

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

Грешняков Евгений Дмитриевич

Исходная доменная структура и ее эволюция
при переключении поляризации в монокристаллах
ниобата лития и танталата лития с отклонением
от стехиометрического состава

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

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

Екатеринбург 2022

Оглавление

Оглавление	2
Введение	5
Глава 1. Литературный обзор.....	12
1.1. Основные свойства сегнетоэлектриков	12
1.2. Доменная структура одноосных сегнетоэлектриков. Нейтральные и заряженные доменные стенки.....	13
1.3. Эволюция доменной структуры при переключении поляризации и роль процессов экранирования.....	15
1.3.1. Локальное переключение поляризации на неполярном срезе.....	20
1.4. Формирование исходной доменной структуры при фазовом переходе и последующем охлаждении	22
1.4.1. В кристалле с неоднородностью состава (слои роста).....	23
1.4.2. Изменение доменной структуры при охлаждении под действием пьезоэлектрического поля	24
1.5. Кристаллы семейства ниобата лития и танталата лития.....	25
1.5.1. Методы создания кристаллов с различными отклонениями от стехиометрического состава	28
1.5.2. Эволюция доменной структуры при переключении поляризации	29
1.6. Кристаллы ниобата лития и танталата лития с заряженными доменными стенками	32
1.6.1. Создание заряженных доменных стенок	32
1.6.2. Использование кристаллов с заряженной доменной стенкой	34
1.6.3. Сращивание пластин.....	35
1.7. Краткие выводы к главе.....	38
Глава 2. Исследуемые образцы, экспериментальные установки и методики.....	40

2.1. Исследуемые материалы	40
2.2. Экспериментальные методики.....	40
2.2.1. Изменение пространственного распределения состава	40
2.2.2. Визуализация доменной структуры	41
2.2.3. Определение пространственного распределения состава	48
2.2.4. Переключение поляризации в однородном электрическом поле	51
2.2.5. Локальное переключение поляризации на неполярном срезе.....	52
2.3. Краткие выводы.....	53
Глава 3. Заряженные доменные стенки, образующиеся при фазовом переходе в одноосном сегнетоэлектрике с градиентом состава.....	54
3.1. Исходная доменная структура с заряженными доменными стенками.....	54
3.2. Доменная структура на полярной поверхности.....	56
3.3. Краткие выводы.....	57
Глава 4. Исходная доменная структура, образующаяся при фазовом переходе и последующем охлаждении в одноосном сегнетоэлектрике с градиентом состава	59
4.1. Исходная доменная структура с полидоменным слоем.....	59
4.2. Исходная доменная структура с заряженной доменной стенкой.....	61
4.3. Изменение формы изолированного домена в зависимости от состава	63
4.4. Краткие выводы.....	65
Глава 5. Распад исходной доменной структуры в однородном электрическом поле	67
5.1. Перестройка исходной доменной структуры с полидоменным слоем в результате длительного воздействия переменного поля	67
5.2. Распад заряженной доменной стенки в постоянном поле	68
5.3. Краткие выводы.....	72

Глава 6. Зависимости параметров переключения поляризации от состава на неполярном срезе LN	73
6.1. Краткие выводы.....	78
Глава 7. измерение электромеханических характеристик бидоменных актюаторов.	80
7.1. Актюаторы с заряженной доменной стенкой.....	80
7.1.1. Изготовление биморфных актюаторов методом термодиффузионного сращивания	82
7.1.2. Измерение электромеханических характеристик биморфных актюаторов с плоской доменной стенкой.....	85
7.2. Краткие выводы.....	88
Заключение	89
Список условных обозначений и сокращений	91
Список использованных источников	94
Список публикаций по теме диссертации	107

Введение

Актуальность темы исследования и степень её разработанности.

В настоящее время широкое распространение получило применение сегнетоэлектрических материалов. Они используются в микроэлектронике, нелинейно-оптических устройствах, пироэлектрических и пьезоэлектрических преобразователях. Особую роль в применении сегнетоэлектриков играет возможность контролируемого изменения доменной структуры. Изучение процессов формирования и эволюции сегнетоэлектрических доменов позволяет разрабатывать методы создания доменной структуры с заданными параметрами, что представляет особый интерес для развития нанодоменной инженерии [1, 2].

Высокое качество сегнетоэлектрических кристаллов ниобата лития (LiNbO_3 , LN) и танталата лития (LiTaO_3 , LT) в совокупности со сравнительно простой доменной структурой с 180° доменными стенками и высокой температурой сегнетоэлектрического фазового перехода позволяет использовать их в качестве модельных объектов для изучения эволюции доменной структуры с использованием современных экспериментальных методов с высоким пространственным и временным разрешением [3, 4].

Значительное влияние на физические свойства LN и LT оказывает отклонение от стехиометрического состава (50 мол.% Li_2O). Кристаллы, выращенные в промышленных масштабах методом Чохральского, обладают конгруэнтным составом со значительным дефицитом лития (48,50 мол.% Li_2O). Выращивание кристаллов стехиометрического состава является сложной технологической задачей [5]. Альтернативным методом получения кристаллов стехиометрического состава является продолжительный отжиг при высокой температуре в насыщенных парах лития пластин конгруэнтных LN и LT [6–9]. Этот метод позволяет также создавать градиентное распределение концентрации лития, приводящее к образованию встроенных внутренних полей и заряженных доменных стенок в объеме кристалла [10].

Цель работы – изучение исходной доменной структуры и её эволюции при переключении поляризации в кристаллах ниобата лития и танталата лития с пространственно-неоднородными отклонениями от стехиометрического состава.

Основные задачи:

1. Разработать методику контролируемого изменения пространственного распределения отклонения от стехиометрического состава в пластинах ниобата лития и танталата лития.
2. Исследовать зависимость параметров исходной доменной структуры в ниобате лития и танталате лития от пространственного распределения состава.
3. Исследовать эволюцию исходной доменной структуры в танталате лития с неоднородным пространственным распределением состава при приложении внешнего электрического поля.
4. Исследовать формирование доменной структуры на неполярном срезе в ниобате лития при локальном переключении поляризации.
5. Исследовать электромеханические характеристики актюаторов на основе бидоменных пластин танталата лития и ниобата лития.

Объекты исследования:

Монокристаллические пластины полярного Z-среза LT толщиной 0,5 мм с пространственно неоднородным составом, полученным методом отжига в шихте.

Монокристаллические пластины полярного (Z) толщиной 0,5 мм и неполярного (Y) срезов LN с пространственно неоднородным составом полученным методом отжига в шихте и на воздухе.

Научная новизна.

- Продемонстрирована возможность управления пространственным распределением состава в LN и LT за счет изменения параметров отжига в шихте и на воздухе, что позволило создавать исходную доменную структуру с полидоменным слоем или с заряженной доменной стенкой в области изменения знака градиента состава.

- Показано, на примере LN, что шероховатость заряженных доменных стенок, образующихся в результате фазового перехода, зависит от величины изменения градиента состава в области ее локализации.
- Выявлен и изучен эффект образования выступов на заряженной доменной стенке в LT под действием пирозлектрического поля в процессе охлаждения после фазового перехода.
- Получена зависимость формы сечения от состава в LT на основании анализа изменения с глубиной сечения изолированного домена от шестиугольного к треугольному.
- Впервые обнаружен процесс образования и роста выступов на заряженной доменной стенке в LT и их рост к полярной поверхности в постоянном поле.
- Выявлены основные этапы эволюции доменной структуры на полярной поверхности при распаде заряженной доменной стенки в LT, включающие формирование и распад лабиринтовой доменной структуры.
- Впервые измерены зависимости размеров клиновидных доменов от параметров переключения и состава при локальном переключении на неполярном срезе в широком диапазоне составов в LN.
- Выявлена зависимость электромеханического коэффициента передачи бидоменного актюатора от толщины заряженной доменной стенки и разработана технология создания бидоменного актюатора с плоской доменной стенкой методом термодиффузионного сращивания монодоменных пластин.

Теоретическая значимость:

1. Показано, что шероховатость заряженных доменных стенок, образующихся в результате фазового перехода, в сегнетоэлектрике с неоднородным составом зависит от величины изменения градиента состава в области ее локализации.
2. Выявлен и изучен эффект переключения в объеме сегнетоэлектрика за счет образования выступов на заряженной доменной стенке и их роста к полярной поверхности под действием пирозлектрического поля в процессе охлаждения после фазового перехода и внешнего электрического поля.

3. Выявлены основные этапы роста доменов на полярной поверхности при распаде заряженной доменной стенки и обнаружен процесс формирования и распада лабиринтовой доменной структуры.

Практическая значимость:

1. Разработанные методики управления пространственным распределением состава в LN и LT за счет изменения параметров отжига в шихте и на воздухе, представляют значительный практический интерес для развития методов доменной инженерии, в частности для создания бидоменных актюаторов.

2. Измеренные зависимости от состава формы доменов и их прорастания в полярном направлении представляют интерес создания доменной структуры заданной геометрии.

3. Оригинальная методика создания бидоменного актюатора методом термодиффузионного сращивания монодоменных пластин позволила получить линейную безгистерезисную субнанометровую точность перемещения.

Положения, выносимые на защиту:

1. Шероховатость заряженной доменной стенки, образующейся в LN в результате фазового перехода, обусловлена величиной пространственного распределения градиента состава, созданного с помощью отжига в шихте и на воздухе.

2. Образование выступов на заряженной доменной стенке в LT определяется воздействием пироэлектрического поля, возникающего при охлаждении после фазового перехода.

3. Изменение формы сечения цилиндрических доменов с глубиной в LT обусловлено пространственно неоднородным распределением состава.

4. Образование и рост к полярной поверхности выступов на заряженной доменной стенке в LT во внешнем постоянном электрическом поле представляет собой процесс переключения за счет формирования ступеней на стенке.

5. Зависимости от параметров переключения и состава размеров клиновидных доменов, образующихся при локальном переключении на неполярном срезе в LN

объяснены в рамках кинетического подхода за счет генерации ступеней и последующего роста кинков.

б. Выявлена зависимость электромеханического коэффициента передачи бидоменного актюатора от толщины заряженной доменной стенки и разработана технология создания бидоменного актюатора с плоской доменной стенкой методом термодиффузионного сращивания монодоменных пластин.

Методология и методы исследования.

Исследование доменной структуры в пластинах с пространственно неоднородным отклонением состава от стехиометрического состава проводилось с использованием современного аналитического оборудования. Неразрушающая визуализация статической доменной структуры на поверхности выполнялась с использованием сканирующей зондовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМПО). Доменная структура, выявленная селективным химическим травлением, визуализировалась с помощью оптической микроскопии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Визуализация доменов в объеме проводилась с использованием конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния света (КМКР) и микроскопии генерации второй гармоники Черенкова (МГВГ). *In situ* визуализация эволюции доменной структуры выполнялась на оптическом поляризационном микроскопе с высокоскоростной камерой. Пространственное распределение состава в исследуемых пластинах было охарактеризовано с помощью КМКР.

Достоверность выполненных исследований обеспечена использованием аттестованных методик измерений, поверенных и калиброванных средств измерений, применением современных и независимых методов обработки экспериментальных данных, надежной статистикой экспериментов, согласованностью с результатами других авторов и непротиворечивостью известным физическим моделям. Достоверность расчетов подтверждается обоснованностью принятых допущений и согласованностью с экспериментальными результатами.

Апробация результатов.

Основные результаты работы были представлены на 11 российских и международных конференциях и симпозиумах: (1) 8 Int. Conference "Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials" with Int. Youth Conference "Functional Imaging of Nanomaterials" (PFM-2014, Екатеринбург, Россия, 2014); (2) Sino-Russian ASRTU Symposium on Advanced Materials and Processing Technology, (Guangzhou, 2018); (3) XIX Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС–19, Екатеринбург, 2018); (4) VI Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации» (ФТИ-2019, Екатеринбург, 2019); (5) Joint International Conference “Scanning Probe Microscopy 2019” (SPM-2019-RCWDFM, Екатеринбург, 2019); (6) XX Юбилейная Всероссийская школа–семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС–20, Екатеринбург, 2019); (7) VII Международная молодежная научная конференция, посвященная 100-летию Уральского федерального университета Физика. Технологии. Инновации. (ФТИ-2020, Екатеринбург 2020); (8) Международная онлайн-конференция «Исследование сегнетоэлектрических материалов российскими учеными. Столетие открытия сегнетоэлектричества» (СЭ-100, Екатеринбург, 2020); (9) VIII Международная молодежная научная конференция, Физика. Технологии. Инновации. (ФТИ-2021, Екатеринбург 2021); (10) XXII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XXII, Екатеринбург, 2021), (11) Десятый международный молодежный симпозиум «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование эко-систем» (LFPM 2021, Ростов-на-Дону, 2021).

Публикации и личный вклад автора.

Основные результаты опубликованы в 21 печатных работах, в том числе в 5 статьях в рецензируемых научных изданиях из перечня ВАК, в 15 тезисах международных и всероссийских конференций и одном патенте на изобретение. Диссертационная работа выполнена с использованием оборудования Уральского центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» Института

естественных наук и математики УрФУ в рамках исследований, проводимых при поддержке РФФИ (грант 19-32-90050\19 Аспиранты).

Основные результаты были получены лично автором или при его активном участии. Выбор направления исследований, обсуждение результатов и формулировка задач проводились совместно с научным руководителем д.ф.-м.н., профессором В. Я. Шуром и к.ф.-м.н., с.н.с. В. И. Пряхиной. Изготовление образцов, визуализация доменной структуры методами оптической микроскопии и КМКР, исследование параметров доменной структуры, анализ и обработка результатов проводились лично автором. Визуализация доменной структуры методом СЭМ – совместно с к.ф.-м.н., с.н.с. В. И. Пряхиной, локальное переключение поляризации и визуализация доменной структуры методом СМПО – совместно с к.ф.-м.н., н.с. А. П. Турыгиным, Визуализация доменной структуры методом МГВГ – совместно с н.с. М. С. Небогатиковым. Переключение поляризации: в однородном поле – совместно с к.ф.-м.н., м.н.с. М. А. Чуваковой, к.ф.-м.н., м.н.с. А. Д. Ушаковым.

Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы. Общий объем работы составляет 110 страниц, включая 63 рисунка, 4 таблицы, список литературы из 138 наименований.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Основные свойства сегнетоэлектриков

Проявление сегнетоэлектрических свойств в кристаллах связано с особенностями их кристаллического строения. Все многообразие кристаллов можно разделить на 32 кристаллографических класса (точечных групп) в соответствии с их элементами симметрии. Из них 11 классов являются centrosymmetric и не могут обладать полярными свойствами. В оставшихся ацентричных классах за исключением кубического класса 432 наблюдается пьезоэлектрический эффект (т.е. при приложении механического напряжения возникают наведенные электрические заряды). В 10 классах, обладающих пьезоэлектрическими свойствами, имеются особые полярные оси (т.е. оси вдоль положительных и отрицательных направлений которых различаются свойства кристалла). В таких кристаллах макроскопическая поляризация существует даже при отсутствии каких-либо внешних воздействий и называется спонтанной электрической поляризацией (P_s), а кристаллы – полярными.

Возникновение спонтанной поляризации является следствием естественной асимметрии элементарной кристаллической ячейки. Спонтанную поляризацию не удаётся обнаружить по наличию связанных зарядов на поверхности кристалла так как они как правило скомпенсированы различными эффектами экранирования. Следует отметить, что величина спонтанной поляризации зависит от температуры. Таким образом при нагреве или охлаждении полярного кристалла происходит изменение спонтанной поляризации, а на гранях, перпендикулярных к полярной оси, возникают электрические заряды, данный эффект называется пьезоэлектрическим. Обязательным свойством сегнетоэлектрических кристаллов является наличие структурного фазового перехода, который характеризуется температурой Кюри (T_C). При температурах выше T_C , кристалл находится в параэлектрической фазе, и в нём возможна лишь индуцированная внешним полем поляризация [11, 12]. Если под действием внешнего электрического поля в пьезоэлектрическом кристалле спонтанная поляризация меняет своё направление на противоположное, то кристалл является сегнетоэлектриком.

Таким образом *сегнетоэлектриками* называется класс веществ, обладающий в определённом диапазоне температур спонтанной электрической поляризацией, ориентированной в двух или нескольких направлениях, которые могут быть изменены на противоположные при приложении внешнего электрического поля.

Наличие спонтанной поляризации в монокристалле приводит к образованию макроскопического дипольного момента. При перераспределении заряда возникает *деполяризующее поле* (E_{dep}). Оценка его величины в объёме кристалла может определяться как:

$$E_{dep} = P_s / \epsilon_0 \epsilon_b \quad (1.1)$$

где ϵ_0 – электрическая постоянная, ϵ_b – диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектрика, и по общим оценкам величины на порядок превышает коэрцитивные поля [11, 12]. Наличие эквивалентных полярных направлений обуславливает наличие, присущей сегнетоэлектрикам, доменной структуры.

1.2. Доменная структура одноосных сегнетоэлектриков.

Нейтральные и заряженные доменные стенки

Домены – пространственно связанные области с одинаковым направлением спонтанной поляризации, разделённые друг от друга границами – *доменными стенками*. Сегнетоэлектрические кристаллы разделяют на одноосные и многоосные в зависимости от количества кристаллографических осей вдоль которых может быть направлена спонтанная поляризация. Процесс изменения ориентации спонтанной поляризации принято называть *переключением поляризации*. *Доменная структура* – система доменов, распределённых по объёму кристалла, обладающих различной ориентацией векторов спонтанной поляризации.

Установлено, что доменные стенки могут характеризоваться одним из следующих типов поведения вектора спонтанной поляризации: (1) стенка Изинга; (2) стенка Блоха; (3) стенка Нееля; (4) смешанные типы (Изинга-Блоха, Изинга-Нееля, Изинга-Блоха-Нееля) (Рисунок 1.1) [13].

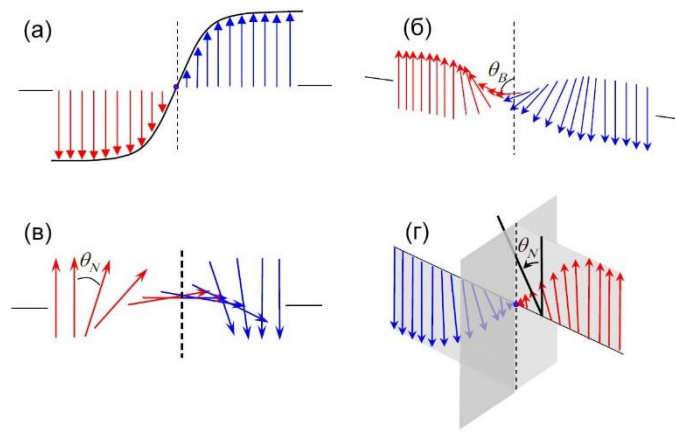


Рисунок 1.1 – Типы поведения вектора спонтанной поляризации стенок: (а) Изинга, (б) Блоха, (в) Нееля, (г) смешанный тип Изинга-Нееля. Смешанный тип Изинга-Блоха отличается от (г) плоскостью поворота вектора поляризации [13].

Как правило толщина доменных стенок составляет несколько постоянных решетки [14], однако, данная величина не постоянна для данного материала и может зависеть от температуры, ориентации стенки относительно полярных осей, давления и т. д.

Доменные стенки, являясь однородной границей разделяющей области с разным направлением поляризации в сегнетоэлектрике могут различаться в зависимости от угла между направлениями спонтанной поляризации в соседних доменах. Одноосные сегнетоэлектрические кристаллы обладают только 180° доменными стенками, в то время как в многоосных кристаллах возможно совместное сосуществование несколько типов доменных стенок: 180° , 109° , 90° , 71° и др. Ориентация 180° доменной стенки непосредственно вдоль полярной оси делает её электро-нейтральной (Рисунок 1.2а). С другой стороны, отклонение доменной стенки от полярной оси на некоторый угол φ приводит к тому, что на ней появляется связанный электрический заряд (Рисунок 1.2б, в), величина которого определяется как $2P_s \sin\varphi$ и максимально для поперечной доменной стенки [15, 16]. Тип доменных стенок определяется взаимным направлением спонтанной поляризации в соседних доменах. Различают две конфигурации заряженных доменных стенок: «голова-к-голове» и «хвост-к-хвосту».

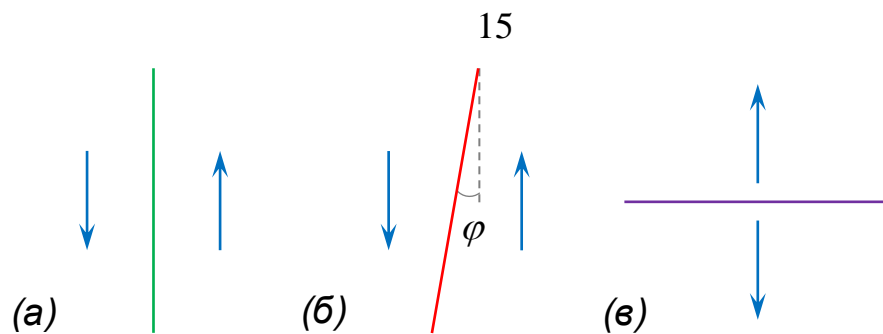


Рисунок 1.2 – Виды доменных стенок: (а) Нейтральная доменная стенка, (б) наклонная «голова-к-голове» заряженная доменная стенка, (в) поперечная «хвост-к-хвосту» заряженная доменная стенка.

Возникновение сильного электрического поля ведет к накоплению на заряженной доменной стенке свободного заряда и к резкому увеличению её электропроводности [15–19]. Было установлено, что объемная электропроводность сегнетоэлектрика на несколько порядков меньше, чем электропроводность по заряженным доменным стенкам, при этом было выявлено значительное различие в электропроводности между заряженными доменными стенками разных типов [15, 20], что обуславливается разной подвижностью соответствующих носителей заряда.

1.3. Эволюция доменной структуры при переключении поляризации и роль процессов экранирования

К описанию процесса переключения поляризации под действием внешнего электрического поля в настоящее время применяется кинетический подход, который основан на аналогии эволюции доменной структуры с фазовым переходом первого рода [21–23]. Эволюция доменной структуры под действием электрического поля является результатом генерации 1D-, 2D- и 3D- зародышей с преимущественной ориентацией спонтанной поляризации (Рисунок 1.3). Скорости образования зародышей пропорциональны превышению электрического поля над пороговыми значениями.

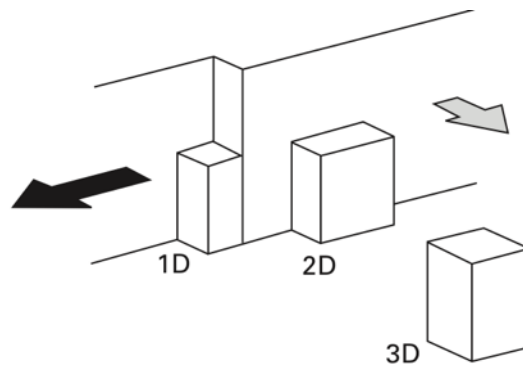


Рисунок 1.3 – Схематичное изображение появления зародышей доменов разных размерностей [21].

Движение доменной стенки обусловлено образованием одномерных и двумерных зародышей. Элементарные ступени (пара кинков) толщиной в одну элементарную ячейку образуются на стенках путем 2D-зародышеобразования. Движение кинка вдоль доменной стенки является результатом 1D-зародышеобразования. Вероятности зародышеобразований определяются превышением над пороговыми значениями полярной компоненты пространственно неоднородного и зависящего от времени локального электрического поля, усредненного по размеру зародыша [41]:

$$\Delta E_{loc.z}(r, t) = E_{loc.z}(r, t) - E_{th} \quad (1.2)$$

Генерация ступеней от поля может быть рассчитана следующим образом:

$$dn_s/dt(E) = k (E_{loc} - E_{th.st}) \quad (1.3)$$

где n_s – концентрация ступеней.

Полевая зависимость скорости движения кинка выражается как:

$$v_k(E) = \mu_k (E_{loc} - E_{th.k}) \quad (1.4)$$

где μ_k – подвижность кинка.

Величина локального поля E_{loc} определяет вероятность возникновения нового зародыша:

$$E_{loc} = \vec{E}_{ex} + \vec{E}_{dep} + \vec{E}_{ex.src} + \vec{E}_{b.scr} \quad (1.5)$$

где E_{ex} – внешнее поле (приложенное к электродам напряжение) E_{dep} – деполяризующее поле, $E_{ex.src}$ и $E_{b.scr}$ – поля внешнего и внутреннего экранирования, соответственно.

На основе экспериментальных данных по визуализации кинетики доменной структуры в процессе переключения поляризации из монодоменного состояния, эволюцию доменной структуры разделяют на определенные стадии [21] (Рисунок 1.4).

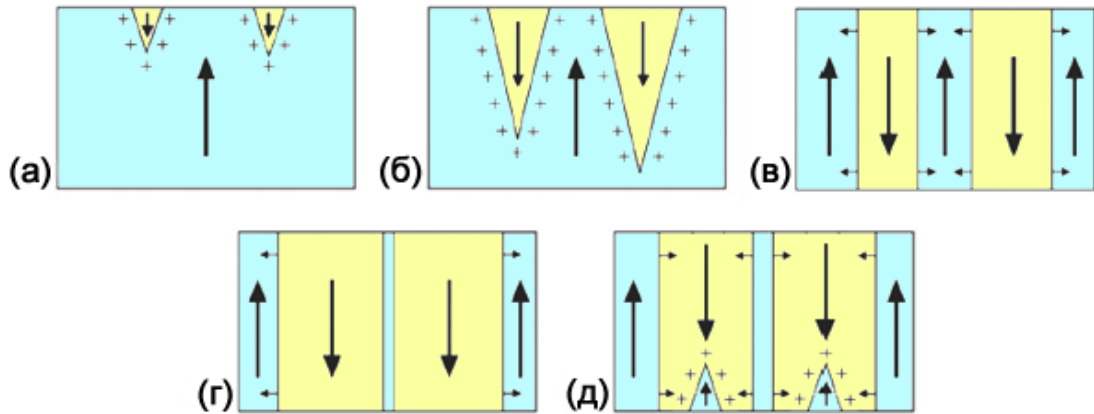


Рисунок 1.4 – Стадии эволюции доменной структуры при переключении поляризации из монодоменного состояния: (а) зародышеобразование, (б) прямое прораствание, (в) боковой рост доменов, (г) слияние остаточных доменов, (д) самопроизвольное обратное переключение [24].

1. *Зародышеобразование* зависит от порогового поля $E_{th,3D}$, которое определяется свойствами материала и внешними условиями. Из-за существования диэлектрического зазора вблизи поверхности сегнетоэлектрика возникают остаточные деполяризующие поля, которые приводят к зарождению доменов на полярной поверхности кристалла (Рисунок 1.4а). В реальных кристаллах зародышеобразование на поверхности может облегчаться ввиду наличия неоднородностей электрического поля, вызванного шероховатостью поверхности, неоднородностью границ электрода и наличием структурных дефектов.

2. *Прямое прораствание* – быстрый рост доменов иглообразной формы вдоль полярного направления через всю толщину образца. На данном этапе экспериментальное наблюдение роста доменов затруднено. Детальное изучение прямого прораствания выполняется при переключении поляризации на неполярном срезе. Рост доменов происходит за счет генерации ступеней на доменной стенке и последующего движения взаимодействующих заряженных кинков вдоль стенки в

полярном направлении, под действием деполяризующего поля, создаваемого кинками (Рисунок 1.4б).

3. *Боковой рост доменов* происходит за счет смещения доменных стенок в направлении перпендикулярном полярной оси (Рисунок 1.4в), данная стадия наиболее хорошо изучена экспериментально с помощью *in situ* визуализации эволюции доменной структуры методами оптической микроскопии с высоким временным разрешением. Механизм движения доменной стенки связан с образованием элементарных ступеней и последующим движением кинков вдоль доменной стенки (Рисунок 1.5). Так как вероятность одномерного зародышеобразования значительно больше вероятности двумерного зародышеобразования, доменная стенка сохраняет плоский вид при движении за счет более быстрого движения кинков вдоль доменной стенки, по сравнению с генерацией новых ступеней. При таком росте существуют выделенные направления, что ведет к образованию доменов с формой правильных многоугольников, со сторонами ориентированными вдоль кристаллографических направлений [23, 25]. Следует отметить, что форма изолированных доменов может сильно изменяться в зависимости от условий переключения поляризации. Так существенное влияние оказывает величина превышения приложенного поля над пороговым полем, изменение температуры, различные модификации поверхностного слоя и использование разных типов электродов (металлические или жидкие).

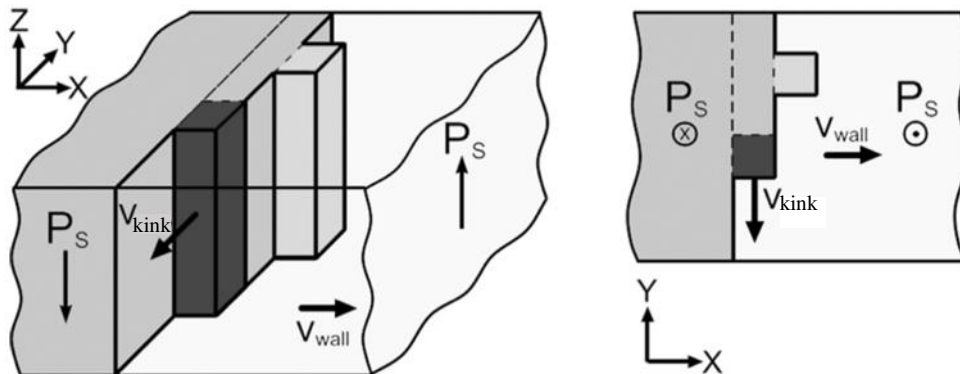


Рисунок 1.5 – Образование и движение элементарных ступеней и кинков[26].

4. Когда переключение поляризации близится к завершению, происходит *слияние доменов* (Рисунок 1.4г). При сближении доменных стенок за счет

электростатического взаимодействия происходит уменьшение скорости их бокового движения до полной остановки на некотором расстоянии друг от друга. Такое состояние длится определенное время (необходимое для экранирования), после чего наблюдается скачкообразное слияние не переключённых областей. Наблюдаемое скачкообразное движение доменных стенок принято считать одним из источников импульсов Баркгаузена в регистрируемом токе переключения [27, 28].

