

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

САВЕЛЬЕВ Евгений Дмитриевич

ФОРМИРОВАНИЕ РЕГУЛЯРНОЙ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ
И ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ДЛИНЫ ВОЛНЫ В НИОБАТЕ ЛИТИЯ,
МОДИФИЦИРОВАННОМ МЕТОДОМ ПРОТОННОГО ОБМЕНА

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 – 2023

Оглавление

Оглавление

Введение.....	5
1 Литературный обзор.	13
1.1 Доменная структура одноосных сегнетоэлектриков.....	13
1.1.1 Сегнетоэлектрики. Основные понятия.	13
1.1.2 Эволюция доменной структуры при переключении поляризации. .	14
1.1.3 Экранирование деполяризующих полей	16
1.1.4 Кинетический подход для описания эволюции доменной структуры	19
1.1.5 Кинетика доменной структуры при переключении в сильно неравновесных условиях	21
1.2 Методы визуализации доменов	27
1.2.1 Селективное химическое травление	28
1.2.2 Оптическая визуализация.....	29
1.2.3 Сканирующая электронная микроскопия.....	30
1.2.4 Сканирующая зондовая микроскопия	31
1.2.5 Конфокальная микроскопия комбинационного рассеяния	33
1.2.6 Микроскопия генерации второй гармоники	34
1.3 Ниобат лития.	35
1.3.1 Основные физические свойства	35
1.3.2 Доменная структура ниобата лития	37
1.3.3 Эволюция доменной структуры при импульсном облучении ИК лазером	39
1.3.4 Эффект сохранения формы.....	43
1.4 Регулярные доменные структуры.....	44

1.4.1 Фазовый квазисинхронизм.....	44
1.4.2 Методы создания регулярных доменных структур.....	47
1.4.3 Литография электронным пучком.....	48
1.5 Оптические волноводы.....	50
1.5.1 Основные понятия.....	50
1.5.2 Типы волноводов	54
1.5.3 Метод создания волноводов протонным обменом.....	55
1.6 Краткие выводы.....	58
2 Исследуемые образцы, экспериментальные установки и методики.	59
2.1 Исследуемые образцы.....	59
2.2 Методики эксперимента.....	60
2.2.2 Исследование эволюции доменной структуры при переключении поляризации в однородном электрическом поле.....	60
2.2.3 Локальное переключение	61
2.3 Измерение зависимости концентрации H^+ от глубины.....	62
2.4 Визуализация доменной структуры	62
2.5 Краткие выводы.....	64
3 Эволюция доменной структуры в SPE CLN при переключении в однородном поле.	65
3.1 Аномальная кинетика полосовых доменов.	65
3.2 Квазипериодические доменные структуры.....	73
3.3 Изменение эволюции доменной структуры в следствие длительной выдержки SPE CLN.....	74
3.4 Зависимость пороговых полей роста полосовых доменов и пространственного распределения состава от длительности протонного обмена.....	76
3.5 Компьютерное моделирование протонного обмена в ниобате лития ...	78

3.6 Краткие выводы.....	80
4 Локальное переключение и создание регулярных структур в SPE CLN	82
4.1 Локальное точечное переключение.....	82
4.2 Переключение линейным сканированием.....	85
4.3 Создание регулярных доменных структур.....	86
Краткие выводы.....	87
5 Генерация второй гармоники в MgOCLN с РДС, созданной сфокусированным электронным пучком.	89
5.1 Создание регулярной доменной структуры сфокусированным электронным пучком	89
5.2 Измерение генерации второй гармоники	90
5.2 Особенности генерации второй гармоники.....	90
5.3 Краткие выводы.....	93
Заключение	94
Перспективы дальнейшей разработки темы	95
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	96
Список условных обозначений и сокращений.....	98
ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	101

Введение

Актуальность темы исследования и степень её разработанности

Сегнетоэлектрические кристаллы широко применяются в акустике [1], микроэлектронике [2] и оптике [3]. В последние годы бурно развивается доменная инженерия [4] - область знаний, изучающая способы создания в сегнетоэлектриках доменной структуры (ДС) заданной геометрии для практических применений.

Одним из наиболее широко используемых сегнетоэлектрических кристаллов является ниобат лития (LiNbO_3). Хорошо разработанная технология выращивания кристаллов методом Чохральского позволяет получать высококачественные кристаллы ниобата лития конгруэнтного состава (CLN) большого размера. CLN обладает высокими значениям пьезоэлектрических и нелинейно-оптических коэффициентов [5] и высокой температурой фазового перехода, что позволяет применять его для создания различных устройств акустооптики, нелинейной и интегральной оптики [6].

Оптические волноводы создают в кристаллах CLN для применений в области телекоммуникаций и интегральной оптики. Протонный обмен (proton exchange, PE) один из широко распространённых достаточно простых методов создания оптических волноводов в CLN [7]. В этом случае изменение коэффициента преломления в приповерхностном слое пластины CLN происходит за счет замены ионов лития на протоны. В качестве источника протонов обычно используют бензойную кислоту. Для реализации мягкого протонного обмена (soft proton exchange, SPE) в бензойную кислоту добавляют бензоат лития, что замедляет процесс обмена и приводит к созданию волновода с градиентом состава [8].

Создание регулярных доменных структур (РДС) в монокристаллах CLN позволяет использовать эффект фазового квазисинхронизма [9] для реализации генерации второй гармоники (ГВГ) и параметрической генерации

света с рекордно высокой эффективностью. Хорошо разработанной методикой создания РДС является приложение импульсов внешнего электрического поля с использованием системы полосовых электродов, созданных с помощью фотолитографии. В последнее время развиваются новые методы создания РДС с помощью локального переключения поляризации сканированием сфокусированным пучком электронов или ионов, а также приложением поля проводящим зондом сканирующего зондового микроскопа. Следует отметить, что важное практическое значение имеет создание оптических волноводов с регулярной доменной структурой для преобразования длины волны излучения, что требует исследования кинетики доменной структуры в кристаллах PE CLN. Следует отметить, что низкая проводимость модифицированного приповерхностного слоя PE CLN [10] затрудняет экранирование деполяризующего поля при переключении поляризации. При этом эволюция доменной структуры представляет собой сильно неравновесный процесс, который рассматривается как аналог фазового перехода первого рода. Создание оптических волноводов методом PE приводит к формированию градиента состава в приповерхностном слое, который создает «встроенное» электрическое поле, оказывающее существенное влияние на кинетику доменной структуры. Кроме того, приповерхностный слой является искусственным диэлектрическим зазором, который уменьшает эффективность внешнего экранирования и приводит к запаздыванию экранирования деполяризующего поля. Исследование особенностей эволюции доменной структуры при переключении поляризации при неполном экранировании деполяризующего поля и наличии градиента состава является важной фундаментальной задачей физики сегнетоэлектриков.

Цели работы: Изучить формирование регулярной доменной структуры и преобразование длины волны лазерного излучения в модифицированных монокристаллах ниобата лития.

Для реализации поставленных целей были сформулированы следующие **основные задачи:**

1. Выявить и объяснить особенности аномального роста полосовых доменов на полярной поверхности при переключении поляризации в монокристаллах ниобата лития, модифицированных методом мягкого протонного обмена.
2. Установить критерии контролируемого изменения пространственного распределения состава в поверхностном слое для управления диапазоном полей, в котором наблюдается аномальная кинетика доменной структуры в модифицированных монокристаллах ниобата лития.
3. Выявить условия создания квазипериодических и регулярных полосовых доменных структур в модифицированных монокристаллах ниобата лития.
4. Реализовать генерацию второй гармоники в ближнем УФ диапазоне в монокристаллах ниобата лития, легированных магнием, с регулярной доменной структурой, созданной методом сканирования сфокусированным электронным пучком.

Объекты исследования.

Пластины конгруэнтного ниобата лития толщиной 0,5 мм, вырезанные перпендикулярно полярной оси и отполированные до оптического качества, в которых проведен мягкий протонный обмен длительностью от 12 до 72 часов в бензойной кислоте с добавлением 3,0% бензоата лития при температуре 300°C.

Пластины конгруэнтного ниобата лития, легированного Mg с регулярной доменной структурой, созданной облучением сфокусированным электронным пучком Z- полярной поверхности, покрытой слоем фоторезиста.

Научная новизна работы:

1. Изучен эффект формирования и анизотропного роста полосовых доменов на полярной поверхности одноосного сегнетоэлектрика с

модифицированным поверхностным слоем в однородном электрическом поле.

2. Изучен эффект аномального уменьшения пороговых полей формирования и роста полосовых доменов на полярной поверхности одноосного сегнетоэлектрика с модифицированным поверхностным слоем, вызванный наличием градиента состава.
3. Продемонстрировано формирование квазипериодических полосовых доменных структур, растущих от плоской доменной стенки в модифицированных монокристаллах одноосного сегнетоэлектрика.

Теоретическая значимость проведенных исследований.

1. Продемонстрирована необходимость учета влияния градиента состава на пороговые поля образования и роста доменов в кристаллах с пространственно неоднородным составом.
2. Показано, что формирование структуры полосовых доменов в одноосном сегнетоэлектрике при переключении в растущем поле может быть описано в рамках модифицированной модели Колмогорова-Аврами.

Практическая значимость проведенных исследований

1. Исследованный анизотропный рост полосовых доменов открывает возможности для изготовления регулярных доменных структур в волноводах, созданных в монокристаллах ниобата лития методом мягкого протонного обмена.
2. Контролируемое значительное уменьшение пороговых полей при увеличении длительности протонного обмена представляет значительный интерес для развития методов доменной инженерии в интегральной оптике.
3. Получение излучения с длиной волны 374 нм методом генерации второй гармоники в монокристаллах ниобата лития с регулярной доменной структурой с периодом 2 мкм, созданной методом сканирования сфокусированным электронным пучком, представляет значительный

интерес для генерации ультрафиолетового излучения.

Методология и методы исследования.

Систематические экспериментальные исследования доменной структуры проводились с использованием современного высокоточного аналитического оборудования. *In situ* визуализация эволюции ДС производилась при помощи оптической микроскопии с использованием высокоскоростной камеры. Пространственное распределение ионов H^+ в исследуемых пластинах измерялось с помощью конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния света (КМКР). Неразрушающая визуализация ДС на поверхности выполнялась сканирующей микроскопией пьезоэлектрического отклика (СМПО). Визуализация доменов в объеме проводилась с использованием КМКР и микроскопии генерации второй гармоники Черенкова (МГВГ). Для создания изолированных доменов и доменных структур использовалось локальное переключение поляризации зондом сканирующего зондового микроскопа.

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

Положения, выносимые на защиту:

1. Аномальный рост полосовых доменов на полярной поверхности при переключении поляризации в монокристаллах ниобата лития, модифицированных методом мягкого протонного обмена, обусловлен неэффективным экранированием деполяризующего поля, вызванным наличием диэлектрического зазора.
2. Аномальное уменьшение порогового поля зарождения и роста полосовых

доменов в результате проведения мягкого протонного обмена обусловлено формированием в приповерхностном слое связанного внутреннего электрического поля, пропорционального градиенту состава.

3. Формирование квазипериодических доменных структур при росте полосовых доменов от плоской доменной стенки обусловлено электростатическим взаимодействием полосовых доменов с заряженными доменными стенками.
4. Создание стабильной регулярной доменной структуры с периодом 500 нм при локальном переключении спонтанной поляризации зондом сканирующего зондового микроскопа при повышенной температуре 358 К обусловлено ростом эффективности экранирования и уменьшением пороговых полей.
5. Генерация второй гармоники излучения с длиной волны 373 нм в легированном магнием ниобате лития с регулярной доменной структурой, созданной сфокусированным электронным пучком, с нормированной эффективностью 0,4%/(Вт·см), обусловлена высоким совершенством доменной структуры.

Апробация результатов.

Основные результаты работы были представлены на 5 российских и международных конференциях и симпозиумах: 1) Международной конференции “Исследование сегнетоэлектрических материалов российскими учеными. Столетие открытия сегнетоэлектричества” (Екатеринбург, 2020), 2) XXII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XXII) (Екатеринбург, 2021), 3) Международной конференции «Современные нанотехнологии» (IWMN-2022) (Екатеринбург, 2022), 4) Всероссийской научной конференции с международным участием «Енисейская Фотоника – 2022» (Красноярск, 2022), 5) Международной конференции International Symposium on Applications of Ferroelectrics (ISAF-PFM-ECAPD-2022) (Тур, Франция, 2022).

Соответствие паспорту научной специальности. Результаты, представленные в диссертационной работе, соответствуют пункту №1 «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления» Паспорта специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Публикации и личный вклад автора.

Основные результаты опубликованы в 8 печатных работах в том числе в трех статьях в рецензируемых научных журналах, определенных Перечнем ВАК РФ и входящих в международные базы цитирования Scopus и WoS, в пяти тезисах международных и всероссийских конференций и разработана одна программа для ЭВМ. 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 20-32-90192 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 с.н.с. А. Р. Ахматхановым. Изготовление образцов, переключение поляризации в однородном поле, визуализация ДС методами оптической микроскопии и КМКР, исследование параметров ДС, анализ и обработка результатов проводились лично автором. Локальное переключение поляризации и визуализация ДС методом СМПО проводились совместно с к.ф.-м.н., м.н.с. Б.Н. Слаутиным, м.н.с. Л.В. Гимадеевой и м.н.с. А.С. Абрамовым. Визуализация ДС методом МГВГ проводилась совместно с н.с. М. С. Небогатиковым и к.ф.-м.н., м.н.с. А.С. Слаутиной.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы. Общий объем работы составляет 119 страниц, включая 65 рисунков, 1 таблицу и список литературы из 170 наименований.

1 Литературный обзор.

1.1 Доменная структура одноосных сегнетоэлектриков

1.1.1 Сегнетоэлектрики. Основные понятия.

Сегнетоэлектриком называется диэлектрик, обладающий в определенном интервале температур спонтанной поляризацией, ориентированной в двух или более направлениях, которую можно изменить приложением внешнего электрического поля.

В одноосных сегнетоэлектриках наличие спонтанной поляризации приводит к тому, что на полярных поверхностях возникают связанные заряды, которые создают деполяризующее поле, которое стремится изменить направление спонтанной поляризации и приводит к созданию доменной структуры. Поле существующее в кристалле экранируется с помощью нескольких механизмов экранирования, что приводит к его компенсации.

Полярная компонента локального электрического поля ($E_{loc.z}$), при его приложении, пространственно не однородна и изменяющееся со временем вызывает эволюцию доменной структуры в одноосном сегнетоэлектрике. Данная компонента является суммой состоящий из следующих частей: (1) внешнее поле ($E_{ex.z}$), создаваемое приложением по средствам электродов внешним источником, (2) деполяризующее поле ($E_{dep.z}$), создаваемое связанными зарядами на границах, (3) поле внешнего экранирования ($E_{scr.z}$), возникающие благодаря быстрому перераспределению зарядов на электродах, (4) поле объемного экранирования ($E_{b.z}$), возникает из-за различных сравнительно медленных процессов объемного экранирования (Рисунок 1.1б) [11,12].

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

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

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

Существование остаточного деполаризующего поля вызвано неполной компенсацией деполаризующего поля за счет внешнего экранирования, благодаря существованию естественного или искусственного диэлектрического слоя на поверхности сегнетоэлектрика. Кинетика экранирования деполаризующего поля определяет эволюцию доменной структуры при переключении поляризации.

1.1.2 Эволюция доменной структуры при переключении поляризации

При приложении внешнего электрического поля к монодоменному сегнетоэлектрическому кристаллу можно выделить пять основных стадий эволюции доменной структуры: (а) появление новых доменов, (б) рост в полярном направлении, (в) боковой рост, (г) коалесценция доменов и (д) самопроизвольное обратное переключение после выключения внешнего поля [13,11] (Рисунок 1.1).

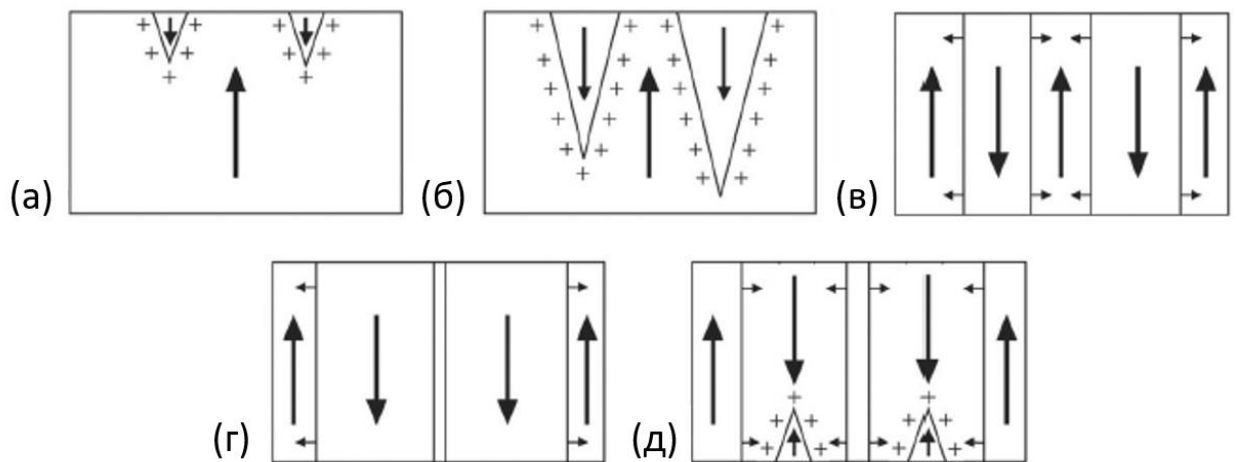


Рисунок 1.1 – Основные стадии эволюции доменной структуры при переключении поляризации: (а) образование новых доменов, (б) рост в полярном направлении, (в) боковой рост, (г) коалесценция доменов, (д) самопроизвольное обратное переключение после выключения поля [14]

Исследование образования новых доменов при переключении из монодоменного состояния чрезвычайно сложно, поскольку требует визуализации появляющихся изолированных игольчатых нанодоменов с заряженной доменной стенкой (Рисунок 1.1а). В реальности необходимо

понимать, что единственный способ получить монокристалл это охлаждение в постоянном электрическом поле с переходом через точку Кюри, то есть температуру сегнетоэлектрического фазового перехода. Обычно, при исследовании последовательно прикладывают импульсы с амплитудой разного знака, при таком переключении наблюдаются остаточные нанодомены [15].

При прямом прорастании игольчатые домены быстро прорастают в полярном направлении (Рисунок 1.1б). Непосредственное наблюдение роста домена сталкивается с экспериментальными трудностями и все еще плохо изучено. Недавние исследования роста доменов на неполярном срезе при локальном переключении позволили выявить механизм прямого прорастания, представляющий собой генерацию ступеней на доменной стенке на поверхности и движение заряженных кинков [16].

Стадия бокового роста, представляющая собой движение стенки в направлении, перпендикулярном полярному, лучше всего изучена *in situ* оптическими методами с высоким разрешением по времени (Рисунок 1.1в). Форма растущих изолированных доменов зависит от условий переключения [17-19]. Изменение величины приложенного поля и температуры, модификация поверхностного слоя [20–22], и тип электродов [23], позволяют создавать различные формы доменов, определяемые не только симметрией кристалла, но и кинетикой роста.

Коалесценция представляет собой слияние доменов, когда переключение поляризации близко к завершению (Рисунок 1.1г). Торможение или остановка сближающихся доменных стенок, вызванная электростатическим взаимодействием, приводит к существованию остаточных изолированных доменов [20]. Кроме того, при слиянии изолированных доменов в форме выпуклых многоугольников наблюдается сверхбыстрое восстановление ориентации стенок. Процесс сохранения формы обусловлен формированием короткоживущих быстрых доменных стенок [14].

После отключения внешнего электрического поля может наблюдаться спонтанное или самопроизвольное обратное переключение. В случае обратного переключения возможно частичное или полное восстановление исходной доменной структуры в связи с ростом доменов с исходным направлением спонтанной поляризации или остаточных доменов (Рисунок 1.1д) [24].

1.1.3 Экранирование деполяризующих полей

Деполяризующие поля в сегнетоэлектрических материалах могут быть скомпенсированы с помощью различных механизмов внешнего и объемного экранирования.

Внешнее экранирование возможно благодаря перераспределению зарядов на полярных поверхностях.

В образцах со свободной не покрытой электродами полярной поверхностью экранирование происходит за счет адсорбции ионов из внешней среды или поверхностного пробоя, а в вакууме за счет эмиссии электронов (Рисунок 1.2).

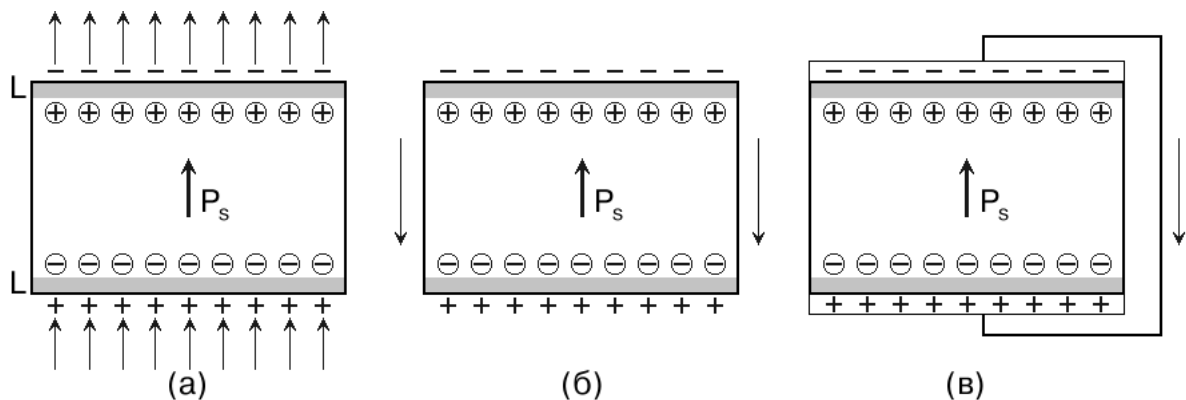


Рисунок 1.2 – Схематическое изображение механизмов внешнего экранирования: (а) пробой во внешней среде или эмиссия электронов, (б) поверхностная проводимость по боковым граням кристалла, (в) перераспределение заряда на электродах

В сегнетоэлектрическом конденсаторе со сплошными электродами на полярных поверхностях экранирование сопровождается током во внешней цепи.

Все рассмотренные механизмы не позволяют полностью заэкранировать деполяризующее поле из-за наличия в любом сегнетоэлектрике собственного или искусственного приповерхностного диэлектрического слоя [25] (Рисунок 1.3). Пространственное разделение связанных и экранирующих зарядов приводит к существованию остаточного деполяризующего поля, экранирование которого происходит за счет медленных процессов объемного экранирования.

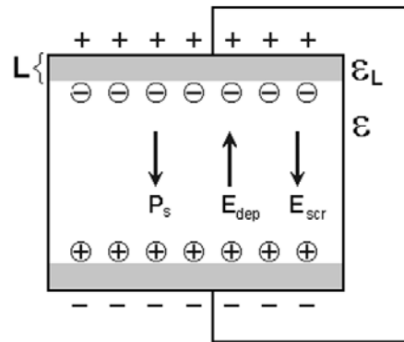


Рисунок 1.3 – Распределение полей в сегнетоэлектрическом конденсаторе с диэлектрическим слоем.

Объемное экранирование может быть вызвано: объемной проводимостью, переориентацией дипольных дефектов, или инжекцией носителей заряда из электродов через диэлектрический зазор (Рисунок 1.4).

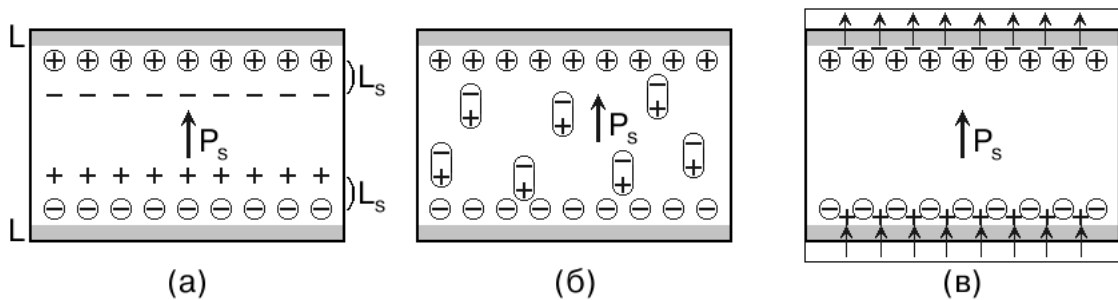


Рисунок 1.4 – Схематическое изображение механизмов внутреннего экранирования: (а) перераспределение заряда в объеме, (б) переориентация дипольных дефектов, (в) инжекция носителей заряда через поверхностный диэлектрический зазор

Объемная проводимость в сегнетоэлектриках зависит от температуры и может иметь электронно-дырочный и ионный характер [26]. В LN и родственных ему кристаллах при высоких температурах собственную проводимость обеспечивает диффузия ионов лития в каналах, образованных кислородными октаэдрами, вдоль полярного направления.

Переориентация дипольных дефектов. В реальных сегнетоэлектриках существуют дипольные дефектные кластеры [27,15], которые в LN состоят из четырех вакансий лития и одного иона Nb на месте лития: $[Nb^{4+}_{Li}] = 4[V^-_{Li}]$ [28] (Рисунок 1.5).

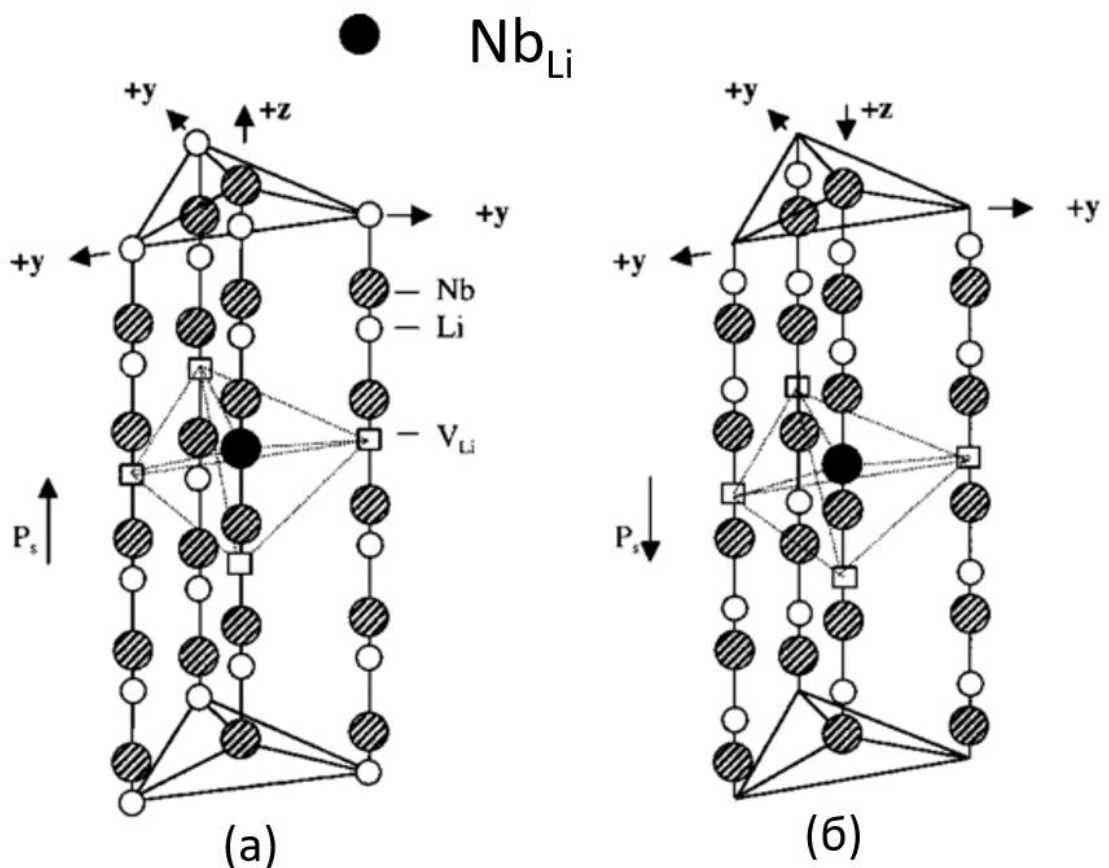


Рисунок 1.5 – Схема конфигураций дипольных дефектов в CLN, соответствующих направлениям поляризации (а) $+P_s$ и (б) $-P_s$ [28]

После переключения поляризации дефектный кластер изменяет ориентацию термоактивационным способом на более выгодную для нового направления спонтанной поляризации [28] (Рисунок 1.5).

Инжекция носителей заряда процесс туннелирования носителей заряда из внешнего электрода в сегнетоэлектрический кристалл индуцированное деполяризующем полем в области диэлектрического зазора [29]. Инжектированные заряды участвуют в объемном экранировании. Инжекция наблюдается только для металлических электродов и невозможна для электродов из жидкого электролита.

Объемное экранирование, обеспеченное всеми приведенным механизмами. Благодаря конкуренции механизмов экранирования можно наблюдать множество возможных времен релаксации.

Внешние процессы экранирования имеют значительно меньшие характерные времена чем процессы объемного экранирования. Характерные времена этих процессов изменяются в интервале от миллисекунд до месяцев. Цикл переключения, как правило, занимает куда меньше времени чем необходимо процессу объемного экранирования, по этому поле объемного экранирования не успевает существенно поменяться за такой цикл.

1.1.4 Кинетический подход для описания эволюции доменной структуры

В рамках кинетического подхода эволюция доменной структуры рассматривается как пример твердофазного фазового перехода первого рода, определяемого процессами зародышеобразования [30]. При этом рассматривается аналогия роста доменов и кристаллов. При таком подходе доменная стенка, рассматривается как фазовая граница, а домены как фазовые объемы. Эволюция доменной структуры в поле является результатом генерации одно-, двух- и трехмерных зародышей с выгодной ориентацией спонтанной поляризации (Рисунок 1.6).

