolker // CLEO/Europe-EQEC 2019 2019. P. 8871519. 0,13 п.л./ 0,03 п.л.
- A10 Akhmatkhanov, A. R. Domain splitting in lithium niobate with surface dielectric layer / A. R. Akhmatkhanov, M. A. Chuvakova, M. S. Nebogatikov, Ya. V. Shaydurov, V. Ya. Shur // Ferroelectrics 2020. № 559. Р. 8-14. 0,5 п.л./ 0,16 п.л.

## Тезисы международных и всероссийских конференций:

- Investigation of Domain Kinetics in MgO Doped Stoichiometric Lithium Tantalate /V. Shur, A. Akhmatkhanov, M. Chuvakova, I. Baturin // Abstract book of European Conference on Applications of Polar Dielectrics (ECAPD-14), Vilnius, Lithuania, July 7-11, 2014, – P.113. – 0,1 п.л. / 0,02 п.л.
- 2 Formation of Self-Assembled Domain Structures in MgOSLT / V.Ya. Shur, A.R. Akhmatkhanov, M.A. Chuvakova, I.S. Baturin, D.S. Chezganov // Abstracts of International Conference "Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials" (PFM-2014), Ekaterinburg, Russia, July 14-17, 2014. – P.132. – 0,1 п.л. / 0,02 п.л.
- 3 Переключение поляризации и кинетика доменной структуры в легированных MgO монокристаллах конгруэнтного и стехиометрического танталата лития / A.P. Ахматханов, В.Я. Шур, М.А. Чувакова, И.С. Батурин // Тезисы XX Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XX), Красноярск, Россия, 18-22 августа 2014, – С.334 – 0,1 п.л. / 0,02 п.л.
- 4 Polarization Reversal and Domain Kinetics in MgO Doped Congruent and Stoichiometric Lithium Tantalate Crystals / R. Akhmatkhanov, V.Ya. Shur, M.A. Chuvakova, I.S. Baturin // Joint Int. Symp. 12th Russia/CIS/Baltic/Japan Symp. on

Ferroelectricity and 9th Int. Conf. on Functional Materials and Nanotechnologies (RCBJSF - 2014 - FM&NT) Riga, Latvia, Sept 29-Oct 2, 2014, – P.198. – 0,1 п.л. / 0,02 п.л.

- 5 Self-organized Domain Kinetics in MgOSLT Single Crystals / V.Ya. Shur, A. R. Akhmatkhanov / M.A. Chuvakova, I.S. Baturin, D.S. Chezganov // Abstracts of Joint Conference of 9th Asian Meeting on Ferroelectrics and 9th Asian Meeting on Electroceramics (AMF-AMEC-2014), Shanghai, China, Oct. 26-30, 2014, – P.222 – 0,1 п.л. / 0,02 п.л.
- Polarization Reversal and Domain Kinetics in MgO:LT / A.R. Akhmatkhanov,
   V.Ya. Shur, M.A. Chuvakova and I. S. Baturin // Abstracts of 12 International
   Symposium on Ferroic Domains and Micro- to Nanoscopic Structures (ISFD -12),
   Nanjing, China, Nov 2-5, 2014, P.61 0,1 п.л. / 0,02 п.л.
- 7 Ultrafast Domain Walls in MgO Doped Congruent Lithium Tantalate Single Crystals / A.R. Akhmatkhanov, M.A. Chuvakova, E.M. Vaskina, V.Ya. Shur //Abstracts of the Joint ISAF-ISIF-PFM 2015 conference, Singapore, May 24 -27, 2015, - P.352. - 0,1 п.л. / 0,02 п.л.
- 8 Polarization reversal and domain kinetics in MgO doped lithium tantalate single crystals / A.R. Akhmatkhanov, V.Ya. Shur, M.A. Chuvakova, E.M. Vaskina, I.S. Baturin // Abstracts of International Workshop on Phase Transitions and Inhomogeneous States in Oxides PTISO15, Kazan, Russia, June 22-25, 2015, – P.27. – 0,1 п.л. / 0,02 п.л.
- 9 Domain structure in lithium tantalate during polarization reversal in highly nonequilibrium switching conditions / A.R. Akhmatkhanov, V.Ya. Shur, M.A. Chuvakova, I.S. Baturin // Abstracts of International Workshop on Phase Transitions and Inhomogeneous States in Oxides, Kazan, PTISO15, June 22-25, 2015, – P.53. – 0,1 п.л. / 0,02 п.л.
- Self-organized Domain Kinetics in Single Crystals of Lithium Tantalate / V.Ya. Shur, A.R. Akhmatkhanov, M.A. Chuvakova, I. S. Baturin // Abstracts of 13th European Meeting on Ferroelectricity, Porto, Portugal, EMF, June 28 -July 3, 2015, P.3A\_6O. 0,1 п.л. / 0,02 п.л.

