

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР  
«КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И ФОТОНИКА» РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»

ИНСТИТУТ КРИСТАЛЛОГРАФИИ ИМ. А.В. ШУБНИКОВА РАН

На правах рукописи

**Симагина Лилия Викторовна**

**ДИНАМИКА ДОМЕНОВ, СОЗДАННЫХ В КРИСТАЛЛАХ  
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НИОБАТА БАРИЯ-СТРОНЦИЯ  
В ПОЛЕ ЗОНДА СЗМ**

Специальность 01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

кандидат физико-математических наук

Гайнутдинов Радмир Вильевич

Москва 2016

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	4
<b>ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	11
1.1. Сегнетоэлектрические свойства кристаллов SBN.....	11
1.1.1. Кристаллическая структура.....	11
1.1.2. Сегнетоэлектрический фазовый переход.....	14
1.1.3. Механизмы процесса поляризации и его особенности.....	18
1.1.4. Сегнетоэлектрическая доменная структура.....	24
1.2. Исследование процессов доменообразования в сегнетоэлектриках на субмикроскопическом уровне.....	26
1.2.1. Исследование доменной структуры и процессов переключения в сегнетоэлектрических кристаллах на микроуровне.....	26
1.2.2. Экспериментальные исследования переключения сегнетоэлектриков с использованием методов СЗМ.....	31
1.2.3. Исследование нанодоменной структуры кристаллов SBN с помощью метода PFM.....	35
1.3. Сегнетоэлектрическая доменная структура как среда для преобразования частоты оптического излучения.....	39
1.3.1. Генерация второй гармоники в сегнетоэлектрических кристаллах с регулярной доменной структурой.....	39
1.3.2. Доменная структура SBN как среда для преобразования излучения.....	44
<b>ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ</b> .....	48
2.1. Запись и исследование доменов и доменных ансамблей методом сканирующей зондовой микроскопии.....	48
2.2. Электрометрическая методика для измерения $P$ - $E$ гистерезиса и релаксации поляризации $P(t)$ .....	55
2.3. Метод нелинейной дифракции.....	57
2.4. Исследуемые кристаллы и подготовка образцов.....	59

<b>ГЛАВА 3. СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ SBN ПО ДАННЫМ СЗМ</b> .....	61
3.1. Локальные петли пьезоэлектрического гистерезиса .....	62
3.2. Запись субмикродоменов под полем зонда СЗМ и ее кинетические характеристики .....	73
3.3. Обсуждение результатов процессов локального переключения в кристаллах SBN.....	80
<b>ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ РЕЛАКСАЦИИ СУБМИКРО- И МИКРОДОМЕННЫХ СТРУКТУР В КРИСТАЛЛАХ SBN</b> .....	85
4.1. Влияние геометрии субмикро- и микродоменных структур в кристаллах SBN на их временную устойчивость.....	85
4.2. Температурная устойчивость микродоменных структур.....	101
4.3. Влияние УФ-излучения на кинетику релаксации доменов в SBN.....	104
<b>ГЛАВА 5. ГЕНЕРАЦИЯ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ НА РЕГУЛЯРНЫХ МИКРОДОМЕННЫХ СТРУКТУРАХ, СОЗДАНЫХ В КРИСТАЛЛАХ SBN С ПОМОЩЬЮ СЗМ-МЕТОДА</b> .....	120
5.1. Запись и характеристика периодически поляризованных доменных структур в SBN с помощью метода СЗМ .....	120
5.2. Результаты исследования записанных микродоменных решеток методом нелинейной дифракции .....	122
<b>ВЫВОДЫ</b> .....	130
<b>СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ</b> .....	132
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	135

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы и ее значимость для науки и практики.

Одной из важнейших задач нелинейной оптики, развитие которой получило мощный импульс с появлением лазеров, представляется существенное расширение диапазона частот генерируемого когерентного излучения. В последние годы на базе перспективных идей Н. Бломбергера, предложившего так называемый «метод квазисинхронизма» для реализации различных типов преобразования частот, был разработан новый класс нелинейно-оптических кристаллов - сегнетоэлектрических кристаллов с регулярной доменной структурой (РДС). Наиболее широко используемые кристаллы в нелинейной оптике ( $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$ ) обладают рядом недостатков, в связи с чем развитие идеи нелинейного преобразования на периодических структурах с модулированным знаком квадратичной восприимчивости  $\chi^{(2)}$  требует расширения числа используемых материалов.

В качестве одного из перспективных материалов для обсуждаемых целей представляются сегнетоэлектрические твердые растворы  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN-x), характеризующиеся большим разнообразием составов, высокой оптической нелинейностью и лучевой стойкостью. В литературе уже имеется ряд экспериментальных работ по исследованию уникального эффекта диффузной генерации второй гармоники (ГВГ) на неупорядоченной доменной структуре SBN, присущей кристаллу при охлаждении в нулевом поле и выступающей в роли 2D-нелинейной фотонной системы с квазипериодически модулированным  $\chi^{(2)}$ . В то же время задачи современной фотоники требуют получения РДС с периодом субмикроскопического масштаба. Одним из наиболее распространенных в настоящее время методов для решения такой задачи является сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) в своих различных модификациях. Возможности СЗМ в отношении сегнетоэлектриков позволяют проводить контролируемую запись и прецизионное неразрушающее исследование мелкомасштабных доменных структур, что делает данный набор методов одним из наиболее удобных для целей доменной инженерии. Благодаря сравнительно низким

коэрцитивным полям ( $E_c \approx (2-5) \times 10^3$  В/см), кристаллы SBN позволяют использовать стандартные СЗМ-потенциалы для создания в них доменных ансамблей, а высокое значение пьезокоэффициента делает их пригодными для изучения методом микроскопии пьезоотклика (PFM). Все эти свойства сделали кристаллы SBN многообещающим материалом для исследования нелинейного преобразования лазерного излучения на доменных структурах.

С целью создания периодически поляризованных структур для задач нелинейной оптики требуется изучение способов управления параметрами нано- и микродоменных структур (например, для выработки оптимальных режимов их записи, повышения устойчивости, увеличения эффективности ГВГ). Результаты исследований сегнетоэлектрических свойств кристаллов SBN макроскопическими методами, выполненные В.В. Гладким с соавторами, показали, что процессы поляризации в них существенно отличаются от модельного сценария, однако информация о механизме переключения и динамике доменов в SBN, как и других сегнетоэлектриках релаксорного типа, еще весьма скудная. Таким образом, исследование записи и динамики доменов в SBN вызывает интерес не только с позиций развития практических применений этого материала, но и с точки зрения изучения процессов переключения в релаксорах. Метод PFM как способ визуализации доменной структуры и мониторинга процессов поляризации на наноуровне особенно информативен для исследования релаксорных систем, поскольку эффективный диаметр острия зонда СЗМ сопоставим с характеристическим размером полярных кластеров, присущих таким объектам и определяющих специфику их свойств. В связи с этим исследование локального переключения SBN с применением СЗМ-записи и визуализации представляется важным как для определения условий и закономерностей доменообразования в релаксорных сегнетоэлектриках, так и для развития возможности контролируемого формирования РДС для целей нелинейного преобразования излучения.

Цели и задачи исследования. Целями настоящей работы были исследование процессов создания микро- и субмикродоменных структур в кристаллах SBN различного состава СЗМ-методом и изучение нелинейного преобразования лазерного излучения на записанных в поле СЗМ-зонда структурах. Для выполнения данных целей были поставлены следующие задачи:

- исследовать сегнетоэлектрическое переключение в кристаллах SBN на субмикроскопическом уровне и сопоставить полученные данные с результатами макроскопических измерений поляризации SBN;
- изучить закономерности релаксации доменов и доменных структур, созданных в SBN методом СЗМ, и влияние внешних воздействий (температуры, УФ-излучения) на их динамику;
- исследовать ГВГ на доменных решетках, записанных в SBN в поле зонда СЗМ, методом нелинейной дифракции.

Научная новизна. Проведенное исследование сегнетоэлектрических свойств кристаллов SBN различных составов на субмикроскопическом уровне группой методов СЗМ впервые выявило специфику локальных процессов переключения SBN, связанную с релаксорной природой изучаемых кристаллов. Особенности переполаризации SBN на субмикроскопическом уровне проявляются в виде низкочастотной дисперсии коэрцитивных полей кристаллов и медленного термоактивационного характера кинетики локального переключения. Впервые наблюдался эффект обратного переключения в SBN.

Обнаружены особенности распада доменов, созданных в кристаллах SBN в поле зонда СЗМ, наблюдаемые на субмикроскопическом уровне. Установлена взаимосвязь характеристик релаксации одиночных доменов и доменных ансамблей с геометрическим фактором: с уменьшением протяженности доменных границ в расчете на площадь ансамбля (приведенного периметра структуры) стабильность доменной структуры субмикроскопического масштаба возрастает. Впервые проанализирован характер перестройки доменов в SBN в условиях фотовозбуждения. Выявлена устойчивость поляризованного состояния

в SBN к длительному отжигу при  $T \gg T_{fn}$ , что иллюстрирует аномалию этого материала как релаксорного сегнетоэлектрика.

Впервые на планарных микродоменных решетках, созданных в поле зонда СЗМ в SBN, было исследовано преобразование лазерного излучения во ВГ методом нелинейной дифракции в режиме QPM в неколлинеарной геометрии. Эти результаты позволяют заключить, что данный сегнетоэлектрик представляется удобным лабораторным материалом для создания и исследования систем, предназначенных для нелинейного преобразования оптического излучения.

Практическая значимость. Реализация ГВГ на микродоменной решетке в SBN в режиме QPM продемонстрировала перспективность кристаллов SBN в качестве базы для исследования преобразования лазерного излучения в нелинейных фотонных кристаллах. Диагностика ГВГ на приповерхностной РДС с помощью нелинейной дифракции в геометрии на отражение показала применимость данного метода для тестирования тонких несквозных нелинейно-оптических систем.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования сегнетоэлектрического переключения в SBN различных составов на субмикроскопическом уровне, обнаружившие особенности, связанные с релаксорной природой изучаемых кристаллов, а именно:
  - дисперсию полей  $E_c$  в зависимости от частоты переключающего поля;
  - эффект обратного переключения;
  - медленный термоактивационный характер кинетики роста доменов с выходом на уровень насыщения, определяемый величиной приложенного поля.
2. Результаты нелинейного преобразования частоты излучения Ti-сапфирового лазера при выполнении условия фазового квазисинхронизма в неколлинеарной геометрии на микродоменной решетке в SBN.

3. Результаты исследования кинетики распада доменов в SBN, определяющие влияние геометрии доменного ансамбля, состава кристалла и внешних воздействий (температуры, УФ-излучения) на устойчивость неравновесных доменов в SBN.
4. Применимость модели точечного заряда для оценки поля под острием СЗМ-зонда.

Личный вклад. Автором выполнены все эксперименты по изучению локального переключения кристаллов SBN различного состава, записи доменов и доменных ансамблей в них, изучению их релаксации во времени и под влиянием внешних воздействий, проводимые с применением группы методов СЗМ. При непосредственном участии автора совместно с соавторами публикаций проводились эксперименты по исследованию ГВГ на РДС в SBN методом нелинейной дифракции. Автор выполнил обработку и анализ всех экспериментальных данных, проводил расчеты физических параметров и участвовал в обобщении и интерпретации результатов совместно с научным руководителем и соавторами. Автор принимал участие в представлении результатов на научных конференциях и подготовке публикаций в научных журналах.

Достоверность полученных результатов. Достоверность и качество полученных результатов обеспечены применением современного оборудования, сертифицированного в соответствии с российскими и международными стандартами, и подтверждаются публикациями материалов работы в рейтинговых рецензируемых отечественных и международных научных журналах с высоким импакт-фактором, а также докладами на отечественных и международных конференциях.

Апробация результатов работы. Результаты диссертационной работы были доложены на Молодежном конкурсе научных работ ИК РАН в 2010 г. (первая премия), а также на отечественных и международных конференциях: Functional materials and nanotechnologies (FM&NT-2009), Riga 2009; XIV, XV, XVII

Международном симпозиуме «Нанофизика и наноэлектроника», Нижний Новгород 2010, 2011, 2013; XIV Национальной конференции по росту кристаллов (НКРК-2010), Москва 2010; XXIII, XXIV Российской конференции по электронной микроскопии (РКЭМ), Черноголовка 2010, 2012; 19th International Symposium on the Applications of Ferroelectrics/10th European Conference on the Applications of Polar Dielectrics, Edinburgh 2010; XVII Российском симпозиуме по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел, Черноголовка 2011; 12th European meeting on ferroelectricity, Bordeaux 2011; 13th International Meeting on Ferroelectricity, Krakow 2013; XXVI Российской конференции по электронной микроскопии (РКЭМ), Зеленоград 2016.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Simagina L.V., Volk T.R., Gainutdinov R.V., Lysova O.A., Tolstikhina A.L., Ivleva L. I. Specific features of 1D and 2D domain pattern stability recorded in strontium-barium niobate by atomic force microscope. // Integrated Ferroelectrics. 2009.V.109. P.36-47.
2. Volk T.R, Simagina L.V., Gainutdinov R.V., Tolstikhina A.L., Ivleva L.I. Ferroelectric microdomains and microdomain arrays recorded in strontium–barium niobate crystals in the field of atomic force microscope. // Journal of Applied Physics. 2010. V. 108. P. 042010 (1-8).
3. Simagina L.V., Mishina E.D., Semin S.V., Ilyin N.A., Volk T.R., Gainutdinov R.V., Ivleva L.I. Second harmonic generation in microdomain gratings fabricated in strontium-barium niobate crystals with an atomic force microscope. // Journal of Applied Physics. 2011. V.110. P.052015 (1-5).
4. Волк Т.Р., Симагина Л.В., Гайнутдинов Р.В., Иванова Е.С., Ивлева Л.И., Митько С.В. Исследование сегнетоэлектрических свойств кристаллов ниобата бария-стронция методом сканирующей зондовой микроскопии. // Физика твердого тела. 2011. Т.53, вып.12. С.2345-2351.
5. T.R. Volk, R.V. Gainutdinov, Y.V. Bodnarchuk, L.V. Simagina, E.D. Mishina, N.A. Ilyin, V.V. Artemov, L.I. Ivleva. Microdomain Arrays Fabricated in Strontium-

Barium Niobate Crystals by Microscopic Methods. // Ferroelectrics. 2013. V.442. P.63-73.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и библиографии. Объем диссертации составляет 144 страницы, включая 56 рисунков, 12 таблиц и список литературы из 100 наименований.

В первой главе проводится обзор литературных данных, отражающих современное состояние исследований сегнетоэлектрических свойств кристаллов SBN и процессов переключения кристаллов сегнетоэлектриков по данным СЗМ, а также изложены принципы нелинейного преобразования излучения на РДС сегнетоэлектриков.

Во второй главе представлено описание используемых в работе экспериментальных методик и кристаллов.

В третьей главе приведены экспериментальные результаты локального переключения SBN методом СЗМ и их интерпретация в сравнении характеристиками поляризации SBN по данным макроскопических методов. Четвертая глава посвящена изучению процессов релаксации одиночных доменов и доменных структур, записанных в SBN в поле СЗМ-зонда. Показана зависимость релаксационных характеристик доменов от их геометрии, состава кристалла и от внешних воздействий различного типа. В пятой главе представлены данные об исследовании ГВГ на РДС, сформированной в SBN методом СЗМ, с помощью нелинейной дифракции.

Основные результаты диссертации изложены в четырех выводах.

## ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1. Сегнетоэлектрические свойства кристаллов SBN

#### 1.1.1. Кристаллическая структура

Кристаллы на основе твердых растворов ниобата бария-стронция  $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$  (SBN-х, где х - содержание стронция), являющиеся предметом исследования данной работы, относятся к классу кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков, близкому к перовскитовым окислам, который кристаллизуется в структуре, родственной тетрагональным калий-вольфрамовым бронзам  $K_xWO_3$  [1-5]. В последнее время научный интерес к сегнетоэлектрикам со структурой вольфрамовой бронзы возрос с практической точки зрения: из-за исключительно высокой нелинейной поляризуемости этого материала, а также из-за большого разнообразия составов и сегнетоэлектрических свойств таких кристаллов, делающих их пригодными для применения.

Структурным исследованиям кристаллов SBN посвящен ряд работ [6-12]. Кристаллы SBN интересующего нас структурного типа существуют в интервале концентраций SBN-0,2 – SBN-0,8, характеризуются тетрагональной симметрией и принадлежат к полярному классу  $4mm$  с пространственной группой симметрии  $P4bm$  ( $C_{4v}^2$ ) в сегнетоэлектрической низкотемпературной фазе и точечному классу  $4/mmm$  с группой  $P\bar{4}b2$  ( $D_{2d}^7$ ) в неполярной параэлектрической фазе, соответственно. Как и в случае перовскитов, основу структуры одноосного кристалла SBN составляет трехмерная сетка октаэдров  $NbO_6$ , соединенных вершинами таким образом, что образуются чередующиеся пятичленные и четырехчленные циклы. На рис.1.1 изображена проекция структуры SBN на плоскость  $ab$  [10]. Пространства внутри циклов образуют пустоты трех видов, расположенные в структуре параллельно друг другу и тетрагональной полярной оси  $c$ : тетрагональные (A1), пентагональные (A2) и тригональные (C). Структурная формула соединения с учетом соотношения числа различных положений (пустот) и неравноценности октаэдров может быть записана в виде  $(A1)_2(A2)_4(C)_4(B1)_2(B2)_8O_{30}$  [4]. Согласно всем структурным исследованиям,

средние по диаметру каналы A1 заполнены только ионами  $\text{Sr}^{2+}$ ; крупные каналы A2 заполнены ионами  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ ; узкие каналы C всегда пусты. Десять  $\text{NbO}_6$ -октаэдров, входящих в состав элементарной ячейки, содержат два кристаллографически независимых атома ниобия - Nb(1) и Nb(2).  $\text{Nb(1)O}_6$ -октаэдры (точечная симметрия  $mm$ ) соединяются в бесконечные вдоль оси  $c$  цепочки, образуя структурные каналы пятиугольного сечения в плоскости  $ab$  (рис.1.1) [8].  $\text{Nb(2)O}_6$ -октаэдры находятся в общем положении (точечная симметрия 1) и формируют каналы квадратного сечения. Пустоты A1, A2 и C отстоят от плоскости, заполненной ионами ниобия, на расстоянии  $c/2$  [4].

Структура SBN принадлежит к типу незаполненных вольфрамовых бронз: пять ионов  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  распределены между шестью имеющимися позициями по двум структурным каналам (коэффициент заполнения позиций A1 и A2 равен 5/6). Таким образом, существенное разупорядочение структуры, характерное для SBN, обусловлено незаполненностью 1/6 катионных позиций A [3, 4], причем степень беспорядка определяется характером заполнения пентагонального структурного канала A2 ионами  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  [10]. В работах [9-11] установлено, что статистическое заполнение каналов A2 ионами  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  определяется составом кристалла SBN. С уменьшением содержания  $\text{Sr}^{2+}$  структура упорядочивается: наблюдается расщепление (неэквивалентность) позиций  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  – ионы  $\text{Ba}^{2+}$  локализуются в частной позиции на плоскости симметрии  $m$ , а ионы  $\text{Sr}^{2+}$ , находящиеся в общей позиции, смещены относительно плоскости  $m$ . При этом ацентричность каркасных  $\text{NbO}_6$ -октаэдров увеличивается. Такое упорядочение структуры можно рассматривать как качественную причину наблюдаемого уменьшения размытия фазового перехода с уменьшением концентрации ионов  $\text{Sr}^{2+}$  в SBN.

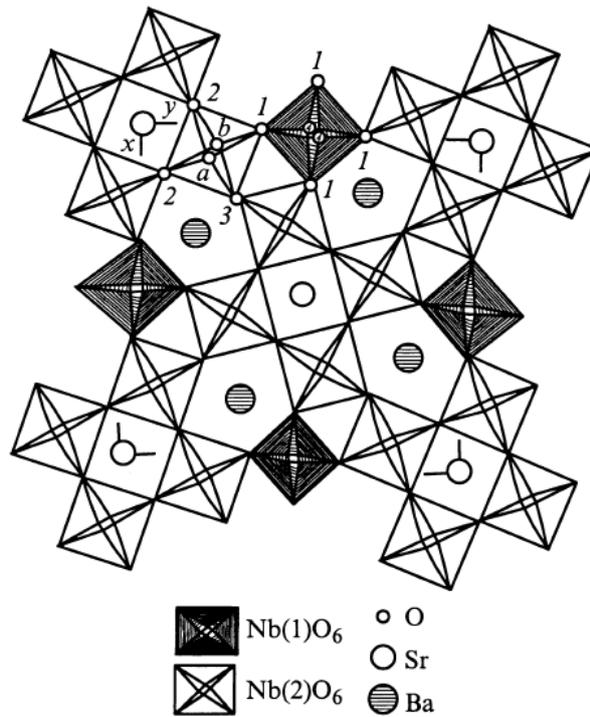


Рис. 1.1. Проекция структуры SBN на координатную плоскость  $ab$  [10].

Согласно работе [6], параметры элементарной тетрагональной ячейки для кристалла состава SBN-0,75 при  $T=25^\circ\text{C}$  следующие:  $a = 12.43024 \pm 2 \times 10^{-5} \text{ \AA}$ ,  $c = 3.94134 \pm 1 \times 10^{-5} \text{ \AA}$ , а ее объем  $V \sim 604.66 \text{ \AA}^3$ . При  $x < 0,45$  достаточное количество ионов  $\text{Ba}^{2+}$  находится в пентагональных положениях A2, и объем элементарной ячейки постоянен. При увеличении содержания меньших по размеру ионов стронция  $\text{Sr}^{2+}$  происходит замещение ими ионов  $\text{Ba}^{2+}$  в положениях A2, в результате чего наблюдается сжатие элементарной ячейки [4].

В соответствии с работой [12], сравнительно мягкий термический отжиг кристаллов SBN может изменить распределение ионов  $\text{Sr}^{2+}$  в каналах A1 и A2. После отжига SBN-0,51 заселенность позиции ионами  $\text{Sr}^{2+}$  в тетрагональных каналах A1 увеличилась от 54,1 до 61,9%, а в пентагональных - уменьшилась от 36,5 до 32,6%; заселенность же широкого канала ионами  $\text{Ba}^{2+}$  в результате отжига не изменилась. Таким образом, часто упоминаемая в литературе невоспроизводимость свойств кристаллов SBN фиксированного состава может определяться различным распределением ионов  $\text{Sr}^{2+}$  в структуре кристаллов в зависимости от истории образцов.

Информация о структурных каналах в SBN может быть полезна при изучении распределения допирующих катионов в его кристаллической решетке. В работе [13] на основании спектроскопических исследований высказано предположение о том, что примеси церия  $\text{Ce}^{3+}$  внедряются в тетрагональные каналы, замещая находящиеся там ионы  $\text{Sr}^{2+}$ . Авторы [8, 9] также считают: исходя из близости ионных радиусов  $\text{Sr}^{2+}$  ( $r_i=1.1\text{\AA}$ ) и  $\text{Ce}^{3+}$  ( $r_i=1.11\text{\AA}$ ), можно предполагать, что при введении в матрицу SBN трехвалентных ионов  $\text{Ce}^{3+}$  происходит именно гетеровалентное замещение ионов  $\text{Sr}^{2+}$ . При этом наиболее вероятным месторасположением  $\text{Ce}^{3+}$  должны быть тетрагональные каналы A1. Было отмечено, что введение в SBN-0.61 небольшого ( $\sim 0,05$  мол.%) количества  $\text{Ce}^{3+}$  не приводит к каким-либо заметным изменениям в распределении двухвалентных катионов в полостях трехмерного кислородно-октаэдрического каркаса [9].

В заключение еще раз отметим, что кристаллы оксидных твердых растворов SBN являются существенно неоднородными системами с разупорядоченной структурой. Благодаря тому, что для кристаллической решетки SBN характерно наличие пустот, в которые могут внедряться дополнительные атомы, становится возможным образование нестехиометрических соединений твердых растворов SBN [4]. Таким образом, в зависимости от специфики катионов, вводимых в структуру SBN, можно выращивать кристаллы с разнообразными сегнетоэлектрическими свойствами, что делает их интересными с практической точки зрения.

### *1.1.2. Сегнетоэлектрический фазовый переход*

Кристаллы SBN относятся к классу одноосных релаксорных сегнетоэлектриков, для которых характерен довольно постепенный размытый переход из сегнето- в параэлектрическую фазу, наблюдаемый в широком температурном интервале (области Кюри) [3, 4]. Впервые фазовые переходы такого вида, являющиеся общей характеристикой для твердых растворов и других разупорядоченных структур, были открыты в перовскитовых твердых растворах группой Г.А. Смоленского [14]. У таких систем, в отличие от случая обычного

сегнетоэлектрического перехода, спонтанная поляризация и другие характеристики, такие как удельная теплоемкость, показатель преломления и электрооптические свойства, меняются при прохождении через область Кюри медленно. Во всей этой области диэлектрические свойства SBN исключительно нелинейны [3].

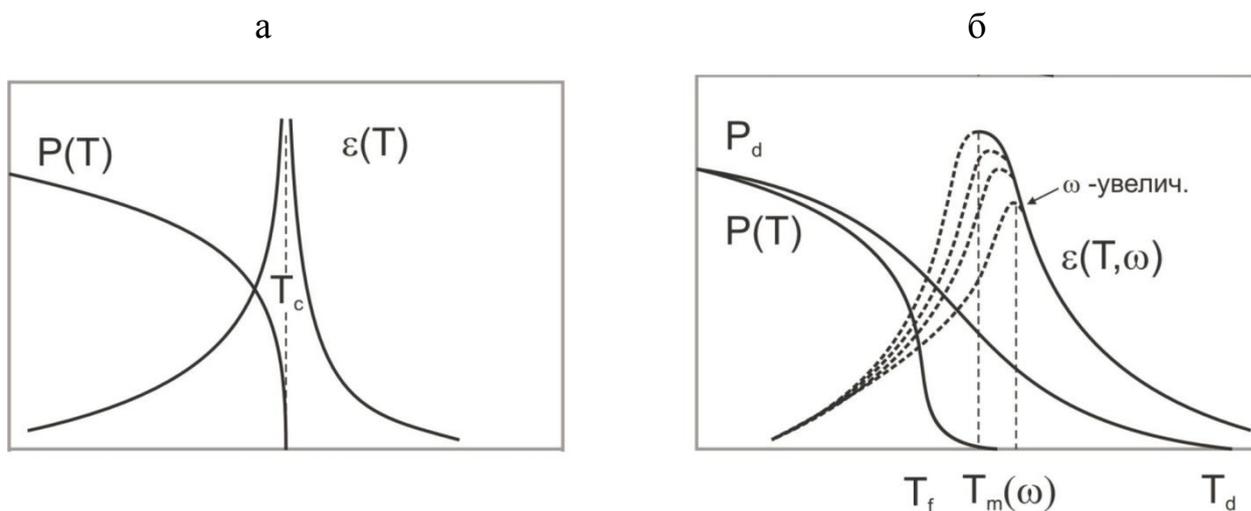


Рис.1.2. Фазовый переход II рода в сегнетоэлектрическом кристалле (а) и фазовый переход в релаксорном сегнетоэлектрике (б) [5].  $P$  – макроскопическая поляризация;  $P_d$  – локальная (среднеквадратическая) поляризация.

В случае размытых фазовых переходов зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  от температуры имеет широкий, слабо выраженный максимум в районе температуры  $T_m$  и носит вблизи нее заметный дисперсионный характер [3]. При этом при увеличении измерительной частоты происходит сдвиг максимума  $\epsilon$  в область более высоких температур и уменьшение величины пика (рис. 1.2).

Размытие сегнетоэлектрического фазового перехода в кристаллах SBN связывают со структурной разупорядоченностью и флуктуациями состава твердых растворов [3, 4]. Вследствие неупорядоченности расположения ионов  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  в структуре вольфрамовой бронзы элементарные ячейки SBN не идентичны, и параметры, определяющие сегнетоэлектрические свойства кристалла, меняются от одного микроучастка к другому, что приводит к уширению фазового перехода. Размытие перехода растет с увеличением степени неупорядоченности структуры, в свою очередь определяющейся соотношением ионов  $\text{Sr}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$ . Наиболее четкий сегнетоэлектрический фазовый переход имеет

место при  $x=0,33$ , где реализуется наиболее упорядоченное катионное размещение [4]. С увеличением параметра  $\text{Sr}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$  также происходит уменьшение температуры диэлектрического максимума  $T_m$  (от  $\sim 250^\circ\text{C}$  для  $x=0,25$  до  $\sim 50^\circ\text{C}$  для  $x=0,75$  [4]), при этом его значение снижается [15].

Сильная зависимость температуры фазового перехода и степени его размытия от состава твердых растворов во многом определяет проявление релаксорных свойств кристаллов SBN и оказывает заметное влияние на значения многих параметров. Согласно анализу литературы, подобно увеличению соотношения  $\text{Sr}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$  легирование SBN-0,61 примесями редкоземельных металлов [16, 17] приводит к смещению значения  $T_m$  в область более низких температур [4] и к возрастанию практически важных параметров (диэлектрическая проницаемость, пиро-, пьезо- и электрооптические коэффициенты). При этом следует отметить, что влияние легирования более эффективно, чем изменение соотношения  $\text{Sr}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$ , поскольку кристаллы SBN-0,61, соответствующие конгруэнтному расплаву, обладают лучшим оптическим качеством среди всех составов SBN [4].

Проявление релаксорных свойств в SBN многие авторы связывают с динамикой полярных нанокластеров в области фазового перехода [5, 18-21]. Согласно этому подходу, при охлаждении кристалла релаксорного сегнетоэлектрика до температуры  $T_B$ , на несколько сотен градусов превышающей  $T_m$ , при сохранении общей симметрии, характерной для параэлектрической фазы кристалла, происходит формирование полярных участков сегнетоэлектрической структуры нанометрового масштаба. Возникновение этого процесса связывают с неупорядоченностью структуры релаксоров на локальном уровне. Появлением полярных нанокластеров авторы объясняют обнаружение локальной  $P_d$  или среднеквадратичной  $P_{RMS}$  поляризации, выражающееся в аномальном для модельных сегнетоэлектриков поведении некоторых свойств кристаллов. В частности, существование локальной поляризации в релаксорных сегнетоэлектриках при  $T \gg T_m$  впервые подтвердили эксперименты по измерению температурной зависимости показателя преломления  $n(T)$ , обнаруживающей

отклонение от линейности при  $T_B$  (для SBN  $T_B = 300^\circ\text{C}$ ), связанное с появлением  $P_d$  [22], тогда как для большинства обычных сегнетоэлектриков излом  $n(T)$  наблюдается при  $T_m$ . Изменение показателя преломления для кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков связано с поляризацией следующим соотношением:

$$\Delta n = -\frac{1}{2} g_{33} (n_3^0)^3 P_3^2, \quad (1.1)$$

где  $g_{33}$  - квадратичные электрооптические коэффициенты в centrosymmetric парафазе,  $n_3^0$  - показатель преломления при поляризации  $P_3=0$  (в параэлектрической фазе). Таким образом, несмотря на то, что макроскопическая поляризация  $P = 0$  при  $T$ , превышающей  $T_m$ , рассчитанная из зависимости (1.1)  $P_d \neq 0$  вплоть до  $T_B$  [22] (рис. 1.3).

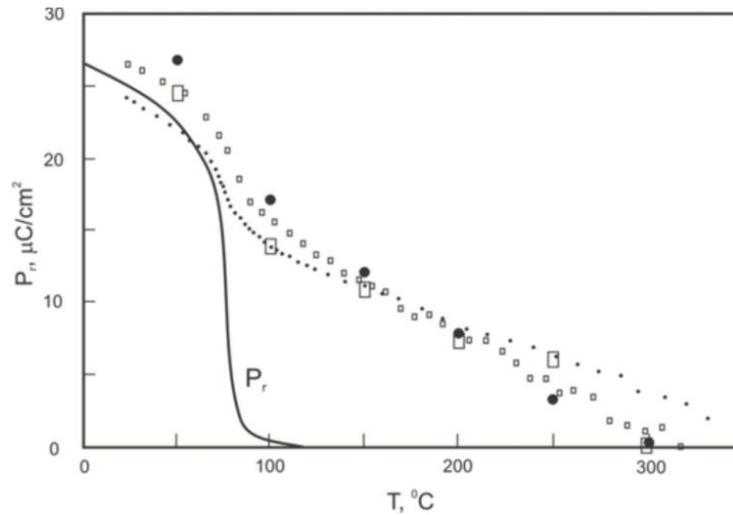


Рис. 1.3. Температурная зависимость локальной поляризации  $P_d$  для кристаллов SBN-0,61, рассчитанная из измерений показателя преломления  $n_3$  (маленькие кружки),  $n_1$  (маленькие открытые прямоугольники), двулучепреломления  $n_{31}$  (большие открытые прямоугольники) и термической деформации  $\Delta s/c$  (большие кружки). Спонтанная поляризация показана сплошной линией [22].

Предполагается (см. ссылки в [18]), что в SBN переход в сегнетоэлектрическую фазу происходит посредством постепенного роста полярных нанокластеров (нанодоменов), преобразующихся впоследствии в сегнетоэлектрические домены. При этом сами нанодомены рассматриваются как динамические структуры, дипольное взаимодействие и кинетика движений

которых определяют размытие фазового перехода и аномальную частотную дисперсию  $\varepsilon$  в области  $T_m$  в релаксорах.

Микроскопическая картина образования полярных кластеров в структуре релаксорных сегнетоэлектриков была позже дополнена исследованиями с помощью рентгеновского и нейтронного рассеяния, а также с помощью просвечивающей микроскопии высокого разрешения (см. ссылки в [18] и [19]). Подробнее вопрос о морфологии и особенностях роста полярных нанокластеров в SBN будет рассмотрен ниже (в разделе 1.2).

### *1.1.3. Механизмы процесса поляризации и его особенности*

Исследование процессов поляризации в релаксорных сегнетоэлектриках приобретает особое значение, поскольку для таких кристаллов характерны невоспроизводимость и ухудшение свойств в результате приложения электрического поля. Диэлектрические свойства SBN в переменных электрических полях достаточно широко изучены [4, 5, 15]. Известно, что кристаллы SBN в сегнетоэлектрической фазе обладают диэлектрическим  $P$ - $E$  гистерезисом, существующем в отличие от традиционных сегнетоэлектриков в большом температурном интервале (как ниже, так и выше  $T_m$ ) [4, 5, 23]. При этом с ростом температуры петля медленно деградирует, становится вытянутой и вырождается в прямую (для SBN-0,75 ( $T_m \approx 50^\circ \text{C}$ ) при  $T = 90^\circ \text{C}$ ) [4]. Особый интерес представляют измерения поляризации и петель  $P$ - $E$  гистерезиса в квазистатических полях, широко представленные, в частности, в работах В.В. Гладкого и соавторов, позволяющие учесть вклад наиболее долгоживущих метастабильных состояний в процесс переключения кристалла и выявить специфические особенности, характерные для релаксорных сегнетоэлектриков.

Квазистатические петли  $P$ - $E$  гистерезиса в SBN имеют необычный вид по сравнению с петлями модельных однородных сегнетоэлектриков (рис. 1.4) [23-26]. Первые циклы петель представляют собой несовпадающие и разомкнутые кривые с уменьшающейся амплитудой  $P$ . Через несколько циклов уменьшение амплитуды  $P$  практически прекращается, и все последующие траектории  $P$

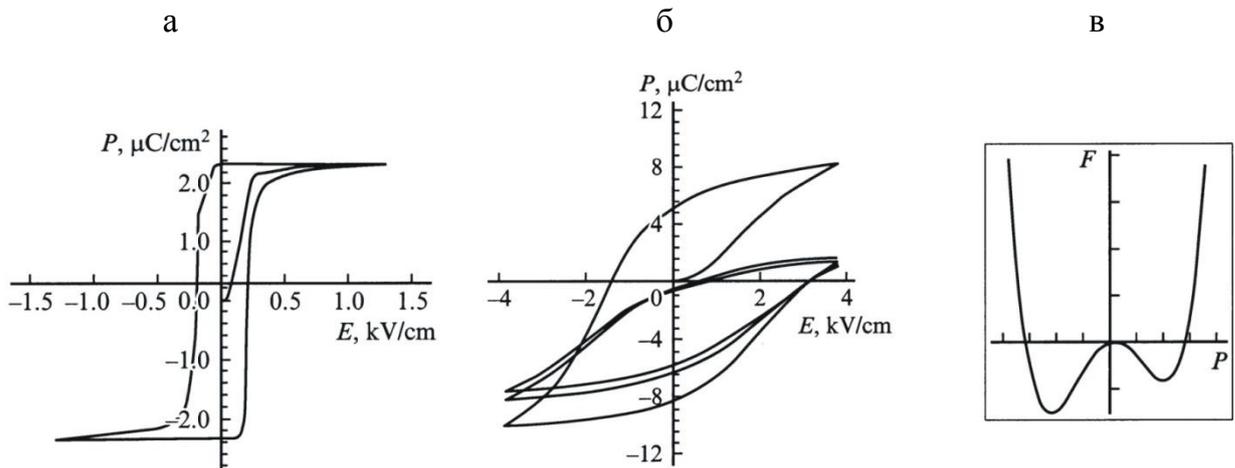


Рис.1.4. Квазистатические петли диэлектрического гистерезиса кристалла TGS (а), SBN:(La+Ce) (б) и локальная свободная энергия  $F$  как функция поляризации (в) кристаллов SBN [23].