5. *Спонтанное обратное переключение* происходит за счет роста остаточных доменов и появления доменов с исходным направлением спонтанной поляризации при выключении внешнего электрического поля (Рисунок 1.4д). Данный эффект хорошо наблюдается с увеличением превышения прикладываемого электрического поля над пороговым полем, что позволяет осуществить быстрое переключение поляризации при эффективном внешнем экранировании, однако, объемное экранирование при этом будет запаздывать, в результате чего происходит самопроизвольное обратное переключение поляризации при отключении электрического импульса.

Следует отметить, что в реальном сегнетоэлектрическом кристалле при переключении поляризации в однородном поле возможно одновременное сосуществование приведенных выше стадий эволюции доменной структуры в разных областях одного и того же образца.

Локальное поле E_{loc} определяет вероятность зародышеобразования [23], при этом оно пространственно неоднородно и существенно меняется при переключении поляризации. E_{loc} состоит из: (1) внешнего электрического поля E_{ex} , (2) остаточного деполяризующего поля E_{rd} , создаваемого связанными зарядами, которое зависит от формы и размеров доменов, (3) поля объемного экранирования E_{bulk} , определяемое процессами объемного экранирования [29].

$$E_{loc}(r, t) = E_{ex}(r) + E_{rd}(r, t) + E_{bulk}(r, t) \quad (1.6)$$

Существование естественного или искусственного диэлектрического зазора на поверхности сегнетоэлектрика приводит к сохранению остаточного

деполяризирующего поля в переключенном объеме после окончания процесса внешнего экранирования [30].

На величину остаточного деполяризирующего поля существенно влияет время объемного экранирования. Неэффективность экранирования (R) характеризует запаздывание объемного экранирования. Оно определяется как отношение между скоростью переключения ($1/t_s$) и скоростью объемного экранирования ($1/\tau_{scr}$) [23]:

$$R = \frac{\tau_{scr}}{t_s} \quad (1.1)$$

Множество экспериментальных данных в совокупности с компьютерным моделированием позволили выделить три диапазона значений неэффективности экранирования, соответствующих качественно различным сценариям эволюции доменной структуры [23]:

1. $R < 1$ – полное экранирование. Происходит эффективная компенсация остаточного деполяризирующего поля, приводящая к переключению поляризации за счет параллельного движения плоских доменных стенок и роста изолированных доменов в виде правильных многоугольников.
2. $R \approx 1$ – неполное экранирование. Переключение поляризации происходит в неравновесных условиях, теряется устойчивость формы доменной стенки. При завершении процесса переключения поляризации возникает самопроизвольное обратное переключение.
3. $R > 1$ – неэффективное экранирование. Условия переключения существенно неравновесные, происходит дискретное переключение поляризации путем образования самоорганизованных микро- и нано-доменных структур.

1.3.1. Локальное переключение поляризации на неполярном срезе

При приложении электрического напряжения к проводящему зонду СЗМ, находящегося в контакте с поверхностью сегнетоэлектрика, происходит переключение поляризации в области под зондом [31]. Локальное переключение поляризации при помощи СЗМ получило широкое распространение в доменной инженерии при создании нанодоменных структур. Следует отметить, переключение поляризации происходит в существенно неоднородном

электрическом поле, создаваемым зондом, для описания которого часто применяются модели точечного заряда [32] или заряженной сферы [33]. Исследования показали, что для большинства сегнетоэлектриков размер доменов линейно зависит от величины прикладываемого поля и увеличивается пропорционально логарифму от длительности прикладываемого импульса [32] [34].

Локальное переключение поляризации может выполняться на неполярном срезе сегнетоэлектриков, при этом существенным отличием от переключения поляризации на полярном срезе является то, что процесс переключения определяется распределением латеральной компоненты электрического поля, созданного зондом, что позволяет переключать только те области, где электрическое поле направлено противоположно спонтанной поляризации (Рисунок 1.6).

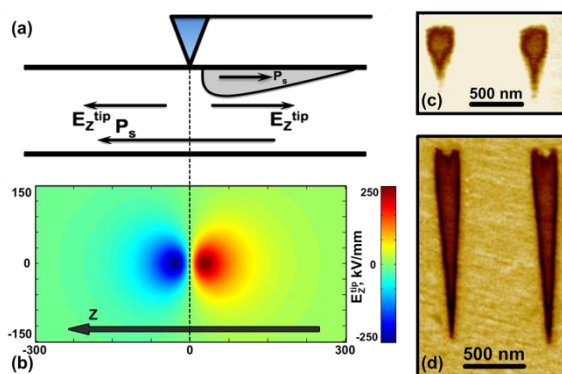


Рисунок 1.6 – (а) Схема переключения поляризации на неполярном срезе в одноосном сегнетоэлектрике. (б) Пространственное распределение полярной компоненты электрического поля, создаваемого зондом СЗМ. (в, г) Формы доменов образующиеся в результате переключения поляризации. (в) на X и (г) Y - срезах CLN [35].

Для описания роста доменов используется кинетический подход, согласно которому на существующей доменной стенке происходит образование элементарных ступеней и движение кинков вдоль стенки [23, 32]. Вероятность зародышеобразования определяется локальным значением полярной компоненты электрического поля ($E_{loc.z}$), которое представляется в виде суперпозиции

приложенного зондом ($E_{tip.z}$), деполяризующего ($E_{dep.z}$) полей быстрого внешнего ($E_{ex.scr.z}$) и медленного объемного ($E_{b.scr.z}$):

$$E_{loc.z} = E_{tip.z} + [E_{dep.z} - E_{ex.scr.z}] - E_{b.scr.z} \quad (1.6)$$

Поле быстрого внешнего экранирования вызвано перераспределением зарядов на внешних электродах с характерным временем около $10 \div 100$ мкс, медленное объемное экранирование вызвано путем перераспределения заряда в объеме с характерным временем от 100 мс до 10^3 с [21].

Воздействие внешнего поля с компонентой, ориентированной в противоположном спонтанной поляризации направлении, приводит к образованию клиновидного домена за счет генерации элементарных ступеней в поле вблизи острия зонда и движением кинков вдоль стенки в деполяризующем поле, создаваемом заряженными кинками, что объясняет рост домена в областях, далеких от зонда [35, 36] (Рисунок 1.7).

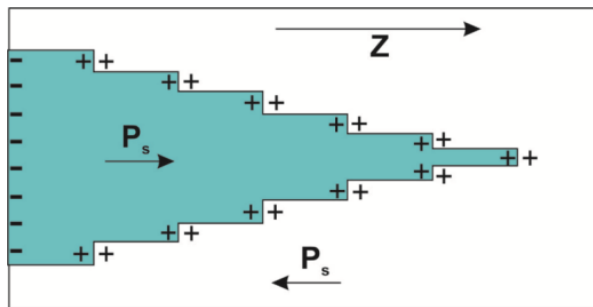


Рисунок 1.7 – Схема роста домена на неполярном срезе в одноосном сегнетоэлектрике при локальном переключении поляризации [35].

1.4. Формирование исходной доменной структуры при фазовом переходе и последующем охлаждении

При исследовании свойств сегнетоэлектриков отдельное внимание уделяется влиянию исходной доменной структуры на процесс переключения поляризации. При охлаждении из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую фазу в отсутствие электрического поля в сегнетоэлектрике происходит образование полидоменного состояния [11, 12], так как направление спонтанной поляризации энергетически эквивалентны и имеют одинаковую вероятность появления. Деление всего объема сегнетоэлектрика на отдельные домены эффективно экранирует

деполяризующее поле, а суммарное значение вектора спонтанной поляризации в полидоменном кристалле будет нулевым. Такая доменная структура, возникающая при росте кристаллов или в результате термической деполяризации называется исходной доменной структурой [37–39]. Изменение параметров термической деполяризации приводит к изменению исходной доменной структуры.

К особенностям исходной доменной структуры следует отнести следующие факты:

1) по сравнению с монодоменными образцами в образцах с исходной доменной структурой наблюдается более высокий диэлектрический отклик;

2) Визуализация исходной доменной структуры оптическим методом может быть невозможна, что связано с высокой плотностью доменов разной конфигурации, разделённых как нейтральными, так и заряженными доменными стенками;

3) Исходная доменная структура затрудняет переключение поляризации с помощью внешнего электрического поля из-за присутствия «замороженных» доменов [40], закреплённых экранирующими зарядами или механическими напряжениями заряженных доменных стенок;

4) Исходная доменная структура в образце может быть получена путём нагрева сегнетоэлектрика выше температуры фазового перехода и последующего охлаждения. При охлаждении в поле будет образовываться более простая доменной структурой, которую возможно наблюдать оптическим методом. Процесс монодоменизации, – переключения поляризации всего объёма кристалла в одном направлении, – как правило, основаны на охлаждении сегнетоэлектрика во внешнем поле, ввиду повреждений или разрушения кристалла при переключении поляризации при комнатной температуре.

1.4.1. В кристалле с неоднородностью состава (слои роста)

В реальных кристаллах всегда наблюдается наличие неоднородностей состава, примесей, структурных дефектов, что может приводить к таким явлениям, как пространственно неоднородное распределение T_C , возникновению внутренних полей и механических напряжений, что в свою очередь ведёт к образованию

стабильного гетерофазного состояния вблизи фазового перехода и определяет формирование полидоменной структуры, например, формирование периодической доменной структуры, соответствующей слоям роста в пластинах германата свинца $Pb_5Ge_3O_{11}$ [39].

Таким образом рост кристаллов также сопровождается формированием характерной ростовой исходной доменной структуры. При выращивании кристалла в объеме були возникают слои куполообразных доменных структур с практически поперечными доменными стенками, определяемыми слоями роста, в то время как на поверхности образуется домен-оболочка. Одним из факторов влияющим на формирование ростовой структуры является чистота сырья, установлено, что введение примесей способствует значительному увеличению концентрации доменных стенок [41].

1.4.2. Изменение доменной структуры при охлаждении под действием пироэлектрического поля

В результате запаздывания объемного экранирования при изменении температуры сегнетоэлектрика, может происходить переключение поляризации под действием возникающего пироэлектрического поля (E_{pyr}) [42, 43]:

$$E_{pyr}(T, t) = E_{dep}(T(t)) - E_{b.scr}(t) \quad (1.7)$$

Если процессы экранирования запаздывают за скоростью изменения температуры, в объеме сегнетоэлектрике образуется поле величиной порядка ΔP_s . Величина пироэлектрического поля определяется скоростями процессов экранирования и изменения температуры. Появление E_{pyr} возможно только ниже некоторой температуры (T_{max}), так как при более высоких температурах происходит смена механизмов объемного экранирования. Для образования пироэлектрического поля в результате уменьшения температуры, начало охлаждения должно происходить от температуры превышающей T_{max} [42].

При $E_{th} < E_{pyr}$ (Рисунок 1.8) то при нагреве происходит уменьшение размеров существующих доменов, а при охлаждении наблюдается увеличение размеров уже существующих доменов а также появление новых доменов.

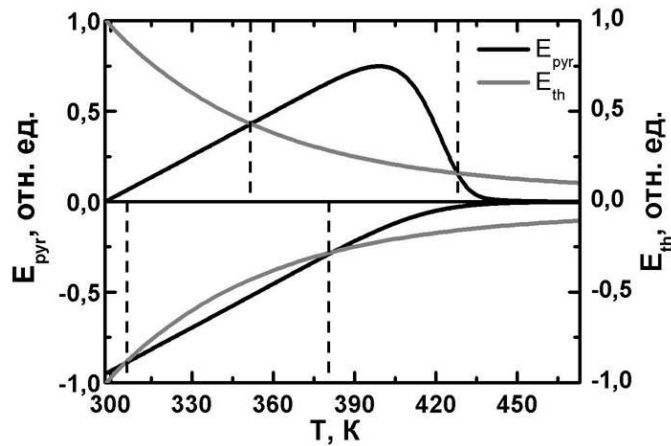


Рисунок 1.8 – Температурные зависимости E_{pyr} и E_{th} в LN [42].

Формирование доменных структур под воздействием пироэлектрического поля было продемонстрировано при лазерном облучении поверхности LN и LT [44, 45], а также при охлаждении после проведения протонного обмена на Z-поверхности в CLN [46].

1.5. Кристаллы семейства ниобата лития и танталата лития

Ниобат лития LiNbO_3 и танталат лития LiTaO_3 бесцветные твердые кристаллы, они не встречаются в природе и были получены искусственно, не растворяются в воде и органических растворителях, взаимодействуют только с плавиковой кислотой (HF). В 1949 году Маттиас и Ремейка обнаружили в них сегнетоэлектрические свойства, по наблюдению петель диэлектрического гистерезиса [47].

LN и LT стали объектами интенсивного изучения, благодаря совокупности уникальных пьезоэлектрических, акустических, электрооптических и нелинейно-оптических свойств [3, 48, 49]. Их производство ведется в промышленных масштабах, благодаря возможности выращивания крупных однородных кристаллов. Особый интерес к данным материалам связан с возможностью изменения их свойств путём варьирования химического состава [50, 51]. На основе LN и LT изготавливаются: параметрические генераторы, электрооптические модуляторы, генераторы оптических гармоник, акустооптические модуляторы, акустические линии задержки и т. д. [52–55].

Ниобат лития и танталат лития принадлежат к кристаллографическому классу вида ABO_3 , структура вида псевдоильменита представляется последовательностью искаженных кислородных октаэдров, соединенных гранями, и выстроенных вдоль полярной оси c (Рисунок 1.9 **Ошибка! Источник ссылки не найден.**). Кислородные октаэдры чередуются следующим образом: Nb (Ta)-центрированный, вакантный, Li-центрированный.

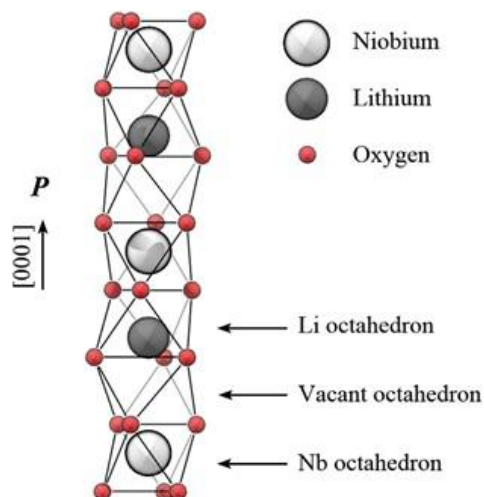


Рисунок 1.9 – Кристаллическая структура $LiNbO_3$ [56]

При температурах ниже T_C кристаллы находятся в сегнетоэлектрической фазе и принадлежат к тригональной (ромбоэдрической) пространственной группе $R3c$ (точечная группа $3m$), а при температурах выше T_C находятся в параэлектрической фазе и принадлежат к centrosymmetric пространственной группе $R3m$ (точечная группа симметрии $3\bar{m}$), в которой ионы Li и Nb(Ta) занимают симметричные позиции в центрах соответствующих им кислородных октаэдров [3, 56–58]. При сегнетоэлектрическом фазовом переходе возникновение спонтанной поляризации происходит за счёт смещения вдоль полярной оси ионов Nb(Ta) из centrosymmetric позиций внутри одного октаэдра и смещения ионов Li из Li-центрированного октаэдра в вакантный через промежуточную кислородную плоскость [59]

Монокристаллы LN и LT выращенные по методу Чохральского (вытягивание кристалла из расплава) [60–63] (Рисунок 1.10), обладают конгруэнтным составом (CLN, CLT), который выражается дефицитом лития около 1,5%, по сравнению со

стехиометрическим составом (SLN, SLT, строго соответствующим химической формуле [64, 65]). Для количественного описания отклонения состава используется относительная концентрация Li:

$$c_{Li} = \frac{[Li_2O]}{[Nb_2O_5 (Ta_2O_5)] + [Li_2O]}, \text{ мол. \%} \quad (1.7)$$

При этом в CLT и CLN наблюдается избыток Ta и Nb, соответственно, что приводит к наличию в данных материалах точечных дефектов типа замещения $[Ta^{4+}_{Li}]$ и $[Nb^{4+}_{Li}]$, а также вакансий $[V_{Li}^-]$. Эти нестехиометрические дефекты оказывают значительное влияние на свойства кристаллов, и переход к кристаллам с составом более близким к стехиометрическому заметно улучшает характеристики данных материалов (Таблица 1.1) [41, 61, 66]. Оптические свойства SLT и SLN существенно улучшаются по сравнению с конгруэнтными CLT и CLN [67, 68]: повышается порог оптического повреждения, увеличивается нелинейно-оптический коэффициент d_{33} , уменьшается показатель преломления, край поглощения смещается в ультрафиолетовую область. Кроме того, в SLT и SLN значительно уменьшается коэрцитивное поле по сравнению с конгруэнтными составами, что существенно облегчает управление доменной структурой этих материалов [6].

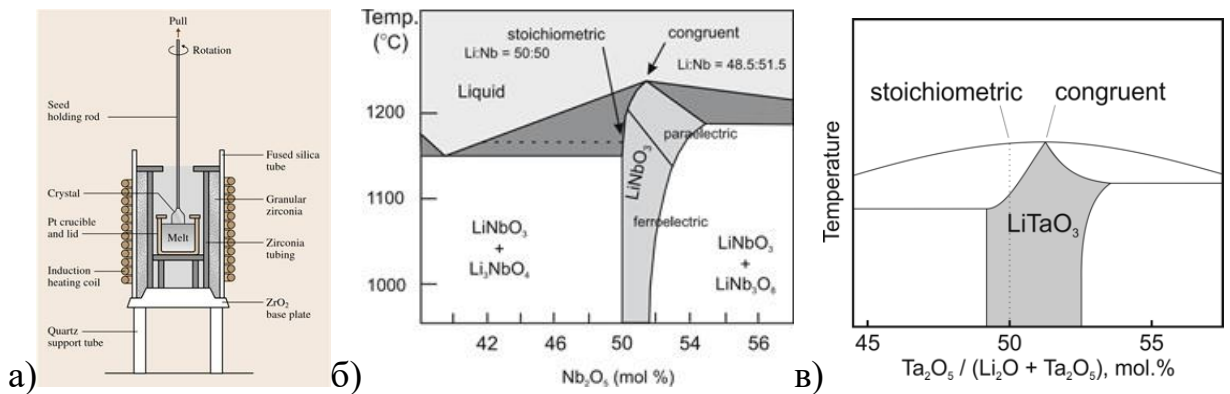


Рисунок 1.10 – (а) Схема метода Чохральского [60]; (б) фазовая диаграмма системы $Li_2O - Nb_2O_5$ [61]; (в) фазовая диаграмма системы $Li_2O - Ta_2O_5$ [69]

Таблица 1.1 – Некоторые свойства стехиометрических и конгруэнтных LN и LT.

	SLN	CLN	SLT	CLT
Пороговое поле E_{th} , кВ/мм	~2	21	~0,1	21
Спонтанная поляризация P_s , мкКл/см ²	62	71	55	60
Температура Кюри T_C , °C	1205	1140	690	600
Край УФ поглощения, нм	300	320	280	260
Показатель преломления n_o ; n_e (для 633 нм)	2,288;	2,286;	2,177;	2,179;
	2,190	2,203	2,174	2,179

1.5.1. Методы создания кристаллов с различными отклонениями от стехиометрического состава

Кристаллы LN и LT стехиометрического состава по сравнению с кристаллами конгруэнтного состава обладают значительно более выгодными для практического применения свойствами. Для получения LN и LT стехиометрического или близкого к стехиометрическому составу, велась разработка ряда методов выращивания кристаллов. Некоторые из них основывались на модификации метода Чохральского: применялось добавление в расплав K_2O , выступающего в качестве катализатора [70, 71]; выполнялось поддержание постоянного содержания компонент в расплаве (метод двойного тигля) [64, 72].

Широкое распространение для получения кристаллов стехиометрического состава получила методика после ростовой обработки конгруэнтных пластин LN и LT, получившая название “*Vapor transport equilibration procedure*” или сокращенно – процедура VTE. Методика заключается в проведении высокотемпературного отжига пластин CLN и CLT в насыщенной Li атмосфере, в результате которого происходит диффузия ионов Li внутрь пластин [6–9].

С помощью метода твердофазного синтеза, из тщательно перемешанных (99,99% чистоты) порошков Li_2CO_3 и Nb_2O_5 (Ta_2O_5) для LN (LT) с соотношением Li_2CO_3 более 50 мол%, изготавливается гомогенная Li-обогащенная шихта. Пластины конгруэнтного состава размещаются в тигле с шихтой. Осуществляются контролируемые: нагрев, отжиг при заданной температуре и охлаждение.

Эффективность диффузии ионов Li определяется температурой и длительностью отжига, следует отметить, что скорость диффузии вдоль полярного направления возрастает с увеличением c_{Li} [73]. Уменьшение длительности отжига позволяет получать неоднородные распределения состава в обрабатываемых пластинах [10].

1.5.2. Эволюция доменной структуры при переключении поляризации

В первую очередь форму изолированных доменов в плоскости перпендикулярной полярной оси в кристаллах LN и LT определяет симметрия кристаллов [23, 25, 58, 74]. При переключении поляризации при комнатной температуре в условиях полного экранирования в кристаллах SLT, SLN и CLN, образуются шестиугольные домены с доменными стенками, ориентированными вдоль Y -осей (Рисунок 1.11а). В то время как в LT отклонение от стехиометрического состава (Δc_{Li}) приводит к изменению формы доменов от шестиугольной в SLT к треугольной в CLT и изменению ориентации доменных стенок вдоль X направлений (Рисунок 1.11 б). Принято считать, что треугольная форма доменов в CLT возникает из-за медленных процессов объемного экранирования [74].

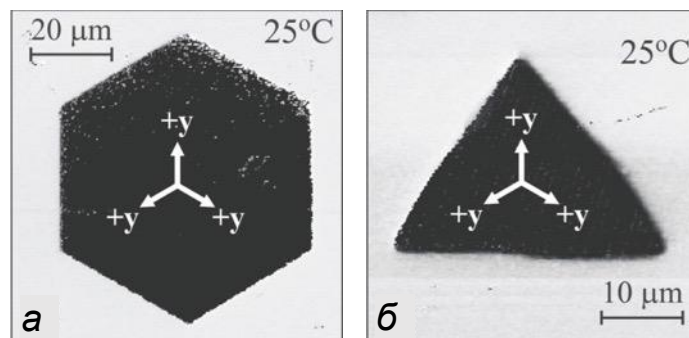


Рисунок 1.11 – Форма изолированных доменов: (а) CLN и (б) CLT [25].

Многоугольная форма изолированных доменов с ориентацией доменных стенок вдоль кристаллографических направлений связана с их ростом в условиях детерминированного зародышеобразования [21, 23, 25]. Анизотропный рост доменов связан с ограничениями накладываемыми симметрией кристалла на выбор возможных направлений роста элементарных ступеней, что приводит к генерации

новых ступеней и движению кинков в LN и LT только в трех Y направлениях (Рисунок 1.12).

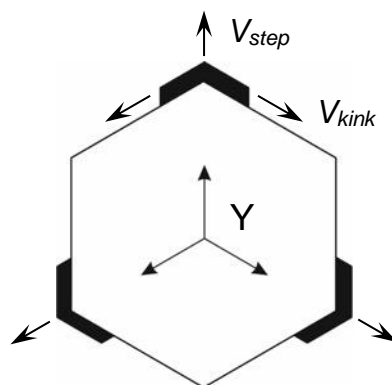


Рисунок 1.12 – Схема детерминированной генерации ступеней и движения кинков в Y^+ направлениях.

В результате переключения поляризации при повышенных температурах наблюдается рост круглых доменов, что вызвано изменением механизма зародышеобразования с детерминированного на стохастический [75, 76]. Данное изменение происходит за счет смены характера электропроводности с электронной на ионную [25, 66]. Ограниченная форма доменов сохраняется при переключении поляризации в диапазоне температур от комнатной до $\sim 190^\circ\text{C}$. В то время как в LT для температур превышающих 200°C наблюдаются домены круглой формы, а в SLN – шестиугольной со скругленными вершинами. В диапазоне температур от 130 до 150°C в CLT домены принимали шестиугольную форму (Рисунок 1.12) [25, 75].

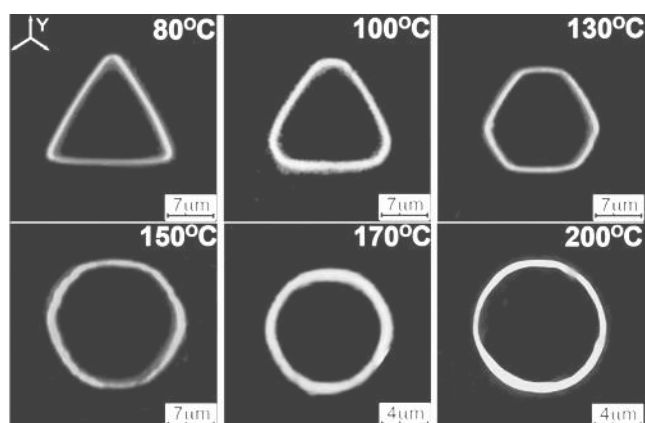


Рисунок 1.12 – Зависимость от температуры формы изолированных доменов в CLT [75].

Переключение поляризации в SLN при температурах выше 230 °C показало формирование дендритных доменов (Рисунок 1.12) [76, 77]. Формирование Υ ориентированных доменов обусловлено эффектом коррелированного зародышеобразования, приводящего к возникновению доменных цепей в Υ направлениях с последующим слиянием изолированных доменов.

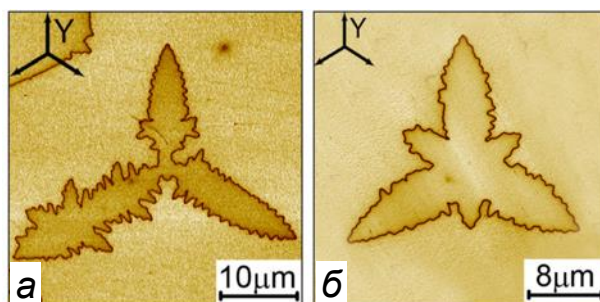


Рисунок 1.12 – Дендритные доменные структуры. Переключение поляризации в SLN при повышенных температурах [77].

Существенно на форму доменов оказывают влияние условия переключения поляризации. Модификация поверхностных слоев с помощью методов протонного обмена и ионной имплантации приводит к реализации условий неэффективного экранирования при переключении поляризации из-за чего значительно изменяется форма образующихся доменов [78–80].

При ионной имплантации ионами Cu или Ag на некоторой глубине вблизи облученной полярной поверхности CLN образуется аморфный слой, выступающий в качестве искусственного диэлектрического зазора. Доменная структура начинает формироваться на немодифицированной поверхности, в то время как аморфный слой не позволяет доменам прорасти насквозь. В результате имплантации ионами Cu росли домены в форме звезд с квазирегулярной внутренней структурой [43]. При переключении поляризации в CLN с произведенной Ag ионной имплантацией Z^+ поверхности, наблюдается образование Υ ориентированных цепей нанодоменов на необлученной Z^- поверхности, дендритная структура которых изменяется от величины прикладываемого поля (Рисунок 1.13) [81, 82]. В объеме происходило уширение и слияние дендритных доменных структур.

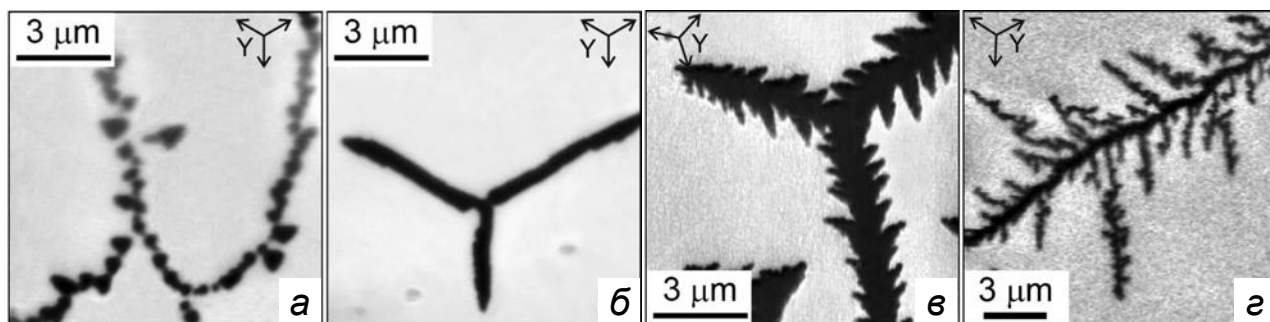


Рисунок 1.13 – Дендритные доменные структуры в CLN с модифицированной ионной имплантацией поверхностью, полученные при переключения поляризации для разных величин приложенного электрического поля, кВ/мм: (а) 8, (б) 9, (в) 11, (г) 15 [82].

Использование протонного обмена для модификации полярных поверхностей в CLN, приводило к образованию искусственного диэлектрического слоя за счет уменьшения величины спонтанной поляризации. В результате переключения поляризации происходил рост изолированных шестиугольных доменов с X ориентированной дендритной структурой на глубину до нескольких десятков микрон (Рисунок 1.14) [46, 80, 83].

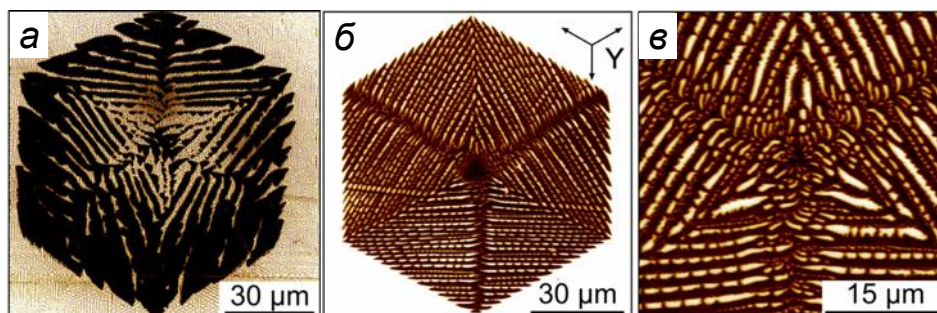


Рисунок 1.14 – Дендритные доменные структуры на (а) Z– поверхности, (б, в) Z+ поверхности после переключения поляризации в CLN со слоем модифицированным протонным обменом [46].