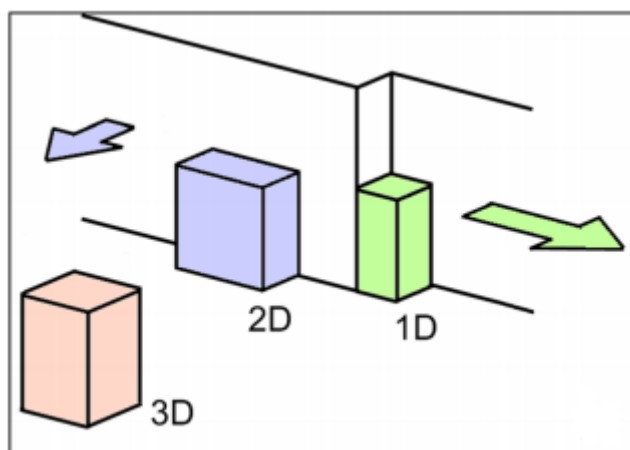


Рисунок 1.6 – Схематическое изображение процессов зародышеобразования 1D, 2D и 3D [12]

Для объяснения сложной формы доменов и доменных структур хорошо подходит кинетический подход [17,11]. Движение доменной стенки происходит за счет генерации на ней ступеней толщиной в элементарную ячейку (пары кинков) путем 2D-зародышеобразования (Рисунок 1.7а). 1D-зародышеобразования это процесс движение кинка вдоль стенки. Вероятность зародышеобразования определяется локальным превышением над порогом полярной компоненты поля усредненной по размеру зародыша [12]:

$$\Delta E_{loc.z}(r, t) = E_{loc.z}(r, t) - E_{th} \quad (1.3)$$

Полевая зависимость скорости генерации ступеней:

$$dn_s/dt(E) = k (E_{loc} - E_{th.st}) \quad (1.4)$$

где n_s – концентрация ступеней.

Полевая зависимость скорости движения кинка:

$$v_k(E) = \mu_k (E_{loc} - E_{th.k}) \quad (1.5)$$

где μ_k – подвижность кинка.

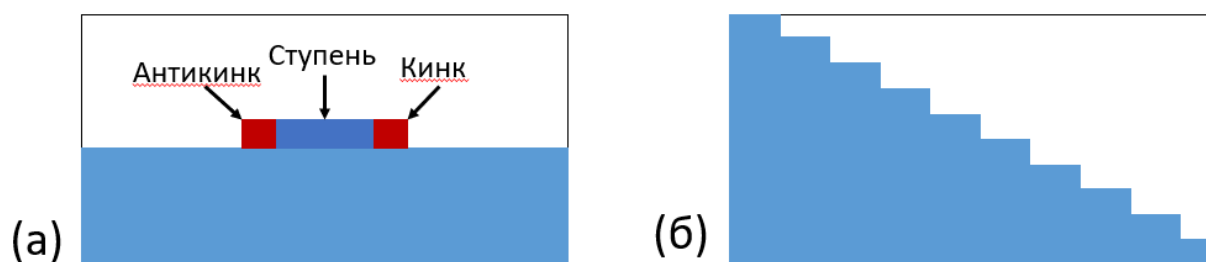


Рисунок 1.7 – (а) Движение доменной стенки за счет генерации ступеней и движения кинков, (б) “плоская” доменная стенка, отклонённая от основного кристаллографического направления

1.1.5 Кинетика доменной структуры при переключении в сильно неравновесных условиях

Влияние запаздывания объёмного экранирования на эволюцию доменной структуры было рассмотрено на примере сдвига плоской доменной стенки из полностью заэкранированного состояния в плоском сегнетоэлектрическом конденсаторе с диэлектрическим зазором (Рисунок) [31]. Вероятность образования ступени носит стохастический характер, равновероятный на всей доменной стенке.

Пространственное распределение поля объёмного экранирования при сдвиге доменной стенки не происходит если процесс объёмного экранирования протекает медленно. Положение зарядов, экранировавших ее исходное положение и изменение знака связанных зарядов, ведет к уменьшению переключающего поля. В результате за доменной стенкой вблизи электрода образуется шлейф связанного и экранирующего зарядов с плотностью $2P_s$. Создаваемое зарядами поле экранируется за счет тока во внешней цепи, однако наличие диэлектрического зазора приводит только к частичному быстрому экранированию поля.

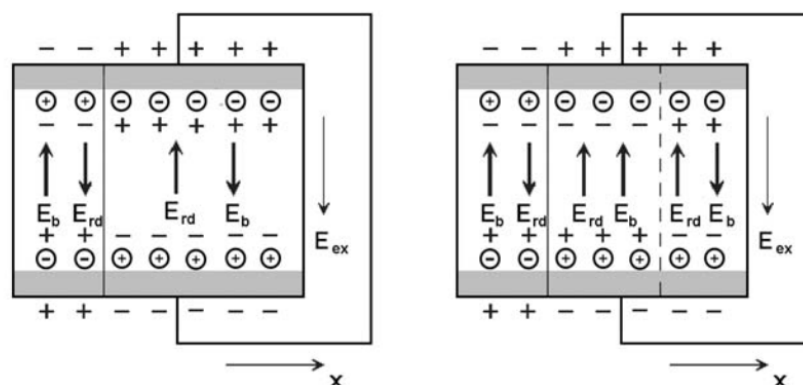


Рисунок 1.8 – Схема изменения распределения полей и зарядов при сдвиге плоской доменной стенки из заэкранированного состояния. Слева – стенка в первоначальном состоянии, справа – после сдвига [32]

При расчёте замедляющего действия E_{rd} , можно ограничиться рассмотрением плоского полосового конденсатора, ширина которого равна сдвигу доменной стенки Δx , а плотность заряда $-\sigma_b$ уменьшена по сравнению с P_S за счет внешнего экранирования [33]:

$$\sigma_b = \frac{L}{d} \frac{\varepsilon}{\varepsilon_L} P_S (1 + k) \quad (1.6)$$

где k – степень экранирования ($-1 < k < 1$).

При таком рассмотрении величина полярной компоненты остаточного деполяризующего поля $E_{rd.z}(\Delta x)$, усредненного по толщине образца, задается формулой [33,34]:

$$E_{rd.z}(\Delta x) = \frac{2\sigma_b}{\varepsilon\varepsilon_0} F\left(\frac{\Delta x}{d}\right), \quad (1.7)$$

$$\text{где } F(A) = \frac{1}{\pi} [2 \arctg(A) + A \cdot \ln(1 + A^{-2})] \quad (1.8)$$

Если предположить, что мгновенная скорость движения доменной стенки пропорциональна превышению переключающего поля над порогом, то движение будет замедляться с увеличением сдвига [34]:

$$v(E) = \mu (E_{loc.z} - E_{th.z}) \quad (1.9)$$

Стенка остановится при $E_{loc.z} - E_{th.z} = 0$, а после выключения внешнего поля, произойдет полное обратное переключение, под действием E_{rd} и

нескомпенсированного поля не успевших перестроиться экранирующих зарядов.



Рисунок. 1.9 – Коррелированное зародышеобразование - образование "цепи доменов" при переключении из полидоменного состояния в германате свинца в сильном поле [35]

При неэффективном экранировании может наблюдаться *дискретное переключение* за счет формирования и роста ансамбля изолированных доменов, возникающих за счет *эффекта коррелированного зародышеобразования*. Этот эффект впервые наблюдался при переключении в однородном поле в пластинах одноосного сегнетоэлектрика германата свинца (PbTe) [36]. Было показано, что при переключении перед доменной стенки возникала цепь изолированных доменов диаметром менее 10 мкм (Рисунок 1.9). Коррелированное зародышеобразование наблюдалось также в CLN (Рисунок 1.10Рис)

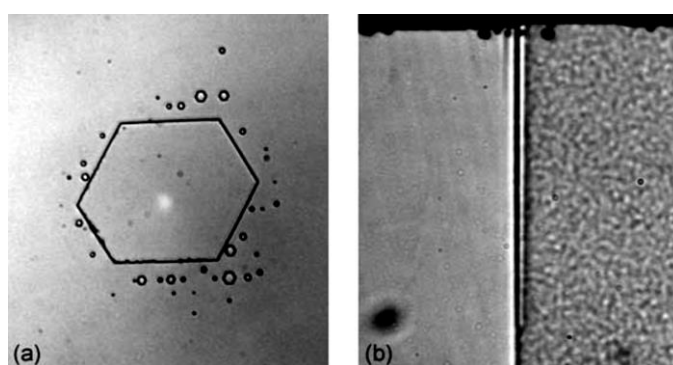


Рисунок 1.10 – Образование изолированных доменов при росте гексагонального домена в CLN. (а) Z+ поверхность, (б) Y сечение [32]

Переключение поляризации под действием серии импульсов сопровождалось многократным последовательным образованием цепей несквозных иглообразных доменов, опоясывавших исходный домен, что

приводило к формированию "широкой доменной стенки" (Рисунок 1.11). Плотность изолированных доменов достигала 10^6 см^{-2} . Возникающие цепи доменов были ориентированы вдоль Y -кристаллографических направлений [36].

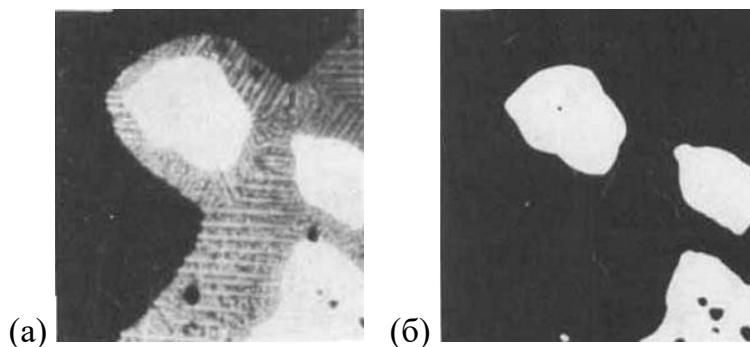


Рисунок 1.11 – (а) Самоорганизованная структура изолированных доменов, возникшая в PGO при переключении из (б) полидоменного состояния серией импульсов поля

Компьютерное моделирование выявило, что возникающий перед доменной стенкой максимум поля на небольшой глубине от поверхности на расстоянии близком к толщине диэлектрического зазора L появляется при появлении за смещающейся доменной стенкой шлейфа остаточного деполяризующего поля (Рисунок 1.12).

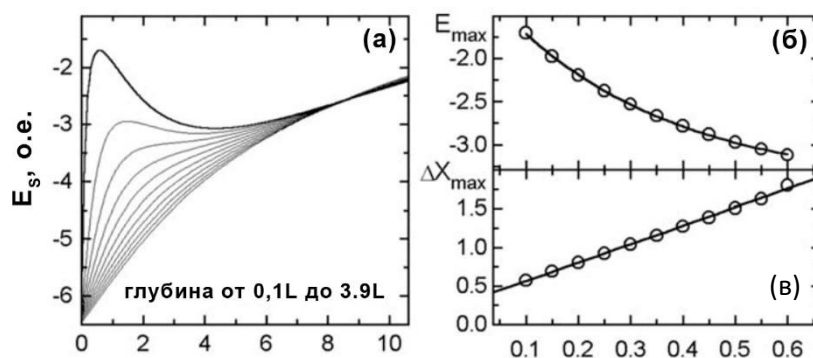


Рисунок 1.12 – (а) Результаты компьютерного моделирования пространственного распределения локального значения электрического поля E_{loc} вблизи полосового домена на различной глубине от поверхности.

Зависимость от глубины (б) величины максимума E_{loc} и (в) расстояния от доменной стенки до положения максимума. Расстояния и глубина нормированы на толщину диэлектрического зазора [32]

Таким образом, движение доменной стенки как целого переходит в дискретный процесс образования цепей доменов перед стенки.

Наличие искусственного диэлектрического зазора уменьшает эффективность внешнего экранирования. При этом реализуются сильнонеравновесные условия переключения поляризации, при которых качественно изменяется кинетика доменной структуры.

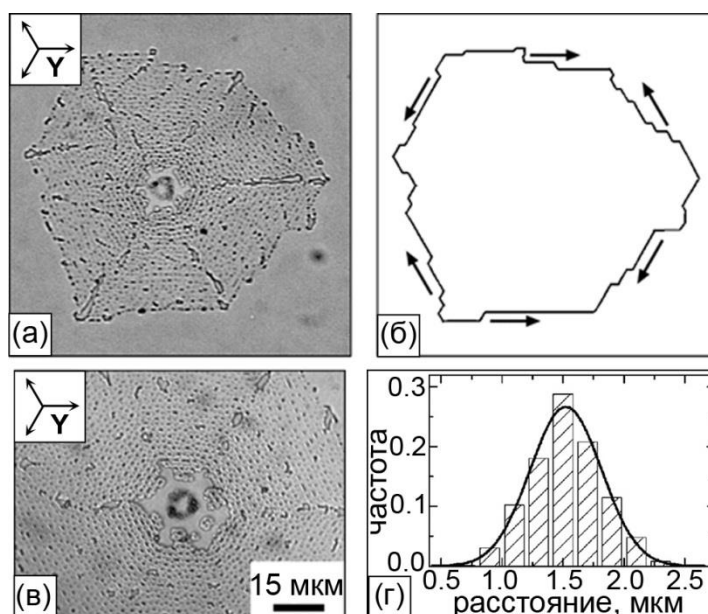


Рисунок 1.13 – Паутинообразная доменная структура, образующаяся при переключении в однородном поле в стехиометрическом танталате лития с искусственным диэлектрическим слоем. (а), (в) Оптические изображения, после селективного травления. (б) Схематическое изображение границы ансамбля. (г) Гистограмма распределения расстояний между соседними доменами

Экспериментально было продемонстрировано что в пластинах стехиометрического танталата лития SLT при переключении поляризации диэлектрический слой (фоторезист толщиной 2 мкм) играет важную роль. Эксперименты показали, что в однородном электрическом поле движение

доменной стенки сменяется дискретным переключением, которое приводит к формированию паутинообразной доменной структуры (Рисунок 1.13).

На начальном этапе вокруг отверстия в диэлектрическом слое образовывался шестиугольный домен. Последующее переключение осуществлялось за счет формирования и роста квазирегулярной самоорганизованной структуры (ансамбля), состоящей из изолированных иглообразных нанодоменов.

Рост ансамбля следовал всем стадиям роста макроскопического изолированного домена. При этом граница ансамбля играла роль доменной стенки. Формирование и рост вдоль границы ансамбля изолированных доменов соответствовало росту ступеней. По аналогии с ростом изолированного домена граница области переключения имело гексагональную форму, грани которой были ориентированы вдоль Y -кристаллографических направлений. Статистический анализ изображений показал, что среднее расстояние между изолированными доменами имеет один порядок с толщиной диэлектрического слоя (Рисунок 1.13г).

Коррелированное зародышеобразование наблюдалось также при переключении в однородном поле в кристаллах CLN, в которых протонным обменом был создан однородный модифицированный слой (без градиента состава) (Рисунок 1.14) [21]. Регистрация мгновенных изображений в режиме реального времени позволила выявить существование перед движущейся доменной стенкой полосы, заполненной нанодоменами. Рост домена в этом случае осуществлялся за счет появления новой цепи нанодоменов перед полосой и слияния нанодоменов с движущейся доменной стенкой.

Было выявлено несколько сценариев эволюции доменной структуры в зависимости от толщины слоя и превышения поля над порогом: (1) рост гексагональных доменов, (2) анизотропный рост широкой доменной границы и (3) рост доменных лучей (полосовых доменов) вдоль выделенных кристаллографических направлений (Y^+), с дальнейшим образованием самоорганизованной квазирегулярной структуры [37]. Так же было

обнаружено что рост доменных лучей начинается в Y- кристаллографических направлений и приводит к образованию паутиной структуры (рисунок 1.14).

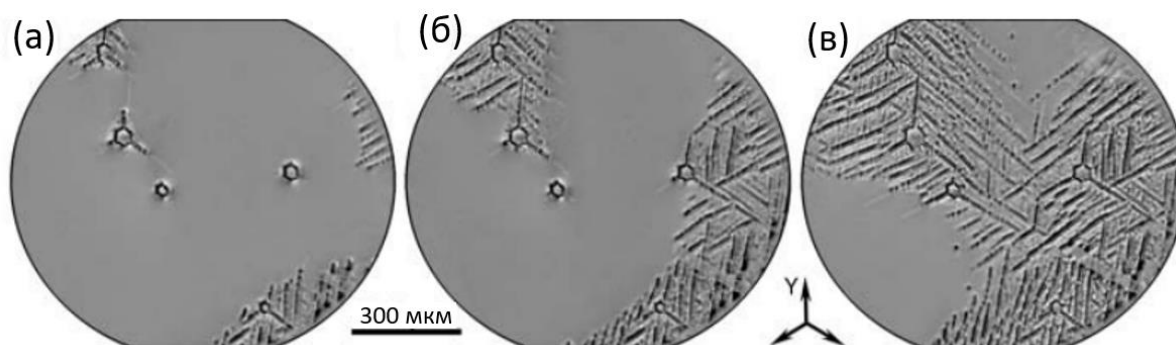


Рисунок 1.14 – Эволюция доменной структуры *in situ* оптическая микроскопия. CLN с поверхностным слоем модифицированным методом протонного обмена, толщина слоя 3,4 мкм Превышение над порогом 1,4 кВ/мм. Время от начала переключения: (а) 11,5 с, (б) 13,1с, (в) 15,5 с[37]

1.2 Методы визуализации доменов

Изменение направления поляризации кристаллов LN под действием внешнего электрического поля, очевидно, сопровождается изменением их доменной структуры. Таким образом, исследование кинетики доменной структуры представляет собой детальное изучение процессов переключения поляризации сегнетоэлектриков. Методы исследования доменной структуры могут быть разделены на две основные группы:

1. **Интегральные методы** измеряют такие характеристики как петли гистерезиса, ток и заряд переключения, пиросигнал, пьезосигнал, рассеяни света. Даже при очень больших скоростях переключения подобный подход позволяет проводить исследования. Необходимость же привлечения дополнительных модельных представлений и сложность интерпретации относиться к недостаткам интегральных методов.

2. **Методы визуализации** превосходят по своим возможностям интегральные методики, поскольку позволяют непосредственно извлекать информацию об эволюции ДС. Однако, многие из этих методов, например

оптические, применимы лишь к ограниченному набору сегнетоэлектриков и, кроме того, практически неприменимы к исследованию быстрых процессов.

1.2.1 Селективное химическое травление

Селективное химическое травление – впервые использованное Хутоном и Мерцем [38] для визуализации ДС в титанате бария является очень простым в использовании и популярным методом. Метод опирается на различие в скорости травления поверхностей с различным направлением спонтанной поляризации. Выявленный травлением рельеф ДС в дальнейшем можно визуализировать оптической, сканирующей электронной или зондовой микроскопией.

Плавиковая кислота (HF) либо смесь плавиковой и азотной кислот (HNO_3) [39], обычно используется для селективного химического травления LN. Такой подход используется для выявления ДС как на полярных поверхностях (Z-срез), так и на неполярных (Y-срез). Скорости травления Z– и Y– срезов более чем на два порядка больше, чем Z+ и Y+ срезов [40]. При наблюдении в отраженном свете на поверхности после травления наблюдается рельеф, соответствующий статической поверхностной доменной структуре в момент травления.

Следует отметить, что продукты травления, неоднородно распределенные по поверхности, затрудняют процесс травления. Кроме того, травление само по себе может привести к изменению формы выявляемых доменов [41]. При длительном травлении форма доменов может в значительной мере искажаться за счет травления боковых поверхностей, вплоть до полного исчезновения домена, поэтому исследование нанодоменных структур в кристаллах LN этим методом не представляется возможным.

К другим недостаткам метода можно отнести необходимость удаления электродов с поверхности образца (эту проблему можно решить, если в качестве электродов использовать жидкий электролит), невозможность наблюдения изменений ДС, происходящих в промежутке между окончанием

импульса поля и травлением (например, спонтанное обратное переключение при выключении внешнего поля). Поскольку травление является процедурой, разрушающей поверхность образца, это делает невозможным повторное переключение образца в тех же условиях, что и до травления.

1.2.2 Оптическая визуализация

Непосредственная визуализация ДС при помощи поляризационного оптического микроскопа является наиболее простым способом исследования особенностей перестройки ДС при переключении поляризации сегнетоэлектрика под действием внешнего электрического поля [42-44,13]. В пределах своей применимости метод позволяет получить достаточно высокое пространственное разрешение (до 0,5 мкм), а использование различных методов быстрой регистрации изображений (скоростная фото- или видеосъемка, а также стробоскопическое освещение [45]) обеспечивает высокое временное разрешение (до 10 нс [17, 46]), необходимое для исследования быстрых процессов. Количественная информация о динамике ДС в процессе переключения (скорость движения доменных стенок, количество, размер, форма отдельных доменов) извлекается за счет статистической обработки полученных изображений.

Необходимым условием визуализации ДС с помощью оптической микроскопии является получение оптического контраста доменов или контраста доменных стенок. В кристаллах LN, обладающих сильно выраженным электрооптическим эффектом [47-50, 40], 180-градусная ДС может быть визуализирована при приложении электрического поля вдоль полярной оси кристалла. Тогда для света, распространяющегося вдоль полярной оси, электрооптический эффект вызывает изменение коэффициента преломления. Скачек показателя преломления на доменных стенках вызван тем, что знак изменения различен в доменах с различным направлением спонтанной поляризации. Подобный эффект позволяет наблюдать контраст доменных стенок в скрещенных поляризаторах [47, 51]. Внешнее электрическое поле, приложенное к образцу, не только переключает ДС, но и

служит для визуализации ДС в процессе переключения. Внутреннее остаточные деполяризующие поля, образованные заряженными доменными стенками, в LN, так же дает контраст доменных стенок даже в отсутствие внешнего электрического поля.

1.2.3 Сканирующая электронная микроскопия

Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) может применяться как для визуализации ДС, выявленной селективным химическим травлением, так и для непосредственного исследования ДС без применения дополнительной модификации поверхности для выявления доменов [52-59]. Использование просвечивающего электронного микроскопа позволяет исследовать ДС с чрезвычайно высоким пространственным и временным разрешением [57-58, 53]. Основным недостатком использования просвечивающей электронной микроскопии является его применимость только к сверхтонким образцам (порядка 100 нм).

Другой метод для визуализации ДС основан на детектировании вторичных электронов, возбужденных сканирующим электронным пучком растрового электронного микроскопа. Существует зависимость эмиссии вторичных электронов от рельефа поверхности исследуемого сегнетоэлектрика [52, 58, 55, 56]. Основная проблема метода связана с тем, что облучение электронным пучком приводит к зарядке поверхности кристалла. Следствием этого является искажение электрического потенциала поверхности, и создание электрических полей, способных привести к перестройке ДС. Нанесение очень тонкого (десятки нанометров) слоя металла или полупроводника на поверхность кристалла решает проблему избыточного заряда [52]. Проводящий слой должен быть достаточно тонким, чтобы позволить электронам при сканировании проникать в поверхностный слой сегнетоэлектрика.

Параметры эксперимента (ускоряющее напряжение, плотность тока электронного луча, угол падения, скорость сканирования) могут быть подобраны таким образом, что разность токов электронов, бомбардирующих

поверхность, и отраженных и вторичных электронов, покидающих поверхность сегнетоэлектрика, компенсируется объемной проводимостью [52] В этом случае поверхность остается незаряженной, и на изображении ДС наблюдается контраст доменов. При небольшом отклонении от этого равновесия на изображении возникает контраст доменных стенок [52, 60]. Возможно вызвать переключение спонтанной поляризации сегнетоэлектрика при значительном отклонении от равновесия. Метод обладает высоким пространственным разрешением (менее 1 мкм), однако, возможность исследования быстрых процессов ограничена.

1.2.4 Сканирующая зондовая микроскопия

Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) обладает чрезвычайно высоким пространственным разрешением – нанометровое разрешение в плоскости сканирования и субнанометровое разрешение вдоль вертикальной оси, а также многообразием режимов работы, позволяющих регистрировать распределение доменов на поверхности сегнетоэлектриков.

Высокое пространственное разрешение методики достигается за счет использования специальных сенсоров – кантилеверов, представляющих собой микробалки, закрепленные на одном конце и с микроиглой (зондом) на другом конце. Использование пьезокерамик, дающие возможность точно позиционировать зонд над образцом и радиус закругления зонда порядка нанометров дают высокое пространственное разрешение.

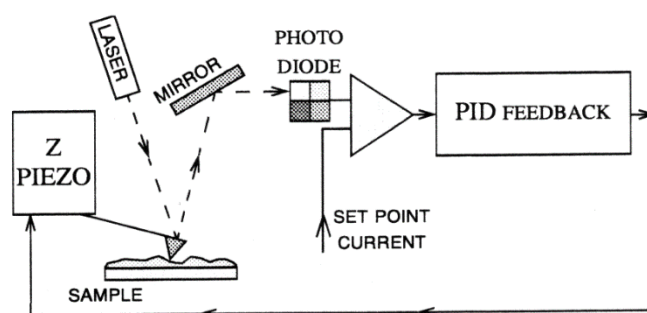


Рисунок 1. 15 – Блок-схема СЗМ микроскопа

Высокое разрешение вдоль вертикальной оси объясняется тем, что даже небольшие вариации во взаимодействии между зондом и поверхностью образца приводят к изгибу кантилевера, который регистрируется по

отклонению лазерного луча, отражающегося от конца кантилевера, на котором закреплен зонд. Использование в системе обратной связи (Рисунок 1.15) позволяет использовать режим постоянного сигнала (постоянной силы), при котором регистрируется смещение кантилевера по вертикали, а изгиб поддерживается в зафиксированном состоянии. При работе в режиме постоянного тока изгиб кантилевер не смещается по вертикали, и регистрируется величина его изгиба при взаимодействии с поверхностью образца.

Атомно-силовая микроскопия (АСМ), регистрирующая близкодействующие силы (на пример Ван-дер-Ваальсовы силы) при измерении рельефа, является основным режимом работы СЗМ. АСМ позволяет выявлять 90° ДС в многоосных сегнетоэлектриках и визуализировать ДС после селективного химического травления. В последнем случае наличие 90° доменных стенок приводит к различным наклонам поверхности по разные стороны от стенок. Эта методика успешно использовалась для изучения статических ДС в титанате свинца (PbTiO_3 , РТ) [61, 62] и ВТ [63].

При исследовании сегнетоэлектриков силовая микроскопия пьезоэлектрического отклика (СМПО) [64] является наиболее универсальной методикой. СМПО дает возможность наблюдать ДС и пространственное распределение поляризации даже в случае полного экранирования связанных зарядов. Во время сканирования поверхности образца методом СМПО регистрируются механические колебания, полученные за счет обратного пьезоэффекта, на чистоте приложенного поля. Поле прикладывается между прижатым, к поверхности образца зондом и нижним электродом. Очевидно, что в антипараллельных доменах колебания возникают в противофазе, поскольку знаки пьезоэлектрических коэффициентов определены направлением P_S . В общем случае колебания поверхности могут происходить как в вертикальном сечении (изменение толщины), так и в поперечном направлении (измерение геометрических размеров образца в плоскости

сканирования). Регистрация вертикального отклонения кантилевера и его скручивания (амплитуда и фаза на частоте прикладываемого поля), дает возможность восстановить пространственное распределение всех трех проекций поляризации вблизи поверхности. Наряду со своей универсальностью метод обладает высоким пространственным разрешением (порядка 10 нм), что обуславливает его широкое применение для исследования статической ДС сегнетоэлектриков.

С помощью СЗМ можно не только визуализировать ДС, но и производить локальное переключение поляризации с последующим контролем образовавшейся ДС [65, 66]. Прикладывая поле противоположного знака, можно стереть нанодомены [66] полученные локальным переключением, так как переключение обратимо. Такое обратимое локальное переключение может быть использовано для записи информации с плотностью, превышающей 10 Гбит/см².

1.2.5 Конфокальная микроскопия комбинационного рассеяния

Регистрацию спектров КР, чувствительных к механическим напряжениям [67, 68], используют для визуализации доменных стенок в сегнетоэлектриках, поскольку вблизи доменных стенок обнаружены области механических напряжений микронных размеров [76].

Авторы работы [70] наблюдали домены с использованием методики КМКР при приложении внешнего электрического поля. С другой стороны, в работе [71] в регулярной доменной структуре в LN легированном E_r , при температуре 120°C наблюдалось незначительное изменение спектра комбинационного рассеяния вблизи доменных стенок в области 600 см⁻¹, авторы пришли к выводу что этот метод неэффективен для визуализации доменов. Так же была публикация [72], сообщающая о смещении линии спектра области 580 см⁻¹ на 1.5 см⁻¹.

Работы [73, 74, 77] продемонстрировали существенное вариацию интенсивности нескольких линий комбинационного рассеяния вблизи доменной стенки в РДС в CLN. Используя эффект изменения интенсивности

линий, можно построить двумерные и трёхмерные карты доменных стенок как на поверхности кристалла так и в объеме CLN [62, 76].

1.2.6 Микроскопия генерации второй гармоники

Визуализация доменов в сегнетоэлектриках методом микроскопии генерации второй гармоники (МГВГ) основана на измерении интенсивности сигнала второй гармоники, полученного при облучении сфокусированным пучком накачки [77]. В этом случае генерация сигнала второй гармоники происходит неколлинеарно излучению накачки (Рисунок 1.16а), поэтому ее называют генерацией второй гармоники типа Черенкова (Cherenkov-type second harmonic generation) [78]. При использовании неполяризованного излучения накачки в двуосном оптическом кристалле в общем случае наблюдается генерация второй гармоники на обыкновенной и на необыкновенной волне (Рисунок 1.16б).

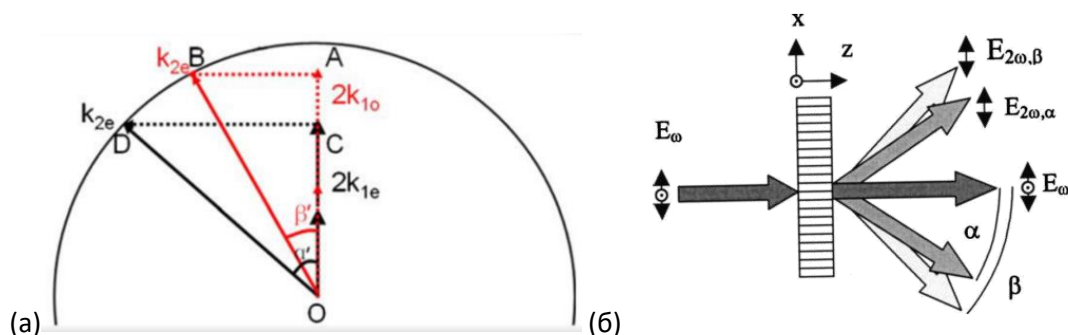


Рисунок 1.16 – (а) Векторная схема фазового синхронизма при генерации второй гармоники на доменной стенке. (б) Схема генерации сигнала второй гармоники при прохождении излучения накачки через сегнетоэлектрик с регулярной доменной структурой

Как правило, в качестве излучения накачки используется импульсный (наносекундный или фемтосекундный) лазер накачки, излучающий в ближнем ИК диапазоне [78]. Сигнал второй гармоники детектируется с помощью фотоэлектронного умножителя. Сигнал второй гармоники и волны накачки разделяются с помощью пространственной маски (Рисунок 1.17).