- Ultrafast Mode of Domain Wall Motion in Single Crystals of MgO Doped Congruent Lithium Tantalate / A.R. Akhmatkhanov, M.A. Chuvakova, E.M. Vaskina, V.Ya. Shur // Abstracts of 13th European Meeting on Ferroelectricity, Porto, Portugal, EMF, June 28 -July 3, 2015, P3\_1. – 0,1 п.л. / 0,02 п.л.
- Polarization Reversal and Domain Structure Evolution in MgO Doped Congruent and Stoichiometric Lithium Tantalate Crystals / A.R. Akhmatkhanov, V.Ya. Shur, M.A. Chuvakova, E.M. Vaskina, I.S. Baturin // Abstracts of International Workshop "Modern Nanotechnologies", Ekaterinburg, Russia, IWMN 2015, August 27-29, 2015, – P.27. – 0,1 п.л. / 0,02 п.л.
- Formation of Quasi-Regular Domain Structures in Single Crystals of Lithium Niobate and Lithium Tantalate During Polarization Reversal with Metal Electrodes and Artificial Dielectric Layer / V.Ya. Shur, A.R. Akhmatkhanov, M.A. Chuvakova, I.S. Baturin // Abstracts of International Workshop "Modern Nanotechnologies", Ekaterinburg, Russia, IWMN 2015, August 27-29, 2015, P.51. 0,1 п.л. / 0,02 п.л.
- Optical Parametric Oscillator on the Periodically Poled MgO:LN Cystal Generating 70 mW with 4.1 µm Wavelength and Varied Pulse Duration / M.S. Andreeva, N.P. Andreeva, M.S. Barashkov, K.V. Mitin, N.I. Shchebetova, M.I. Krymskii, K.M. Krymskii, V.E. Rogalin, A.R. Akhmatkhanov, M.A. Chuvakova, V.Ya. Shur // Abstracts of International Workshop "Modern Nanotechnologies", Ekaterinburg, Russia, IWMN2015, August 27-29, 2015, – P.53. – 0,1 п.л./0,02 п.л.
- 15 Макроскопические доменные стенки в монокристаллах конгруэнтного танталата лития, легированного MgO / А.Р. Ахматханов, М.А. Чувакова, Е.М. Васькина, В.Я. Шур // Тезисы XVI Всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-16), Екатеринбург, Россия, 12-19 ноября 2015, – С.210. – 0,1 п.л. / 0,02 п.л.
- 16 Polarization Reversal Process in Single Crystals of Lithium Tantalate with Intermediate Composition / M. Chuvakova, A. Akhmatkhanov, E. Vaskina, I. Baturin, V. Shur // Abstracts of the Joint RCBJSF-IWRF Conference, Matsue, Japan, June 19-23, 2016, – P.1836154. – 0,1 п.л. / 0,02 п.л.