1.6. Кристаллы ниобата лития и танталата лития с заряженными доменными стенками

1.6.1. Создание заряженных доменных стенок

Существует несколько способов создания бидоменной структуры в LN и LT:

Отжиг монодоменной пластины при температурах чуть меньше T_C в течение нескольких часов применим для создания бидоменной структуры

в пластинах LN [84, 85]. Переключение поляризации обусловлено диффузией Li_2O из кристалла наружу, приводящей к появлению вакансий ионов Li вблизи поверхностей пластины [86–88]. В результате возникает встроенное электрическое поле, максимум которого с увеличением времени отжига смещается от поверхности в объём пластины из-за диффузии литиевых и кислородных вакансий. Встроенное поле приводит к переключению спонтанной поляризации на Z^+ поверхности. Толщина переключенного слоя увеличивается с увеличением времени отжига, но не может превышать половины толщины пластины, что связано с симметричным распределением концентрации литиевых и кислородных вакансий вдоль полярной оси.

Отжиг монодоменной пластины с поверхностным слоем, модифицированным протонным обменом, был разработан для создания бидоменной структуры в монокристаллах LT [89, 90]. LT обладает меньшей температурой Кюри (около 600°C), отжиг вблизи которой не приводит к диффузии Li_2O из кристалла. Тем не менее, модификация поверхностного слоя с помощью протонного обмена, в результате которого ионы Li^+ замещаются ионами H^+ из бензойной кислоты, позволяет создавать дефицит ионов Li вблизи поверхности пластины. Дальнейший отжиг при температуре около 590°C в течение нескольких часов приводит к возникновению переключенного слоя со стороны Z^- поверхности пластины. Увеличение времени протонного обмена приводит к увеличению толщины переключённого слоя, в то время как время отжига влияет на толщину слоя только в течение первого часа, в более длинном интервале толщина слоя не изменяется. При времени протонного обмена 10 часов и отжиге в течение 5 часов толщина переключенного слоя составила чуть меньше 100 мкм [89].

Перемещение монокристалла из зоны с температурой выше температуры Кюри в зону с температурой ниже температуры Кюри с одновременным приложением знакопеременного электрического поля. Суть метода: используется одноосный сегнетоэлектрический монокристалл, обладающий параллельными друг к другу гранями. Перпендикуляры к этим параллельным граням не совпадают с направлением оси спонтанной поляризации.

Далее заготовку перемещают в печи из зоны с температурой выше T_C в зону с температурой ниже T_C . Одновременно к параллельным граням заготовки прикладывают периодически изменяющееся знакопеременное электрическое поле. После охлаждения всего объема заготовки ниже T_C в ней образуется заданная доменная структура. Размеры доменов в структуре задаются скоростью перемещения заготовки и периодом изменения полярности приложенного к ней электрического поля.

1.6.2. Использование кристаллов с заряженной доменной стенкой

Кристаллы с заряженной доменной стенкой, образующие бидоменную структуру нашли широкое применение в изготовлении актюаторов и датчиков на их основе [85, 91–95]. *Актюатором* называется механическое устройство, предназначенное для приведения в действие механизмов, систем или управления ими с использованием генерируемой силы или перемещения. Пьезоактюатор это актюатор на основе пьезоэлектрического эффекта.

Биморф – изгибный актюатор, состоящий из двух слоев пьезоэлектрического материала, закрепленный с одного края. В зависимости от того в одном или в противоположных направлениях ориентированы векторы поляризации в каждом слое, различают две схемы подключения к электрической цепи [96]: последовательное (Рисунок 1.15а) и параллельное соединение (Рисунок 1.15б). Изгибные актюаторы, состоящие из большего количества слоев, называют *мультиморфы* [97]. Если один из слоев биморфа выполнен из материала, не обладающего пьезоэлектрическими свойствами (Рисунок 1.15в), то актюатор называют *униморф*.

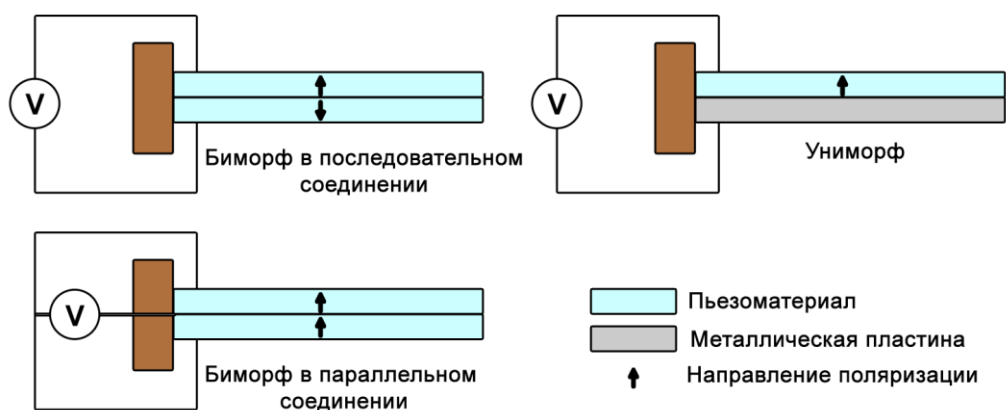


Рисунок 1.15 – Типы биморфных актюаторов.

Теоретические подходы для расчета характеристик пьезоэлектрического биморфа, в зависимости от внешних параметров (температуры, давления, силы и др.), классических граничных условий, отклонения от линейности и т.п. рассмотрены в работах [98–102].

Отклонение биморфа δ от положения равновесия и угол отклонения при длине l , толщине d и приложенном напряжении U , соответственно

$$\delta = \frac{3}{2} d_{31} \frac{l^2}{d^2} U \quad (1.7)$$

где d_{31} – компонента пьезоэлектрического тензора

1.6.3. Сращивание пластин

Сращивание пластин – это группа методов, посредством которых две или более пластины, имеющие гладкие полированные поверхности, соединяются плоскостями между собой [103].

Сращивание существенно расширяет технологические возможности для формирования трехмерных структур в микроэлектронных, МЭМС и других устройствах [104]. В частности, возможно создавать композитные материалы при использовании пластин из различных материалов.

Можно выделить три основных характеристики процесса сращивания: (1) подготовка поверхности пластин, (2) внешнее воздействие, (3) механизм сращивания (Рисунок 1.16) [104].

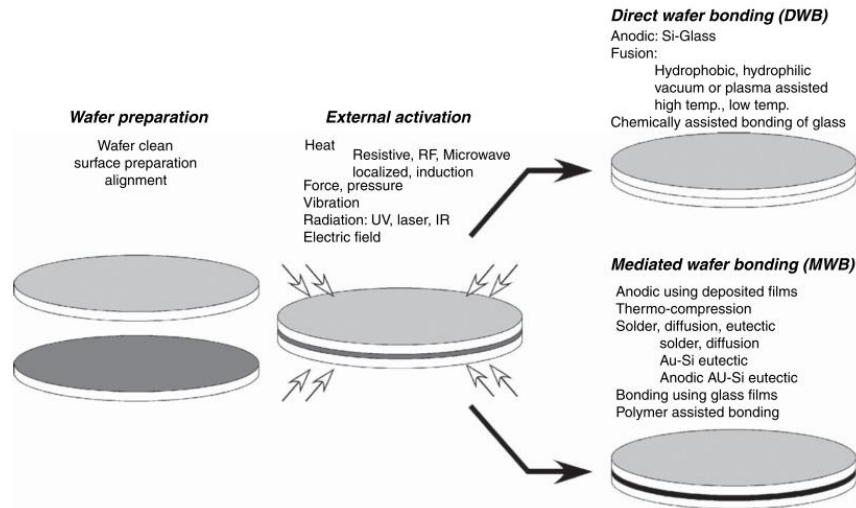


Рисунок 1.16 – Основные этапы процесса сращивания: подготовка пластин, внешнее воздействие и механизм сращивания. [105]

Подготовка пластин заключается, в первую очередь, в очистке от различных загрязнений. С поверхности пластин следует удалить инородные частицы, а также физически и химически связанные загрязнения. Требуемая чистота поверхности определяется типом сращивания. После очистки поверхности пластин в большинстве случаев применяется тот или иной вид «активации» поверхности, заключающейся в удалении поверхностного слоя или в нанесении на поверхность определенных химических веществ. В частности, применяется удаление слоя естественного оксида с поверхности кремниевых пластин, обработка в водных растворах для улучшения гидрофильности поверхности за счет создания слоя ОН-групп [103] или обработка в плазме кислорода [105, 106].

После очистки и активации поверхностей, пластины приводятся в контакт, в результате которого возникает слабое притяжение пластин друг к другу за счет сил Ван-дер-Ваальса или водородных связей, далее используется какое-либо внешнее воздействие для активизации процесса сращивания пластин. В качестве внешних воздействий могут использовать: нагрев, вибрацию, давление, облучение УФ, ИК или лазерным излучением, приложение электрического поля или их комбинацию [105]. Механизмы сращивания можно разделить на два класса: прямое сращивание (очищенные пластины сращиваются непосредственно друг с другом) и сращивание с промежуточным слоем. Сращивание с промежуточным слоем

может включать в себя нанесение пленок металлов, полимеров, эвтектических составов, и т.п.

Одним из основных и универсальных методов сращивания пластин является диффузионное сращивание. Этот метод подразумевает использование пластин с тщательно полированными поверхностями, очищенными от любых загрязнений и предварительно активированными поверхностями для обеспечения их химической активности, приведение их в контакт и затем отжиг при высокой температуре. Диффузионное сращивание применимо для разных пластин, в том числе для сращивания различных по составу материалов. В процессе приведения пластин в контакт притяжение пластин друг к другу обеспечивается за счет сил Ван-дер-Ваальса или водородных связей между молекулами воды на поверхности. В процессе отжига между пластинами образуются ковалентные связи, имеющие большую энергию связи. По типу подготовки поверхности и механизму формирования предварительного контакта пластин различают гидрофобное и гидрофильное сращивание.

Рассмотрим процесс гидрофильного сращивания, как наиболее часто используемый. Для сращивания пластин необходимо в достаточной мере произвести качественную подготовку поверхностей. Они должны быть чистыми, должны отсутствовать пыль и загрязнения, поскольку сцепление пластин должно происходить достаточно плотно. Наиболее достоверным методом оценки чистоты поверхности является угол смачивания капли, находящейся на поверхности подложки (Рисунок 1.17) [103].

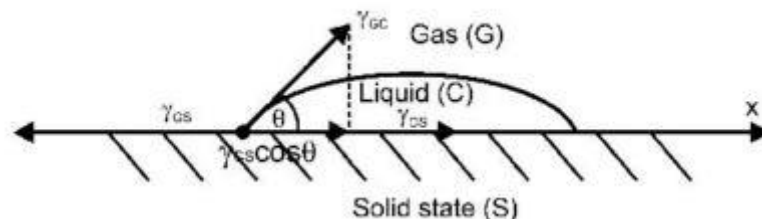


Рисунок 1.17 – Капля на поверхности полупроводника. [103].

Значение контактного угла θ характеризует гидрофильный или гидрофобный характер поверхности. Смачивающий коэффициент β может быть оценен

из состояния равновесия сил на границе трех фаз: твердой фазы, жидкой и газообразной:

$$\beta = \cos \theta = \frac{\gamma_{GS} - \gamma_{CS}}{\gamma_{GC}} \quad (1.8)$$

$$\gamma_{GS} - \gamma_{CS} - \gamma_{GC} * \cos \theta = 0 \quad (1.9)$$

где: γ_{GS} – поверхностное натяжение на границе твердой и газовой фаз;
 γ_{CS} – поверхностное натяжение на границе твердой и жидкой фаз;
 γ_{GC} – поверхностное натяжение на границе жидкой и газовой фаз.

Значение угла смачивания наименьшее и смачиваемость наибольшая, когда значения γ_{GC} и γ_{CS} малы, в то время как значение γ_{GS} велико. Это означает, что поверхность гидрофобная при $\theta > 50^\circ$, и гидрофильная при $\theta < 20^\circ$. Состояние гидрофильной поверхности – угол смачивания, чистота, число частиц пыли, и т.д. – зависит от метода очистки и сушки пластин. Таким образом подготовка поверхности является существенной частью процедуры сращивания, т.к. состояние поверхности ограничивает способность к сцеплению пластин.

Имеются публикации о применении сращивания монокристаллических пластин LN и LT, в основном для оптических применений [107–109]. В [109] авторы использовали комбинацию УФ излучения и облучения потоком низкоэнергетических электронов для управления смачиваемостью поверхности монокристаллов LT и их адгезией. Показано, что только сращивание гидрофильных пластин позволяет получить высокую энергию связи пластин между собой.

В большинстве работ перед сращиванием пластин LN с доменной структурой проводилась их очистка в деионизованной воде и активация в аммиачно-перекисном растворе ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ в соотношении 1:1:5-6). После приведения пластин в контакт проводился отжиг при температурах от 100 до 700°C. Было показано, что для осуществления качественного сращивания достаточно отжига при температуре не ниже 300°C в течение нескольких часов [107].

1.7. Краткие выводы к главе

1. Процесс формирования доменной структуры при переключении поляризации может быть описан в рамках кинетического подхода и существенно зависит от эффективности экранирования деполяризующего поля.
2. Методы сканирующей зондовой микроскопии могут быть использованы для создания и визуализации доменов с высоким пространственным разрешением на неполярном срезе LN и LT.
3. На формирование исходной доменной структуры оказывает влияние наличие неоднородностей состава, примесей, дефектов, которыми можно контролируемо управлять.
4. Форма доменов в сегнетоэлектриках, помимо симметрии кристаллов, существенно зависит от условий переключения поляризации.
5. Пространственно однородные кристаллы LT и LN конгруэнтного и стехиометрического состава обладают хорошо изученными свойствами, а формирование и эволюция доменной структуры может быть описана в рамках кинетического подхода.
6. Отсутствуют систематические исследования кристаллов LN и LT с промежуточными составами, а также с градиентами составов.

Глава 2. Исследуемые образцы, экспериментальные установки и методики

2.1. Исследуемые материалы

Переключение поляризации и исследования доменной структуры осуществлялось в монокристаллах ниобата лития LiNbO_3 и танталата лития LiTaO_3 , с пространственно неоднородным распределением состава вдоль полярной оси Z, созданным с помощью высокотемпературного отжига в шихте в отделе Оптоэлектроники и полупроводниковой техники НИИ физики и прикладной математики Института естественных наук и математики УрФУ.

Для проведения отжига в шихте были использованы вырезанные перпендикулярно полярной оси пластины конгруэнтных LN (SIPAT Co., Китай) и LT (Oxide corp., Япония) размерами $10 \times 15 \times 1 \text{ мм}^3$ и $10 \times 15 \times 0,5 \text{ мм}^3$, соответственно, с отполированными до оптического качества полярными поверхностями. Различные пространственные распределения состава создавались за счет изменения температуры и длительности отжига в шихте и на воздухе.

2.2. Экспериментальные методики

2.2.1. Изменение пространственного распределения состава

Изменение пространственного распределения состава производилось с помощью высокотемпературного отжига в печи LHT 01/17D (Nabertherm, Германия) в корундовых тиглях с обогащенной литием шихтой различных составов. Для LN: шихта - 60 мол.% Li_2CO_3 + 40 мол.% Nb_2O_5 , $T = 1050^\circ\text{C}$, длительность от 10 до 100 ч (Рисунок 2.1а) – образцы LN10-LN100. Для LT: три режима отжигов в шихте 60 мол.% Li_2CO_3 + 40 мол.% Ta_2O_5 : (1) $T = 1100^\circ\text{C}$, длительность от 20 до 50 ч (Рисунок 2.1б) – образцы LT20-LT50, (2) медленное охлаждение от $T = 1300^\circ\text{C}$ до 1100°C - образцы LT0, (3) $T = 1300^\circ\text{C}$, длительность 1-2 ч, медленное охлаждение до $T = 1100^\circ\text{C}$, длительность 12-24 ч (Рисунок 2.1в) - образцы LT1-12 и LT2-24. $dT/dt = 1^\circ\text{C}/\text{мин}$, при медленном охлаждении $dT/dt = 0,3^\circ\text{C}/\text{мин}$.

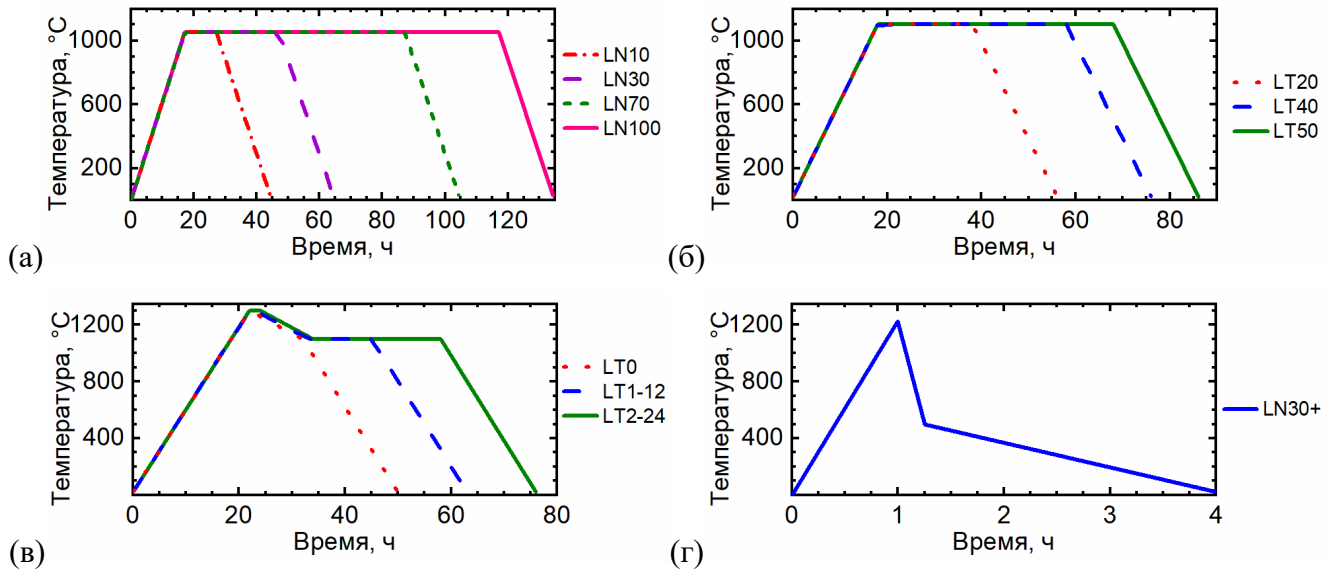


Рисунок 2.1 – Температурные профили отжигов пластин LN и LT: (а-в) в шихте и (г) на воздухе, (а) LN10-LN100, (б) LT20-LT50, (в) LT0, LT1-12, LT2-24, (г) LN30+.

Кроме того, для исследования формирования доменной структуры при фазовом переходе в LN пластину после отжига в шихте при $T = 1050^\circ\text{C}$ длительностью 30 ч нагревали на воздухе выше температуры фазового перехода $T = 1225^\circ\text{C}$ при $dT/dt = 20^\circ\text{C}/\text{мин}$ и охлаждали до $T = 500^\circ\text{C}$ при $dT/dt = 50^\circ\text{C}/\text{мин}$ и далее до комнатной температуры при $dT/dt = 3^\circ\text{C}/\text{мин}$ (Рисунок 1г) – образец LN30+.

2.2.2. Визуализация доменной структуры

Для комплексного изучения доменной структуры её визуализация осуществлялась различными методами как на поверхности, так и в объёме образцов.

2.2.2.1. Селективное химическое травление

Селективное химическое травление – один из наиболее популярных методов исследования доменной структуры в сегнетоэлектриках [110]. Метод основан на факте различия скоростей травления кристаллов у положительного и отрицательного концов полярной оси. Для сегнетоэлектриков на поверхности возникает рельеф травления, соответствующий доменной структуре, которая затем может быть визуализирована различными методами: оптической, сканирующей зондовой или электронной микроскопией.

В качестве травителя для LN и LT обычно выступает чистая плавиковая кислота HF либо смесь плавиковой и азотной кислот HNO_3 [111]. Травлением выявляются домены на поверхностях кристалла, перпендикулярных полярной оси (Z-срез) или перпендикулярных плоскости симметрии кристалла (Y-срез). Травление Z- и Y- срезов происходит со скоростями, более чем на два порядка превышающими скорости травления Z+ и Y+ срезов, соответственно, в то время как скорости травления срезов, параллельных плоскости симметрии (X- или X+ срезы), практически эквивалентны, что не позволяет выявить на них доменную структуру. При наблюдении в отраженном свете травленной поверхности виден её рельеф, соответствующий статической доменной конфигурации, который существовал в образце в момент травления.

Выявление рельефа доменной структуры в образцах LT и LN выполнялось травлением в HF в течение 3-5 мин при комнатной температуре.

2.2.2.2. Оптическая микроскопия

Наиболее простым способом исследования доменной структуры является визуализация при помощи поляризационного оптического микроскопа. Метод позволяет получить пространственное разрешение до 0.5 мкм.

Для визуализации доменной структуры с помощью оптической микроскопии необходимо получение оптического контраста доменов или доменных стенок. В кристаллах LN и LT, обладающих сильно выраженным электрооптическим эффектом [112], 180-градусная доменная структура визуализируется при приложении электрического поля вдоль полярной оси кристалла. При этом вследствие электрооптического эффекта происходит изменение коэффициента преломления для света, распространяющегося вдоль той же оси. Знак изменений будет различным у доменов разного знака, что приведет к образованию скачка показателя преломления при переходе от домена к домену, рассеянию света, распространяющегося вдоль полярной оси и возникновению оптического контраста доменных стенок при наблюдении доменной структуры в скрещенных поляризаторах. Оптический контраст может наблюдаться в LN и LT даже

в отсутствие внешнего электрического поля из-за существования внутренних полей на заряженных доменных стенках и остаточных деполяризующих полей.

Визуализация рельефа доменной структуры, после выполнения селективного химического травления в образцах LN и LT осуществлялась в отраженном свете в режиме светлого и темного поля с использованием оптического микроскопа ВХ-61 (Olympus, Япония) с разрешением до 500 нм. *In situ* визуализация эволюции доменной структуры при переключении поляризации производилась оптическим поляризационным микроскопом LMA10 (Carl Zeiss, Германия) с высокоскоростной КМОП-камерой Mini UX100 (Photron Ltd., Япония), синхронизированной с импульсами поля.

2.2.2.3. Сканирующая электронная микроскопия

Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) основывается на принципе взаимодействия электронного пучка с исследуемым образцом и предназначается для получения изображений поверхности объекта с нанометровым пространственным разрешением.

Принцип работы СЭМ заключается в сканировании сфокусированным электронным пучком поверхности образца и анализе отраженных от его поверхности электронов и возникающего в результате взаимодействия электронов с веществом рентгеновского излучения.

Основными типами регистрируемых сигналов являются: сигналы детекторов вторичных электронов и отраженных электронов, характеристическое рентгеновское излучение.

Максимальная разрешающая способность (до 1 нм) достигается в режиме регистрации вторичных электронов. Использование узкого электронного пучка позволяет достигать большой глубины резкости (0,6 – 0,8 мм) и получать четкие электронно-микроскопические изображения с характерным трехмерным эффектом для объектов со сложным рельефом.

Визуализация рельефа поверхности после селективного химического травления на неполярном Y-срезе LT с пространственным разрешением до 10 нм

проводилась электронным микроскопом Merlin (Carl Zeiss, Germany). Измерения осуществлялись с использованием детекторов вторичных электронов, при апертуре 30 мкм и ускоряющем напряжении 5-10 кВ, рабочее расстояние 1,9-2,7 мм.

Для предотвращения зарядки поверхности на образцы напылялся проводящий слой Au/Pd толщиной около 2 нм с помощью установки Q 150T S (Quorum Technology, Великобритания). Анализ и экспорт СЭМ изображений рельефа поверхности для последующей обработки выполнялось с помощью программного обеспечения SmartSEM (CarlZeiss).

2.2.2.4. Силовая микроскопия пьезоэлектрического отклика

Использование сканирующего зондового микроскопа в режиме силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМПО) позволяет измерять статические доменные структуры с пространственным разрешением около 10 нм [113]. Принцип работы СМПО основана на обратном пьезоэлектрическом эффекте. Приложение электрического напряжения между проводящим зондом и сплошным нижним электродом ведет к образованию локальной деформации поверхности образца в области под зондом при этом элементы пьезоэлектрического тензора для антипараллельных доменов в одноосном сегнетоэлектрике имеют противоположные знаки [114].

В режиме СМПО между проводящим зондом и проводящей подложкой образца прикладывается переменное модулирующее напряжение:

$$U_{tip} = U_{mod} \cos \omega t \quad (2.1)$$

где U_{mod} и ω – амплитуда и частота модулирующего напряжения.

Поверхность образца начинает колебаться с частотой модулирующего напряжения ω за счет обратного пьезоэлектрического эффекта:

$$A(t) = A_{\omega l} \cos(\omega t + \theta) \quad (2.2)$$

где $A_{\omega l}$ – амплитуда колебаний на частоте модулирующего напряжения, θ – фазовый сдвиг между модулирующим напряжением и измеренными колебаниями поверхности.

Использование синхронного детектора позволяет выделить сигналы

амплитуды и фазы пьезоэлектрического отклика поверхности (Рисунок 2.2). Сигнал фазы пьезоэлектрического отклика θ содержит информацию о направлении поляризации непосредственно под зондом. Разность фаз у противоположно направленных доменов будет составлять 180° . Амплитуда пьезоэлектрического отклика A для доменов одинаковой глубины с противоположенным направлением поляризации будет одинакова, тогда как на их границе будет обращаться в ноль.

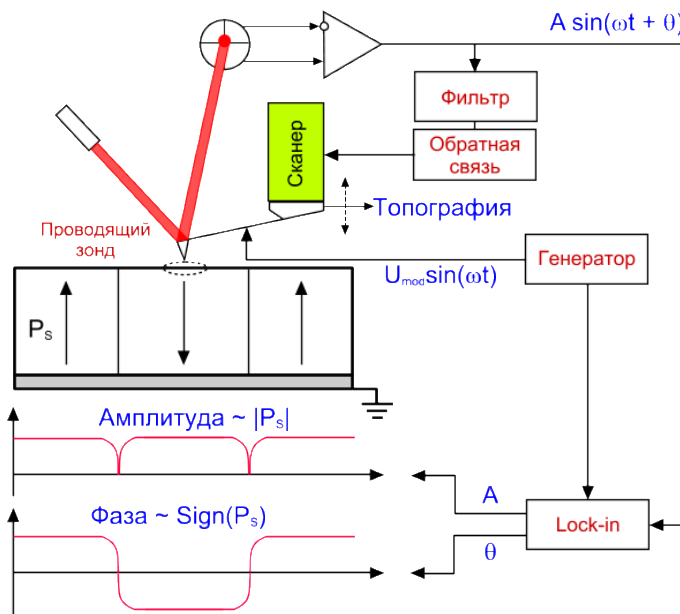


Рисунок 2.2 – Схема работы атомно-силового микроскопа в режиме СМПО.

СМПО позволяет исследовать доменную структуру у образцов с различными направлениями полярной оси [115, 116] (Рисунок 2.3). При исследовании z-срезов сегнетоэлектриков пьезоэлектрический отклик будет приводить к вертикальному изгибу кантилевера (Рисунок 2.3б), который регистрируется по вертикальному смещению лазерного пятна на регистрирующем фотодатчике. Когда полярная ось находится в плоскости среза, пьезоэлектрический отклик приводит к кручению кантилевера (Рисунок 2.3г), либо его продольному изгибу (Рисунок 2.3в, д) из-за сил трения между зондом и поверхностью образца. При кручении кантилевера сигнал пьезоэлектрического отклика регистрируется из горизонтального смещения лазерного пятна на фотодатчике, при продольном изгибе – по вертикальному. В случае произвольного направления полярной оси, регистрация и анализ обоих сигналов фотодетектора позволяет полностью восстановить доменную структуру сегнетоэлектрика [117].

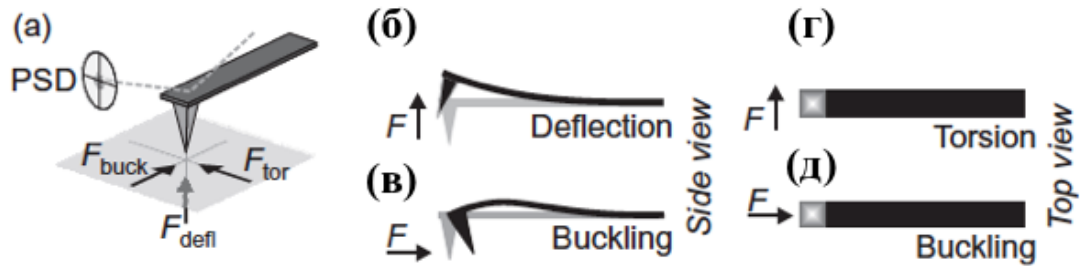


Рисунок 2.3 – (а) Силы, возникающие при проведении измерений в СМПО. Деформация кантилевера в СМПО. Вид сбоку: (б) вертикальный изгиб, (в) продольный изгиб. Вид сверху: (г) кручение, (д) продольный изгиб. [115]

Визуализация доменной структуры методом силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика осуществлялась с помощью сканирующей зондовой нанолaborатории Ntegra Aura (НТ-МДТ, Россия) с разрешением 30 нм. При измерениях были использованы зонды NSC 18 (Mikromash, Болгария) с радиусом закругления 30 нм и проводящим покрытием Ti/Pt.

2.2.2.5. Конфокальная микроскопия комбинационного рассеяния света

Методика визуализации доменных границ методом конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния света (КМКР) основана на последовательной записи спектров комбинационного рассеяния (КР) в дискретных точках при одномерном или двумерном сканировании поверхности образца [118–121]. В каждом записанном спектре выделяются отдельные линии, и исследуется пространственное распределение их основных параметров – частоты и интегральной интенсивности.