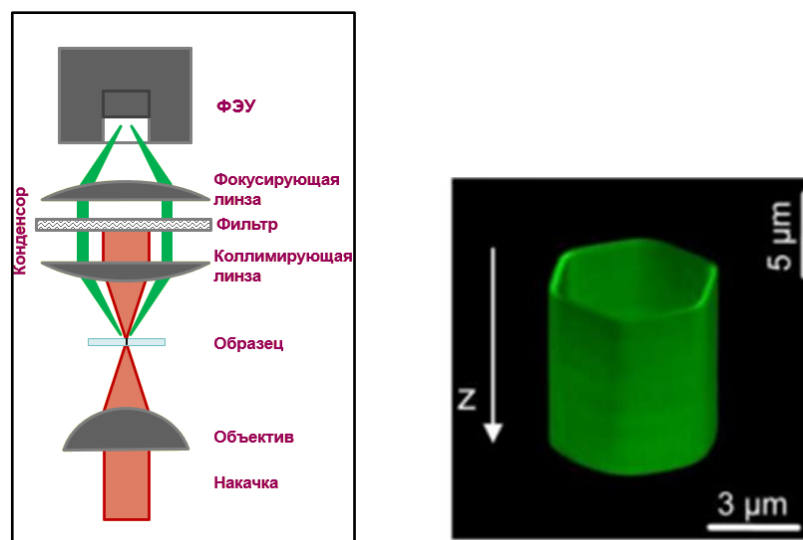


Рисунок 1.17 – (а) Схема установки для визуализации доменной структуры методом МГВГ. (б) Трехмерное МГВГ изображение гексагонального домена в CLN

Визуализация доменной структуры в объеме кристалла осуществляется путем сканирования сфокусированным пучком излучения накачки объема образца с одновременным детектированием сигнала второй гармоники (Рисунок 1.17а).

1.3 Ниобат лития.

1.3.1 Основные физические свойства

Ниобат лития LiNbO_3 , за счет уникальных свойств обеспечил себе широкое использование, он является одним из наиболее изученных сегнетоэлектриков.

В обычных условиях, при комнатной температуре, в LN моно наблюдать ромбоэдрическую (тригональную) структуру и пространственную группу симметрии $R3c$ (точечная группа $3m$). В параэлектрической фазе LN обладает пространственной группой симметрии $R\bar{3}c$, переход происходит при температуре выше точки Кюри $T_c = 1483\text{K}$, стоит отметить, что температура плавления 1533K . Разупорядоченные кислородные октаэдры, находящиеся друг над другом с небольшим поворотом и имеющие одну общую грань составляют кристаллическую решетку LN. ионы O^+ собираются в гексагональные плотноупакованные в плоскости перпендикулярные полярной

оси. Чередующиеся ионы лития, ниобия и вакансии заполняют расстояние между кислородными плоскостями (Рисунок 1.18б). Наблюдаемая спонтанная поляризации в LN составляет $P_s = 71$ мкКл/см² при комнатной температуре [79] и имеет место благодаря смещениям ионов Li^+ и Nb^{5+} относительно кислородных октаэдров. При переходе через температуру Кюри, в параэлектрическую фазу ионы лития смещаются в плоскости кислородных октаэдров, а ионы ниобия перемещаются в центральное положение между кислородными плоскостями (Рисунок 1.18а) [80-82].

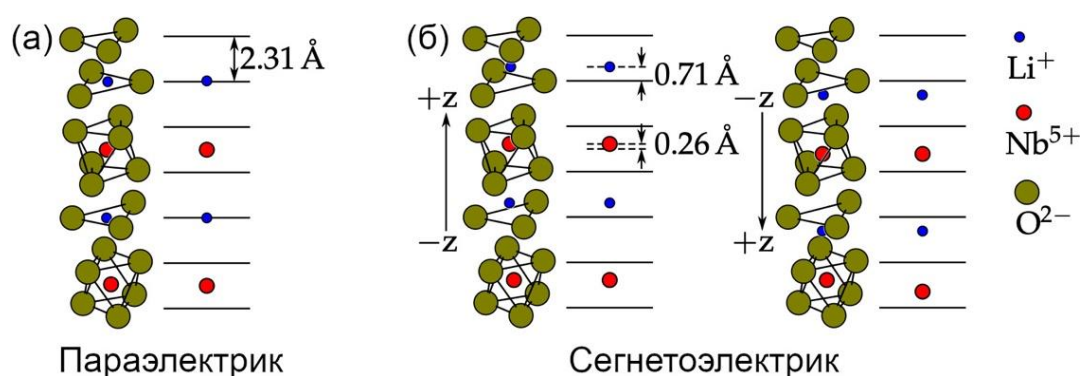


Рисунок 1.18 – Структура LN в (а) параэлектрической и (б) сегнетоэлектрической фазах [84]

Несмотря на наличие ромбоэдрической структуры LN, описывать свойства ниобата проще пользуясь прямоугольной системой координат с осями x , y , z . Выбирая ось z параллельно c оси кристалла (полярной оси). Ось x выберется таким образом что бы один из трёх векторов переноса гексагональной элементарной ячейки, был ей параллелен. А ось y составлял правую тройку с x и z векторов. Плоскости перпендикулярные осям x , y , z , соответствующие индексам Миллера $(2\bar{1}\bar{1}0)$, $(1\bar{1}00)$, и (0001) , называют X, Y, Z срезами кристалла [81].

LN обладает уникальным набором свойств. Высокие пьезоэлектрический, пьезоэлектрический, электрооптический, акустооптический, фотоупругий коэффициенты характерны для LN [1,56]. Под действием светового потока высокой плотности в LN можно наблюдать фоторефрактивный эффект, показатель преломления [84,85] локально

изменяется. Фоторефрактивный эффект обусловлен линейным электрооптическим эффектом и объемным фотовольтаическим эффектом. LN прозрачен в диапазоне длин волн от 350 нм до 5,2 мкм [84], что делает его крайне значимым для оптических применений.

1.3.2 Доменная структура ниобата лития

Систематические и масштабные эксперименты с LN позволили выявить разнообразие метастабильных форм доменов [87,88], в то время как пока теоретически объяснены только домены гексагональной формы, связанные с симметрией кристалла C_{3v} [22,23,86].

Полевая зависимость формы домена.

Изменение формы растущих вызвано пространственной неоднородностью локального поля на доменной стенке что в свою очередь обусловлено эффектом запаздывания экранирования. Для гексагонального домена была рассчитана угловая зависимость $E_{rd.z}(\varphi)$, она представлена на Рисунок 1.19б. Максимумы $E_{loc.z}$ локализованы на вершинах домена (Рисунок 1.19г), что позволяет объяснить эффект детерминированного зародышеобразования - генерацию ступеней на вершинах и анизотропное движение кинков (Рисунок 1.19а) [89, 90]. Плоские доменные стенки, отклоненные от Y-кристаллографического направления (Рисунок 1.7б) (Рисунок 1.19а) образуются благодаря равномерному пространственному распределению кинков и эффекту детерминированного зародышеобразования.

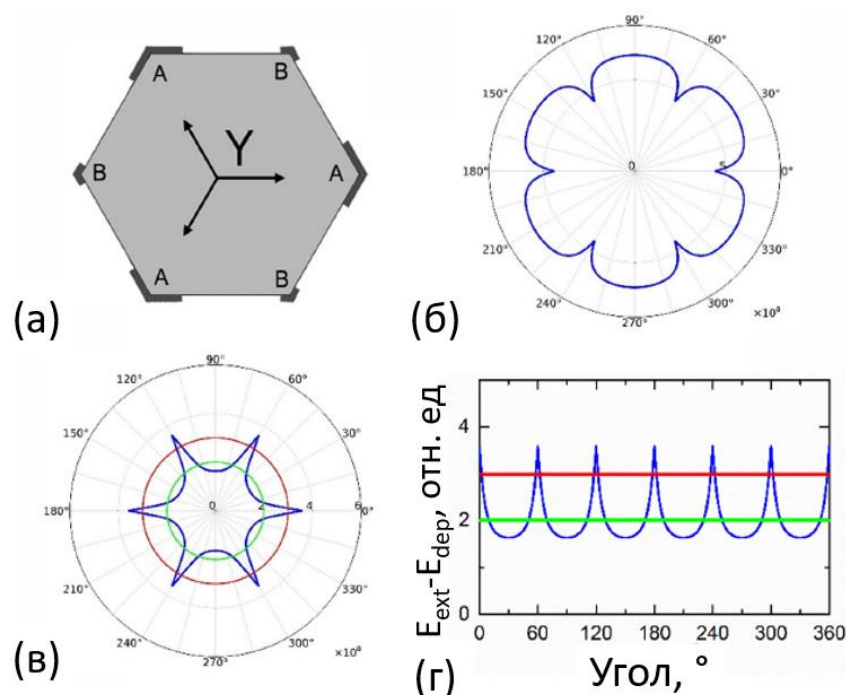


Рисунок 1.19 – (а) Схема роста гексагонального домена при детерминированном зародышеобразовании с генерацией ступеней на вершинах и анизотропным движением кинков. Рассчитанные угловые зависимости: (б) остаточного деполаризующего поля и (в, г) локального поля – синяя линия. Пороговые поля: красная линия – для генерации ступеней, зеленая линия - для движения кинков [91]

Поля для движения кинков $E_{th,k}$ и генерации ступеней $E_{th,st}$, а также соотношение между максимальным E_{max} и минимальным E_{min} полем определяет качественное изменение формы домена с увеличением внешнего поля.

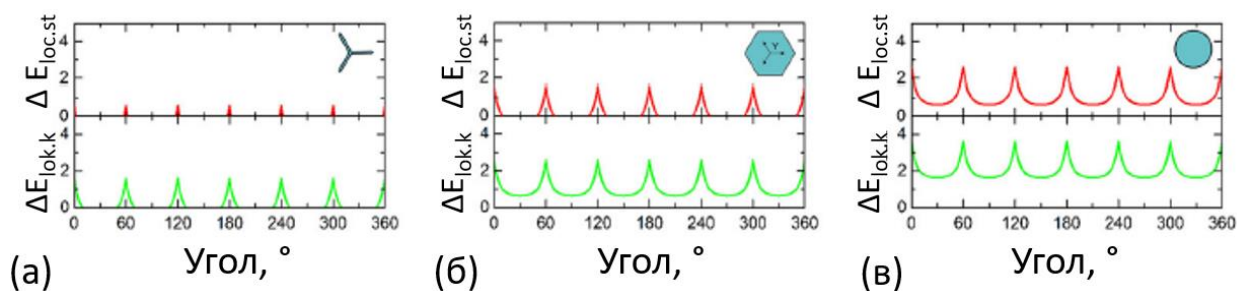


Рисунок 1.20 – Угловые зависимости превышения локального поля над пороговыми значениями для движения кинка $\Delta E_{loc,k}$ и генерации ступеней $\Delta E_{loc,st}$ в доменах различной формы: (а) додекагоны, (б) гексагоны, (в) круглые

Можно выделить три типа угловых зависимостей: (Рисунок 1.20). (1) Ограниченные области генерации ступеней и движения кинков приводят к образованию доменов в форме додекагонов (Рисунок 1.20а). (2) Ограничение области генерации ступеней и возможность движения кинков по всей стенке приводят к образованию многоугольных доменов (Рисунок 1.20б). (3) образование круглых доменов возможно благодаря генерации ступеней и движению кинков на всей протяженности стенки (Рисунок 1.20в).

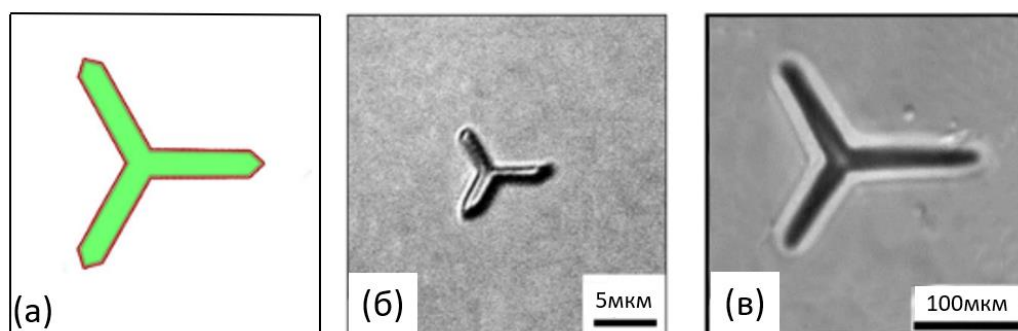


Рисунок 1.21 – Домены додекагоны: (а) схема, (б, в) оптические изображения в CLN с поверхностным диэлектрическим слоем

Домены в форме додекагона - вогнутого неправильного многоугольника с тремя лучами (полосовыми доменами с плоскими стенками) и двенадцатью углами (Рисунок 1.21), появляются, когда движение кинков ограничено узкими областями, близкими к вершинам при $E_{th,k} > E_{min}$ (Рисунок 1.21а). Увеличение внешнего поля приводит к увеличению ширины полосовых доменов.

1.3.3 Эволюция доменной структуры при импульсном облучении ИК лазером

Импульсное облучение LN излучением ИК лазером с длиной волны $\lambda = 10.6$ мкм приводит к формированию самоподобных (фрактальных) структур, состоящих из доменных лучей (полосовых доменов) субмикронной ширины [92].

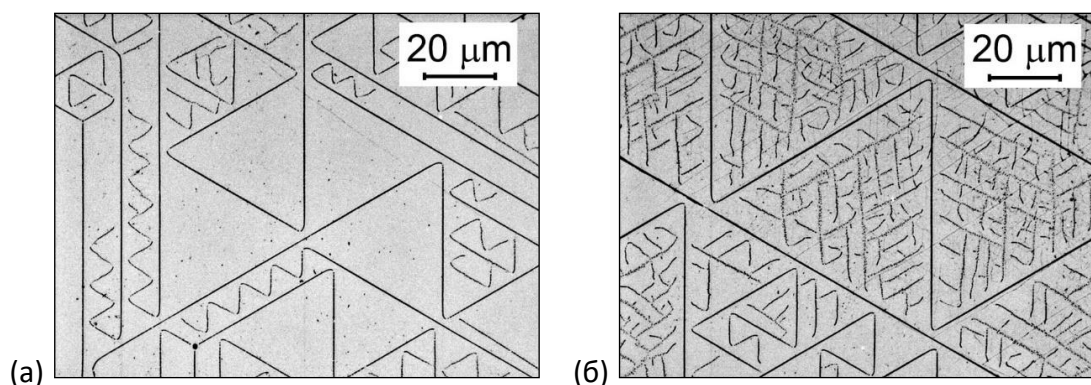


Рисунок 1.22 – Самоподобные доменные структуры, образовавшиеся в результате импульсного облучения ИК лазером: (а) без ветвления и (б) при интенсивном ветвлении. Оптическая микроскопия

Большую часть облученной зоны облученной зоны, обычно занимают самоподобные структуры. Они представляют собой ансамбли, состоящие из равносторонних треугольников и правильных зигзагов, образовавшихся в процессе взаимодействия доменных лучей, растущих в различных Y направлениях (Рисунок 1.22а). При «отражение» происходит изменение роста луча на 120° (Рисунок 1.23), такое поведение обусловлено электростатическим взаимодействием. Для данного взаимодействия можно выделить важную особенность, лучи не пересекались и общей характеристикой всей облученной зоны являлось определенное расстояние, на котором происходило «отражение» лучей.

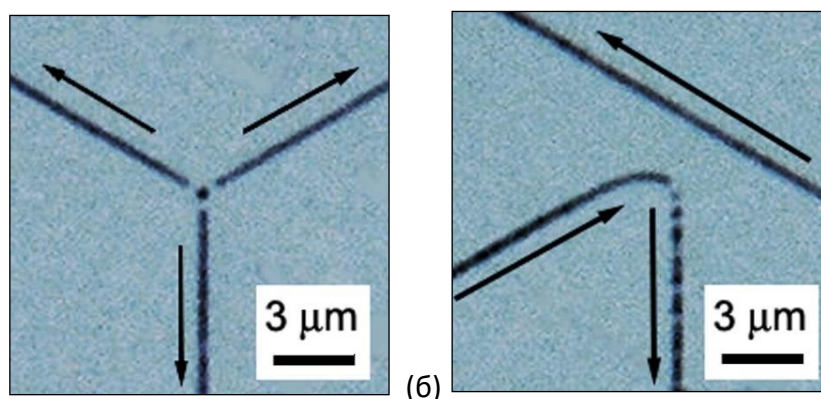


Рисунок 1.23 – (а) Триплет, образующийся при росте лучей от изолированного нанодомена внутри зоны облучения. (б) Отражение

(дискретное изменение направления роста). Стрелками указаны направления роста лучей. Оптическая микроскопия

В работе [60] благодаря *in-situ* визуализации была детально изучена кинетика доменной структуры при облучении лазером с длиной волны $\lambda = 10.6$ мкм (Рисунок 1.24). Было показано, что эволюция ДС представляет из себя рост нанодоменных цепей приводящих к образованию самоупорядоченных квазирегулярных структур (Рисунок 1.24). Так же было показано что к началу переключения приводит охлаждение образцов, после окончания лазерного нагрева. В кинетике анизотропных нанодоменных цепей было выделено три этапа: зародышеобразование, рост доменных цепей, ветвление цепей. Продемонстрированный сценарий эволюции доменной структуры был объяснён следящим образом: движущей силой выступало пирозлектрическое поле, появившееся в результате охлаждения образца, а отсутствие электродов и внешней цепи лишили образец возможности эффективного экранирования. Не эффективное экранирование и высокая скорость характеризовали процесс как сильно неравновесный.

Так же внутри облученной области наблюдался рост доменных лучей от изолированного нанодомена в трех эквивалентных Y направлениях, образование триплетов (Рисунок 1.24а).

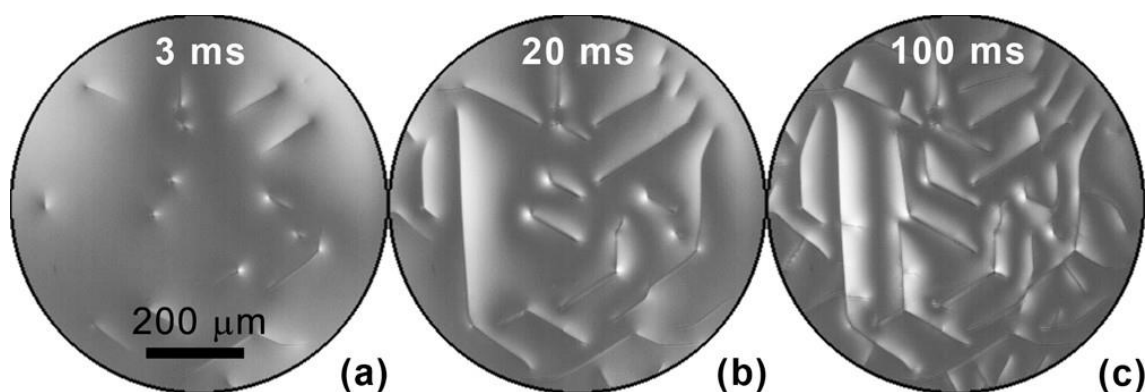


Рисунок 1.24 – *In-situ* визуализированные мгновенные изображения доменной структуры. Три стадии эволюции доменной структуры: (a) зародышеобразование, (b) рост, (c) ветвление. Оптическая микроскопия в скрещенных поляризаторах [93]

Наблюдаемый в описанных экспериментах аномальный сценарий эволюции доменной структуры был объяснен в рамках кинетического подхода. Стоит отметить, что в данном случае к образцу не прикладывалось внешнего электрического поля и на поверхности образца не было электродов, таким образом было реализовано переключения спонтанной поляризации в условиях малоэффективности внешнего экранирования. Появление новых доменов приводит к возникновению нескомпенсированного деполяризующего поля связанных зарядов, которое вызывает необычное самоорганизованное поведение нанодоменных структур.

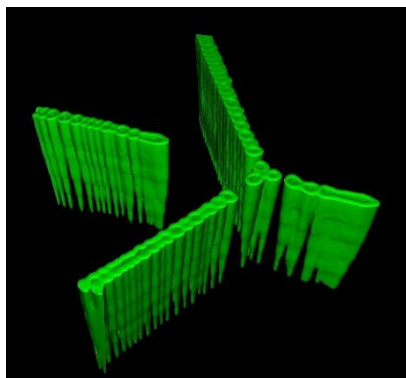


Рисунок 1.25 – Трёхмерное МГВГ изображение гребневого домена в CLN, появившегося после облучения лазерным импульсом

Дальнейшие исследования показали, что облучение монодоменного образца первым лазерным импульсом приводит к возникновению на поверхности во всей облученной зоне стабильных узких одномерных (1D) полосовых доменов шириной около микрона (Рисунок 1.24). Трёхмерное изображение полосового домена в объеме, полученное с помощью МГВГ, позволило выявить гребенчатую форму этих доменов с заряженными доменными стенками (ЗДС) [94]. Глубина прорастания доменов от 30 до 70 мкм (Рисунок 1.25). Длина зубцов от 5 до 7 мкм (от 0,1 до 0,2 от общей глубины домена), период зубцов около 1 мкм.

1.3.4 Эффект сохранения формы

Для роста гексагональных доменов в CLN наблюдается эффект сохранения формы, представляющий собой сверхбыстрое восстановление гексагональной формы домена, образующегося в результате слияния двух доменов (Рисунок 1.26). При этом восстанавливаются выпуклая форма и ориентация доменных стенок вдоль Y -направления.

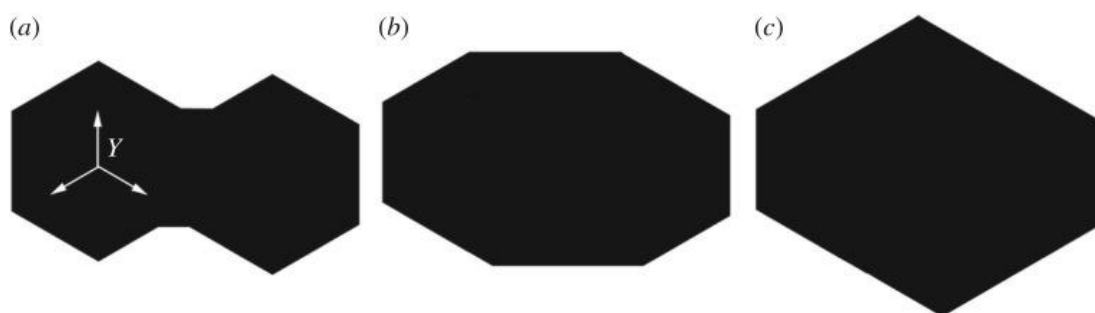


Рисунок 1.26 – Схематическое изображение основных стадий эффекта сохранения формы. [95]

В процесс восстановления формы можно выделить три этапа: (1) после слияния появляется многоугольник с двумя вогнутыми углами (10 Y стенок и 2 X стенки), (2) быстрое зарастание вогнутых углов, что приводит к формированию домена только с выпуклыми углами (6 Y стенок и 2 X стенки), (3) восстановление шестиугольной формы (6 Y стенок).

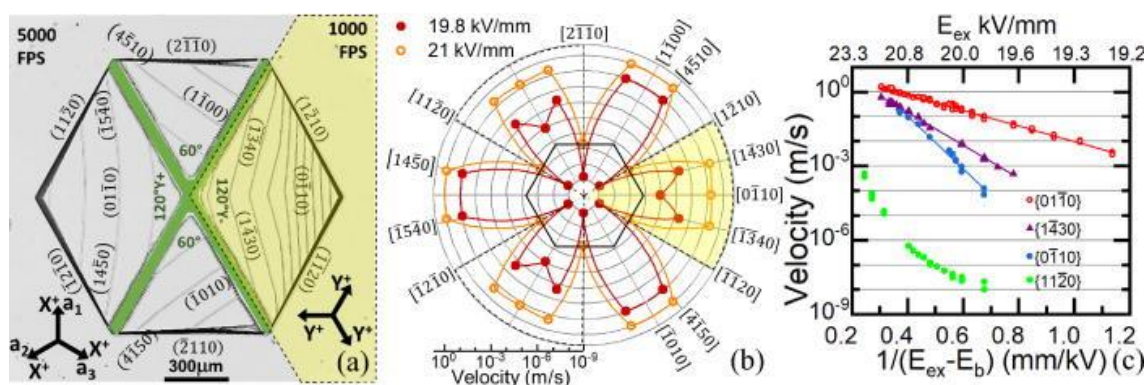


Рисунок 1.27 – Последовательность положений доменных стенок (кинетическая карта) при росте выделенного зеленым домена X-образной формы. $E_{ex} = 20,7$ кВ/мм; частота кадров видеозаписи 5000 кадров в секунду. (b) Диаграмма Вульфа. (c) Полевая зависимость скоростей доменных стенок различной ориентации. CLN

Зависимость скорости доменных стенок от ориентации была экспериментально измерена в CLN [96]. Построенная угловая зависимость скорости (диаграмма Вульфа) (Рисунок 1.27) показала, что скорость движения самой быстрой доменной стенки превышает скорость стенки гексагонального домена (Y-ориентированной) более, чем на три порядка. Сверхбыстрые доменные стенки образуются в результате слияния доменов и являются короткоживущими. Следует отметить, что эффект сохранения формы не наблюдается при переключении при температурах выше

1.4 Регулярные доменные структуры

Сорок лет назад впервые появилась идея создания стабильных и регулярных доменных структур для оптимизации свойств сегнетоэлектрических кристаллов [97]. Предлагалось изменять пьезоэлектрические свойства сегнетоэлектриков путем создания стабильных доменных структур. Они утверждали, что доменная структура заданной геометрии позволит управлять спектром резонансных частот и реализовать режимы с очень высокой частотой [97].

В настоящее время методы доменной инженерии успешно используются для создания преобразователей частоты лазерного излучения с рекордной эффективностью [98].

1.4.1 Фазовый квазисинхронизм

Развитие нелинейной оптики связывается с созданием лазеров – мощных источников когерентного излучения. Известно, в случае попадания в электрическое поле в диалектике возникает поляризация. Поляризация $P(t)$ линейно зависит от напряженности поля пока поле слабо. Но приложение сильного поля вызывает нелинейные эффекты, которые связаны с зависимостью поляризации более высоких степеней напряженности. В общем случае, разложив поляризацию по степеням напряженности внешнего поля можно наблюдать:

$$P = \varepsilon_0(\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 \dots) \quad (1.10)$$

где $\chi^{(i)}$ – восприимчивости, описывающие нелинейные эффекты i -го порядка.

Отклик среды пропорциональный удвоенной частоте ω , можно наблюдать благодаря наличию отличной от нуля восприимчивости второй степени $\chi^{(2)}$, $E(t) \sim \cos(\omega t)$, иначе говоря в каждой точке кристалла можно наблюдать образование фотонов с удвоенной энергией и частотой вдвое больше поглощенной (ГВГ, генерация второй гармоники) [99]. При прохождении света через нелинейную среду можно наблюдать взаимодействие фотонов друг с другом (параметрическую генерацию света), изменение частоты света. Такие эффекты широко применяются в источниках когерентного излучения с перестраиваемой длиной волны например для генерации излучения с частотами, отличными от частоты волны накачки [100], генерации фотонов с заданными свойствами [101], управления амплитудой и фазой [102,103] и др. Для реализации нелинейно оптических эффектов принципиально выполнение условия фазового синхронизма [99]. На пример для ГВГ, при прохождении света сквозь нелинейную среду протяженностью L параллельно некоторому направлению z частоты ω :

$$E_{\omega}(z, t) = E_1 \cos(\omega t - k_1 z), \quad (1.11)$$

вызывает отклик нелинейной поляризации на частоте $2\omega t$:

$$P_{2\omega}(z, t) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_{\omega}^2 = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_1^2 \cos(2\omega t - 2k_1 z), \quad (1.12)$$

где E_1 и k_1 – амплитуда колебаний и волновой вектор E_{ω} , соответственно.

Генерируемая волна на частоте 2ω на выходе из кристалла будет иметь вид:

$$\begin{aligned} E_{2\omega}(L, z, t) &= E_0 \cos(2\omega t - 2k_1 z - k_2(L - z)) = \\ &= E_0 \cos(2\omega t - \Delta k z - k_2 L), \end{aligned} \quad (1.13)$$

где k_2 – волновой вектор волны с частотой 2ω , $E_0 \sim \chi^{(2)} E_{\omega}^2$ характеризует амплитуду волны с частотой 2ω , $\Delta k = 2k_1 - k_2$ – расстройка волновых векторов.

В ходе взаимодействия в каждой точке нелинейной среды будут генерироваться вторичные волны, распространяющиеся в пространстве. Тогда на выходе из нелинейной среды ($z = L$) можно наблюдать волну с частотой 2ω , которая является суммой всех вторичных волн. Можно показать:

$$E_{2\omega}(L, t) \sim L \frac{\sin(\Delta k L/2)}{\Delta k L/2}. \quad (1.14)$$

При реализации условия фазового синхронизма отсутствует фазовая расстройка $\Delta k = 0$, что приводит к росту интенсивности второй гармоники с расстоянием (Рисунок 1.28). Для того чтобы условие фазового синхронизма выполнялось обычно используют эффект двулучепреломления, выбирая определенное направление в кристалле. В случае ГВГ выбирают такое направление, что для волн с частотами ω и 2ω , обыкновенной и необыкновенной соответственно показатели преломления равны. Тем не менее максимальное значение тензора $\chi^{(2)}$, не соответствует выбранному направлению, что приводит к снижению эффективности преобразования. Когда волновая расстройка не равна нулю будет с расстоянием наблюдаться осцилляция интенсивности волны на удвоенной частоте (Рисунок 1.28). Длинной когерентности $l_c = \frac{\pi}{\Delta k}$ называется такое расстояние, на котором амплитуда второй гармоники достигает максимума

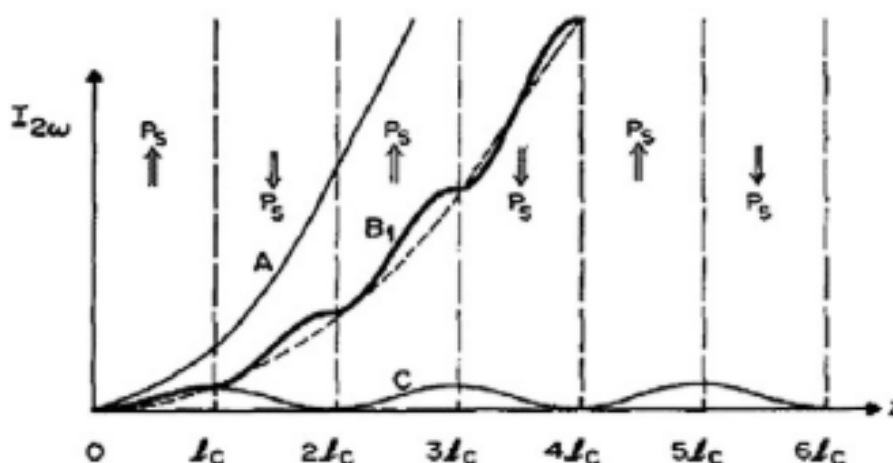


Рисунок 1.28 – Интенсивность второй гармоники излучения: (А) при фазовом синхронизме в монодоменном кристалле, (В) при фазовом квазисинхронизме, (С) при отсутствии фазового синхронизма [9]

Создание РДС с шириной полосовых доменов равной l_c позволяет реализовать условие фазового квазисинхронизма. В этом случае изменение знака $\chi^{(2)}$ на границах между доменами, обеспечивает дальнейшее увеличения интенсивности распространяющейся волны (Рисунок 1.28) [99,100]. Реализация фазового квазисинхронизма позволяет использовать направления с максимальными значениями тензора $\chi^{(2)}$, обеспечивающими рекордную эффективность преобразования длины волны.