становятся воспроизводимыми. Кроме того, имеет место смещение петель по оси  $P$ , что говорит о начальной униполярности кристаллов.

Аномалии петель гистерезиса авторы [23-25] связывают с особенностями разупорядоченной структуры кристаллов SBN. Существующие в объеме ралаксора спонтанно распределенные области со случайным внутренним полем  $E_i$  превращает локальную свободную энергию  $F$  в асимметричную двухминимумную функцию  $P$ :

$$F = -\alpha P^2 + \beta P^4 - (E_i + E)P, \quad (1.2)$$

где  $E$  – внешнее поле (рис 1.4 (в)). Поля  $E_i$ , глубины минимумов и потенциальные барьеры между ними – случайные величины, распределенные по объему кристалла в широком интервале значений. До включения поля одна часть объема кристалла находится в метастабильных состояниях, другая – в стабильных, отвечающих более глубоким минимумам  $F(P)$ . Первый цикл приложения поля переводит многие области кристалла в равновесные состояния и лишает их возможности дальнейшего участия в переполяризации. Иначе говоря, включение поля  $|E| > |E_i|$  приводит к «замораживанию» (пиннингу) части объема кристалла, и амплитуда изменения  $P$  существенно сокращается, что проявляется в несовпадении траекторий  $P$  у предыдущих и последующих циклов изменения  $E$ .

Представление о величине потенциальных барьеров, разделяющих стабильные и метастабильные состояния в кристаллах релаксора, можно получить из анализа кинетики релаксации поляризации в различных постоянных полях  $E$ , принципиально отличающейся от релаксации  $P$  в обычном однородном сегнетоэлектрике. К примеру, в кристаллах триглицинсульфата (TGS) внутренние поля  $E_i = 0$ ,  $F(P)$  – симметричная функция при  $E = 0$ , спонтанная поляризация  $P_s = (\alpha/2\beta)^{1/2}$ , а коэрцитивное поле, совпадающее с полушириной петли  $P$ - $E$ -гистерезиса, однозначно определено как  $E_c = (2\alpha/3)[(2\alpha/3)/\beta]^{1/2}$ . Для TGS при внешнем  $E < E_c$  идет медленный термоактивационный процесс поляризации практически без скачка  $P$  в момент включения  $E$ , при  $E > E_c$  – быстрый (надбарьерный) лавинообразный процесс. В обоих случаях равновесная поляризация  $P_e$  равна  $P_s$ , а скорость релаксации увеличивается с ростом  $E$  [25].

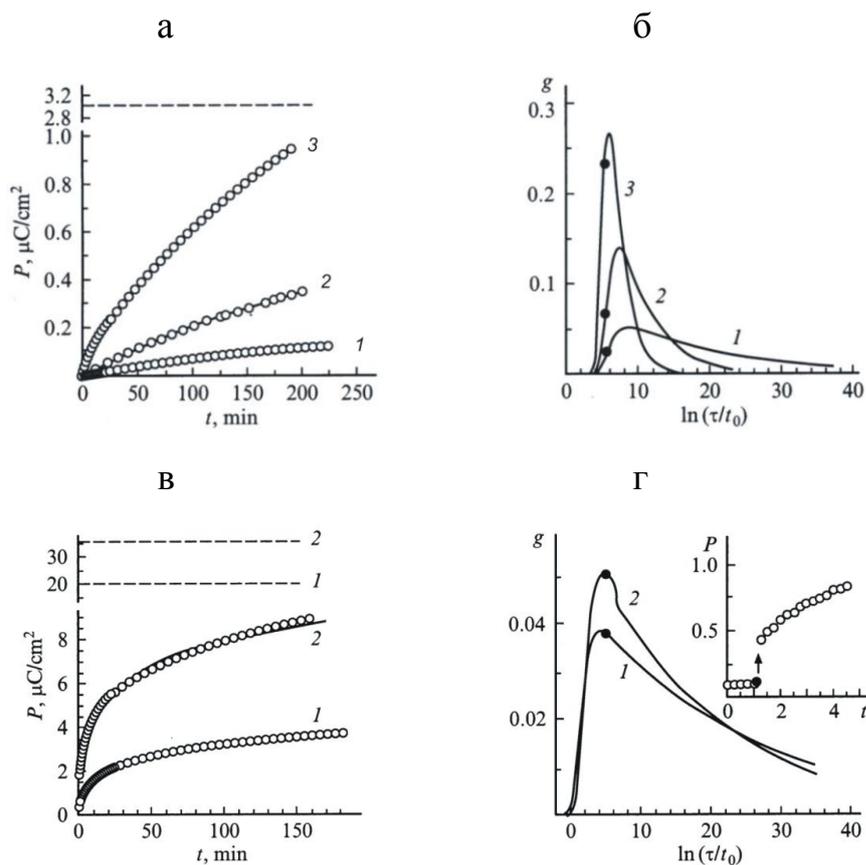


Рис. 1.5. Релаксация поляризации (а, в) и спектры  $g(\ln t)$  (б, г) для кристаллов TGS (а, б) и SBN:La:Ce (в, г) при различных полях  $E$ . а, б -  $E = 5,6$  (1), 16 (2), 25 (3) В/см,  $T = 293$  К; в, г -  $E = 300$  (1), 600 (2) В/см,  $T = 274$  К. Сплошные кривые - расчет, кружки - эксперимент, штриховые линии - равновесные значения  $P_e$ . На вставке показано начало процесса поляризации SBN [23].

В кристаллах SBN при включении поля  $E$ , как большего, так и меньшего полуширины петли гистерезиса, релаксация поляризации проходит в две стадии:  $P$  меняется сначала скачком, являющимся результатом надбарьерного движения доменных стенок кристалла, а затем – термоактивационно, через барьеры, разделяющие стабильные и метастабильные состояния (рис. 1.5(в)) [23-25]. Скачки  $\Delta P$ , наблюдающиеся при любом значении  $E$  и растущие с увеличением  $E$ , свидетельствуют об отсутствии однозначного коэрцитивного поля  $E_c$  – эта величина распределена по объему кристалла в широком интервале значений. Кроме того по кривым релаксации  $P$  в SBN видно, что каждому значению  $E$  соответствует некоторое значение  $P_e$ , увеличивающееся с ростом  $E$ , что говорит об отсутствии у релаксора однозначной равновесной  $P_e$ . В случае деполяризации процесс релаксации  $P$  также начинается со скачка  $\Delta P$ , а затем проходит термоактивационно, при этом с возрастанием  $E$  предварительной поляризации кристаллов растут равновесные значения  $P_e$ . Наилучшей аппроксимацией экспериментальных данных для термоактивационных стадий релаксации поляризации (и деполяризации) является степенная функция:

$$p(t) = -\frac{P_e - P(t)}{P_e - P_0} = \frac{1}{\left(1 + \frac{t}{a}\right)^n}, \quad (1.3)$$

где  $P_0$  - начальная поляризация,  $P_e$ ,  $a$  и  $n$  являются свободными параметрами. В отличие от известного закона Кольрауша  $p(t) \sim \exp(-t/\tau)^\beta$  ( $\beta < 1$ ) степенная функция правильно описывает релаксацию не только на больших, но и на малых временах, когда ее скорость максимальна, и ей строго соответствует функция распределения  $f(\tau)$  времени релаксации  $\tau$ , связанная с ним интегральным преобразованием Лапласа [23-25]. Таким образом, релаксация поляризации рассматривается как релаксация невзаимодействующих центров, дающих аддитивный вклад в поляризацию. Часто удобнее пользоваться безразмерной функцией  $g(\ln \tau) = \tau f(\tau)$  распределения барьеров по энергии  $U$ :

$$g(\tau) = \tau f(\tau) = (1/\Gamma(n))(a/\tau)^n \exp(-a/\tau), \quad (1.4)$$

где  $\Gamma(n)$  – гамма-функция,  $U = kT \ln(\tau/\tau_0)$ ,  $\tau_0$  – кинетический коэффициент. На основании полученных кривых  $P(t)$  в [23-25] был произведен расчет спектров  $g(\tau)$  для TGS и SBN (рис 1.5). Было показано, что в отличие от традиционных сегнетоэлектриков, для которых в слабых полях при увеличении  $E$ , меньших  $E_c$ , спектр  $g$  становится уже и смещается к малым  $\tau$ , обнаруживая тенденцию к сближению и уменьшению значений  $U$  при приближении к  $E_c$ , в релаксорах четкой зависимости формы спектра от величины поля  $E$  нет, и широкие спектры оказываются практически совпадающими (рис 1.5). Это указывает на то, что, несмотря на увеличение поляризуемого объема кристалла при повышении  $E$ , вклад медленных процессов может оказаться одинаковым и поляризация кристалла всегда характеризуется набором  $\tau$ , поскольку соотношение минимумов  $F$  изменяется в широких пределах по объему кристалла.

Для выявления влияния свободных носителей заряда на процессы поляризации В.В.Гладким и соавторами в [25] было проведено сравнительное изучение кинетики релаксации поляризации кристаллов SBN, легированных примесями различных редкоземельных металлов (SBN:(La+Ce) и SBN:Nd). С целью оценки роли электропроводимости в формировании потенциальных барьеров для центров релаксации для анализа были выбраны процессы деполяризации, так как в этом случае при внешнем поле  $E = 0$  отсутствует сквозная проводимость, маскирующая релаксацию. Было показано, что в кристалле с меньшим сопротивлением (SBN:Nd) после предварительной поляризации наблюдается процесс экранирования, способствующий замедлению деполяризации, увеличению равновесного значения  $P_e$  (памяти кристалла) и уширению спектра времен релаксации. При меньшем значении времени экранирования  $\tau_{sc} = \varepsilon\rho/4\pi$  в SBN:Nd (10 мин) по сравнению с SBN:(La+Ce) (1000 мин) за время измерений успевает произойти перераспределение пространственного заряда и возникает дополнительное внутреннее поле, увеличивающее асимметрию локальной свободной энергии  $F$ . Таким образом, роль свободных носителей заряда в появлении гигантских времен релаксации становится очевидна.

Специфика процессов поляризации кристаллов SBN рассматривается также в работе [26], где сегнетоэлектрическое переключение SBN:Ce во внешнем поле обсуждается в рамках представления о динамике доменов и движении доменных стенок. В данном случае временная зависимость поляризации SBN при приложении постоянного поля подчиняется закону Кольрауша-Уильямса-Уоттса:

$$P(t) = P_{\infty} - P \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\beta}\right], \quad (1.5)$$

где  $\beta \leq 1$ . Эта функция является низкотемпературным приближением теории динамически коррелированных доменов Чамберлина (DCD theory). Поведение системы согласно такому подходу описывается как релаксация независимых доменов, характеризующаяся разными временами, а зависимость  $P(t)$  рассматривается как суперпозиция многочисленных отдельных экспонент с различными константами времени. При этом  $\tau$  отражает интервал, в котором располагается большинство времен релаксации отдельных доменов. Следует отметить, что такое описание релаксации поляризации было сделано на основании представления о зависимости значений времен релаксации от размера домена: чем больше домен, тем больше времени требуется для его переключения. Изучение многократной повторной реполяризации кристалла, а также измерение нескольких циклов гистерезиса позволили авторам [26] выявить эффект “электрического старения”, проявляющийся в уменьшении амплитуды изменения  $P$  после первого цикла изменения  $E$ , подобный тому, что был обнаружен в [23-25]. Этот эффект свидетельствует о том, что лишь часть доменов участвует в последующих циклах поляризации кристалла, и находит объяснение с помощью явления пиннинга доменных стенок в рамках модели случайных полей Изинга (RFIM), предложенной В. Клеманном для описания релаксационных свойств сегнетоэлектриков подобного типа [26]. Случайные внутренние электрические поля  $E_i$ , перестающие быть мобильными вследствие замораживания локальных флуктуаций состава кристалла при охлаждении ниже температуры Кюри  $T_C$  в электрическом поле, стабилизируют доменные стенки после первого

переключения поляризации, что подавляет переориентацию части доменов в последующих циклах переключения.

Итак, результаты исследования поляризации SBN в постоянных и квазистатических полях обнаружили аномалии, проявляющиеся в особенностях петель диэлектрического гистерезиса и в широких спектрах распределения потенциальных барьеров с гигантскими значениями энергии. Эти аномалии являются признаками и мерой структурного беспорядка релаксоров, невоспроизводимость свойств которых можно связать с частичным «замораживанием» поляризации после приложения внешних воздействий (электрического поля).

#### *1.1.4. Сегнетоэлектрическая доменная структура*

Известно, что при охлаждении ниже  $T_C$  без приложения внешнего поля в кристалле SBN спонтанно образуются расположенные случайным образом сегнетоэлектрические домены [4]. Доменная структура кристаллов SBN вызывает особый научный интерес, поскольку именно на случайных доменах этого материала впервые была реализована попытка получения диффузной генерации второй гармоники (ГВГ) [27, 28]. С целью использования потенциальных возможностей доменной структуры SBN требуется изучение формы и размеров доменов, их расположения в объеме кристалла, а также их динамических характеристик. Несмотря на то, что исследование кристаллов SBN ведется уже более 40 лет, литературные данные о равновесных сегнетоэлектрических доменах в этом материале весьма скудные. Согласно [4, 29] доменная структура, присущая SBN ниже  $T_C$ , очень лабильна. Она изменяется не только под влиянием внешних факторов, таких, как температура, механические напряжения, электрические поля, но также с течением времени в отсутствие внешних воздействий, демонстрируя динамику «старения» и медленно приближаясь к равновесному состоянию. Особенно неустойчивая доменная структура характерна для твердых растворов SBN с высоким содержанием ионов  $\text{Sr}^{2+}$  ( $x > 0,6$ ). Даже при незначительных колебаниях температуры происходит их частичная деполяризация.

Все результаты последних исследований свидетельствуют о том, что равновесные домены в SBN представляют собой длинные тонкие иглы, вытянутые вдоль полярной оси  $c$  [21, 22, 30, 31]. При изучении статической доменной структуры SBN-0,61 и SBN-0,75 с помощью рентгеновской топографии высокого разрешения [21] были выявлены протяженные домены диаметром порядка 10 мкм, насквозь пронизывающие объем кристалла. В [30] методом химического травления полярного и неполярного срезов кристалла SBN-0.6, легированного ионами  $Nd^{3+}$ , были обнаружены сегнетоэлектрические домены квазицилиндрической (игольчатой) формы со средним диаметром  $\sim 3$  мкм (рис. 1.6), вытянутые вдоль полярной оси кристалла. При этом выявлено, что расположение доменов в объеме кристалла нерегулярное. Согласно [20], сильная анизотропия формы доменов в SBN обуславливает анизотропию макроскопических свойств этого материала.

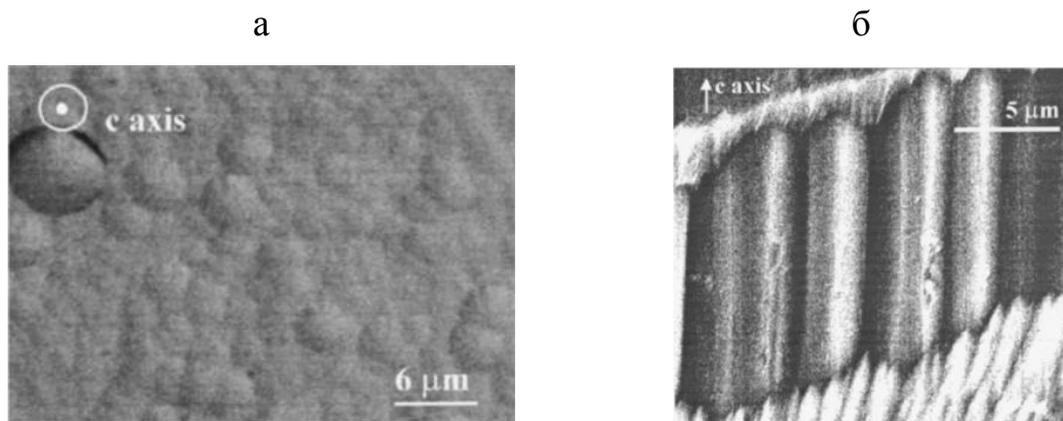


Рис. 1.6. Оптическая микрофотография полярной (а) и неполярной поверхности (б) SBN-0,6:Nd после химического травления [30].

В соответствии с [31] сегнетоэлектрические домены в SBN-0,61 и SBN-0,75, наблюдаемые в оптическом поляризационном микроскопе, имеют форму острых четырехгранных пирамид с углом при вершине  $\sim 0,5^\circ$ , вытянутых от поверхности в глубь образца, с поперечным сечением порядка нескольких микрометров и длиной 0,2-1 мм, фронтально разрастающихся при приложении поля. При визуализации доменов на полярном сколе  $ab$  с помощью метода декорирования нематическими жидкими кристаллами (НЖК) авторами [31] просматривалась периодичность позиций доменов (24 мкм), напоминающая картину типа

шахматной доски (рис. 1.7). Кроме того, в [20, 31] обнаружено, что с увеличением содержания ионов  $\text{Sr}^{2+}$  (т.е. с увеличением релаксорных свойств кристалла SBN) происходит измельчение доменов плоскости  $ab$ .

Согласно работам [28, 32] упомянутые выше размеры равновесных доменов SBN отвечают требованиям преобразования частот лазерного излучения в режиме «фазового квазисинхронизма» (QPM). Таким образом, неупорядоченная доменная структура SBN используется в качестве модельной для обсуждения диффузного преобразования излучения в неупорядоченных средах [33, 34].

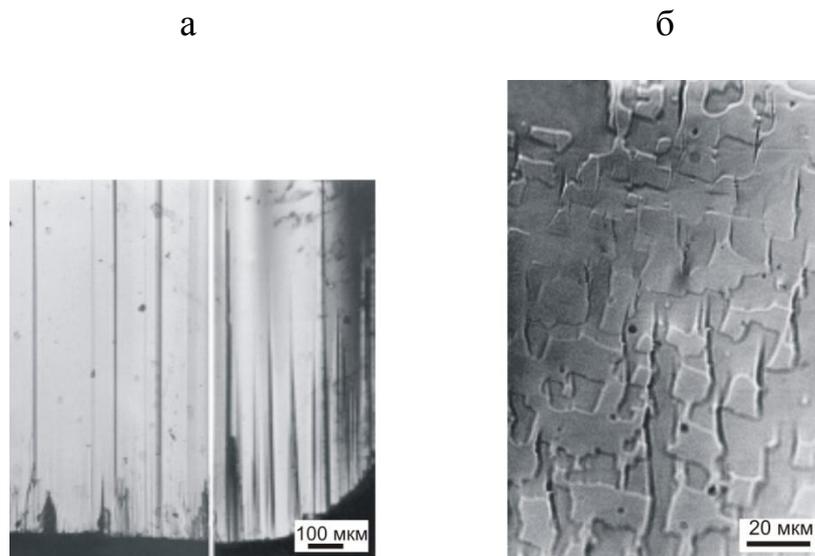


Рис. 1.7 Домены на плоскости (110) (а) и (001) (б) (б - после воздействия электрического импульса и декорирования НЖК) в кристалле SBN-0,61 [31].

Специфика нанодоменной структуры SBN, являющейся характерной особенностью релаксорных сегнетоэлектриков, обсуждается в разделе 1.2.

## 1.2. Исследование процессов доменообразования в сегнетоэлектриках на субмикроскопическом уровне

### 1.2.1. Исследование доменной структуры и процессов переключения в сегнетоэлектрических кристаллах на микроуровне

Развитие практических применений сегнетоэлектрических материалов, связанное с созданием и оптимизацией специализированных доменных структур на их основе масштабом от нескольких микрометров до нескольких нанометров (например, в целях преобразования частоты лазерного излучения или создания

устройств памяти с ультравысокой плотностью записи) требует в первую очередь возможности надежной визуализации таких структур. В соответствии с конкретными параметрами, определяемыми задачей исследования, такими как масштаб и размерность изображения, пространственное или временное разрешение, было разработано большое количество методов детекции сегнетоэлектрических доменов [35]. Все эти методы можно разделить на две группы согласно принципу обнаружения доменов: поверхностному (основан на детекции поверхностных доменов согласно распределению заряда на поверхности сегнетоэлектрика или механического рельефа, отражающего это распределение) и объемному (позволяет оценить распределение самих доменов или доменных стенок в объеме материала). К так называемым поверхностным методам можно отнести химическое травление, декорирование порошками и коллоидными растворами, сканирующую зондовую микроскопию (СЗМ), подробно описанную в Главе 2, и сканирующую электронную микроскопию. К объемным методам относят прежде всего структурные методы (рентгеновская дифракция и рентгеновская топография), линейно-оптические методы, основанные на использовании линейного электрооптического эффекта, и нелинейно-оптические методы, использующие генерацию второй гармоники оптического излучения. Сильная сторона оптических методов заключается в том, что они являются бесконтактными и неразрушающими методами, позволяющими наблюдать образование доменов в реальном времени и оценивать их конфигурацию в объеме. Однако применение этих методов (также, как методов травления и декорирования) ограничено в связи с их низким пространственным разрешением (порядка 1 мкм). Попытка преодоления этого недостатка была реализована с помощью развития методов СЗМ, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, обеспечивающих субмикронное разрешение доменной структуры [35].

СЗМ представляет собой набор методов исследования локальных свойств материалов [35-37]. Из методов группы СЗМ, наиболее часто используемых для изучения сегнетоэлектрических свойств материалов, можно выделить метод

микроскопии пьезоотклика (PFM), основанный согласно распространенному подходу [36, 37] на использовании обратного пьезоэффекта (подробней см. Главу 2). Этот метод получил широкое применение благодаря тому, что характеризуется высоким пространственным разрешением (определяемым радиусом закругления зонда, не более 40 нм) и не требует специальной подготовки образца. Кроме того, с помощью использования зонда СЗМ в качестве электрода была успешно реализована возможность контролируемой записи доменных структур субмикронного масштаба с заданными параметрами, что делает группу этих методов особенно востребованной с точки зрения целого ряда практических применений [35-37].

Впервые возможности PFM были продемонстрированы П. Гютнером и К. Дрансфельдом в 1992 году на примере исследования локально записанной с помощью зонда СЗМ доменной структуры на полимерной сегнетоэлектрической пленке [38]. Позже растущий интерес к визуализации доменов, изучению процессов доменообразования в сегнетоэлектриках и оптимизации процесса записи искусственных доменных структур стимулировал появление большого количества работ, посвященных PFM-исследованию различных сегнетоэлектрических материалов (тонких пленок [39-41], керамики [37] и монокристаллов [42-47]). Особое внимание исследователей в настоящее время привлечено к изучению механизмов процесса переключения на наноуровне, динамики доменов, процессов медленной релаксации и размерных эффектов в сегнетоэлектриках (см. ссылки в [37]).

По результатам оптических и электрофизических исследований кинетики роста доменов при приложении внешнего поля, проведенных в  $\text{BaTiO}_3$ , TGS, сегнетовой соли и других «мягких» сегнетоэлектриках, построено модельное описание сегнетоэлектрического переключения (так называемая модель Миллера-Вайнрайха), согласно которому выявлено четыре стадии процесса доменообразования [42, 43]:

- нуклеация домена;
- фронтальный рост домена вдоль направления поля;

- боковое разрастание домена посредством латерального движения доменной стенки в направлении, нормальном к полярной оси;
- «коалесценция» (слияние) доменов, приводящая к образованию монодоменного состояния.

Основными вопросами, возникающими при изучении кинетики роста доменов, являются определение механизма процесса роста на каждой из стадий и выявление стадии, лимитирующей скорость роста доменов.

Механизм нуклеации доменов представляется не определенным окончательно и остается предметом дискуссий в настоящее время [42]. Обычно его рассматривают как активационный процесс с вероятностью  $p = p_0 \exp(-\beta/E)$ , зависящей от приложенного внешнего поля  $E$ , направленного противоположно спонтанной поляризации  $P_s$ . В рамках такого представления скорость нуклеации экспоненциально зависит от  $E$ . Теоретические оценки поля активации  $\beta$  значительно превышают величины, определенные экспериментально, что позволяет предположить существование центров, инициирующих нуклеацию доменов. Такими центрами могут выступать нано- и микродомены, спонтанно распределенные на полярной поверхности сегнетоэлектрика, обнаруженные экспериментально, например, в номинально монодоменном кристалле  $\text{LiNbO}_3$  (см. ссылки в [42]). Появление таких центров нуклеации объясняют действием высоких экранирующих полей, приводящих к частичной деполяризации поверхностного слоя сегнетоэлектрика.

Скорость бокового роста домена, согласно оптическим исследованиям в  $\text{BaTiO}_3$ , подчиняется в условиях приложения малых полей (сопоставимых с  $E_c$ ) экспоненциальному закону:

$$V_{DW} = V_{\infty} \exp(-\delta / E), \quad (1.6)$$

где  $\delta$  – поле активации бокового движения домена, и в условиях больших полей – степенному закону  $V_{DW} \sim E^{1.4}$  (см. ссылки в [42]). В соответствии с расчетами собственно латеральное движение доменной стенки в условиях малых полей энергетически невыгодно, поэтому процесс бокового роста домена в таком случае можно представить как нуклеацию новых антипараллельных доменов на уже

существующей доменной стенке и их последующее слияние. Такая модель хорошо согласуется с экспериментально найденной активационной зависимостью  $V_{DW}(E)$ , аналогичной зависимости скорости нуклеации доменов от  $E$ . Зарождение доменов на доменной стенке напрямую наблюдали в кристалле  $\text{LiNbO}_3$  [42]. При более высоких полях в кристалле  $\text{BaTiO}_3$  наблюдалось отклонение  $V_{DW}(E)$  от активационного закона, которое может объясняться двумя возможными процессами, происходящими при боковом разрастании домена: процессом собственно латерального движения доменной стенки, подчиняющегося степенному закону, или процессом нуклеации доменов, зависимость скорости которого от поля  $E$  трансформируется в степенную.

Для интерпретации линейного участка зависимости обратного времени переключения  $t_s^{-1}$ , наблюдаемого в некоторых сегнетоэлектриках (например, в TGS) в условиях высоких полей, был предложен механизм фронтального роста домена, описываемый законом «вязкого трения» (см. ссылки в [42]):

$$t_{tr}^{-1} = kE = \mu E / d, \quad (1.7)$$

(где  $\mu$  - подвижность доменной стенки и  $d$  - толщина кристалла). Таким образом, в области очень высоких полей наиболее медленным процессом, определяющим скорость переключения, может быть фронтальное прорастание домена.

Изложенная выше модель Миллера-Вайнрайха, основанная на разделении вкладов различных стадий эволюции домена в общую скорость переключения, является общепринятой моделью переключения в сегнетоэлектриках в настоящее время. Следует отметить, однако, что результаты современных исследований переключения сегнетоэлектриков, проведенных в наномасштабе, приводят к необходимости уточнения данной классической модели в связи с обнаружением особенностей поляризации сегнетоэлектриков на субмикроскопическом уровне и спецификой новых экспериментальных методик.

### 1.2.2. Экспериментальные исследования переключения сегнетоэлектриков с использованием методов СЗМ

СЗМ сегнетоэлектриков привлекает особое внимание благодаря возможности создания доменных структур на наноуровне, изучению их динамики в процессе роста и релаксации, а также исследованию их взаимодействия с дефектами различной природы [48]. Исследования переключения методом СЗМ проводятся путем создания домена при приложении импульса напряжения заданной величины  $U_{DC}$  и длительности  $t_p$  между зондом СЗМ и электродом на нижней поверхности образца и последующей характеристизации размера и формы домена в режиме PFM. Большое количество работ посвящено изучению роста доменов в сегнетоэлектрических пленках (например, таких как  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (PZT) [39, 40], сополимера винилиденфторида-трифторэтилена [41]) и некоторых кристаллах, имеющих  $E_c$  порядка нескольких кВ/см [TGS [44], SBN [45],  $\text{BaTiO}_3$  [46],  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  [47]). Разработка СЗМ с возможностью подачи высокого напряжения (HVAFM) расширила круг объектов исследования, позволив изучать кинетику переключения во многих монокристаллах (в частности, в  $\text{LiNbO}_3$  [42]).

На примере монокристалла  $\text{LiNbO}_3$  была проанализирована специфика процесса переключения в условиях приложения поля с помощью зонда СЗМ. В частности, в работах [49, 50] изучалось боковое разрастание доменов, создаваемых СЗМ, в ультратонком (толщиной 0,85 мкм) (рис. 1.8) и объемном образцах кристалла  $\text{LiNbO}_3$ , соответственно. Для обоих типов образцов отмечается наличие порогового значения напряжения для образования доменов. Для ультратонкого образца  $\text{LiNbO}_3$  в широком интервале изменения  $U_{DC}$  и  $t_p$  латеральные размеры доменов  $r_d$  не достигают насыщения, тогда как в случае объемного образца размер доменов принимает равновесное значение только при очень высоких напряжениях. В обоих случаях при приложении очень длинных импульсов напряжений радиус доменов увеличивается со временем быстрее, чем это предсказывает теория [51]. На примере ультратонкого образца  $\text{LiNbO}_3$

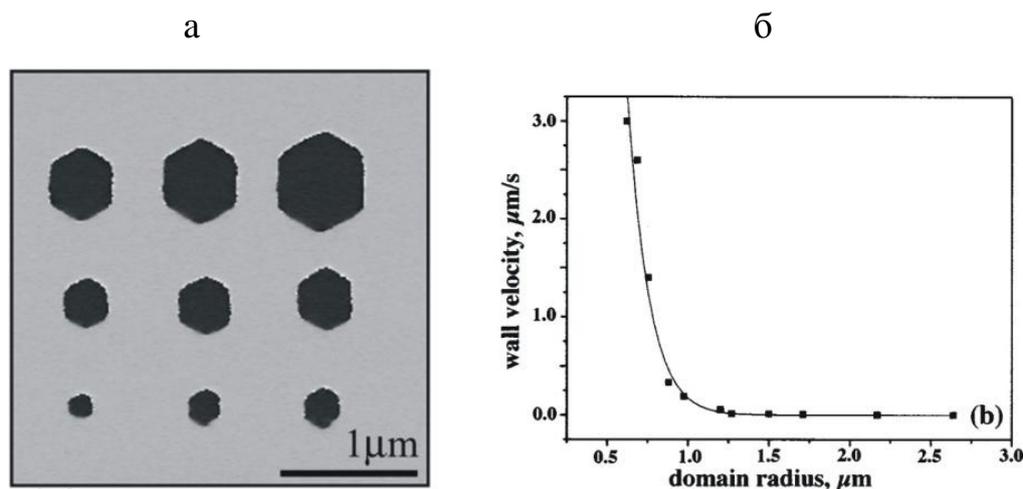


Рис. 1.8. PFM-изображение точечных доменов, созданных в ультратонких образцах монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$  с помощью метода СЗМ-записи при различных амплитудах  $U_{DC}$  (а), и скорость движения доменной стенки как функция радиуса доменов при постоянной амплитуде  $U_{DC}$  (100 В) (б). Сплошная линия – аппроксимация функцией  $V_{DW} \sim \exp[-\alpha / E(r + r_0)]$  [49].

показано, что в отличие от случая роста доменов в однородном электрическом поле скорость доменообразования в условиях поля, приложенного к зонду СЗМ, не лимитируется стадией нуклеации. С помощью пространственного распределения нормальной компоненты поля под острием зонда  $E_z(r)$ , полученного в приближении модели заряженной сферы, была рассчитана зависимость скорости бокового движения доменной стенки от расстояния от точки приложения поля вдоль поверхности кристалла (рис. 1.8 (б)). Было показано, что ввиду значительной пространственной неоднородности поля под зондом движение доменной стенки из неактивационного процесса (в непосредственной близости от острия зонда, где локальное поле существенно превышает  $E_c$ ), трансформируется в активационный. Скорость движения доменной стенки, начиная с расстояния  $r_0$ , была хорошо аппроксимирована функцией  $V_{DW} \sim \exp[-\alpha / E(r + r_0)]$ , где  $r_0$  – это радиус домена или то расстояние от острия зонда, начиная с которого величина поля резко падает и рост домена происходит как активационный процесс, и  $\alpha$  – энергия активации. При этом  $\alpha$  уменьшается с ростом приложенного  $U_{DC}$ . Группой М. Молотского [51, 52], изучавшей переключение  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  в условиях HVAFM, была предложена модель «вязкого трения» для описания скорости движения доменной стенки

непосредственно под острием зонда СЗМ. Согласно расчетам, при приложении очень высоких внешних полей энергия активации нуклеации значительно снижается (до  $10^{-3}$  эВ), в результате чего стадия нуклеации доменов становится самой быстрой, а скорость бокового движения домена подчиняется закону  $V_{DW} \sim E_z$ .

Очень спорным вопросом в настоящее время представляется определение механизма фронтального роста домена под полем СЗМ. Несмотря на то, что поле  $E_z$  в условиях НВАФМ падает до нулевого значения уже на расстоянии 100 мкм от поверхности в кристалле  $\text{LiNbO}_3$ , домены прорастают через всю поверхность образцов толщиной 150-250 мкм. Процесс доменообразования в области нулевого поля авторами [52] был интерпретирован в рамках концепции «сегнетоэлектрического пробоя» по аналогии с понятием электрического пробоя. Главной движущей силой роста домена в таком случае представляется его стремление к равновесной конфигурации и размеру, соответствующим данным условиям поляризации, которые, в свою очередь, определяются очень высоким потенциалом острия зонда, выступающего в роли точечного заряда. Заряженный зонд СЗМ согласно этой модели служит не просто пассивным электродом, но также играет роль активного центра нуклеации подобно заряженному центру зародышеобразования в процессе кристаллизации. Расчеты равновесной длины домена (170-200 мкм), сделанные в соответствии с данной моделью и предположением о вытянутой в длину полуэллиптической форме домена как наиболее энергетически выгодной, подтвердили возможность роста домена в области нулевого поля.

Известно, что движение доменной стенки и ее геометрия существенно зависят от присутствия дефектов в кристалле, которые могут выступать в роли центров пиннинга. Соотношение между движущей силой роста домена и степенью беспорядка в системе определяет тип возможной доменной динамики, а именно: движение доменной стенки по принципу обратимых колебаний, крипа (creep), т.е. «ползучести», или «скольжения» (sliding) [48]. Впервые взаимосвязь между скоростью движения доменной стенки и присутствием центров пиннинга

была проанализирована в работах Т. Тибелля [39] и П. Парух [40] на примере эпитаксиальных пленок PZT. Результаты исследований показали, что рост доменов в тонких сегнетоэлектрических пленках под действием потенциала зонда СЗМ, наблюдаемый с помощью PFM, представляет собой двухступенчатый процесс, в котором за нуклеацией следует латеральное движение доменной стенки. При этом зависимость скорости движения доменной стенки от величины поля подчиняется закону  $V_{DW} \sim \exp(-1/E)^\mu$ , который является характеристическим для крип-механизма. Значение показателя  $\mu$  в данном случае отражает размерность системы и природу потенциала пиннинга и составляет, согласно [39, 40],  $\sim 0,7 - 1$ . Возможной причиной поведения системы по сценарию крипа рассматривается эффект “замораживания” доменных стенок случайно распределенными внутренними полями, возникающими вследствие наличия локальных дефектов в системе, сдерживающий рост доменов.

Еще одной из задач, поставленной при изучении переключения сегнетоэлектриков с использованием метода СЗМ, является определение минимально возможного размера записываемого домена с целью создания электрических систем памяти с ультравысокой плотностью записи. Попытки реализовать эту возможность были успешно выполнены на монокристаллах  $\text{LiTaO}_3$  в работах И. Чо и соавторов, где представлены результаты создания точечных доменов диаметром 2,8 нм [53] и доменных ансамблей с характерным размером элементов 8 нм и соответствующей плотностью записи 10 Тб/дюйм<sup>2</sup> (рис. 1.9) [54].

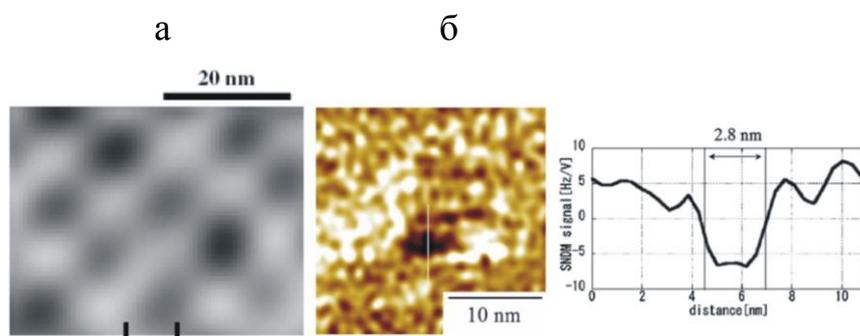


Рис. 1.9. Доменный ансамбль с характерным размером домена 8 нм [53] (а) и точечный домен диаметром 2,8 нм (б) (на вставке – профиль сечения изображения б)[54].

### 1.2.3. Исследование нанодоменной структуры кристаллов SBN с помощью метода PFM

Многие отличительные свойства релаксоров (диэлектрические и сегнетоэлектрические) связаны с динамикой полярных нанокластеров, появление которых отмечается при температурах, сильно превышающих температуру диэлектрического максимума. Метод PFM как способ визуализации доменной структуры и мониторинга процессов переключения на наноуровне является особенно информативным для исследования релаксорных систем в связи с тем, что эффективный диаметр острия зонда СЗМ сопоставим с характеристическим размером полярных кластеров, присущих таким объектам. Кристаллы релаксорного сегнетоэлектрика SBN представляются очень удобным объектом для исследования с помощью методов СЗМ в силу высокого значения таких параметров, как пьезокоэффициент и спонтанная поляризация, а также низкого значения  $E_c \sim 1 - 2$  кВ/см [44]. Такие исследования вызывают повышенный интерес как с точки зрения фундаментального изучения фазового перехода релаксорного типа, сегнетоэлектрической доменной структуры на наноуровне и ее динамики, так и с целью развития практического применения нанодоменных структур на основе этих кристаллов.