Исследование поведения спектров LN с доменной структурой показал наличие изменений в колебаниях оптических фононов $E(\text{TO}_1)$, $E(\text{TO}_8)$ и $A_1(\text{LO}_4)$ вблизи доменных стенок (Рисунок 2.4). Наблюдается уменьшение интенсивности продольных (LO) колебаний и увеличение интенсивности поперечных (TO) колебаний. Спектральная линия $E(\text{TO}_8)$ демонстрируют сдвиг частоты [122][123].

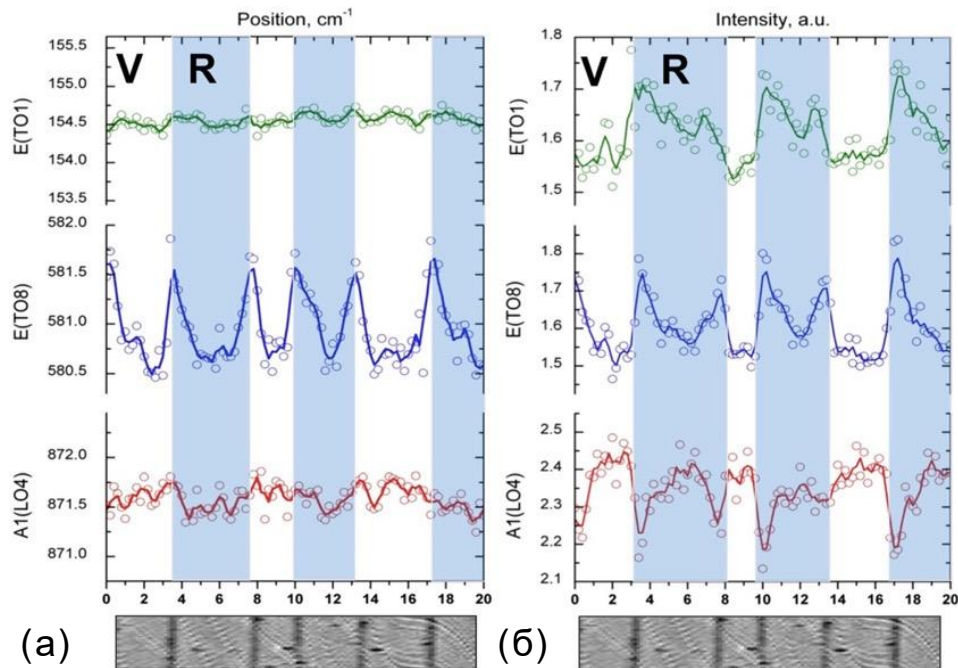


Рисунок 2.4 – Поведение параметров спектральных линий в зависимости от доменной структуры: (а) частота колебаний, (б) интенсивность колебаний [122].

Изменение интенсивности колебаний в большую или меньшую сторону связывают с положительным или отрицательным вкладом дополнительного нелинейного эласто-оптического коэффициента [122]. Наличие внутреннего электрического поля перпендикулярного доменной стенке вызывает вблизи неё деформации, которые приводят к появлению частотного сдвига спектральных линий. Отличительной особенностью микроскопии комбинационного рассеяния света являются возможность визуализировать доменную структуру в объеме сегнетоэлектриков, с использованием конфокального микроскопа, без приложения внешнего электрического поля.

Визуализация доменной структуры методом КМКР в объеме образцов LN и LT осуществлялась с помощью конфокального микроскопа комбинационного рассеяния Alpha 300 AR (WiTec, Германия) с разрешением до 300 нм. Микроскоп оснащен He-Ne лазером с длиной волны 633 нм (максимальная мощность 30 мВт) и твердотельным лазером с длиной волны 488 нм (максимальная мощность 27 мВт). Использовался объектив с увеличением 100x и числовой апертурой 0,75, дифракционная решетка с 1800 штрих/мм. Предметный пьезоэлектрический столик смещался в плоскости XY с шагом 0,1 мкм. Контраст доменов на КМКР

изображении обусловлен изменением частоты колебаний КР спектра в диапазоне 540–1000 см⁻¹. Измеренное пространственное распределение чувствительных к доменной структуре спектральных параметров преобразовывалось в закодированное псевдоцветом двумерное изображение с помощью программного обеспечения Control FOUR 4.1.

2.2.2.6. Микроскопия генерации второй гармоники

Напряженность поля световой волны при распространении лазерного излучения в кристалле становится достаточно большой в результате чего реализуется нелинейное взаимодействие излучения со средой, приводящее к нарушению принципа суперпозиции для электромагнитного поля, что позволяет возникать генерации излучения на суммарных и разностных частотах.

Данный метод реализуется для любого кристалла, в котором возможен фазовый синхронизм, для генерации второй гармоники для света с направлением распространения вблизи полярной оси. Интенсивность второй гармоники имеет зависимость от длины оптического взаимодействия в доменах того или иного знака. При пересечении границ доменов нелинейный коэффициент второго порядка изменяет знак, и вторая гармоника пропадает из-за сдвига фаз [124].

Визуализация доменной структуры методом МГВГ с разрешением до 1 мкм производилась на базе зондовой нанолаборатории NTEGRA Spectra, (НТ-МДТ, Россия), оборудованной Yb волоконным лазером с длиной волны 1064 нм и мощностью до 40 мВ. Благодаря высокой скорости регистрации изображений посредством двумерного поточечного сканирования, возможно получать большой набор сечений доменной структуры на разной глубине со всей толщины образца с шагом 3 мкм и проводить последующую трехмерную реконструкцию доменной структуры в объеме. Анализ и обработка оптических изображений доменной структуры производился при помощи пакета программного обеспечения Fiji ImageJ.

2.2.3. Определение пространственного распределения состава

Измерение пространственного распределения состава, основанное на зависимости спектров комбинационного рассеяния света LN и LT от c_{Li} [8, 122, 125, 126], производилось методом КМКР с помощью Alpha 300 AR, оборудованного лазером с длиной волны 488 нм и дифракционной решеткой с 1800 шт/мм, что обеспечивало спектральное разрешение $1,2 \text{ см}^{-1}$.

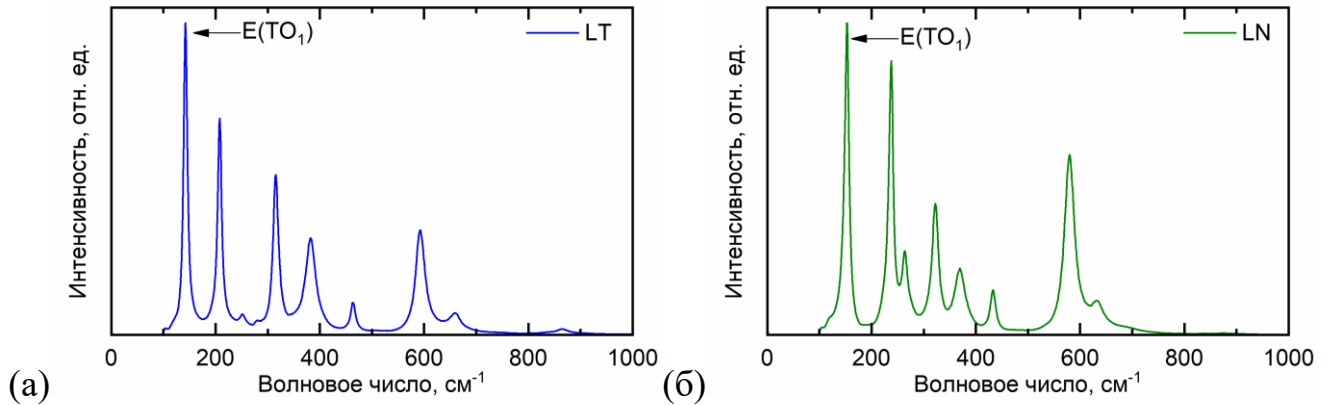


Рисунок 2.5 – Характерные виды спектров КР света в геометрической конфигурации $Y(zx)\bar{Y}$: (а) LT; (б) LN.

Лазерный луч фокусировался на поверхности неполярного Y -среза LN и LT с помощью десятикратного объектива с числовой апертурой $NA = 0,2$. Запись спектров выполнялась вдоль полярного направления с шагом 2 мкм в $Y(ZX)\bar{Y}$ геометрии, позволяющей получать определенный набор линий колебаний фононов (Рисунок 2.5), время накопления спектров составляло 5 с.

Величина c_{Li} была получена из значений ширины на полувысоте (Γ) спектральной линии колебаний фононов $E(TO_1)$ после её аппроксимации функцией Лоренца [127]:

$$c_{Li} = 52,14 - 0,39 \times \Gamma. \text{ (для LT)} \quad (2.3)$$

$$c_{Li} = 52,40 - 0,36 \times \Gamma. \text{ (для LN)} \quad (2.4)$$

Значения коэффициентов определялись путем линейной аппроксимации величины Γ спектральной линии $E(TO_1)$ [122, 126] в однородных пластинах CLN, SLN и CLT, SLT (Рисунок 2.6), для которых c_{Li} была определена с помощью измерения длины волны края собственного поглощения.

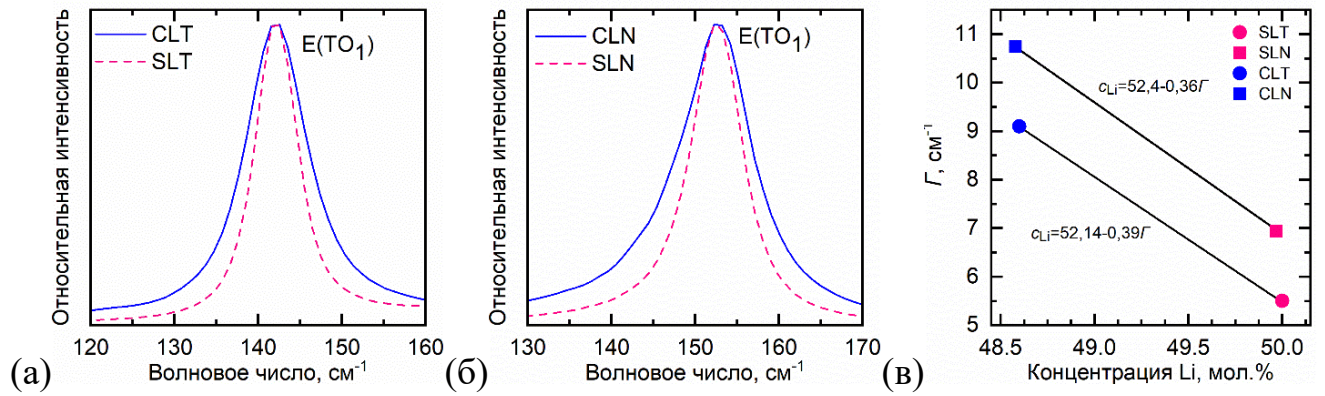


Рисунок 2.6 – КР колебательная мода $E(TO_1)$: (а) в CLT и SLT, (б) в CLN и SLN; (в) линейная аппроксимация зависимости полуширины Γ от состава.

Показатель поглощения α определялся с помощью измерения в однородных пластинах CLN, SLN, CLT, SLT спектрофотометром Cary 5000 UV-Vis-NIR, Agilent (США) коэффициентов пропускания (T) и отражения (R). Из полученных значений была получена зависимость коэффициента поглощения $\alpha(T(\lambda), R(\lambda))$ при помощи уравнения:

$$\alpha = -\frac{1}{x} \ln \left[-\frac{(1-R)^2}{2TR^2} + \sqrt{\left(\frac{(1-R)^2}{2TR^2}\right)^2 + \frac{1}{R^2}} \right] \quad (2.5)$$

где x – толщина пластины [60, 128].

Определение c_{Li} в однородных пластинах LT производилось из уравнения:

$$\lambda = A - B \exp[(c_{Li} - 50)C], \quad (2.6)$$

где использовалось значение длины волны λ для $\alpha = 20 \text{ см}^{-1}$ (Рисунок 2.7а) и коэффициенты: $A = 276,69$; $B = 14,18$; $C = 1,51$ [60].

Определение c_{Li} в однородных пластинах LN производилось из уравнения:

$$E = k\sqrt{50 - c_{Li}} + E_0, \quad (2.7)$$

где E – энергия фотона падающего излучения, $k = -0,189 \text{ эВ}/(\text{мол.}\%)^{1/2}$, $E_0 = 4,112 \text{ эВ}$ [128]. Было использовано значение длины волны λ для $\alpha = 20 \text{ см}^{-1}$ (Рисунок 2.7б).

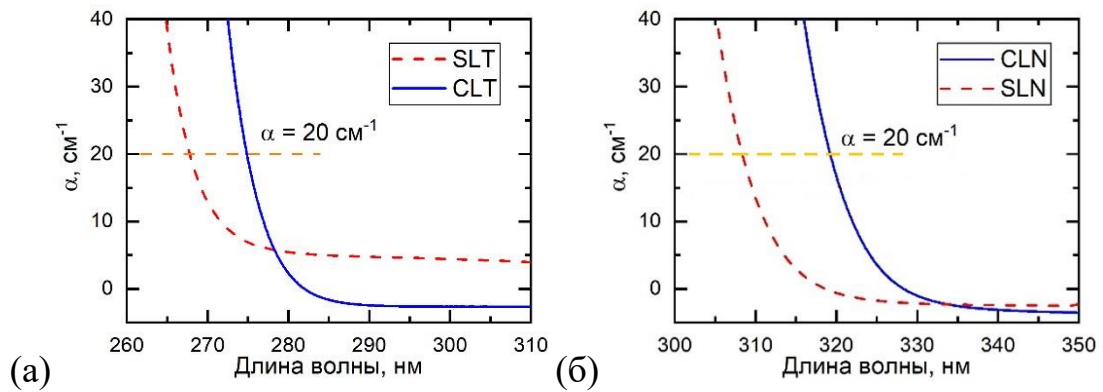


Рисунок 2.7 – Спектры оптического поглощения вблизи края собственного поглощения в однородных образцах (а) SLT и CLT; (б) SLN и CLN

2.2.4. Переключение поляризации в однородном электрическом поле

Изучение эволюции исходной доменной структуры в LT с градиентами состава осуществлялось с помощью установки переключения поляризации, состоящей из оптического поляризационного микроскопа LMA10, оборудованного высокоскоростной КМОП-камерой Mini UX100, платы генерации и сбора данных NI-6251 (National instruments, США), высоковольтного усилителя TREK 20/20с (TREK, США) и термоячейки THMS 600 (Linkam SI, Великобритания) (Рисунок. 2.8)

На образец методом ионно-плазменного распыления наносились прозрачные ITO (оксид индия-олова) электроды, после чего он размещался в термоячейке THMS 600 и нагревался до 350°C со скоростью $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Переключение поляризации производилось прямоугольными импульсами поля амплитудой 1-2 кВ/мм и длительностью 10-40 с.

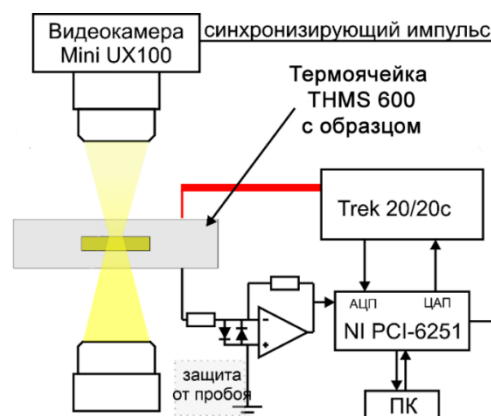


Рисунок 2.8 – Схема установки для переключения поляризации.

Одновременно с приложением электрического поля начиналась *In situ* визуализация эволюции доменной структуры в проходящем поляризованном свете с частотой регистрации изображений от 500 до 1000 кадров/с. Скорость охлаждения составляла $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

Для изучения распада исходной доменной структуры в переменном поле к образцам ЛТ со сплошными электродами из серебряной пасты, нагретым до 350°C в течение 1-3 часов прикладывались биполярные треугольные импульсы поля амплитудой 3 кВ/мм и частотой 10°Гц . После обработки образцы охлаждались до комнатной температуры без поля. Скорости нагрева и охлаждения составляли $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

2.2.5. Локальное переключение поляризации на неполярном срезе

Для изучения зависимости роста доменов в полярном направлении от состава на Y-срезе монокристаллов LN с пространственно неоднородным Δc_{Li} производилось локальное переключение поляризации с помощью проводящего зонда сканирующего зондового микроскопа NTEGRA Aura (НТ-МДТ, Россия) (Рисунок. 2.9) [129]. Образцы приклеивались к металлической пластинке с помощью серебряной пасты и устанавливались в микроскоп. С помощью микроподвижек зонд NSC18 (MikroMasch, Болгария) с покрытием из платины и радиусом закругления до 30 нм устанавливался в разные точки образцов вдоль полярного направления, для переключения поляризации в местах с разным составом, который определялся по пространственному распределению Δc_{Li} .



Рисунок 2.8 – зондовая нанолaborатория NTEGRA Aura.

К проводящему зонду прикладывались переключющие импульсы напряжения прямоугольной формы длительностью от 10 мс до 100 с и амплитудой

от 40 до 200 В, при помощи платы сбора данных NI-6251 и высоковольтного усилителя Trek-677B, (TREK, США). Все эксперименты выполнялись при комнатной температуре в потоке азота с относительной влажностью 15%. Через 10 минут после окончания переключения поляризации, созданная доменной структуры визуализировалась в режиме СМПО. По полученным изображениям в программном пакете Gwyddion определялись размеры созданных доменов (длина и ширина). Измерение ширины осуществлялось в самом широком месте у основания доменов.

2.3. Краткие выводы

На основе обзора используемых экспериментальных установок и методик можно сделать следующие краткие выводы:

1. Для исследования исходной доменной структуры использовались монокристаллы LN и LT с градиентами состава вдоль полярной оси, созданных высокотемпературным отжигом в шихте и отжигом на воздухе.

2. *In situ* визуализация распада исходной доменной структуры осуществлялось в пространственно неоднородных кристаллах LT.

3. СМПО использовалась для локального переключения поляризации на неполярном Y-срезе LN в областях с различными Δc_{Li} и визуализации доменной структуры с высоким пространственным разрешением.

4. СЭМ использовалась для визуализации исходной доменной структуры с высоким пространственным разрешением после химического травления.

5. Определение Δc_{Li} вдоль полярной оси осуществлялось с помощью КМКР.

6. Визуализация доменной структуры в объеме проводилась методами КМКР и МГВГ.

Глава 3. Заряженные доменные стенки, образующиеся при фазовом переходе в одноосном сегнетоэлектрике с градиентом состава

3.1. Исходная доменная структура с заряженными доменными стенками

При фазовом переходе в образцах с неоднородным составом в области изменения знака градиента состава образуются заряженные доменные стенки. В LN отжиг в шихте проводился всегда в сегнетоэлектрической фазе, поэтому для получения заряженных доменных стенок проводился дополнительный нагрев на воздухе образца выше температуры фазового перехода и последующее охлаждение (Рисунок 3.1).

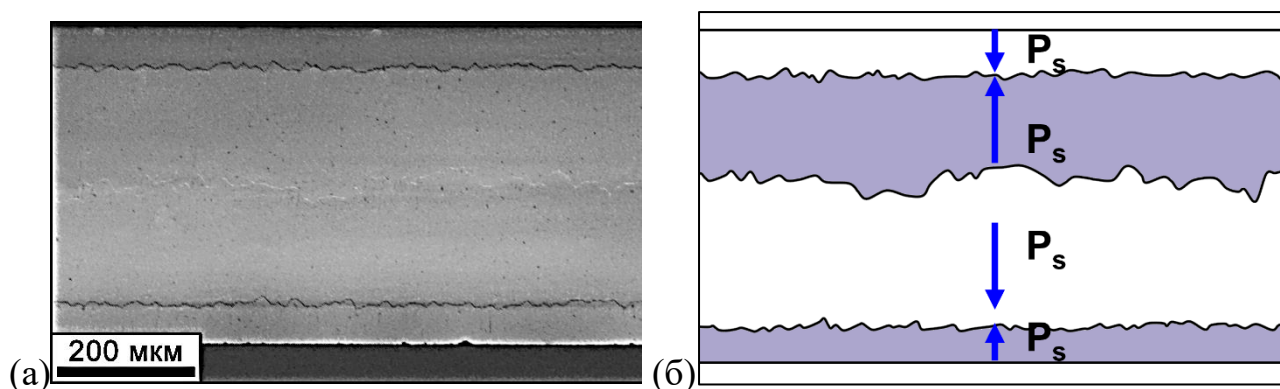


Рисунок 3.1 – Оптическое изображение исходной ДС с заряженными доменными стенками на Y-срезе образца LN30+ после селективного травления, (б) схема ДС.

Нагрев на воздухе приводил к значительному увеличению Δc_{Li} в приповерхностных слоях (Рисунок 3.2) и образованию двух дополнительных областей со сменой знака градиента состава (Рисунок 3.3а). В результате при фазовом переходе в образце LN30+ образовались три заряженные доменные стенки: две голова-к-голове и одна хвост-к-хвосту (Рисунок 3.3б).

Для исследования формы образующихся при фазовом переходе заряженных доменных стенок, необходимо, чтобы она не изменялась при охлаждении от температуры фазового перехода до комнатной температуры под действием пироэлектрического поля. То есть при охлаждении должно выполняться условие $E_{\text{пир}}(T) - E_{\text{th}}(T) < 0$, где $E_{\text{пир}}(T)$ – пироэлектрическое поле, $E_{\text{th}}(T)$ – пороговое поле формирования выступов на заряженной доменной стенке. Это условие удается

выполнить только в LN, благодаря большим, по сравнению с LT, величинам Δc_{Li} (Рисунок 3.2, Рисунок 4.1) и порогового поля, а также более чем в три раза меньшего пьезоэлектрического коэффициента [130, 131].

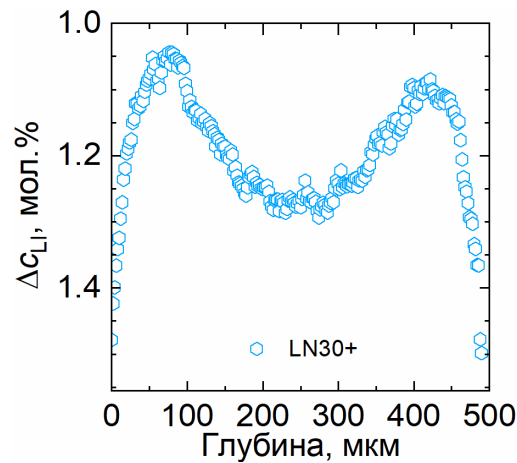


Рисунок 3.2 – Пространственное распределение Δc_{Li} в LN после отжига в шихте и последующего отжига на воздухе.

Экспериментально показано, что в образцах LN, в отличие от LT, при охлаждении от температуры фазового перехода не образовывалось конических выступов на заряженных доменных стенках, под действием пьезоэлектрического поля (Рисунок 3.1).

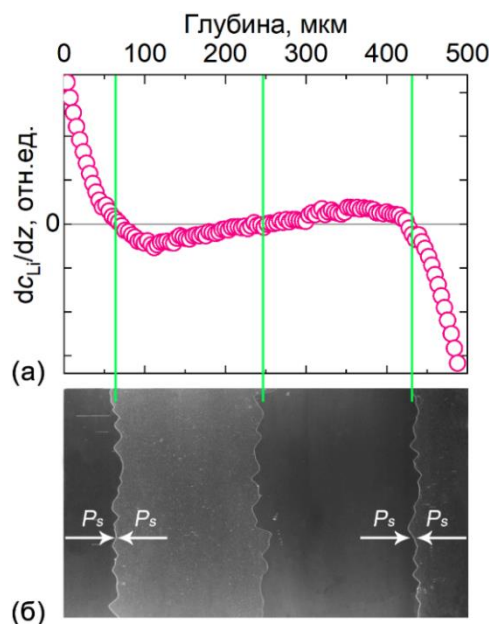


Рисунок 3.3 – (а) Пространственное распределение градиента состава вдоль полярной оси dc_{Li}/dz в образце LN30+. (б) Оптическое изображение заряженных доменных стенок на Y-срезе, выявленных травлением.

Форма заряженных доменных стенок характеризовалась величинами «шероховатости»: R_a - среднее арифметическое абсолютных значений отклонений профиля в пределах базовой длины, R_z - сумма средних абсолютных значений высот наибольших выступов профиля и глубин наибольших впадин профиля в пределах базовой длины.

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |Z_i|, \quad (3.1)$$

где N - количество точек профиля, Z_j - отклонение точки.

$$R_z = \frac{1}{N} [\sum_{i=1}^N H_{max.i} - \sum_{i=1}^N H_{min.i}], \quad (3.2)$$

где $H_{max.i}$ и $H_{min.i}$ - высоты наибольших выступов и глубины наибольших впадин профиля, соответственно.

Для заряженных доменных стенок типа голова-к-голове $R_a = 8,35 \pm 1,7$ мкм, $R_z = 12,7 \pm 2,7$ мкм, а для заряженной доменной стенки хвост-к-хвосту $R_a = 17,0 \pm 4,8$ мкм, $R_z = 23,0 \pm 8,4$ мкм.

Меньшая шероховатость заряженных доменных стенок, расположенных вблизи полярных поверхностей, по сравнению со стенкой в центре образца LN30+, показывает, что амплитуда шероховатости увеличивается при уменьшении изменения градиента состава в области локализации стенки (Рисунок 5а), что открывает возможность для контроля шероховатости заряженной доменной стенки в бидоменном кристалле [94].

3.2. Доменная структура на полярной поверхности

Проведенный анализ оптических изображений нескольких изолированных доменов на полярной поверхности образца LN30+ позволил выявить два типа доменов (Рисунок 3.4а). Сечение гексагональных доменов с помощью КМКР показало они растут от поверхности в глубину с уменьшением поперечного размера (Рисунок 3.4б), то есть имеют традиционную форму доменов, образующихся на полярной поверхности при переключении внешним полем. Контраст стенок в объеме при наблюдении методом КМКР вызван локальным

полам на отклоненных от полярного направления доменных стенках [123]. Для круглых доменов наблюдался необычный контраст доменных стенок только вблизи полярной поверхности (Рисунок 3.4б). Такое аномальное КМКР изображение можно отнести за счет формирования цилиндрического выступа на заряженной доменной стенке, который пророс до полярной поверхности (Рисунок 3.4в). При этом нейтральная доменная стенка остается невидимой и удается наблюдать только вершину выступа с отклонением стенки от полярной оси (Рисунок 3.4б,в).

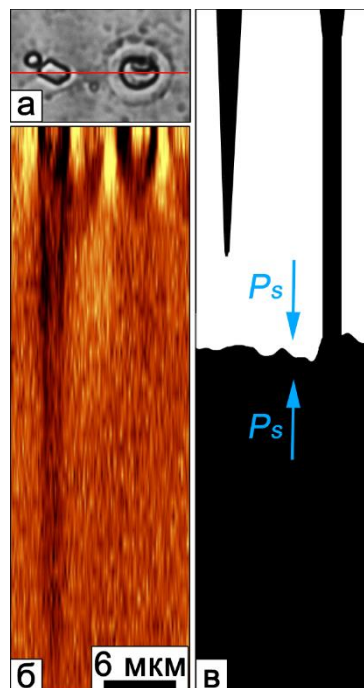


Рисунок 3.4 – (а) Оптическое изображение двух типов доменов в образце LN30+, выявленных травлением на полярной поверхности, (б) КМКР изображение сечения этих доменов, (в) схема доменной структуры.

3.3. Краткие выводы

На основе результатов, полученных при исследовании исходной доменной структуры в кристаллах LN с неоднородным отклонением состава вдоль полярной оси, можно сделать следующие краткие выводы:

1. Исходная доменная структура монокристаллов LN с градиентами состава содержит заряженные доменные стенки, образующиеся в месте смены знака градиента.

2. При охлаждении из параэлектрической фазы до комнатной температуры заряженные доменные стенки в LN не изменяют своей формы под действием пироэлектрического поля.
3. Шероховатость заряженных доменных стенок определяется величиной изменения градиента состава в области локализации стенки.
4. Анализ формы изолированных доменов показал наличие двух типов доменов: (1) растущих с поверхности и имеющих ограниченную форму, (2) выступов с заряженной доменной стенки, растущих к поверхности и обладающих цилиндрической формой.

Глава 4. Исходная доменная структура, образующаяся при фазовом переходе и последующем охлаждении в одноосном сегнетоэлектрике с градиентом состава

Исследования проводились в кристаллах ЛТ с различными Δc_{Li} (Рисунок 4.1), в которых, в отличие от LN, отжиг в шихте всегда проводился в параэлектрической фазе с последующим фазовым переходом и охлаждением до комнатной температуры без поля, что как правило приводило к образованию сложной исходной доменной структуры. Вблизи полярных поверхностей формировались монодоменные слои с противоположным направлением спонтанной поляризации, содержащие незначительную концентрацию изолированных доменов в монодоменной матрице (Рисунок 4.2). В зависимости от распределения Δc_{Li} вдоль полярной оси образуются два типа исходной доменной структуры, которые различаются наличием в центре пластины: (1) полидоменного слоя ограниченного двумя заряженными доменными стенками (Рисунок 4.2а-в, д), или (2) одной заряженной доменной стенки (Рисунок 4.5).

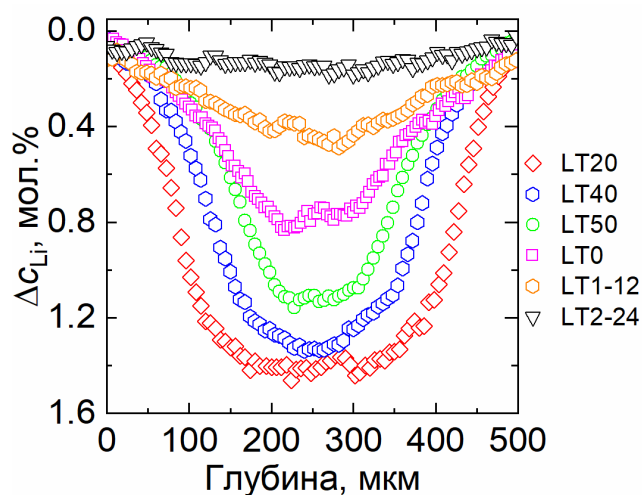


Рисунок 4.1 – Пространственное распределение Δc_{Li} в образцах ЛТ с различными параметрами отжига в шихте.