1.4.2 Методы создания регулярных доменных структур

В 1980 году впервые была получена РДС в LN [104,105], РДС удалось реализовать за счет чередования слоев роста при выращивании кристалла по методу Чохральского. В 1985 была получена РДС в LN в процессе роста кристалла при изменении электрического поля [106]. Так же при помощи лазерного нагрева выращивали миниатюрные стержни LN с РДС [107]. В канальных волноводах, полученных диффузией Ti, были созданы регулярные структуры неглубоких доменов [108].

РДС при приложении внешнего электрического поля с помощью полученных литографией периодических полосовых электродов была впервые изготовлена в тонкой пластине CLN в 1992 году [109]. Была получена ГВГ синего света, благодаря структуре с периодом 2,8 мкм. За короткий промежуток времени переключение поляризации внешним электрическим полем было успешно применено для создания сквозной РДС в пластинах CLN толщиной 0,5 мм. На образцах с РДС был успешно продемонстрирован ряд нелинейно-оптических эффектов [110-113]. Позднее РДС была получена в LN, легированном MgO, обладающем повышенным порогом оптического повреждения [114,115].

Метод использования периодических полосовых электродов обладает следующими преимуществами: (1) хорошо разработанный метода литографии, применим для любых сегнетоэлектрических материалов, (2) возможность применять метод к пластине LN целиком, (3) относительно

низкая стоимость, (4) большой выбор материалов электродов и конфигураций а также хороший контроль процесса приложения внешнего электрического поля делает метод очень гибким (5) возможность создания сквозных ДС, (6) возможность совмещать с производством волноводов. В настоящее время метод приложения неоднородного внешнего электрического поля наиболее разработан, что позволяет получать коммерчески доступный LN со сквозной РДС с периодом до 4 мкм.

Создание РДС с субмикронными периодами открывает новые возможности, контролируемые при помощи электрооптического эффекта Брэгговские решетки, а также ГВГ обратной волны. Для реализации таких сценариев нелинейно оптических взаимодействий необходим период структуры порядка 300 нм. Реализация переключением внешним полем при оптимизации всех этапов позволила получить не глубокую РДС с периодом 400 нм [116,117].

Использование различных техник самоорганизации может быть альтернативной методикой для создания РДС с субмикронными периодами. Методом контролируемого обратного переключения в CLN были получены нанодомены с периодом до 100 нм [118].

При значительных преимуществах описанного метода существуют нерешенные проблемы, препятствующих созданию полосовых электродов с субмикронными периодами, такие как слияние доменов [119] и неконтролируемое обратное переключение [118]. Поиск альтернативных решений приводит к разработке новых методов создания РДС, на пример сканирование сфокусированным электронным пучком.

1.4.3 Литография электронным пучком

В 1986 году впервые была предложена идея создания РДС при помощи облучения поверхности сегнетоэлектрического материала сфокусированным электронным пучком [120]. На Z- полярную поверхность CLN образца была нанесена периодическая решетка из золота, прикладывалось поле 10 В/см и

переключение осуществлялось при температуре 580 °С. Позднее в LN была получена РДС с использованием металлической маски и при тех же параметрах переключения [121].

Дальнейшее развитие метода облучения электронным пучком позволило создавать РДС при комнатной температуре и без приложения внешнего поля, но с использованием заземляемого электрода на необлучаемой поверхности [122,123]. При использовании сканирующего электронного микроскопа с литографической приставкой были получены РДС с периодом 6 мкм [124,125].

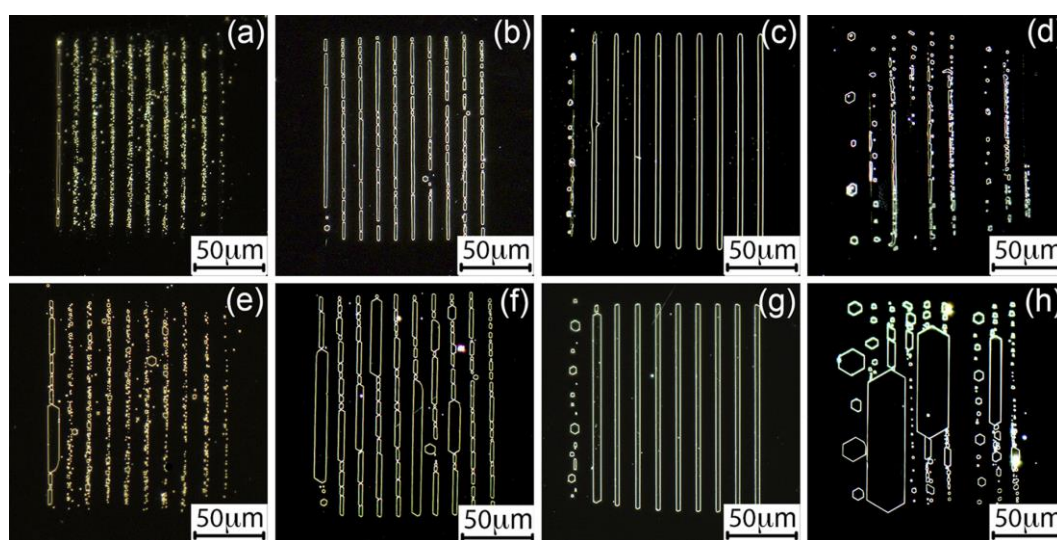


Рисунок 1.29 – Типичная ДС после облучения сфокусированным электронным лучом в MgOLN: (a–d) Z⁻ и (e – h) Z⁺ полярные поверхности. (a) и (e) U = 7 кВ, (b) и (f) U = 8 кВ, (c) и (g) U = 10 кВ, (d) и (h) U = 12 кВ. Доза 1,5 мКл/см² [132]

Нанесение тонкого слоя диэлектрика на облучаемую полярную поверхность позволило локализовать электроны на поверхности [126]. Благодаря нанесенному слою фоторезиста, ускоряющее напряжение было уменьшено до до 5 кВ и были получены одно- и двухмерные РДС [127]. Оптимизация толщины слоя и ускоряющего напряжения позволила получить сквозную ДС в пластине CLN толщиной 1 мм [128]. Были продемонстрированы успешные результаты переключения поляризации на неполярных срезах ниобата лития [129], на Z⁺ полярной поверхности, в

волноводах, созданных методом диффузии титана [130] и методом протонного обмена [131].

Автор работы [132] продемонстрировал методику создания сквозной РДС, в LN, легированного MgO (MgOLN). Для локализации электронов на Z-полярной поверхности образца использовался фрезист. На рисунке 1.29 продемонстрировано как с изменением ускоряющего напряжения изменяется переключенная область.

1.5 Оптические волноводы

1.5.1 Основные понятия

XX век ознаменовался бурным развитием таких отраслей как компьютерная техника и микроэлектроника, что вызывает качественные изменения в жизни всего человечества. Создаются новые устройства позволяющие обрабатывать и хранить информацию на принципиально новом уровне. По своей значимости создание таких технологий сопоставимо с внедрением интегральных микросхем и микропроцессоров. В ближайшем будущем переход к полностью оптической обработке информации.

Оптический волновод – это структура, в которой благодаря пространственной неоднородности может распространяться свет и служащая для его передачи. Обычно область волновода, предназначенная для передачи света имеет показатель преломления выше, чем показатель преломления среды. Сейчас считается, что оптические волноводы самая совершенная технология для передачи гигантских объемов данных на огромные расстояния.

По типу конструкции все оптические волноводы можно разделить на планарные и каналные (Рисунок 1.30). В планарном волноводе свет может распространяться в двух направлениях, а в канальном в одном.

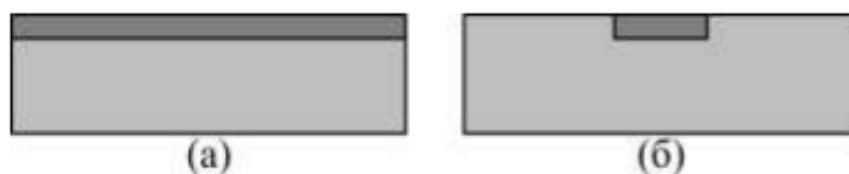


Рисунок 1.30 – Схема (а) планарного волновода (б) канального волновода

Оптическое волокно — это канальный волоконный волновод широко применяющийся для передачи информации. С помощью оптического волокна возможно передавать информацию на огромные расстояния. Интегральные же планарные или канальные волноводы обычно используются в интегрально-оптических схемах и служат для локальной передачи света и обработки информации. Оптическое волокно вытягивается из преформы — большого стеклянного прута.

Особенности распространения света в оптических волноводах сильно отличаются от классической «трехмерной» оптики.

Допустим есть два изотропных и однородных диэлектрика с показателями преломления n_1 и n_2 . Пусть существует падающая на границу этих материалов световая волна и угол падения к нормали, проведенной в точку падения, равен θ_1 . Тогда падающая волна разделится. Часть отразится под углом θ_1 , а часть преломится под углом θ_2 (Рисунок 1.31). Угол преломления связан с углом падения законом Снеллиуса:

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$$

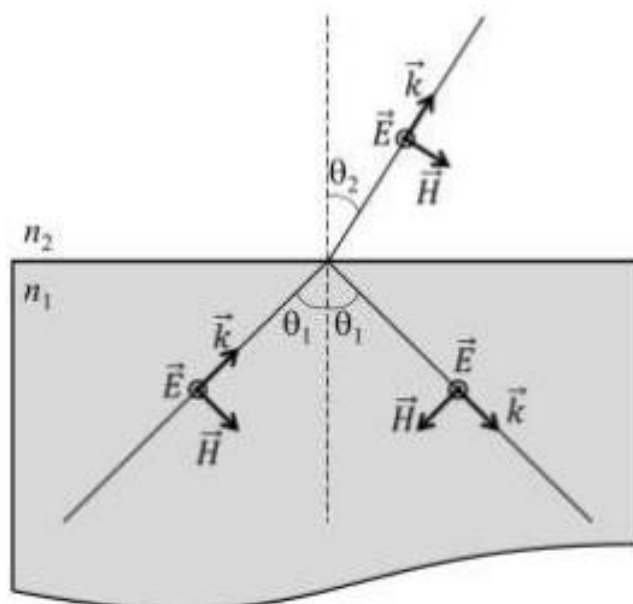


Рисунок 1.31 – Отражение световой волны от границы двух сред

Все волны можно разделить на два типа ТЕ и ТМ-волны. Различие между ТЕ и ТМ-волнами заключается в плоскости вектора напряженности

электрического поля или поляризации волны. У ТМ-волн вектор поляризации лежит в плоскости падения, а у ТЕ-волн вектор поляризации перпендикулярен плоскости падения (Рисунок 1.31).

Можно обратить внимание что если угол падения в законе Снеллиуса соответствует $n_1 \sin \theta_1 > n_2$ отношению, то свет не сможет проникнуть внутрь среды показатель преломления которой n_2 , и будет наблюдаться эффект полного внутреннего отражения. Критический угол θ_c можно найти следующим образом:

$$\sin \theta_c = \frac{n_1}{n_2} \quad (1.15)$$

Если угол распространения световой волны θ удовлетворяет условию полного внутреннего отражения, то световая волна будет все время оставаться внутри волновода. В среде с показателем преломления n_1 направление распространения монохроматического света с частотой ω (длиной волны λ), определяется вектором $\vec{k}n_1$, где \vec{k} – волновой вектор ($|\vec{k}| = k = 2\pi/\lambda = \omega/c$, а c – скорость света в вакууме). Постоянной распространения световой волны $\beta = kn_1 \sin \theta$ – постоянная распространения световой волны, которая является Z-компонентой вектора $\vec{k}n_1$.

Все световые волны внутри волновода можно разделить на волноводные и излучательные. Излучательные моды покидают волновод и не могут в нем распространяться. Волноводные же моды удовлетворяют образуют стоячую волну между границами волновода и могут распространяться внутри волновода. Такая мода возникает только при некоторых дискретных значениях угла θ , постоянной распространения β .

Простым модельным представлением о канальном волноводе (Рисунок 1.32) может быть область прямоугольного сечения со с коэффициентом преломления меняющимся скачком. Однако найти точные аналитические решения для канальных волноводов пока не удалось.

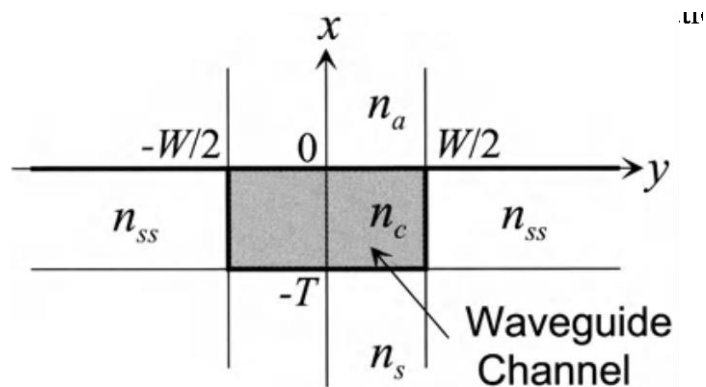


Рисунок 1.32 – Сечение прямоугольного канального волновода [133]

Для получения наиболее точного представления об интенсивности $|E_y(x,y)|^2$ (Рисунок 1.33) распространяющемся по канальному волноводу можно использовать метод Маркатили [134].

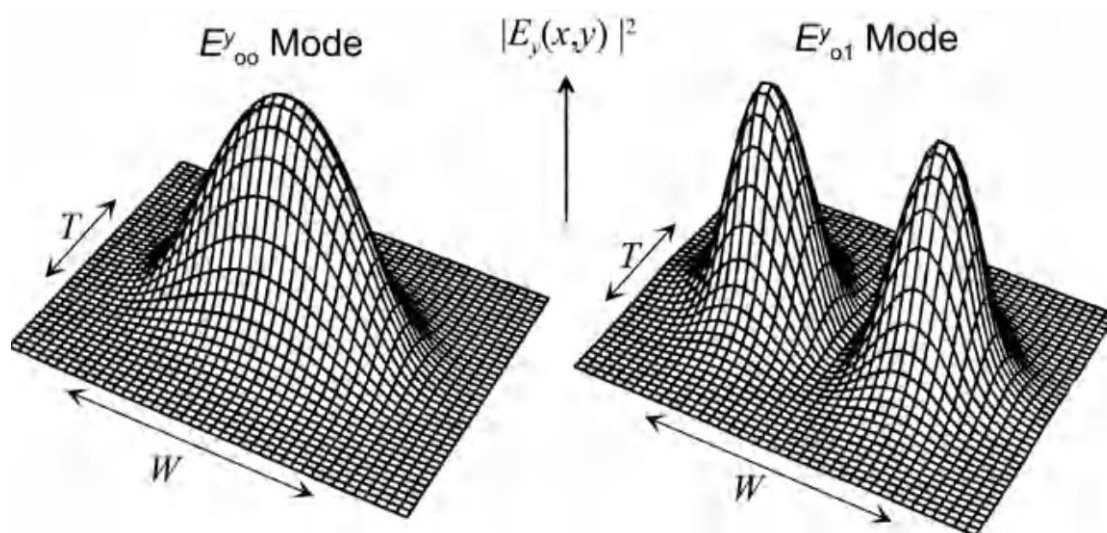


Рисунок 1.33 – Пример распределения интенсивности мод распространяющихся по канальному волноводу [133]

В канальном волноводe распространяются ТЕ и ТМ моды. Используя расчетные методики, опираясь на метод конечных элементов [134] или метод конечных разностей [134], можно получить моды являющиеся квази-ТЕ и квази-ТМ.

Обычно, для использования в нелинейно-оптических устройствах волноводы создаются вдоль одной из кристаллографических осей кристалл, что ведет к значительному уменьшению потерь. Так, например в LN, создаются

волноводы вдоль X кристаллографического направления. При создании волновода в LN вырезанном перпендикулярно Z-оси, увеличивается показатель преломления для необыкновенной волны n_e . В таком волноводе может распространяться только ТМ волна

1.5.2 Типы волноводов

Все существующие оптические волноводы в CLN можно разделить на три принципиально различных типа: (1) гребневые, в которых за счет удаления части кристалла на поверхности выделяется гребень, в котором распространяется свет, (2) диффузионные, создаются изменением показателя преломления в приповерхностном слое за счет диффузии примеси, (3) записанные, для создания волновода обычно используется фемтосекундный лазер, лазерное излучения вызывает перестройку кристаллической решетки и показателя преломления.

Гребневые волноводы обычно создают в CLN. В последнее время используют тонкие пленки LN на изолирующей подложке (LNOI) [135]. Гребень создают: (1) прецизионной резкой [136], (2) травлением ионным пучком [137], (3) химическим травлением [138]. Явным преимуществом гребневых волноводов является сохранение оптических свойств CLN.

Диффузионные волноводы создают диффузией титана или цинка [139,140]. Методика заключается в следующем, на поверхность кристалла наносится слой титана, и при 1100°C производят диффузию титана. [141]. В Ti-диффузные волноводе изменяется показатель преломления как обыкновенной волны, так и необыкновенной (максимальное увеличение составляет $\Delta n_e \sim 0,022$, $\Delta n_o \sim 0,007$) [139]. Следует отметить, что создание волновода может приводить к переключению поляризации и созданию нежелательной доменной структуры [142,143]. Потери в таком волноводе могут достигать 0,15дБ/см.

Альтернативой Ti-диффузным волноводам являются Zn-диффузные волноводы. Технология изготовления таких волноводов отличается меньшей

температурой около 900°C [144]. Изменение показателя преломления так же происходит как для необыкновенной так и для обыкновенной волн (максимальное увеличение составляет $\Delta n_e = \Delta n_o \sim 0.005$) [145]. Потери в Zn-диффузном волноводе могут составлять 0,3 дБ/см [146].

Протонный обмен заключается в замене ионов лития на ионы водорода в приповерхностном слое.

1.5.3 Метод создания волноводов протонным обменом

Протонный обмен – это метод создания волноводов в LN, основанный на том, что в кристаллической решетке LN происходит замещение ионов Li^+ на протоны H^+ из какого-либо источника с образованием $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$. Обычно в качестве источника протонов выступает слабая органическая кислота, в жидкой или газообразной фазе. Например бензойная кислота (benzoic acid, BA) и толуоловая кислота. Протонный обмен осуществляется при температурах от 150 до 400 °C, как правило в какой-либо закрытой среде. Обычно используют запаянные стеклянные ампулы или металлические реакторы. В ходе протонного обмена показатель преломления для необыкновенной волны в модифицированном слое увеличивается, что делает модифицированный слой волноводом.

Образованный, в результате протонного обмена, модифицированный слой с составом $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$ имеет сложный фазовый состав. Всего выделяют семь фаз (называемых α , κ_1 , κ_2 , β_1 , β_2 , β_3 , β_4) [147-149] в зависимости от концентрации протонов x и кристаллографических параметров решетки. Формирование тех или иных фаз зависит от температуры при которой происходит процесс обмена и свойств источника протонов (Рисунок 1.34) [148]. Обычно x имеет локальный характер, формирование новых фаз происходит слоями. Изменение Δn_e вызванное изменением параметров кристаллографической решетки происходит скачками на границе между слоями. Каждая фаза обладает своими нелинейно-оптическими коэффициентами и оптическими потерями. Изменение длительности и

температуры протонного обмена в значительной степени определяет не только профиль волновода, но и значения электро- и нелинейно-оптических коэффициентов [150].

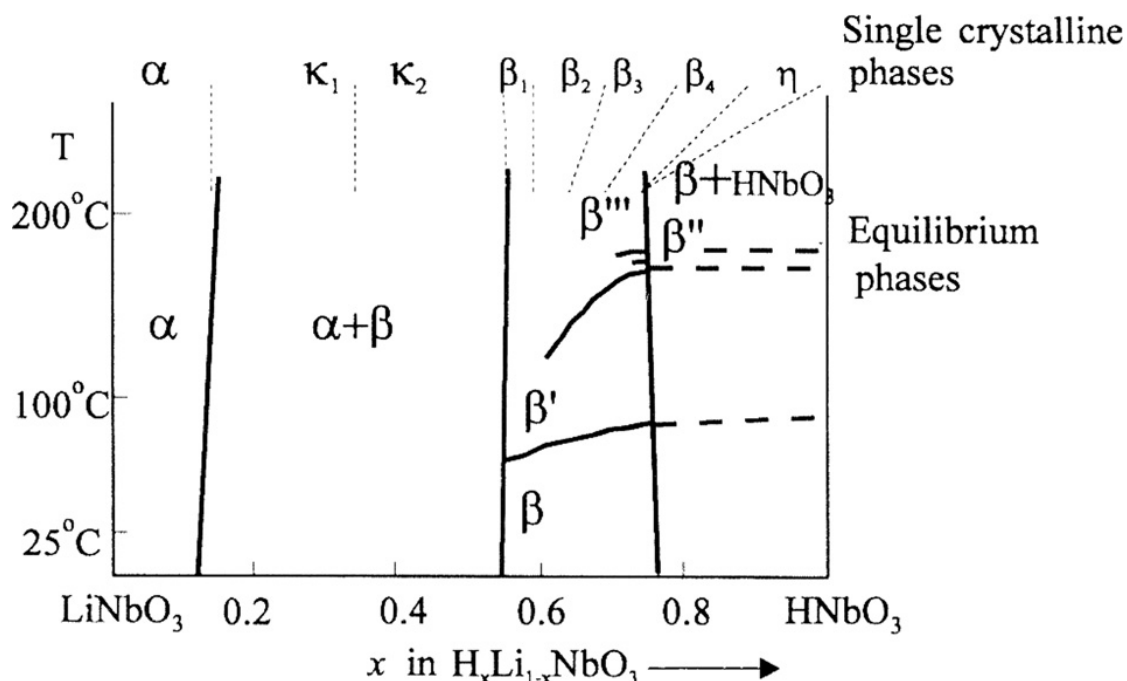


Рисунок 1.34 – Фазовая диаграмма $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$ [148]

Применение протонного обмена в чистой бензойной кислоте обычно вызывает утрату сегнетоэлектрических и нелинейно-оптических свойств в модифицированном слое. Показатель преломления для необыкновенной волны Δn_e в этом случае увеличивается и может достигать значения в 0,1. Для волноводов, полученных обменом в чистой бензойной кислоте, свойствен ступенчатый профиль, коэффициент преломления для необыкновенной волны изменяется скачком с глубиной. Так же для таких волноводов также характерны значительное уменьшение электрооптических коэффициентов, сильное рассеивание и потери, а также нестабильность во времени. Приведённые особенности делают невозможным применение таких волноводов в нелинейно-оптических устройствах.

В случае дополнительного отжига на воздухе, при температуре 300 – 400 °C в течении нескольких часов (annealed proton exchange, APE) [151,152] можно наблюдать частичное восстановление нелинейно-оптических

коэффициентов и увеличения порога оптического поврежден. Процесс отжига приводит к тому что профиль показателя преломления с глубиной изменяется обретает плавный, ниспадающий характер, тогда такой профиль называют градиентным. В волноводе, созданном методом APE, в приповерхностном, модифицированном слое, нелинейно-оптические коэффициенты уменьшаются и могут достигать нулевого значения. В случае если осуществлять отжиг в богатой ионами Li^+ атмосфере при температуре 300-400 °C [153], можно наблюдать полное восстановление нелинейно-оптических коэффициентов смещение вглубь кристалла максимума профиля волновода такая процедура называется обратным протонным обменом (reverse proton exchange, RPE). Эксперименты с APE/RPE волноводами показали что в телекоммуникационном диапазоне длинны волны наблюдалась эффективность ГВГ $\eta = 150\%/(\text{Вт}\cdot\text{см}^2)$ [154].

Для замедления процесса диффузии протонов в кристалл LN и оптимизации свойств волноводов в смесь для обмена в бензойную кислоту добавляют бензоат лития (lithium benzoate, LB). Концентрацию LB можно определить как $\rho = m_{LB}/(m_{LB} + m_{BA}) \times 100\%$, где m_{LB} и m_{BA} – массы LB и BA соответственно. Выделяют два типа протонного обмена с использованием BL мягкий протонный обмен (soft proton exchange, SPE) [155] когда концентрация составляет более 2,7% и мягкий протонный обмен с высоким изменением показателя преломления (High Index Soft Proton Exchange, HISoPE) [156] тогда концентрация LB в пределах от 2,0 до 2,4%. Процессы SPE и HISoPE обычно осуществляться при температурах 300 – 350 °C [157]. SPE процесс требует меньше фаз чем RPE, что делает его проще [155], но главное что в SPE волноводах сохраняются нелинейно-оптические и сегнетоэлектрические свойства кристалла. Важно выделить тот факт что при процесс наблюдается хорошая воспроизводимость результатов и высокая электрооптическая эффективность [158]. SPE волноводы характеризуются градиентным профилем.

Используя метод SPE, изготавливают оптические волноводы и устройства: оптические модуляторы [159] и переключатели [160], мультиплексоры и разветвители [161]. Потери в SPE волноводах составляют от 0,086 дБ/см.

1.6 Краткие выводы.

На основе литературного обзора можно сделать следующие краткие выводы

1. Процесс переключения поляризации определяется локальным электрическим полем, в котором необходимо учитывать как внешнее поле, приложенное к образцу, так и остаточное деполаризирующее поле.
2. В эволюции доменной структуры в процессе переключения поляризации играет ключевую роль эффективность экранирования деполаризирующего поля.
3. Методы сканирующей зондовой микроскопии могут быть использованы для создания и визуализации доменной структуры в монокристаллах LN.
4. Форма растущих доменов в LN в процессе переключения поляризации определяется угловой зависимостью скорости движения доменных стенок.
5. SPE LN волноводы, характеризующиеся низкими потерями и градиентным профилем, представляют интерес для создания высокоэффективных устройств для преобразования длины волны.
6. Изучение эволюции доменной структуры в SPE LN представляет интерес как с практической точки зрения (создание волноводов с РДС), так и с теоретической точки зрения для изучения кинетики доменной структуры в сильно неравновесных условиях при наличии градиента состава.

2 Исследуемые образцы, экспериментальные установки и методики.

2.1 Исследуемые образцы.

Образцы ниобата лития с поверхностным слоем модифицированным методом протонного обмена представляли собой монокристаллические моноклоновые пластины CLN толщиной 0,5 мм и площадью 5x5 мм², вырезанные перпендикулярно полярной оси. Полярные поверхности были отполированы до оптического качества. В пластинах был проведен мягкий протонный обмен длительностью от 12 до 72 часов.

Протонный обмен проводился при температуре 300°C в бензойной кислоте с добавлением бензоата лития. Для проведения протонного обмена образец закреплялся в верхней части циркониевого контейнера (Рисунок 2.1а). Для уменьшения влияния водяного пара контейнер с образцом подвергался отжигу в вакууме при 110°C. Последующие манипуляции с контейнером проводились в сухой атмосфере. В нижнюю часть контейнера помещался источник протонов (Рисунок 2.1а). Затем контейнер герметично закрывали и откачивали до 10⁻³ мБар.

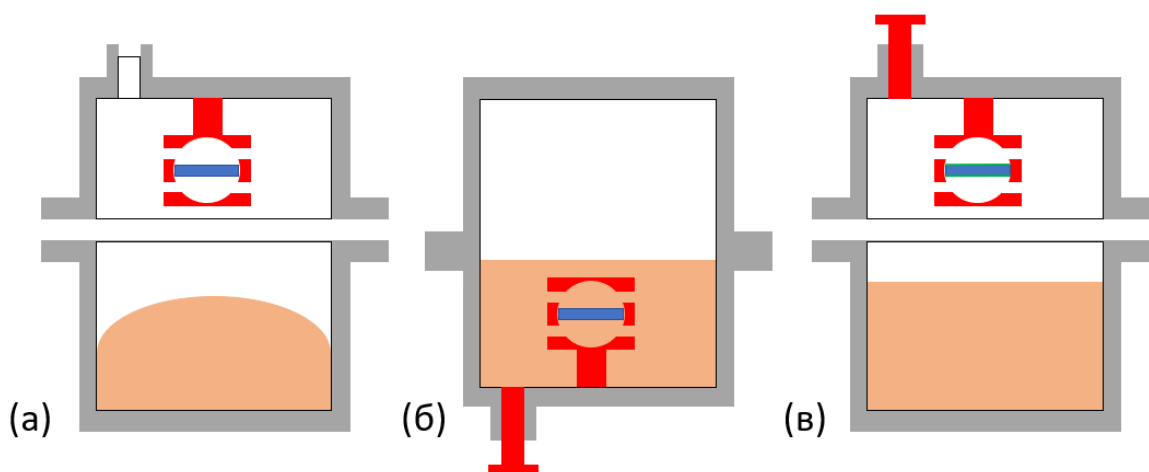


Рисунок. 2.1 – Этапы протонного обмена. (а) – сборка ячейки, (б) – протонный обмен, (в) – завершение протонного обмена

Разогретый до 300°C контейнер переворачивали (Рисунок 2.1б) и образец полностью погружался в источник протонов. После завершения протонного обмена контейнер переворачивали и охлаждали до комнатной температуры

(Рисунок 2.1в). Скорости изменения температуры при нагреве и охлаждении не превышали $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

В результате протонного обмена в приповерхностном слое образовывалось соединение $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ с неоднородно распределенной по глубине концентрацией H^+ .

2.2 Методики эксперимента

2.2.2 Исследование эволюции доменной структуры при переключении поляризации в однородном электрическом поле

Для *in situ* визуализации эволюции доменной структуры при переключении поляризации в однородном поле образец помещался в ячейку с прозрачными жидкими электродами на основе насыщенного раствора LiCl (Рисунок 2.2). Установка для проведения измерений была изготовлена на базе оптического микроскопа LMA10 (Carl Zeiss, Германия) с высокоскоростной видеокамерой FC13 (FastMotion, США) с частотой кадров до 400 кадров/с и максимальным разрешением 1280×1024 точек.