В работе [55] было проведена визуализация доменной структуры SBN при комнатной температуре с получением топографического СЗМ-изображения поверхности кристалла, подвергнутого химическому травлению, и изображения, сделанного в режиме PFM (рис. 1.10 (а)). Оба изображения выявили наличие  $180^\circ$  доменов островкового типа с изрезанными границами на поверхности кристалла, образовавшихся естественным образом при охлаждении ниже  $T_C$ , с характерным размером в плоскости  $ab$  порядка нескольких сотен нанометров. Кроме того, была успешно проведена попытка переключения этих доменов по действию потенциала зонда СЗМ (30 В) (рис. 1.10 (б)), а также реализована запись периодически поляризованной двумерной структуры.

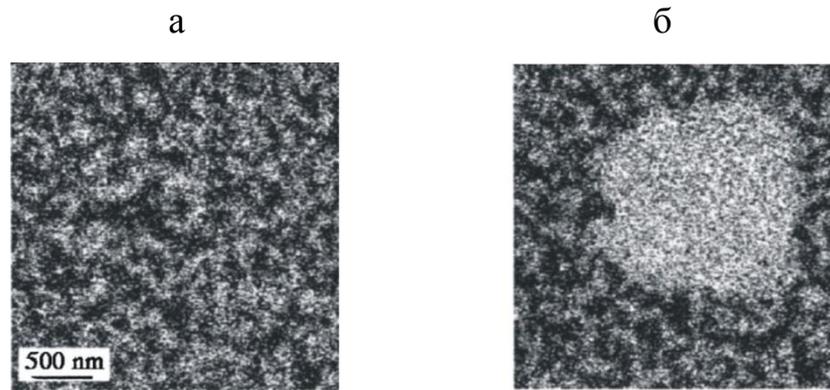


Рис. 1.10. PFM-изображения нанодоменной структуры поверхности кристалла SBN до (а) и после приложения  $U_{DC}$  (30 В) к острию зонда СЗМ в точке [55].

С помощью изучения изменения морфологии нанодоменов методом микроскопии пьезоотклика в работе [56] проводилось исследование процессов релаксации поляризации кристалла  $\text{Sr}_{0.61-x}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6:\text{Ce}_x^{3+}$  (SBN:Ce) на субмикроскопическом уровне. Впервые происходило прямое наблюдение процесса термического разрушения поляризованной с помощью зонда СЗМ области, сопровождающегося появлением в ней полярных нанокластеров противоположного знака. При этом записанная макродоменная структура проявляла квазистабильный характер во времени при температурах, как ниже (295 К), так и выше (350 К)  $T_c$  (326 К), демонстрируя близкий к исходному вид при следующем после нагревания выше  $T_c$  охлаждении до 295К, отличающийся лишь наличием приповерхностных нанодоменов фрактального типа внутри поляризованной области. Изотермическая релаксация поляризации исходя из данных PFM следовала закону Кольрауша-Уильямса-Уоттса (1.5) при  $T = 295$  К, как и в случае наблюдения деполяризации макроскопическими методами [26], и степенному закону  $\Delta P = P_\infty + P(t - t_0)^{-\beta}$  при  $T = 350$  К, где  $t_0$  – время, при котором началось нагревание структуры. В качестве основы для микроскопического механизма образования полярных нанодоменов внутри записанного макродомена при нагревании кристалла авторами работы предложена модель случайных полей Изинга (RFIM), являющихся следствием существования зарядового беспорядка в структуре релаксорного сегнетоэлектрика и обеспечивающих проявление сильного пиннинга, препятствующего полному переходу кристалла в

параэлектрическое состояние. В таком случае полярные нанокластеры появляются при  $T > T_C$  в тех местах, где пространственные флуктуации случайных полей способствуют образованию инвертированных доменов, и трансформируются в нанодомены при охлаждении кристалла ниже  $T_C$  в отсутствие поля.

Позже авторами работы [29] было показано, что такое нанодоменное состояние в SBN:Ce, полученное при охлаждении кристалла из парафазы в нулевом поле, метастабильное и стремится со временем к переходу в монодоменное состояние, проявляя в соответствии с моделью RFIM тенденцию к укрупнению отдельных доменов. Эволюция такой структуры при нагревании выше  $T_C$  проявляется в медленной релаксации доменов, идущей с уменьшением их размеров, и постепенном переходе кристалла в деполяризованное состояние. Примечательно, что в определенном температурном интервале выше  $T_C$  пьезоэлектрический контраст сохраняется, а соответствующие ему области представляют собой, по мнению авторов [29], агломераты полярных нанокластеров, являющихся предшественниками сегнетоэлектрических доменов.

С помощью PFM-исследования поверхности кристаллов был проведен сравнительный анализ нанодоменной структуры SBN с разным соотношением  $\text{Sr}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$  [57]. Было выявлено, что с увеличением содержания  $\text{Sr}^{2+}$  в кристалле средний размер доменов уменьшается, а изрезанность доменных стенок увеличивается. Рассматривая PFM-изображение как проекцию 3D-доменной структуры на поверхность образца, авторы работы обсуждают наблюдаемую двумерную доменную картину в рамках 2D-статистики модели случайных полей RFIM. Результаты полученного распределения доменов по размерам и данные расчетов фрактальной размерности доменных границ говорят в пользу увеличения силы случайных внутренних полей в кристаллах SBN и, как следствие, усиления релаксорных свойств кристаллов с ростом содержания  $\text{Sr}^{2+}$  в системе.

В работах Р.В. Гайнутдинова и соавторов [45, 58] получены первые кинетические характеристики СЗМ-записи доменов в кристаллах SBN-0,61.

Фундаментальным отличием эволюции доменов в SBN под действием потенциала зонда СЗМ в сравнении со сценарием доменообразования, наблюдаемым в  $\text{LiNbO}_3$ , оказалось латеральное движение доменной стенки в полях, значительно меньших значения  $E_c$ . В отличие от кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  для записи доменов в SBN не отмечается наличие порового напряжения. Петли локального пьезоэлектрического гистерезиса, измеренные в [58] методом СЗМ, также демонстрируют характерные для релаксоров свойства  $P-E$  гистерезиса, заключающиеся в смещенности относительно нулевого значения по оси напряжений и проявлении деградации при повторном полевом циклировании. Полученные данные качественно согласуются с результатами макроскопических исследований поляризации SBN [23-25] и отражают особенности переключения релаксора.

Суммируя литературные данные об изучении переключения доменов в сегнетоэлектриках на наноуровне, в частности с применением группы СЗМ-методов, можно сказать, что характеристики движения доменных стенок в поле зонда СЗМ в значительной степени определяются неоднородностью пространственного распределения поля и требуют дальнейшего изучения и интерпретации. В силу высоких значений поля непосредственно под острием зонда латеральное разрастание доменов, наблюдаемое с помощью микроскопии пьезоотклика, отклоняется от законов классической модели доменообразования. В отношении нанодоменной структуры SBN можно сказать, что информация о полярных состояниях этого материала на наноуровне еще весьма скудная, а ключевым вопросом по-прежнему остается описание релаксорных свойств этого сегнетоэлектрика с точки зрения динамики доменов. Нанодомены на поверхности  $c$ -скола кристаллов SBN, обнаруженные PFM-методом в материале, охлажденном в нулевом поле, а также при нагревании выше  $T_C$ , отражают наличие случайно распределенных внутренних полей в структуре кристалла и свидетельствуют о релаксорной природе SBN. Дальнейшее более глубокое исследование закономерностей роста доменов в кристаллах SBN с применением СЗМ-записи и визуализации представляется перспективным для решения задач понимания

механизма доменообразования в релаксорных сегнетоэлектриках и объяснения специфики их свойств.

### 1.3. Сегнетоэлектрическая доменная структура как среда для преобразования частоты оптического излучения

#### 1.3.1. Генерация второй гармоники в сегнетоэлектрических кристаллах с регулярной доменной структурой

Развитие нелинейной оптики, получившее мощный импульс в начале 1960-х годов, требует существенного расширения диапазона частот генерируемого когерентного излучения и поиска новых путей плавной перестройки частоты лазеров. В последние годы на базе перспективных идей Н. Бломбергера [59], предложившего так называемый «метод квазисинхронизма» для генерации второй гармоники (ГВГ) и других типов преобразования частот, был создан и исследован новый класс нелинейно-оптических кристаллов - сегнетоэлектрических кристаллов с регулярной доменной структурой (РДС). РДС-кристаллы (периодические структуры с модулированным знаком квадратичной восприимчивости  $\chi^{(2)}$ ) позволяют реализовать условия фазового синхронизма взаимодействующих волн в любых, в том числе в изотропных, кристаллических средах за счет компенсации сдвига обобщенной фазы при переходе от одного домена к другому (фазовый «квазисинхронизм»).

Для понимания физики процесса преобразования частоты в РДС-кристалле, например, для случая ГВГ, напомним основные закономерности этого процесса в однородном (монодоменном) нелинейном кристалле. В этом случае поляризация может быть представлена в виде ряда [60]:

$$\mathbf{P}_i = \mathbf{P}_i^{\text{лин}} + \mathbf{P}_i^{\text{нелин}} = \sum_k \alpha_{ik} \mathbf{E}_k + \sum_k \sum_j \chi_{ijk} \mathbf{E}_k \mathbf{E}_j + \sum_k \sum_j \sum_m \theta_{ikjm} \mathbf{E}_k \mathbf{E}_j \mathbf{E}_m + \dots, \quad (1.8)$$

где  $\alpha_{ik}$  - линейная восприимчивость (тензор 2-го ранга),  $\chi_{ijk}$  - квадратичная нелинейная восприимчивость (тензор 3-го ранга),  $\theta_{ikjm}$  - кубичная нелинейная восприимчивость (тензор 4-го ранга) и т.д. более высоких порядков. Подставляя вектор электрической напряженности поля световой волны:

$$E(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} \mathbf{e} \{ A(\mathbf{r}, t) \exp[i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})] + \text{к.с.} \}, \quad (1.9)$$

где  $\mathbf{e}$  – единичный вектор поляризации световой волны,  $A(\mathbf{r}, t)$  – комплексная амплитуда световой волны,  $\mathbf{k}$  – волновой вектор основного (лазерного) излучения, к.с. – комплексно-сопряженное слагаемое, в выражение для квадратичной поляризованности среды (в виде условно-векторной формы представления), получаем:

$$\begin{aligned} P^{кв} &= \frac{1}{4} \chi : \mathbf{e}\mathbf{e} \{ A \exp[i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})] + \text{к.с.} \}^2 = \\ &= \frac{1}{4} \chi : \mathbf{e}\mathbf{e} \{ A^2 \exp[i(2\omega t - 2\mathbf{k}\mathbf{r})] + A^{*2} \exp[i(2\mathbf{k}\mathbf{r} - 2\omega t)] + 2AA^* \}. \end{aligned} \quad (1.10)$$

Первыми двумя слагаемыми в (1.10) описывается волна поляризованности на частоте  $2\omega$ , а третье связано с эффектом оптического выпрямления. Волна поляризованности на частоте  $2\omega$  может приводить (при определенных условиях) к переизлучению на этой же частоте, т.е. к появлению в среде световой волны на частоте  $2\omega$  – второй оптической гармоники (ВГ), а взаимодействие исходной и переизлученной волн может породить «вторичные» переизлученные волны на суммарной ( $3\omega$ ) и разностной ( $\omega$ ) частотах [60]. Таким образом, квадратично-нелинейная среда обладает способностью к обогащению спектра частот световых волн, распространяющихся в этой среде.

Для эффективной реализации способности нелинейной среды переизлучать на определенной частоте необходимо выполнение условия волнового или фазового синхронизма. В приближении заданного поля основного излучения при наличии волновой расстройки:

$$\Delta k = k_{2\omega} - 2k_{\omega} = \frac{4\pi}{\lambda_{\omega}} (n_{2\omega} - n_{\omega}), \quad (1.11)$$

где  $k_{\omega}$ ,  $k_{2\omega}$  – модули волновых векторов волн основного (лазерного) излучения и второй гармоники, соответственно,  $\lambda_{\omega}$  – длина волны основного излучения,  $n_{2\omega}$ ,  $n_{\omega}$  – показатели преломления кристалла на соответствующих частотах, амплитуда второй гармоники осциллирует с расстоянием  $z$  в соответствии с формулой:

$$A_{2\omega}(z) = \sigma A_{\omega}^2(0) z \frac{\sin(\Delta k z / 2)}{\Delta k z / 2} = \frac{2\sigma A_{\omega}^2(0)}{\Delta k} \sin \frac{\Delta k z}{2}, \quad (1.12)$$

где  $\sigma = 8\pi d_{\text{эфф}} / (\lambda_{\omega} n_{\omega})$  – коэффициент нелинейной связи,  $d_{\text{эфф}}$  – эффективная нелинейность (рис. 1.11). Из формулы (1.12) видно, что наибольший позитивный эффект интерференции световых волн, переизлученных в разных точках нелинейной среды, достигается при выполнении условия  $\Delta k = 0$ . Волновой, или фазовый синхронизм эквивалентен в данном случае условию равенства фазовых скоростей волны второй гармоники и волны квадратичной поляризованности. Таким образом, при  $\Delta k = 0$  амплитуда второй гармоники линейно растет с расстоянием  $z$ , пройденным излучением в нелинейной среде:  $A_{2\omega} = Az$ .

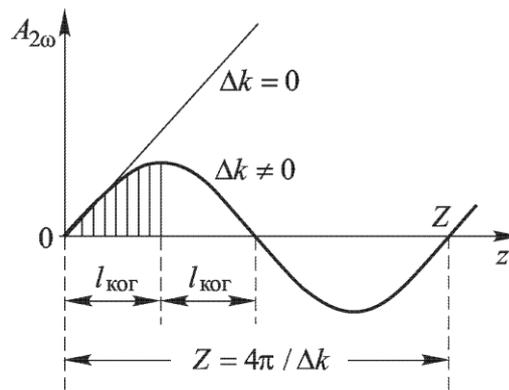


Рис. 1.11. Зависимость амплитуды ВГ от длины взаимодействия  $z$  [61].

При наличии волновой расстройки максимальный коэффициент преобразования в излучение второй гармоники может быть достигнут при  $z = l_{\text{ког}} = \pi / \Delta k$ , где  $l_{\text{ког}}$  — так называемая когерентная длина взаимодействия, т.е. длина, на которой амплитуда гармоники не убывает (рис. 1.11). В таком случае, если представить распространение волны в системе антипараллельных доменов (РДС-кристалле) в направлении, нормальном доменным границам, с толщиной домена, равной нечетному числу  $l_{\text{ког}}$ , эффект ГВГ будет все время сопровождаться нарастанием амплитуды. Это означает, что при возрастании оптической длины пути на  $ml_{\text{ког}}$  ( $m=1, 3, \dots$ ) и повороте оптической оси кристалла в каждом  $i$ -том домене на  $180^\circ$  происходит перескок обобщенной фазы на  $\pi$  [60], устраняя тем самым взаимное интерференционное гашение преобразованных волн (рис. 1.12). Это условие носит название фазового квазисинхронизма (QPM) и имеет вид:

$$\mathbf{k}_{2\omega} = 2\mathbf{k}_\omega + \mathbf{k}_g, \quad (1.13)$$

где  $\mathbf{k}_g$  – вектор обратной нелинейной решетки с периодом  $d = 2ml_{\text{ког}}$ , модуль которого равен  $k_g = 2\pi/d$ . Необходимо отметить, что квазисинхронное преобразование частоты представляет собой в общем случае нелинейную дифракцию волны основного излучения [61]. Коллинеарная геометрия, при которой фундаментальная волна распространяется перпендикулярно слоям нелинейной решетки, является частным случаем нулевого угла нелинейной дифракции.

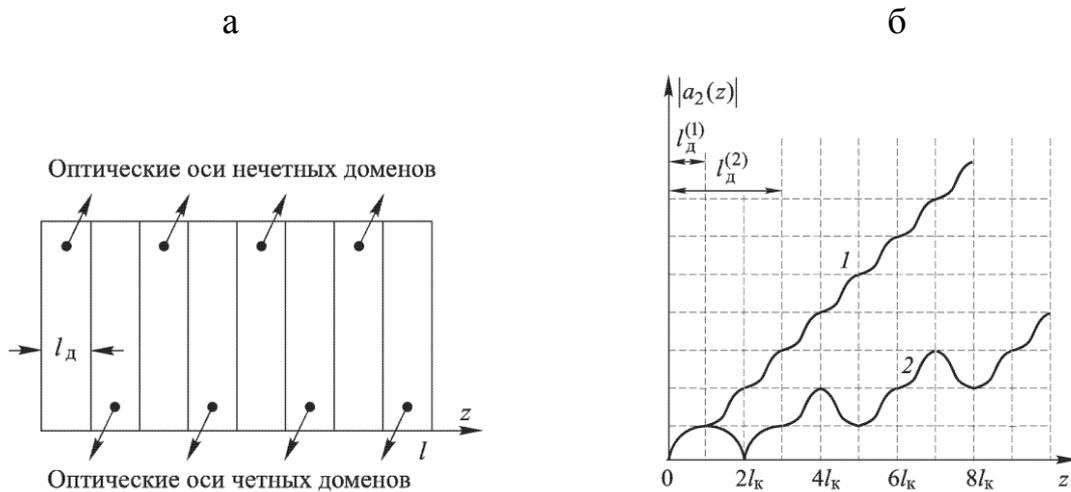


Рис. 1.12. а - схематическое изображение РДС-кристалла; б - зависимость модуля амплитуды ВГ от длины взаимодействия  $z$  в условиях фазового квазисинхронизма в РДС-кристалле с толщиной  $l_d$  домена, равной одной длине когерентности (кривая 1) и трем длинам когерентности (кривая 2) [61].

В качестве продолжения идеи одномерного фазового квазисинхронизма В. Бергером [62] была предложена возможность создания двумерного фотонного кристалла с 2D-периодической модуляцией квадратичной восприимчивости  $\chi$ , обеспечивающей различные направления реализации QPM для ГВГ в кристалле для данной частоты фундаментального излучения (рис. 1.13). В таком случае, условие, необходимое для достижения максимальной эффективности преобразования, приобретает вид:

$$\mathbf{k}_{2\omega} = 2\mathbf{k}_\omega + \mathbf{G}, \quad (1.14)$$

где  $\mathbf{G}$  - вектор обратной нелинейной 2D-решетки.

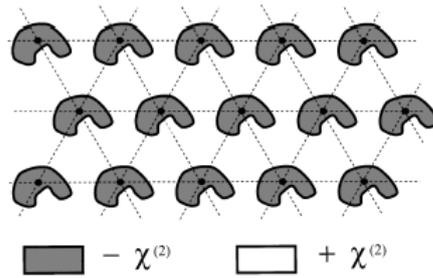


Рис. 1.13. Схематическое изображение  $2D \chi^{(2)}$ -решетки кристалла [63].

Применение кристаллов с периодической доменной структурой для ГВГ в режиме QPM имеет ряд преимуществ по сравнению с использованием традиционного синхронизма с целью преобразования частот [60]. В первую очередь, с помощью QPM появляется возможность преобразования частоты в нелинейных материалах, в которых традиционный синхронизм не реализуется, например, в кристаллах  $\text{LiTaO}_3$  или  $\text{SBN}$ . Режим QPM не налагает ограничений на длину волны фундаментального излучения, т.е. становится возможна ГВГ для полупроводниковых инжекционных лазеров (с излучением в области  $\leq 0.9$  мкм). Другим преимуществом QPM является снятие любых ограничений на поляризации взаимодействующих волн. В РДС-кристаллах возможна реализация квазисинхронизма в любом направлении относительно оптических осей кристалла, что позволяет осуществить максимизацию параметра эффективной нелинейности  $d_{\text{эфф}}$  и значительно увеличить интенсивность волны ВГ. Еще одним из важнейших свойств РДС-кристаллов является возможность генерации второй и высших оптических гармоник одновременно на нескольких типах взаимодействия при различных порядках квазисинхронизма в одном нелинейном кристалле.

Использование возможностей РДС-структур в QPM-режиме для задач современной интегральной оптики требует совершенствования методик, необходимых для создания и исследования модулированных нелинейных сред. Применение электронно-лучевой и СЗМ-литографии, являющихся значительно более прецизионными методиками в сравнении с традиционно используемой поляризаций электрическим полем с помощью электродов, позволяет создавать РДС произвольной конфигурации в субмикронном масштабе в сегнетоэлектрических кристаллах для целей нелинейной оптики (например, в

$\text{LiNbO}_4$  и  $\text{LiTaO}_4$  [42],  $\text{RbTiOPO}_4$  [63]). Более того, использование упомянутых микроскопических методов позволяет избавиться от нежелательного процесса размывания и последующего перекрытия доменных границ, вызванного краевыми эффектами на близкорасположенных электродах при поляризации во внешнем поле. Нелинейная дифракция, в свою очередь, как общий случай квазисинхронного преобразования частоты, может быть эффективно использована в качестве неразрушающего метода для характеристики таких доменных структур в геометрии, отличной от коллинеарной в том числе.

### *1.3.2. Доменная структура SBN как среда для преобразования излучения.*

Одним из вариантов осуществления многочастотной генерации излучения являются параметрические процессы в неупорядоченной нелинейной среде. Особое внимание с точки зрения реализации таких нелинейно-оптических процессов привлекают сегнетоэлектрики со случайным распределением доменов [34, 64]. Примером таких материалов могут служить кристаллы SBN, обладающими высокими нелинейными коэффициентами [17] и характеризующиеся широким распределением доменов по размеру. В силу низкого двулучепреломления фазовый синхронизм в них не реализуется. Однако, доменная структура SBN, представляющая собой квазицилиндрические антипараллельные сегнетоэлектрические домены, вытянутые вдоль полярной оси и изотропно распределенные в объеме, обеспечивает двумерный непрерывный набор векторов  $\mathbf{G}$ , необходимый для реализации QPM в различных направлениях. Таким образом, кристалл SBN может выступать в роли 2D-нелинейной фотонной структуры с квазипериодически модулированным знаком  $\chi^{(2)}$ , обеспечивающей возможность многочастотного преобразования излучения [65].

Опубликован ряд работ по экспериментальному исследованию ГВГ на доменной структуре SBN [65, 66], в том числе при сегнетоэлектрическом переключении [67]. Как показывают результаты, на неупорядоченной структуре SBN наблюдается ГВГ в широком непрерывном диапазоне длин волн фундаментального излучения (экспериментально доступный интервал в [65] 780-

1380 нм). Векторы  $k_{\omega}$  и  $k_{2\omega}$  в данном случае могут быть как коллинеарны, так и не коллинеарны друг другу. В случае падения основного излучения в направлении, параллельном оси  $c$  (перпендикулярно плоскости модуляции нелинейности), наблюдается конусообразное распространение излучения ВГ вокруг луча фундаментальной волны (неколлинеарная, «диффузная» ГВГ (рис. 1.14)) [65, 66]. В случае распространения фундаментальной волны перпендикулярно полярной оси кристалла наблюдается радиальное излучение ВГ в плоскости  $ab$ , однородное по интенсивности во всех направлениях наблюдения. Наряду с неколлинеарной ГВГ при такой геометрии падения основной волны благодаря планарному рассеянию фундаментального излучения эффективно реализуется и коллинеарный режим QPM. В любой конфигурации эксперимента длина волны генерируемого нелинейного излучения может легко варьироваться, охватывая весь видимый спектр, благодаря большому разбросу размеров сегнетоэлектрических доменов в объеме кристалла SBN (0,1-10 мкм в плоскости  $ab$ ) [65].

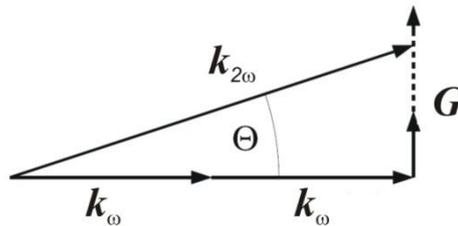


Рис. 1.14. Векторная схема для неколлинеарного преобразования излучения во ВГ на неупорядоченной доменной структуре (пунктирная линия – диапазон величин векторов  $G$  обратной решетки) [67].

Сравнительно низкие значения  $E_c = (2 - 5)$  кВ/см [25] в SBN не создают технологических трудностей при создании РДС. В работах [55, 58] было продемонстрировано создание микродоменов и микродоменных ансамблей в SBN под действием постоянных стандартных напряжений, приложенных к зонду СЗМ. На периодически и квазипериодически поляризованных 1D-структурах SBN, сформированных традиционным полевым методом, в условиях QPM с достаточно высокой эффективностью было реализовано преобразование во вторую [27] и

третью гармоники [68]. В соответствии с этими результатами можно заключить, что кристаллы SBN представляют значительный практический интерес, как с точки зрения исследования параметрических процессов в неупорядоченных средах, так и в качестве перспективного материала для создания искусственных модулированных структур для получения ГВГ.

#### Постановка задачи:

В соответствии с анализом литературных данных нелинейное преобразование оптического излучения на РДС различной размерности в сегнетоэлектриках вызывает значительный практический интерес. Основными задачами этого направления являются расширение круга материалов и развитие методов получения периодически поляризованных структур субмикронного масштаба. СЗМ-литография применительно к обсуждаемым проблемам, являющаяся значительно более прецизионным инструментом в сравнении с традиционно используемым полевым методом, позволяет создавать доменные структуры произвольной конфигурации на субмикронном уровне, избегая эффекта размывания и последующего перекрытия доменных границ [35-37]. В качестве перспективного материала для создания искусственных модулированных структур для целей ГВГ методом СЗМ выступают кристаллы твердых растворов SBN, характеризующиеся низкими  $E_c$  и достаточно высокими нелинейными коэффициентами [4].

Контролируемая доменная инженерия требует изучения сегнетоэлектрического переключения под полем СЗМ-зонда. Подводя итог обзора литературных данных о поляризации сегнетоэлектриков на наноуровне, можно сказать, что характеристики разрастания доменов, создаваемых СЗМ-методом в значительной степени определяются неоднородностью пространственного распределения поля под зондом. Отметим, что согласно результатам СЗМ-измерений кинетики роста доменов для различных сегнетоэлектриков общих закономерностей выявлено не было. В отношении кристаллов SBN была продемонстрирована возможность записи микродоменов под действием

постоянных стандартных СЗМ-потенциалов [45, 59], однако информация о локальном переключении этого материала еще весьма скудная. Результаты исследования поляризации SBN в постоянных и квазистатических макроскопических полях обнаружили аномалии, связанные с релаксорной природой изучаемых кристаллов [23-25], что обещает специфику переключения SBN в поле СЗМ-зонда. В связи с этим, наряду с развитием практических применений кристаллов SBN, исследование сегнетоэлектрических свойств этого материала с применением СЗМ-записи и визуализации также представляется целесообразным.

Анализ литературных данных определил постановку задач данной работы:

- исследовать сегнетоэлектрическое переключение в кристаллах SBN на субмикроскопическом уровне и сопоставить полученные данные с результатами макроскопических измерений поляризации SBN;
- изучить закономерности релаксации доменов и доменных структур, созданных в SBN методом СЗМ, и влияние внешних воздействий (температуры, УФ-излучения) на их динамику;
- исследовать ГВГ на доменных решетках, записанных в SBN в поле зонда СЗМ, методом нелинейной дифракции.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

### 2.1. Запись и исследование доменов и доменных ансамблей методом сканирующей зондовой микроскопии

Наиболее перспективные направления использования сегнетоэлектриков (например, в качестве нелинейных фотонных кристаллов или устройств с ультравысокой плотностью памяти) требуют возможности контролируемой доменной инженерии с получением доменных структур с характерным размером от нескольких микрометров до нескольких нанометров. Эффективность и рабочие характеристики таких устройств на основе сегнетоэлектрических доменных ансамблей во многом определяются качеством их создания (соответствием задаваемой конфигурации и размерам, степенью регулярности и т.д.), что требует применения прецизионных методов записи доменов и неразрушающих методов их визуализации с высоким пространственным разрешением. В настоящее время одним из наиболее распространенных методов для управляемой записи и исследования мелкомасштабных доменных структур является группа методов СЗМ [35-37].

#### *Метод микроскопии пьезоэлектрического отклика*

Диагностика свойств поверхности материалов в СЗМ основана на использовании различных видов силового взаимодействия кантилевера с поверхностью, вклад которых в общую величину силового взаимодействия неодинаков. Из методов группы СЗМ, наиболее часто используемых для изучения локальных сегнетоэлектрических свойств материалов за последние 20 лет, можно выделить метод микроскопии пьезоотклика (PFM), основанный согласно распространенному подходу на использовании обратного пьезоэффекта [36, 37]. В таком случае визуализация доменов производится с помощью считывания локального пьезоотклика, чувствительного к знаку спонтанной поляризации, при приложении переменного поля к проводящему зонду, находящемуся в контакте с поверхностью сегнетоэлектрика. Метод PFM не требует специальной подготовки образца и характеризуется латеральным разрешением менее 40 нм.

Итак, в PFM-эксперименте в контактном режиме работы сканирующего зондового микроскопа между зондом и электродом на нижней поверхности подается переменное напряжение  $U_{ac}$ . Амплитуда  $U_{ac}$  выбирается значительно меньшей значения коэрцитивного напряжения для исследуемого материала. В общем случае, в зависимости от геометрии расположения системы образец (сегнетоэлектрик) – СЗМ-кантиливер возможны три варианта действия сил со стороны исследуемого образца на кантиливер при приложении  $U_{ac}$ , вызывающие три типа движения кантиливера, отражающего отклик на конкретное взаимодействие: вертикальное отклонение (изгиб) (сила направлена вдоль острия), кручение (сила перпендикулярна острию и балке) и прогиб (сила перпендикулярна острию, но направлена вдоль балки) [35]. В случае полярного среза сегнетоэлектриков (рассматриваемый далее случай), когда ось поляризации перпендикулярна исследуемой поверхности, электромеханическое взаимодействие исследуемой поверхности образца с зондом при приложении  $U_{ac}$  благодаря обратному пьезоэффекту ( $r_3 = d_{33}E_3$ , где  $r_3$  – механическая деформация,  $E_3$  – поле, определяемое  $U_{ac}$ ,  $d_{33}$  – пьезоэлектрический коэффициент) реализуется в вертикальном отклонении балки (рис. 2.1). Такой режим работы PFM называется вертикальным (out-of-plane) [35-37].

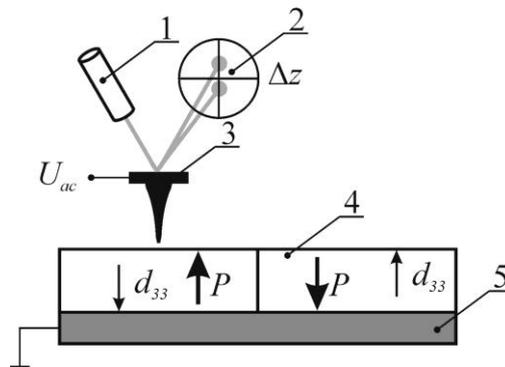


Рис. 2.1. Схема PFM-эксперимента по исследованию полярного среза сегнетоэлектрического образца: 1 – лазер, 2 – позиционно-чувствительный фотодетектор, 3 – металлизированный зонд СЗМ, 4 – сегнетоэлектрический образец, 5 – проводящий электрод.

Таким образом, локальные изменения толщины образца на частоте переменного возбуждения вызывают осцилляции кантиливера, описываемые выражением  $A = A_{1\omega} \cos(\omega t + \varphi)$ , где  $A_{1\omega}$  – амплитуда первой гармоники PFM

сигнала,  $\varphi$  – фазовый сдвиг между приложенным напряжением  $U_{ac}$  и индуцированной напряжением деформацией материала [37]. Вертикальные осцилляции кантиливера фиксируются оптической системой регистрации отклонений балки (рис. 2.2), и полученные данные по  $\varphi$  обеспечивают информацию о направлении поляризации (сдвиги отличаются на  $180^\circ$  для доменов разного знака). В соответствии с этим амплитуда считываемого PFM-сигнала дает информацию о величине электромеханического взаимодействия образца с зондом, а на фазовых изображениях визуализируются сегнетоэлектрические домены разной ориентации. Параллельно в контактной моде СЗМ может проводиться исследование морфологии поверхности материала (рис. 2.2).

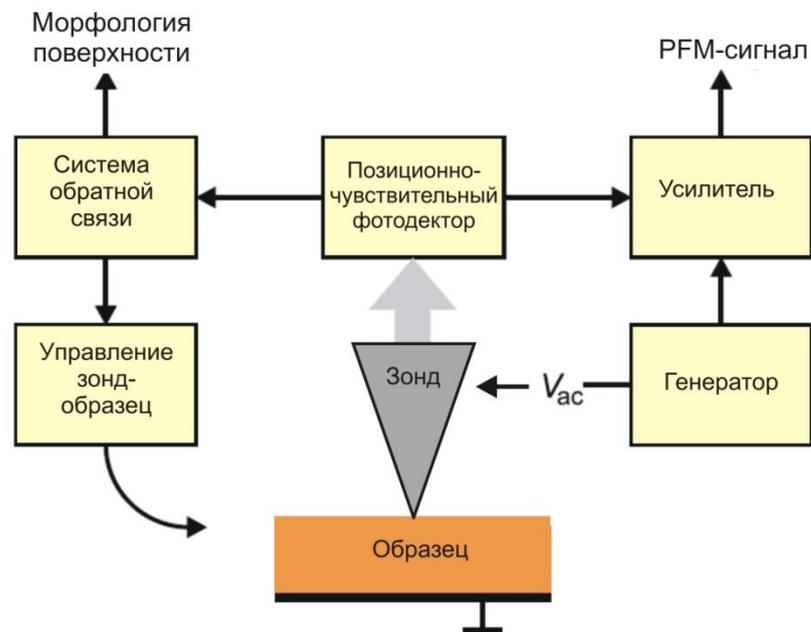


Рис. 2.2. Блок-схема установки для реализации контактного режима СЗМ с регистрацией PFM-сигнала и получением данных о рельефе поверхности (контактная мода АСМ).

В действительности существует дополнительный вклад в PFM-контраст, вызванный электростатическими взаимодействиями зонда с образцом, в соответствии с чем суммарный отклик кантиливера, находящегося в контакте с поверхностью сегнетоэлектрика, представляет собой сумму  $A = A_{electromech} + A_{electrostat}$  [37]. Электростатический вклад в PFM-сигнал определяется распределенным емкостным взаимодействием зонда с образцом, также приводящим к вибрациям балки на частоте переменного смещения, и кулоновским взаимодействием образца с кантиливером ( $A_{electrostat} = A_{cap} + A_{coul}$ ).

Кулоновское взаимодействие ( $F_{coul} = \sigma C U_{ac} / 2\epsilon_0$ , где  $C$  – ёмкость системы диэлектрический образец-кантиливер,  $\sigma$  – плотность поверхностного связанного заряда), возникающее вследствие наличия поверхностного заряда на образце, связанного с поляризацией, обычно значительно меньше по величине электромеханической составляющей вследствие экранирования зарядами противоположного знака из окружающей среды. Вклад емкостного взаимодействия в PFM-контраст определяется как  $A_{cap} \sim (1/k) * (dC/dz) * ((V_1 + V_2)/2)$ , где  $k$  – коэффициент жесткости кантиливера,  $(V_1 + V_2)/2$  – среднее значение контактной разности потенциалов между зондом и сегнетоэлектрическим образцом. Чем жестче балка ( $k \geq 0,5$  Н/м), тем вибрации за счет емкостного вклада менее интенсивные. Электромеханический вклад в вертикальное отклонение балки кантиливера в общем случае состоит из пьезоэлектрического и электрострикционного вкладов  $A_{electromech} = A_{piezo} + A_{electrostrict}$ , в котором последняя составляющая  $A_{electrostrict} \sim M_{333} U^2 / t$  не зависит от направления поляризации и по величине обычно много меньше электромеханической.

С учетом вышесказанного, суммарный считываемый сигнал в наших PFM-измерениях задавался выражением [69]:

$$H_{\omega} = \left[ \frac{1}{k} \frac{dC}{dz} \left( \frac{V_1 + V_2}{2} \right) \mp d_{33} \right] U_{ac} . \quad (2.1)$$

Как видно из выражения (2.1), знак и величина сигнала электромеханического отклика (ЭМО)  $H_{\omega}$  в данной геометрии определялись знаком и величиной пьезоэлектрического коэффициента  $d_{33}$  (в пренебрежении емкостным вкладом за счет высокого значения  $k$ ), в свою очередь пропорционального остаточной поляризации  $P_e$ .

В наших PFM-исследованиях сегнетоэлектрических кристаллов с помощью регистрации сигнала  $H_{\omega}$  происходила визуализация доменов, измерялись петли пьезоэлектрического гистерезиса и строились кривые кинетики релаксации для доменных структур различной геометрии. Релаксационные кривые были получены путем считывания  $H_{\omega}$  в трех областях исследуемой структуры и последующего усреднения сигнала на соответствующих PFM-изображениях,



В исследуемых кристаллах, охлажденных из парафазы в нулевом поле (ZFC-кристаллах) и характеризующихся приповерхностным потенциальным рельефом (полидоменным фоном) (рис.2.4 (а)), запись доменов (за исключением создания периодически поляризованных структур) проводилась на так называемой предварительно поляризованной «подложке». Предварительная поляризация поверхности в поле СЗМ-зонда (+10 В или -10 В) (рис.2.4 (б)) с последующим проведением литографии с помощью потенциала противоположного знака (рис.2.4 (в)) осуществлялась с целью подавления шума полидоменного фона, облегчения визуализации создаваемых структур (усиления контраста по сравнению с полидоменной подложкой) и удобства оценки остаточной площади при построении кинетических кривых роста и релаксации.