4.1. Исходная доменная структура с полидоменным слоем

После отжига ЛТ в шихте, длительность которого недостаточна для получения однородного состава во всем объеме образца, в центральной части

с однородным Δc_{Li} образуется полидоменный слой, а в приповерхностных областях с градиентом состава dc_{Li}/dz – монодоменные слои.

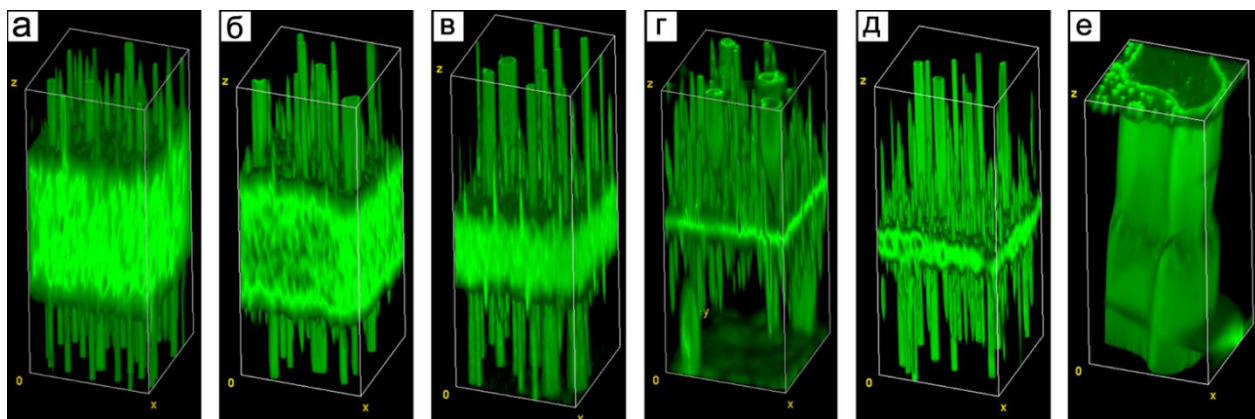


Рисунок 4.2 – 3D МГВГ изображения исходной доменной структуры до (а,в,д) и после (б,г,е) приложения переменного поля для образцов: (а,б) LT20, (в,г) LT40, (д,е) LT50. Размеры изображений $65 \times 65 \times 500$ мкм³. Амплитуда 3 кВ/мм, длительность приложения поля 3 ч, температура 350°C.

Следует отметить, что локальное направление поляризации при фазовом переходе определяется знаком dc_{Li}/dz , играющего роль связанного внутреннего поля [39, 88]. Различное направление dc_{Li}/dz вблизи полярных поверхностей приводит к образованию монодоменных слоев с различным знаком спонтанной поляризации. Сравнение распределения градиента состава dc_{Li}/dz (Рисунок 8а-в) и изображения доменной структуры на Y-срезе (Рисунок 8г-е) показывает, что полидоменный слой образуется в области с малой величиной dc_{Li}/dz .

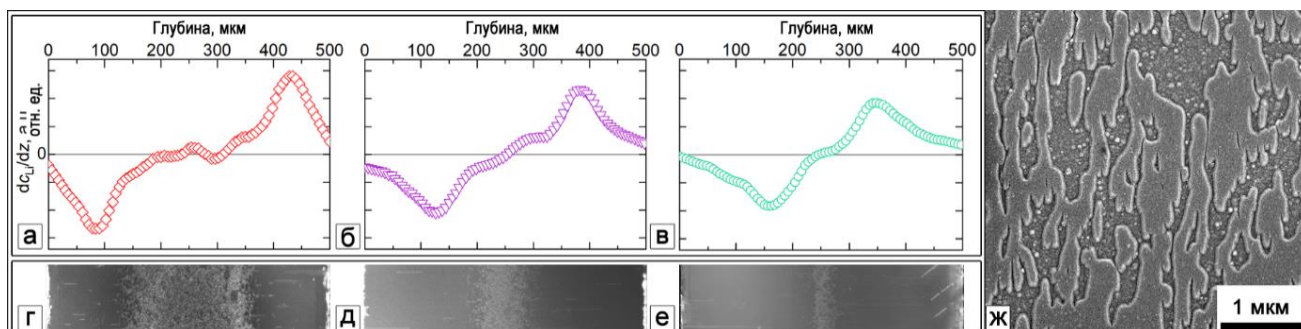


Рисунок 4.3 – (а-в) Распределение градиента состава вдоль полярной оси, (г-е) оптические и (ж) СЭМ изображения исходной доменной структуры с полидоменным слоем, выявленной травлением, на Y-срезе. Образцы: (а,г,ж) LT20, (б,д) LT40, (в,е) LT50.

Формирующаяся в центре образца трехмерная лабиринтовая полидоменная структура обладает средней концентрацией доменных стенок $c_{dw} = L/A \sim 2.9 \text{ мкм}^{-1}$, где L – полная длина доменных стенок, A – площадь доменов с одним направлением спонтанной поляризации (Рисунок 4.3ж).

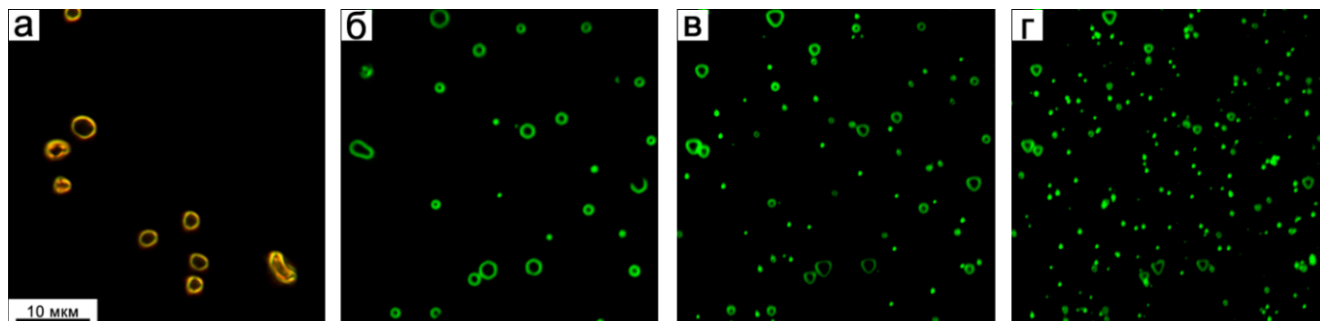


Рисунок 4.4 – Выступы на заряженной доменной стенке в образце с полидоменным слоем: (а) оптическое изображение доменов на полярной поверхности. МГВГ изображения сечений выступов на разной глубине, мкм: (б) 0, (в) 100, (г) 160. Размеры МГВГ изображений $100 \times 100 \text{ мкм}^2$. Образец LT40.

От полидоменного слоя растут конические домены (Рисунок 4.2), диаметр которых увеличивается до нескольких микрон при прорастании до полярных поверхностей. Округлая форма доменов на поверхности показывает, что наблюдается оригинальная кинетика роста доменов в объеме (Рисунок 4.4).

4.2. Исходная доменная структура с заряженной доменной стенкой

Отжиг в шихте при 1300°C позволил уменьшить Δc_{Li} во всем объеме, что привело к образованию двух монодоменных слоев с разным знаком спонтанной поляризации, разделенных заряженной доменной стенкой типа хвост-к-хвосту (Рисунок 4.5). Форма заряженной доменной стенки в LT, в отличие от LN, существенно изменяется при охлаждении после фазового перехода. Под действием пирозлектрического поля формируются растущие к полярным поверхностям конические выступы, то есть при охлаждении $E_{\text{pyr}}(T) - E_{\text{th}}(T) > 0$. Этот процесс приводит к значительному уширению заряженной доменной стенки (Рисунок 4.5). Часть выступов достигает полярных поверхностей, что приводит к образованию локальных разрывов в заряженной доменной стенке.

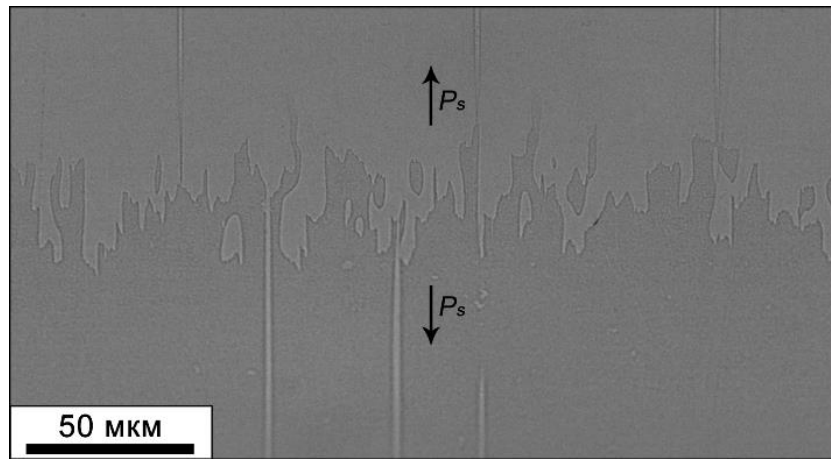


Рисунок 4.5 – Оптическое изображение выявленной травлением заряженной доменной стенки на Y-срезе в образце LT1-12.

Анализ МГВГ изображений сечений выступов на разной глубине от поверхности l (Рисунок 4.6) позволил определить зависимости количества сечений на единицу площади от глубины $n_l(l)$ для образцов с различным Δc_{Li} в области смены знака градиента состава (Рисунок 4.7), которые аппроксимировали функцией Лоренца

$$n_l(l) = n_{ls} + \frac{2a}{\pi} \frac{w}{4(l-l_c)^2 + w^2} \quad (4.1)$$

где n_{ls} – количество доменов на единицу площади полярной поверхности, w – эффективная ширина заряженной доменной стенки, l_c – положение середины заряженной доменной стенки, a – коэффициент.

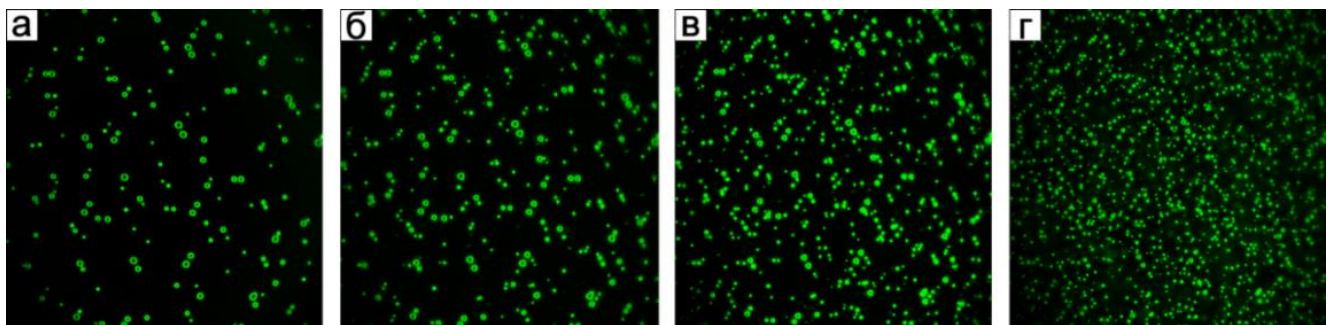


Рисунок 4.6 – Выступы на заряженной доменной стенке в образце без полидоменного слоя: МГВГ изображения сечений выступов на разной глубине, мкм: (а) 0, (б) 110, (в) 170, (г) 215. Размеры изображений 150×150 мкм². Образец LT0.

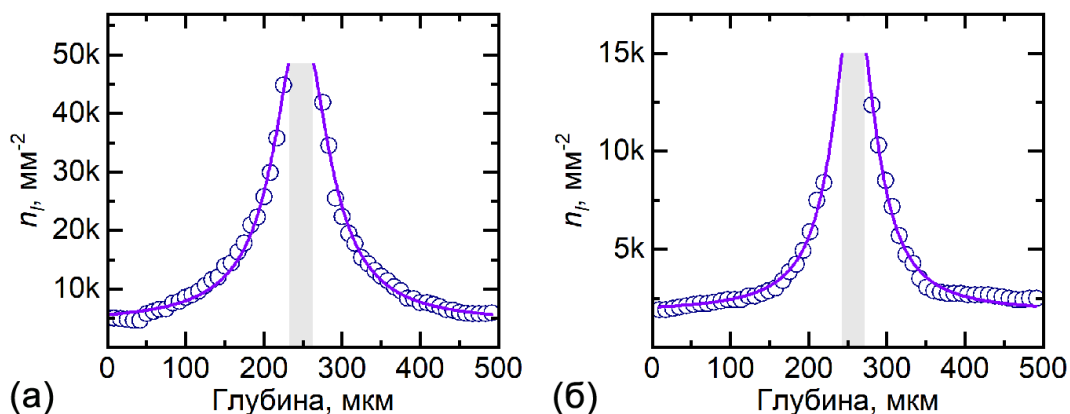


Рисунок 4.7 – Зависимость от глубины количества сечений выступов на квадратный миллиметр n_l для заряженных доменных стенок с различным Δc_{Li} в центре образцов, мол. %: (а) 0,8, (б) 0,1. Образцы: (а) LT0 и (б) LT2-24.

Параметры аппроксимации приведены в Таблице 4.1. Видно, что n_{lw} , n_{ls} и w увеличиваются с увеличением Δc_{Li} . Этот факт может быть вызван увеличением концентрации изолированных доменов (фрагментов полидоменного слоя) вблизи заряженной доменной стенки. Вместе с тем средние площади доменов на полярной поверхности s_{ls} и сечений выступов вблизи заряженной доменной стенки s_{lw} уменьшаются с Δc_{Li} , что обусловлено взаимодействием растущих выступов.

Таблица 4.1 – Параметры заряженной доменной стенки для образцов с разным Δc_{Li} .

Образец	LT0	LT2-24
Δc_{Li} , мол. %	0,8	0,1
n_{ls} , мм ⁻²	$5,6 \times 10^3$	$2,1 \times 10^3$
n_{lw} , мм ⁻²	49×10^3	15×10^3
s_{ls} , мкм ²	5,4	6,8
s_{lw} , мкм ²	3,6	4,5
w , мкм	84	65

4.3. Изменение формы изолированного домена в зависимости от состава

КМКР изображения сечений на разной глубине растущего от полярной поверхности одиночного домена (Рисунок 4.8) показали изменение формы от шестиугольной, характерной для стехиометрического состава к треугольной,

характерной для конгруэнтного состава, что позволило впервые экспериментально получить зависимость формы доменов от состава в ЛТ.

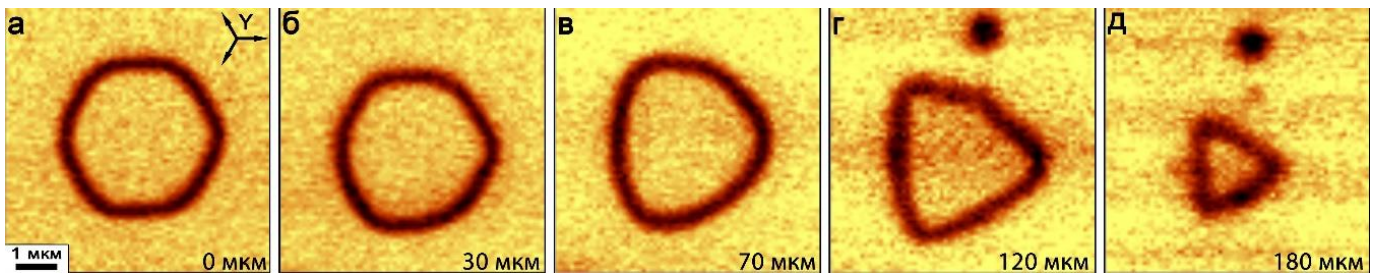


Рисунок 4.8 – КМКР изображения сечений на разной глубине выросшего от поверхности домена и соответствующие значения Δc_{Li} , мол. %: (а) 0, (б) 0,1, (в) 0,2, (г) 0,6, (д) 0,8. Образец LT0.

Изменение формы сечений домена характеризовалось количественно построением угловых зависимостей в полярных координатах (Рисунок 4.9а-д), которые аппроксимировались суммой вкладов от треугольника, шестиугольника и окружности (изотропного роста) (Уравнение 4.2).

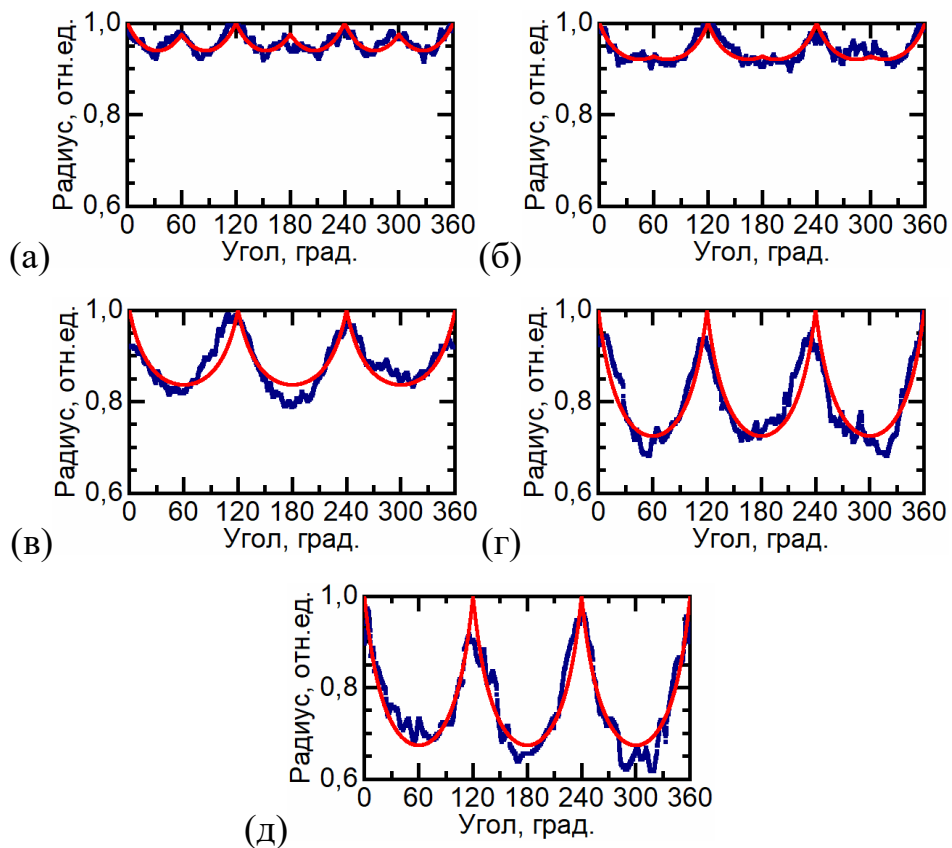


Рисунок 4.9 – Угловая зависимость формы сечений домена на разной глубине и соответствующие значения Δc_{Li} , мол. %: (а) 0, (б) 0,1, (в) 0,2, (г) 0,6, (д) 0,8. Образец LT0.

$$r(\varphi) = \frac{R_t}{2\sin\left(\frac{5}{6}\pi - \text{mod}\left(\varphi - \varphi_0, \frac{2}{3}\pi\right)\right)} + \frac{\sqrt{3}R_h}{2\cos\left(\frac{1}{6}\pi - \text{mod}\left(\varphi - \varphi_0, \frac{1}{3}\pi\right)\right)} + R_c \quad (4.2)$$

где R_t – радиус описанной окружности треугольника, R_h – радиус описанной окружности шестиугольника, R_c – радиус окружности.

Доля вкладов треугольного, гексагонального и изотропного роста:

$$\gamma_i = \frac{R_i}{R_t + R_h + R_c} \quad (4.3)$$

где R_i – радиус описанной окружности треугольника, шестиугольника и круга.

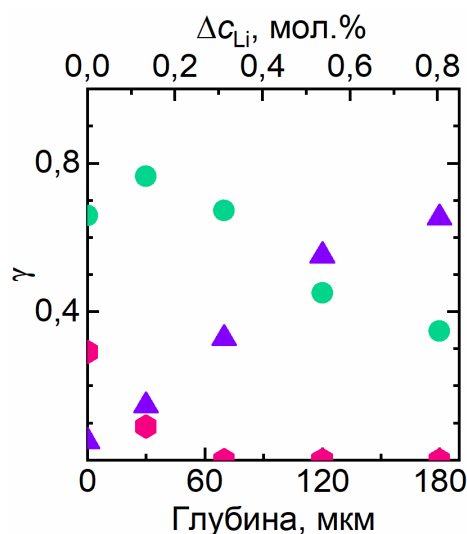


Рисунок 4.9 – Зависимости от глубины и состава вкладов треугольного, гексагонального и изотропного роста. Образец LT0.

Полученные зависимости от состава отдельных вкладов приведены на Рисунке 4.9г. Видно, что вклад треугольного роста плавно уменьшается при уменьшении ΔC_{Li} за счет увеличения вклада изотропного роста. Гексагональный рост проявляется только для составов близких к стехиометрическому. Следует отметить, что наблюдавшийся существенный вклад изотропного роста наблюдался ранее при переключении LT при повышенных температурах [132].

4.4. Краткие выводы

На основе результатов, полученных при исследовании исходной доменной структуры в кристаллах LT с неоднородным отклонением состава вдоль полярной оси, можно сделать следующие краткие выводы:

1. В областях с однородным отклонением от стехиометрического состава образуется полидоменная структура.

2. Наличие градиентов состава приводит к образованию монодоменных слоев, в которых знак градиента определяет направление спонтанной поляризации. В месте смены знака градиента образуется заряженная доменная стенка.
3. Форма заряженной доменной стенки изменяется в результате роста выступов под действием пироэлектрического поля.
4. Изменение формы сечений доменов от шестиугольной к треугольной определяется отклонением состава от стехиометрического с глубиной.

Глава 5. Распад исходной доменной структуры в однородном электрическом поле

Экспериментально исследовалась перестройка исходной доменной структуры в ЛТ с полидоменным слоем и с заряженной доменной стенкой при приложении внешнего переменного и постоянного электрического поля.

5.1. Перестройка исходной доменной структуры с полидоменным слоем в результате длительного воздействия переменного поля

Исследовалось влияние внешнего переменного электрического поля при повышенной температуре на исходную доменную структуру в ЛТ. Исходные доменные структуры до и после воздействия переменного поля представлена на Рисунке 4.2. Видно, что результаты воздействия поля существенно зависят от исходной толщины полидоменного слоя. В образце LT20 лишь незначительно уменьшилась толщина слоя (Рисунок 4.2а,б) и концентрация доменных стенок в нем. В образце LT40 полидоменный слой превращается в заряженную доменную стенку типа хвост-к-хвосту (Рисунок 4.2в,г). На полярной поверхности возникают и растут большие конические домены, которые не достигают заряженной доменной стенки (Рисунок 5.1). Неправильная форма доменов на поверхности обусловлена эффектом коррелированного зародышеобразования – формирования нанодоменов перед движущейся доменной стенкой (Рисунок 5.1а) [2].

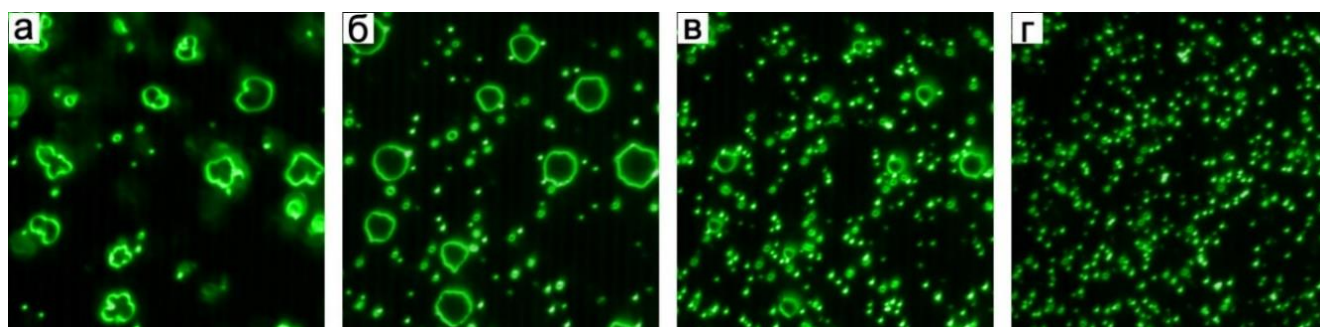


Рисунок 5.1 – Выступы на заряженной доменной стенке в LT40 с полидоменным слоем после воздействия переменным полем в течение 3 ч. МГВГ изображения сечений на различных глубинах, мкм: (а) 20, (б) 100, (в) 140, (г) 180. Размер изображения 100×100 мкм². Поле 3 кВ/мм, температура 350°С.

В образце LT50 с тонким полидоменным слоем под действием переменного поля наблюдается значительный распад исходной доменной структуры и образование больших сквозных доменов с наклонными заряженными доменными стенками (Рисунок 4.2д,е), знак наклона которых изменяется в области исходного полидоменного слоя.

5.2. Распад заряженной доменной стенки в постоянном поле

При приложении однополярного прямоугольного импульса постоянного электрического поля исследован процесс образования и роста выступов на заряженной доменной стенке в образце LT1-12.

С помощью оптической микроскопии была *in situ* визуализирована кинетика образования и роста доменов на полярной поверхности, вызванная прорастанием выступов, образующихся на заряженной доменной стенке (Рисунок 5.2).

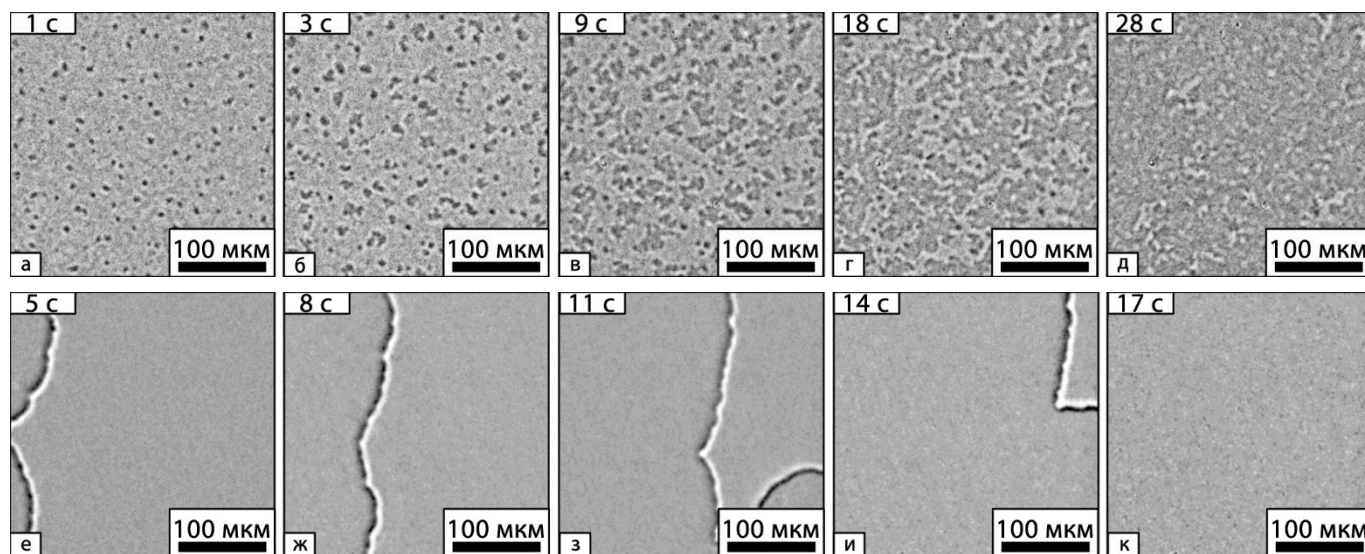


Рисунок 5.2 – Последовательности *in situ* оптических изображений доменов на полярной поверхности, при переключении образца с заряженной доменной стенкой в постоянном поле. (а-д) Первое и (е-к) повторное переключения. Образец LT1-12. Поле 1,2 кВ/мм, длительность 40 с, температура 350°C.

Видно, что при первом переключении эволюция доменной структуры на полярной поверхности представляет собой (1) образование изолированных доменов диаметром около 10 мкм и концентрацией около $1,5 \times 10^3 \text{ мм}^{-2}$, (2) слияние и рост доменов, (3) эволюция лабиринтовой доменной структуры с периодом

30-50 мкм (Рисунок 5.2а-д). При втором переключении эволюция доменной структуры качественно изменяется и представляет собой боковое движение доменных стенок, формирующихся вблизи края электродов (Рисунок 5.2е-к). Наблюдаемые изменения подтверждают полный распад заряженной доменной стенки при первом переключении.

Анализ последовательности мгновенных изображений ДС на полярной поверхности (Рисунок 5.3) позволил построить зависимость доли площади растущих доменов от времени (Рисунок 5.4) [133] и позволил выделить три стадии кинетики доменной структуры. Первая стадия представляет собой рост изолированных доменов, быстро проросших к поверхности от заряженной доменной стенки, которая аппроксимировалась модифицированной формулой Колмогорова-Аврами для β -модели с учетом изменения размерности роста (геометрической катастрофы) от двумерной к одномерной $\beta 2D \rightarrow \beta 1D$ (Уравнение 5.1) [134]. Вторая стадия, представляет из себя постепенный распад двумерного лабиринта, стабилизированного взаимодействием доменных стенок, за счет разбиения полосовых доменов на изолированные, аппроксимирована уравнением 5.1 для $\beta 2D$ -модели (Рисунок 5.3в). Третья стадия вызвана движением макроскопической границы полностью переключенной области (Рисунок 5.3г).