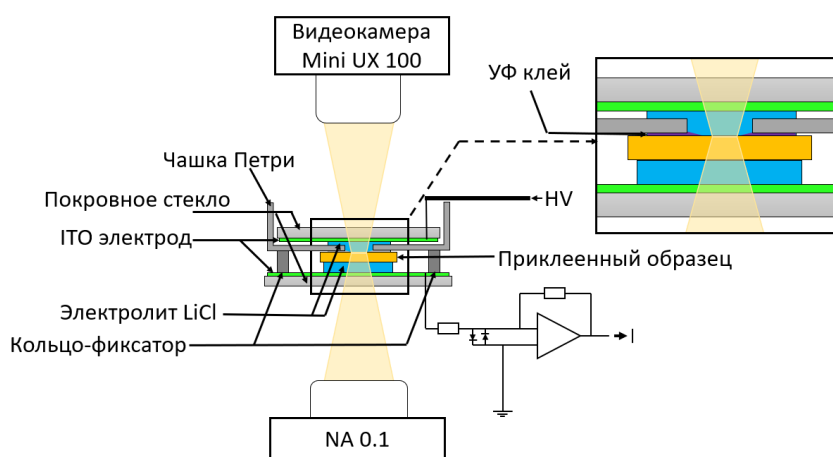


Рисунок 2.2 – Схема установки для *in situ* визуализации эволюции доменной структуры при переключении поляризации в однородном поле

Переключение осуществлялось в постоянном поле прямоугольными импульсами (Рисунок 2.3а) длительностью до 300 с и амплитудой от 0,1 до 25 кВ/мм, а также в растущем поле треугольными импульсами (Рисунок 2.3б) со скоростью возрастания поля $200 \text{ В}/(\text{мм}\cdot\text{с})$. Импульсы генерировались

АЦП/ЦАП платой PCI-6251 (National Instruments, США) или генератором сигналов AFG1022 (Tektronix, США) и усиливались с помощью высоковольтного усилителя Trek 20/20с (Trek inc., США).

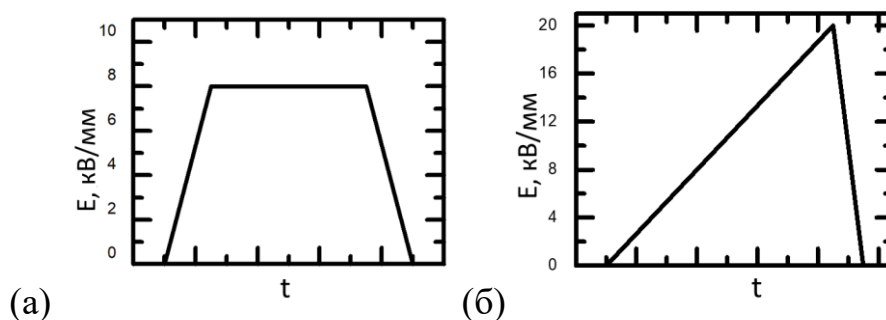


Рисунок 2.3 – Переключающие импульсы: (а) – прямоугольный, (б) – треугольный

Для определения величин пороговых полей, соответствующих появлению первых оптически различимых полосовых доменов использовалось переключение в растущем поле (Рисунок 2.3). Для определения порогового поля появления гексагональных доменов использовалось переключение в постоянном поле прямоугольными импульсами длительностью 100 мс.

2.2.3 Локальное переключение

Для создания изолированных доменов и доменных структур при помощи метода локального переключения, а также визуализация доменных структур на поверхности использовался метод СМПО. СМПО производилась с помощью сканирующего зондового микроскопа Ntegra Aura (НТ-МДТ, Россия). Были использованы кремневые зонды с карбон-вольфрамовым проводящим покрытием $\text{NA}_{\text{NC}}/\text{W}_2\text{C}$ (ScanSens, Германия). К зонду прикладывалось напряжение до 300 В, образец нагревался до 100 °С, при этом контролируемая скорость нагрева и охлаждения не превышала 5°С/мин. Переключающие импульсы, генерировались при помощи платы сбора данных NI-6251USB (National Instruments, США) и усиливались с помощью высоковольтного усилителя Trek-677В (TREK, США).

Локальное переключение проводилось в атмосфере с контролируемой влажностью 25%. Измерение влажности осуществлялась с помощью встроенного датчика влажности.

2.3 Измерение зависимости концентрации H^+ от глубины

Зависимость от глубины концентрации H^+ ($C(z)$) вблизи поверхности образца определялась методом КМКР с помощью конфокального микроскопа комбинационного рассеяния Alpha 300 AR, WiTec (Германия), оборудованного твердотельным лазером с длиной волны 488 нм и мощностью до 27 мВт и дифракционной решеткой с 1800 шт/мм, что обеспечивало спектральное разрешение $1,2 \text{ см}^{-1}$. Пространственное разрешение для объектива 100х составляло около 300 нм.

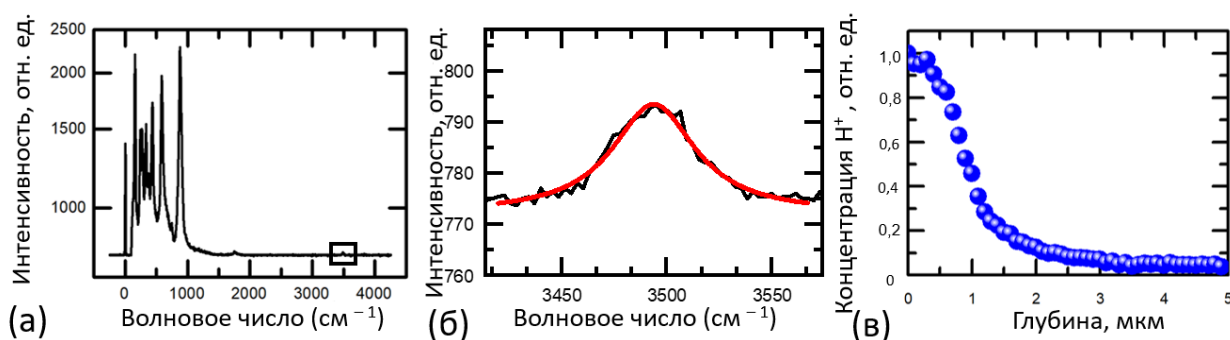


Рисунок 2.4 (а) – Спектр комбинационного рассеяния SPE CLN. (б) – Линия спектра 3492 см^{-1} , аппроксимированная функцией Лоренца. (в) – Зависимость от глубины относительной концентрации ионов H^+

Измерялись параметры линии спектра комбинационного рассеяния 3492 см^{-1} , соответствующей колебаниям OH^- группы, которая пропорциональна концентрации ионов H^+ [162] (Рисунок 2.4а). Максимальная интенсивность линии определялась с помощью аппроксимации результатов измерений функцией Лоренца (Рисунок 2.4б).

2.4 Визуализация доменной структуры

Статическая доменная структура визуализировалась как на поверхности, так и в объеме.

На поверхности:

1) методом СМПО с разрешением около 30 нм с помощью сканирующего зондового микроскопа Ntegra Aura (НТ-МДТ, Россия) и MFP-3D (Oxford Instruments, США) с использованием кремниевого зонда НА_NC/W₂C (ScanSens, Германия) с проводящим вольфрамовым покрытием и кремниевого зонда с проводящим платиновым покрытием NSC 01 (Mikromash, Эстония). Измерялся пьезоэлектрический отклик в результате воздействия переменного модулирующего напряжения между зондом и нижним электродом с амплитудой $U_{mod} = 3-5$ В и частотой $f_{mod} = 20$ кГц ниже резонансной частоты системы зонд-образец.

2) методом оптической микроскопии с разрешением около 500 нм с помощью поляризационного микроскопа ВХ-61 (Olympus, Япония) в проходящем свете.

В объеме:

1) методом КМКР на основе анализа пространственного распределения смещений линий 581 см^{-1} E(TO₈) и 872 см^{-1} A₁(LO₄) в спектре комбинационного рассеяния с пространственным разрешением около 500 нм. Использовался объектив с увеличением 100х и числовой апертурой 0,75. Предметный пьезоэлектрический столик использовался для сканирования с шагом 0,1 мкм. Измеренное пространственное распределение чувствительных к доменной структуре спектральных параметров преобразовывалось в закодированное псевдоцветом двумерное изображение с помощью программного обеспечения Control FOUR 4.1.

2) методом МГВГ с использованием установки, изготовленной на базе Ntegra Spectra (НТ-МДТ, Россия) с разрешением около 1 мкм. В качестве источника накачки использовался ИК-лазер с длиной волны 1064 нм. Луч накачки, сфокусированный объективом 100х с числовой апертурой 0,80 направлялся гальваноэлектрическими зеркалами, что позволяло проводить сканирование с шагом 0,5 мкм.

2.5 Краткие выводы

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

1 Для исследования эволюции доменной структуры использовались вырезанные перпендикулярно полярной оси пластины CLN с поверхностным слоем модифицированным методом мягкого протонного обмена.

2. In situ визуализация эволюции доменной структуры осуществлялась в образцах SPE CLN с помощью оптической микроскопии.

3. Для измерения зависимости концентрации ионов H^+ от глубины в SPE CLN использовалась конфокальная микроскопия комбинационного рассеяния.

4. Для локального переключения и визуализации доменной структуры с субмикронным разрешением использовалась сканирующая микроскопия пьезоэлектрического отклика.

5. Визуализация доменной структуры в объеме производилась с помощью микроскопии генерации второй гармоники и конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния.

3 Эволюция доменной структуры в SPE CLN при переключении в однородном поле.

3.1 Аномальная кинетика полосовых доменов.

Исследовалась кинетика доменной структуры при переключении поляризации в однородном поле в пластинах CLN, в которых был проведён мягкий протонный обмен длительностью от 12 до 48 часов при 300°C и концентрации бензоата лития 3,0%. Исследования проводились через два месяца после проведения протонного обмена.

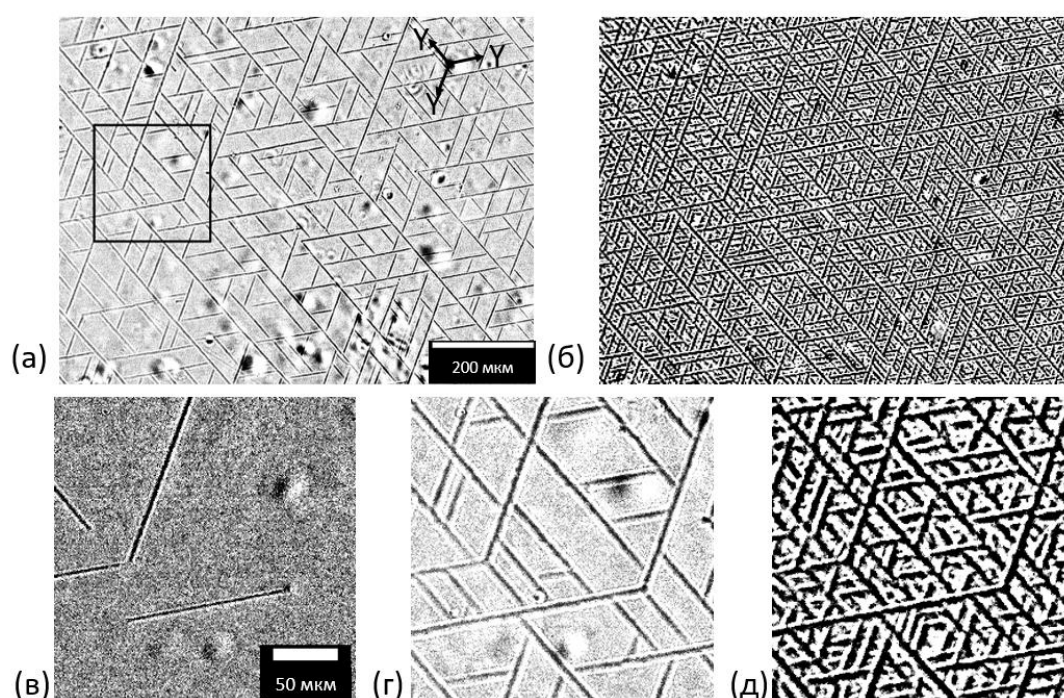


Рисунок 3.1 – Мгновенные оптические изображения доменной структуры при переключении поляризации в растущем поле в моменты времени от начала переключения: (а) – 37 с ($E = 8$ кВ/мм), (б) – 95 с ($E = 19$ кВ/мм). Увеличенный фрагмент изображения, выделенный на (а), в моменты времени: (в) – 22 с ($E = 4,5$ кВ/мм), (г) – 37 с ($E = 8$ кВ/мм), (д) – 95 с ($E = 19$ кВ/мм). Скорость нарастания поля 0,2 кВ/(мм·с). Длительность протонного обмена 48 часов при 300°C, доля бензоата лития 3,0 %

Переключение в растущем поле показало, что во всех исследованных образцах образование и рост доменов начинались в полях значительно меньших по сравнению с кристаллами CLN. Наблюдалась аномальная

эволюция доменной структуры, представляющая собой образование полосовых доменов и их рост в трех выделенных направлениях (Рисунок 3.1). Рост полосового домена прекращался при приближении к полосовому домену, растущему в другом направлении. В результате длительного переключения формировалась сетчатая структура полосовых доменов с эффективным периодом около 17 мкм. Следует отметить, что формирование и анизотропный рост полосовых доменов субмикронной ширины наблюдались ранее для доменной структуры, образующейся в результате импульсного нагрева CLN излучением ИК лазера [93].

Изучение данных *in situ* визуализации кинетики доменной структуры позволило выявить три этапа эволюции доменной структуры: (1) образование и рост изолированных полосовых доменов, (2) ветвление полосовых доменов, (3) образование сетчатой доменной структуры.

Образование изолированных полосовых доменов происходило на точечных дефектах образца в области под электродом. Рост доменов начинался, как правило, в одном из Y-направлений в поле, превышающем пороговое ($E_{th} = 2,4$ кВ/мм для образца с длительностью протонного обмена 72 часа) (Рисунок 3.1б). Последующее образование и рост второго и третьего полосовых доменов из того же центра вдоль двух оставшихся Y- направлений приводил к формированию домена в форме додекагона (Рисунок 3.1б, 3.2).

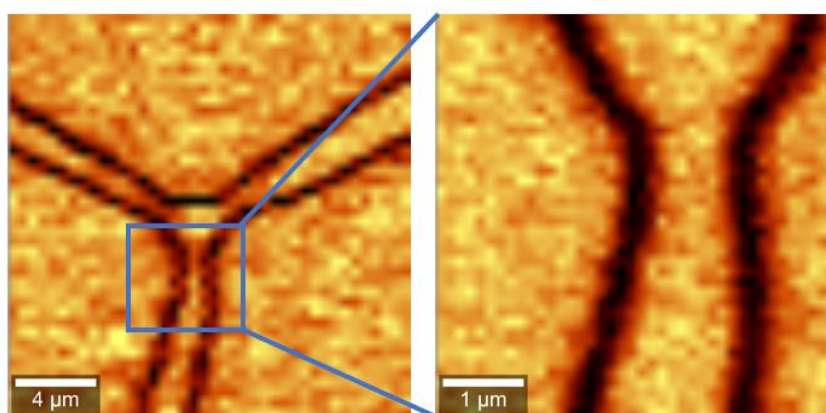


Рисунок 3.2 – КМКР изображение центральной части домена в форме додекагона

Ветвление полосовых доменов наблюдалось при последующем росте поля ($E_{th} > 7$ кВ/мм) и представляло собой образование и анизотропный рост полосовых доменов от ранее сформированных изолированных доменов (Рисунок 3.1. ба,г).

Сетчатая доменная структура образовывалась на заключительной стадии переключения (Рисунок 3.1б,д). Полученная структура состоит из доменов длиной около десяти микрон. Типичный эффективный период сетчатой структуры составлял 17 мкм.

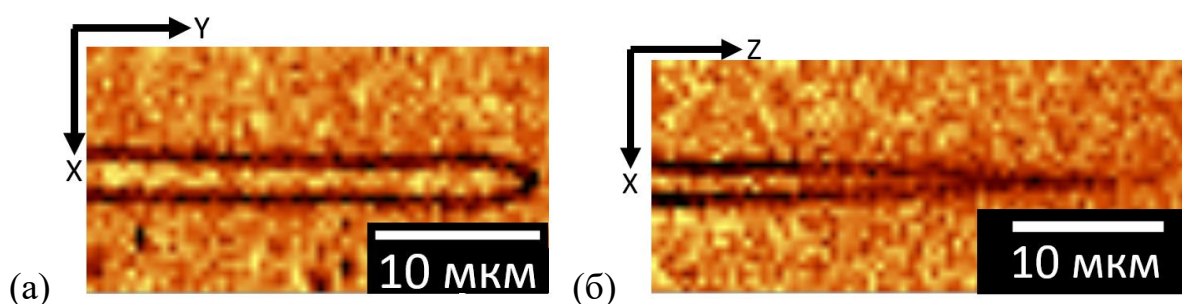


Рисунок 3.3 – КМКР изображения полосового домена, полученного при переключении поляризации в постоянном поле 5 кВ/мм: (а) – на полярной поверхности, (б) – в YZ сечении. Длительность протонного обмена 48 ч при 300°С, доля бензоата лития 3,0 %

Визуализация полосовой доменной структуры методом КМКР позволила определить среднюю ширину доменов около 4 мкм и глубину до 30 мкм (Рисунок 3.3).

Визуализация полосовых доменов в объеме методом МГВГ на разной глубине показала, что полосовые домены наблюдаются только вблизи поверхности, а на глубине более 30 мкм они разбиваются на цепи изолированных доменов диаметром около микрона. Таким образом домены имеют гребенчатую форму (Рисунки 3.4,3.5) [94].

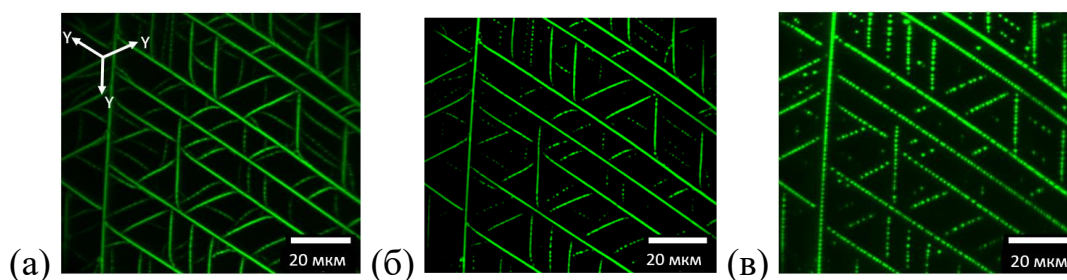


Рисунок 3.4. – МГВГ двумерные изображения доменной структуры, полученной при переключении в растущем поле: (а) на полярной поверхности и на разной глубине от поверхности, мкм.; (б) – 8, (в) – 32. Амплитуда поля 20 кВ/мм, длительность импульса 100 с. Длительность протонного обмена 12 часов при 300°С, доля бензоата лития 3,0 %

Для статистического анализа направлений роста полосовых доменов проводилась обработка последовательности мгновенных оптических изображений доменной структуры с использованием следующего алгоритма (Рисунок 3.6): (1) Из всех изображений вычитался фон (первый кадр видеозаписи) (Рисунок 9б). (2) Полученные изображения бинаризовались методом Ли [163]. (3) Рассчитывался Фурье-образ бинаризованного изображения (Рисунок 3.6в). (4) Производилась угловая свертка Фурье-образа относительно центра (Рисунок 3.6г).

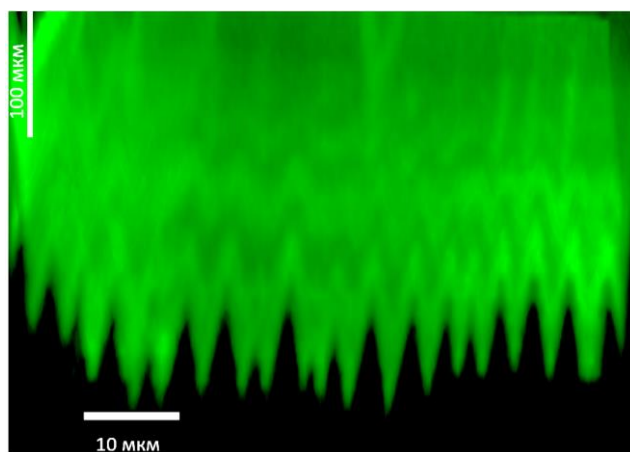


Рисунок 3.5. – МГВГ трехмерное изображение гребневого домена, полученного при переключении в растущем поле. Амплитуда поля 20 кВ/мм, длительность импульса 100 с. Длительность протонного обмена 48 часов при 300°С, доля бензоата лития 3,0 %

Алгоритм обработки кадров видеозаписи и представления результатов был реализован с использованием библиотек OpenCV, scipy, skimage и matplotlib [164-167].

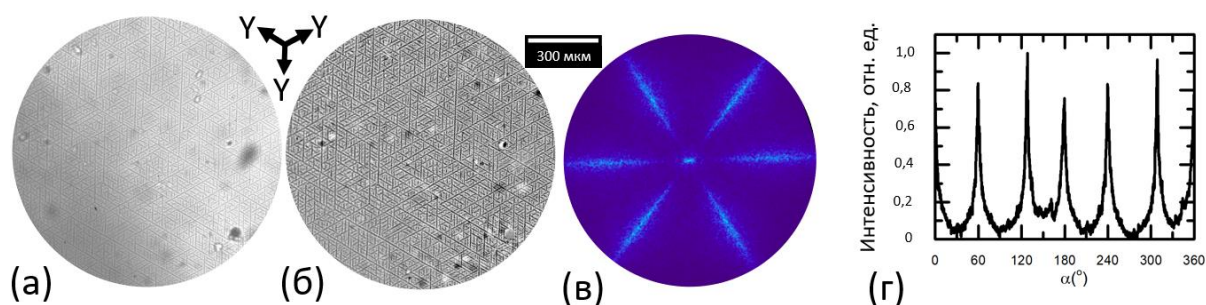


Рисунок 3.6. – (а) – Мгновенное оптическое изображение доменной структуры, (б) – изображение после вычитания фона, (в) – Фурье-образ изображения. (г) – угловая свертка Фурье-образа. Переключение в постоянном поле 8 кВ/мм. Длительность протонного обмена 48 часов при 300 °С, доля бензоата лития 3,0 %

Проведенный анализ показал, что полосовые домены, образующиеся в течение всего процесса переключения, ориентированы вдоль трех эквивалентных с точки зрения симметрии $CLN (C_{3v})$ Y кристаллографических направлений.

Статистический анализ

Для количественного описания кинетики доменной структуры при переключении в растущем поле был проведен анализ зависимости от времени суммарной длины полосовых доменов L (Рисунок 3.1а) и среднего эффективного периода доменной структуры $T = A/L$, где A – площадь электрода. Использован модифицированный подход Колмогорова-Аврами [168-170], который применялся ранее для анализа зависимости от времени суммарной площади доменов [171]. При этом учитывалось, что на начальном этапе увеличение L происходит за счет роста полосовых доменов, возникших на существующих дефектах, что соответствует β -модели Колмогорова-Аврами. При дальнейшем переключении в момент времени t_{cat} эволюция доменной структуры качественно изменяется и наблюдается формирование и

рост полосовых доменов, образующихся в результате ветвления, что соответствует α -модели Колмогорова-Аврами (Рисунок 3.1г).

Экспериментальная зависимость от времени суммарной длины полосовых доменов $L(t)$ (Рисунок 3.7а) аппроксимировалась формулой:

$$L(t) = \begin{cases} L_{\beta}(t), & t \leq t_{cat} \\ L_{\alpha}(t - \Delta t), & t \geq t_{cat} \end{cases} \quad (3.1)$$

На первой стадии

$$L_{\beta}(t) = L_{max} \left(1 - \exp \left(- \left(\frac{t-t_{st}}{t_{\beta}} \right)^2 \right) \right) \quad (3.2)$$

где $t_{\beta} = (\mu\beta R/2)^{-1/2}$, β – концентрация центров возникновения полосовых доменов, μ – подвижность вершины домена, $t_{st} = E_{th}/R$ – время начала переключения, E_{th} – пороговое поле, $R = dE/dt$ – скорость увеличения поля, L_{max} – конечная суммарная длина доменов.

На второй стадии:

$$L_{\alpha}(t) = L_{max} \left[1 - \exp \left(-a \left[\frac{-1}{6} R(t^3 - t_{st}^3) + \frac{1}{2} E_{th}(t^2 - t_{st}^2) + \left(\frac{1}{2} R t^2 - E_{th} t \right) (t - t_{st}) \right] \right) \right] \quad (3.3)$$

где $a = \alpha\mu$, α – вероятность ветвления на единицу длины полосовых доменов.

Зависимость от времени среднего эффективного периода доменной структуры (Рисунок 3.7б) аппроксимировалась формулой:

$$T(t) = \frac{A}{L(t)} \quad (3.4)$$

В результате аппроксимации $L(t)$ для SPE CLN с временем протонного обмена 48 час при фиксированных $L_{max} = 96$ мм, $R = 0,2$ кВ/(мм·с) и $E_{th} = 3,6$ кВ/мм были получены следующие значения параметров: $a = (7,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$ мм/(кВ·с²), $\Delta t = - (30 \pm 1)$ с, $t_{\beta} = (25 \pm 1)$ с.

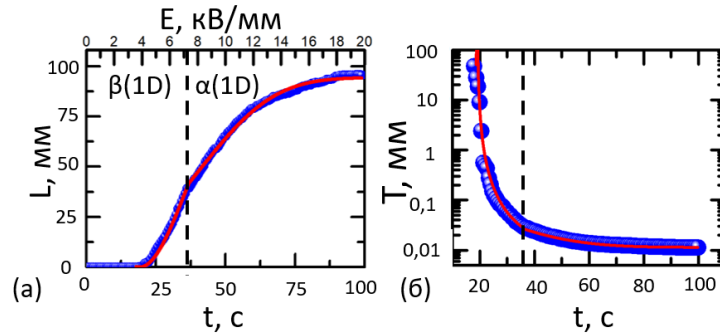


Рисунок 3.7 – Зависимости от времени: (а) – суммарной длины полосовых доменов и (б) – эффективного периода, аппроксимированные уравнениями (1) и (4), соответственно. Длительность протонного обмена 48 часов при 300 °С, доля бензоата лития 3,0 %

Рост гексагональных доменов

При переключении в постоянном поле, превышающем пороговое значение для переключения поляризации в CLN (21,5 кВ/мм), во всех исследованных образцах наблюдался традиционный рост гексагональных доменов с доменными стенками, параллельными Y кристаллографическим направлениям. При этом наблюдался характерный для CLN эффект стабильности формы, то есть гексагональная форма быстро восстанавливалась после слияния доменов за счет формирования и роста сверхбыстрых короткоживущих стенок (Рисунок 3.8) [88].

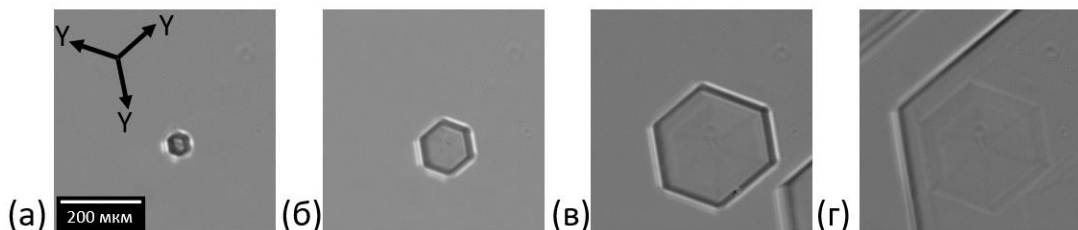


Рисунок 3.8. – Рост гексагональных доменов при переключении поляризации в постоянном поле 22 кВ/мм. Мгновенные оптические изображения доменной структуры. Интервалы времени от начала переключения, мс: (а) – 220, (б) – 228, (в) – 236, (г) – 244. Оптическая микроскопия, проходящий свет. Длительность протонного обмена 48 часов при 300°С, доля бензоата лития 3,0 %

Переходный режим

В диапазоне полей от 21 до 22 кВ/мм при переключении в постоянном поле наблюдался переходный режим роста, при котором сначала формировались и росли полосовые домены, а затем формировались и росли домены в форме многоугольников (Рисунок 3.9а-б). В ходе такого процесса образовывались многоугольники с вогнутыми углами - «трехлучевые звезды» (Рисунок 3.9).

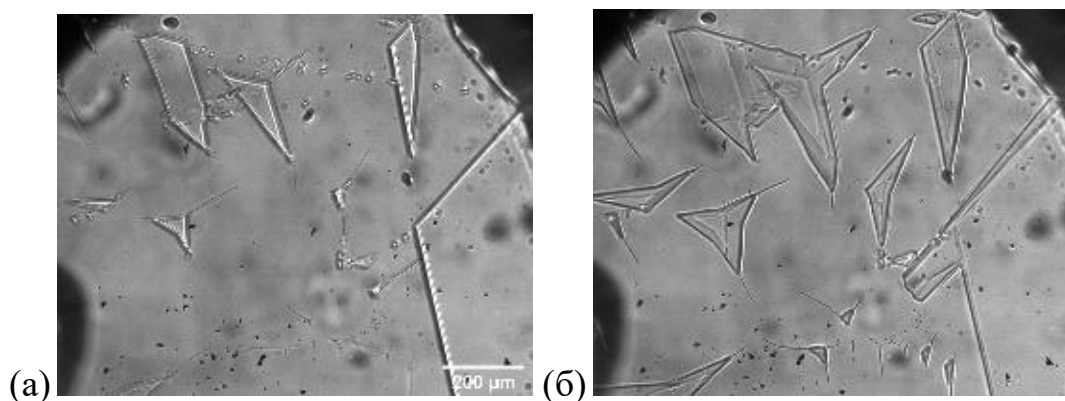


Рисунок 3.9 – Оптические изображения мгновенных доменных конфигураций при переключении поляризации в поле 21 кВ/мм в SPE CLN с длительностью протонного обмена 72 часа для различных интервалов времени после начала переключения: (а) 2 с, (б) 3 с

Визуализация доменной структуры на различной глубине от поверхности методом КМКР показала, что движение доменных стенок в этом случае сопровождается формированием нанодоменов перед движущейся стенкой (Рисунок 3.10), то есть наблюдается эффект коррелированного зародышеобразования [32].