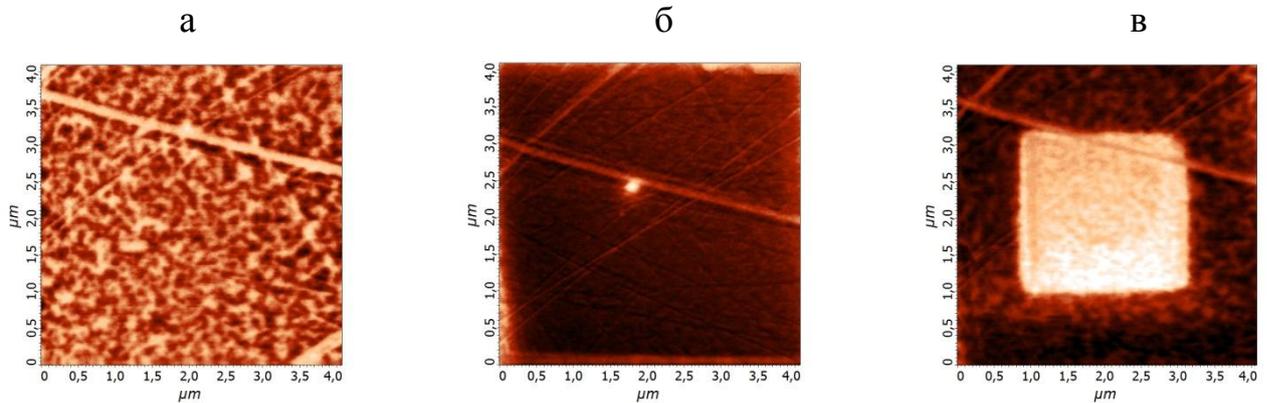


Рис. 2.4. PFM-изображения полидоменного фона ZFC-кристалла SBN-Nd (а); области, поляризованной напряжением  $U_{DC}=-10\text{В}$  (б), квадратного домена (в), записанного при  $U_{DC}=+10\text{В}$  внутри предварительно поляризованной области (б).

#### Расчет поля под острием СЗМ-зонда

Расчет пространственного распределения нормальной компоненты поля  $E_z(r)$  под острием зонда был произведен с использованием распределения электрического потенциала в полубесконечном анизотропном диэлектрике под внешним точечным зарядом [70, 51]. Острие СЗМ-зонда рассматривалось в этом случае как заряженная сфера [71]. Таким образом, спад компоненты  $E_z$  вдоль неполярной координаты  $r$  относительно центра (точки проекции острия зонда на поверхность кристалла) и по глубине кристалла  $z$  описывался выражением (2.2), близким к выражению, приведенному в [70]:

$$E_z(z, r) = \frac{2Q_t}{(\sqrt{\varepsilon_z \varepsilon_r} + 1)} \cdot \frac{(z/\gamma + R + \delta)}{\gamma [r^2 + (z/\gamma + R + \delta)^2]^{3/2}}, \quad (2.2)$$

где  $z$  – координата вдоль полярной оси,  $r$  – расстояние от острия зонда вдоль оси  $r$ ,  $R$  – радиус закругления острия зонда (40 нм),  $\delta$  – его расстояние от поверхности,  $Q_t = C_t U_t$  – заряд,  $C_t$  – емкость системы острие - диэлектрический полубесконечный кристалл, определяемая как [71]:

$$C_t = R \sin \alpha \sum_{n=0}^{\infty} \left( \frac{\sqrt{\varepsilon_z \varepsilon_r} - 1}{\sqrt{\varepsilon_z \varepsilon_r} + 1} \right)^n / \sinh(n+1)\alpha, \quad (2.3)$$

где  $\alpha$  задается выражением  $\cosh \alpha = 1 + \delta/R$ ,  $\varepsilon_z$  и  $\varepsilon_r$  – диэлектрические проницаемости кристалла вдоль полярного и неполярного направлений, соответственно,  $\gamma = \sqrt{\frac{\varepsilon_z}{\varepsilon_r}}$ . В расчетах  $E_z(r)$  использовались следующие значения параметров:  $z = 0$ ,  $\delta = 1 \text{ \AA}$ ,  $R = 35 \text{ нм}$ .

Все СЗМ-эксперименты проводились с использованием сканирующих зондовых микроскопов SOLVER P47 и NTEGRA PRIMA AFM (НТ-МДТ, Москва), находящихся в контрольно-измерительных комплексах «TRACKPORE ROOM-02» (класс чистоты 8 ИСО (100000)) и в «TRACKPORE ROOM-05» (класс чистоты 8 ИСО(100)) с контролируемыми параметрами воздушной среды. Точность поддержания температуры в чистых зонах составляла  $24 \pm 0,05^\circ \text{ C}$  в час. Точность поддержания влажности в «TRACKPORE ROOM-05» в диапазоне 30–70% составляла  $38 \pm 1\%$  в час. В СЗМ-экспериментах использовались Si-зонды C21/Pt с радиусом закругления острия  $< 35 \text{ нм}$  и проводящим покрытием из Pt марки MikroScience (балка  $B$ , жесткость  $k = 2 \text{ Н/м}$ , резонансная частота  $f = 67\text{-}150 \text{ кГц}$ ). Приборная погрешность в СЗМ-измерениях не превышала 5%.

Для обработки PFM-изображений и характеристики параметров (геометрических характеристик, сигнала  $H_\omega$ ) доменных структур был использован пакет программной обработки изображений SPIP 6.1.1 (Image metrology, Дания). Величина разброса определяемых параметров (площади домена  $S$ , коэрцитивного поля  $E_c$ , остаточного сигнала для кривых релаксации  $H_\omega$ , амплитуды петли гистерезиса  $\Delta H_\omega = H_\omega^{max} - H_\omega^{min}$ , времени релаксации  $\tau$ ) относительно их средних

значений вычислялась по формуле относительного стандартного отклонения

выборки:  $S_r = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100\%$ , где  $S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$ ,  $x_i$  –  $i$ -е значение определяемого

параметра,  $\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$  – среднеарифметического значение параметра  $x$ ,  $n$  –

количество измерений параметра  $x$ .

## 2.2. Электрометрическая методика для измерения $P$ - $E$ гистерезиса и релаксации поляризации $P(t)$

Макроскопические измерения электрических сигналов, связанных с изменением поляризации  $P$  в исследуемых нами кристаллах, проводились компенсационным электрометрическим методом. Достоинства метода заключаются в том, что он позволяет с высокой степенью точности проводить измерения зависимости поляризации от внешних воздействий.

Основной элемент комплекса измерительной аппаратуры – равноплечий мост (рис. 2.5), в одном плече которого находился образец, во втором – эталонная емкость  $C$ , в третьем и четвертом – низкоомные источники постоянных напряжений  $V$  и  $v(t)$ , подаваемых на образец и эталонную емкость, соответственно. В диагональ моста включается нуль-индикатор – электрометр В7-29. Максимальная чувствительность моста по напряжению 20 мкВ, по заряду –  $4 \times 10^{-6}$  мкКл. Компенсация напряжения в диагонали осуществлялась программным способом на IBM PC. При балансировке моста напряжение на электрометре становится равным нулю, а поверхностная плотность  $\sigma$  электрического заряда  $Q$  на электродах образца площадью  $S$  в момент времени  $t$  равна:

$$\sigma(t, E) = Q(t, E)/S = Cv(t, E)/S = P(t, E) + (E/\rho)t = \Delta\sigma_p + \Delta\sigma_e, \quad (2.4)$$

где  $E = V/d$ ,  $d$  – толщина образца,  $\rho$  – удельное электрическое сопротивление,  $t$  – время измерения,  $\Delta\sigma_p = P(t, E)$  – изменение плотности заряда за счет изменения поляризации  $P(t)$ ,  $\Delta\sigma_e = (E/\rho)t$  – изменение плотности заряда за счет тока

электрической проводимости. В случае фоточувствительного релаксора SBN-Nd величина  $\rho$  невелика ( $5 \times 10^{11}$  Ом\*См), и  $\Delta\sigma_e$  вносит значительный вклад в измеряемый заряд. Поэтому в нашем случае производилась поправка на  $\Delta\sigma_e$ . При измерениях релаксации заряда в постоянном поле  $E$  на больших временах, когда релаксация поляризации практически прекращается,  $\Delta\sigma_p \approx 0$  и зависимость плотности заряда от времени ( $\sigma(t) \approx \Delta\sigma_e$ ) представляет собой прямую линию. Таким образом, учет сквозной проводимости для зависимости  $\sigma(t, E)$

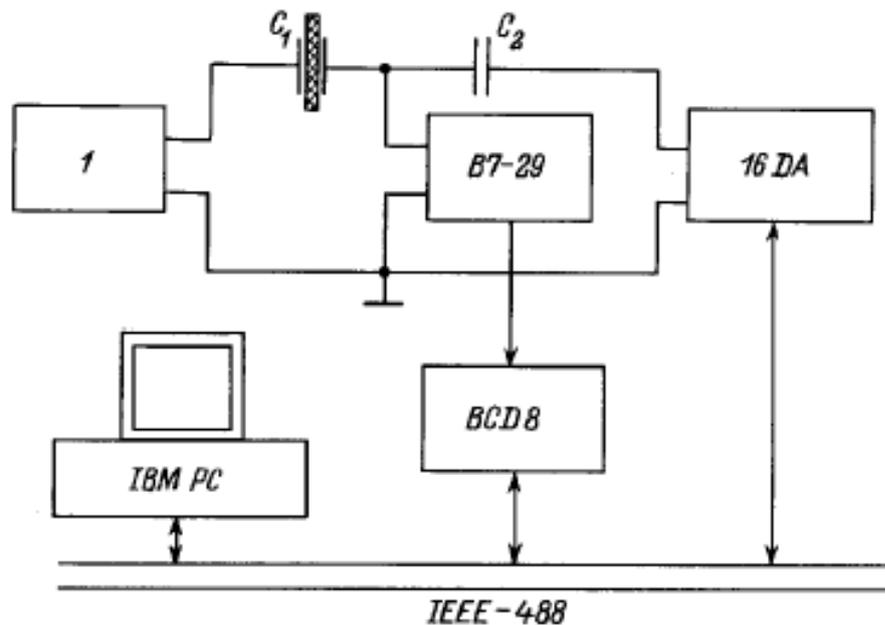


Рис. 2.5. Блок-схема установки для регистрации поляризации в режиме автокомпенсации: 1 - источник напряжения,  $C_1$  - емкость кристалла,  $C_2$  - эталонная емкость, B7-29 - электрометр.

производился за счет выделения из экспериментальной зависимости ее линейной составляющей  $\Delta\sigma_e$ .

Поляризация  $P$  при  $T = \text{const}$  регистрировалась в следующих двух режимах измерения:

1. в переменном квазистатическом поле  $E$  (диэлектрический гистерезис);
2. при включении поля  $E = \text{const}$  (кинетика поляризации).

При измерении диэлектрического гистерезиса на кристалл подавалось напряжение  $V$ , изменяющееся в интервале +300 до -300 В ступенчато с шагом 5 В, от источника, управляемого программным блоком. Таким образом,

напряженность поля изменялась линейно по времени  $t$  от 0 до максимального значения  $E_m$ , причем в каждый момент времени  $E=(E_m/t_m)t$  ( $t_m$  – одна четвертая периода изменения поля  $E$ ). Во второй четверти периода поле уменьшается от  $E_m$  до нуля и  $E=E_m-(E_m/t_m)t$ . Изменение заряда за счет проводимости находим, проинтегрировав  $d\sigma_e=(E(t)/\rho)dt$ , и получаем  $\Delta\sigma_e=\frac{E_m t_m}{2\rho}\left(\frac{E}{E_m}\right)^2$  при  $E>0$  и

$\Delta\sigma_e=\frac{E_m t_m}{2\rho}\left(2-\frac{E}{E_m}\right)^2$  при  $E<0$ . Когда поле  $E$  меняет знак, меняет знак и  $\Delta\sigma_e$ . В

результате изменение заряда за счет проводимости за целый период изменения  $E$  равен нулю. Снималось несколько циклов переполяризации образца при постоянной частоте изменения поля, период цикла варьировался от 3 до 45 мин. При измерении кинетики поляризации регистрация изменения  $P$  проводилась через интервал 0,25 мин в поле  $E = \text{const}$  (0,5, 1, 1,28 и 2 кВ/см).

### 2.3. Метод нелинейной дифракции

Для изучения возможности преобразования частоты лазерного излучения на создаваемых в SBN-0,61 в поле СЗМ доменных решетках аналогично работе [61] был выбран метод нелинейной дифракции. Поскольку регулярные доменные структуры (РДС) записывались в ZFC-кристалле (исходно полидоменном), нелинейно-оптические измерения проводились в геометрии на отражение. Случайно распределенные в объеме кристалла домены при воздействии лазерного излучения вызывают, как известно [28, 65], довольно сильную диффузную ГВГ, что сделало бы детекцию приповерхностной РДС в геометрии на пропускание невозможной. Используемая экспериментальная установка представлена на рис. 2.6.

В исследованиях нелинейной дифракции на РДС лазерное излучение фемтосекундного Ti-сапфирового лазера (1) проходит через оптико-механический прерыватель (2), предназначенный для снижения мощности падающего на образец излучения. Затем лазерный луч, отразившись от зеркал (3), проходит через полуволновую пластинку (4), предназначенную для поворота плоскости поляризации. Излучение фокусируется линзой (5) на образце (7), закрепленном

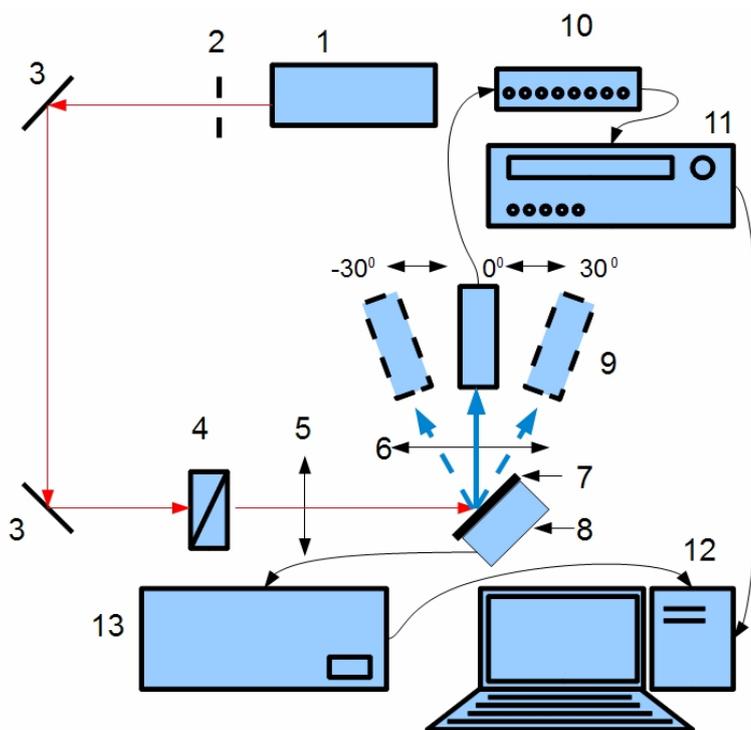


Рис. 2.6. Блок-схема экспериментальной установки по исследованию нелинейной дифракции в геометрии на отражение: 1 - фемтосекундный Ti-сапфировый лазер; 2 – оптико-механический прерыватель; 3 - зеркало; 4 - полуволновая пластинка; 5 - фокусирующая линза; 6 - собирающая линза; 7 - исследуемый образец; 8 - поворотная платформа; 9 - фотоэлектронный умножитель; 10 - предусилитель; 11 - счетчик фотонов; 12 - PC; 13 - контроллер гониометра и двухкоординатной платформы.

на гониометре (8). Вторая гармоника излучения собирается линзой (6) на входной апертуре фотоэлектронного умножителя (9), закрепленного на поворотной платформе, вращающейся независимо от платформы, на которой закреплен образец. Такая конструкция позволяет проводить исследования угловых зависимостей при различных углах падения. Сигнал, зарегистрированный фотоэлектронным умножителем, усиливается на предусилителе (10) и отображается на счетчике фотонов (11). Для осуществления сбора данных счетчик фотонов подключен к персональному компьютеру PC (12). С помощью персонального компьютера осуществляется управление поворотной платформой посредством контроллера (13). На поворотной платформе закреплена подвижка, позволяющая смещать образец в вертикальном направлении (так называемое сканирование по оси  $Y$ ).

Эксперимент проводился на длине волны накачки лазерного излучения  $\lambda_0 = 800$  нм при мощности 5 - 30 мВт. Минимальный диаметр лазерного пятна при использовании фокусирующей линзы с фокусом 10 см составлял  $\sim 100$  мкм. Длительность импульса лазера составляла 100 фс при частоте повторения импульсов 82 МГц. Излучение, падающее на образец, имело поляризацию, лежащую в плоскости падения ( $p$ -поляризация). Угол падения фундаментального излучения  $\theta_i$  варьировался в диапазоне  $30^\circ$ - $60^\circ$ . Максимальные углы детектирования преобразованного  $p$ -поляризованного излучения составляли от  $(-30^\circ)$  до  $30^\circ$  от угла отражения, равного  $\theta_i$ . Таким образом, экспериментальная установка позволяла получать угловую зависимость сигнала второй гармоники, генерированной на микродоменной решетке при различных углах  $\theta_i$ .

Относительно малые размеры диагностируемых РДС ( $80 \times 80$  мкм<sup>2</sup>), обеспеченные используемой лабораторной СЗМ-аппаратурой, вызывают определенные трудности для фокусировки волны накачки на структуру. Эта проблема была решена следующим образом (рис.2.7).

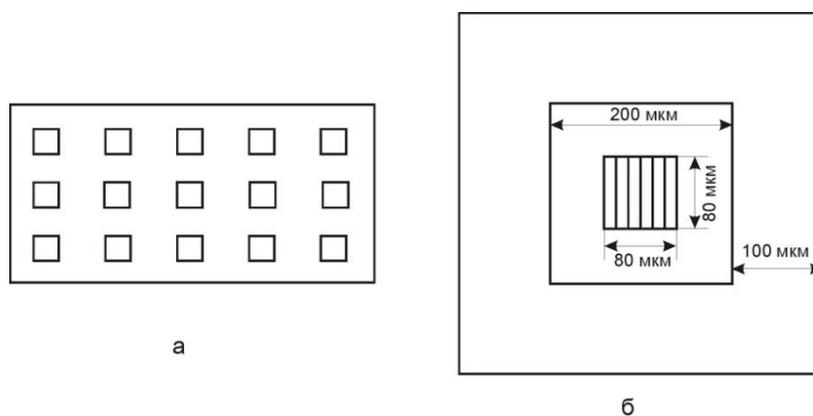


Рис. 2.7. а - Схематическое изображение поверхности кристалла с нанесенными металлическими рамками; б - Схематическое изображение металлической рамки, нанесенной на кристалл, внутри которой записывалась полосчатая доменная структура (вертикальные полосы в центре).

На поверхность кристалла ( $c$ -срез) методом фотолитографии была нанесена серия оптически непрозрачных металлических рамок (рис. 2.7 (а)), сформированных из слоев Cr толщиной 20 нм. Размер «окон» в рамках составлял  $200 \times 200$  мкм<sup>2</sup> (рис. 2.7 (б)). В окнах рамок производилась СЗМ-запись структур с конфигурацией,

показанной на рис. 2.7 (б) (вертикальные полосы внутри «окна»). Такая система облегчала процедуру наведения луча накачки на данную структуру в пределах выбранной рамки.

#### 2.4. Исследуемые кристаллы и подготовка образцов

Работа выполнена для кристаллов конгруэнтного состава SBN-0,61, SBN-0,61 с примесью  $\text{Nd}^{3+}$  (в дальнейшем SBN-Nd) и SBN-0,75. Кристаллы выращены модифицированным методом Степанова [72]. Для SBN-Nd концентрация  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  составляла в расплаве 0,25 вес.%. Все исследования микро- и макроскопическими методами выполнены в идентичных неполяризованных («полидоменных») образцах полярных  $c$ -срезов (001) толщиной 0,3 мм. Для обеспечения идентичности исходного полидоменного состояния (ZFC) образцы перед выполнением всех экспериментов отжигались при  $T > T_m$  (где  $T_m$  - температура максимума диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{33}$  на частоте 1 kHz), а затем охлаждались до заданной температуры в электрически замкнутом состоянии. В исследуемых кристаллах SBN-0,61, SBN-0,61:Nd и SBN-0,75  $T_m \approx 83, 59$  и  $48^\circ\text{C}$ , соответственно [17]. Используемые в расчетах поля  $E_z$  значения диэлектрических проницаемостей  $\epsilon_c$  и  $\epsilon_a$  для исследуемых кристаллов брались равными согласно [16, 17] 900 и 450 для SBN-0,61, 1200 и 600 для SBN-0,61:Nd и 3500 и 1750 для SBN-0,75.

При исследовании температурной динамики доменов, записанных методом СЗМ, проводился отжиг кристаллов SBN-0,61 (при  $T \leq 300^\circ\text{C}$ ), выполняемый с помощью программно управляемой печи «Carbolite MTF», с последующим охлаждением до комнатной температуры в замкнутом состоянии.

### ГЛАВА 3. СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ SBN ПО ДАННЫМ СЗМ

Настоящая глава посвящена исследованию процессов переключения кристаллов SBN, чистых и легированных, под полем, приложенным к зонду СЗМ. Результаты исследования процессов доменообразования по данным сканирующей зондовой микроскопии представлены в совокупности с измерениями, проведенными с помощью макроскопических (поляризационных) методов.

Данные исследования выполнены в кристаллах конгруэнтного состава SBN-0,61, SBN-Nd и в SBN-0,75. В связи с тем, что проблема переключения релаксорных сегнетоэлектриков пока еще мало изучена, интерес к исследованию кристаллов SBN вызван возможностью выявления специфики поляризации этих сегнетоэлектрических кристаллов и ее связи с релаксорными характеристиками. Согласно литературным данным [4, 16, 17] легирование SBN-0,61 примесями редкоземельных металлов (RE) подобно увеличению соотношения  $Sr^{2+}/Ba^{2+}$  проявляется в усилении релаксорных свойств этого сегнетоэлектрика. Введение примесей RE и увеличение параметра  $Sr^{2+}/Ba^{2+}$  приводит к смещению значения  $T_m$  в область более низких температур [4] и увеличению размытия сегнетоэлектрического фазового перехода. Кроме того, легирование примесью  $Nd^{3+}$  увеличивает проводимость SBN согласно [4], что также обещает специфику динамики доменов в кристалле этого состава.

Измерения микроскопических петель гистерезиса и кинетики роста доменов под действием поля СЗМ проводились в режиме микроскопии пьезоэлектрического отклика (PFM) способом, описанным в Главе 2. Наблюдаемый при циклировании напряжения  $U_{DC}$ , подаваемого к зонду СЗМ,  $H_\omega$ - $U$  гистерезис, в силу пропорциональности измеряемого сигнала  $H_\omega$  пьезоэлектрическому коэффициенту  $d_{33}$  для SBN в данной геометрии измерений, отражает диэлектрический  $P$ - $U$  гистерезис. Детали режимов циклирования  $U_{DC}$  приведены ниже. Для измерения кинетики переключения производилась многократная запись субмикродоменов путем поляризации с помощью поля под зондом СЗМ. Экспозиционные характеристики площади «одиночных»

субмикродоменов  $S(t_p)$ , также как релаксационные зависимости  $S(t)$ , качественно характеризуют соответствующие зависимости остаточной поляризации  $P_r$  (как плотности поверхностного заряда). Подробно методика записи доменов описана в разделе 2.1. Необходимо отметить, что при используемых экспозиционных режимах ( $U_{DC} = \pm (1 - 50)$  В,  $t_p = 1$  мс – 3 мин) записанные домены не являются сквозными, поскольку PFM-сканирование противоположной полярной поверхности не выявило доменов, проросших сквозь толщину образцов. Локальные петли пьезоэлектрического гистерезиса и кинетические кривые роста доменов были сопоставлены с «квазистатическими» петлями диэлектрического  $P$ - $E$  гистерезиса для разных периодов цикла и кривыми поляризации кристалла  $P(t)$  во внешнем поле, полученными с применением оригинальной электрометрической методики, описанной в разделе 2.2.

### 3.1. Локальные петли пьезоэлектрического гистерезиса

*Измерения петель гистерезиса для разных составов SBN в зависимости от длительности импульса напряжения*

Для кристаллов SBN различного состава методом СЗМ были измерены локальные петли  $H_\omega$ - $U$  гистерезиса, представленные на рис. 3.1. Эти зависимости были получены путем приложения в данной точке кристалла цуга импульсов напряжения  $U_{DC}$  сначала от -10 до +10 В и затем от +10 до -10 В с шагом 50 мВ. Длительность импульсов напряжения  $t_p$ , постоянная для данного цикла, варьировалась от 40 до 1000 мс для разных циклов (для SBN-Nd измерена дополнительная петля при  $t_p=4$  мс), интервал  $\Delta t$  между импульсами составлял 1 мс.

Исходя из полуширины полученных петель  $H_\omega$ - $U$  гистерезиса (коэрцитивного напряжения  $U_c$ ), на основе выражений (2.2) – (2.3) для расчета значения поля  $E_z$  под острием СЗМ-зонда для исследуемых кристаллов были рассчитаны величины коэрцитивного поля  $E_c$  (табл. 3.1). Параметры петель, полученных в различных точках одного и того же образца, находятся в хорошем согласии друг с другом (стандартное отклонение  $E_{ci}$  относительно среднего значения не превышало 12%). Из сравнения локальных петель  $H_\omega$ - $E_z$  в кристаллах

SBN-0,61, SBN-Nd и SBN-0,75 (рис. 3.1(г)) видно последовательное уменьшение величины коэрцитивного поля  $E_c$  в этом ряду составов. Снижение этой величины, измеряемой в нашем случае микроскопическим методом, в зависимости от состава кристалла находится в соответствии с литературными данными [4], полученными на макроуровне, и обусловлено, по-видимому, уменьшением температуры диэлектрического максимума  $T_m$  с изменением состава (для SBN-0,61  $T_m = 83^\circ\text{C}$ , для SBN-0,61:0,25 вес.%  $\text{Nd}_2\text{O}_3$   $T_m = 59^\circ\text{C}$ , для SBN-0,75  $T_m = 48^\circ\text{C}$  по данным [17]). Эффект снижения температуры фазового перехода и увеличения степени его размытия, и, как следствие, уменьшения значений коэрцитивных полей кристалла, при увеличении содержания  $\text{Sr}^{2+}$ , а также при легировании примесями RE, является неоднозначным. Качественно его связывают с увеличением степени неупорядоченности структуры, вызванным в случае роста соотношения  $\text{Sr}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$  разупорядочением  $\text{Sr}^{2+}$  по двум базисным позициям, а при легировании RE - гетеровалентным замещением двухвалентных ионов  $\text{Sr}^{2+}$  на трехвалентные ионы примеси ( $\text{Nd}^{3+}$ ) и появлением катионных вакансий [4].

Величины  $E_c$  для кристаллов SBN различного состава были рассчитаны для петель, полученных при разных  $t_p$ . Как видно по изменению ширины петель при варьировании  $t_p$  (рис. 3.1) и подтверждено расчетами (табл. 3.1), коэрцитивное поле для каждого из составов обнаруживает зависимость от длительности импульса поля: с увеличением  $t_p$  оно регулярно уменьшается. Подробнее на обнаруженном эффекте низкочастотной дисперсии  $E_c$  остановимся в обсуждении результатов переключения SBN (раздел 3.3).

Отметим, что полученные петли гистерезиса для всех кристаллов SBN являются смещенными по оси напряжений. Такой сдвиг характерен для SBN как релаксорных сегнетоэлектриков [25] и обусловлен наличием униполярности, проявляющейся в силу несовершенства их кристаллической структуры. В случае петель  $P$ - $E$ -гистерезиса этот сдвиг обозначается как внутреннее поле смещения  $E_b$ . На основе петель  $H_\omega$ - $U$  поля смещения рассчитывались с использованием выражений (2.2)-(2.3) с помощью величины так называемого напряжения

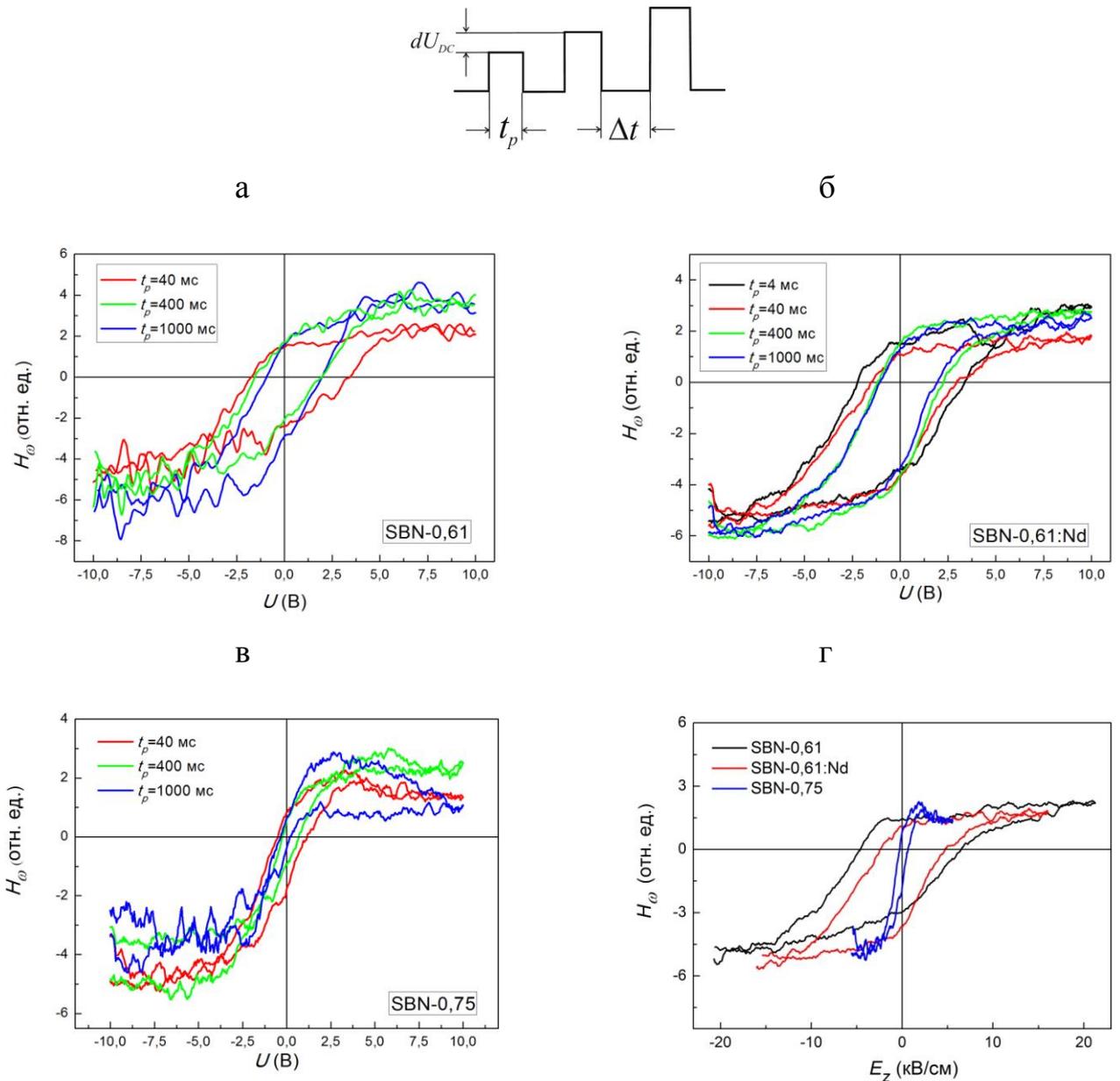


Рис.3.1. Петли  $H_\omega$ - $U$  гистерезиса для SBN-0,61 (а), SBN-Nd (б) и SBN-0,75 (в), при различных длительностях  $t_p$  полевого импульса прикладываемого напряжения; петли  $H_\omega$ - $E_z$  гистерезиса для SBN-0,61, SBN-Nd и SBN-0,75 при  $t_p = 40$  мс (г). Вверху - схематическое изображение цуга полевых импульсов.

смещения  $U_b$  ( $U_b = (U_{c1} - U_{c2})/2$ , где  $U_{c1}$  и  $U_{c2}$  – координаты пересечения петель с осью абсцисс и коэрцитивное напряжение  $U_c = U_{c1} - U_b = U_{c2} + U_b$ ). Полученные величины  $E_b$  приведены в табл. 3.1.

**Таблица 3.1.** Коэффициентные поля  $E_c$  и поля смещения  $E_b$  для кристаллов SBN, полученные по данным измерений петель  $H_\omega$ - $U$ -гистерезиса при разных длительностях экспозиции напряжения  $t_p$ ,

Состав	$t_p$							
	4 мс		40 мс		400 мс		1000 мс	
	$E_c$ , кВ/см	$E_b$ , кВ/см	$E_c$ , кВ/см	$E_b$ , кВ/см	$E_c$ , кВ/см	$E_b$ , кВ/см	$E_c$ , кВ/см	$E_b$ , кВ/см
SBN-0,61			5,420	1,700	3,715	0,425	3,080	1,060
SBN-Nd	4,490	0,880	3,565	1,165	2,765	0,845	2,405	0,725
SBN-0,75			0,459	0,181	0,265	0,126	0,153	0,042

Для кристалла SBN-0,61 была также получена локальная петля гистерезиса, измеренная путем оценки площади доменов  $S$ , создаваемых под полем СЗМ-зонда при последовательном приложении импульсов в одной точке с шагом 1 В, длительностью  $t_p = 30$  с и интервалом  $\Delta t = 4$  мин, определяемым временем получения соответствующего PFM-изображения (рис. 3.2). Форма полученной петли  $S$ - $U$  обнаруживает определенное качественное и количественное сходство с петлями  $H_\omega$ - $U$  гистерезиса. Оценка поля  $E_c$  дает величину  $\sim 4,2$  кВ/см, что находится в хорошем согласии со значениями, рассчитанными из петель  $H_\omega$ - $U$  (табл. 3.1). Некоторое превышение полученной величины  $E_c$  значений, рассчитанных из петель  $H_\omega$ - $U$ -гистерезиса, обусловлено, по-видимому, более сильным экранированием переключенной области при увеличении  $\Delta t$  (от 1 мс до 4 мин) и вследствие этого более затрудненной ее переполаризацией.

Сопоставим петли пьезоэлектрического гистерезиса, полученные с помощью микроскопических измерений, с петлями диэлектрического  $P$ - $E$  гистерезиса (рис. 3.3), измеренными в квазистатических полях при повторении полевых циклов (цифрами у кривых рис. 3.3 обозначена последовательность циклов). Приведенные петли  $P$ - $E$  гистерезиса характеризуются хорошо известными особенностями макроскопических петель в кристаллах SBN, проявляющиеся при повторном полевом циклировании, а именно: незамкнутость петли при прохождении первого цикла поля; асимметрия по оси  $P$ ; деградация,

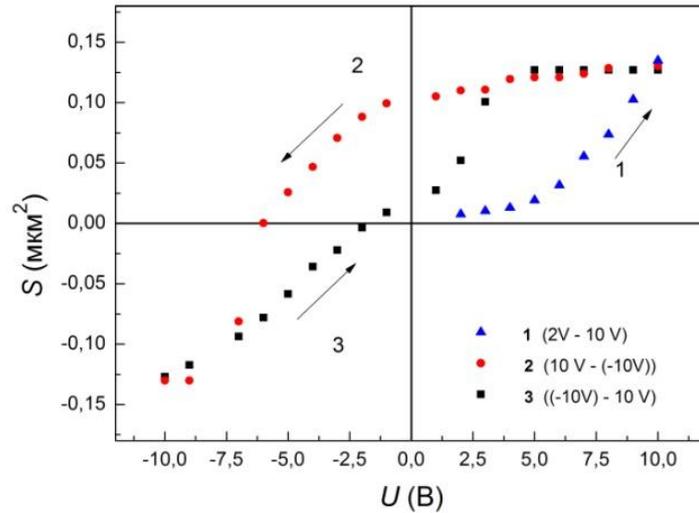


Рис.3.2. Петля  $S$ - $U$  гистерезиса для  $SBN-0,6$ , полученная СЗМ-методом при  $t_p=30$  с и  $\Delta t=3$  мин.

т.е. уменьшение переключаемого объема при повторении циклов. Эти особенности неоднократно описаны при измерениях различными методами в низкочастотных полях (например, [25, 26]) и качественно интерпретируются как результат пиннинга (закрепления) доменов. При измерениях СЗМ-методом петель  $H_\omega$ - $U$  гистерезиса также отмечалась уменьшение амплитуды петель при повторении цикла  $U_{DC}$  [58].