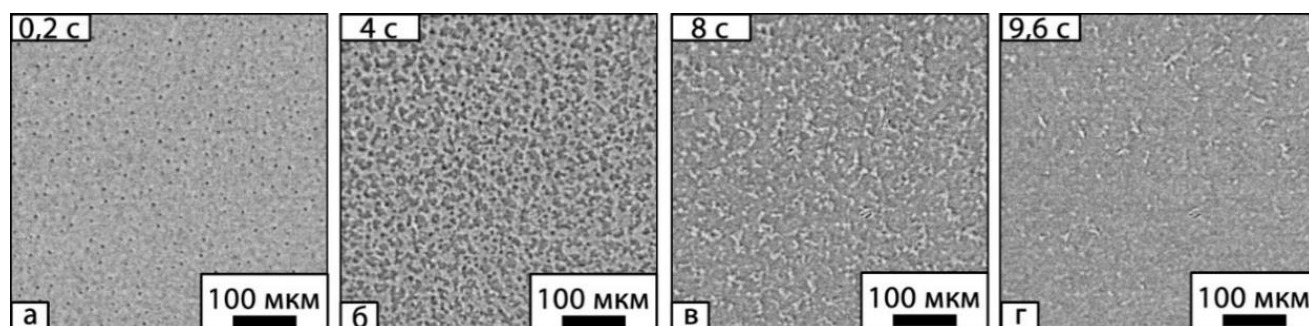


Рисунок 5.3 – Последовательности *in situ* оптических изображений доменов на полярной поверхности, при переключении образца с заряженной доменной стенкой в постоянном поле. Образец LT1-12. Поле 2 кВ/мм, длительность 15 с, температура 350°C.

$$q(t) = \begin{cases} 1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{t_{0\beta}} \right)^2 \left(1 - \frac{t}{t_m} \right) \right], & t \leq t_{cat} \\ 1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{t_{0\beta}} \right) \left(1 - \frac{t}{t_m} \right) \right], & t \geq t_{cat} \end{cases} \quad (5.1)$$

Где q – доля площади растущих доменов, $t_{0\beta}$ – характерное время процесса, t_m – постоянная времени, учитывающая достижение растущими доменами края переключаемой области, t_{cat} – время изменения размерности роста.

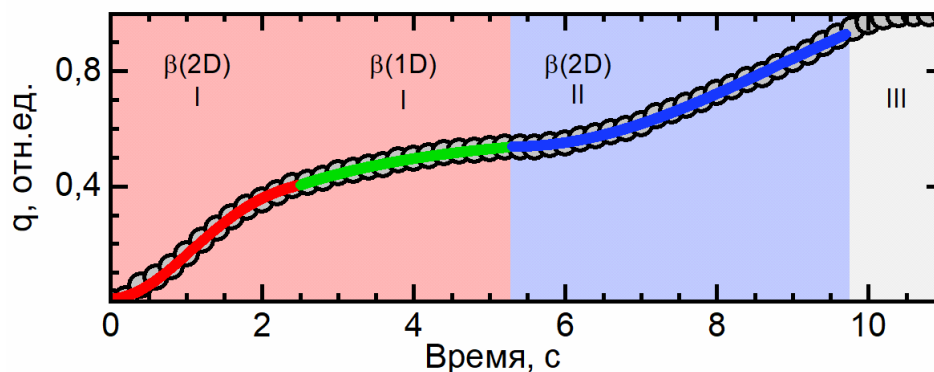


Рисунок 5.4 – Зависимость от времени доли площади переключенных доменов, аппроксимированная модифицированными формулами Колмогорова-Аврами. Стадии переключения: (I) рост доменов с изменением размерности роста от двумерной к одномерной $\beta 2D \rightarrow \beta 1D$, (II) распад двумерного лабиринта $\beta 2D$ -модель, (III) движение границы полностью переключенной области. Образец LT1-12. Поле 2 кВ/мм, длительность 15 с, температура 350°C.

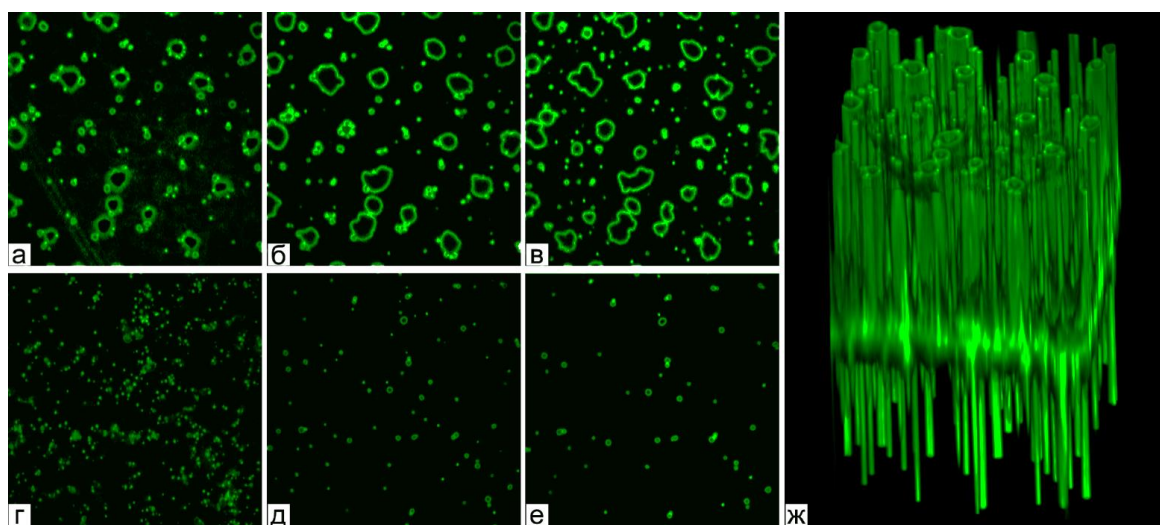


Рисунок 5.5 – МГВГ изображения доменной структуры после частичного переключения постоянным полем. 2D МГВГ изображения сечений выступов на разной глубине, мкм: (а) 0, (б) 50, (в) 100, (г) 280, (д) 450, (е) 500. Размер

изображения 100×100 мкм². (ж) 3D МГВГ изображение доменной структуры. Размеры изображения $100 \times 100 \times 500$ мкм³. Поле 1 кВ/мм, длительность 3 с, температура 350°С.

МГВГ изображения доменной структуры после частичного переключения однополярным прямоугольным импульсом показали, что выступы на заряженной доменной стенке растут только в одном направлении, которое определяется направлением приложенного поля (Рисунок 5.5). Зависимость от глубины количества сечений выступов показывает, что увеличение n_{ls} и n_{lw} , происходит только в верхней половине образца (Рисунок 5.6) и таблица 5.1.

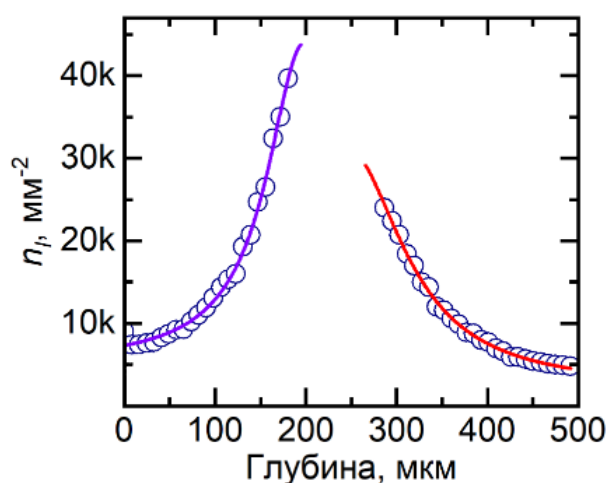


Рисунок 5.6 – Зависимость от глубины количества сечений выступов на квадратный миллиметр n_l на заряженной доменной стенке после частичного переключения постоянным полем. Поле 1 кВ/мм, длительность 3 с, температура 350°С. Образец LT1-12.

Таблица 5.1 – Параметры заряженной доменной стенки в образце LT1-12 после частичного переключения постоянным полем.

Глубина, мкм	0-250	251-500
$n_{ls}, \text{мм}^{-2}$	$7,3 \times 10^3$	$4,5 \times 10^3$
$n_{lw}, \text{мм}^{-2}$	$43,7 \times 10^3$	$28,8 \times 10^3$
$s_{ls}, \text{мкм}^2$	64,4	5,6
$s_{lw}, \text{мкм}^2$	16,8	4,4

5.3. Краткие выводы

На основе результатов, полученных при переключении поляризации в образцах LT с исходной доменной структурой, можно сделать следующие краткие выводы:

1. Выявлено образование и рост к полярной поверхности выступов на заряженной доменной стенке во внешнем электрическом поле.
2. Выявлены основные этапы эволюции исходной доменной структуры при переключении поляризации во внешнем постоянном поле.
3. Выявлен процесс формирования и распада лабиринтовой доменной структуры при переключении во внешнем электрическом поле.
4. Показано, что исходная доменная структура полностью распадается, образуются монодоменные области при повторном переключении поляризации.

Глава 6. Зависимости параметров переключения поляризации от состава на неполярном срезе LN

Локальное переключение поляризации и визуализация доменной структуры на неполярном Y-срезе LN выполнялись с помощью СЗМ в различных областях монодоменного образца с неоднородным составом. ΔC_{Li} изменялась от 0,05 до 1,55 мол.% (Рисунок 6.1). Вблизи зонда при приложении импульса напряжения возникали и росли в полярном направлении клиновидные домены (Рисунок 6.2).

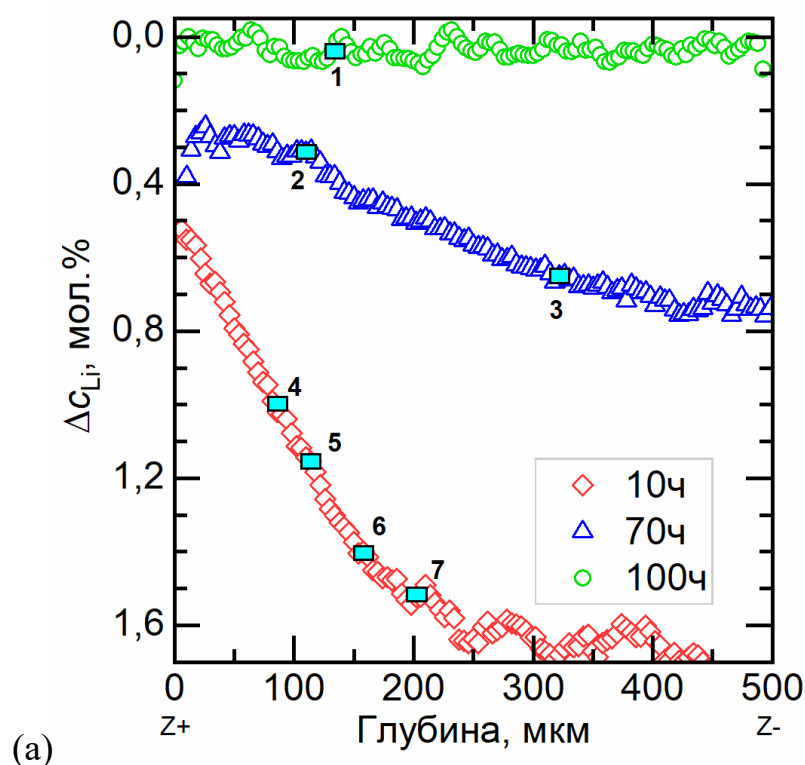


Рисунок 6.1 – Области локальных переключений поляризации на неполярном Y-срезе. Пространственное распределение ΔC_{Li} вдоль полярной оси образцов LN10, LN70, и LN100.

Длина доменов линейно зависела от напряжения (Рисунок 6.3а), а для ширины основания доменов наблюдалась корневая зависимость (Рисунок 6.3б).

Полученные результаты рассмотрены в рамках кинетического подхода к росту доменов в сегнетоэлектриках [135]. Образование клиновидных доменов обусловлено генерацией ступеней в поле вблизи зонда и движением кинков вдоль стенки в деполяризующем поле, создаваемом заряженными кинками [35, 36].

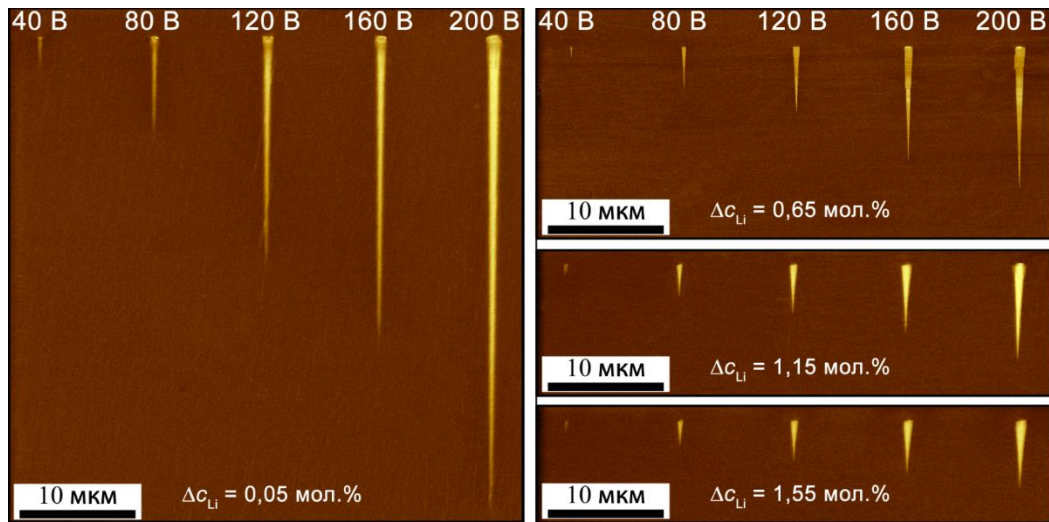


Рисунок 6.2 – Рост доменов при локальном переключении на неполярном Y-срезе. (а) Пространственное распределение Δc_{Li} вдоль полярной оси, (б) СЗМ изображения доменов для различных Δc_{Li} , мол%: 0,05, 0,65, 1,15, 1,55. Образцы: LN10, LN70, и LN100.

Скорости роста основания домена и движения кинков определяются превышением локального значения полярной составляющей электрического поля ($E_{loc.z}$) над пороговыми значениями для генерации ступеней $E_{th.st}$ и движения кинков $E_{th.k.}$.

$E_{loc.z}$ представляет собой суперпозицию полярных компонент: (1) поля, создаваемого зондом ($E_{tip.z}$), (2) деполяризующего поля, создаваемого связанными зарядами ($E_{dep.z}$), и (3) быстрого внешнего ($E_{ex.scr.z}$) и медленного объемного ($E_{b.scr.z}$) полей экранирования:

$$E_{loc.z}(r, t) = E_{tip.z}(r, t) + [E_{dep.z}(r, t) - E_{ex.scr.z}(r, t)] - E_{b.scr.z}(r, t) \quad (6.1)$$

Движение кинков в полярном направлении вдали от зонда определяется полем, создаваемым кинками [136]. Полевая зависимость скорости движения кинков:

$$v_k(E) = \mu_k(E_{loc.z} - E_{th.k}) \quad (6.2)$$

где μ_k подвижность кинков.

Увеличение ширины домена (рост основания) при доминирующей роли $E_{tip.z}$ обусловлено генерацией элементарных ступеней высотой равной постоянной

решетки LN. При эффективном внешнем экранировании с помощью проводящего зонда и инжектированного заряда, полевая зависимость скорости роста основания:

$$v_b(E) = \mu_b(E_{loc.z} - E_{th.st}) \quad (6.3)$$

где μ_b подвижность роста основания домена.

Зависимость ширины основания домена от напряжения, рассчитанная в приближении точечного заряда [136] с поправкой на емкость зонда [137]:

$$w_d(U_{tip}) = k_w \sqrt{U_{tip} - U_{th.st}} \quad (6.4)$$

где k_w пропорциональна подвижности, $U_{th.st}$ пороговое поле генерации ступени.

Расстояние между кинками пропорционально напряжению и постоянно вдоль всего домена. Зависимости длины домена от напряжения:

$$L_d(U) = k_l(U - U_{th.k}) \quad (6.5)$$

где k_l пропорциональна подвижности кинков μ_k .

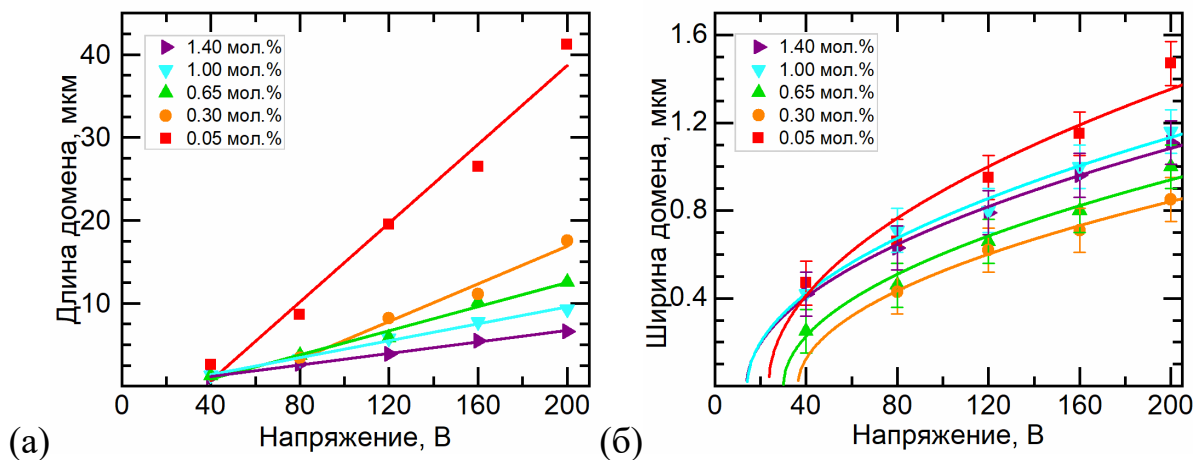


Рисунок 6.3 – Зависимости от напряжения размеров доменов: (а) длины и (б) ширины основания домена. Экспериментальные точки аппроксимированы следующими зависимостями: (а) – (6.5), (б) – (6.4)

В рамках рассматриваемой модели отношение длины к ширине основания домена (AR) эквивалентно средней длине элементарных ступеней L_{step} на Y-срезе:

$$L_{step} = a AR \quad (6.6)$$

где $a = 5,15 \text{ \AA}$ - постоянная решетки LN.

При равных значениях пороговых полей для генерации ступеней и движения кинков:

$$AR(U) = \frac{L_d(U)}{w_d(U)} = \frac{1}{a} L_{step}(U) = \frac{k_l}{k_w} \sqrt{U - U_{th}} \quad (6.7)$$

Экспериментальные зависимости $AR(U)$ были успешно аппроксимированы уравнением 6.7 (Рисунок 6.4).

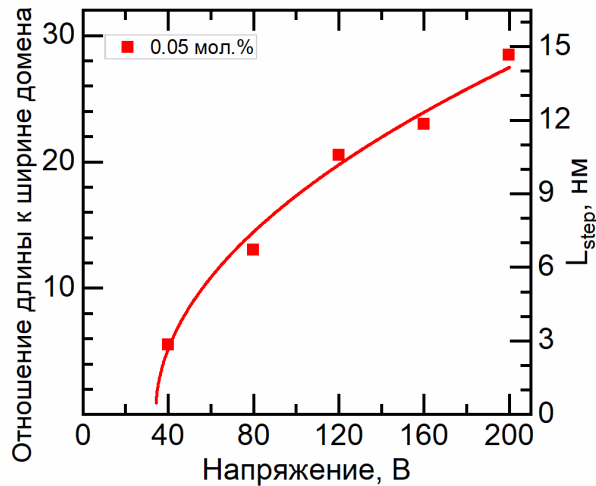


Рисунок 6.4 – Зависимость от Δc_{Li} отношения длины к ширине основания домена и L_{step} . Экспериментальные точки аппроксимированы зависимостью – (6.7).

Логарифмическая зависимость ширины основания доменов от длительности импульса типична для роста доменов на полярном Y-срезе LN. Тогда как длина доменов и отношение длины к ширине основания домена слабо зависит от длительности импульса (Рисунок 6.5).

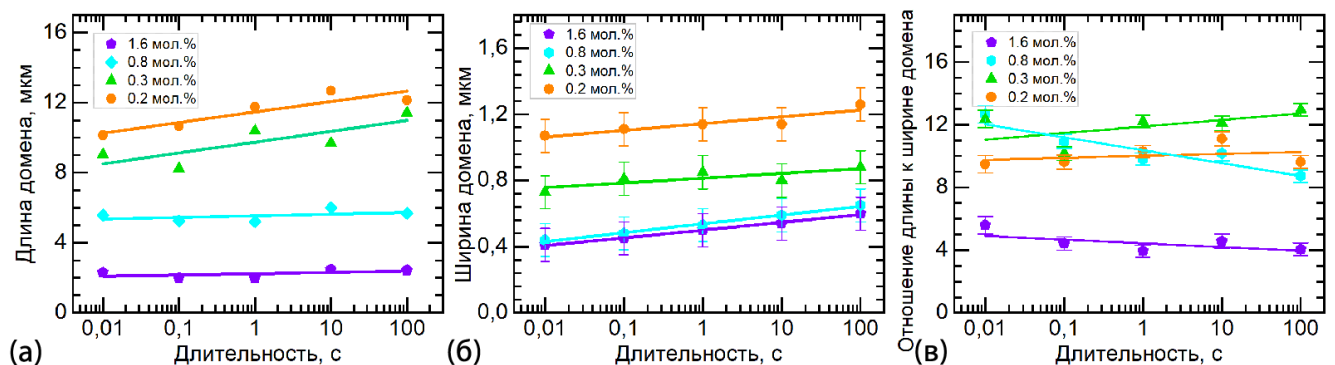


Рисунок 6.5 – Зависимость размеров домена от длительности импульса для различных Δc_{Li} : (а) длина, (б) ширина основания домена, (в) отношение длины к ширине.

Как длина, так и ширина домена существенно уменьшаются с увеличением отклонения от стехиометрического состава (Рисунок 6.6а, б).

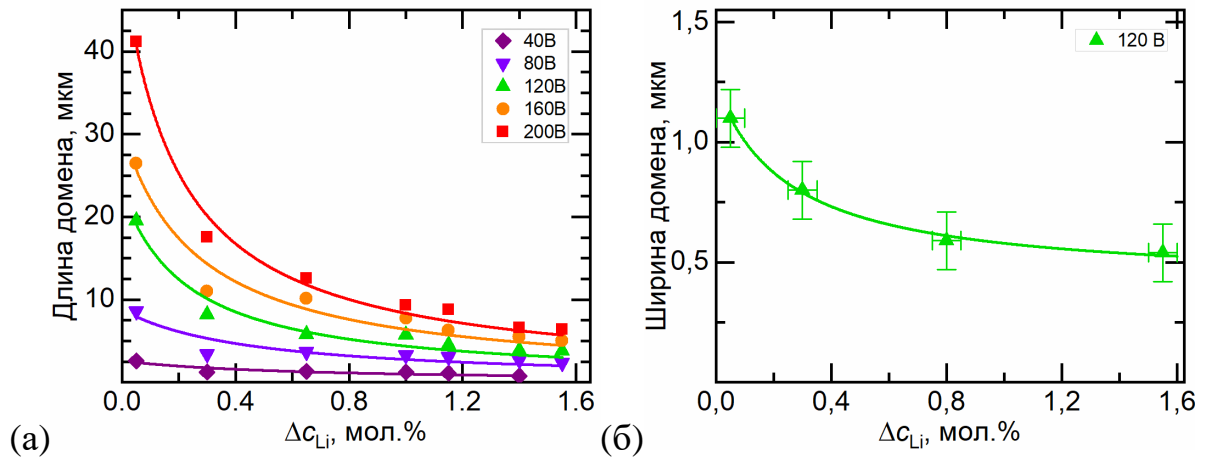


Рисунок 6.6 – Зависимости размеров доменов от Δc_{Li} : (а) длины и (б) ширины основания домена. Экспериментальные точки аппроксимированы следующими зависимостями: (а) – (6.9), (б) – (6.10).

Показано, что зависимость $k_l = dL/dU$ от Δc_{Li} может быть аппроксимирована следующей формулой (Рисунок 6.7):

$$k_l(\Delta c_{Li}) = \frac{k}{\Delta c_{Li} + b} + k_\infty \quad (6.8)$$

где $k = 0,053$ мкм/В, $b = 0,18$, $k_\infty = 0.004$ мкм/В

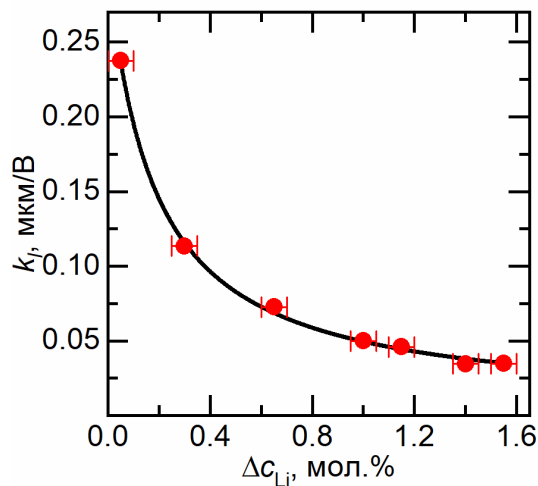


Рисунок 6.7 – Зависимость k_l от Δc_{Li} . Экспериментальные точки аппроксимированы зависимостью – (6.8).

Таким образом зависимость длины домена от Δc_{Li} может быть аппроксимирована следующей формулой (Рисунок 6.6а):

$$L_d(\Delta c_{Li}) = \frac{L_0}{\Delta c_{Li} + b_l} + L_\infty \quad (6.9)$$

где $L_0 = k(U - U_{th.k})$, $L_\infty = k_\infty (U - U_{th.k})$, предельное значение длины домена, b_l – константа.

Зависимость ширины основания домена от Δc_{Li} может быть аппроксимирована формулой (Рисунок 6.6б):

$$w_d(\Delta c_{Li}) = \frac{w_0}{\Delta c_{Li} + b_w} + w_\infty \quad (6.10)$$

где $w_0 = k_w \sqrt{U - U_{th}}$, $w_\infty = k_\infty \sqrt{U - U_{th}}$ предельное значение ширины основания домена, b_w – константа.

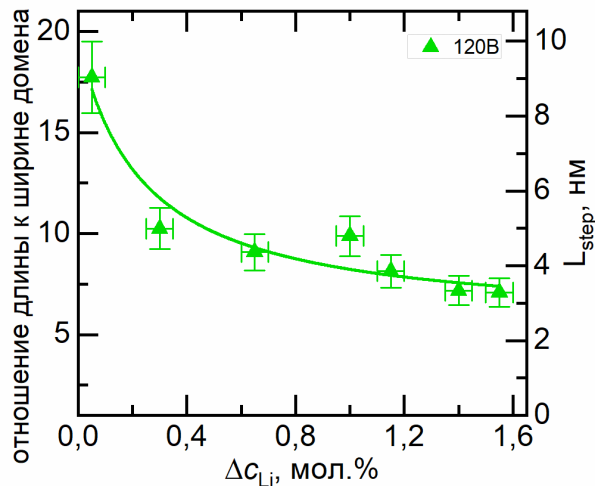


Рисунок 6.8 – Зависимость от Δc_{Li} отношения длины к ширине основания домена и L_{step} . Экспериментальные точки аппроксимированы зависимостью – (6.11).

Зависимости AR от Δc_{Li} были аппроксимированы формулой (Рисунок 6.8)

$$AR(\Delta c_{Li}) = \frac{1}{a} L_{step}(\Delta c_{Li}) = \frac{L_d(\Delta c_{Li})}{w_d(\Delta c_{Li})} \quad (6.11)$$

6.1. Краткие выводы

На основе результатов, полученных при локальном переключении поляризации на неполярном срезе LN с различными отклонениями

от стехиометрического состава вдоль полярной оси, можно сделать следующие краткие выводы:

1. Показана зависимость роста клиновидных доменов от приложенного напряжения при локальном переключении в широком диапазоне составов от конгруэнтного до стехиометрического.
2. Выявлена линейная зависимость длины доменов от приложенного напряжения в широком диапазоне составов.
3. Выявлена корневая зависимость ширины основания доменов от приложенного напряжения в широком диапазоне составов.
4. Выявлена логарифмическая зависимость ширины доменов от длительности приложенного напряжения в широком диапазоне составов.
5. Показано, что размеры доменов при локальном переключении поляризации обратно пропорционально зависят от отклонения от стехиометрического состава.
6. Показано, что средняя длина элементарных ступеней убывает при увеличении отклонения от стехиометрического состава.

Глава 7. измерение электромеханических характеристик бидоменных актюаторов.

7.1. Актюаторы с заряженной доменной стенкой

Производилось изучение электромеханических характеристик бидоменных актюаторов с заряженными доменными стенками различной шероховатости.

На полярные поверхности бидоменных элементов деформации, вырезанных из образцов LT0, LT1-12, LT2-24 с размерами $1 \times 5 \times 0,5$ мм³ были нанесены электроды Cr толщиной 50 нм. Один конец элемента деформации фиксировался в паз стеклянного куба с помощью цианакрилатного клея.

Электромеханические измерения были выполнены с помощью однолучевого интерферометра Майкельсона, стабилизированного внешней пропорционально-интегрально-дифференциальной системой, состоящей из пьезоактюатора P-841.01 и пьезоконтроллера E-709.SRG (Physik Instrumente, Германия). Использовались синхронный усилитель SR830 (Stanford Research, США), многофункциональная плата сбора данных USB-6251 и генератор сигналов Agilent 33210A (Keysight Technologies, США). Лазерный луч фокусировался на свободном кончике актюатора.

Для измерений зависимости величины отклонений свободного конца актюаторов (δ) от приложенного напряжения использовались треугольные биполярные импульсы с амплитудой 5 В и частотой 120 Гц, выполнялось 100 усреднений (Рисунок 7.1).