- 17 Self-organized domain kinetics in lithium niobate single crystals at elevated temperatures, M.A. Chuvakova, A.A. Esin, A.R. Akhmatkhanov / V.Ya. Shur // Abstract book of International Workshop "Modern Nanotechnologies" (IWMN 2016), Ekaterinburg, Russia, August 27-29, 2016, Р.56. 0,1 п.л. / 0,02 п.л.
- 18 Formation of Self-Organized Domain Structures in Single Crystals of Lithium Tantalate with Artificial Dielectric Layer / V. Ya. Shur, M. A. Chuvakova, A. R. Akhmatkhanov, E. M. Vaskina, I. S. Baturin // Abstracts of International Symposium on Ferroic Domains and Micro- to Nanoscopic Structures (ISFD-13), Vancouver, Canada, Oct. 2-6, 2016, P.9. – 0,1 п.л. / 0,02 п.л.
- Формирование дендритных доменных структур в ниобате лития / Чувакова М.А., Есин А.А., Ахматханов А.Р., Чезганов Д.С., Зеленовский П. С., Шур В.Я.
  // Сборник тезисов XXI Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (ВКС XXI), Казань, 25-30 июня 2017 г., С.192. 0,1 п.л. / 0,02 п.л.
- Formation of the dendritic domain structures in lithium niobate single crystals / M.A. Chuvakova, A.R. Akhmatkhanov, E.D. Savelev, A.A. Esin, D.S. Chezganov, P.S. Zelenovskiy, V.Ya. Shur // Abstract book of the International Conference "Scanning Probe Microscopy 2017", Ekaterinburg, Russia, August 27-30, 2017, P.271. 0,1 п.л. / 0,02 п.л.
- Periodically poled MgO doped LiNbO3 and LiTaO3 for coherent light frequency conversion / V.Ya. Shur, A.R. Akhmatkhanov, I.S. Baturin, D.S. Chezganov, M.A. Chuvakova, A.A. Esin // Abstracts of the 25th International Conference on Advanced Laser Technologies (ALT'17), Busan, Korea, September 10-15, 2017, P.TD-I-5. 0,1 п.л. / 0,02 п.л.
- Formation of the Dendrite Domain Structures in Lithium Niobate and Lithium Tantalate Single Crystals / M.A. Chuvakova, A.R. Akhmatkhanov, E.D. Saveliev, A.A. Esin, D.S. Chezganov, D.O. Alikin, M.S. Nebogatikov, A.I. Lobov, V.Ya.Sh ur // Abstract book of 14th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity, St. Peterburg, Russia, May 14-18 2018, P.102. 0,1 п.л./0,02 п.л.
- 23 Recent achievements in micro- and nanodomain engineering. Periodical poling in

LiNbO<sub>3</sub>, LiTaO<sub>3</sub> and KTP / V.Ya. Shur, A. Akhmatkhanov, I. Baturin, D. Chezganov, M. Chuvakova, A. Esin // Abstracts of European Conference on Applications of Polar Dielectrics (ECAPD-2018), June 25-28, 2018, Moscow, Russia, -P.12 - 0,1 п.л. / 0,02 п.л.

- Dendrite domain growth in lithium niobate crystals / M. Chuvakova, A. Akhmatkhanov, A. Esin, E. Saveliev, D. Chezganov, D. Alikin, M. Nebogatikov, A. Lobov, V. Shur // Abstracts of European Conference on Applications of Polar Dielectrics (ECAPD-2018), June 25-28, 2018, Moscow, Russia, P.107 0,1 п.л. / 0,02 п.л.
- Self-organized growth of dendrite domains in lithium niobate and lithium tantalate single crystals / M.A. Chuvakova, A.R. Akhmatkhanov, A.A. Esin, E.D. Saveliev, D.S. Chezganov, D.O. Alikin, M.S. Nebogatikov, A.I. Lobov, V.Ya. Shur // Abstract Book of International Conference "Scanning Probe Microscopy 2018"., Ekaterinburg, Russia, August 27-29, 2018, P.111 0,1 п.л. / 0,02 п.л.
- Growth of dendrite domains and superfast domain shape transformation in ferroelectrics / V.Ya. Shur, A.R. Akhmatkhanov, A.A. Esin, M.A. Chuvakova // Abstracts of The International Workshop on Topological Structures in Ferroic Materials (TOPO 2019), Prague Pruhonice, Czech Republic, June 16-20, 2019, P.57. 0,1 п.л. / 0,02 п.л.
- 27 Periodically Poled MgO:LiNbO<sub>3</sub>, MgO:LiTaO<sub>3</sub> and KTiOPO<sub>4</sub> Crystals for Laser Light Frequency Conversion / V.Ya. Shur, A.R. Akhmatkhanov, M.A. Chuvakova, A.A. Esin, O.L. Antipov, A.A. Boyko, D.B. Kolker // Abstracts of CLEO/Europe-EQEC 2019, Munich, Germany, June 23-27, 2019, P.36 0,1 п.л. / 0,02 п.л.
- Frontiers in micro- and nano-domain engineering of nonlinear-optical ferroelectrics
  / V.Ya. Shur, A. R. Akhmatkhanov, A.A. Esin, M.A. Chuvakova, E.A. Mingaliev,
  A.I. Lobov, M.S. Kosobokov // Abstracts of International Symposium Fundamentals
  of Laser Assisted Micro- and Nanotechnologies, Saint-Petersburg, Russia, June 30
   July 4, 2019, Р. 27. 0,1 п.л. / 0,02 п.л.
- 29 Superfast domain wall motion and growth of dendrite domains in ferroelectrics. Analogy with crystal growth / V.Ya. Shur, A.R. Akhmatkhanov, A.A. Esin, M.A.