Величина  $E_c$ , определяемая как полуширина петли  $P$ - $E$  гистерезиса для замкнутых циклов, измерялась для разных периодов цикла. Как указано в предыдущем разделе, при измерениях  $P$ - $E$  петли амплитуда поля изменяется ступенчато, т.е. после каждого шага подъема амплитуды кристалл выдерживается под полем в течение интервала времени  $t_{fix}$ , определяемого периодом цикла. Таким образом, зависимость  $E_c$  от периода цикла означает зависимость от  $t_{fix}$ . Для используемых периодов от 3 до 45 мин  $t_{fix}$  составляет 2 – 30 с, соответственно. Значения  $E_c$ , полученные для разных  $t_{fix}$ , приведены в табл. 3.2. Видно, что с ростом  $t_{fix}$  величина  $E_c$  уменьшается. Рис. 3.4 представляет суммарный результат микро- и макроскопических измерений  $E_c$  для кристалла  $SBN-Nd$ . Квадратами показана зависимость  $E_c$  от длительности импульса  $t_p$ , рассчитанная из СЗМ-петель гистерезиса, а кружками – от времени выдержки под полем  $t_{fix}$  при измерениях макроскопических  $P$ - $E$  петель.

Совокупность микро- и макроскопических измерений выявляют регулярное уменьшение  $E_c$  с уменьшением частоты, характеризующей длительность воздействия поля на кристалл (определяемой как  $f=1/t_p$  и  $1/t_{fix}$  для СЗМ и макроскопических измерений, соответственно) в области  $f = (0,033 - 250)$  Гц. Наблюдаемая корреляция результатов интегральных и микроскопических измерений удивительна, поскольку при СЗМ-экспериментах петли  $H_\omega$ - $U$  гистерезиса измеряются в области порядка диаметра зонда ( $\approx 70$  нм) в отличие от  $P$ - $E$  петель, при получении которых поле воздействует на весь объем кристалла. На основании зависимости на рис. 3.4 можно заключить, что величина  $E_c$  в SBN-Nd стремится к некоторому равновесному значению  $E_c=1,7-1,8$  кВ/см при временах выдержки под полем более 10 с. Подобная низкочастотная дисперсия  $E_c$  в релаксорных сегнетоэлектриках отмечалась ранее в литературе. В кристаллах PMN-PT 70/30 при измерении петель  $P$ - $E$  гистерезиса наблюдалось увеличение  $E_c$  с ростом частоты поля от 0,01 до 10 Гц [73]. В кристаллах SBN-0,75 при измерениях переключения методом диффузной генерации второй гармоники (ГВГ) также отмечено увеличение  $E_c$  с уменьшением длительности импульса переполяризующего поля от 10 до 0,01 с [74]. Более того, в кристаллах SBN-0,66 моляр.% Се, обладающих очень размытым фазовым переходом, т.е. наиболее выраженными релаксорными свойствами, зависимость параметров петли гистерезиса от периода полевого цикла проявлялась вплоть до периодов порядка десятков часов (т. е. частот в интервале  $f = (10^{-4} - 10^{-6})$  Гц) [26]. Следует отметить, что хорошее количественное согласие величин  $E_c$ , измеренных макро- и микроскопическими методами, свидетельствует о применимости используемого метода расчета поля под зондом СЗМ (2.2-2.3) [70, 71] и обосновывает справедливость оценок поля в разделе 3.2.

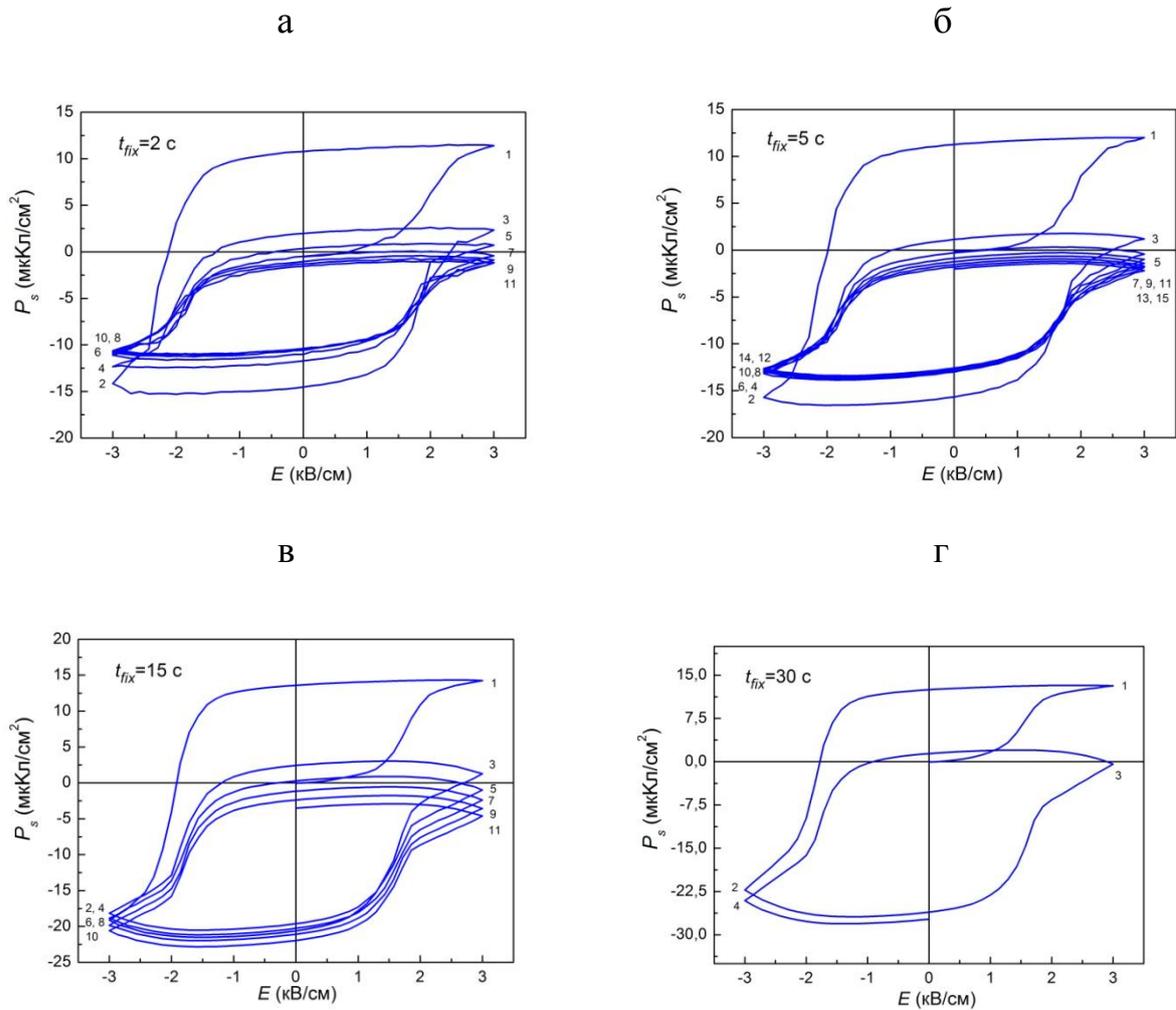


Рис.3.3. Петли  $P$ - $E$  гистерезиса для  $SBN-Nd$ , измеренные на частотах  $f=6 \cdot 10^{-3}$  Гц,  $2,4 \cdot 10^{-3}$  Гц,  $8 \cdot 10^{-4}$  Гц,  $4 \cdot 10^{-4}$  Гц (цифры у кривых обозначают последовательность полевого циклирования).

Таблица 3.2. Зависимость коэрцитивного поля  $E_c$  для кристаллов  $SBN-Nd$  по данным петель  $P$ - $E$  гистерезиса при разных временах выдержки  $t_{fix}$  под полем.

$t_{fix}, c$	2	5	15	30
$E_c, kV/cm$	2,05	1,74	1,8	1,7

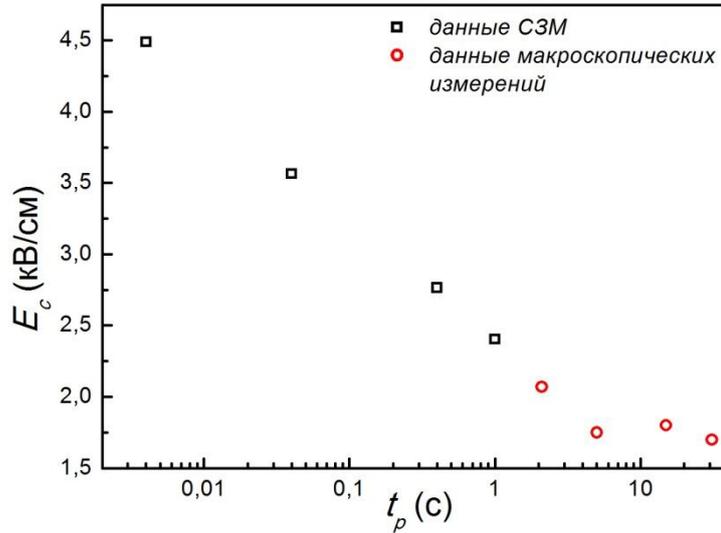


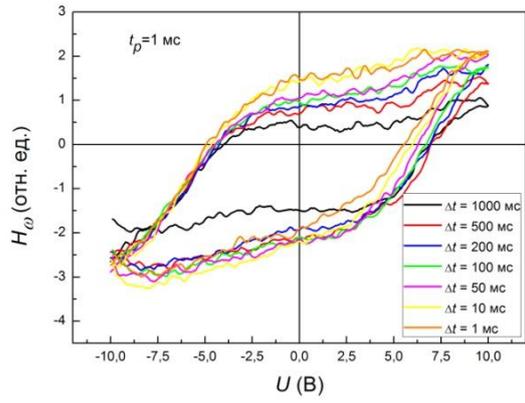
Рис.3.4. Зависимость коэрцитивного поля кристалла SBN-Nd от длительности импульса поля по данным СЗМ и петель P-E гистерезиса.

*Измерения петель гистерезиса в зависимости от скважности цуга импульсов подаваемого напряжения*

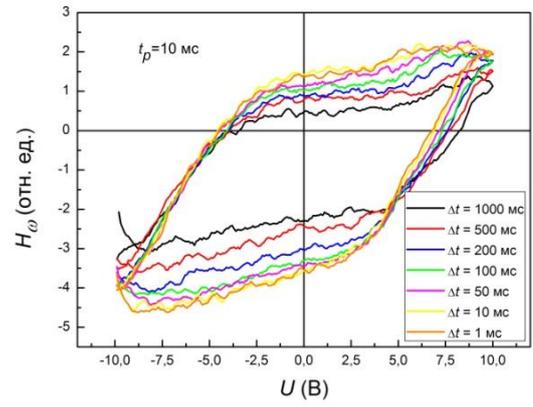
Для кристаллов конгруэнтного состава SBN-0,61 исследовалось влияние интервала  $\Delta t$  между импульсами напряжения (при постоянном  $t_p$ ), прикладываемого к зонду СЗМ при измерении  $H_\omega$ - $U$  гистерезиса, на характеристики получаемых петель. Петли пьезоэлектрического гистерезиса измерялись путем подачи цуга импульсов поля в интервале от -10 В до +10 В и обратно с шагом 0,1 В. Интервал  $\Delta t$  задавался равным от 1 мс до 1000 мс (для данного цуга импульсов величины  $t_p$  и  $\Delta t$  постоянны).

Результаты измерений  $H_\omega$ - $U$  гистерезиса представлены на рис. 3.5. Согласно полученным данным, при  $t_p = 1, 10, 50, 100, 200$  и  $500$  мс наблюдается регулярное уменьшение «разворота» петли, т.е. амплитудного значения измеряемого сигнала  $\Delta H_\omega = H_\omega^{max} - H_\omega^{min}$ , с ростом  $\Delta t$  (рис. 3.5 (а-е)). Падение  $\Delta H_\omega$  относительно  $\Delta H_\omega$  при  $\Delta t = 1$  мс, наблюдаемое с ростом  $\Delta t$ , становится все более выраженным по мере уменьшения  $t_p$ . Относительное уменьшение разворота петли при изменении  $\Delta t$  от 1 мс до 1000 мс составляет  $\sim 14\%$  при  $t_p = 500$  мс и  $\sim 40\%$  при  $t_p = 1$  мс (табл. 3.3). При максимальном значении  $t_p = 1000$  мс регулярного

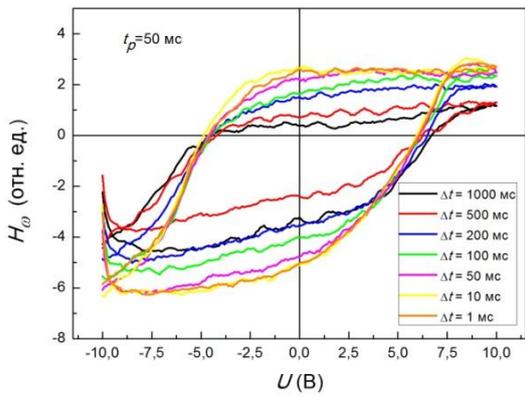
а



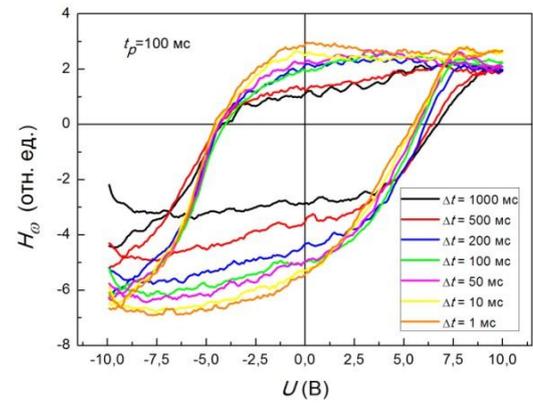
б



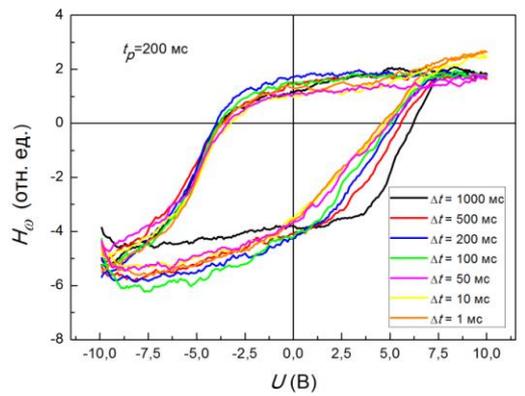
в



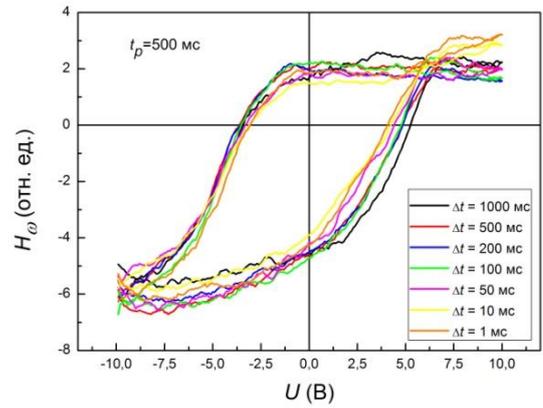
г



д



е



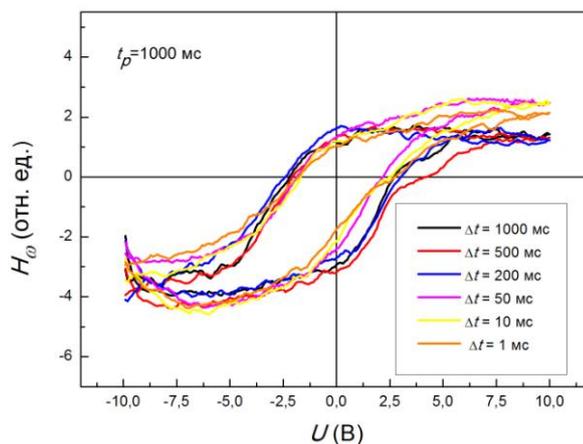


Рис.3.5. Петли  $H_\omega$ - $U$  гистерезиса для SBN-0,61 в зависимости от  $\Delta t$  (при различных  $t_p$ ).

изменения  $\Delta H_\omega$  с ростом  $\Delta t$  не происходит. Амплитуда петли в этом случае колеблется случайным образом в пределах 10% от среднего значения в серии. Разумно предположить, что наблюдаемая деградация  $\Delta H_\omega$  с ростом  $\Delta t$  (при  $t_p < 1000$  мс) отражает процесс быстрой релаксации остаточной поляризации  $P_r$ , происходящий в кристалле SBN-0,61 после выключения поля, т. е. процесс обратного переключения. Подробнее на эффекте обратного переключения остановимся в обсуждении результатов локальной переполаризации SBN (раздел 3.3).

При измерениях петель с различной скважностью импульсов было обнаружено также, что с ростом интервала  $\Delta t$  при постоянном времени  $t_p$  наблюдается регулярное увеличение коэрцитивного напряжения  $U_c$  (полуширины петли  $H_\omega$ - $U$  гистерезиса) (рис. 3.5, табл. 3.3), что согласно (2.1) означает соответствующее увеличение  $E_c$ . При этом по мере роста  $t_p$  влияние интервала между импульсами на значение  $U_c$  усиливается. Относительное увеличение коэрцитивного поля при изменении  $\Delta t$  от 1 мс до 1000 мс составляет  $\sim 7\%$  при  $t_p = 1$  мс и превышает 30% при  $t_p > 200$  мс. При этом необходимо отметить, что тенденция уменьшения  $E_c$  с увеличением  $t_p$  при одинаковых  $\Delta t$ , отмеченная в предыдущем разделе, сохраняется. Возможно, при увеличении интервала между импульсами (при постоянном значении  $t_p$ ) степень экранирования полей

**Таблица 3.3.** Относительное уменьшение разворота петли  $H_{\omega}$ - $U$  гистерезиса и увеличение  $E_c$  при изменении интервала между импульсами  $\Delta t$  от 1 мс до 1000 мс.

$t_p$ , мс	$\Delta t$ , мс	Уменьшение $\Delta H_{\omega}$ , %	Увеличение $E_c$ , %	$t_p$ , мс	$\Delta t$ , мс	Уменьшение $\Delta H_{\omega}$ , %	Увеличение $E_c$ , %
1	1	0	0	200	1	0	0
1	10	-2,9	0,448	200	10	5,042485	7,42
1	50	1,78	2,02	200	50	5,670677	13,6
1	100	12,7	3,67	200	100	6,594205	21,2
1	200	13,2	5,92	200	200	8,755961	28,7
1	500	21,5	7,85	200	500	14,16761	42,1
1	1000	40,9	6,73	200	1000	21,96253	53,3
10	1	0	0	500	1	0	0
10	10	0,291	6,19	500	10	8,58	9,06
10	50	8,46	12,8	500	50	7,51	10,6
10	100	11,1	9,73	500	100	7,5	19,7
10	200	17,6	6,99	500	200	9,38	22,8
10	500	30,2	12,8	500	500	8,35	24,3
10	1000	38,7	13,7	500	1000	14	31,8
50	1	0	0	1000	1	0	0
50	10	3,63	4,99	1000	10	-7,7	0
50	50	8,99	5,04	1000	50	-9,14	0
50	100	18,4	7,09	1000	200	1,73	38,6
50	200	27,4	11,4	1000	500	1,31	36
50	500	46,1	7,09	1000	1000	1,2	36
50	1000	38,2	17,6				
100	1	0	0				
100	50	10,7	5,11				
100	50	10,7	5,11				
100	100	14	7,38				
100	200	19,5	13,6				
100	500	31,2	18,2				
100	1000	44,1	17,2				

деполяризации свободными носителями заряда растет, что способствует увеличению устойчивости остаточной переключенной области. Таким образом, инвертировать поляризацию, заэкранированную более эффективно при больших  $\Delta t$  и больших периодах цикла удастся лишь при больших значениях прикладываемого поля. Кроме того, увеличение  $E_c$  с ростом  $\Delta t$  может также быть следствием обратного переключения. Подобная зависимость коэрцитивного поля

от интервала между полевыми импульсами наблюдалась для кристалла  $\text{LiTaO}_3$  [75].

### 3.2. Запись субмикродоменов в поле зонда СЗМ и ее кинетические характеристики

В этом разделе представлены результаты наблюдений разрастания доменов в кристаллах SBN под действием поля зонда СЗМ, сопоставленные с результатами измерений кинетики поляризации  $P(t)$  макроскопическими методами.

Под действием  $U_{DC}$ , приложенного к зонду СЗМ, рост домена на поверхности SBN, визуализируемый с помощью получения последовательных PFM-изображений, выглядит как изотропное расширение поляризованной области круглой формы в сечении (рис.3.6). В отличие от  $\text{LiNbO}_3$ , в котором одиночные домены, записанные методом СЗМ, имеют гексагональную форму [49], в случае SBN взаимосвязи формы приповерхностного домена с тетрагональной симметрией исследуемого кристалла обнаружено не было. Нами были построены зависимости площади домена  $S$  от времени выдержки кристалла под полем  $t_p$  при фиксированном значении  $U_{DC}$ . На рис. 3.7 (а) приведены зависимости  $S(t_p)$  в кристалле SBN-0, 61 для  $U_{DC} = 10$  и 50 В в интервале времен экспозиции  $t_p = (0,003 - 30)$  с, и на рис.3.7 (б) – в SBN–Nd для  $U_{DC} = 8$  и 10 В в интервале  $t_p = (0,02 - 60)$  с. Отметим, что согласно результатам измерений  $S(t_p)$  для других сегнетоэлектриков общих закономерностей в экспозиционных зависимостях размеров доменов под действием поля СЗМ не выявлено: вид этих кривых различается, например, для разных толщин одного и того же материала [51].

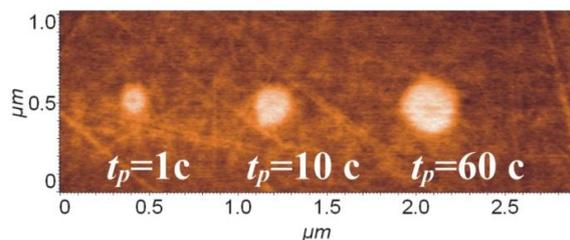
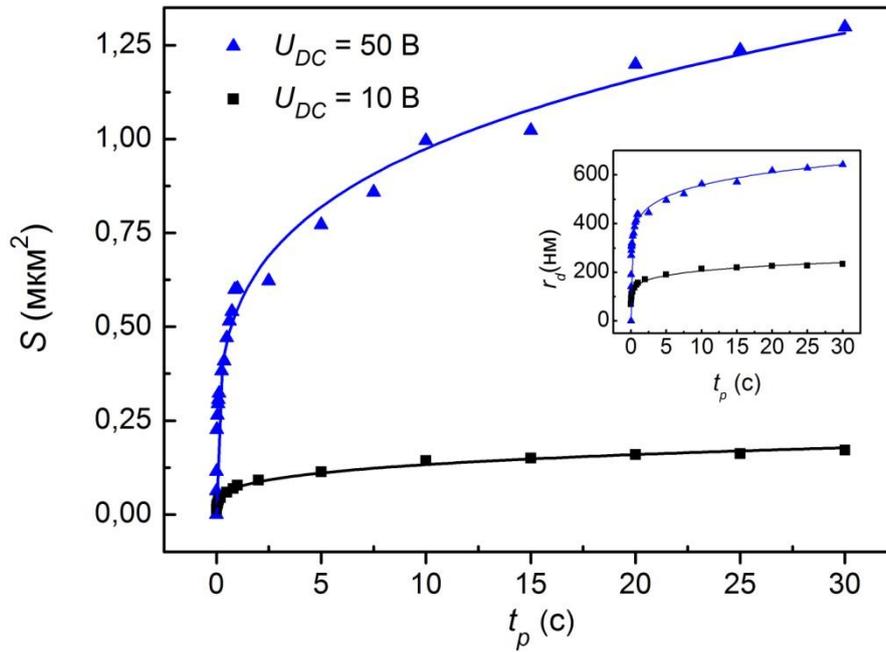


Рис.3.6. PFM-изображение одиночных доменов, записанных в SBN-Nd с помощью СЗМ-метода при различных  $t_p$  и  $U_{DC}=10\text{В}$ .

а



б

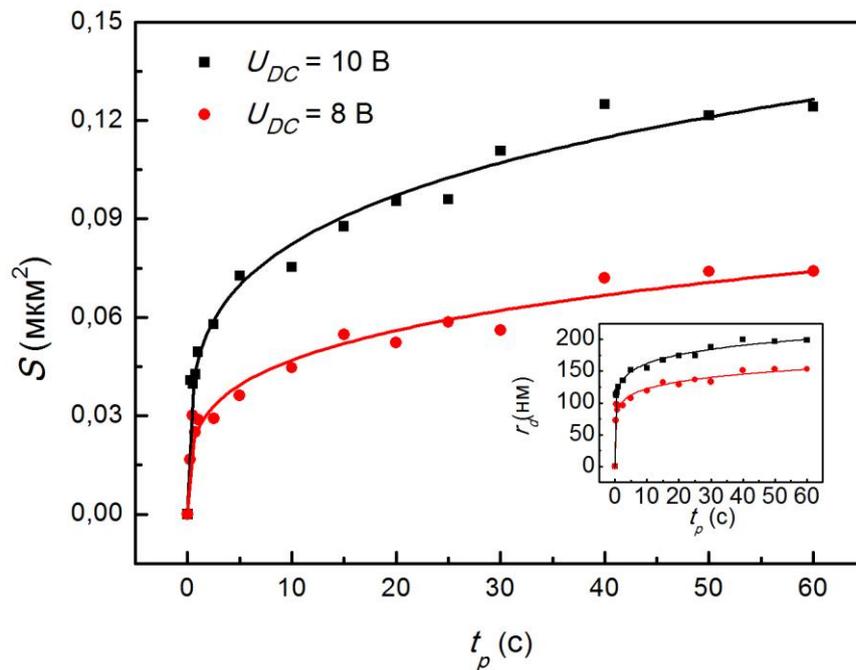


Рис. 3.7. Зависимость площади домена от времени экспозиции напряжения в SBN-0,61 для  $U_{DC} = 10$  и 50 В (а) и SBN-Nd для  $U_{DC} = 10$  и 8 В (б), на вставках – соответствующие зависимости радиуса доменов от  $t_p$ ; сплошные линии – аппроксимация зависимостей  $S(t_p)$  и  $r_d(t_p)$  функцией  $Y=ax^n$ .

**Таблица 3.3.** Параметры кинетики роста доменов для кристаллов SBN-0,61 и SBN-Nd по данным аппроксимации  $S(t_p)$  функцией  $Y=ax^n$ .

	$U_{DC}$ , В	$a$	$n$
<b>SBN-0,61</b>	10	0,0722±0,0017	0,264±0,009
	50	0,547±0,009	0,250±0,007
<b>SBN-Nd</b>	8	0,0474±0,0019	0,239±0,012
	10	0,0261±0,0016	0,254±0,018

С помощью зависимости  $S(t_p)$  была рассчитана средняя скорость  $V_{DW} = \Delta r_i / \Delta t_{pi}$  расширения домена в зависимости от расстояния  $r$  от острия зонда вдоль поверхности образца, где  $\Delta r_i = r_{2i} - r_{1i}$  – разница радиусов доменов при увеличении времени выдержки под полем на  $\Delta t_{pi} = t_{p2i} - t_{p1i}$  (рис. 3.8). Данная зависимость, полученная с помощью микроскопических измерений, подобна классическим экспериментам Миллера-Сэвейджа в BaTiO<sub>3</sub> [76] по измерениям средней скорости бокового смещения доменной стенки. Резкая немонотонность кривой  $V_{DW}$  вызвана пространственной неоднородностью поля  $E_z(r)$  под зондом СЗМ (вставка на рис. 3.8). По достижении некоторого расстояния от острия зонда ( $r \approx 90\text{--}100$  нм для SBN-0,61 ( $E_z = 1,5$  кВ/см);  $r \approx 120\text{--}140$  нм для SBN-Nd ( $E_z = 0,7$  кВ/см)) движение стенки резко замедляется. Поскольку коэрцитивное поле  $E_c$  для SBN-0,61 без примесей превышает  $E_c$  легированного кристалла (табл. 3.1), кинетика роста доменов обнаруживает зависимость от состава кристалла. В обоих случаях движение доменной стенки резко замедляется при падении  $E_z$  ниже  $E_c$ . Тем не менее, максимальный радиус домена при данных условиях экспозиции ( $U_{DC} = 10$  В) достигает таких значений ( $r_{d\ max} = 200$  нм для SBN-Nd ( $t_p = 60$  с) и  $r_{d\ max} = 230$  нм для SBN-0,61 ( $t_p = 30$  с)), при которых  $E_z$  составляет всего лишь 0,1–0,2 кВ/см ( $\ll E_c$ ). Таким образом, по мере удаления от точки приложения поля до расстояний, где поле  $E_z$  приближается к значениям, значительно меньшим коэрцитивного, домен продолжает расширяться, хотя и с очень малой скоростью. В отличие от модельных сегнетоэлектриков, в которых движение доменной стенки прекращается в таких условиях (например, в [77]), медленное боковое движение доменной стенки в полях, существенно меньших  $E_c$ , наблюдаемое нами

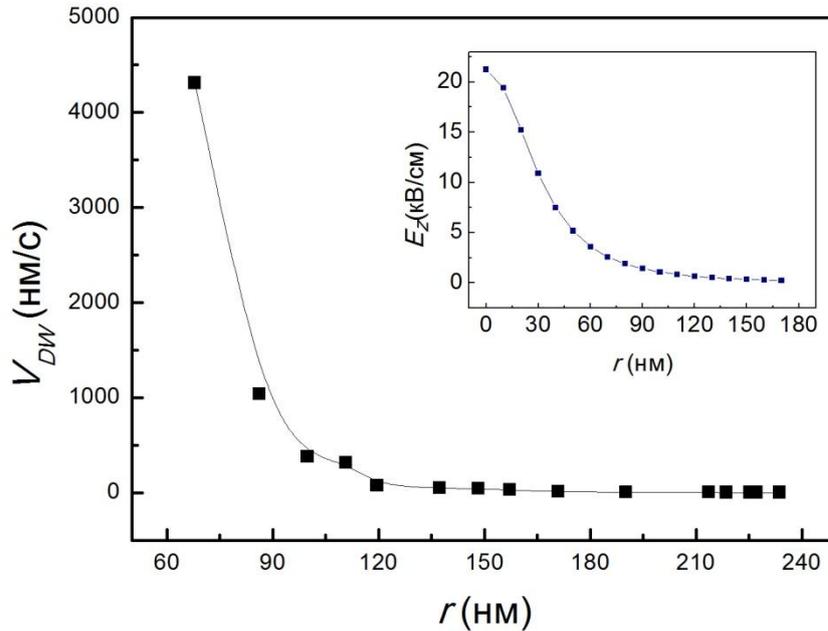


Рис. 3.8. Зависимость скорости бокового движения доменной стенки  $V_{DW}$  от расстояния от острия зонда вдоль поверхности образца в SBN-0,61; на вставке – радиальное распределение нормальной компоненты поля  $E_z$  под зондом.

в SBN, представляет собой специфику динамики доменов в релаксорном сегнетоэлектрике.

Из зависимости  $V_{DW}(r)$ , используя выражение (2.2) для пространственного распределения поля  $E_z(r)$  под зондом, получаем зависимость  $V_{DW}(E_z)$  (рис. 3.9). Аппроксимируем  $V_{DW}(E_z)$  активационным законом, описывающим боковое движение доменных стенок в средних полях в модельных сегнетоэлектриках

$$V_{DW}(E) = V_{\infty} \exp(-\beta/E_z), \quad (3.1),$$

где  $\beta$  – поле активации. Зависимость  $\ln V_{DW}(1/E_z)$  (вставка на рис. 3.9.) обнаруживает два участка с резко различающимися значениями полей активации  $\beta^{HF} = \sim 3,3-3,4$  кВ/см и  $\beta^{LF} = \sim 0,55$  кВ/см в областях  $E_z > \sim 0,8$  кВ/см и  $E_z < \sim 0,8$  кВ/см, соответственно. Излом зависимости  $\ln V_{DW}(1/E_z)$  указывает на изменение механизма движения стенки в области поля  $E_z \approx 0,5E_c$  (за  $E_c$  для SBN-0,61 в данном случае принимается квазиравновесное значение данной величины при максимальной выдержке кристалла под полем). Несмотря на очень грубое

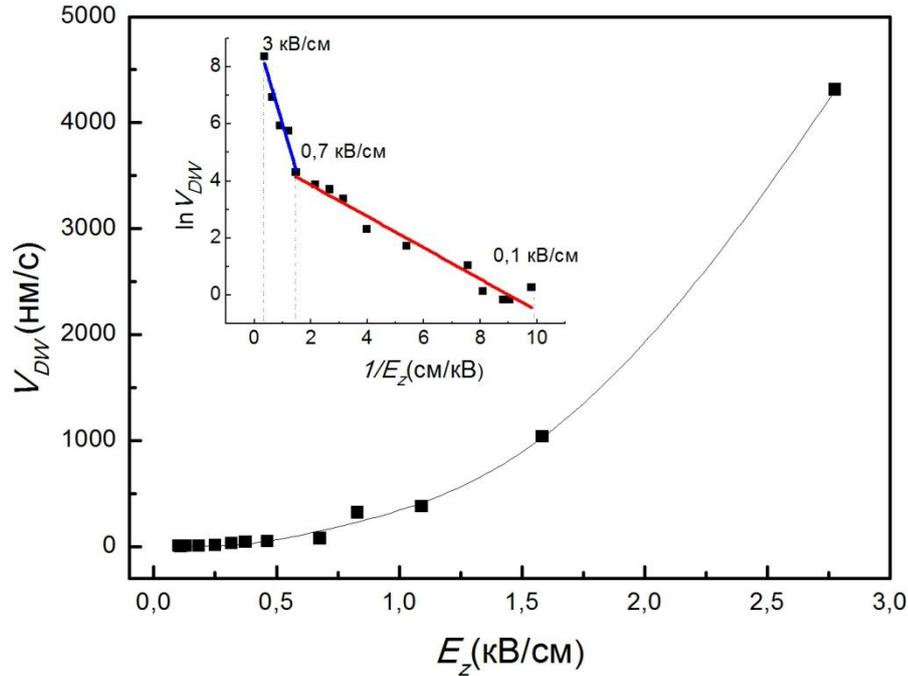


Рис. 3.9. Зависимость скорости бокового движения доменной стенки от аксиальной составляющей поля под зондом  $E_z$ ; на вставке – аппроксимация  $V_{DW}(E_z)$  активационным законом 3.1.

приближение проведенных расчетов, значение  $\beta^{HF}$  находится в удовлетворительном согласии с величиной поля активации  $\beta=5,4$  кВ/см, полученной при измерениях импульсного переключения SBN оптическим методом [78].

Сопоставим кинетику  $S(t_p)$  с макроскопическими измерениями  $P(t)$ . На рис. 3.10 представлены зависимости  $P(t)$  в кристаллах SBN-Nd в полях  $E < E_c$  и  $E > E_c$  (кривые 1 – 3 и 4, соответственно). Аналогично результатам для других составов SBN, процесс поляризации во всем интервале полей имеет релаксационный характер. Имеется определенное качественное сходство кривых  $P(t)$  и  $S(t_p)$ . Прежде всего, под действием поля каждой амплитуды величина  $P$  (рис. 3.10) так же, как площадь домена, созданного под полем СЗМ (рис. 3.7), стремится к некоторому насыщению, определяемому величиной приложенного поля. В первом приближении зависимости  $S(t_p)$  и  $P(t)$  аппроксимируются степенными функциями  $Y=ax^n$ . Как видно из рис. 3.10, спецификой поляризации SBN является медленная релаксация в полях как  $E < E_c$ , так и  $E > E_c$ , что соответствует

литературным данным (например, [25, 26]). Даже под действием полей  $E \ll E_c$  кристалл поляризуется, но с гигантскими временами релаксации. Наблюдаемое при  $E \ll E_c$  очень медленное боковое движение доменных стенок (рис. 3.8) коррелирует с наблюдаемыми макроскопическими методами медленными термоактивационными процессами поляризации SBN под действием малых полей (рис. 3.10) и дает им качественное объяснение. Искать количественной аналогии полученных зависимостей  $S(t_p)$  и  $P(t)$  представляется необоснованным, в первую очередь потому, что кривые  $P(t)$  характеризуют кинетику поляризации объема, тогда как зависимости  $S(t_p)$  отражают поведение поверхностного заряда.

Попробуем проанализировать особенности поляризации (деполяризации) кристаллов SBN, иллюстрируемые рис. 3.10, с помощью предлагаемых в литературе [25, 26] представлений о переключении релаксационных сегнетоэлектриков. Как видно из кривых  $P(t)$ , при включении поля  $E$ , за скачком  $P$ , величина которого зависит от  $E$ , следует медленное термоактивационное изменение  $P$ . Для обсуждения термоактивационных стадий экспериментальных зависимостей  $P(t)$  развито два не противоречащих друг другу подхода [25, 26], основанных на представлении поляризации (деполяризации) сегнетоэлектрического релаксора в виде аддитивного процесса термоактивационной (моноэкспоненциальной) релаксации независимых центров с различными временами релаксации. Согласно [25] кинетика процесса поляризации в SBN в широком интервале полей с хорошим приближением может быть аппроксимирована эмпирическим степенным законом (1.3). В рамках этого подхода [25] аппроксимация  $P(t)$  функцией (1.3) позволяет получить распределение времен релаксации  $f(\tau)$  из выражения (1.4). Авторы [26] для аппроксимации тех же экспериментальных зависимостей используют универсальный экспоненциальный закон (1.5), где  $\beta \leq 1$  (именно в этом случае процесс поляризации может быть представлен как суперпозиция моноэкспоненциальных релаксаций [79]). Наши экспериментальные зависимости  $P(t)$  были с хорошим приближением аппроксимированы функцией (1.3), и для них по методу [25] были рассчитаны спектры времен релаксации  $f(\tau)$  (рис. 3.11).