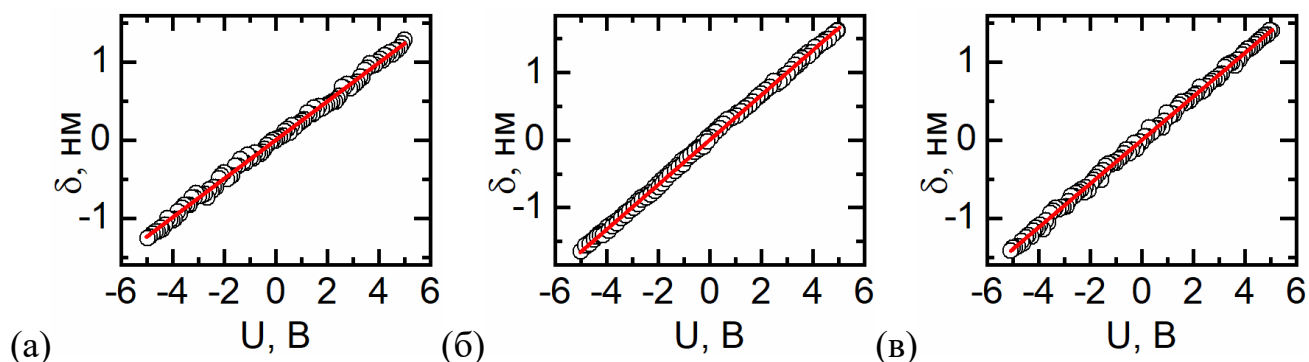


Рисунок 7.1 – Зависимости от напряжения δ для актюаторов, изготовленных из образцов: (а) LT0, (б) LT1-12, (в) LT2-24.

Смещение свободного конца бидоменного актюатора линейно зависит от приложенного напряжения U [17]

$$\delta(U) = kU \quad (7.1)$$

где $k = \frac{3}{2} d_{31} \frac{l^2}{d^2}$ – электромеханический коэффициент передачи, d_{31} – пьезоэлектрический коэффициент, l – длина свободного конца актюатора, d – толщина актюатора.

Полученные значения k для актюаторов с заряженными доменными стенками приведены в таблице 7.1.

Увеличение шероховатости заряженной доменной стенки приводит к заметному уменьшению электромеханического коэффициента передачи k (Рисунок 7.2). Следовательно, максимальное смещение свободного конца актюатора может быть получено для плоской заряженной доменной стенки.

Таблица 7.1. Параметры бидоменных актюаторов.

Бидоменный актюатор	LT0	LT1-12	LT2-24
Δc_{Li} , мол.%	0,8	0,4	0,1
R_z , мкм	40	50	65
k , пм/В	430	410	390

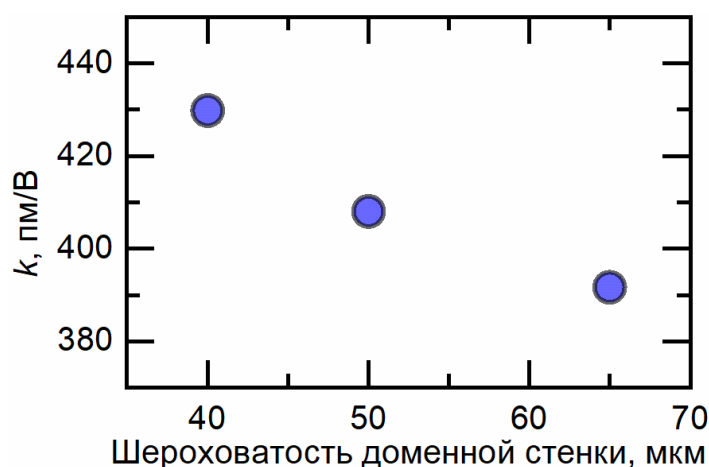


Рисунок 7.2 – Зависимость электромеханического коэффициента передачи k актюаторов от шероховатости заряженной доменной стенки. Измеренные значения пересчитаны для длины 5 мм и толщины 0,5 мм.

7.1.1. Изготовление биморфных актюаторов методом термодиффузионного сращивания

Для изготовления биморфных актюаторов с плоской доменной стенкой были использованы коммерчески доступные пластины LN толщиной 0,5 мм с оптимальными значениями ориентации оси $Y+128^\circ$ относительно плоскости пластины, обеспечивающее достижение максимальных значений электромеханической связи и минимизации сдвиговых деформаций. Был определен следующий порядок выполнения операции сращивания: (1) очистка пластины, (2) активация и финишная очистка поверхности пластин, (3) выравнивание и приведение пластин в оптический контакт, (4) отжиг, (5) контроль результата. Работы по подготовке и сращиванию пластин осуществлялись в чистом помещении класса ГОСТ ИСО 5.

7.1.1.1. Очистка поверхности пластин.

Видимые загрязнения на поверхности пластин очищались механически с помощью специализированных безворсовых салфеток СК10, смоченных сверхчистой деионизованной водой, полученной с помощью обратного осмоса, электродеионизации и последующего пропускания воды через ионообменные фильтры и фильтр частиц на установках Millipore Elix 10 и Millipore Super-Q. Далее пластины с помощью держателя помещались в емкость с деионизованной водой, которая устанавливалась в ультразвуковую ванну Elmasonic S 30/(H) (ELMA GmbH & Co KG, Германия) и проводилась очистка в течение 5-10 минут. После очистки пластины высушивались потоком сухого газообразного азота (ОСЧ, 1 сорт) для предотвращения испарения воды и отложения растворенных загрязнений на поверхности.

7.1.1.2. Активация и финишная очистка поверхности пластин

Для активации поверхности использовалась обработка пластин в составе SC1, состоящий из перекиси водорода H_2O_2 (с исходной концентрацией 30%), водного аммиака NH_4OH и деионизованной воды в объемных частях 1:1:5. Обработка проводилась погружением пластин в подогретый до $70-80^\circ C$ раствор

на 10-20 минут. Далее проводилась финишная очистка и сушка в модуле жидкостной обработки OptiWET ST30 (ATMsse GmbH, Германия).

Установка представляет собой центрифугу с роботизированной рукой, обеспечивающей возможность обработки пластин в жидкостных растворах и сушкой с помощью сопел. Пластина раскручивалась на центрифуге, до 3000 об/мин. Проводилась очистка в потоке деионизованной воды (2,5 минуты, движение сопла от центра к краю) и сушка в потоке сухого азота (2,5 минуты, движение сопла от центра к краю). После очистки и сушки пластин контактный угол смачивания был менее 5° , что является индикатором гидрофильного состояния поверхности пластин и их готовности к сращиванию.

7.1.1.3. Выравнивание и приведение пластин в оптический контакт

Приведение пластин в контакт должно проводиться после окончания финишной очистки. Пластины прикладывались друг к другу рабочими сторонами и выравнивались таким образом, чтобы направления осей X в двух пластинах совпадали по главному базовому срезу, который во всех использованных пластинах был перпендикулярен оси X. Для формирования оптического контакта применялось надавливание на центр верхней пластины. В центре пластины возникало пятно контакта, которое затем быстро распространялось на всю поверхность пластины. Область образовавшегося оптического контакта становится полностью прозрачной, а в областях, где между пластинами остался зазор, имеются цветные интерференционные полосы.

7.1.1.4. Отжиг пластин

Для отжига при температуре 300°C использовалась комбинированная установка для термической обработки пластин HP-200-Z-HMDS (Sawatec, Лихтенштейн). Особенностью отжига сегнетоэлектриков является необходимость контроля скорости изменения температуры (не более $5^\circ\text{C}/\text{мин}$) для предотвращения изменений доменной структуры под действием возникающих пироэлектрических полей [42, 138]. Исходя из того, что пироэлектрические поля оказывают существенное влияние на доменную структуру при температуре менее

150-180°C, нагрев до температуры 180°C осуществлялся со скоростью 3°C/мин, далее до 300°C со скоростью 10°C. Ионной проводимостью при высокой температуре эффективно компенсирует пироэлектрические поля. Охлаждение происходило со скоростью 5°C/мин. Длительность отжига при 300°C составляла 5 часов.

Примеры изображений пластин CLN после формирования оптического контакта и после отжига представлены на Рисунок 7.3.

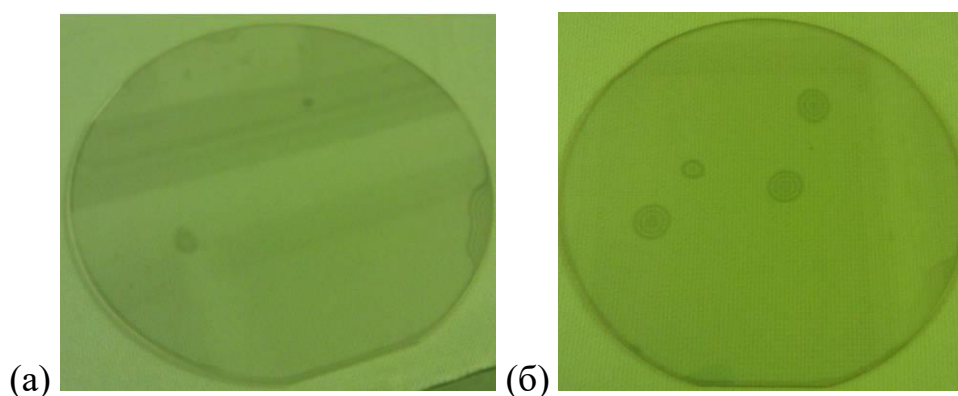


Рисунок 7.3 – Фотографии биморфных пластин CLN-PMO-128Y-05: (а) после формирования оптического контакта; (б) после отжига.

Далее бидоменные пластины разрезались с помощью прецизионной алмазной дисковой пилы на рабочие элементы деформации (Рисунок 7.4) таким образом, что длинная сторона элемента была вдоль оси X и перпендикулярном направлении для получения прямоугольных образцов.



Рисунок 7.4 Фотография биморфного элемента деформации.

7.1.1.5. Исследование области сращивания пластин

Для исследования области сращивания в образцах осуществлялась шлифовка перпендикулярных границе сращивания торцов с помощью оксида алюминия и полировка до оптического качества коллоидной суспензией SiO₂. На оптическом изображении области сращивания пластин (Рисунок 7.5) представлена плоская

доменная граница, разделяющая монодоменные области с противоположным направлением спонтанной поляризации.

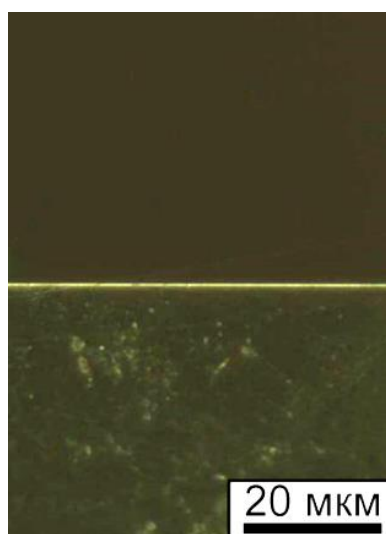


Рисунок 7.5 Оптическое изображение плоской доменной стенки на поперечном сечении биморфного элемента деформации, полученного термодиффузионным сращиванием монодоменных пластин LN.

7.1.2. Измерение электромеханических характеристик биморфных актюаторов с плоской доменной стенкой

На полярные поверхности биморфных элементов деформации, полученных методом термодиффузионного сращивания пластин тонким слоем, наносились электроды из серебряной пасты, таким образом, чтобы на одной стороне осталась небольшая непокрытая область для фокусировки лазерного луча интерферометра. Далее элемент деформации фиксировался одним концом в специальном держателе (Рисунок 7.6). Измерение длины выступающей части актюатора производилось с помощью бесконтактной измерительной системы Kestrel-200 Peregrine (Vision Engineering, Великобритания).

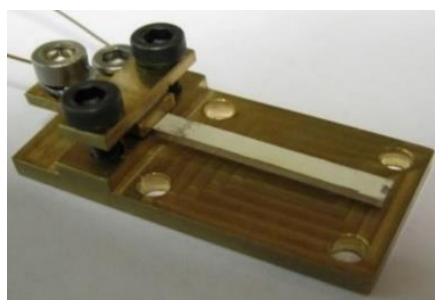


Рисунок 7.6 Биморфный актюатор.

Измерение электромеханических характеристик осуществлялось с помощью: установки для измерения пьезоэлектрических свойств TFAalyzer 2000 E (aixACCT, Германия) с интерферометром Sios SP-S 120E, позволяющей прикладывать к исследуемому образцу электрические импульсы заданной формы амплитудой до 150 В с использованием внешнего усилителя TREK 2100 HF с частотой до 500 кГц, и регистрировать перемещение поверхности образца с разрешением 0,3 нм с помощью лазерного интерферометра Sios SP-S 120E.

Измерение субнанометровых смещений свободного конца актюатора производились методом постоянной высоты с помощью зондовой нанолaborатории ИНТЕГРА-Терма (НТ-МДТ, Россия), при этом вертикальный разностный сигнал фотодиода DFL анализировался при помощи синхронного усилителя SR844. Схема установки представлена на Рисунке 7.7.

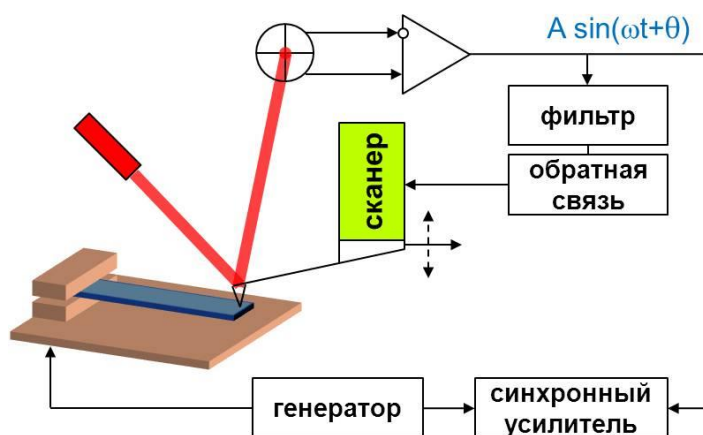


Рисунок 7.7 Схема установки для измерения электромеханических характеристик актюаторов с использованием сканирующего зондового микроскопа.

Была продемонстрирована линейность и отсутствие гистерезиса в смещении свободного конца актюатора вплоть до субнанометровых значений (Рисунок 7.8). Шаг смещения на 0,1 нм соответствует изменению напряжения 5,8 мВ.

Коэффициент электромеханической передачи k актюатора равен 15,9 нм/В. Форма доменной стенки не изменялась при приложении поля до 1 кв/мм.

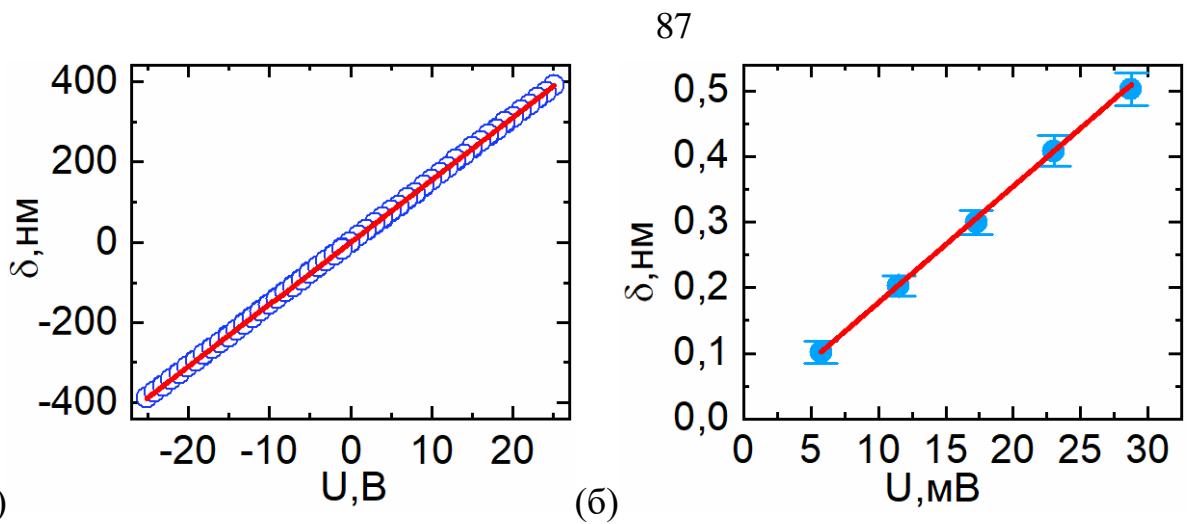


Рисунок 7.8 Зависимости от напряжения смещения свободного конца актюатора, измеренные: (а) лазерным интерферометром, (б) атомно-силовым микроскопом.

Зависимость электромеханического коэффициента передачи k от количества приложенных импульсов напряжения представлена на Рисунке 7.9. Среднеквадратичное отклонение составило 0,02 нм/В. Таким образом, было показано, что после воздействия 4×10^8 импульсов коэффициент электромеханической передачи не изменяется.

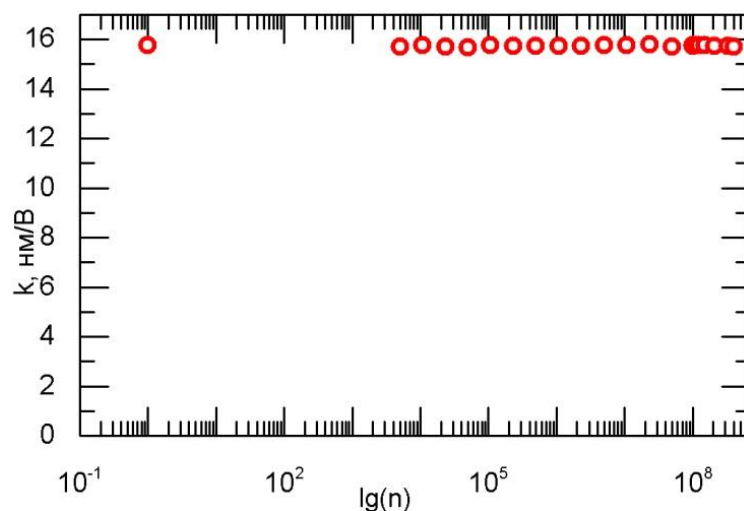


Рисунок 7.9 Зависимость от количества приложенных импульсов напряжения электромеханического коэффициента биморфного актюатора.

Исследование стойкости актюатора к изменениям температуры в широком диапазоне от -196°C до 600°C осуществлялось с помощью термостоллика THMS 600. Параметром, определяющим стойкость рабочего элемента, является коэффициент электромеханической передачи актюатора, который продемонстрировал сохранение значений после различных температурных воздействий.

7.2. Краткие выводы

На основе результатов, полученных при исследовании электромеханических характеристик бидоменных актюаторов, можно сделать следующие краткие выводы:

1. Показано влияние толщины заряженной доменной стенки на величину электромеханического коэффициента передачи.
2. Разработана оригинальная методика создания бидоменных актюаторов с плоской доменной стенкой методом термодиффузионного сращивания монодоменных пластин.
3. Установлена линейная зависимость и отсутствие гистерезиса отклонения свободного конца актюатора от приложенного напряжения.
4. Показано отсутствие эффекта усталости к циклическим нагрузкам.
5. Выявлено сохранение характеристик после температурных воздействий от -196°C до 600°C

Заключение

Проведенные исследования исходной доменной структуры и ее перестройки в однородном электрическом поле в LT, а также переключения поляризации в LN с пространственно неоднородным отклонением от стехиометрического состава, полученным методом отжига в шихте и на воздухе, позволили сделать следующие основные выводы:

1. Продемонстрирована возможность управления пространственным распределением состава в LN и LT за счет изменения параметров отжига в шихте и на воздухе, что позволило создавать исходную доменную структуру с заряженной доменной стенкой в области изменения знака градиента состава.
2. Впервые измерена шероховатость заряженных доменных стенок, образующихся в результате фазового перехода в LN с неоднородным составом и показано, что она определяется величиной пространственного распределения градиента состава в области смены знака градиента.
3. Впервые выявлен и изучен эффект образования выступов на заряженной доменной стенке в LT под действием пироэлектрического поля в процессе охлаждения после фазового перехода.
4. Изменение формы сечения цилиндрических доменов с глубиной в LT с неоднородным распределением состава позволило определить зависимость формы доменов от состава.
5. Образование и рост к полярной поверхности выступов на заряженной доменной стенке в LT во внешнем постоянном электрическом поле.
6. Проведенный анализ зависимости от времени доли площади, занимаемой растущими доменами, позволил выявить основные этапы эволюции доменной структуры на полярной поверхности при распаде заряженной доменной стенки в LT, включающие формирование и распад лабиринтовой доменной структуры.
7. Впервые измерены зависимости размеров клиновидных доменов от параметров переключения и состава при локальном переключении на неполярном срезе в широком диапазоне составов в LN.

8. Выявлена зависимость электромеханического коэффициента передачи бидоменного актюатора от толщины заряженной доменной стенки и разработана оригинальная технология создания бидоменного актюатора с плоской доменной стенкой методом термодиффузионного сращивания монодоменных пластин.

Перспективы дальнейшей разработки темы:

Результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы, будут использованы для развития методов доменной инженерии. Дальнейшие исследования будут направлены на изучение эволюции различных типов исходной доменной структуры при переключении поляризации в LT и LN в широком температурном диапазоне, а также будет исследоваться локальное переключение поляризации на полярном срезе в кристаллах LT и LN с градиентами состава.

Список условных обозначений и сокращений

α	– коэффициент поглощения
β	– коэффициент смачивания
γ_{CS}	– поверхностное натяжение на границе твердой и жидкой фаз
γ_{GC}	– поверхностное натяжение на границе жидкой и газовой фаз
γ_{GS}	– поверхностное натяжение на границе твердой и газовой фаз
γ_i	– доля вкладов треугольного, гексагонального и изотропного роста
Γ	– полуширина на полувысоте спектральной линии
Δc_{Li}	– отклонение от стехиометрического состава
ϵ_0	– электрическая постоянная
ϵ_b	– диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектрика
δ	– отклонение свободного конца актюатора
φ	– угол отклонения заряженной доменной стенки
μ_b	– подвижность роста основания домена
μ_k	– подвижность кинков
θ	– контактный угол характеризующий смачиваемость
τ_{scr}	– время объемного экранирования
ω	– частота модулирующего напряжения
a	– коэффициент
A	– площадь доменов с одним направлением спонтанной поляризации
AR	– отношение длины домена к ширине основания домена
b	– параметр
b_l	– параметр
b_w	– параметр
c_{dw}	– концентрация доменных стенок
c_{Li}	– концентрация лития
CLN	– конгруэнтный ниобат лития
CLT	– конгруэнтный танталат лития
d	– ширина актюатора

d_{31}	– компонента пьезоэлектрического тензора
E	– энергия фотона подающего излучения
$E_{b.scr}$	– поле внутреннего экранирования
E_{bulk}	– поле объемного экранирования
E_{dep}	– деполяризующее поле
E_{ex}	– внешнее электрическое поле
$E_{ex.scr}$	– поле внешнего экранирования
E_{loc}	– локальное электрическое поле
E_{pyr}	– пьезоэлектрическое поле
E_{rd}	– остаточное деполяризующее поле
E_{tip}	– поле приложенное зондом
E_{th}	– пороговое поле переключения поляризации
$E_{th.1D}$	– пороговое поле 1D зародышеобразования
$E_{th.2D}$	– пороговое поле 2D зародышеобразования
$E_{th.3D}$	– пороговое поле 3D зародышеобразования
$E_{th.k}$	– пороговое поле движения кинков
$E_{th.st}$	– пороговое поле генерации ступеней
k	– электромеханический коэффициент передачи
k_l	– коэффициент
k_w	– коэффициент
L	– полная длина доменных стенок
l	– длина актюатора
L_d	– длина домена
L_{step}	– средняя длина элементарных ступеней
LN	– ниобат лития
LT	– танталат лития
n_l	– количество сечений на единицу площади
n_{ls}	– количество доменов на единицу площади полярной поверхности
n_{lw}	– количество доменов на единицу площади вблизи заряженной доменной стенки

- n_o, n_e – обыкновенный и необыкновенный показатель преломления
 n_s – концентрация ступеней
 P_s – спонтанная поляризация
 q – доля площади растущих доменов
 R – неэффективность экранирования
 R_a – средняя шероховатость
 R_c – радиус окружности
 R_h – радиус описанной окружности шестиугольника
 R_t – радиус описанной окружности треугольника
 R_z – максимальная шероховатость
 SLN – стехиометрический ниобат лития
 SLT – стехиометрический танталат лития
 s_{ls} – средняя площадь доменов на полярной поверхности
 s_{lw} – средняя площадь сечений выступов вблизи заряженной доменной стенки
 $t_{o\beta}$ – характерное время процесса
 T_C – температура Кюри
 t_{cat} – время изменения размерности роста
 t_m – постоянная времени
 t_s – время переключения
 U_{mod} – амплитуда модулирующего напряжения
 $U_{th.st}$ – пороговое поле генерации ступени
 U_{tip} – переменное модулирующее напряжение
 $v_k(E)$ – скорость движения кинков
 w – эффективная ширина заряженной доменной стенки
 w_d – ширина основания домена
 КМКР – конфокальная микроскопия комбинационного рассеяния света
 МГВГ – микроскопия генерации второй гармоники Черенкова
 СМПО – сканирующая зондовая микроскопия пьезоэлектрического отклика
 СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Shur, V. Y. Domain Nanotechnology in Ferroelectric Single Crystals: Lithium Niobate and Lithium Tantalate Family / V. Y. Shur // *Ferroelectrics*. – 2013. – Vol. 443. – № 1. – P. 71–82.
2. Shur, V.Ya. Micro- and nano-domain engineering in lithium niobate / V.Ya. Shur, A.R. Akhmatkhanov, I.S. Baturin // *Appl. Phys. Rev.* – 2015. – Vol. 2. – № 4. – P. 1–22.
3. Weis, R. S. Lithium niobate: Summary of physical properties and crystal structure / R. S. Weis, T. K. Gaylord // *Appl. Phys. A Solids Surfaces* – 1985. – Vol. 37. – P. 191–203.
4. Direct observation of ferroelectric domain walls in LiNbO₃: wall-meanders, kinks, and local electric charges / J. Gonnissen et al. // *Adv. Funct. Mater.* – 2016. – Vol. 26. – P. 7599–7604.
5. Stoichiometric LiNbO₃ single crystal growth by double crucible Czochralski method using automatic powder supply system / K. Kitamura et al. // *J. Cryst. Growth* – 1992. – Vol. 116. – P. 327–332.
6. Tian, L. Domain reversal in stoichiometric LiTaO₃ prepared by vapor transport equilibration / L. Tian, V. Gopalan, L. Galambos // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. Vol. 85. – № 19. – P. 4445.
7. Optical properties and ferroelectric engineering of vapor-transport-equilibrated, near-stoichiometric lithium tantalate for frequency conversion / D.S. Hum et al. // *J. of Appl. Phys.* – 2007. – Vol. 101. – № 9. – P. 093108.
8. Effect of Li diffusion on the composition of LiNbO₃ at high temperature / Y. L. Chen et al. // *J. Cryst. Growth* – 2002. – Vol. 242. – P. 400–404.
9. Effect of Li diffusion on the domain inversion of LiNbO₃ prepared by vapor transport equilibration / Y. Chen et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 81. – № 4. – P. 700–702.
10. As-grown domain structure in lithium tantalate with spatially nonuniform composition / V. I. Pryakhina et al. // *Ferroelectrics*. 2018. – Vol. 525. – № 1. – P. 47–53.

11. Лайнс, М.Е. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / М.Е. Лайнс, А.М. Гласс. – М.: Мир, 1981. – 736 p.
12. Иона, Ф. Сегнетоэлектрические кристаллы / Ф. Иона, Д. Ширане. – М. : Мир, 1965. – 556 с.
13. Mixed Bloch-Néel-Ising character of 180°ferroelectric domain walls / D. Lee et al. // *Phys. Rev. B - Condensed Matter and Materials Physics*. – 2009. – Vol. 80. – № 6. – P. 2-5.
14. Direct observation of continuous electric dipole rotation in flux-closure domains in ferroelectric Pb(Zr, Ti)O₃ / C.L. Jia et al. // *Science*. – 2011. – Vol. 331. – № 6023. – P. 1420-1423.
15. Static conductivity of charged domain walls in uniaxial ferroelectric semiconductors / E. A. Eliseev et al. // *Phys. Rev. B* – 2011. – Vol. 83. – P. 235313.
16. Large and accessible conductivity of charged domain walls in lithium niobate / C. S. Werner et al. // *Sci. Rep.* – 2017. – Vol. 7. – P. 9862.
17. Domain wall conduction and polarization-mediated transport in ferroelectrics / R. K. Vasudevan et al. // *Adv. Funct. Mater.* – 2013. – Vol. 23. – P. 2592–2616.
18. Time-dependent conduction current in lithium niobate crystals with charged domain walls / V.Ya. Shur et al. // *App. Phys. Lett.* – 2013. – Vol. 103. – № 10.
19. Tunable Metallic Conductance in Ferroelectric Nanodomains / P. Maksymovych et al. // *Nano Letters*. – 2012. – Vol. 12. – P. 209-213.
20. Zuo, Y. Charge compensation of head-to-head and tail-to-tail domain walls in barium titanate and its influence on conductivity / Y. Zuo, Y. A. Genenko, B. X. Xu // *J. Appl. Phys.* – 2014. – Vol. 116. – P. 044109.
21. 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.
22. Shur, V. Ya. Kinetics of ferroelectric domains: Application of general approach to LiNbO₃ and LiTaO₃ / V. Ya. Shur // *J. Mater. Sci.* – 2006. – Vol. 41. – P. 199–210.
23. 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.
24. 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.
 25. Phenomenological theory of a single domain wall in uniaxial trigonal ferroelectrics: Lithium niobate and lithium tantalate / D. A. Scrymgeour et al. // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* – 2005. – Vol. 71. – P. 1–13.
 26. Shur, V. Ya. Domain engineering in lithium niobate and lithium tantalate: Domain wall motion / V. Ya. Shur // *Ferroelectrics* – 2006. – Vol. 340. – P. 3–16.
 27. Barkhausen pulses caused by domain merging in congruent lithium niobate / A. R. Akhmatkhanov et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2020. – Vol. 117. – № 2. – P. 022903.
 28. The input of Barkhausen pulses to the switching current in congruent lithium niobate / I. A. Kipenko et al. // *Ferroelectrics*. – 2021. – Vol. 574. – № 1. – P. 156–163.
 29. Characterization of bulk screening in single crystals of lithium niobate and lithium tantalate family / I. S. Baturin et al. // *Ferroelectrics* – 2008. – Vol. 374. – P. 1–13.
 30. Fridkin, V. M. *Ferroelectric Semiconductors* / V. M. Fridkin – New York: Consultants Bureau. – 1980. – 318 pp.
 31. Nanodomain manipulation for ultrahigh density ferroelectric data storage / Y. Cho et al. // *Nanotechnology*. – 2006. – Vol. 17. – № 7. – P. S137–S141.
 32. Domain growth kinetics in lithium niobate single crystals studied by piezoresponse force microscopy / B. J. Rodriguez et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 86. – № 1. – P. 012906.
 33. Starkov, A. Theoretical model of SPM-tip electrostatic field accounting for dead layer and domain wall / A. Starkov, I. Starkov // *Proc. 2012 21st IEEE Int. Symp. Appl. Ferroelectr.* – 2012. – P. 1-4
 34. Microscale to nanoscale ferroelectric domain and surface engineering of a near-stoichiometric LiNbO₃ crystal / K. Terabe et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – Vol. 82. – № 3. – P. 433–435.