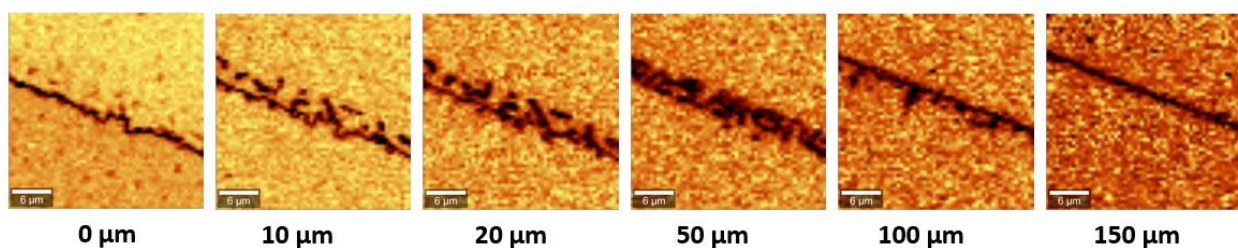


Рисунок 3.10 – КМКР изображения стенки домена в форме трехлучевой звезды на различной глубине от поверхности

3.2 Квазипериодические доменные структуры

Исследовался процесс формирования квазипериодической структуры полосовых доменов при изменении режима переключения. В этом случае процесс переключения состоял из двух этапов. На первом этапе создавалась протяженная доменная стенка вблизи края электрода переключением в поле 22 кВ/мм. На втором этапе образец покрывали сплошным электродом, при этом переключение серией прямоугольных импульсов с амплитудой 10 кВ/мм и длительностью 100 мс с интервалом между импульсами 10 с приводило к образованию квазипериодической структуры полосовых доменов, растущих от созданной доменной стенки вдоль Y кристаллографического направления (Рисунок 3.11 а,б).

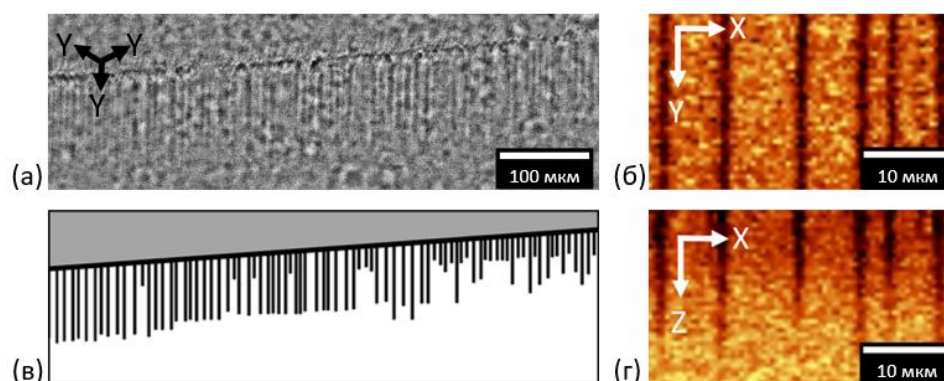


Рисунок 3.11 – Квазипериодическая структура полосовых доменов, растущих от плоской доменной стенки при переключении поляризации серией прямоугольных импульсов. (а) – Оптическое изображение. КМКР изображения: (б) – XY плоскость, (г) – XZ плоскость. (в) – Схема доменной структуры

Ширина полосовых доменов составляла около 2 мкм, длина – до 100 мкм, средний период - около 5 мкм (Рисунок 3.11в), глубина - до 20 мкм (Рисунок 3.11г).

Самоорганизованное формирование в однородном поле квазипериодической структуры, состоящей из параллельных полосовых доменов, обусловлено электростатическим взаимодействием сквозных

полосовых доменов с заряженными доменными стенками. Полученный эффект открывает возможности для создания РДС в SPE оптических волноводах.

3.3 Изменение эволюции доменной структуры в следствие длительной выдержки SPE CLN.

Было обнаружено, что выдержка образцов SPE CLN при комнатной температуре и влажности около 20% в течение более одного года после завершения протонного обмена приводила к дальнейшему уменьшению порогового поля и изменению эволюции доменной структуры при переключении поляризации в растущем поле. Так для образца с длительностью протонного обмена 48 часов при измерениях через два месяца после завершения протонного обмена пороговое поле составляло 4 кВ/мм, а через 12 месяцев пороговое поле уменьшилось до 2,5 кВ/мм. Как и при ранних измерениях наблюдались аналогичные три стадии эволюции доменной структуры, однако, ориентация растущих полосовых доменов существенно изменилась.

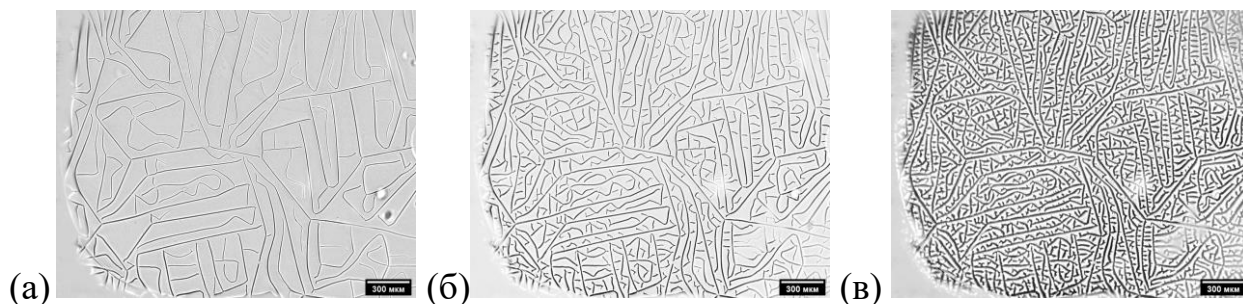


Рисунок 3.12 – (а)-(в) Оптические изображения мгновенных доменных конфигураций при переключении поляризации в растущем поле в SPE CLN с длительностью протонного обмена 48 часов: (а) 40 с, $E = 8,3$ кВ/мм, (б) 58 с, $E = 12,4$ кВ/мм, (в) 86 с, $E = 18,4$ кВ/мм. Измерения проведены через 12 месяцев после завершения протонного обмена

Изолированные полосовые домены, которые образовывались на первом этапе, росли не только в Y, но и в X направлениях. Кроме того, расстояния, на которых проявлялось взаимодействие растущих доменов было значительно

больше, что приводило к проявлению эффекта отражения растущих доменов (изменения направления роста) при сближении с ранее выросшими и их росту в произвольных направлениях (Рисунок 3.12б,д).

Ветвление полосовых доменов также было в значительной степени хаотизировано с меньшей концентрацией ветвей и существенными отклонениями направлений роста от X и Y кристаллографических направлений (Рисунок 3.12б,д).

Сетчатая доменная структура, которая образовывалась на заключительной стадии переключения (Рисунок 3.12б,д) имела значительно меньшую суммарную длину полосовых доменов. Типичный эффективный период сетчатой структуры составлял 20 мкм.

Отражение доменных лучей и хаотизация структуры полосовых доменов наблюдалось ранее при исследовании эволюции доменной структуры, полученной в результате импульсного лазерного нагрева и последующего охлаждения [2].

Выявленные изменения эволюции доменной структуры в результате длительной выдержки SPE CLN после завершения мягкого протонного обмена в рамках кинетического подхода можно отнести за счет усиления электростатического взаимодействия между растущими полосовыми доменами. При объяснении следует учесть, что эти домены являются гребневыми и имеют заряженные доменные стенки в объеме. Взаимодействие между доменами в этом случае существенно зависит от эффективности объемного экранирования. В рамках предложенного механизма наблюдаемый эффект может быть вызван замедлением объемного экранирования при длительной выдержке. Уточнение механизма будет проводиться при последующих исследованиях.

Выявленный эффект, несомненно, следует учитывать при изготовлении интегрально-оптических преобразователей длины волны лазерного излучения с использованием эффекта фазового квазисинхронизма. Согласно полученным результатам, создание регулярных доменных структур

в волноводах необходимо проводить не позднее, чем через два месяца после завершения мягкого протонного обмена.

3.4 Зависимость пороговых полей роста полосовых доменов и пространственного распределения состава от длительности протонного обмена

Проводились сравнительные исследования пространственного распределения состава и пороговых полей для образцов SPE CLN с различной длительностью протонного обмена 12, 24, 36 и 48 часов при одинаковой температуре 300°C и концентрации бензоата лития 3,0 %. Результаты измерений изменения состава с глубиной представлены на Рисунке 3.13.

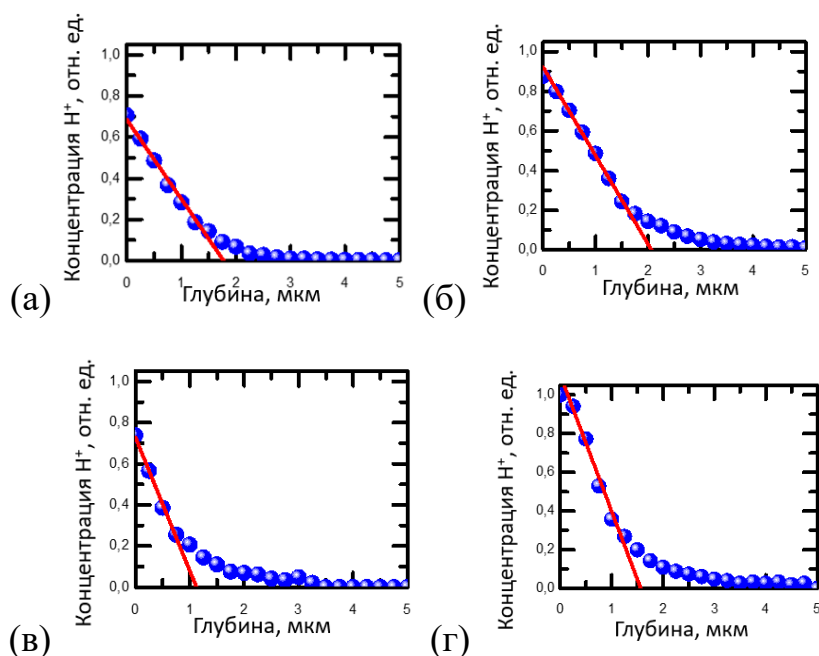


Рисунок 3.13 – Зависимость концентрации ионов H^+ от глубины вблизи Z- полярной поверхности для различной длительности протонного обмена: (а) – 12 ч, (б) – 24 ч, (в) – 36 ч и (г) – 48 ч при температуре 300°C с долей бензоата лития 3,0%

Полученные зависимости $C(z)$ вблизи полярной поверхности аппроксимировались линейной зависимостью для определения величины приповерхностного градиента состава dC/dz (Рисунок 3.14).

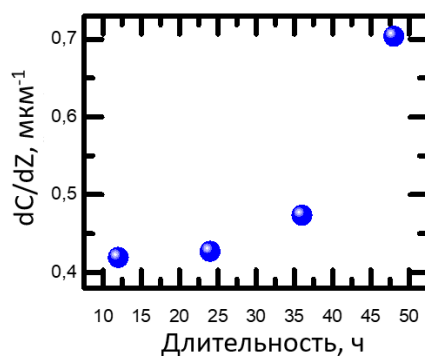


Рисунок 3.14 – Зависимость от длительности протонного обмена градиента относительной концентрации ионов H^+ . Температура $300^{\circ}C$, доля бензоата лития 3,0%

Видно, что с увеличением длительности протонного обмена градиент состава существенно увеличивается (рисунок 3.14).

Зависимость от длительности протонного обмена пороговых полей, измеренных при переключении в растущем поле, представлена на Рисунке 3.15а.

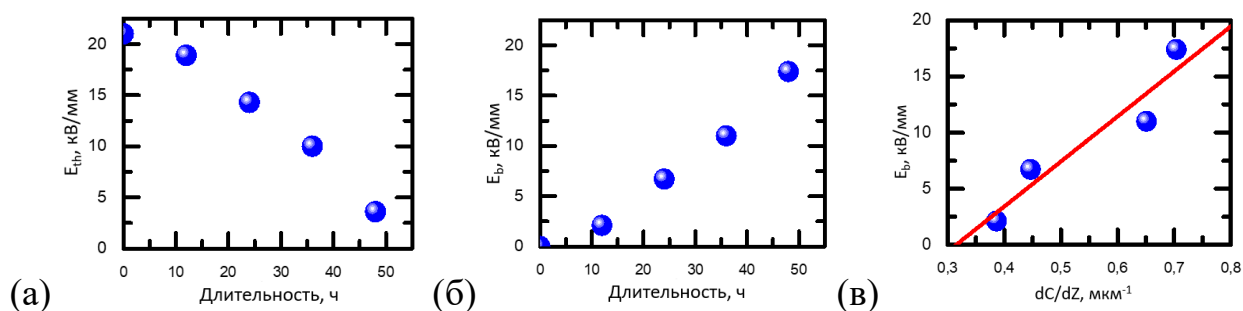


Рисунок 3.15 – Зависимости от длительности протонного обмена: (а) – порогового поля и (б) – связанного внутреннего поля. (в) – Зависимость связанного внутреннего поля от градиента концентрации ионов H^+ в приповерхностном слое. Температура $300^{\circ}C$, доля бензоата лития 3,0%

Видно, что с ростом длительности протонного обмена увеличивается уменьшение величины пороговых полей по сравнению с немодифицированным CLN (Рисунок 3.15б):

$$E_b(t_{PE}) = E_{th.CLN} - E_{th.SPE}(t_{PE}) \quad (3.5)$$

Ранее было показано, что градиент состава в приповерхностном слое одноосного сегнетоэлектрика может рассматриваться как источник внутреннего поля [35,172].

Анализировалась зависимость величины порогового поля от величины градиента состава. Предполагалось, что переключение происходит под действием E_{loc} , которое является суммой приложенного поля E_{ex} и связанного внутреннего поля $E_b(t_{PE})$, которое пропорционально градиенту относительной концентрации ионов H^+ .

$$+ \quad E_{loc} = E_{ex} + E_b(t_{PE}) \quad (3.6)$$

$$E_b(t_{PE}) = k dC/dz(t_{PE}) \quad (3.7)$$

где k - коэффициент

Показано (Рисунок 3.15б), что в экспериментально реализованных условиях связанное внутреннее поле E_b возрастает с увеличением длительности протонного обмена и при длительности протонного обмена 48 часов достигает значения 17 кВ/мм, что приводит к уменьшению порогового поля до 4 кВ/мм. Таким образом, экспериментально подтверждено предположение, что напряженность связанного внутреннего поля пропорциональна градиенту концентрации ионов H^+ с коэффициентом $k = 38$ В (Рисунок 3.15в).

Следовательно наблюдаемый эффект значительного уменьшения пороговых полей в SPE CLN может быть отнесен за счет формирования связанного внутреннего поля, вызванного наличием градиента состава в поверхностном слое.

3.5 Компьютерное моделирование протонного обмена в ниобате лития

Для выяснения механизма формирования градиента состава в поверхностном слое в результате мягкого протонного обмена было проведено компьютерное моделирование процесса диффузии протонов в процессе мягкого протонном обмена. Рассматривалась диффузия ионов водорода в

объем кристалла и аут-диффузия ионов лития из кристалла с образованием объемных вакансий. Для решения этой задачи использовалась модель Ганшина и Коркишко [173].

Модель основана на следующих принципах:

1) Поведение частиц в кристалле описывается в соответствии с формализмом относительных составляющих единиц (formalism of relative composing units). При этом кристалл рассматривается как совокупность катионных (литий), анионных и междузельных подрешеток. Учитывается диффузия лития и водорода по узлам катионной подрешетки вместе с катионными вакансиями, а также по междуузлиям с соответствующими коэффициентами самодиффузии. Предполагается, что анионные частицы не принимают участия в диффузии.

2) Катионная и междузельная подрешетки взаимодействуют посредством следующих реакций:



3) С термодинамической точки зрения система «кристалл-расплав» открыта, но есть некоторые характеристики, упрощающие описание. Эта система является изотермической и изобарической, то есть можно, пренебречь изменениями объема. Химические реакции не связаны с процессами переноса, поэтому равновесие достигается мгновенно по сравнению с характерным временем диффузии, и возможно описание, основанное на принципах и законах локального химического равновесия.

4) Градиент температур, тензор напряжений и электрическое поле внутри образца полагаются равными нулю.

Для описания диффузии протонов использовалось следующее уравнение:

$$J_h = -bD_h(b - C_h)^{-1}\nabla C_h \quad (3.9)$$

где J_h – поток частиц, данного D_k – коэффициент самодиффузии типа частиц, $b = (D_l - D_v)/(D_h - D_v)$, $u = b - 1 = (D_l - D_h)/(D_h - D_v)$, (l – ионы лития, h – протоны и v – вакансии), C_k – концентрация данного типа частиц

Тогда для каждого типа частиц:

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = - \frac{\partial J_k}{\partial x} \quad (3.10)$$

Для решения уравнения использовались следующие граничные условия:

1) $C_h(x, 0) = 0$ – в начальный момент времени во всех сечениях кристалла кроме поверхности концентрация ионов водорода полагалась равной нулю.

2) $C_h(\infty, t) = 0$ – в любой момент времени на бесконечном удалении от границы кристалла концентрация ионов водорода полагалась равной нулю.

3) $C_h(0, t) = const$ – в любой момент времени на границе кристалла концентрация ионов водорода являлась постоянной величиной.

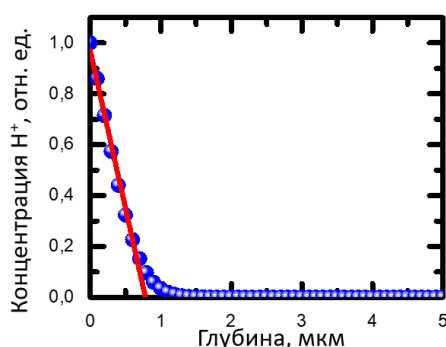


Рисунок. 3.16. – Результаты численного эксперимента для длительности протонного обмена 24 часа

Данная нестационарная краевая задача решалась численно с использованием метода конечных разностей с явной схемой Эйлера по времени. Показано, что полученные зависимости состава от глубины (Рисунок 3.16) качественно соответствуют экспериментальным данным (Рисунок 3.13).

3.6 Краткие выводы.

На основе полученных результатов можно сделать следующие основные выводы:

1. Пороговые поля вSPE CLN значительно меньше, чем в CLN. При этом образуются полосовые домены и растут в трех Y кристаллографических направлениях. Выявлено три этапа эволюции: (1) образование и рост изолированных полосовых доменов, (2) ветвление полосовых доменов,

- (3) образование сетчатой доменной структуры. Полосовые домены имеют гребенчатую форму.
2. Зависимость суммарной длины полосовых доменов от времени может быть описана в рамках модифицированного подхода Колмогорова-Аврами с учетом изменения характера переключения. При этом на начальном этапе растут полосовые домены, возникшие на дефектах, что соответствует β -модели, а преобладает ветвление, что соответствует α -модели.
 3. Продемонстрировано создание квазипериодической полосовой доменной структуры, основанная на создании плоской доменной стенки одиночным импульсом сильного поля и росте от нее полосовых доменов от плоской доменной стенки при приложении большого числа коротких импульсов слабого поля. Ширина полосовых доменов - около 2 мкм, длина – до 100 мкм, средний период - около 5 мкм, глубина - до 20 мкм.
 4. Показано, что выдержка образцов SPE CLN при комнатной температуре и влажности 20% в течение более 12 месяцев после завершения протонного обмена приводила к дальнейшему уменьшению порогового поля и изменению эволюции доменной структуры. При этом полосовые домены росли в Y и в X кристаллографических направлениях. Взаимодействие растущих доменов приводило к изменению направления роста при их сближении.
 5. Показано, что уменьшение пороговых полей в SPE CLN обусловлено формированием связанного внутреннего поля, вызванного наличием градиента состава в поверхностном слое.
 6. Методом компьютерного моделирования показано, что возникновение приповерхностного слоя с градиентом состава при мягком протонном обмене вызвано диффузией ионов водорода в объем кристалла и ауто-диффузией ионов лития с образованием объемных вакансий.

Основные результаты представлены в работах [A2, A3, A5, A6, A7, A9].

4 Локальное переключение и создание регулярных структур в SPE CLN

Для исследования локального переключения поляризации использовались пластины SPE CLN толщиной 0,5 мм, вырезанные перпендикулярно полярной оси и отполированные до оптического качества. В пластинах был проведён мягкий протонный обмен длительностью 12, 24, 36, 48 и 72 часа при 300°C и концентрации бензоата лития 3,0%. Использовались два режима переключения: точечное и линейным сканированием.

4.1 Локальное точечное переключение

При точечном переключении на зонд СЗМ, который находился в контакте с поверхностью образца, подавался импульс напряжения. Перед завершением импульса зонд отводился от поверхности, что позволяло минимизировать эффект обратного переключения. Амплитуда импульсов составляла до 300 В при длительности от 1 мс до 100 с. Записывались цепи изолированных доменов с различными расстояниями между точками приложения напряжения (Рисунок 4.1).

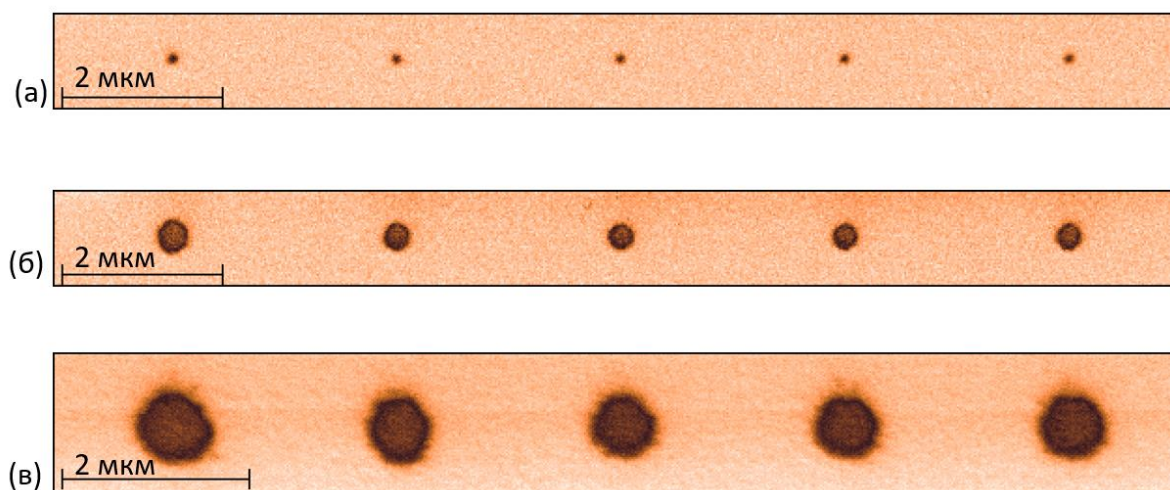


Рисунок 4.1. – СМПО изображения цепей доменов, полученных точечным переключением при длительности импульса 1 с и различных напряжениях: (а) 75 В, (б) 200 В, (в) 300 В. Длительность протонного обмена 72 часа, 300°C, доля бензоата лития 3,0%

Установлено, что в образцах с длительностью протонного обмена менее 48 часов во всем диапазоне напряжений и длительностей не удавалось получить цепи доменов. Поэтому все дальнейшие исследования проводились в образцах с длительностью протонного обмена 48 и 72 часа.

Анализировались зависимости эффективного радиуса точечных доменов от длительности (Рисунок 4.3) и амплитуды импульса напряжения (Рисунок 4.3). Полученная зависимость диаметра от приложенного напряжения аппроксимировалась уравнением [174]:

$$r(U_{tip}) = \sqrt{a \left(\frac{U_{tip}}{E_{th}} \right)^{2/3} - R_{tip}^2} \quad (4.1)$$

где $a = \sqrt[3]{\frac{CR_{tip}}{2\pi\epsilon_0(1+\epsilon)}}$, U_{tip} – приложенное напряжение, R_{tip} – радиус закругления зонда, E_{th} пороговое поле, C – емкость зонда, ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, ϵ – диэлектрическая проницаемость образца, E_{th} – пороговое поле.

Полученное значение порогового напряжения для длительности импульса 1 с составило около 50 В.

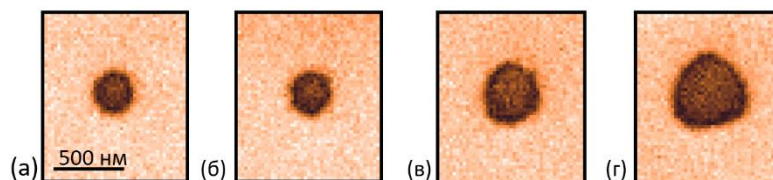


Рисунок 4.2. – (а) СМПО изображения изолированных доменов, полученных при точечном переключении при различной длительности импульса, напряжение 200 В. Длительность протонного обмена 72 часа, 300°С, доля бензоата лития 3,0%

Для круглых доменов при длительности импульсов менее 10 с наблюдалась традиционная для локального переключения в одноосных сегнетоэлектриках логарифмическая зависимость диаметра домена от длительности импульса (Рисунок 4.3). При длительности импульсов более 10 с зависимость становилась линейной (Рисунок 4.3б на вставке). Наблюдаемая особенность может быть отнесена за счет перехода от стохастического

зародышеобразованию к детерминированному при изменении формы доменов (Рисунок 4.2) [174].

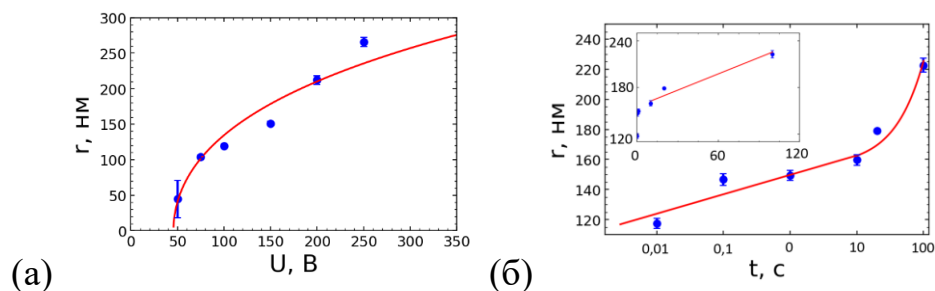


Рисунок 4.3 – Зависимости эффективного радиуса доменов: (а) – от напряжения при длительности импульса 1 с, аппроксимированная уравнением (4.1) (б) – от длительности импульса при напряжении 200 В, аппроксимированная логарифмической функцией до 10 с и линейной после. Длительность протонного обмена 72 часа, 300°C, доля бензоата лития 3,0%

Исследовалась зависимость размеров точечных доменов в цепи от периода. Было показано, что круглая форма доменов искажалась при расстояниях между центрами приложения напряжения менее 500 нм и диаметр доменов уменьшался с уменьшением периода (Рисунок 4.4а).

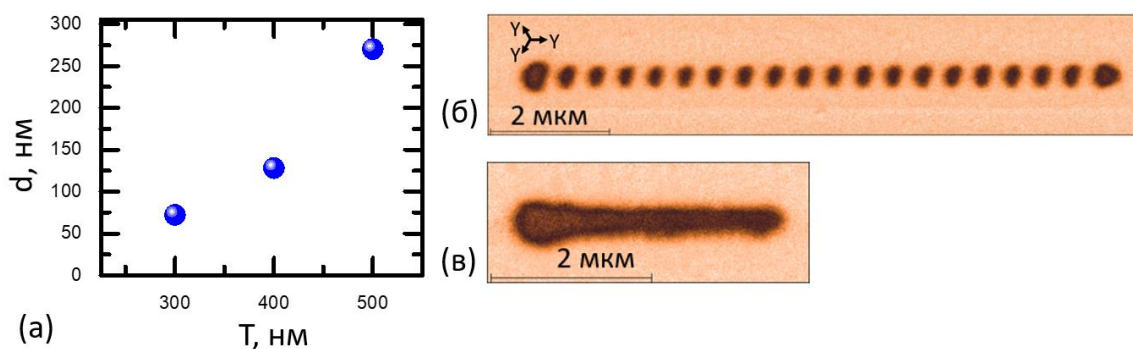


Рисунок 4.4 – (а) – Зависимость эффективного диаметра домена от периода структуры. СМПО изображения цепей точечных доменов с различным периодом, нм: (б) – 500, (в) – 150. Длительность протонного обмена 72 часа, 300°C, доля бензоата лития 3,0%

Уменьшение диаметра обусловлено двумя эффектами: (1) уменьшением переключающего поля домена за счет вклада деполяризующего поля, созданного предыдущим доменом в цепи, (2) частичным обратным

переключением переключенного домена под действием деполяризующего поля созданного домена. Первый эффект проявляется в уменьшении размеров доменов в цепи по сравнению с первым доменом, а второй к искажению круглой формы доменов (Рисунок 4.4). При периоде менее 300 нм домены сливаются с образованием полосового домена, ширина которого не зависит от периода (Рисунок 4.4) и составляет 150 нм.

Таким образом локальное переключение может быть использовано для создания регулярных доменных структур с субмикронными периодами.

4.2 Переключение линейным сканированием

Создание полосовых доменов производилось сканированием вдоль Y кристаллографического направления (Рисунок 4.5). При напряжениях более 150 В удавалось создавать стабильные полосовые домены субмикронной ширины, которая зависела от приложенного напряжения (Рисунок 4.5а,б).

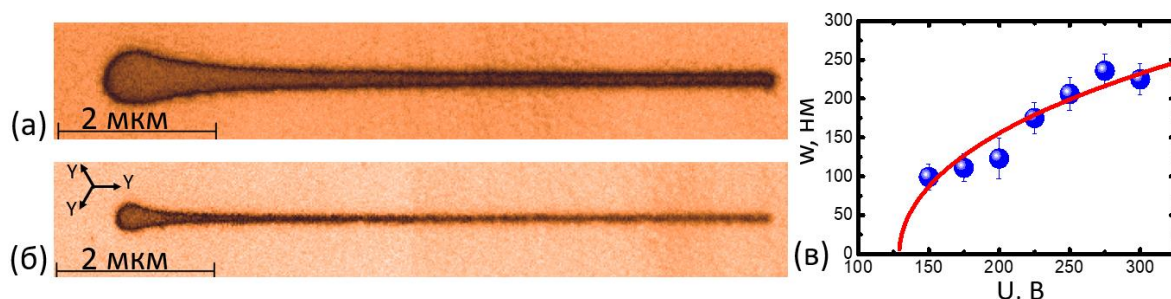


Рисунок 4.5 – СМПО изображения полосовых доменов, полученных при переключении сканированием при различном напряжении, В: (а) – 150, (б) – 270. (в) Зависимость ширины полосового домена от напряжения, аппроксимированная уравнением (4.1). Скорость сканирования 1 мкм/с. Длительность протонного обмена 72 часа, температура 300°C, доля бензоата лития 3,0%

Анализировалась зависимость установившейся ширины полосового домена от напряжения. Полученная зависимость аппроксимировалась уравнением (4.1). При этом пороговое значение составило 130 В, а максимальная ширина достигала 250 нм.