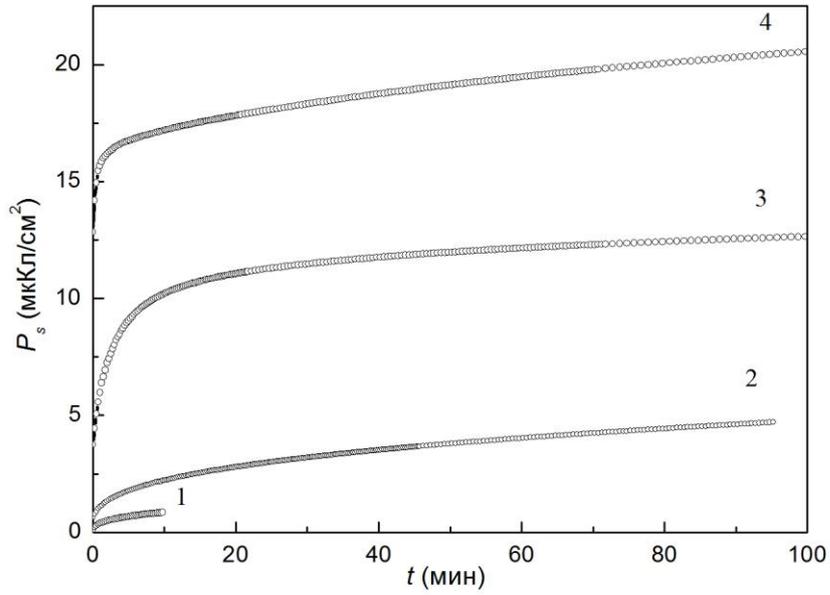


Рис. 3.10. Кинетика поляризации SBN-Nd в постоянных полях  $E$  различной величины:  $E = 0,5 \text{ кВ/см}$  –(1);  $1 \text{ кВ/см}$  –(2);  $1,28 \text{ кВ/см}$  –(3);  $2 \text{ кВ/см}$  –(4).

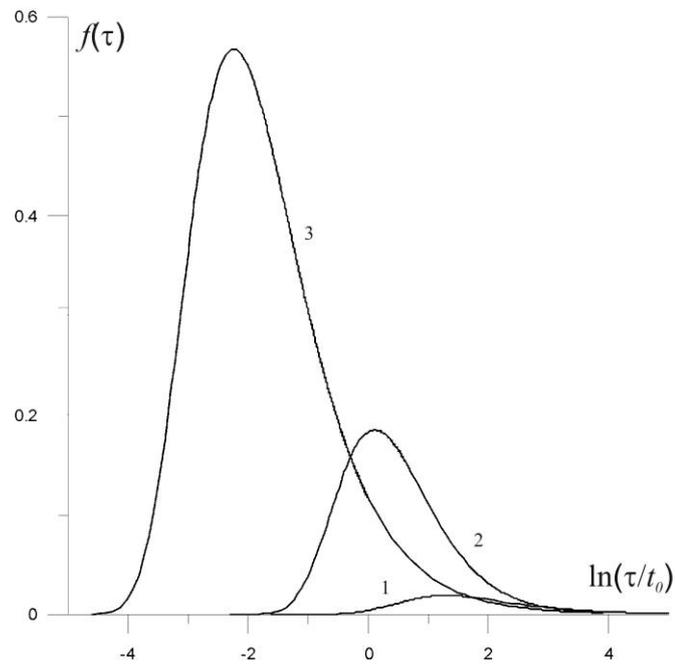


Рис. 3.11. Спектры времен релаксации поляризации  $P(t)$ , рассчитанные из (1.4) для различных  $E$ :  $1 \text{ кВ/см}$  –(1);  $1,28 \text{ кВ/см}$  –(2);  $2 \text{ кВ/см}$  –(3).

**Таблица 3.4.** Параметры спектров времен релаксации  $f(\ln \tau)$  при поляризации SBN-Nd (рис. 3.11).

$E$ , кВ/см	$P_e$ , мкКл/см <sup>2</sup>	$a$ , мин	$n$	$\tau_{max}$ , мин	$\tau_1$ , мин	$\tau_2$ , мин
1	13,2±5,53	1,78±0,15	0,0659±0,0332	1,67±0,084	0,354	37,86
1,28	12,4±0,02	1,90±0,029	0,7089±0,0093	1,112±0,056	0,306	10,461
2	20,7±0,67	0,12±0,026	0,176±0,031	0,107±0,0054	0,024	1,948

Из рис. 3.11 видно, что в полях как  $E < E_c$ , так и  $E > E_c$ , релаксация поляризации описывается широким спектром  $f(\tau)$ . При  $E \geq E_c$  наблюдается резкое сужение  $f(\tau)$ , но процесс все еще характеризуется довольно широким спектром времен релаксации. Другими словами, в отличие от модельных сегнетоэлектриков, где при  $E > E_c$  кинетика поляризации описывается единственным временем переключения, процесс поляризации в релаксорном сегнетоэлектрике SBN отличается наличием широкого спектра времен переключения.

### 3.3. Обсуждение результатов процессов локального переключения в кристаллах SBN

Результаты измерений сегнетоэлектрических характеристик SBN микро- и макроскопическим методами выявили ряд особенностей процессов поляризации. Установлена низкочастотная зависимость  $E_c$  (полуширины петли диэлектрического гистерезиса). С увеличением частоты полевого цикла в интервале (0,033 – 250) Гц величина  $E_c$  регулярно увеличивается. Кроме того, при измерениях петель локального пьезоэлектрического гистерезиса наблюдается эффект обратного переключения, проявляющийся в деградации разворота петель с увеличением интервала между полевыми импульсами. При исследовании кинетики записи доменов методом СЗМ обнаружено боковое движение доменной стенки под действием полей  $E < E_c$ , качественно объясняющее процесс релаксации поляризации в SBN с гигантскими временами в малых полях, выявленный на макроуровне.

Сопоставим полученные результаты по переключению кристаллов SBN на микроуровне с характеристиками записи доменов в других сегнетоэлектриках.

Наиболее изучены процессы доменообразования с применением СЗМ-записи в кристаллах  $\text{BaTiO}_3$  [46] и  $\text{LiNbO}_3$  [77] и в пленках PZT [39, 40] и  $\text{BaTiO}_3$  [80]. Согласно литературным данным, единых закономерностей кинетики роста доменов в данных материалах не выявлено. К примеру, зависимость  $r_d(t_p)$  представляет собой линейную функцию для ультратонких пластин  $\text{LiNbO}_3$  и логарифмическую – для объемных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  и PZT пленок. В пленках  $\text{BaTiO}_3$  эта зависимость аппроксимируется функцией  $r_d \sim \ln^2(t_p)$ . В случае исследуемых нами кристаллов эта зависимость носит степенной характер ( $r \sim t_p^n$ ,  $n \approx 0,12-0,13$ ). Таким образом, можно заключить, что единого сценария динамики доменов в сегнетоэлектриках под полем зонда СЗМ выявлено не было.

#### *Низкочастотная дисперсия поля $E_c$*

Согласно обзору литературы, в настоящее время не существует достаточно обоснованной модели переключения релаксорных сегнетоэлектриков. Все наблюдаемые особенности можно лишь качественно обсудить в рамках сценария, предлагаемого в работах В. Клеманна (ссылки в обзоре [81]). Следует отметить, что постулаты и терминология развиваемого подхода во многом соответствуют основным представлениям теории движения дислокаций. Предполагается, что в одноосных релаксорных сегнетоэлектриках динамика доменов в отличие от модельных сегнетоэлектриков контролируется движением доменных стенок, а не процессом нуклеации доменов. Движение стенок затруднено эффектами пиннинга, причем в качестве центров пиннинга служат случайные поля, присутствующие в объеме такого кристалла. Уменьшение  $E_c$  при низких частотах авторы [26] объясняют снижением «тормозной силы» центра пиннинга. Наряду с этой качественной интерпретацией низкочастотной зависимости  $E_c$  мы можем предложить другое объяснение. В модели случайного поля Изинга (RFIM), развиваемой В. Клеманном [81], предполагается неизменность случайного поля в объеме кристалла при внешних воздействиях, что вполне обоснованно для SBN, где случайные поля обусловлены разупорядочением ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  по катионным позициям [4] или допированием гетеровалентными ионами [81]. Тем не менее, мы предполагаем, что при приложении внешнего поля структура

случайного поля может измениться за счет экранирования темновыми носителями. Тогда времена пиннинга (депиннинга) будут зависеть от соотношения длительности приложения поля ( $t_p$ ,  $t_{fix}$ ) и времени диэлектрической релаксации  $\tau_M$ , рассчитываемого по формуле

$$\tau_M = \varepsilon\varepsilon_0/\sigma_d. \quad (3.1)$$

В случае, когда  $t_p$  (или  $t_{fix}$ ) превышает  $\tau_M$ , реализуется полное экранирование случайно распределенных внутренних полей, т.е. величина  $E_c$  выходит на «квазиравновесное» значение, соответствующее данной величине темновой проводимости  $\sigma_d$ . Для SBN-Nd ( $\varepsilon \approx 1200$ ,  $\sigma_d \approx 0.2 \times 10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ) оценка дает  $\tau_M \approx 1$  мин. Из рис. 3.4 видно, что величина  $E_c$  выходит на квазиравновесное значение при временах выдержки под полем  $t_{fix} \geq 10$  с, что разумно согласуется с оценкой времени экранирования. В пользу нашего предположения о влиянии экранирования случайных полей на времена депиннинга свидетельствует работа [82], в которой сделан вывод о подавлении эффектов пиннинга при фотоиндуцированном увеличении проводимости в кристалле SBN-Ce.

#### *Эффект обратного переключения*

Эффект полного или частичного обратного переключения неоднократно отмечался в литературе для многих сегнетоэлектриков [83], начиная с модельного сегнетоэлектрика TGS вплоть до «жестких» сегнетоэлектриков LiNbO<sub>3</sub> и LiTaO<sub>3</sub>. Качественно эффект обратного переключения обсуждается на языке пиннинга доменных стенок на точечных дефектах и объясняется следующим образом. Согласно подходу, излагаемому в работах В. Клеманна [81], присутствие внутренних полей, случайно распределенных в объеме релаксорного сегнетоэлектрика вследствие его структурной разупорядоченности, затрудняет движение доменных стенок при приложении внешнего поля. Находясь под действием потенциала центров пиннинга, доменная стенка способна необратимо двигаться в направлении приложенного поля лишь в том случае, когда длительность полевого импульса и его амплитуда достигают определенных критических значений ( $t_s$  и  $E_c$ , соответственно), необходимых для полного преодоления потенциальных барьеров, сдерживающих стенку при связывании с

дефектами кристалла [83]. Таким образом, для стабилизации доменов длительность приложенного полевого импульса (для данной амплитуды поля) должна превышать некоторую пороговую величину  $t_s$  («время стабилизации») [42, 75]), обеспечивающую устойчивое открепление («депиннинг») доменной стенки. Согласно литературным данным (см. ссылки в [42]), величина  $t_s$  принимает значения порядка нескольких миллисекунд для кристалла TGS [42] и десятков миллисекунд для LiTaO<sub>3</sub> [84]. В нашем случае наблюдаемое при  $t_p$  ( $< 1000$  мс) уменьшение разворота  $\Delta H_\omega$  с увеличением интервала  $\Delta t$  между импульсами свидетельствует о том, что при таких временах выдержки кристалла под полем полного переключения  $P_s$  не происходит: образующийся домен в условиях неполного депиннинга его стенок нестабилен. Таким образом, можно предположить, что в случае SBN-0,61 время стабилизации принимает значение вблизи  $t_s \approx 1$  с, что на порядки превышает  $t_s$  для модельных сегнетоэлектриков.

Согласно [83, 85], фактором, существенно влияющим на процессы обратного переключения, являются эффекты экранирования свободными носителями. При выключении внешнего поля стенка домена, образовавшегося при подаче полевого импульса, испытывает воздействие локального неравновесного поля деполяризации, направленного противоположно исходно приложенному полю, вследствие чего может произойти ее движение в направлении, обратном исходному движению во внешнем поле. В случае если экранирование поля деполяризации не достаточно и величина этого поля существенно превышает пороговое значение, необходимое для движения доменной стенки, стенка возвращается в свое первоначальное положение [83]. Согласно [85], чем быстрее происходит движение доменной стенки, тем меньше степень экранирования и выше локальное остаточное поле, и тем более выражено обратное переключение. С учетом вышесказанного можно заключить, что обратное переключение определяется компромиссом между  $t_p$ ,  $\Delta t$  и временем диэлектрической релаксации  $\tau_M$ , рассчитываемым с помощью (3.1). Для SBN-0,61 ( $\varepsilon \approx 900$ ,  $\sigma_d \approx 0.2 \times 10^{-12}$  Ом<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>) оценка дает значение  $\tau_M \approx 7$  мин, что на порядки превышает задаваемые величины  $t_p$ . Таким образом, в нашем случае усиление

эффекта обратного переключения, проявляющегося при увеличении  $\Delta t$ , с уменьшением  $t_p$  (и периода цикла, соответственно) объясняется уменьшением степени экранирования поля деполяризации с увеличением скорости циклирования. Такой подход, используемый для интерпретации наблюдаемых особенностей локальных петель гистерезиса, представляется вполне комплиментарным по отношению к обсуждению обратного переключения в рамках механизма пиннинга-депиннинга доменных стенок.

#### *Боковое движение доменных стенок*

В модели случайного поля Изинга (RFIM) постулируется [81], что механизм движения доменной стенки в одноосном релаксоре определяется величиной приложенного внешнего поля. В малых полях, недостаточных для депиннинга домена, движение доменной стенки происходит по механизму ползучести (creep); при превышении порогового поля депиннинга механизм движения стенки изменяется. Два участка на зависимости  $V_{DW}(E_z)$  (вставка на рис. 3.8) с двумя различающимися значениями полей активации можно было бы интерпретировать как переход от движения стенки по механизму ползучести в слабых полях к движению по активационному механизму при некотором пороговом значении поля. Действительно, имеется ряд работ, обсуждающих динамику доменов под действием поля СЗМ в терминах ползучести (в пленках PZT [40], в пленках BaTiO<sub>3</sub> [80]). Для определения механизма движения доменных стенок в малых полях в нашем случае требуется проведение дополнительных исследований. Достоверным выводом нашей работы является изменение механизма бокового движения стенки в некотором интервале полей вблизи  $E \approx 0,5E_c$ .

## ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ РЕЛАКСАЦИИ СУБМИКРО- И МИКРОДОМЕННЫХ СТРУКТУР В КРИСТАЛЛАХ SBN

В данном разделе представлены результаты исследования релаксации доменных структур, записанных в кристаллах SBN под полем СЗМ-зонда. Распад доменов визуализировали путем получения последовательных PFM-изображений после выключения постоянного поля. Особое внимание заслуживает наблюдаемая взаимосвязь геометрии доменных ансамблей с кинетикой их распада. Рассмотрено влияние температурного отжига и фотоактивного освещения на релаксацию записываемых доменов. Поскольку временная устойчивость доменных структур является одним из важнейших условий их применения, полученные результаты вызывают большой интерес с практической точки зрения и, кроме того, представляются важными для анализа механизма динамики доменов в релаксорах.

### 4.1. Влияние геометрии субмикро- и микродоменных структур в кристаллах SBN на их временную устойчивость

#### *Релаксация одиночных доменов*

Начнем обсуждение релаксации доменов с рассмотрения распада одиночных доменов. PFM-изображения, иллюстрирующие изменение формы этих доменов во времени, представлены на рис. 4.1. Видно, что соответствия исходной (круглой) формы доменов их виду в конечный момент наблюдения нет. Точечные домены при распаде принимают случайную форму и характеризуются сильной изрезанностью границ, напоминая форму доменов, наблюдаемых в ZFC-кристалле (рис. 2.4 (а)). Отметим, что рассматриваемые домены не являются сквозными и существуют в приповерхностной области кристалла в силу быстрого спада компоненты  $E_z$  переключающего поля зонда СЗМ по глубине кристалла. Согласно представлениям модели RFIM [81], рассматривающей релаксорный сегнетоэлектрик SBN как систему с зарядовой разупорядоченностью на локальном уровне, релаксация доменов в сегнетоэлектрике такого типа

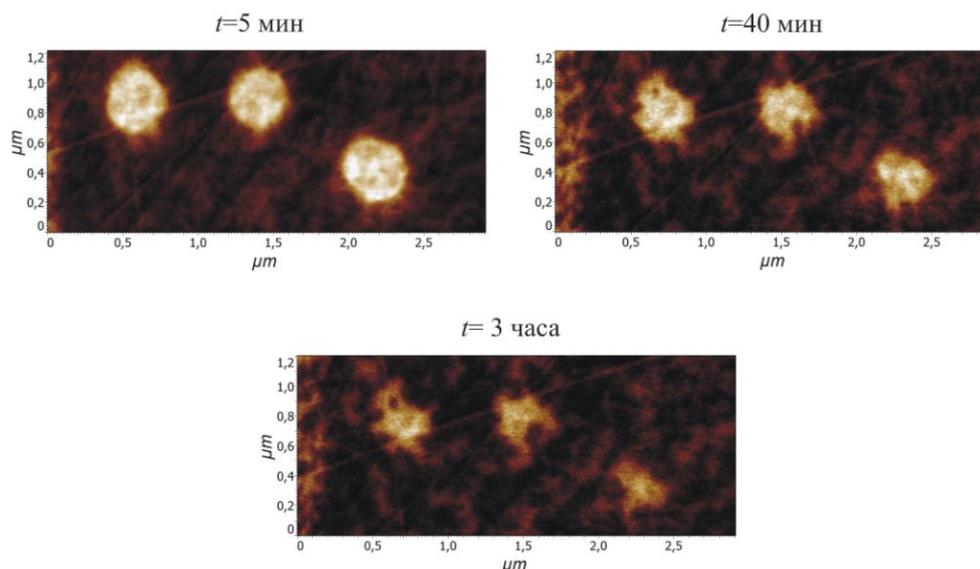


Рис.4.1. PFM-изображения одиночных доменов, созданных в SBN-0,61 при  $U_{DC}=10$  В и  $t_p=180$  с, полученные с интервалом  $t$  после записи.

происходит в соответствии с воздействием потенциального рельефа случайных внутренних полей в объеме кристалла. Таким образом, флуктуации случайных полей способствуют закреплению (пиннингу) отдельных частей домена и появлению нанодоменов с инвертированным направлением поляризации в других областях домена.

Количественно процесс релаксации точечных доменов характеризовался с помощью оценки изменения площади доменов  $S$  во времени после выключения  $U_{DC}$ . На рис. 4.2 представлены зависимости, иллюстрирующие кинетику распада доменов в SBN-0,61 (а) и SBN-Nd (б), записанных при экспозиционных параметрах:  $t_p = 10$  с и 30 с,  $U_{DC} = 10$  В. В силу того, что в экспериментальных измерениях кинетики релаксации имеет место временная задержка между записью домена и оценкой измеряемого параметра  $S$ , связанная с получением PFM-изображения (5 мин), релаксационные кривые не содержат информации о начальном этапе процесса. Полученные зависимости с хорошей точностью аппроксимируются экспоненциальной зависимостью:

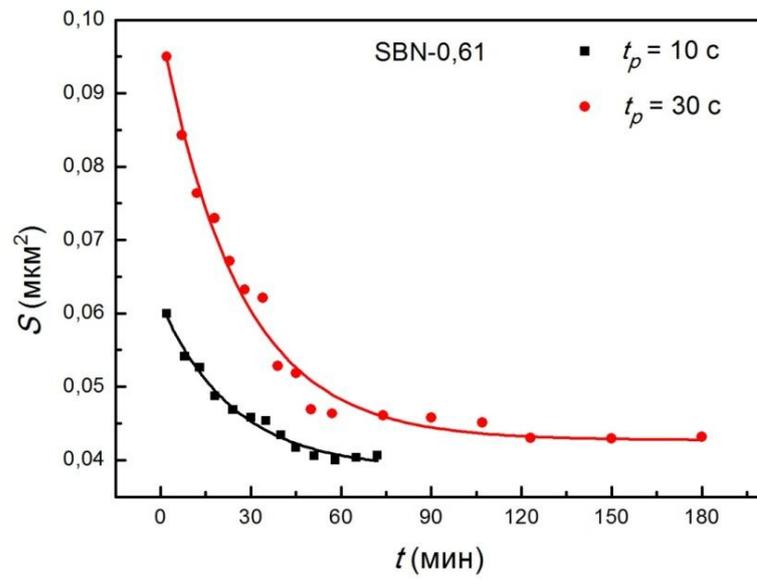
$$Y = Y_0 \exp(-t/\tau) + Y_r \quad (4.1).$$

Как видно из графиков на рис. 4.2 (а) и (б) и таблицы 4.1, времена релаксации  $\tau$  и значения остаточной площади  $Y_r$  для обоих кристаллов увеличиваются с ростом

$t_p$ . В соответствии с моделью М. Молоцкого [86], данные параметры, по-видимому, подчиняются скорее зависимости от исходного радиуса (площади) доменов, чем от времени экспозиции напряжения как такового. Согласно представлениям данной модели, время распада домена после выключения внешнего поля зависит от сегнетоэлектрических свойств материала и исходного размера домена: при достижении радиуса домена некоторой критической величины время жизни домена резко возрастает. В пользу выполнения этой модели в случае кристалла SBN-0,61 говорит сопоставление кинетических кривых распада одиночных доменов (рис. 4.3), созданных при приложении к зонду СЗМ полевых импульсов различной длительности ( $t_p = 10-180$  с) с одинаковой амплитудой поля ( $U_{DC}=10$  В). Последовательное увеличение  $t_p$  при создании домена вызывает рост начальной площади домена (согласно зависимости  $S(t_p)$  на рис. 3.7 (а)), что в свою очередь сопровождается замедлением распада полученного домена после выключения поля, т.е. рост параметров  $Y_r$  и  $\tau$  (табл. 4.2).

Сопоставление кинетических кривых для распада доменов в «чистом» кристалле и кристалле, легированном примесью Nd, при идентичных условиях записи показывает, что время релаксации  $\tau$  в SBN-Nd более чем в 1,5-2 раза превышает  $\tau$  для SBN-0,61 (табл. 4.1). Такое отличие в кинетике распада доменов может быть вызвано различными значениями проводимости у кристаллов. Полученный результат аналогичен наблюдаемой в работах [25, 82, 87] зависимости релаксации поляризации в кристаллах SBN от значений фотопроводимости  $\sigma_{ph}$ . Наличие проводимости проявляется в экранировании неравновесной поляризации  $P$  свободными носителями заряда. Степень выраженности эффекта экранирования зависит от соотношения между кинетикой поляризации и скоростью экранирования, определяемой временем диэлектрической релаксации  $\tau_M$ , рассчитываемым по формуле (3.1). В соответствии с литературными данными [4], темновая проводимость  $\sigma_d$  в SBN-Nd более чем на порядок величины превышает таковую в SBN-0,61. С учетом различия в значениях диэлектрической проницаемости  $\epsilon_s$ , грубая оценка

а



б

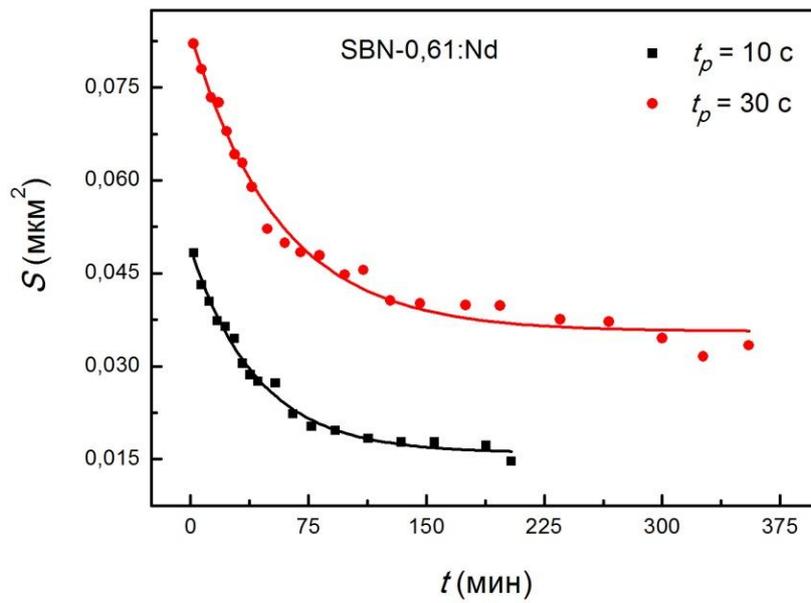
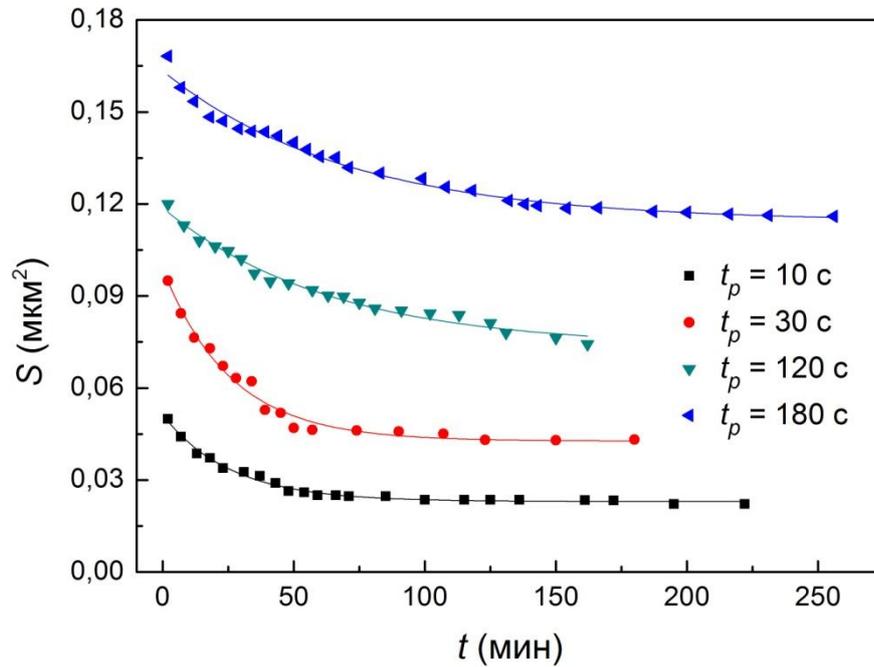


Рис. 4.2. Кинетика распада одиночных доменов ( $t_p = 10$  с (черные квадраты) и 30 с (красные кружки),  $U_{DC} = 10$  В) после выключения  $U_{DC}$  в SBN-0,61 (а) и SBN-Nd (б). Сплошные линии – аппроксимация зависимостей функцией (4.1).

**Таблица 4.1.** Параметры кинетики распада одиночных доменов для кристаллов SBN-0,61 и SBN-Nd по данным аппроксимации  $S(t)$  (рис. 4.1) функцией  $Y = Y_0 \exp(-t/\tau) + Y_r$ .

	$t_p, \text{с}$	$Y_0$	$\tau, \text{мин}$	$Y_r$
<b>SBN-0,61</b>	10	$0,0226 \pm 0,00086$	$24,14 \pm 2,80$	$0,0387 \pm 0,00083$
	30	$0,0562 \pm 0,0020$	$25,94 \pm 1,96$	$0,0427 \pm 0,0010$
<b>SBN-Nd</b>	10	$0,0330 \pm 0,00083$	$42,19 \pm 2,70$	$0,016 \pm 0,00059$
	30	$0,047 \pm 0,0013$	$56,43 \pm 3,95$	$0,035 \pm 0,00082$



**Рис. 4.3.** Кинетика распада одиночных доменов, записанных в SBN-0,61 в поле СЗМ-зонда с различной длительностью импульса  $t_p$  и одинаковой амплитудой поля  $U_{DC} = 10 \text{ В}$ , после выключения  $U_{DC}$ . Сплошные линии – аппроксимация зависимостей функцией (4.1).

**Таблица 4.2.** Параметры кинетики распада доменов для кристаллов SBN-0,61 по данным аппроксимации  $S(t)$  (рис. 4.2) функцией  $Y = Y_0 \exp(-t/\tau) + Y_r$ .

	$t_p, \text{с}$	$Y_0$	$\tau, \text{мин}$	$Y_r$
<b>SBN-0,61</b>	10	$0,0281 \pm 0,00070$	$25,73 \pm 1,28$	$0,0230 \pm 0,00028$
	30	$0,0562 \pm 0,0020$	$25,94 \pm 1,96$	$0,0427 \pm 0,0010$
	120	$0,0452 \pm 0,00155$	$63,05 \pm 6,43$	$0,0734 \pm 0,00176$
	180	$0,049 \pm 0,0013$	$70,45 \pm 5,45$	$0,114 \pm 0,00119$

показывает, что  $\tau_M$  для SBN-Nd в 6-7 раз меньше значения  $\tau_M$  для SBN-0,61. Таким образом, в процессе записи доменов в кристалле SBN-Nd частичное экранирование  $P$  реализуется более эффективно, что в свою очередь проявляется в более медленной релаксации записанных структур (более высоких значениях времени распада).

### *Релаксация доменных ансамблей*

Предварительные исследования [58, 88] релаксации доменных структур в кристалле SBN-0,61 обнаружили интересный эффект – резкое возрастание устойчивости 1D- и 2D-доменных структур по сравнению с пространственно разнесенными точечными доменами. Важность этого результата стимулировала дальнейшее более детальное изучение релаксации доменных структур различной геометрии, направленное на поиск механизма устойчивости доменных ансамблей в кристаллах релаксорного сегнетоэлектрика SBN.

В данном разделе представлены результаты сравнительного исследования релаксации доменных структур варьируемой геометрической формы и различной дискретности (с различным расстоянием  $\Delta$  между точками прикладываемого напряжения), записанных в поле зонда СЗМ. Построение кривых кинетики релаксации проводилось в режиме получения последовательных PFM-изображений исследуемых структур путем измерения сигнала электромеханического отклика  $H_\omega$  доменных (2.1) ансамблей или площади доменов  $S$  (в случае одиночных доменов). Аналогично петлям  $H_\omega$ - $U$  гистерезиса, приведенные ниже кривые релаксации сигнала  $H_\omega$ , полученные для доменных структур различной геометрии, иллюстрируют релаксацию поляризации в данных областях.

На рис. 4.4 приведены PFM-изображения доменных структур различной конфигурации, записанных при одинаковых условиях экспозиции ( $t_p = 200$  мс,  $U_{DC} = 10$ В) с различным расстоянием  $\Delta$  (50 нм, 110 нм, 270 нм и 500 нм) в кристалле SBN-Nd. При данных условиях экспозиции одиночные домены ( $\Delta = 500$  нм) имеют радиус  $r_d \approx 65$ -70 нм. С точностью до шума регистрируемого

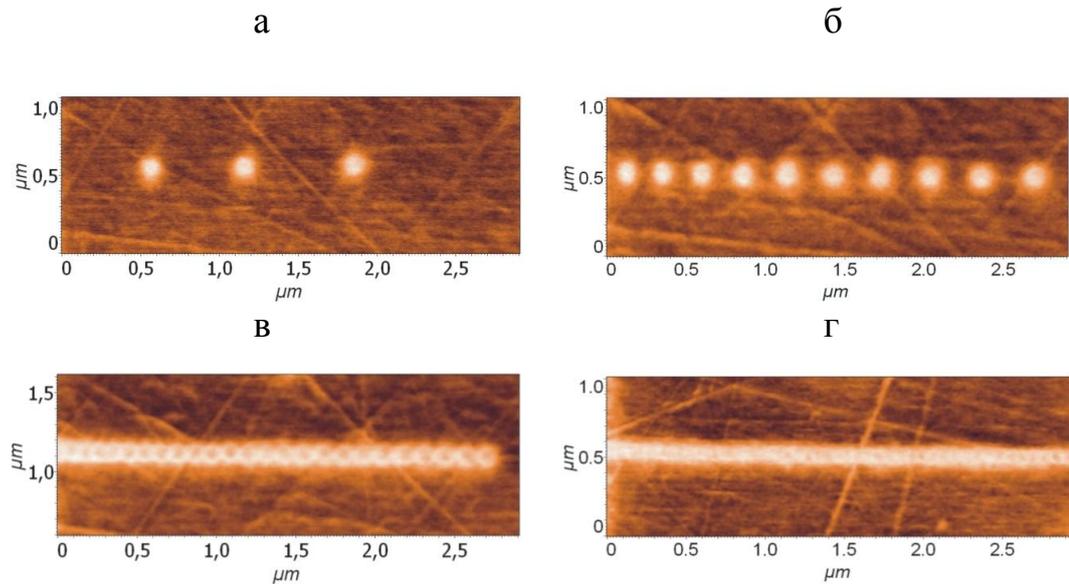


Рис.4.4. PFM-изображения доменных структур, записанных с помощью СЗМ-метода при  $t_p=200$  мс и  $U_{DC}=10$  В с  $\Delta=500$  нм(а), 270 нм(б), 110 нм(в) и 50 нм(г).

сигнала  $H_\omega$  в пределах  $\pm 0,25$  отн.ед., связанного с осцилляцией нанодоменного рельефа, проявление которого подавляется при поляризации с помощью СЗМ не полностью, доменные структуры с  $\Delta=50$  нм можно считать «квазинепрерывными» (рис. 4.4 (г)), с  $\Delta > 110$  нм – дискретными (рис. 4.4 (а), (б)). Вообще говоря, наблюдаемый в SBN эффект слипания доменов при поточечной записи в результате уменьшения  $\Delta$  не является общим для сегнетоэлектриков в принципе. Вопрос о способности доменов к подобной «коалесценции» в сегнетоэлектриках разного типа является открытым в настоящее время, т.к., к примеру, в  $\text{LiNbO}_3$  получения непрерывной линии доменов под полем СЗМ-зонда [89] достигнуто не было в силу возможного электростатического отталкивания доменных стенок. Полученные нами результаты свидетельствуют о специфике записи доменов в SBN и иллюстрируют его гибкость для получения доменных структур произвольной конфигурации.

Кинетика распада этих доменных структур после выключения поля  $U_{DC}$  представлена на рисунке 4.5. При сопоставлении полученных кривых видно, что релаксация доменных структур ускоряется с ростом  $\Delta$ . Кинетика релаксации хорошо аппроксимируется функцией (4.1). С уменьшением расстояния между

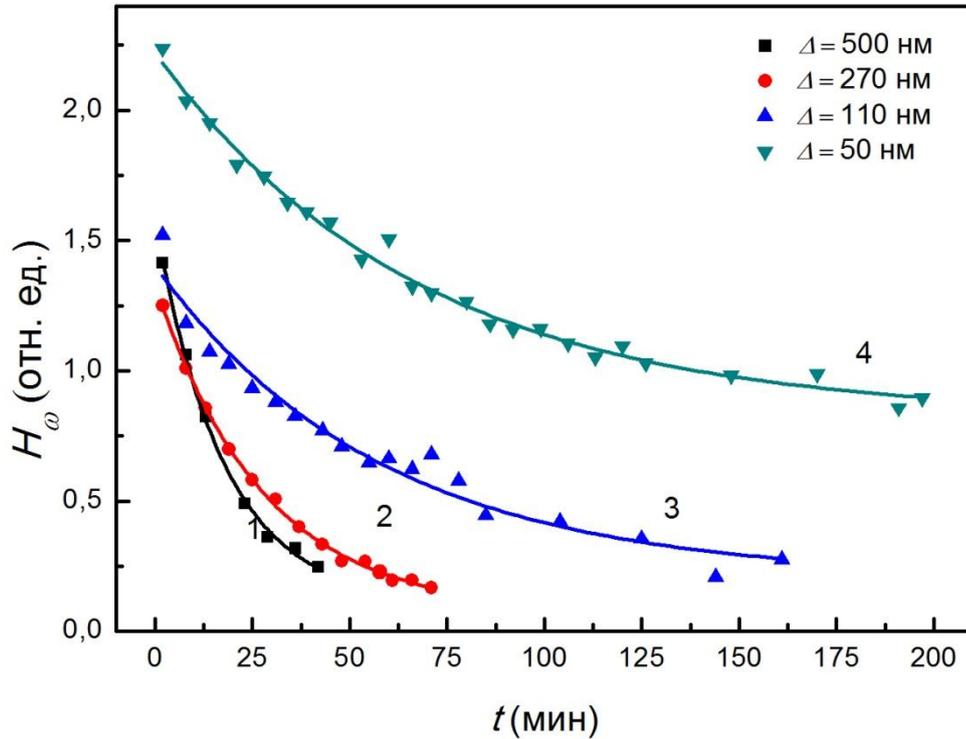


Рис.4.5. Кинетика распада индивидуальных доменов (1) и доменных цепочек (с  $\Delta=270$  нм (2), 110 нм (3) и 50 нм (4)), записанных при  $t_p=200$  мс и  $U_{DC}=10$  В в SBN-Nd, после выключения  $U_{DC}$ . Сплошные линии – аппроксимация зависимостей функцией (4.1).

**Таблица 4.3.** Параметры кинетики распада доменных структур, созданных с различным расстоянием  $\Delta$  между точками записи в кристалле SBN-Nd ( $t_p=200$  мс,  $U_{DC}=10$ В), по данным аппроксимации  $H_\omega(t)$  (рис. 4.4) функцией  $Y = Y_0 \exp(-t/\tau) + Y_r$ .