35. Tip-induced domain growth on the non-polar cuts of lithium niobate single-crystals / D.O. Alikin et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2015. – Vol. 106. – № 18. – P. 4-8.
36. Forward growth of ferroelectric domains with charged domain walls. Local switching on non-polar cuts / V.Ya. Shur et al. // *J. of Appl. Phys.* – 2021. – Vol. 129. – № 4. – P.044103.
37. Шур, В. Я. Доменная структура одноосных сегнетоэлектриков и процессы экранирования : дис. ... д-ра физ.-мат. наук : 01.04.10 / Шур Владимир Яковлевич. – Екатеринбург, 1990. – 335 с.
38. Ahlfeldt, H. Single-domain layers formed in heat-treated LiTaO₃ / H. Ahlfeldt // *Appl. Phys. Lett.* – 1994. – Vol. 64. – P. 3213–3215.
39. Shur, V. Arising and evolution of the domain structure in ferroics / V. Shur, E. Romyantsev // *J. Korean Phys. Soc.* – 1998. – Vol. 32. – P. S727–S732.
40. Shur, V.Ya. Fatigue effect in ferroelectric crystals: Growth of the frozen domains / V.Ya. Shur, A. R. Akhmatkhanov, I.S. Baturin // *J. of Appl. Phys.* – 2012. – Vol. 111. – № 12. – P. 124111.
41. Кузьминов, Ю. С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития / Ю. С. Кузьминов – Москва : Наука, 1987. – 264 с.
42. Polarization reversal induced by heating-cooling cycles in MgO doped lithium niobate crystals / V. Ya. Shur et al. // *J. Appl. Phys.* – 2013. – Vol. 113. – P. 187211.
43. Abnormal domain evolution in lithium niobate with surface layer modified by Cu ion implantation / E. I. Shishkin et al. // *Ferroelectrics* – 2010. – Vol. 399. – P. 49-57.
44. Self-organized nanodomain structures arising in lithium tantalate and lithium niobate after pulse heating by infrared laser / M. S. Kosobokov et al. // *Ferroelectrics* – 2015. – Vol. 476. – P. 134–145.
45. Formation of the domain structure in CLN under the pyroelectric field induced by pulse infrared laser heating / V. Ya. Shur et al. // *AIP Adv.* – 2015. – Vol. 5. – P. 107110.
46. 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. // *J. Appl. Phys.* – 2017. – Vol. 121. – P. 104101.

47. Matthias, B.T. Ferroelectricity in the Ilmenite Structure / B.T. Matthias, J.P. Remeika // *Phys. Rev.* – 1949. – Vol. 76. – № 12. – P. 1886-1887.
48. Glass, A. M. Dielectric, Thermal, and Pyroelectric Properties of Ferroelectric LiTaO_3 / A. M. Glass // *Phys. Rev.* – 1968. – Vol. 172. – № 2. – P. 564–571.
49. Electro-optical properties of near-stoichiometric and congruent lithium tantalate at ultraviolet wavelengths / F. Juvalta et al. // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 2006. – Vol. 23. – № 2. – P. 276.
50. Bryan, D. A. Increased optical damage resistance in lithium niobate / D. A. Bryan, R. Gerson, H. E. Tomaschke // *Appl. Phys. Lett.* – 1984. – Vol. 44. – № 9. – P. 847–849.
51. Point defects in Mg-doped lithium niobate / Sweeney K. L. et al. // *J. Appl. Phys.* – 1985. – Vol. 57. – № 4. – P. 1036–1044.
52. Broadband bright twin beams and their upconversion / M. V. Chekhova et al. // *Opt. Lett.* – 2018. – Vol. 43. – P. 375.
53. Arizmendi, L. Photonic applications of lithium niobate crystals / L. Arizmendi // *Phys. Status Solidi.* – 2004. – Vol. 201. – № 2. – P. 253–283.
54. Stoichiometric LiNbO_3 single-crystal fibers for nonlinear optical applications / Y. S. Luh et al. // *J. Cryst. Growth* – 1987. – Vol. 85. – P. 264–269.
55. Kurimura, S. Optical application of domain engineering: Polarization-reversed optical devices / S. Kurimura // *Ferroelectrics* – 2006. – Vol. 340. – P. 91–98.
56. Sanna, S. LiNbO_3 surfaces from a microscopic perspective / S. Sanna, W. G. Schmidt // *J. Phys. Condens. Matter* – 2017. – Vol. 29. – P. 413001.
57. Abrahams, S. C. Ferroelectric lithium niobate. Single crystal neutron diffraction study at 24°C / S. C. Abrahams, W. C. Hamilton, J. M. Reddy // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1966. – Vol. 27. – № 6–7. – P. 1013–1018.
58. Crystal growth, characterization, and domain studies in lithium niobate and lithium tantalate ferroelectrics / V. Gopalan et al. // *Handbook of advanced electronic and photonic materials and devices* – Elsevier, 2001. – P. 57–114.

59. Gopalan, V. Defect–Domain Wall Interactions in Trigonal Ferroelectrics / V. Gopalan, V. Dierolf, D. A. Scrymgeour // *Ann. Rev. of Materials Research*. – 2007. – Vol. 37. – № 1. – P. 449–489.
60. Composition dependence of the ultraviolet absorption edge in lithium tantalate / C. Bäumer et al. // *J. Appl. Phys.* – 2003. – Vol. 93. – P. 3102–3104.
61. Volk T. Lithium Niobate : Springer Series in Materials Science. Vol. 115 / T. Volk, M. Wöhlecke. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009. – 250 p.
62. Ballman, A. A. Growth of Piezoelectric and Ferroelectric Materials by the Czochralski Technique / A. A. Ballman // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1965. – Vol. 48. – № 2. – P. 112–113.
63. Czochralski Growth of Oxide Photorefractive Crystals / E. Diéguez et al. // *Springer Handbook of Crystal Growth*. – Heidelberg, Berlin: Springer, 2010. – P. 245–280.
64. Crystal growth and low coercive field 180° domain switching characteristics of stoichiometric LiTaO₃ / K. Kitamura et al. // *Applied Physics Letters*. – 1998. – Vol. 73. – № 21. – P. 3073.
65. The role of nonstoichiometry in 180° domain switching of LiNbO₃ crystals / V. Gopalan et al. // *Applied Physics Letters*. – 1998. – Vol. 72. – № 16. – P. 1981.
66. Properties of lithium niobate / ed. K. K. Wong. – London : INSPEC, 2002. – 417 p.
67. Photorefraction in LiNbO₃ as a function of [Li]/[Nb] and MgO concentrations / Y. Furukawa et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – Vol. 77. – № 16. – P. 2494.
68. Domain reversal and nonstoichiometry in lithium tantalate / S. Kim et al. // *J. Appl. Phys.* – 2001. – Vol. 90. – P. 2949–2963.
69. Miyazawa, S. Congruent melting composition of lithium metatantalate / S. Miyazawa, H. Iwasaki // *J. Cryst. Growth* – 1971. – Vol. 10. – P. 276–278.
70. Characterization of stoichiometric LiNbO₃ grown from melts containing K₂O / G. I. Malovichko et al. // *Appl. Phys. A Solids Surfaces* – 1993. – Vol. 56. – P. 103–108.
71. Growth of stoichiometric LiNbO₃ single crystals by top seeded solution growth method / K. Polgár et al. // *J. Cryst. Growth* – 1997. – Vol. 177. – P. 211–216.

72. Stoichiometric LiNbO_3 single crystal growth by double crucible Czochralski method using automatic powder supply system / K. Kitamura et al. // *J. Cryst. Growth* – 1992. – Vol. 116. – P. 327–332.
73. Composition dependence of lithium diffusivity in lithium niobate at high temperature / D. H. Jundt et al. // *J. Appl. Phys.* – 1992. – Vol. 72. – P. 3468–3473.
74. Domain Shape in Congruent and Stoichiometric Lithium Tantalate / V.Ya. Shur et al. // *Ferroelectrics*. – 2002. – Vol. 269. – № 1. – P. 195-200.
75. Shape of isolated domains in lithium tantalate single crystals at elevated temperatures / V.Ya. Shur et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – Vol. 103. – № 24. – P. 242903.
76. Чезганов, Д. С. Исследование переключения поляризации в монокристаллах ниобата лития и танталата лития при повышенных температурах и в результате воздействия электронного луча : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 / Д. С. Чезганов – Екатеринбург, 2013. – 174 с.
77. Formation of dendrite domain structures in stoichiometric lithium niobate at elevated temperatures / V. Ya. Shur et al. // *J. Appl. Phys.* – 2012. – Vol. 112. – P. 104113.
78. 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.
79. Аликин, Д. О. Исследование эволюции микро- и нанодоменной структуры в монокристаллах ниобата лития, облученных ионами : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 / Аликин Денис Олегович – Екатеринбург, 2012. – 141 с.
80. Долбилов, М. А. Исследование формирования микро- и нанодоменных структур в монокристаллах ниобата лития с поверхностным слоем, модифицированным методом протонного обмена : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 / Долбилов Михаил Александрович – Екатеринбург, 2011. – 160 с.
81. Formation of self-assembled domain structures in lithium niobate modified by Ar ions implantation / D. O. Alikin et al. // *Ferroelectrics* – 2010. – Vol. 399. – P. 35-42.

82. Formation of nanodomain structures during polarization reversal in congruent lithium niobate implanted with ar ions / V. Ya. Shur et al. // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control – 2012. – Vol. 59. – P. 1934–1941.
83. 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.
84. Nakamura, K. Bending Vibrator Consisting of a LiNbO₃ Plate with a Ferroelectric Inversion Layer/ K. Nakamura, H. Ando, H. Shimizu // Jap. J. Appl. Phys. – 1987. – Vol. 26S2. – P. 198–200.
85. Deformation Anisotropy of Y + 128°-Cut Single Crystalline Bidomain Wafers of Lithium Niobate / Kubasov I. V. et al. // Russ. Microelectron. 2017. – Vol. 46. – № 8. – P. 557–563
86. Kugel, V. D. Domain inversion in heat-treated LiNbO₃ crystals / V. D. Kugel, G. Rosenman // Appl. Phys. Lett. – 1993. – Vol. 62. – P. 2902–2904.
87. Kugel, V.D. Polarization reversal in LiNbO₃ crystals under asymmetric diffusion conditions / V.D. Kugel, G. Rosenman // Appl. Phys. Lett. – 1994. – Vol. 65. – № 19. – P. 2398–2400.
88. Rosenman, G. Diffusion-induced domain inversion in ferroelectrics / G. Rosenman, V. D. Kugel, D. Shur // Ferroelectrics – 1995. – Vol. 172. – P. 7–18.
89. Nakamura, K. Ferroelectric inversion layers formed by heat treatment of proton-exchanged LiTaO₃ / K.Nakamura, H. Shimizu // Appl. Phys. Lett. – 1990. – Vol. 56. – № 16. – P. 1535.
90. Zhao, C. Double layers of single domains formed by rapid thermal annealing of proton-exchanged LiTaO₃ / C. Zhao, R. Engelmann // Appl. Phys. Lett. – 1995. – Vol. 67. – № 13. – P. 1812.
91. Low-Frequency Vibration Energy Harvesting with Bidomain LiNbO₃ Single Crystals / J. V. Vidal et al. // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. – 2019. – Vol. 66. – № 9. – P. 1480–1487.

92. LiNbO₃-based bimorph piezoactuator for fast X-ray experiments: Static and quasistatic modes / A. Kulikov et al. // *Sensors Actuators, A Phys.* – 2019. – Vol. 291. – P. 68–74.
93. Vibrational power harvester based on lithium niobate bidomain plate / I. V. Kubasov et al. // *Acta Phys. Pol. A.* 2018. – Vol. 134. – № 1. – P. 90–92.
94. Magnetoelectric metglas/bidomain $y + 140^\circ$ -cut lithium niobate composite for sensing fT magnetic fields / A. V. Turutin et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2018. – Vol. 112. – № 26. – P. 262906.
95. A novel vibration sensor based on bidomain lithium niobate crystal / I. V. Kubasov et al. // *Acta Phys. Pol. A.* – 2018. – Vol. 134. – № 1. – P. 106–108.
96. Electromechanical coupling and output efficiency of piezoelectric bending actuators / Q.-M. Wang et al. // *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control.* – 1999. – Vol. 46 – № 3. – P. 638–646.
97. Wang, Q.-M. Performance analysis of piezoelectric cantilever bending actuators / Q.-M. Wang, L.E. Cross // *Ferroelectrics.* – 1998. – Vol. 215 – № 1. – P. 187–213.
98. Nonlinear static characteristics of piezoelectric bending actuators under strong applied electric field / L.Q. Yao et al. // *Sens. Actuators, A.* – 2004. – Vol. 115 – № 1. – P. 168–175.
99. Fernandes, A. Analytical and numerical approaches to piezoelectric bimorph / A. Fernandes, J. Pouget // *Int. J. Solids Struct.* – 2003. – Vol. 40, № 17. – P. 4331–4352.
100. Smits, J. G. Cooney T.K. The constituent equations of piezoelectric bimorphs / J.G. Smits, S.I. Dalke // *Sens. Actuators, A.* – 1991. – Vol. 28 – № 1. – P. 41–61.
101. Smits, J. G. The effectiveness of a piezoelectric bimorph actuator to perform mechanical work under various constant loading conditions / J.G. Smits, T.K. Cooney // *Ferroelectrics.* – 1991. – Vol. 119 – № 1 – P. 89–105.
102. Smits, J. G. The constituent equations of piezoelectric heterogeneous bimorphs / J.G. Smits, W. Choi // *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control.* – 1991. – Vol. 38 – № 3. – P. 256–270.

103. Bonding in microsystem technology / J.A. Dziuban // Bonding in microsystem technology / ed. K. Itoh T. Lee T. Sakurai W.M.C. Sansen D. Schmitt-Landsiedel. – Heidelberg: Springer. – 2006. – P. 332.
104. Gösele, U. Semiconductor wafer bonding / U. Gösele, Q.-Y. Tong // Annu. Rev. Mater. Sci. – 1998. – Vol. 28 – № 1. – P. 215–241.
105. Wafer Bonding / K. Najafi et al. // Comprehensive Microsystems / ed. Yogesh Gianchandani, Tabata O., Zappe H.- Oxford: Elsevier. – 2008. – P. 235–270.
106. Amirfeiz, P. Formation of silicon structures by plasma-activated wafer bonding / P. Amirfeiz // J. of The Electrochemical Society. – 2000. – Vol. 147 – № 7. – P. 2693–2698.
107. Eda, K. Direct heterobonding of lithium niobate onto lithium tantalate / K. Eda, M. Sugimoto, Y. Tomita // Appl. Phys. Lett. – 1995. – Vol. 66 – № 7. – P. 1994–1995.
108. Tomita, Y. Direct bonding of LiNbO₃ single crystals for optical waveguides / Y. Tomita, M. Sugimoto, K. Eda // Appl. Phys. Lett. – 1995. – Vol. 66 – № August 1994. – P. 1484–1485.
109. Torchinsky, I. Interface modification and bonding of lithium tantalate crystals / I. Torchinsky, G. Rosenman // Appl. Phys. Lett. – 2008. – Vol. 92 – № 5. – P. 052903.
110. Hooton J.A. Etch Patterns and Ferroelectric Domains in BaTiO₃ Single Crystals / J.A. Hooton, W.J. Merz // Physical Review. – 1955. – Vol. 98. – № 2. – P. 409-413.
111. Differential etch rates in z-cut LiNbO₃ for variable HF/HNO₃ concentrations / C. L. Sones et al. // J. Mater. Chem. – 2002. – Vol. 12. – P. 295–298.
112. Gopalan, V. In situ video observation of 180° domain switching in LiTaO₃ by electro-optic imaging microscopy / V. Gopalan, T. E. Mitchell // J. Appl. Phys. – 1999. – Vol. 85. – P. 2304–2311.
113. Kalinin, S. V. Spatial resolution, information limit, and contrast transfer in piezoresponse force microscopy / S. V. Kalinin et al. // Nanotechnology. – 2006. – Vol. 17 – № 14. – P. 3400–3411.

114. Kolosov, O. Nanoscale visualization and control of ferroelectric domains by atomic force microscopy / O. Kolosov et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 1995. – Vol. 74 – № 21. – P. 4309–4312.
115. Jungk, T. Contrast mechanisms for the detection of ferroelectric domains with scanning force microscopy / T. Jungk, Á. Hoffmann, E. Soergel // *New J. Phys.* – 2009. – Vol. 11 – № 3. – P. 033029.
116. Johann, F. Lateral signals in piezoresponse force microscopy at domain boundaries of ferroelectric crystals / F. Johann et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – Vol. 97 – № 10. – P. 102902.
117. Park, M. Three-dimensional ferroelectric domain imaging of epitaxial BiFeO₃ thin films using angle-resolved piezoresponse force microscopy / M. Park et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – Vol. 97 – № 11. – P. 112907.
118. Zelenovskiy, P. S. Visualization of nanodomains in lithium niobate single crystals by scanning laser confocal Raman microscopy / P. S. Zelenovskiy et al. // *Phys. Solid State.* – 2011. – Vol. 53 – № 1. – P. 109–113.
119. Shur V.Ya. Domain Nanotechnology in Lithium Niobate and Lithium Tantalate Crystals / V.Ya. Shur // *Ferroelectrics.* – 2010. – Vol. 399. – № 762905488. – P. 97-106.
120. Investigation of the nanodomain structure formation by piezoelectric force microscopy and Raman confocal microscopy in LiNbO₃ and LiTaO₃ crystals / V.Ya. Shur et al. // *Journal of Applied Physics.* – 2011. – Vol. 110. – № 5. – P. 052013.
121. Fontana, M. D. Raman probe on PPLN microstructures / M. D. Fontana, // *Ferroelectrics.* – 2008. – Vol. 373 – № 1. – P. 26–31
122. Fontana, M. D. Microstructure and defects probed by Raman spectroscopy in lithium niobate crystals and devices / M. D. Fontana, P. Bourson // *Appl. Phys. Rev.* – 2015. – Vol. 2. – P. 040602.
123. 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 // *J. Appl. Phys.* – 2014. – Vol. 116. – P. 066802.

124. Three-dimensional ferroelectric domain visualization by Čerenkov-type second harmonic generation / Y. Sheng et al. // *Opt. Express* – 2010. – Vol. 18. – P. 16539.
125. The composition dependence and new assignment of the Raman spectrum in lithium tantalate / L. Shi et al. // *Solid State Commun.* – 2005. – Vol. 135. – P. 251–256.
126. Raman spectroscopy study of compositional inhomogeneity in lithium tantalate crystals / S. M. Kostritskii et al. // *Appl. Phys. B Lasers Opt.* – 2009. – Vol. 95. – P. 125–130.
127. The composition dependence of the Raman spectrum and new assignment of the phonons in LiNbO_3 / A. Ridah et al. // *J. Phys. Condens. Matter* – 1997. – Vol. 9. – P. 9687–9693.
128. Composition dependence of the ultraviolet absorption edge in lithium niobate / L. Kovács et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – Vol. 70. – P. 2801–2803.
129. Local polarization dynamics in ferroelectric materials / S. V. Kalinin et al. // *Reports Prog. Phys.* – 2010. – Vol. 73. – № 5. – P. 056502.
130. Pyroelectric coefficients of LiNbO_3 crystals of different compositions / T. Bartholomäus et al. // *Phys. Status Solidi.* – 1994. – Vol. 142. – № 1. – P. K55–K57.
131. Ping, S. S. Dielectric and pyroelectric properties of LiTaO_3 single crystals / S. S. Ping, L. H. Lin // *Ferroelectrics.* – 1981. – Vol. 38. – № 1. – P. 821–823.
132. Polarization Reversal in Crystals of Congruent Lithium Tantalate at Elevated Temperatures / D.S. Chezganov et al. // *Ferroelectrics.* – 2012. – Vol. 439. – № 1. – P. 40-46.
133. Superfast domain walls in KTP single crystals / V.Ya. Shur et al. // *Applied Physics Letters.* – 2017. – Vol. 111. – № 15. – P. 152907.
134. 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.
135. Shur, V. Y. Kinetics of ferroelectric domain structure during switching: Theory and experiment / V. Y. Shur, E. L. Rumyantsev // *Ferroelectrics.* – 1994. – Vol. 151. – № 1. – P. 171–180.

136. Agronin, A. et al. Dynamics of ferroelectric domain growth in the field of atomic force microscope / Agronin A. et al. // J. Appl. Phys. – 2006. – Vol. 99. – № 10. – P. 104102.
137. Kalinin, S. V. Nanoelectromechanics of piezoresponse force microscopy / S. V Kalinin, E. Karapetian, M. Kachanov // Phys. Rev. B. – 2004. – Vol. 70. – № 18. – P. 184101.
138. 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.

Список публикаций по теме диссертации

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

- A1 Hysteresis-free High-temperature Precise Bimorph Actuators Produced by Direct Bonding of Lithium Niobate Wafers / V.Ya. Shur, I.S. Baturin, E.A. Mingaliev, D.V. Zorikhin, A.R. Udalov, **E.D. Greshnyakov**, // Appl. Phys. Lett., – 2015. Vol. 106. P. 053116-1-4. – 0,5 п.л./ **0,15 п.л.**
- A2 Influence of composition gradients on heat induced initial domain structure in lithium tantalate / V.I. Pryakhina, **E.D. Greshnyakov**, B.I. Lisjikh, M.S. Nebogatikov, V.Ya. Shur // Ferroelectrics – 2019. – Vol. 542. – P. 13-20. – 0,5 п.л./ **0,15 п.л.**
- A3 Charged domain walls in lithium tantalate with compositional gradients produced by partial VTE process / **E.D. Greshnyakov**, B.I. Lisjikh, V.I. Pryakhina, M.S. Nebogatikov, V.Ya. Shur // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering – 2019. – Vol. 699. – P. 012015-1-5. – 0,3 п.л./ **0,1 п.л.**
- A4 Polarization reversal in lithium niobate with inhomogeneous stoichiometry deviation / **E. D. Greshnyakov**, B. I. Lisjikh, V. I. Pryakhina, V. Ya. Shur // Ferroelectrics – 2020. – Vol. 559. – P. 102-108. – 0,4 п.л./ **0,15 п.л.**
- A5 Transformation of initial domain structure by ac electric field in lithium tantalate crystals with composition gradient / **E.D. Greshnyakov**, V.I. Pryakhina, B.I. Lisjikh, M.S. Nebogatikov, V.Ya. Shur // Ferroelectrics – 2021. – Vol.574. – P. 136-143. – 0,45 п.л./**0,15 п.л.**
- A6 Патент №2539104 Российская Федерация, МПК H01L 41/22 (2013.01). Способ изготовления безгистерезисного актюатора с линейной пьезоэлектрической характеристикой: №2013134491/28 : заявлен 24.07.2013 : опубликован 10.01.2015 / Шур В. Я., Батурин И. С., Мингалиев Е. А., Конев М. В., Зорихин Д. В., Удалов А. Р., **Грешняков Е. Д.** ; заявитель ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина». – 2с. : ил.

Тезисы международных и всероссийских научных конференций:

1. Characterization of Hysteresis-Free High-Temperature Bimorph Bending Lithium Niobate Actuators / **E.D. Greshnyakov**, D.V. Zorikhin, I.S. Baturin, E.A. Mingaliev, A.R. Udalov, P.S. Zelenovskiy, V.Ya. Shur // Abstract book International Conference Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials, Ekaterinburg, Russia, July 14-17, 2014. P. 140
2. Creation of Charged Domain Walls in LiNbO_3 and LiTaO_3 Modified by High Temperature Annealing / V. Pryakhina, **E. Greshnyakov**, B. Lisjikh, M. Nebogatikov, D. Alikin, V. Shur // Book of abstracts 2018 Sino-Russian ASRTU Symposium on Advanced Materials and Processing Technology, Guangzhou, China, November 22-25, 2018. – P. 134
3. Исходная доменная структура в танталате лития с неоднородным распределением состава / Б.И. Лисьих, В.И. Пряхина, **Е.Д. Грешняков**, М.С. Небогатиков, В.Я. Шур // Тезисы докладов XIX Всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС–19), Екатеринбург, Россия, 15-22 ноября 2018 г. – С. 137.
4. Влияние градиентного распределения состава на исходную доменную структуру в танталате лития / Б.И. Лисьих, В.И. Пряхина, **Е.Д. Грешняков**, М.С. Небогатиков, В.Я. Шур // Тезисы докладов VI Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации» (ФТИ-2019), Екатеринбург, Россия, 20-24 мая 2019 г. – С. 130-131.
5. Charged domain walls in lithium tantalate with compositional gradients produced by VTE process / **E.D. Greshnyakov**, B.I. Lisjikh, V.I. Pryakhina, M.S. Nebogatikov, V.Ya. Shur // Book of abstracts of Joint International Conference SPM-2019-RCWDFM, Ekaterinburg, Russia, August 25-28, 2019. – P. 158.
6. Polarization reversal in lithium niobate with compositional gradients / B.I. Lisjikh, **E.D. Greshnyakov**, V.I. Pryakhina, V.Ya. Shur // Book of abstracts of Joint International Conference SPM-2019-RCWDFM, Ekaterinburg, Russia, August 25-28, 2019. – P. 194

7. Переключение поляризации в ниобате лития с градиентами состава / Б.И. Лисьих, В.И. Пряхина, **Е.Д. Грешняков**, В.Я. Шур // Тезисы докладов XX Юбилейной Всероссийской школы–семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС–20), Екатеринбург, Россия, 21-28 ноября 2019 г. – С. 148.
8. The morphology of charged domain walls in lithium tantalate with compositional gradients / **E.D. Greshnyakov**, B.I. Lisjikh, V.I. Pryakhina, M.S. Nebogatikov, V.Ya. Shur // Сборник научных трудов VII Международная молодежная научная конференция, посвященная 100-летию Уральского федерального университета Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2020, Екатеринбург, 18-22 мая 2020 г. – С. 190-191.
9. Переключение поляризации в ниобате лития с VTE обработанной поверхностью / Б.И. Лисьих, **Е.Д. Грешняков**, В.И. Пряхина, В.Я. Шур // Сборник научных трудов VII Международная молодежная научная конференция, посвященная 100-летию Уральского федерального университета Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2020, Екатеринбург, Россия, 18-22 мая 2020 г. – С. 232-233.
10. Морфология заряженных доменных стенок в бидоменных пластинах танталата лития с градиентом состава / **Е.Д. Грешняков**, В.И. Пряхина, Б.И. Лисьих, М.С. Небогатиков, А.Д. Ушаков, В.Я. Шур // Сборник тезисов Международной онлайн-конференции «Исследование сегнетоэлектрических материалов российскими учеными. Столетие открытия сегнетоэлектричества» (СЭ-100), Екатеринбург, Россия, 17-19 августа 2020 г. – С. 147-148.
11. Влияние электрического и пироэлектрического полей на исходную доменную структуру в танталате лития с градиентом состава / В.И. Пряхина, **Е.Д. Грешняков**, Б.И. Лисьих, М.С. Небогатиков, В.Я. Шур // Сборник тезисов Международной онлайн-конференции «Исследование сегнетоэлектрических материалов российскими учеными. Столетие открытия сегнетоэлектричества» (СЭ-100), Екатеринбург, Россия, 17-19 августа 2020 г. – С. 161-162.

12. Влияние электрического поля на исходную доменную структуру в танталате лития с градиентом состава / **Е.Д. Грешняков**, В.И. Пряхина, Б.И. Лисьих, М.С. Небогатилов, В.Я. Шур // Сборник научных трудов VIII Международная молодежная научная конференция Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2021, Екатеринбург, Россия, 17-21 Мая 2021 г. – С. 212-213.
13. Локальное переключение на неполярном срезе в ниобате лития с различными отклонениями от стехиометрического состава / **Е.Д. Грешняков**, А.П. Турыгин, В.И. Пряхина, В.Я. Шур // Сборник тезисов XXII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XXII), Екатеринбург, Россия, 25-28 августа 2021 г. – С. 215.
14. Изменение исходной доменной структуры в танталате лития с градиентом состава в переменном электрическом поле / **Е.Д. Грешняков**, В.И. Пряхина, Б.И. Лисьих, М.С. Небогатилов, В.Я. Шур // Сборник тезисов XXII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XXII), Екатеринбург, Россия, 25-28 августа 2021 г. – С. 216.
15. Локальное переключение на неполярном срезе ниобата лития с контролируруемыми отклонениями от стехиометрического состава / **Е.Д. Грешняков**, А.П. Турыгин, В.И. Пряхина, В.Я. Шур // Сборник трудов десятого международного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование эко-систем» (LFPM 2021), Ростов-на-Дону, Россия, 27-28 декабря 2021 г. Т. 2. С. 47-48.