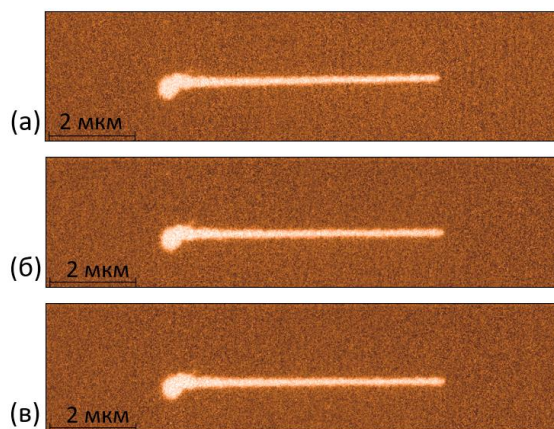


Рисунок 4.6 – СМПО изображения полосового домена при многократной визуализации с интервалом времени между сканированиями 30 минут

Установлено, что даже при многократной визуализации в течение 90 минут не наблюдалось заметного изменения размеров созданной структура полосовых доменов. (Рисунок 4.6).

4.3 Создание регулярных доменных структур

Для создания регулярных доменных структур с использованием метода локального переключения линейным сканированием каждый полосовой домен создавался с помощью последовательного сканирования: слева направо и справа налево.

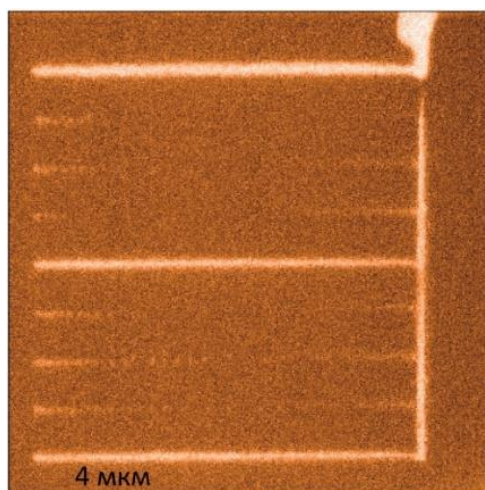


Рисунок 4.7 – Неудачная попытка создания регулярной доменной структуры с периодом 1 мкм линейным сканированием при комнатной температуре

При комнатной температуре не удавалось получить РДС даже с микронным периодом (Рисунок 4.7), что вызвано эффектом электростатического взаимодействия доменов, ранее выявленным при точечном переключении.

Для уменьшения взаимодействия исследовалось переключение при повышенных температурах. Показано, что ускорение объемного экранирования и уменьшение порогового поля приводило к значительному улучшению регулярности доменной структуры и возможности получения РДС с субмикронными периодами.

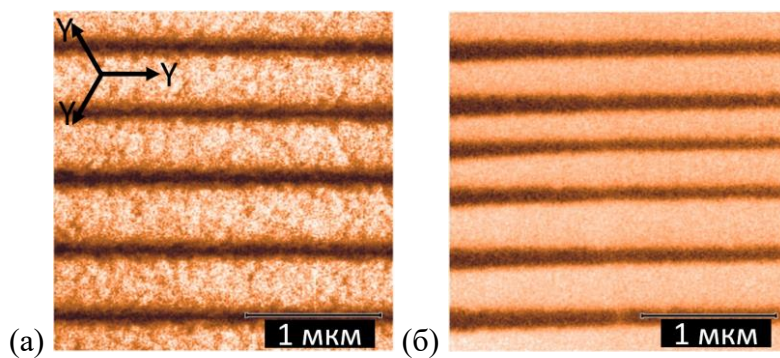


Рисунок 4.8 – СМПО изображения регулярных доменных структур, созданных при линейном сканировании, период 500 нм. Длительность протонного обмена (а) – 48 ч, (б) – 72 ч, 300°C, доля бензоата лития 3,0%. Параметры сканирования: напряжение 200 В, температура 85°C

Проведенные исследования позволили выбрать оптимальные параметры переключения: напряжение 200 В, температура 85°C, при использовании которых удалось создать стабильную РДС с периодом 500 нм в образцах с длительностью протонного обмена 48 и 72 часа (Рисунок 4.8).

Краткие выводы

На основе полученных результатов можно сделать следующие основные выводы:

1. Показано, что локальное переключение поляризации проводящим зондом СЗМ приводит к формированию доменов округлой формы.

Установлено, что зависимость радиуса изолированного домена от амплитуды переключающего импульса описывается в рамках упрощенной модели, согласно которой доменная стенка останавливается в месте, где поле, создаваемое зондом равно пороговому полю.

2. Показано, что зависимость радиуса изолированного домена от длительности переключающего импульса для длительностей менее 10 с является логарифмической, а для длительностей более 10 с – линейной. Наблюдаемая особенность отнесена за счет изменения формы доменов, вызванного переходом от стохастической к детерминированной генерации ступеней на доменной стенке.
3. Показано, что при записи цепей изолированных доменов круглая форма доменов искажается при расстояниях между точками приложения напряжения (периоде) менее 500 нм. Размер доменов уменьшается при дальнейшем уменьшении периода. Эффект отнесен за счет уменьшения локального поля и частичного обратного переключения, вызванного вкладом деполяризующего поля, созданного соседним доменом.
4. Показано, что линейное сканирование проводящим зондом СЗМ с напряжением на зонде более 150 В позволяет создавать стабильные полосовые домены субмикронной ширины. При этом зависимость ширины полосового домена от приложенного напряжения описывается в рамках модели, которая использовалась для описания зависимости радиуса изолированного домена от амплитуды переключающего импульса.
5. Показано, что переключение поляризации при температуре 85°С позволяет создавать стабильную регулярную доменную структуру полосовых доменов с периодом 500 нм.

5 Генерация второй гармоники в MgOCLN с РДС, созданной сфокусированным электронным пучком.

Проводились исследования зависимости эффективности ГВГ от длины волны накачки, температуры и угла поворота кристалла, а также однородность по площади торца в монокристаллах, легированного магнием ниобата лития с РДС с периодом 2 мкм созданной облучением полярной поверхности сфокусированным электронным пучком.

5.1 Создание регулярной доменной структуры сфокусированным электронным пучком

Исследовались образцы ниобата лития легированного Mg (MgOCLN) с регулярной доменной структурой. Регулярная доменная структура (РДС) создавалась облучением сфокусированным электронным пучком Z- полярной поверхности пластин MgOCLN толщиной 1 мм, вырезанных перпендикулярно полярной оси и отполированных до оптического качества. Перед проведением облучения облучаемая Z- полярная поверхность методом центрифугирования покрывалась слоем фоторезиста AZ nLOF 2020 (MicroChemicals, Германия) толщиной 2 мкм. На противоположную Z+ полярную поверхность магнетронным распылением наносился медный электрод толщиной 100 нм. Период созданной РДС составлял 2 мкм при площади $1,5 \times 0,5 \text{ мм}^2$.

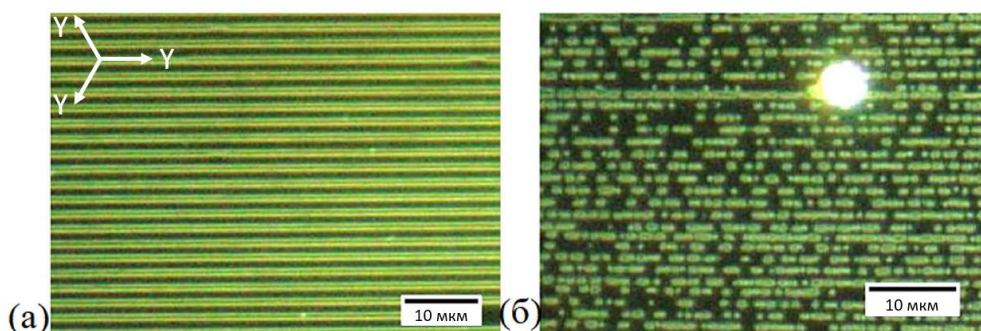


Рисунок 5.1 – Регулярная доменная структура с периодом 2 мкм на (а) – Z- и (б) – Z+ полярных поверхностях. Выявлена селективным химическим травлением. Оптическая микроскопия, темное поле

Для создания РДС использовался сканирующий электронный микроскоп Auriga Crossbeam Workstation (Carl Zeiss, Германия) с системой электронно-лучевой литографии Elphy Multibeam (Raith GmbH, Германия). Ускоряющее напряжение составляло 8 кВ, ток пучка 1,29 нА, скорость сканирования 0,52 мм/с, доза облучения 2,5 мКл/см². После создания РДС входной и выходной торцы кристалла полировались до оптического качества.

Оптические изображения созданной доменной структуры на обеих полярных поверхностях представлена на Рисунке 5.1 Видно, что структура является несквозной.

5.2 Измерение генерации второй гармоники

Для изучения генерации второй гармоники (ГВГ) линейно поляризованное излучение накачки Ti:Sapphire лазера MBR-110 (Coherent, США) мощностью 100 мВт фокусировалось линзой с фокусным расстоянием 30 мм.

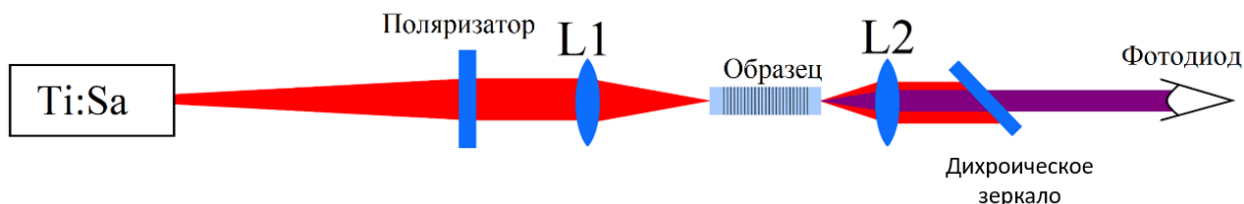


Рисунок 5.2 – Схема экспериментальной установки для исследования генерации второй гармоники в кристаллах с РДС

Диаметр перетяжки пучка составлял 30 мкм. Мощность сигнала ГВГ, выделенного с помощью однополосного фильтра BrightLine 375/110 нм (Semrock, США), измерялась фотодиодом S130VC (Thorlabs, США).

5.2 Особенности генерации второй гармоники

Измерение зависимости мощности ГВГ от длины волны накачки (Рисунок 5.4 а) показало, что максимальная эффективность преобразования наблюдается при 744 - 747 нм. Полная ширина основного пика на полувысоте равна 4 нм, что указывает на высокую чувствительность процесса ГВГ к длине

волны накачки. Нормализованная эффективность ГВГ в созданной регулярной доменной структуре длиной 1,5 мм составила 0,3%/(Вт·см).

Зависимость мощности ГВГ от положения фокуса излучения накачки при перемещении вдоль Z координаты показала, что глубина РДС, в которой происходит эффективная генерация второй гармоники, составляла около 300 мкм (Рисунок 5.4 б). Сравнение изображений доменной структуры, полученных на противоположных полярных поверхностях (Рисунок 5.1), позволило предположить, что регулярная доменная структура распадается на глубине 300 мкм.

Температура фазового квазисинхронизма для длины волны накачки 747 нм составила 32°C (Рисунок 5.4 в), что близко к расчётному значению 47°C, полученному с использованием уравнения Селлмейера [175].

$$n^2(\lambda) = 1 + \frac{B_1\lambda^2}{\lambda^2 - C_1} + \frac{B_2\lambda^2}{\lambda^2 - C_2} + \frac{B_3\lambda^2}{\lambda^2 - C_3} \quad (5.1)$$

где $B_1, B_2, B_3, C_1, C_2, C_3$ – коэффициенты Селлмейера, а λ – длина волны света, проходящего через образец.

Использовались следующие коэффициенты Селлмейера, приведенные в Таблице 1.

Таблица 1 – Коэффициенты Селлмейера для конгруэнтного ниобата лития, легированного 5% MgO

Коэффициент	Значение
B_1	2.4272
B_2	1.4617
B_3	9.6536
C_1	0.01478
C_2	0.05612
C_3	371.216

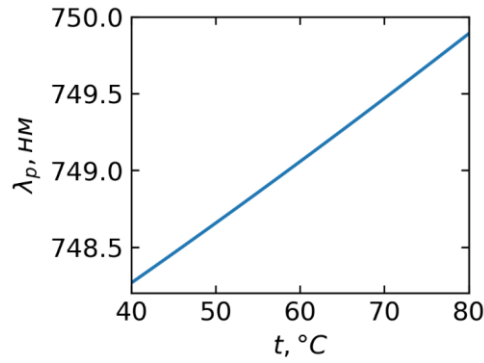


Рисунок 5.3. – Теоретический расчет температурной зависимости длины волны фазового квазисинхронизма для регулярной структуры с периодом 2 мкм в MgOCLN

Нормированная эффективность генерации второй гармоники в элементе длиной 1,5 мм с учетом потерь за счет отражения составила 0,4%/(Вт·см).

Поворот кристалла с РДС относительно оси Z при комнатной температуре показал почти трехкратное увеличение мощности для угла 5 градусов (Рисунок 5.4 г). Оценки показывают, что поворот РДС на данный угол соответствует эффективному увеличению периода структуры на 8 нм.

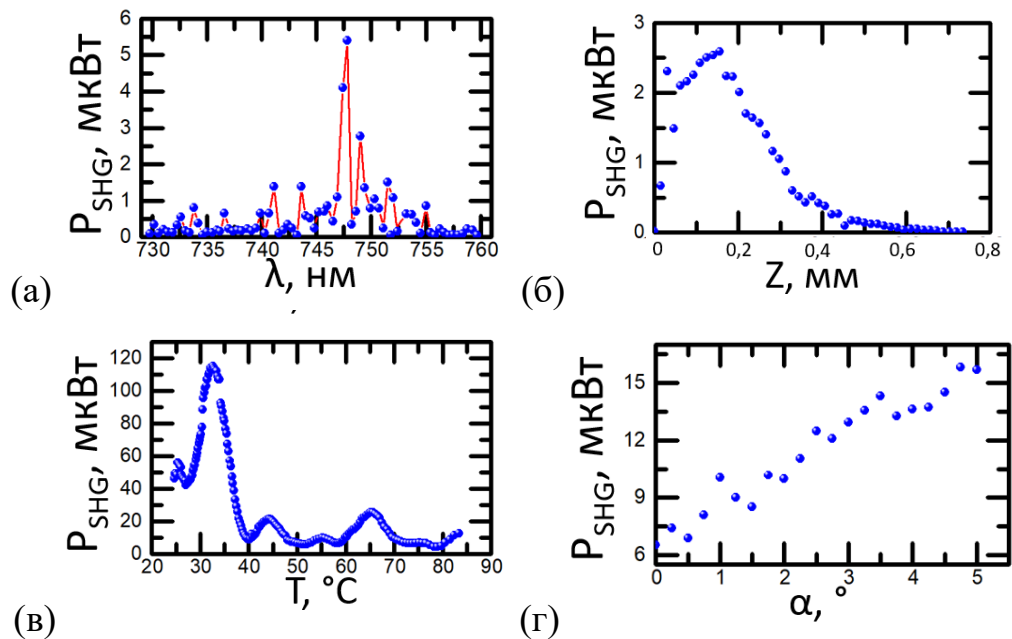


Рисунок 5.4 – Зависимость мощности ГВГ от: (а) – длины волны накачки, (б) – Z координаты пучка накачки, (в) – температуры, (г) – угла поворота образца относительно оси Z. Длина волны накачки в (б-г) составляет 747 нм

Таким образом впервые удалось получить излучение с длиной волны 373 нм методом генерации второй гармоники в кристалле легированного магнием ниобата лития с РДС с периодом 2 мкм, созданной сканированием сфокусированным электронным пучком.

5.3 Краткие выводы.

На основе представленных результатов можно сделать следующие основные выводы:

1. Показано, что сканирование сфокусированным электронным пучком позволяет создавать в MgOLN регулярные доменные структуры с малым периодом (2 мкм), которые могут быть использованы для эффективной генерации второй гармоники в объемном кристалле.
2. Установлено, что нормализованная эффективность генерации второй гармоники в созданной регулярной доменной структуре длиной 1,5 мм (без просветления) составила 0,3%/(Вт·см).
3. Выявлено, что глубина регулярной доменной структуры, созданной сканированием сфокусированным электронным пучком, в которой происходила эффективная генерация второй гармоники, составила около 300 мкм.

Основные результаты представлены в работах [A1, A4].

Заключение

Проведенные исследования позволили сделать следующие основные выводы

1. Показано что, аномальный рост полосовых доменов на полярной поверхности при переключении поляризации в монокристаллах ниобата лития, модифицированных методом мягкого протонного обмена, обусловленный неэффективным экранированием деполяризующего электрического поля, вызванным наличием диэлектрического зазора.
2. Показано, что аномальное уменьшение порогового поля образования доменов после проведения мягкого протонного обмена обусловлено формированием в приповерхностном слое внутреннего электрического поля смещения, пропорционального градиенту состава.
3. Установлено, что самоорганизованное формирование квазипериодических доменных структур при росте полосовых доменов от плоской доменной стенки вызвано электростатическим взаимодействием доменов.
4. Показано, что переключение электрической поляризации зондом сканирующего зондового микроскопа при повышенной температуре 358 К позволяет создавать стабильную регулярную структуру полосовых доменов с периодом 500 нм, что обусловлено ростом эффективности объемного экранирования и уменьшением пороговых полей.
5. Установлено, что создание сфокусированным электронным пучком регулярной доменной структуры с периодом 2 мкм в легированном магнием ниобате лития позволило методом генерации второй гармоники получить излучение с длиной волны 373 нм с нормированной эффективностью 0,4%/(Вт·см), что обусловлено созданием зонда из электронов, локализованных в слое нанесенного на поверхность резиста.

Перспективы дальнейшей разработки темы

Результаты, полученные в ходе проведенных исследований, будут использованы для продолжения развития методов доменной инженерии при создании регулярных доменных структур в оптических волноводах. Будут разработаны методы создания оптических волноводов с регулярной доменной структурой для преобразования длины волны с использованием фазового квазисинхронизма. Оптические волноводы, изготовленные методом протонного обмена в кристаллах ниобата лития, с прецизионной регулярной доменной структурой будут использованы в устройствах квантовых коммуникаций.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Список публикаций по теме диссертационной работы в рецензируемых научных журналах, определенных Перечнем ВАК и включенных в систему цитирования Web of Science и Scopus:

A1. Second harmonic generation in periodically poled MgO:LN crystal with 2 μm period created by e-beam irradiation / **E. D. Savelyev**, A. R. Akhmatkhanov, D. S. Chezganov, E. O. Vlasov, E. A. Pashnina, V. Ya. Shur, H. Tronche, F. Doutre, T. Lunghi & P. Baldi // *Ferroelectrics*. – 2021. – Vol. 576. – P. 50-54, DOI: 10.1080/00150193.2021.188825.

A2. Domain growth in LiNbO₃ with surface layer modified by soft proton exchange / **E. D. Savelyev**, A. R. Akhmatkhanov, E. D. Greshnyakov, A. S. Abramov, H. Tronche, F. Doutre, T. Lunghi, P. Baldi, M. M. Neradovskiy, V. Ya. Shur // *Ferroelectrics*. – 2022. – Vol. 592. – P. 64-71. DOI: 10.1080/00150193.2022.2052247.

A3. Abnormal domain growth during polarization reversal in lithium niobate crystal modified by proton exchange / **E. Savelyev**, A. Akhmatkhanov, M. Kosobokov, H. Tronche, F. Doutre, T. Lunghi, P. Baldi, V. Shur // *Crystals*. – 2023. – Vol. 13. – P. 72. DOI: 10.3390/cryst13010072.

Материалы конференций и тезисы докладов:

A4. Генерация второй гармоники в периодически поляризованном кристалле MgO:LN с периодом 2 мкм, полученном облучением электронным пучком / **Е.Д. Савельев**, А.Р. Ахматханов, Д.С. Чезганов, Е.О. Власов, Е.А. Пашнина, В.Я. Шур, Н. Tronche, F. Doutre, T. Lunghi, P. Baldi // Исследование сегнетоэлектрических материалов российскими учеными. Столетие открытия сегнетоэлектричества [Электронный ресурс]. Труды Международной конференции, Екатеринбург, Россия, 17-19 августа, 2020, С. 235.

A5. Формирование доменных лучей при переключении поляризации в аномально слабых полях в монокристаллах ниобата лития, модифицированных методом протонного обмена / **Е.Д. Савельев**,

А.Р. Ахматханов, В.Я. Шур // XXII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XXII) [Электронный ресурс]. Труды Всероссийской конференции, Екатеринбург, Россия, 25-28 августа, 2021, С.

А6. Аномальная эволюция доменной структуры в монокристаллах семейства ниобата лития модифицированных методом мягкого протонного обмена / **Е.Д. Савельев**, А.С. Слаутина, Л.В. Гимадеева, А.Р. Ахматханов, В.Я. Шур // Международная конференция «Современные нанотехнологии» [Электронный ресурс]. Труды Международной конференции, Екатеринбург, Россия, 24-27 августа, 2022, С. 112-113.

А7. Периодически поляризованные сегнетоэлектрические кристаллы для нелинейно-оптических преобразований и управления волновым фронтом / В. Я. Шур, А. Р. Ахматханов, А. А. Есин, М. А. Чувакова, **Е. Д. Савельев**, Д. Б. Колкер, А. А. Бойко, В. С. Павельев // Всероссийская научная конференция с международным участием «Енисейская Фотоника – 2022» [Электронный ресурс]. Труды Всероссийской конференции, Красноярск, Россия, 14-19 сентября 2022, Т. 1, С. 186.

А8. Formation of domain rays in extremely low fields in lithium niobate crystals modified by soft proton exchange / **E. Savelyev**, A. Akhmatkhanov, E. Greshnyakov, A. Abramov, H. Tronche, F. Doutre, T. Lunghi, P. Baldi, M. Neradovskiy, V. Shur // International Symposium on Applications of Ferroelectrics (ISAF-PFM-ECAPD-2022) Труды Международной конференции, Тур, Франция, 27 июня – 1 июля, 2022.

Программа для ЭВМ:

А9. Свидетельство 2021668342. Программ для описания эволюции исследуемой структуры в терминах изменения ее анизотропии / Савельев Е.Д., Ахматханов А.Р. (RU) ; Правообладатель ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина». № 2021667809; заявл. 11.11.21; опубл. 15.11.21. 144 Кб.

Список условных обозначений и сокращений

α	– вероятность зародышеобразования в α -модели теории К-А
β	– плотность зародышей в β -модели теории К-А
λ	– длина волны излучения
Δn	– анизотропия показателя преломления при двулучепреломлении
$\Delta E_{loc.k}$	– превышение локального поля над пороговым значением для генерации ступеней
$\Delta E_{loc.st}$	– превышение локального поля над пороговым значением для генерации ступеней
ε_0	– диэлектрическая проницаемость вакуума
ε_L	– диэлектрическая проницаемость слоя
τ	– постоянная времени объемного экранирования
v_k	– скорость движения кинков
μ	– подвижность доменной границы
μ_k	– подвижность кинков
σ_b	– плотность заряда
$\chi^{(i)}$	– восприимчивости i -ого порядка
A	– переключаемая площадь
APC	– волновод с отжигом после протонного обмена
C	– емкость
$C(z)$	– Зависимость от глубины концентрации H^+
CLN	– конгруэнтный ниобат лития
dC/dz	– приповерхностный градиент состав
dE/dt	– скорость изменения поля со временем
D_k	– коэффициент самодиффузии
dn_s/dt	– скорость генерации ступеней
E	– напряженность электрического поля
E_{ac}	– поле активации
E_b	– внутреннее поле смещения
E_{bscr}	– поле объемного экранирования

$E_{dep.z}$	– деполаризирующее поле
$E_{ex.z}$	– внешнее электрическое поле
$E_{loc.z}$	– локальное поле на доменной стенке
$E_{scr.z}$	– поле внешнего экранирования
E_{th}	– пороговое поле переключения поляризации
$E_{th.k.}$	– пороговое поле для движения кинков
$E_{th.st}$	– пороговое поле для генерации ступеней
E_{rd}	– остаточное деполаризирующее поле
HIsoPE	– мягкий протонный обмен с высоким изменением показателя преломления
ITO	– оксид индия-олова
J_h	– поток частиц
\vec{k}	– волновой вектор
L	– толщина диэлектрического слоя
LB	– бензоат лития
LN	– ниобат лития LiNbO_3
n_s	– концентрация ступеней
MgOLN	– LN, легированный 5 мол.% оксида магния
n	– показатель преломления
PE	– протонный обмен
PPLN	– ниобат лития с регулярной доменной структурой
P_s	– вектор спонтанной поляризации
RT	– комнатная температура
R_{tip}	– радиус закругления зонда
RPE	– обратный протонный обмен
T_C	– температура сегнетоэлектрического фазового перехода
$t_{0\alpha}, t_{0\beta}$	– характерные времена в α и β -модели К-А
U_{tip}	– напряжение приложенное к зонду
SPE	– мягкий протонный обмен
АСМ	– атомно-силовой микроскоп

- ГВГ – генерация второй гармоники
- ДС – доменная структура
- ЗДС – заряженные доменные стренки
- К-А – теория Колмогорова-Аврами
- КМКР – конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния
- МГВГ – микроскопии генерации второй гармоники типа Черенкова
- РДС – регулярная доменная структура
- СЗМ – сканирующая зондовая микроскопия
- СМПО – силовая микроскопия пьезоэлектрического отклика
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. High-frequency resonance in acoustic superlattice of LiNbO₃ crystals / Y. Zhu, et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 1988. – Vol. 53. – P. 2278–2280.
2. Khan A.I. The future of ferroelectric field-effect transistor technology / A.I. Khan, A. Keshavarzi, S. Datta // *Nat. Electron.* – 2020. – Vol. 3. – P. 588–597.
3. Hu X. Nonlinear beam shaping in domain engineered ferroelectric crystals / X. Hu, Y. Zhang S. Zhu // *Adv. Mat.* – 2020. – Vol. 32 – P. 1903775.
4. Nanodomain engineering for programmable ferroelectric devices / A. Lipatov et al. // *Nano Lett.* – 2019. – Vol. 19. – P. 3194.
5. Kores C C. Quasi-phase matching waveguides on lithium niobate and KTP for nonlinear frequency conversion: A comparison / C. C. Kores, C. Canalias, F. Laurell // *APL Photonics.* – Vol. 6. – 2021. – P. 091102.
6. Bazzan M. Optical waveguides in lithium niobate: Recent developments and applications. / M. Bazzan, C. Sada // *Appl. Phys. Rev.* – Vol. 2:4. – 2015. – P. 040603.
7. Soft-proton-exchange tapers for low insertion-loss LiNbO₃ devices / D. Castaldini, et al. // *IEEE J. Light. Technol.* – Vol. 25. – 2007. – P. 1588–1593.
8. Soft proton exchange on periodically poled LiNbO₃: A simple waveguide fabrication process for highly efficient nonlinear interactions / L. Chanvillard et al. // *Appl. Phys. Lett.* – Vol. 76:9. – 2000. – P. 1089–1091.
9. Hum, D. S. Quasi-phasematching / D. S. Hum, M. M. Fejer // *Comptes Rendus Phys.* – 2007. – Vol. 8:2. – P. 180–198.
10. Reduction of lattice defects in proton-exchanged lithium niobate waveguides / H. G. Muller et al. // *J. Appl. Phys.* – 2011. – Vol. 110. – P. 033539.

11. 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.
12. Shur V.Ya. Fast Polarization Reversal Process : Evolution of Ferroelectric Domain Structure in Thin Films / V.Ya. Shur // Ferroelectric thin film: synthesis and basic properties / ed. G.W.T.C.P. de A. James F. Scott. – Gordon and Breach Science Publ., 1996. – P. 153-192.
13. Лайнс М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / М. Лайнс, А. Гласс. – Москва: Мир, 1981. – С. 735.
14. Shur V.Ya. Domain shapes in bulk uniaxial ferroelectrics / V.Ya. Shur, E. V. Pelegova, M.S. Kosobokov // Ferroelectrics. – 2020. – Vol. 569. – P. 251-265.
15. Lambeck P.V. The nature of domain stabilization in ferroelectric perovskites. / P.V. Lambeck, G.H. Jonker. // J. Phys. Chem. Solids. – 1986. – Vol. 47:5. – P. 453-461.
16. Forward growth of ferroelectric domains with charged domain walls. Local switching on non-polar cuts / V.Ya. Shur et al. // J. Appl. Phys. – 2021. – Vol. 129. – P. 044103.
17. Shur V.Ya. Kinetics of ferroelectric domains: Application of general approach to LiNbO₃ and LiTaO₃ / V.Ya. Shur // J. Mater. Sci.. – 2006. – Vol. 41:1. – P. 199-210.
18. Shapes of isolated domains and field induced evolution of regular and random 2D domain structures in LiNbO₃ and LiTaO₃ / A. Chernykh et al. // Mater. Sci. Eng. B: Solid-State Materials for Advanced Technology. – 2005. – Vol. 120:1-3. – P. 109-113.
19. Shape evolution of isolated micro-domains in lithium niobate / V.Ya. Shur et al. // Ferroelectrics. – 2007. – Vol. 360. – № 1 PART 2. – P. 111-119.

20. Abnormal domain growth in lithium niobate with surface layer modified by proton exchange / M.A. Dolbilov et al. // *Ferroelectrics*. – 2010. – Vol. 398. – P. 108-114.
21. Formation of nanodomain structure in front of the moving domain wall in lithium niobate single crystal modified by proton exchange / M. A. Dolbilov et al. // *Ferroelectrics*. – 2013. – Vol. 442:1. – P. 82-91.
22. 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. 121:10. – P. 104101.
23. Esin A.A. Tilt control of the charged domain walls in lithium niobate / A.A. Esin, A.R. Akhmatkhanov, V.Ya. Shur // *Appl. Phys. Lett.*. – 2019. – Vol. 114. – P. 9.
24. Formation of self-organized nanodomain patterns during spontaneous backswitching in lithium niobate / V.Ya. Shur et al. // *Ferroelectrics*. – 2001. – Vol. 253. – P. 105-114
25. Merz W.J. Switching time in ferroelectric BaTiO₃ and its dependence on crystal thickness / W.J. Merz // *J. Appl. Phys.* – 1956. – Vol. 27:1954. – P. 938-943.
26. Volk T. Lithium Niobate : Springer Series in Materials Science. Vol. 115 / T. Volk, M. Wöhlecke. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009. – P. 250.
27. Lambeck P. V. Ferroelectric domain stabilization in BaTiO₃ by bulk ordering of defects / P. V. Lambeck, G.H. Jonker // *Ferroelectrics*. – 1978. – Vol. 22:1. – P. 729-731.
28. Domain reversal and nonstoichiometry in lithium tantalate / S. Kim et al. // *J. Appl. Phys.* – 2001. – Vol. 90:6. – P. 2949.