$\Delta$ , нм	$Y_0$	$\tau$ , мин	$Y_r$
500	$1,479 \pm 0,0358$	$17,54 \pm 1,42$	$0,107 \pm 0,0416$
270	$1,263 \pm 0,0158$	$27,61 \pm 1,10$	$0,0710 \pm 0,0172$
110	$1,198 \pm 0,0664$	$57,57 \pm 8,91$	$0,206 \pm 0,0714$
50	$1,39 \pm 0,0321$	$66,93 \pm 4,441$	$0,825 \pm 0,0334$

записываемыми точками прослеживается последовательное увеличение времени релаксации  $\tau$  (Таблица 4.3.) и значения остаточного сигнала  $Y_r$ , который при экстраполяции на очень длительное время становится равным уровню сигнала фона. Остаточный контраст  $Y_r$  от квазинепрерывной линии сохраняется до 18-20 ч после записи, тогда как время, необходимое для полного исчезновения точечных доменов, составляет десятки минут (рис. 4.5). В случае  $\Delta > 500$  нм кинетика релаксации доменной структуры перестает зависеть от дискретности, и домены можно рассматривать как не взаимодействующие. Необходимо отметить также, что кинетика релаксации, описываемая кривыми  $H_\omega(t)$  (рис. 4.4), находится в хорошем согласии зависимостью  $S(t)$  (рис. 4.2), и с уменьшением времени экспозиции напряжения  $t_p$  при создании одиночного домена (с 10 с до 200 мс), время релаксации  $\tau$  продолжает падать (с 42 мин до 17,5 мин).

Как видно из рис. 4.5, исходная амплитуда сигнала для квазинепрерывной линии заметно превышает начальную величину для дискретных линий. Согласно зависимости для  $E_z(r)$ , на расстоянии 50 нм от точки приложения поля значение  $E_z$  составляет  $\sim 3$  кВ/см, что значительно превышает  $E_c$  ( $\sim 1,5$  кВ/см) для SBN-Nd. В связи с этим при записи линии с  $\Delta = 50$  нм приложение поля в каждой следующей точке сопровождается увеличением  $P_r$  в соседних. На расстояниях  $r = 110$  и 270 нм от острия зонда величина поля  $E_z \approx 0,9$  кВ/см и 0 кВ/см, соответственно. В этом случае приложение поля в каждой следующей точке воздействия совсем слабо или практически не влияет на  $P_r$  в соседних точках при записи линий. Такое рассмотрение взаимного влияния локальной поляризации в соседних точках в процессе записи доменных ансамблей представляется возможным объяснением для различия исходной амплитуды сигнала  $H_\omega$  для структур различной дискретности.

Данные, приведенные на рис. 4.5, демонстрируют более высокую стабильность 1D-доменного ансамбля по сравнению с индивидуальными доменами. Даже наиболее дискретная доменная линия (с  $\Delta = 270$  нм, кривая 3) релаксирует заметно медленнее по сравнению с одиночными доменами

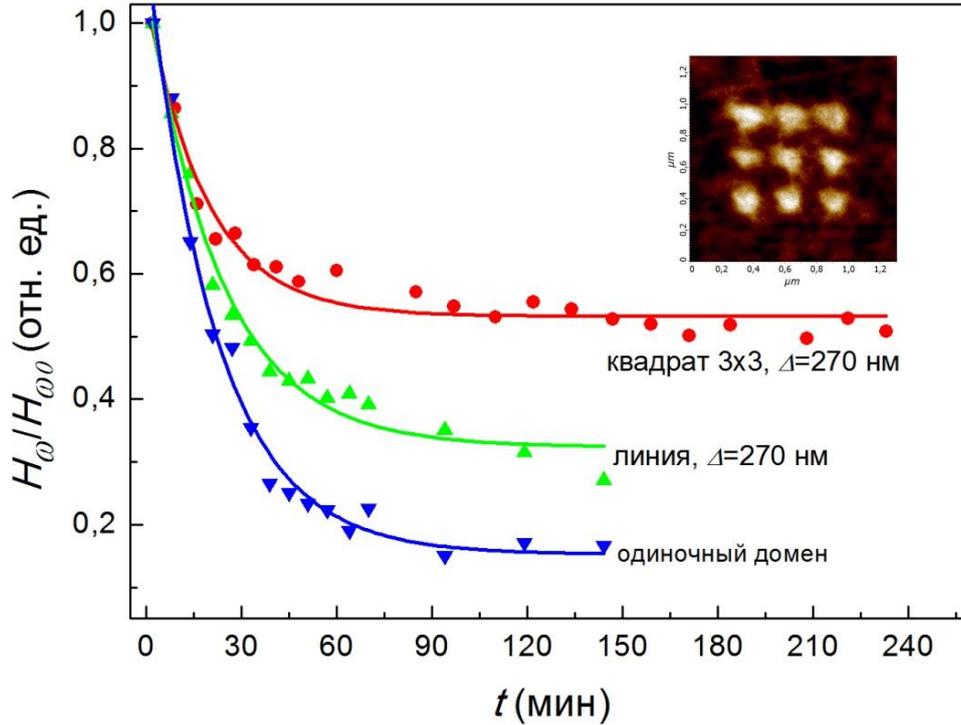


Рис.4.6. Кинетика распада индивидуального домена, дискретной доменной цепочки ( $\Delta=270$  нм) и дискретного доменного квадрата ( $\Delta=270$  нм), записанных при  $t_p=200$  мс и  $U_{DC}=10$  В в SBN-0,61, после выключения  $U_{DC}$ . Сплошные линии – аппроксимация зависимостей функцией (4.1). На вставке - PFM-изображение доменного квадрата размерности  $3 \times 3$ .

**Таблица 4.4.** Параметры кинетики распада доменных структур различной размерности ( $\Delta=270$  нм,  $U_{DC}=10$  В,  $t_p=200$  мс), записанных в кристалле SBN-0,61, по данным аппроксимации  $H_\omega/H_{\omega_0}(t)$  функцией  $Y = Y_0 \exp(-t/\tau) + Y_r$ .

	$Y_0$	$\tau$ , мин	$Y_r$
одинокый домен	$0,801 \pm 0,0315$	$19,9 \pm 1,7$	$0,281 \pm 0,0158$
дискретная линия	$0,738 \pm 0,0290$	$23,3 \pm 2,10$	$0,324 \pm 0,0161$
дискретный квадрат	$0,573 \pm 0,050$	$15,7 \pm 2,59$	$0,450 \pm 0,0137$

(кривая 4). Наблюдаемый нами эффект «самостабилизации» доменных ансамблей становится еще более выраженным в случае 2D-доменных структур. На рис. 4.6 представлены кривые распада доменных структур различной размерности, записанных в SBN-0,61 с одинаковым расстоянием между точками ( $\Delta = 270$  нм).

Видно, что даже в случае дискретных структур при переходе от «нульмерного» домена (точки) к 1D- и 2D-структурам (линии и квадрату, состоящему из  $3 \times 3$  точечных доменов (вставка на рис. 4.6)), относительное уменьшение измеряемого сигнала  $H_\omega/H_{\omega 0}$  за время наблюдения значительно падает по мере увеличения размерности структуры (табл. 4.4).

Рассмотрим особенности релаксации квазинепрерывных 2D-структур. На рис. 4.7 (а) изображен домен квадратной формы, записанный с расстояниями между точками приложения поля вдоль двух ортогональных направлений  $L_1 = L_2 = 50$  нм. Снова, аналогично доменным линиям, близко расположенные точечные домены «коалесцируют» друг с другом с образованием сплошного доменного ансамбля. На рис. 4.7 проиллюстрирован распад квазинепрерывного доменного квадрата в SBN-0,61 на примере изменения во времени профиля сечения доменной структуры вдоль выделенного направления (рис. 4.7 (в)) и кинетики релаксации сигнала  $H_\omega$  (рис. 4.7 (г)), усредненного по исследуемой поляризованной области. Релаксация такой структуры включает в себя несколько процессов. В дополнение к снижению контраста изображения записанного домена, происходит размытие доменных границ аналогично расплыванию границ, наблюдаемому в кристалле SBN-Ce [56] при нагревании. Кроме того, с течением времени внутри поляризованной области появляются мелкие домены противоположного знака поляризации. Такой распад, аналогично релаксации одиночных доменов, происходит в соответствии с моделью RFIM [81] согласно воздействию случайных внутренних полей, распределенных в объеме релаксора. Сохранение общей геометрии 2D-структуры во времени и быстрой выход сигнала  $H_\omega$  на насыщение в данном случае, в отличие от распада точечных доменов (рис. 4.1), свидетельствует, по-видимому, о более эффективном закреплении «массивной» структуры на большом количестве центров пиннинга при значительном увеличении области записи. В течение нескольких часов кинетика распада доменного квадрата (рис. 4.7 (г)), оцениваемая с помощью изменения сигнала  $H_\omega$ , удовлетворительно описывается экспонентой вида (4.1). Остаточный сигнал, характеризующий структуру по истечении нескольких часов

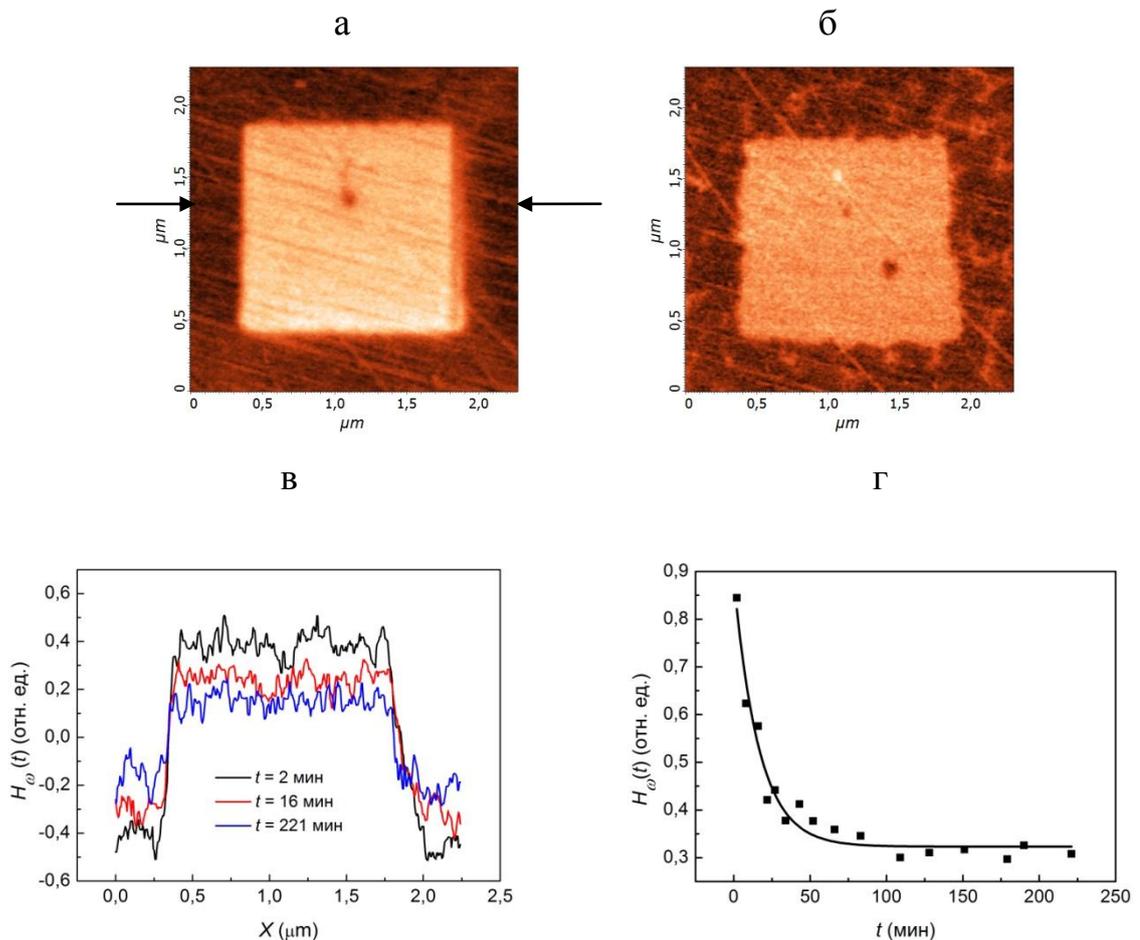


Рис.4.7. а, б - PFM-изображения доменного квадрата, записанного в SBN-0,61 с помощью СЗМ-метода, полученные спустя 5 мин и 4 часа после записи. в – изменение во времени профиля сечения PFM-изображения доменного квадрата (а) вдоль выделенного направления. г – кинетика релаксации сигнала  $H_0$ , усредненного для доменного квадрата (а). Сплошная линия – аппроксимация зависимости функцией (4.1).

наблюдения после записи, релаксирует далее очень медленно, не исчезая за интегральное время наблюдения в течение 10 дней. Таким образом, время жизни такой квазинепрерывной доменной 2D-структуры на порядки превышает этот показатель для 1D-структуры (линии), записанной с той же дискретностью и полностью исчезающей за 20 часов наблюдения. Распад полосчатой 2D-доменной структуры, состоящей из антипараллельных доменов, очень близок по характеру и кинетике к релаксации доменного квадрата и будет обсуждаться подробнее в разделе 5.1.

Возвращаясь к модели М. Молоцкого [86], наблюдаемое возрастание устойчивости квазинепрерывного квадрата по сравнению с линией можно было

бы объяснить разницей исходных площадей доменных ансамблей. Сравнение кинетики распада доменных квадратов (рис. 4.8), записанных в SBN-0,61 с разной исходной площадью, показало, что замедление релаксации действительно происходит с увеличением начальной площади записываемого домена, что является подтверждением результата, полученного на точечных доменах (рис. 4.3). Однако при переходе от субмикродоменов, для которых эта зависимость выполняется, к объектам микроскопического масштаба (кривые 2 и 3 на рис. 4.8), было обнаружено, что в случае дальнейшего увеличения начальной площади домена на микроуровне его относительная остаточная площадь ( $S/S_0$ ) на больших временах наблюдения практически не зависит от начального размера объекта (табл. 4.5). Таким образом, домены, записанные с минимальными линейными размерами порядка 1 мкм и больше, демонстрируют сходную по параметрам кинетику релаксации вне зависимости от исходного размера.

Сравнивая домены разного масштаба с геометрической точки зрения, не трудно увидеть, что обсуждаемые домены в SBN-0,61 (квадраты (рис. 4.8) и точки (рис. 4.3)) довольно существенно отличаются по исходному значению приведенного периметра  $P_0/S_0$  (табл. 4.6) в зависимости от исходной площади  $S_0$  домена ( $P_0$  – исходный периметр одиночного домена или доменного ансамбля). Фактически данный параметр характеризует поверхностную протяженность доменных границ в расчете на площадь домена или ансамбля, и с увеличением начальной площади домена он заметно уменьшается. Как видно из обобщающей табл. 4.6, с увеличением исходного размера точечного домена и, соответственно, с уменьшением  $P_0/S_0$ , т.е. уменьшением протяженности доменных границ в расчете на домен, относительная остаточная площадь рассматриваемых доменов  $S/S_0$  (величина остаточного сигнала соответствующих релаксационных кривых при выходе на насыщение) существенно возрастает и, начиная с  $P_0/S_0 \leq \sim 3 \text{ мкм}^{-1}$ , выходит на насыщение (рис. 4.8). Таким образом, с переходом размера домена из субмикро- на микроуровень поверхностная плотность доменных границ в расчете на домен сильно падает, что сопровождается значительным увеличением

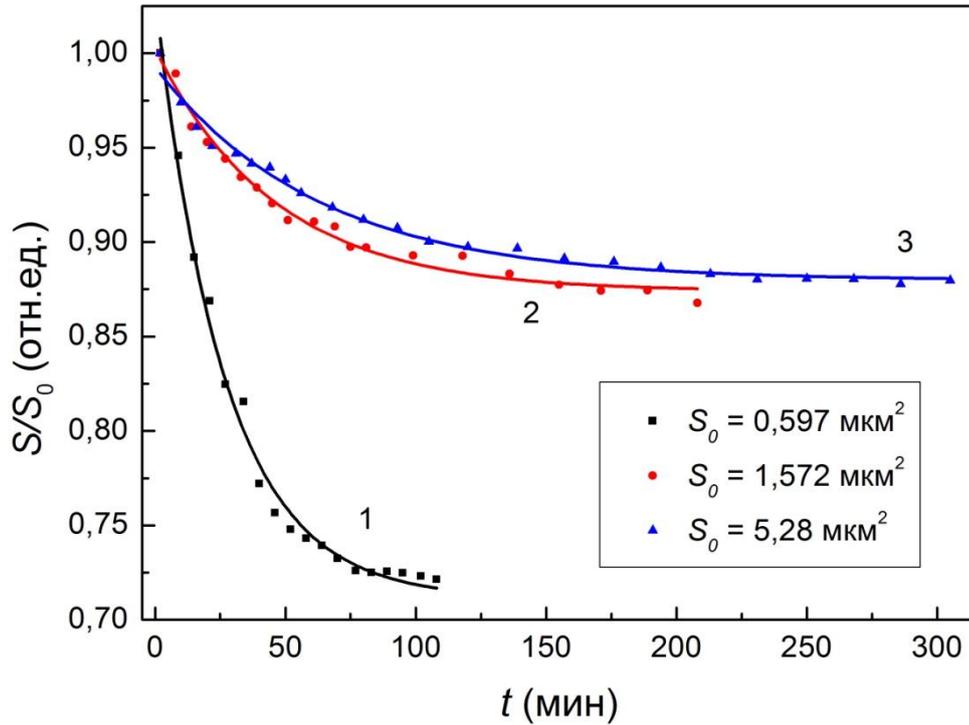


Рис.4.8. Кинетика релаксации доменных квадратов разной площади в SBN-0,61 (параметры записи  $\Delta = 15,33$  нм,  $t_p=50$  мс,  $U_{DC}=10$  В). Сплошные линии – аппроксимация зависимостей функцией (4.1.)

**Таблица 4.5.** Параметры кинетики распада доменных квадратов разной площади, записанных в кристалле SBN-0,61, по данным аппроксимации зависимости  $S/S_0(t)$  функцией  $Y = Y_0 \exp(-t/\tau) + Y_r$ .

$S_0, \text{мкм}^2$	$Y_0$	$\tau, \text{мин}$	$Y_r$
5,28	$0,113 \pm 0,0027$	$63,00 \pm 3,90$	$0,880 \pm 0,0017$
1,57	$0,128 \pm 0,0038$	$45,93 \pm 3,35$	$0,874 \pm 0,0026$
0,597	$0,320 \pm 0,0073$	$26,55 \pm 1,51$	$0,711 \pm 0,0044$

**Таблица 4.6.** Относительная остаточная площадь доменов  $S/S_0$  в кристалле SBN-0,61 (по данным релаксации  $S(t)$  для точечных доменов (рис. 4.2) и квадратных доменов (рис. 4.7) при выходе кривых на насыщение) в зависимости от начальных геометрических параметров объектов (площади  $S_0$ , минимального линейного размера  $R_0$ , отношения периметра к площади  $P_0/S_0$ ).

	$S_0$ , мкм <sup>2</sup>	$R_0$ , мкм	$P_0/S_0$ , мкм <sup>-1</sup>	$S/S_0$
ТОЧКИ	0,0499	0,252	15,87	0,46
	0,095	0,348	11,50	0,449
	0,12	0,391	10,23	0,613
	0,168	0,463	8,649	0,678
КВАДРАТЫ	0,597	0,773	5,177	0,711
	1,572	1,254	3,190	0,874
	5,28	2,298	1,741	0,88

**Таблица 4.7.** Относительный остаточный сигнал  $H_\omega/H_{\omega 0}$  для доменов разной дискретности в кристалле SBN-Nd (по данным релаксации  $H_\omega(t)$  для точек и линий (рис. 4.4) при выходе кривых на насыщение) в зависимости от начальных геометрических параметров объектов (расстояния между точками записи  $\Delta$ , минимального линейного размера  $R_0$  (диаметр доменов или средняя ширина линии), отношения периметра к площади  $P_0/S_0$ ).

	$\Delta$ , нм	$R_0$ , мкм	$P_0/S_0$ , мкм <sup>-1</sup>	$H_\omega/H_{\omega 0}$
ТОЧКИ	500	0,142	31,19	0,0566
	270	0,143	31,19	0,0570
ЛИНИИ	110	0,139	25,73	0,1353
	50	0,199	18,31	0,369

устойчивости записанного домена. Возвращаясь к релаксации линий в SBN-Nd (рис. 4.5, табл. 4.7), можно также проследить зависимость относительного остаточного сигнала  $H_\omega/H_{\omega 0}$  (при выходе кинетических кривых на насыщение) от параметра  $P_0/S_0$ , который значительно различается для доменных линий разной дискретности. Как видно из табл. 4.7, при переходе от дискретной линии к квазинепрерывной с уменьшением  $\Delta$  поверхностная плотность доменных границ

$(P_0/S_0)$  в расчете на ансамбль резко падает, что приводит к увеличению стабильности доменного ансамбля.

Несмотря на то, что в литературе имеется огромное число публикаций по записи доменных ансамблей в различных сегнетоэлектрических кристаллах (см. ссылки в [42]), зависимость устойчивости доменной структуры от ее геометрии (дискретности и размерности) практически не изучалась. Впервые влияние топологии доменной структуры на время ее жизни было отмечено в работе [58]. Полученный нами объем результатов по релаксации доменных структур различной геометрии и размерности позволяет предположить существование кооперативных взаимодействий между точечными доменами, составляющими ансамбль. Роль этих взаимодействий в обеспечении устойчивости записываемых доменов становится более выраженной при переходе от 1D- к 2D-доменным структурам. Более высокая стабильность доменных квадратов и полосчатых 2D-структур по сравнению с линиями в соответствии с интуитивными соображениями является следствием усиления планарных взаимодействий одиночных доменов с увеличением размерности структуры. Влияние таких взаимодействий начинает проявляться уже в случае дискретных ансамблей различной размерности (рис. 4.6), записанных с  $\Delta=270$  нм и состоящих, на первый взгляд, из пространственно разнесенных доменов, и становится более сильным при переходе к квазинепрерывным доменным структурам (рис. 4.5). В рамках традиционных представлений динамики доменов в модельных сегнетоэлектриках данный эффект, наблюдаемый в SBN, не объясним, что косвенно позволяет интерпретировать его с точки зрения релаксационной природы изучаемого кристалла. Кроме того, с переходом от дискретных структур к квазинепрерывным на устойчивости записанных структур начинает сказываться геометрический фактор, характеризующий плотность доменных стенок для доменного ансамбля. С ростом данного параметра увеличивается скорость релаксации домена и уменьшается время его жизни. Сопоставляя объекты одинаковой дискретности, но различной исходной площади, можно сказать, что увеличение данного параметра также

играет определяющую роль в уменьшении устойчивости доменов при переходе от доменов микроскопического масштаба к наноразмерным доменам.

#### 4.2. Температурная устойчивость микродоменных структур

В дополнение к относительно высокой временной устойчивости микродоменные структуры, записанные в поле СЗМ, демонстрируют довольно хорошую температурную стабильность. В данном разделе приводятся результаты влияния температурного отжига на устойчивость записанных доменов. В качестве объекта изучения была выбрана периодическая знакопеременная доменная структура (период  $d=3,64$  мкм, параметры записи:  $U_{DC} = \pm 50V$ ,  $t_p=7$  мс,  $\Delta = 78$  нм), записанная на кристалле SBN-0,61, представляющая практический интерес с точки зрения преобразования частот лазерного излучения в режиме фазового квазисинхронизма.

Динамику доменов, наблюдаемую после температурного воздействия на кристалл, анализировали путем оценки изменения площади доменов в пределах полос одного знака (с поляризацией  $-P_s$ , «светлых областей» на рис.4.9) после отжига в течение 90 мин при температурах в интервале от  $T = 29^\circ C$  до  $T_m + 30^\circ C$  (рис. 4.10). Рассчитывался параметр так называемой доменной плотности, выражаемый как отношение остаточной площади доменов  $S$  в структуре, отожженной при данной температуре  $T$ , к исходной площади доменов  $S_0$  (в структуре, записанной и визуализированной при  $T=29^\circ C$ ) (рис. 4.9 (a)). Этот параметр характеризует остаточную поляризацию в рассматриваемой области после проведения отжига. В каждой экспериментальной точке отжигу подвергалась свежезаписанная доменная структура. Отжиг при температурах ниже температуры фазового перехода  $T_C (\approx T_m)$  приводил к незначительному изменению структуры, сопровождающемуся появлением доменов противоположного направления поляризации внутри исходной области однородной поляризации. После отжига при  $T = T_C$  и выше происходит более выраженный распад поляризованного состояния с размыванием границ между полосами. Однако даже после длительного отжига при температурах вплоть до  $T = T_C + 30^\circ C$  в пределах заполяризованной области кристалла сохраняется

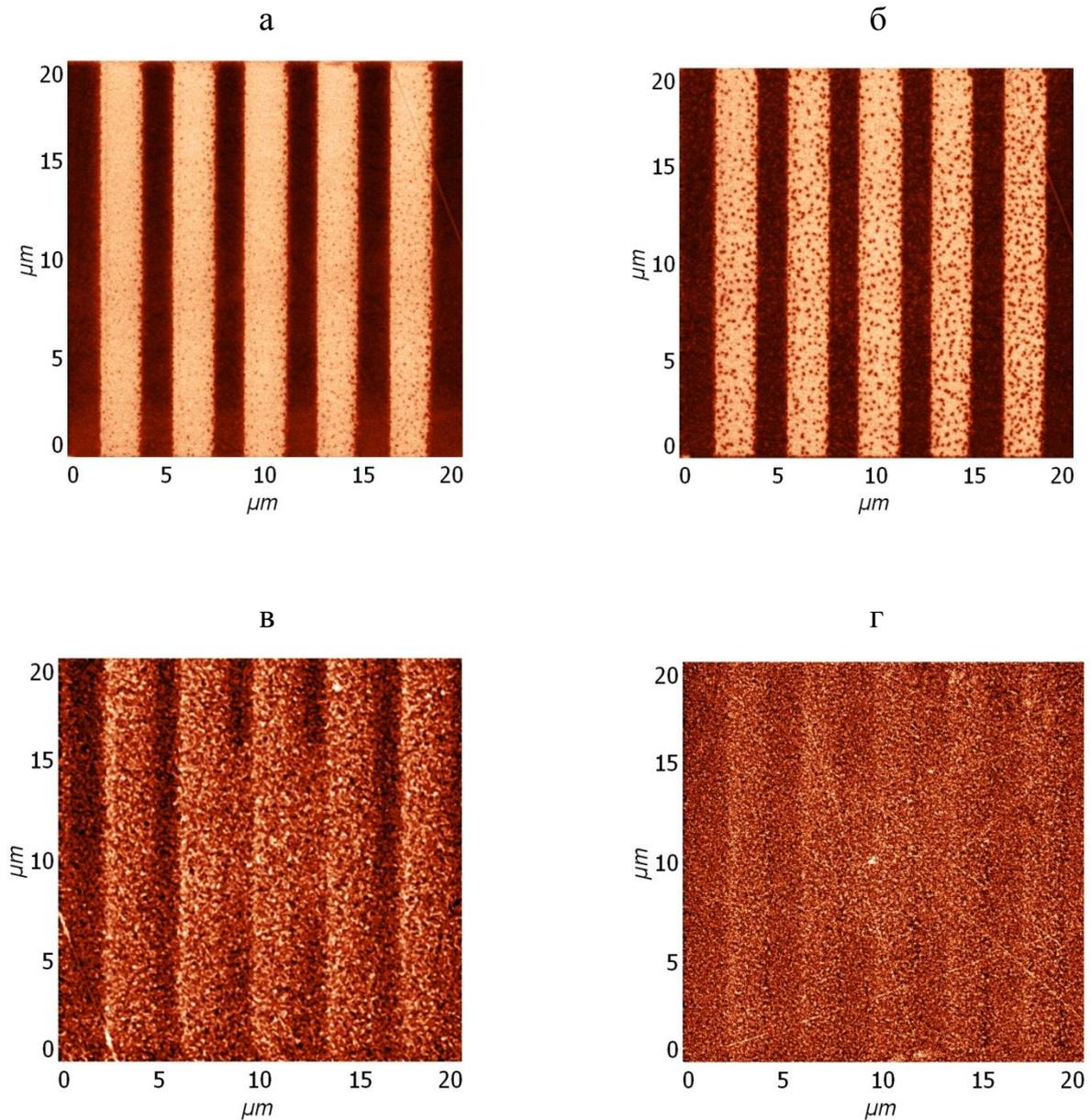


Рис. 4.9. PFM-изображения микродоменной знакопеременной структуры в SBN-0,61, полученные при  $t=29^\circ\text{C}$  после выдержки в течение 90 мин при различных температурах (а –  $29^\circ\text{C}$ , б –  $50^\circ\text{C}$ , в –  $80^\circ\text{C}$ , г –  $110^\circ\text{C}$ ).

определенная величина остаточной поляризации, отличная от среднего уровня поляризации полидоменного фона (рис. 4.9 (г)). Пьезоэлектрический контраст  $-P_s$  и  $+P_s$  полос все еще различается после отжига при  $T_C$  и выше. При сохранении общей геометрии структуры на PFM-изображении (рис. 4.9 (г)) это проявляется в виде периодической модуляции сигнала  $H_\omega$  в пределах исходного доменного ансамбля.

Фундаментальным свойством релаксорных сегнетоэлектриков является существование в некоторой температурной области выше  $T_m$  полярных

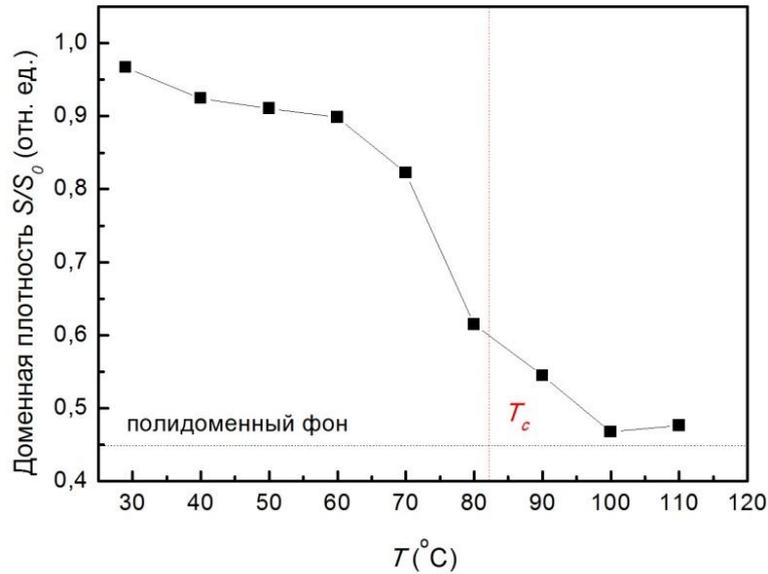


Рис. 4.10. Термический отжиг микродоменной знакопеременной структуры в SBN-0,61, записанной в поле СЗМ.

нанокластеров в неполярной матрице [18]. Согласно данным макроскопических измерений [18-19, 22], при охлаждении такого кристалла из высокотемпературной фазы до температуры  $T_B$ , на несколько сотен градусов превышающей  $T_m$  (300 °C для SBN-0,61 [22]), при сохранении общей симметрии, характерной для параэлектрической фазы кристалла, происходит формирование полярных участков сегнетоэлектрической структуры нанометрового масштаба. Причину этого явления связывают с неупорядоченностью структуры релаксоров на локальном уровне. В нашем случае в качестве основы для объяснения квазистабильного поведения микродоменной структуры в SBN-0,61 при нагреве выше температуры фазового перехода можно применить модель RFIM, предложенную авторами [56, 81]. Согласно этому подходу, существование зарядового беспорядка в структуре релаксорного сегнетоэлектрика обеспечивает проявление сильного пиннинга, препятствующего полному переходу кристалла в параэлектрическое состояние при нагревании выше  $T_C$ . Применительно к результатам нашего эксперимента, силы пиннинга, обусловленные наличием случайно распределенных внутренних полей в объеме релаксора, предотвращают необратимое разрушение записанной микродоменной структуры. Там, где

пространственные флуктуации случайных полей способствуют образованию доменов другого знака, при  $T > T_C$  формируются полярные нанокластеры противоположного знака поляризации, трансформирующиеся при охлаждении кристалла ниже  $T_C$  в отсутствие поля в сегнетоэлектрические нанодомены («темные» пятна внутри «светлых» полос и наоборот). Таким образом, записанная микродоменная структура после нагрева до  $T = T_C + 30^\circ \text{C}$  не исчезает, а лишь частично распадается. Отжиг микродоменной решетки при  $T_B = 300^\circ \text{C}$  (в течение 30 мин) также не привел к ее полному «стиранию» (рис. 4.11). Это принципиально отличается от характера изменения поляризации модельных сегнетоэлектриков при нагревании, в которых после отжига в параэлектрической фазе наведенная полем поляризация исчезает.

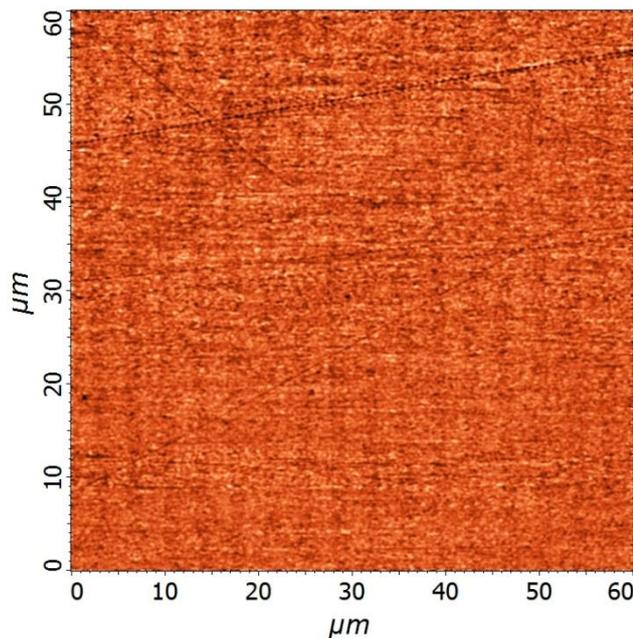


Рис. 4.11. PFM-изображение микродоменной знакпеременной структуры в SBN-0,61 ( $d=3,64$  мкм) после отжига при  $T_B = 300^\circ \text{C}$  в течение 30 мин.

### 4.3. Влияние УФ-излучения на кинетику релаксации доменов в SBN

Известно, что изменяя концентрацию носителей в объеме и на поверхностных уровнях (например, за счет неравновесных носителей), можно, в принципе, изменять доменную структуру сегнетоэлектрика [90, 91]. В основе этого явления определяющую роль играет влияние экранирования спонтанной поляризации на равновесную доменную структуру, кинетику ее образования и

непосредственно связанные с доменной структурой свойства (такие, например, как пирозаряд, электромеханический гистерезис и т.д.). Влияние фотоактивного освещения на доменную структуру сегнетоэлектрика и кинетику ее релаксации получило название «фотодоменного эффекта» [90].

Экспериментальное наблюдение фотодоменного эффекта широко представлено в литературе на примере сегнетоэлектриков-полупроводников  $\text{SbSI}$  и  $\text{BaTiO}_3$  (см. ссылки в [90]). Для кристалла релаксорного сегнетоэлектрика  $\text{SBN}$  легированного примесью  $\text{Ce}^{3+}$ , проведены исследования влияния освещения на макроскопические процессы поляризации во внешнем поле и деполяризации при освещении УФ-излучением [82, 87, 92, 93]. Возможность исследования доменной структуры с помощью PFM-метода позволила нам впервые выполнить прямое наблюдение влияния освещения на микродоменные структуры в кристалле  $\text{SBN}$ , а именно: визуализировать процессы перестройки структур при фотоиндуцировании проводимости и проанализировать кинетику установления равновесного размера домена на поверхности полярного  $c$ -среза кристалла.

В качестве объекта исследования был выбран кристалл  $\text{SBN-0,61c}$  концентрацией примеси 0,25 вес.%  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  ( $\text{SBN-Nd}$ ), охлажденный в нулевом поле (исходно полидоменный). Этот состав был выбран для увеличения фоточувствительности  $\text{SBN}$  в области ближнего УФ-излучения (на краю собственного поглощения, при  $\lambda \leq 450$  нм). На рис. 4.12 приведен спектр поглощения кристалла  $\text{SBN}$ , легированного примесью  $\text{Nd}^{3+}$  [94]. Для освещения кристалла использовался светодиод, который обеспечивал импульсный световой поток с интенсивностью  $I_{\text{pulse}}=350$  мВт/см<sup>2</sup> (длительность импульсов  $t_{\text{pulse}} = 5$  с и интервал между импульсами  $\Delta t_{\text{pulse}} = 10$  мс) и  $\lambda=365$  нм, т.е. в широкой полосе поглощения кристалла. Освещение УФ-излучением проводилось в течение 2, 5 или 25 мин непосредственно после записи домена и получения его первого PFM-изображения. Исследовалось влияние освещения на релаксацию микродоменных структур различной конфигурации - в форме квадратов и доменных решеток, созданных в поле зонда СЗМ. Для случая квадратных доменов запись велась на так называемой предварительно поляризованной подложке (квадрате большего

размера, записанного с помощью подачи потенциала напряжения противоположного знака).