Chuvakova // Book of abstracts of International conference "Mechanisms and Nonlinear Problems of Nucleation and Growth of Crystals and Thin Films (MGCTF'19), July 1-5, St. Petersburg, Russia, 2019, – Р.197. – 0,1 п.л. / 0,02 п.л.

- 30 Superfast domain wall motion and growth of dendrite domains in ferroelectrics. Analogy with crystal growth / V.Ya. Shur, A.R. Akhmatkhanov, A.A. Esin, M.A. Chuvakova // Book of abstracts of Joint International Conference SPM-2019-RCWDFM, Ekaterinburg, Russia, August 25-28, 2019, – Р. 32. – 0,1 п.л./ 0,02 п.л.
- Formation of dendrite domain structures in single crystals of lithium niobate / M.A. Chuvakova, A.R. Akhmatkhanov, E.D. Saveliev, V.S. Sursyakov, A.A. Esin, D.S. Chezganov, D.O. Alikin, M.S. Nebogatikov, A.I. Lobov, P.K. Galenko, D.V. Alexandrov, A.L. Korzhenevskii, V.Ya. Shur // Book of abstracts of Joint International Conference SPM-2019-RCWDFM, Ekaterinburg, Russia, August 25-28, 2019, P. 87. 0,1 п.л. / 0,02 п.л.
- 32 Топологическая нестабильность формы доменов в сегнетоэлектриках, вызванная запаздыванием экранирования / В.Я. Шур, А.Р. Ахматханов, А.А. Есин, М.А. Чувакова // Тезисы XXIV международной конференция «Релаксационные явления в твердых телах» (RPS-24), Воронеж, 24-27 сентября, 2019, – С.21-22. – 0,1 п.л. / 0,02 п.л.
- 33 Сегнетоэлектрические кристаллы с прецизионной доменной структурой для нелинейно-оптических преобразований и управления когерентным излучением / В.Я. Шур, А.Р. Ахматханов, А.А. Есин, М.А. Чувакова, Д.Б. Колкер, А.А. Бойко, В.С. Павельев // Сборник научных трудов IX Международной конференции по фотонике и информационной оптике, Москва, 29-31 января 2020 г., – С.151-152. – 0,1 п.л. / 0,02 п.л.
- 34 Growth of dendrite domains and superfast domain shape transformation in ferroelectrics / V.Ya. Shur, A.R. Akhmatkhanov, A.A. Esin, M.A. Chuvakova // Abstract book of the 13<sup>th</sup> International Conference "Functional Materials and Nanotechnologies" (FM&NT-2020), Vilnius, Lithuania, November 23-26, 2020, – P.69. – 0,1 п.л. / 0,02 п.л.
- 35 Нелинейно-оптические преобразования в сегнетоэлектрических кристаллах и

тонких плёнках с регулярной доменной структурой / В.Я. Шур, А.Р. Ахматханов, А.А. Есин, М.А. Чувакова, Д,Б. Колкер, А.А. Бойко, В.С. Павельев, Г.С. Соколовский // Сборник тезисов X Международной конференция по фотонике и информационной оптике, Россия, Москва, 27-29 января 2021, – С.35-36. – 0,1 п.л. / 0,02 п.л.