29. Polarization fatigue in ferroelectric films: Basic experimental findings, phenomenological scenarios, and microscopic features / A.K. Tagantsev et al. // *J. Appl. Phys.* – 2001. – Vol. 90:3. – P. 1387.
30. Miller R.C. Mechanism for the Sidewise Motion of 180° Domain Walls in Barium Titanate / R.C. Miller, G. Weinreich // *Phys. Rev.* – 1960. – Vol. 117:6. – P. 1460-1466.
31. Udalov A. R. Origin of jump-like dynamics of the plane domain wall in ferroelectrics / A. R. Udalov, A. L. Korzhenevskii V. Ya. Shur // *Ferroelectrics.* – 2015. – Vol. 476. – P. 17-27.
32. Shur V.Y. Correlated Nucleation and Self-Organized Kinetics of Ferroelectric Domains. In *Nucleation Theory and Applications* / V.Y Shur / ed. J.W.P. Schmelze. – Verlag: Wiley-VCH. – 2005. – P. 178-214.
33. Drougard M.E. On the dependence of the switching time of barium titanate crystals on their thickness/ M.E. Drougard, R. Landauer // *J. Appl. Phys.* – 1959. – Vol. 30:11. – P. 1663-1668.
34. Движение плоской доменной стенки в сегнетоэлектрике-сегнетоэластике молибдате гадолиния / В.Я. Шур и др. // *ФТТ.* – 1999. – Т. 41:1. – С. 126-129
35. Domain structure of lead germanate / V.Ya. Shur et al. // *Ferroelectrics.* – 1989. – Vol. 98. – P. 29-49.
36. Шур В.Я. Доменная структура одноосных сегнетоэлектриков: Дис. докт. физ.-мат. наук. Свердловск, 1990. 335 С.
37. Formation of broad domain boundary in congruent lithium niobate modified by proton exchange / V. Ya. Shur et al. // *Ferroelectrics.* – 2015. – Vol. 476. – P. 146-155.
38. Hooton J. Etch patterns and ferroelectric domains in BaTiO₃ single crystals / J. Hooton, W. Merz // *Phys. Rev.* – 1955. – V. 98. – P. 409-413.

39. Differential etch rates in Z-cut LiNbO_3 for variable HF/HNO_3 concentrations / C.L. Sones et al. // *J. Mater. Chem.* – 2002. – Vol. 12. – P. 295-298.
40. Кузьминов Ю., Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития // М.: Наука, 1987. – 264 с.
41. Rearrangement of ferroelectric domain structure induced by chemical etching / V. Shur et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 87. – P. 022905-22908.
42. Fatuzzo E., Merz W., *Ferroelectricity* // Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1967. – P. 287.
43. Барфут Д., Тейлор Д., Полярные диэлектрики и их применение // М.: Мир, 1981. – 526 с.
44. Иона Ф., Ширане Д., Сегнетоэлектрические кристаллы // М.: Мир, 1965. – 555 с.
45. Merz W. Domain formation and domain wall motions in ferroelectric BaTiO_3 single crystals / W. Merz // *Phys. Rev.* – 1954. – Vol. 95. – P. 690-698.
46. Кинетика доменной структуры при сверхбыстром переключении поляризации в германате свинца / В. Шур и др. // *Письма в ЖЭТФ.* – 1991. – Т. 53. – С. 591-594.
47. Gopalan V. In situ video observation of 180° domain kinetics in congruent LiNbO_3 / V. Gopalan, Q. Jia, T. Mitchell // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – Vol. 75. – P. 2482-2484.
48. Paranin V.D. Methods to control parameters of a diffraction grating on the surface of lithium niobate electro-optical crystal / V.D. Paranin // *Tech. Phys.* – 2014. – Vol. 59. – P. 1723–1727.
49. Кузьминов Ю., Ниобат и танталат лития - материалы для нелинейной оптики // М.: Наука, 1975. – 224 с.

50. Отко А.И. Объемная визуализация 180° сегнетоэлектрических доменов в LiNbO_3 с помощью электрооптических эффектов / А.И. Отко, А.Е. Носенко, И.М. Сольский, Я.В. Бурак // ФТТ. – 1989. – Т. 31. – С. 42-47.
51. Gopalan V. In situ video observation of 180° domain switching in LiTaO_3 by electro-optic imaging microscopy / V. Gopalan, T. Mitchell // J. Appl. Phys. – 1999. – Vol. 85. – P. 2304-2311.
52. Le Bihan R. Study of ferroelectric and ferroelastic domain structures by scanning electron microscopy / R. Le Bihan // Ferroelectrics. – 1989. – Vol. 97. – P. 19-46.
53. Tanaka M. Electron optical studies of barium titanate single crystal films / M. Tanaka, G. Honjo // J. Phys. Soc. Japan. – 1964. – Vol. 19. – P. 954-970.
54. Иванцов В. Наблюдение развития доменной структуры монокристаллов NaNbO_3 в растровом электронном микроскопе / В. Иванцов, В. Николаев, И. Попов, // ФТТ. – 1987. – Т. 29. – С. 1855-1857.
55. Согр А.А., Переполяризация сегнетоэлектриков в растровом электронном микроскопе / А.А. Согр, В.З. Бородин // Известия АН СССР, сер. физ. – 1977. – Т. 41. – С. 1498-1501.
56. Согр А.А. Наблюдение динамики доменной структуры сегнетоэлектриков в растровом электронном микроскопе / А.А. Согр, В.З. Бородин // Известия АН СССР, сер. физ. – 1984. – Т. 48. – С. 1086-1089.
57. Шакманов В. наблюдении доменной структуры тонких сегнетоэлектрических пленок в просвечивающем электронном микроскопе / В. Шакманов, Г. Спивак // Известия АН СССР, сер. физ. – 1966. – Т. 30. – С. 823-828.
58. Наблюдение переполяризации монокристаллических пленок BaTiO_3 с помощью стробоскопического просвечивающего электронного микроскопа / Шакманов В. и др. // Кристаллография. – 1972. – Т. 17. – С. 351-355.

59. Якунин С. Микроструктура доменов и доменных границ монокристаллических пленок титаната бария / С. Якунин, В. Шакманов, Г. Спивак, Н. Васильева // Кристаллография. – 1972. – Т. 14. – С. 372-377.
60. Иванцов В. Наблюдение развития доменной структуры монокристаллов NaNO_2 в растровом электронном микроскопе / В. Иванцов, В. Николаев, И. Попов // ФТТ. – 1987. – Т. 29. – С. 1855-1857.
61. Wang Y. Study on surface and domain structures of PbTiO_3 crystals by atomic force microscopy / Y. Wang, J. Dec, W. Kleemann // J. Appl. Phys. – 1998. – Vol. 84. – P. 6795-6799.
62. Yamamoto T. Surface and domain structure of pure PbTiO_3 and $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0,91}\text{Ti}_{0,09}\text{O}_3$ single crystals by atomic force microscopy / T. Yamamoto, K. Kawano, M. Saito, S. Omika // Jap. J. Appl. Phys. – 1997. – Vol. 36. – P. 6145-6149.
63. Study of ferroelectric domains in BaTiO_3 crystalline films and bulk crystals by atomic force and scanning electron microscopies / Tsunekawa S. et al. // J. Appl. Phys. – 1998. – Vol. 84. – P. 999-1002.
64. Kalinin S. Electrostatic and Magnetic Force Microscopy / S. Kalinin, D. Bonnell // Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques, and Applications / D. A. Bonnell, Ed. Wiley-VCH, 2001, pp. 205–251.
65. Gruverman A. Scanning force microscopy as a tool for nanoscale study of ferroelectric domains / A. Gruverman, O. Auciello, Y. Hatano, H. Tokumoto // Ferroelectrics. – 1996. – Vol. 184. – P. 11-20.
66. Gruverman A. Scanning force microscopy of domain structure in ferroelectric thin films: imaging and control / A. Gruverman, O. Auciello, R. Ramesh, H. Tokumoto, // Nanotechnology B. – 1997. – Vol. 8. – P. A38-A43.

67. Residual stress estimation in ferroelectric PbTiO_3 thin films by Raman spectroscopy / Bartasyte A. et al. // *Phys. Rev. B.* – 2009. – Vol. 79. – P. 104104
68. Gouadec G. Raman Spectroscopy of nanomaterials: How spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties / G. Gouadec, P. Colomban, // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials.* – 2007. – Vol 53. – P. 1-56.
69. Jach T. Long-range strains and the effects of applied field at 180 deg ferroelectric domain walls in lithium niobate / T. Jach, V. Gopalan, S. Durbin, D. Bright // *Phys. Rev. B.* – 2004. – Vol 69. – P. 064113
70. .Observation of ferroelectric domains in bismuth-layer-structured ferroelectrics using Raman spectroscopy/ Osada M. et al. // *Mater. Sci. Eng. B.* – 2005. – Vol. 120. – P. 95- 99.
71. Dierolf V. Sandmann C., Inspection of periodically poled waveguide devices by confocal luminescence microscopy / V. Dierolf // *Appl. Phys. B.* – 2004. – Vol. 78. – P. 363-366.
72. The asymmetry between the domain walls of periodically poled lithium niobate crystals / Kong Y., Jingjun X. et al// *Opt. Mat.* – 2004. – Vol. 27. – P. 471-473.
73. Raman probe on PPLN microstructures / Fontana M. et al. // *Ferroelectrics.* – 2008. – Vol. 373. – P. 26-31.
74. Hammoum R. Raman micro-spectroscopy as a probe to investigate PPLN structures / R. Hammoum, M. Fontana, P. Bourson, V. Shur, // *Ferroelectrics.* – 2007. – Vol. 352. – P. 106-110.
75. Hammoum R. Characterization of PPLN-microstructures by means of Raman spectroscopy / R. Hammoum, M. Fontana, P. Bourson, V. Shur, // *Appl. Phys. A.* – 2008. – Vol. 91. – P. 65-67.

76. High-resolution study of incoherent twin boundaries and of isolated wedge microtwins in rare-earth monoclinic sesquioxides ($\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-B}$) / B. Yangui et al. // *Phys. Mag. A.* – 1982. – Vol. 45. – P. 443-454.
77. Campagnola, P.J. Second harmonic generation microscopy: principles and applications to disease diagnosis / P.J. Campagnola, C.Y. Dong // *Laser & Photon. Rev.* – 2011. – Vol. 5. – P. 13-26.
78. Three-dimensional ferroelectric domain visualization by Čerenkov-type second harmonic generation / Y. Sheng, et al // *Opt. Express.* – 2010. – Vol. 18. – P. 16539-16545.
79. Beating the superparamagnetic limit with exchange bias / V. Skumryev et al. // *Nature.* – 2003. – Vol. 423. – P. 850–853.
80. Houé, M. An introduction to methods of periodic poling for second-harmonic generation / M. Houé, P. D. Townsend // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1995. – Vol. 28:9. – P. 1747–1763.
81. Weis R. Lithium niobate: summary of physical properties and crystal structure / R. Weis, T. Gaylord // *Appl. Phys. A.* – 1985. – Vol. 37:4. – P. 191–203.
82. Volk, T. Lithium Niobate: Defects, Photorefractive and Ferroelectric Switching / T. Volk, M. Wöhlecke // Springer Science & Business Media. – Berlin : Springer. – 2009. – P. 249.
83. Volk, M. Optical ridge waveguides in lithium niobate and potassium titanyl phosphate: PhD thesis / Martin Volk ; Helmut Schmidt University. – Hamburg, 2018. – 126 p.
84. Arizmendi, L. Photonic applications of lithium niobate crystals / L. Arizmendi // *Phys. Status Solidi.* – 2004. – Vol. 201:2. – P. 253–283.
85. Sturman, B. I. The Photovoltaic and Photorefractive Effects in Noncentrosymmetric Materials / B. I. Sturman, V. M. Fridkin – Portland: CRC Press, 1992 – 264 p.

86. Abe R. Theoretical treatment of the movement of 180° domain in BaTiO_3 single crystal / R. Abe // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1959. – Vol. 14:5. – P. 633-642.
87. Hayashi M. Kinetics of domain wall motion in ferroelectric switching. I. general formulation / M. Hayashi // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1972. – Vol. 33:3. – P. 616-628.
88. Investigation of jerky domain wall motion in lithium niobate / I.S. Baturin et al. // *Ferroelectrics*. – 2008. – Vol. 374]. – P. 136-143.
89. Domain shape in congruent and stoichiometric lithium tantalate / V.Ya. Shur et al. // *Ferroelectrics*. – 2002. – Vol. 269. – P. 195-200.
90. Optical properties and ferroelectric engineering of vapor-transport-equilibrated, near-stoichiometric lithium tantalate for frequency conversion / D.S. Hum et al. // *J. Appl. Phys.* – 2007. – Vol. 101:9. – P. 093108.
91. Light-mediated ferroelectric domain engineering and micro-structuring of lithium niobate crystals / C.Y.J. Ying et al. // *Laser & Photonics Rev.* – 2012. – Vol. 6:4. – P. 526-548.
92. Discrete Switching by Growth of Nano-Scale Domain Rays Under Highly-Nonequilibrium Conditions in Lithium Niobate Single Crystals / A. I. Lobov et al. // *Ferroelectrics*. – 2008. – Vol. 373. – P. 99-108.
93. In situ investigation of formation of self-assembled nanodomain structure in lithium niobate after pulse laser irradiation/ V.Ya. Shur et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – Vol. 99 – P. 082901.
94. Dimensionality increase of ferroelectric domain shape by pulse laser irradiation / V.Ya. Shur et al. // *Acta Mat.* – 2021. – Vol. 219. – P. 117270
95. Shape of isolated domains in lithium tantalate single crystals at elevated temperatures / V.Ya. Shur et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – Vol. 103. – P. 242903

96. Esin A. A. Superfast domain wall motion in lithium niobate singlecrystals. Analogy with crystal growth / A. A. Esin ; A. R. Akhmatkhanov ; V. Ya. Shur // *Appl. Phys. Lett.* – 2019. –Vol. 114. – P. 192902
97. Tailored domain patterns in piezoelectric crystals / R.E. Newnham et al. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. – 1975. – Vol. 32:1. – P. 69-78.
98. Micro- and nano-domain engineering in lithium niobate / V.Ya. Shur, A.R. Akhmatkhanov, and I.S. Baturin // *Appl. Phys. Rev.* – 2015. –Vol. 2:4. – P. 040604.
99. Interactions between light waves in a nonlinear dielectric / J. A. Armstrong et al. // *Phys. Rev.* – 1962. – Vol. 127:6. – P. 1918–1939.
100. Giordmaine, J. A. Tunable coherent parametric oscillation in LiNbO_3 at optical frequencies / J. A. Giordmaine, R. C. Miller // *Phys. Rev. Lett.* – 1965. – Vol. 14:14. – P. 973–976.
101. Highly efficient photon-pair source using periodically poled lithium niobate waveguide / S. Tanzilli et al. // *Electron. Lett.* – 2001. – Vol. 37:1. – P. 26–28.
102. Byer, R. L. Optical parametric oscillation and amplification introduction / R. L. Byer, A. Piskarskas // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 1993. – Vol. 10:11. – P. 2148–2150.
103. Nonlinear phase shift at 1.55 μm in CW single-pass cascaded parametric interactions in PPLN waveguides / P. Baldi et al. // *Electron. Lett.* – 1999. – Vol. 35:3. – P. 217–219.
104. Enhancement of second-harmonic generation in LiNbO_3 crystals with periodic laminar ferroelectric domains / D. Feng et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 1980. – Vol. 37:7. – P. 607.
105. Ming N.-B. The growth striations and ferroelectric domain structures in Czochralski-grown LiNbO_3 single crystals / N.-B. Ming, J.-F. Hong, D. Feng // *J. Mat. Sci.* – 1982. – Vol. 17:6. – P. 1663- 1670.

106. Feisst A. Current induced periodic ferroelectric domain structures in LiNbO_3 applied for efficient nonlinear optical frequency mixing / A. Feisst, P. Koidl // *Appl. Phys. Lett.* – 1985. – Vol. 47:11. – P. 1125
107. Periodically poled LiNbO_3 for high-efficiency second-harmonic generation / D.H. Jundt et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 1991. – Vol. 59:21. – P. 2657.
108. Blue light generation by frequency doubling in periodically poled lithium niobate channel waveguide / E.J. Lim et al. // *Electron. Lett.* – 1989. – Vol. 25:11. – P. 731-732.
109. First-order quasi-phase matched LiNbO_3 waveguide periodically poled by applying an external field for efficient blue second-harmonic generation / M. Yamada et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 1993. – Vol. 62:5. – P. 435.
110. Quasi-phase-matched blue light generation in bulk lithium niobate, electrically poled via periodic liquid electrodes / J. Webjörn et al. // *Electron. Lett.* – 1994. – Vol. 30:11. – P. 894.
111. Quasi-phase-matched 1.064- μm -pumped optical parametric oscillator in bulk periodically poled LiNbO_3 / L.E. Myers et al. // *Opt. Lett.* – 1995. – Vol. 20:1. – P. 52.
112. Quasi-phase-matched optical parametric oscillators in bulk periodically poled LiNbO_3 / L.E. Myers et al. // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 1995. – Vol. 12:11. – P. 2102.
113. 55% conversion efficiency to green in bulk quasi-phase-matching lithium niobate / J. Webjörn et al. // *Electron. Lett.* – 1995. – Vol. 31:8. – P. 669.
114. McElhanon R.W. Blue light generation in bulk periodically field poled LiNbO_3 / R.W. McElhanon, W.K. Burns, L. Goldberg // *Electron. Lett.* – 1995. – Vol. 31:18. – P. 1576-1577
115. 42%-efficient single-pass cw second-harmonic generation in periodically poled lithium niobate / G.D. Miller et al. // *Opt. Lett.* – 1997. – Vol. 22:24. – P. 1834.

116. Surface domain inversion in ferroelectric lithium niobate / A.C. Busacca et al. // *Ferroelectrics*. – 2003. – Vol. 296. – P. 91-97.
117. Surface domain engineering in congruent lithium niobate single crystals: A route to submicron periodic poling / A.C. Busacca et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 81:26. – P. 4946.
118. Backswitch poling in lithium niobate for high-fidelity domain patterning and efficient blue light generation / R.G. Batchko et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – Vol. 75:12. – P. 1673
119. Visible quasi-phase-matched harmonic generation by electric-field-poled lithium niobate / G.D. Miller et al. // *Proceedings of the SPIE*. – 1996. – Vol. 2700. – P. 34-45.
120. Haycock P.W. A method of poling LiNbO_3 and LiTaO_3 below T_c / P.W. Haycock, P.D. Townsend // *Appl. Phys. Lett.* – 1986. – Vol. 48:11. – P. 698.
121. Fabrication of domain reversed gratings for SHG in LiNbO_3 by electron beam bombardment / R.W. Keys et al. // *Electron. Lett.* – 1990. – Vol. 26:3. – P. 188.
122. Ito H. Fabrication of periodic domain grating in LiNbO_3 by electron beam writing for application of nonlinear optical processes / H. Ito, C. Takyu, H. Inaba // *Electron. Lett.* – 1991. – Vol. 27:14. – P. 1221
123. Yamada M. Fabrication of periodically reversed domain structure for SHG in LiNbO_3 , by direct electron beam lithography at room temperature / M. Yamada, K. Kishima // *Electron. Lett.* – 1991. – Vol. 27:10. – P. 828-829.
124. Kurimura S. Domain inversion by an electron-beam-induced electric field in $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$, LiNbO_3 and LiTaO_3 / S. Kurimura, I. Shimoya, Y. Uesu // *Jap. J. Appl. Phys.* – 1996. – Vol. 35. –Part 2, No. 1A. – P. L31-L33.
125. Ferroelectric domain inversion by electron beam on LiNbO_3 and $\text{Ti}:\text{LiNbO}_3$ / C. Restoin et al. // *J. Appl. Phys.* – 2000. – Vol. 88:11. – P. 666

126. Electron-beam-induced domain poling in LiNbO_3 for two-dimensional nonlinear frequency conversion / Y. Glickman et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – Vol. 88:1. – P. 011103
127. Domain patterning in LiNbO_3 and LiTaO_3 by focused electron beam / X. Li et al. // *J. of Crystal Growth.* – 2006. – Vol. 292:2. – P. 324- 327.
128. Fabrication of domain inverted structures by direct electron bombardment in LiNbO_3 crystals and its characterization / P. Molina et al. // *Ferroelectrics.* – 2006. – Vol. 334. – P. 67-72.
129. Kokhanchik L.S. Domain structure fabrication in Z and Y-cuts of LiTaO_3 crystals by point e-beam writing in the SEM / L.S. Kokhanchik, D.V. Irzhak // *Ferroelectrics.* – 2009. – Vol. 390. – P. 87-98.
130. Electron-beam poling on Ti:LiNbO_3 / C. Restoin et al. // *Appl. Optics.* – 2001. – Vol. 40:33. – P. 6056
131. LiNbO_3 waveguide quasi-phase-matching second harmonic generation devices with ferroelectric-domain-inverted gratings formed by electron-beam scanning / M. Fujimura et al. // *J. Lightwave Tec.* – 1993. – Vol. 11:8. – P. 1360-1368
132. Domain patterning by electron beam of MgO doped lithium niobate covered by resist / V.Y. Shur et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2015. – Vol. 106:23. – P. 232902
133. Suhara, T. Waveguide Fabrication and Characteristics / T. Suhara, M. Fujimura. — Luxembourg : Springer, 2003. — P. 315
134. Suhara T. Theoretical Background / T. Suhara, M. Fujimura // *Waveguide Nonlinear-Optic Devices* / coll. T. Kamiya et al. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003. – Vol. 11. – P. 9-33.
135. Rabiei P. Lithium niobate ridge waveguides and modulators fabricated using smart guide / P. Rabiei, W. Steier // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 86. – P. 161115.

136. Takigawa R., Tanemasa. (2014). Lithium niobate ridged waveguides with smooth vertical sidewalls fabricated by an ultra-precision cutting method /R. Takigawa, E. Higurashi, T. Kawanishi, T. Asano, // *Optics Exp.* –2014. – Vol. 22. – P. 27733.
137. Rabiei P. Optical and electro-optical properties of submicrometer lithium niobate slab waveguides prepared by crystal ion slicing and wafer bonding / P. Rabiei, P. Gunter, // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – Vol.85. – P. 4603–4605.
138. Supercontinuum generation in lithium niobate ridge waveguides fabricated by proton exchange and ion beam enhanced etching / B.-X. Xiang et al. // *Chinese Phys. Lett.* – 2017. – Vol. 34. – P. 024203.
139. Schmidt V. Metal-diffused optical waveguides in LiNbO₃ R. / V. Schmidt, I. P. Kaminow // *Appl. Phys. Lett.* – 1974. – Vol. 25. – P. 458–460.
140. Sugii, K. A study on titanium diffusion into LiNbO₃ waveguides by electron probe analysis and X-ray diffraction methods / K. Sugii, M. Fukuma, H. Iwasaki // *J Mater. Sci.* – 1978. – Vol. 13. – P. 523–533
141. Fukuma M. Optical properties of titanium-diffused LiNbO₃ strip waveguides and their coupling-to-a-fiber characteristics / M. Fukuma, J. Noda // *Appl. Opt.* – 1980. – Vol. 19. – P. 591-597.
142. Miyazawa S. Ferroelectric domain inversion in Ti-diffused LiNbO₃ optical waveguide / S. Miyazawa // *J. Appl. Phys.* – 2008. – Vol. 50. – P. 4599–4603.
143. Thaniyavarn S. Domain inversion effects in Ti-LiNbO₃ integrated optical devices / S. Thaniyavarn, T. Findakly, D. Booher, J. Moen // *Appl. Phys. Lett.* – 1985. – Vol. 46:10. – P. 933–935.
144. High conversion efficiency single-pass second harmonic generation in a zinc-diffused periodically poled lithium niobate waveguide / L. Ming et al. // *Opt. Express.* – 2005. – Vol. 13. – P. 4862-4868.

145. Arizmendi L. Review Article: Photonic applications of lithium niobate crystals / L Arizmendi // *Phys. Stat. Sol. (a)*. – 2004. – Vol. 201. – P. 175-175.
146. Photorefractive-damage-resistant Zn-diffused waveguides in MgO:LiNbO₃ / W. M. Young et al. // *Opt. Lett.* – 1991. – Vol. 16. – P. 995-997.
147. Christova K. Stress in LiNbO₃ proton-exchanged waveguide layers / K. Christova, M. Kuneva, S. Tonchev // *J. Phys. Conf. Ser.* – 2010. – Vol. 253. – P. 012057
148. Korkishko Y.N. Ion exchange in single crystals for integrated optics and optoelectronics / Y.N. Korkishko, V.A. Fedorov / Cambridge: Cambridge Internat. Science Publ. – 1999. – P. 516.
149. Korkishko Y.N. Structural phase diagram of H_xLi_{1-x}NbO₃ waveguides: The correlation between optical and structural properties / Y.N. Korkishko, V.A. Fedorov // *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* – 1996. – Vol. 2:2. – P. 187-196.
150. Relationships between structural and optical properties of proton-exchanged waveguides on Z-cut lithium niobate / Y.N. Korkishko et al. // *Appl. Opt.* – 1996. – Vol. 35:36. – P. 7056.
151. Bortz M.L. Annealed proton-exchanged LiNbO₃ waveguides / M.L. Bortz, M.M. Fejer // *Optics Letters*. – 1991. – Vol. 16:23. – P. 1844.
152. Bortz M.L. Depth profiling of the d₃₃ nonlinear coefficient in annealed proton exchanged LiNbO₃ waveguides / M.L. Bortz, L.A. Eyres, M.M. Fejer // *Appl. Phys. Lett.* – 1993. – Vol. 62:17. – P. 2012.
153. Reverse proton exchange for buried waveguides in LiNbO₃ / Y.N. Korkishko et al. // *J. Opt. Soc. Am. A*. – 1998. – Vol. 15:7. – P. 1838.
154. Highly efficient second-harmonic generation in buried waveguides formed by annealed and reverse proton exchange in periodically poled lithium niobate / K.R. Parameswaran et al. // *Opt. Lett.* – 2002. – Vol. 27:3. – P. 179.

155. Soft proton exchange on periodically poled LiNbO₃: A simple waveguide fabrication process for highly efficient nonlinear interactions / L. Chanvillard et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – Vol. 76:9. – P. 1089
156. Highly Confining Proton Exchanged Waveguides on Z-Cut LiNbO₃ With Preserved Nonlinear Coefficient / O. Stepanenko et al. // *IEEE Photonics Technol. Lett.* – 2014. – Vol. 26:15. – P. 1557-1560.
157. Crystalline and optical quality of proton exchanged waveguides / M. de Micheli et al] // *J. Light. Technol.* – 1986. – Vol. 4:7. – P. 743-745.
158. Subsurface disorder and electro-optical properties of proton-exchanged LiNbO₃ / S.M. Kostritskii et al. // *J. Eur. Opt. Soc.: Rapid Publ.* – 2014. – Vol. 9. – P. 14055.
159. Rei-Shin Cheng. Mach-Zehnder modulators with lithium niobate ridge waveguides fabricated by proton-exchange wet etch and nickel indiffusion / Rei-Shin Cheng, Wei-Lin Chen, Way-Seen Wang // *IEEE Photonics Technol. Lett.* – 1995. – Vol. 7:11. – P. 1282-1284.
160. High performance digital optical switch / G. Singh et al. // *Photon. Lett. Poland.* – 2011. – Vol. 3:1. – P. 38-40.
161. Broadband optical modulators: science, technology, and applications / A. Chen / Boca Raton: CRC Press. – 2012. – P. 548.
162. Pershin S. M. Raman spectroscopy of the OH group vibrations in structural complexes of liquid water / S. M. Pershin // *Opt. Spectrosc.* – 2005. – Vol. 98. – P. 543–554.
163. Li C.H. Minimum cross entropy thresholding / C.H. Li and C.K. Lee // *Pattern Recognition.* – Vol. 26. – 1993. – P. 617.
164. Bradski G. The OpenCV library / G. Bradski // *Dr. Dobb's J. Softw. Tools.* – 2000. – Vol. 120. – P. 122–125.

165. SciPy 1.0: fundamental algorithms for scientific computing in Python / P. Virtanen et al. // Nat Methods. – 2020. – Vol. 17. – P. 261–272.
166. Scikit-image: image processing in Python / S. van der Walt et al. // PeerJ. – 2014. – Vol. 2. – e453
167. Hunter J.D. Matplotlib: A 2D graphics environment / J.D. Hunter // Comput. Sci. Eng. – 2007. – Vol. 9. – P. 90-95.
168. Kolmogorov A.N. On the statistical theory of crystallization of metals / A.N. Kolmogorov. // Izvestiya Rossiiskoi Akademii Nauk. Seriya Matematicheskaya. – 1937. – Vol. 3. – P. 355–359.
169. Avrami M. Kinetics of phase change. I General theory. / M. Avrami // J. Chem. Phys. – 1939. – Vol. 7. – P. 1103-1112.
170. Shur V. Kinetics of phase transformations in real finite systems: Application to switching in ferroelectrics / V. Shur, E. Rumyantsev, S. Makarov // J. Appl. Phys. – 1998. – Vol. 84:1. – P. 445.
171. Abnormal domain growth during polarization reversal in lithium niobate crystal modified by proton exchange / E. Savelyev et al. // Crystals – 2023. – Vol. 13. – P. 72. – 82.
172. Shur V.Ya. Arising and evolution of the domain structure in ferroics / V.Ya. Shur, E.L. Rumyantsev // J. Korean Phys. Soc. – 1998. – Vol. 32. – P. 727–732.
173. Ganshin V.A. Kinetic model of proton-lithium exchange in LiNbO_3 and LiTaO_3 crystals: The role of cation vacancies / V.A. Ganshin, Yu.N. Korkishko // Sol. St. Ionics. – 1992. – Vol. 58. – P. 23.
174. Domain structure formation by local switching in the ion sliced lithium niobate thin films // B. N. Slautin at al. / Appl. Phys. Lett. – 2020. – Vol. 116. – P. 152904

175. Jundt D.H. Temperature-dependent Sellmeier equation for the index of refraction, n_e , in congruent lithium niobate / D.H. Jundt // Opt. Lett. – 1997. – Vol. 22:20. – P. 1553–1555.