Подробно характер распада микродоменов в SBN во времени в отсутствие освещения рассмотрен в гл. 4.1. Необходимо отметить, что для кристалла SBN-Nd предварительно проведенные «темновые» исследования распада квадратных доменов выявили некоторое различие кинетики релаксации для доменов разного знака. Рис. 4.13 и 4.14 представляют результаты наблюдения распада доменных квадратов, записанных напряжением  $U_{DC}$  противоположных знаков, при идентичных интервалах времени после записи. Обозначим « $-P_s$ » направление

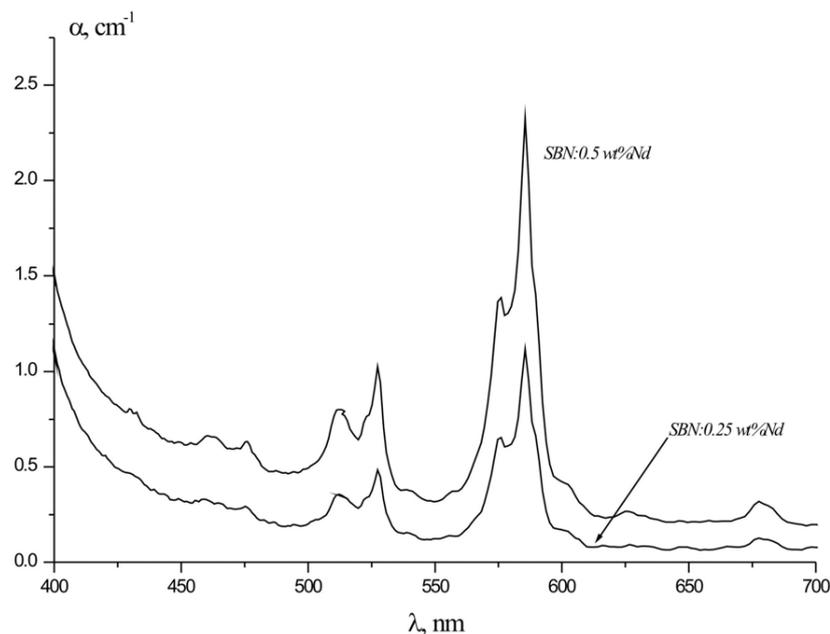


Рис. 4.12. Спектр поглощения SBN-Nd [94].

поляризации «светлого» домена, записанного напряжением  $+U_{DC}$  (вставка на рис. 4.13); направление поляризации «темного» домена, записанного напряжением  $-U_{DC}$ , - соответственно, « $+P_s$ » (вставка на рис. 4.13). PFM-изображения на рис. 4.12 (а) и (б) иллюстрируют кинетику распада квадратного  $-P_s$ -домена без освещения и после освещения в течение 25 мин. На рис. 4.14 (а) и (б) приведены соответствующие изображения для  $+P_s$ -домена. Даже из визуальной оценки PFM-изображений видно различие кинетики распада доменов противоположного знака

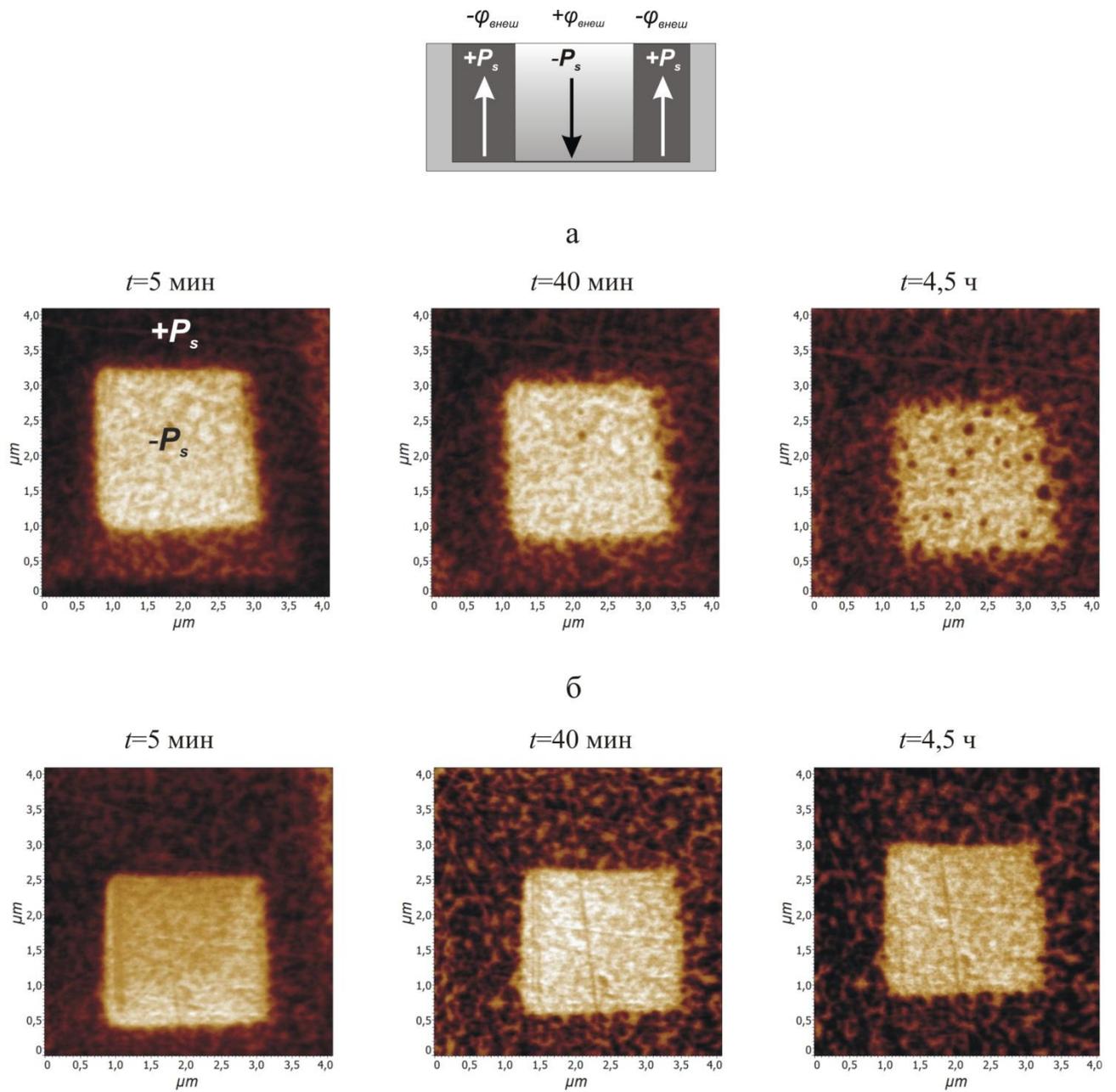


Рис. 4.13. PFM-изображения  $-P_s$ -квадратных доменов, записанных внутри  $+P_s$ -предполяризованной области, полученных непосредственно после записи, через 40 мин и через 4,5 часа после записи: а – домен, не подвергавшийся воздействию УФ-освещения; б – домен, освещенный в течение 25 мин после записи и получения первого PFM-изображения. На вставке – схематическое изображение среза кристалла перпендикулярно исследуемой поверхности ( $\varphi$  – потенциал прикладываемого поля).

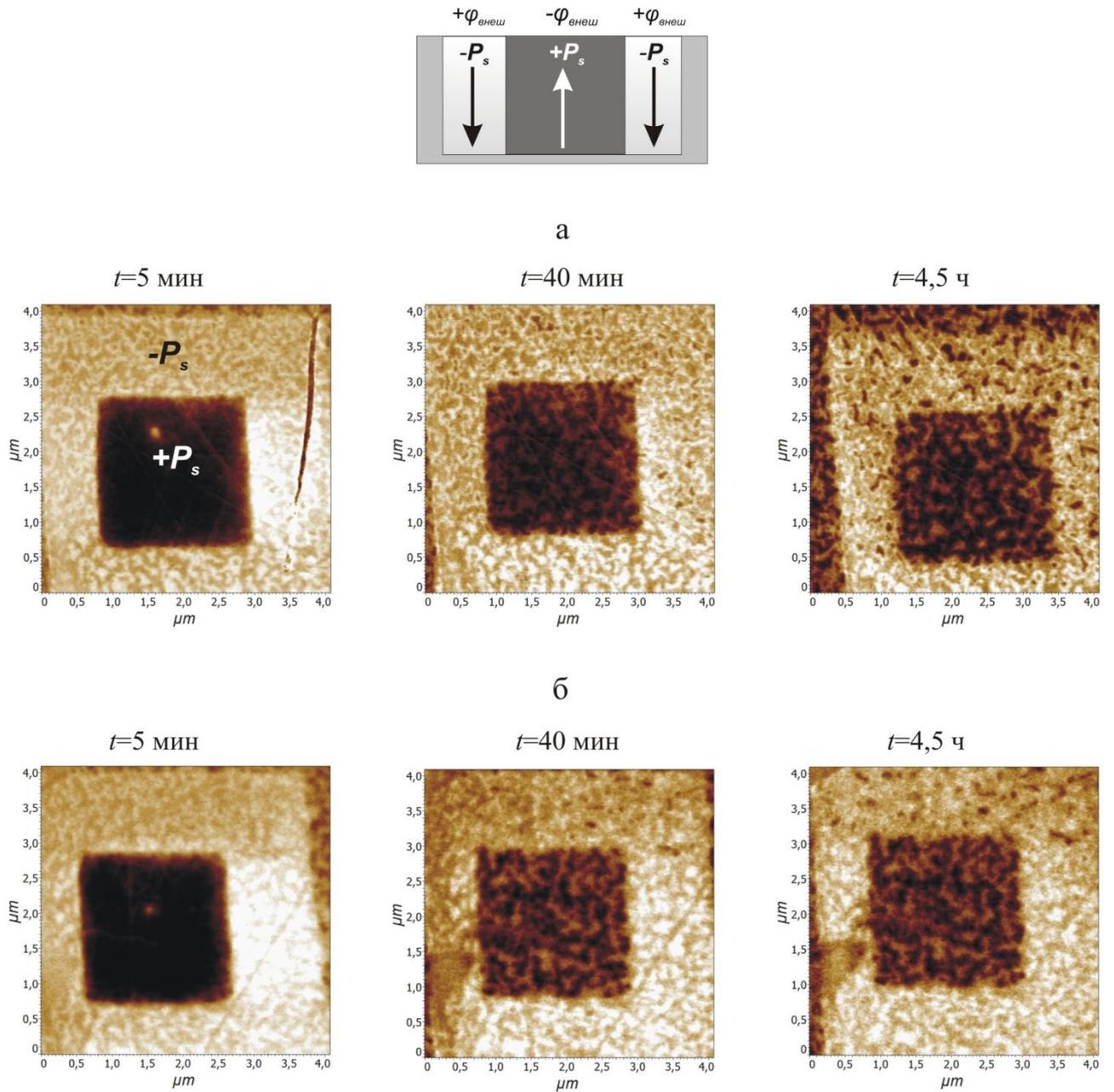


Рис. 4.14. PFM-изображения  $+P_s$ -квадратных доменов внутри  $-P_s$ -предполяризованной области, полученные непосредственно после записи, через 40 мин и через 4,5 часа после записи: а – домен, не подвергавшийся воздействию УФ-освещения; б – домен, освещенный в течение 25 мин после записи и получения первого PFM-изображения. На вставке – схематическое изображение среза кристалла перпендикулярно исследуемой поверхности ( $\varphi$  – потенциал прикладываемого поля).

и можно сделать следующие выводы: 1) в отсутствие освещения полидоменизация  $+P_s$ -квадратов происходит быстрее (рис. 4.13 (а) и 4.14 (а)); 2) освещение стабилизирует  $-P_s$ -квадраты и ускоряет распад  $+P_s$ -квадратов.

Количественная характеристика процесса релаксации доменов производилась путем оценки изменения во времени параметра относительной остаточной площади  $S/S_0$  ( $S$  – площадь домена в данный момент времени  $t$ ,  $S_0$  – исходная площадь домена). Кинетика распада микродоменов разного знака в отсутствие освещения приведена на рис. 4.15. При сравнении «темновых» кривых для доменов разных знаков видно, что уменьшение площади неосвещенного  $-P_s$ -квадрата на конечный момент наблюдения ( $\sim 4,5$  ч после записи) составляло  $\sim 5$ -12 % от исходного значения данного параметра (рис. 4.15, зеленые кривые), тогда как в случае  $+P_s$ -доменов порядка  $\sim 35\%$  (рис. 4.15, черная кривая). Времена релаксации таких структур, вычисленные при аппроксимации экспериментальных кривых функцией (4.1), для  $+P_s$ -домена превышают (табл. 4.8) таковые для  $-P_s$ -доменов в  $\sim 1,2$ -1,7 раза. Следует отметить, что три кинетические кривые для  $-P_s$ -доменов (рис. 4.15) приведены с целью отобразить статистический разброс данных, характерный для релаксации доменов этого знака (20% относительно среднего значения для времени релаксации  $\tau$  и 4% для величины остаточного сигнала  $Y_r$ ) и связанный, по-видимому, с неоднородностью свойств поверхности кристалла, наблюдаемой для доменов с данным направлением вектора поляризации. Конечный остаточный сигнал  $S/S_0$  для  $+P_s$ -доменов как при «темновых» измерениях, так и при освещении (рис. 4.17), на конечный момент времени наблюдения практически не менялся и был близок к величине доменной плотности, характерной для полидоменного фона, т.е. неоднородность в релаксации доменов данного знака от места к месту поверхности образца проявлялась менее выражено.

Освещение  $-P_s$ -квадрата УФ-излучением (в течение 25 мин) приводило к стабилизации домена: относительное уменьшение исходной площади домена в таком случае не превышало  $\sim 2$  % за полное время наблюдения (рис. 4.16,

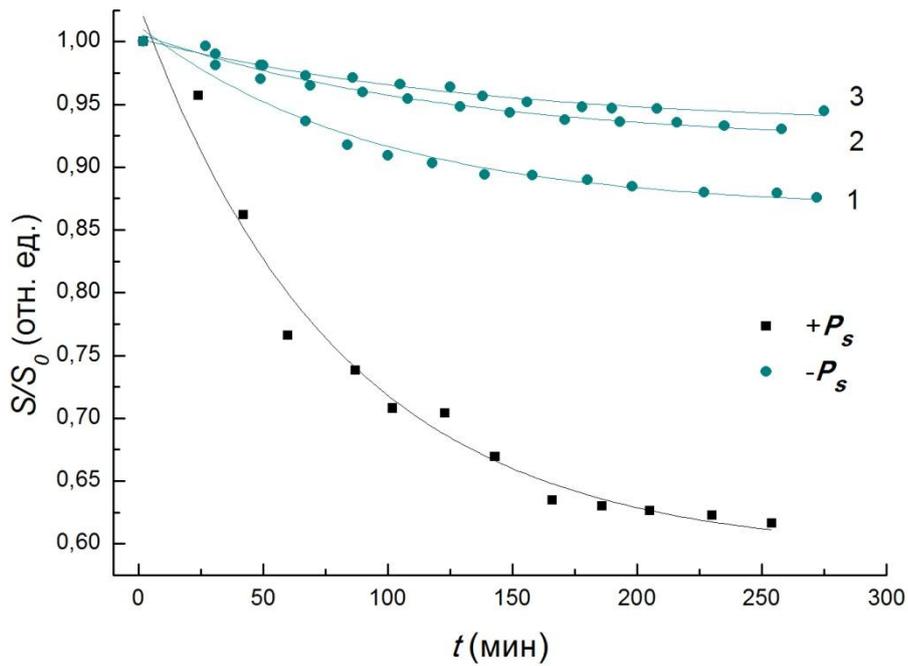


Рис. 4.15. Кинетика распада  $+P_s$ - и  $-P_s$ -квадратных доменов после выключения  $U_{DC}$  в отсутствие освещения. Сплошные линии – аппроксимация зависимостей функцией (4.1).

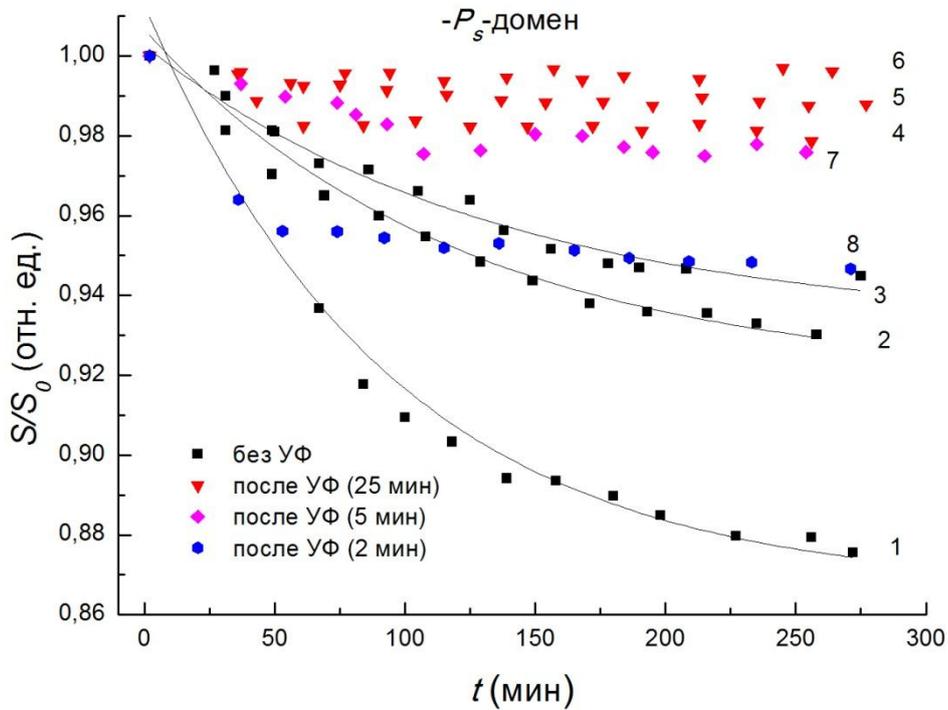


Рис. 4.16. Кинетика распада  $-P_s$ -квадратных доменов после выключения  $U_{DC}$ , не подвергавшихся освещению (1-3), освещенных в течение 25 мин (4-6), 5 мин (7) и 2 мин (8). Сплошные линии – аппроксимация зависимостей функцией (4.1).

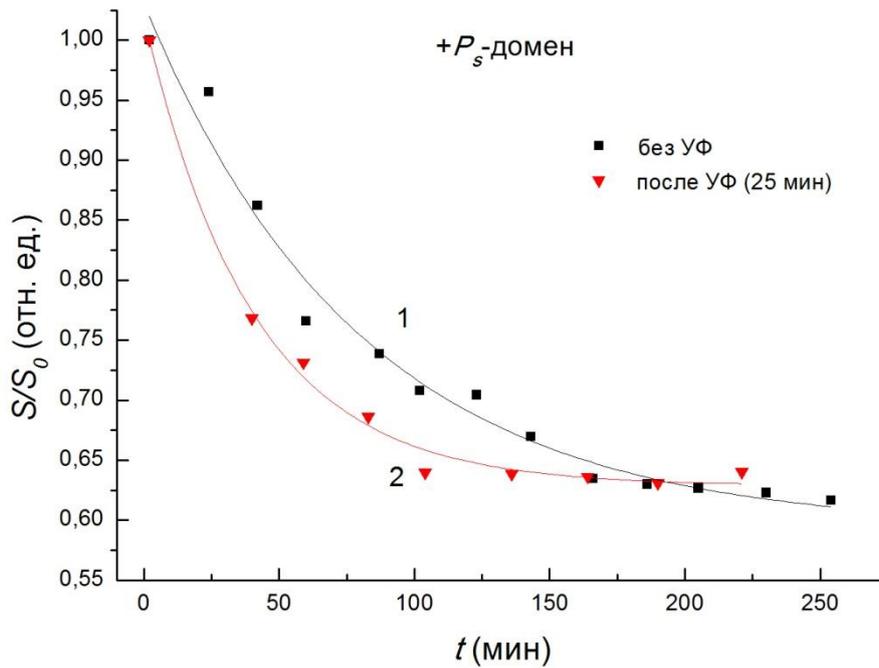


Рис. 4.17. Кинетика распада  $+P_s$ -квадратных доменов после выключения  $U_{DC}$ , не подвергавшегося освещению (1) и освещенного в течение 25 мин (2). Сплошные линии – аппроксимация зависимостей функцией (4.1).

Таблица 4.8. Параметры кинетики распада  $-P_s$ - и  $+P_s$ -доменов, созданных в кристалле  $SBN-Nd$ , по данным аппроксимации  $S/S_0(t)$  функцией  $Y = Y_0 \exp(-t/\tau) + Y_r$ .

Знак	$t_{UV}$ , мин	$Y_0$	$t$ , мин	$Y_r$
$-P_s$	0 (1)	$0,146 \pm 0,008$	$93,5 \pm 14,5$	$0,866 \pm 0,008$
	0 (2)	$0,088 \pm 0,005$	$121,6 \pm 19,5$	$0,919 \pm 0,006$
	0 (3)	$0,0705 \pm 0,005$	$134 \pm 2,80$	$0,932 \pm 0,005$
$+P_s$	0 (1)	$0,438 \pm 0,019$	$79,94 \pm 10,35$	$0,59 \pm 0,018$
	25 (2)	$0,390 \pm 0,012$	$40,40 \pm 2,97$	$0,629 \pm 0,006$

кривые 4-6). При этом внутри этого домена на конечный момент наблюдения не было обнаружено появления доменов обратного знака (рис. 4.13 (б)).

Критическое время освещения, достаточное для стабилизации  $-P_s$ -домена, составило 5 мин (рис. 4.16, кривая 7) (при времени освещения, равном 2 мин, эффект не наблюдался (кривая 8)). Аппроксимация кинетических кривых, полученных для  $-P_s$ -доменов после освещения, в данном случае не

выполнялась, поскольку столь незначительная релаксация  $S/S_0$  сопоставима с методической погрешностью измерений размеров домена ( $\sim 3\%$ ). Кинетика распада  $+P_s$ -квадрата после освещения приведена на рис. 4.17 (кривая 2). При том, что в результате освещения за полное время наблюдения ( $\sim 4,5$  ч после записи) конечное относительное уменьшение площади  $+P_s$ -домена составило приблизительно такую же величину, как и при «темновых» измерениях, время релаксации  $\tau$  сократилось в  $\sim 2$  раза (таблица 4.8). Таким образом, в отличие от  $-P_s$ -доменов, скорость полидоменизации для  $+P_s$ -областей после воздействия УФ-освещения увеличивается.

Исследование влияния УФ-освещения было также проведено для периодически поляризованной структуры ( $\sim 16 \times 16$  мкм), записанной непосредственно на полидоменной поверхности образца SBN-Nd, с целью уточнения однородности процессов релаксации (рис. 4.18). Кроме того, в таком случае исключается возможное влияние предварительной поляризации на поведение домена во времени, т.к. запись доменов обеих полярностей производилась в одинаковых условиях.

По результатам исследований распада доменной решетки в SBN-0,61 (см. Главу 5) в отсутствие освещения можно сказать, что релаксация доменов обоих знаков (как и в случае квадратов, раздел 4.1) заключается в уменьшении интенсивности амплитуды сигнала  $H_\omega$  и появлением внутри них точечных доменов противоположного знака. При этом кинетика их распада слегка асимметрична (рис. 5.2 (а)). После воздействия освещения, как и в предыдущих сериях экспериментов по изучению влияния УФ-облучения на распад квадратных доменов, было обнаружено, что освещением стабилизируются только  $-P_s$ -домены («светлые» полосы) (рис. 4.18). Несмотря на релаксацию по интенсивности, они сохраняют неизменность своей морфологии (однородность контраста, форму и положение границ) на всем протяжении наблюдения. «Темные»  $+P_s$ -полосы в результате освещения довольно быстро (уже по истечению 40 мин после записи) полидоменизируются и по интенсивности сигнала  $H_\omega$  становятся близкими к уровню окружающего структуру

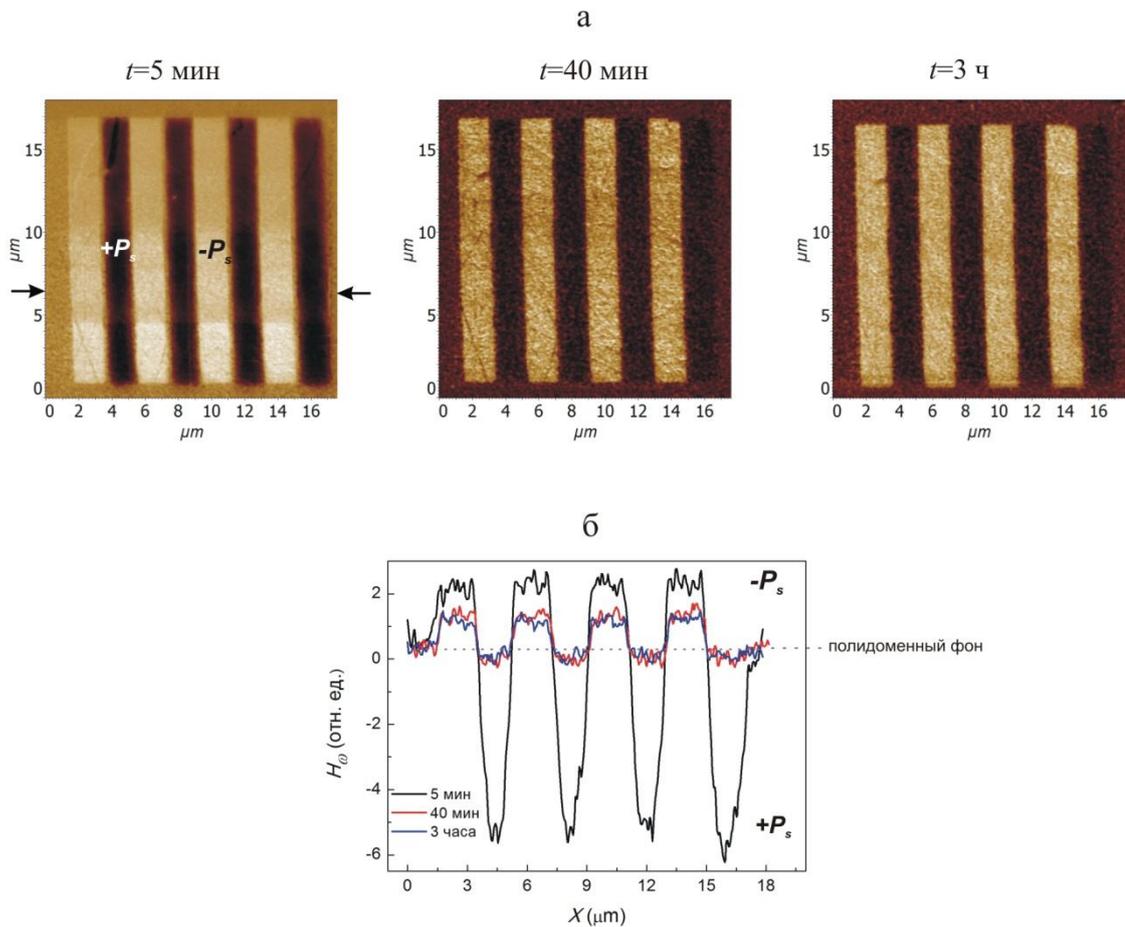


Рис. 4.18. Релаксация микродоменной решетки, освещенной после записи в течение 25 мин: PFM-изображения доменной решетки: через 5 мин после записи, через 40 мин после записи (непосредственно после освещения), через 3 ч после записи (а); (б) - изменение во времени профиля сечения PFM-изображения (а) вдоль выделенного направления.

полидоменного фона – становятся слабо различимыми (рис. 4.18 (а), (б)). Таким образом, асимметрия кинетики распада полос вследствие влияния освещения становится ярко выраженной. Согласно рис. 4.18 (а) закономерность описываемых процессов не носит случайный характер, т.к. степень и скорость полидоменизации доменов различного знака регулярно воспроизводится на достаточно большой площади исследования: «темные»  $+P_s$ -полосы практически пропадают – сливаются с окружающим полидоменным фоном, а «светлые»  $-P_s$ -полосы – сохраняют форму и однородны по интенсивности.

*Обсуждение результатов исследований влияния освещения на релаксацию микродоменов в SBN-Nd*

Согласно имеющимся в литературе представлениям [87, 92] о специфике релаксорных сегнетоэлектриков, причиной аномальных свойств таких материалов как неоднородных систем служат случайно распределенные в объеме кристалла внутренние электрические поля  $E_i$ . Поскольку процессы экранирования полей деполяризации свободными носителями заряда, зависящие от электропроводности, определяют сегнетоэлектрические свойства материала, для фоточувствительных релаксорных сегнетоэлектриков за счет экранирования неоднородно распределенных  $E_i$  неравновесными носителями заряда предполагается наличие специфических фотоиндуцированных эффектов. В частности, в [87, 92, 93] установлено, что в кристалле SBN с примесью  $\text{Ce}^{3+}$  в силу увеличения проводимости за счет фотоактивного освещения в результате экранирования  $E_i$  растут времена релаксации поляризации в постоянном электрическом поле и амплитуда петель гистерезиса, измеренных макроскопическими методами, а также замедляются процессы деполяризации [82].

Рассмотрим процессы релаксации доменов в SBN-Nd в отсутствие фотовозбуждения (рис. 4.15). Наблюдаемое в наших исследованиях различие в кинетике распада доменов разных знаков при выключенном освещении можно объяснить с позиций представлений о структуре кристалла. Согласно подходу, предлагаемому авторами [24], разупорядоченность катионов по структурным позициям приводит к появлению случайных  $E_i$  в объеме релаксорного сегнетоэлектрика SBN и, как следствие, превращает локальную свободную энергию в асимметричную двухминимумную функцию от поляризации. В силу неоднородности структуры глубина минимумов, соответствующих различным направлениям поляризации, распределена случайно внутри кристалла, однако, вообще говоря, суммарные объемы областей с различным соотношением минимумов по глубине неодинаковы. В связи с этим даже в равновесных условиях в неполяризованном состоянии релаксорный сегнетоэлектрик

обладает общей макроскопической униполярностью. В соответствии с выводами, сделанными в [25] для легированных кристаллов SBN, неравенство объемов областей со взаимно противоположными направлениями спонтанной поляризации, т.е. униполярность, значительно увеличивается с усилением релаксорных свойств кристалла, например, при введении примеси. В рассматриваемом нами случае, разная скорость распада доменов, наблюдаемая в «темновых» измерениях, также может быть связана с униполярностью SBN, проявляющейся особенно выражено при гетеровалентном катионном замещении ионов  $\text{Sr}^{2+}$  ионами примеси  $\text{Nd}^{3+}$ . Проявлением униполярности у этого кристалла служит наблюдаемый нами экспериментально сдвиг петли пьезоэлектрического гистерезиса (рис. 3.1(б)), свидетельствующий о наличии в кристалле так называемого внутреннего поля смещения ( $E_b$ ) (таблица 3.1). Согласно работе [56], в рамках модели RFIM нанодомены противоположного знака поляризации, появляющиеся в процессе релаксации внутри заполяризованной области, образуются там, где пространственные флуктуации случайных полей способствуют инвертированному направлению поляризации. Используя данный подход к рассмотрению релаксации и учитывая довольно сильную униполярность исследуемого кристалла, можно сделать вывод о том, что домены разного знака, полученные путем приложения внешнего поля к неполяризованному SBN-Nd, в процессе установления равновесия в системе (установления равновесной доменной структуры) релаксируют с разной скоростью в соответствии с имеющимся в объеме кристалла распределением внутренних полей.

Перейдем к рассмотрению поведения доменной структуры в условиях фотовозбуждения. Как известно, скопление компенсирующих зарядов может вызвать перестройку доменной структуры до равновесной, отвечающей минимуму свободной энергии, в обычных условиях проявляющуюся как старение. Под действием фотоактивного освещения этот процесс ускоряется, и возникшая равновесная доменная структура должна обладать наибольшей стабильностью. Экспериментально, согласно литературным данным (см.

ссылки в [90]), в исследованиях кинетики распада монодоменного состояния в  $\text{SbSI}$  и  $\text{BaTiO}_3$  было выявлено ускорение полидоменизации под действием освещения. В ряде случаев эффект полярен: при освещении электрода, бывшего при поляризации анодом, скорость полидоменизации больше, чем при освещении катода. В работе В.М. Фридкина [90] показано, что эффективность влияния неравновесных носителей на доменную структуру определяется соотношением толщины поверхностного слоя и длины экранирования Дебая  $l_{\text{экр}}$ . Существование в сегнетоэлектриках поверхностных слоев (что эквивалентно наличию диэлектрического зазора) приводит к возникновению в закороченном монодоменном кристалле некоторого поля деполяризации, обуславливающего полидоменизацию. При освещении  $l_{\text{экр}}$  уменьшается, что вызывает перераспределение внутреннего поля: рост поля у поверхности и его уменьшение в объеме. Таким образом, увеличение приповерхностного поля может служить причиной ускорения процессов полидоменизации (уменьшению униполярности в кристалле). При этом наблюдаемая поляризация фотодоменного эффекта может быть объяснена, если учесть асимметрию поверхностного слоя относительно направления поляризации, т.к. вообще говоря, положение поверхностных уровней в запрещенной зоне кристалла может быть различным для противоположных торцов доменов. Исследование же фотодоменного эффекта в режиме естественной поляризации, т. е. для полидоменного сегнетоэлектрика, в ряде случаев обнаруживает противоположный (ускорению полидоменизации) эффект (см. ссылки в [90]). В этих случаях освещение увеличивает униполярность сегнетоэлектрика (за счет перезарядки поверхностных уровней), тем самым приводит к укрупнению доменов. Таким образом, влияние неравновесных носителей на сегнетоэлектрическую доменную структуру согласно [90] представляет собой суперпозицию этих двух явлений.

В рассматриваемом нами случае в качестве объекта исследования выступают метастабильные (неравновесные) домены, представляющие собой «монодоменизированные» участки микроскопического масштаба с разным знаком

поляризации, созданные на поверхности неполяризованного (полидоменного) релаксорного сегнетоэлектрика. Различие в воздействии фотоактивного излучения на кинетику распада доменов различных знаков можно объяснить согласно [90], выдвинув предположение об отличии глубин доменов  $h$  по отношению к  $l_{экр}$  для SBN-Nd при освещении. Отметим, что в результате действия фотоактивного освещения в соответствии с [90] за счет появления дополнительного вклада компенсирующих зарядов  $l_{экр}$  уменьшается. Если предположить, что  $-P_s$ -домен «неглубокий» и глубина для него сопоставима с  $l_{экр}$  при освещении, то в результате фотовозбуждения он становится полностью заэкранированным и проявляет устойчивость к релаксации во времени. Если же  $h$  (в рассматриваемом эксперименте для  $+P_s$ -домена) значительно превышает  $l_{экр}$ , то экранирование поляризации для такого домена происходит лишь в приповерхностной области. Существование суммарного приповерхностного поля в таком случае согласно [90] приводит к зародышеобразованию доменов противоположного знака в имеющемся монодоменизированном участке кристалла. Этот процесс может служить причиной более быстрой релаксации  $+P_s$ -домена и в отсутствие освещения (если  $h > l_{экр}$ ), а в соответствии с [90] при фотоиндуцировании проводимости, т.е. с уменьшением  $l_{экр}$ , склонность к полидоменизации такого домена еще более возрастает. Изучение зависимости кинетики распада домена от его глубины при воздействии фотоактивного освещения требует проведения дальнейших исследований. Из имеющихся экспериментальных данных, косвенно судить о различной глубине доменов разного знака позволяет лишь исходное различие сигналов  $H_\omega$  для  $+P_s$  и  $-P_s$ -доменов ( $H_\omega(+P_s) > H_\omega(-P_s)$ ) в периодически поляризованной структуре (рис. 4.18), качественно свидетельствующее о различии в объемах переключенных областей. Кроме того, смещенность макроскопических петель гистерезиса для этого кристалла (рис. 3.3) вдоль отрицательного направления ординаты (при подаче отрицательного потенциала напряжения на кристалл) также демонстрирует большой объем переключаемой области при поляризации отрицательным потенциалом (т.е. при создании  $+P_s$ -области).

Кроме того, учитывая также неэквивалентность поверхностных слоев у  $-P_s$ - и  $+P_s$ -поверхностей в сегнетоэлектриках (обусловленную полярностью кристалла и различием физико-химических свойств противоположных торцов домена), отмеченную в литературе [90, 95], с большой вероятностью можно ожидать асимметрию воздействия освещения на кинетику релаксации соответствующих торцов доменов. А именно, принимая во внимание то, что более высокая плотность доменов (в силу наличия внутренних электрических полей объемных зарядов экранирования, инжекции или присутствия барьеров Шоттки) в SBN (и у других сегнетоэлектриков) характерна для области отрицательного электрода [95, 96], повышенную скорость полидоменизации у  $+P_s$ -домена (полученного у отрицательного электрода) при воздействии освещения можно считать вполне обоснованной.

Рассмотрим специфику наблюдаемого фотоиндуцированного эффекта с точки зрения релаксорной природы изучаемого фоточувствительного сегнетоэлектрика. Возвращаясь к «темновым» измерениям релаксации доменов в чистом и легированном кристаллах SBN (раздел 4.1), отметим, что замедление релаксации доменов в кристалле с примесью связывалось с увеличением роли экранирования случайных внутренних полей с увеличением проводимости кристалла при введении примеси. В работе [25] также отмечается влияние увеличения концентрации свободных носителей заряда на процесс замедления деполяризации при легировании кристалла, объясняемое усилением экранирования при перераспределении пространственного заряда и появлением дополнительного внутреннего поля  $E_i$ , увеличивающего асимметрию локальной свободной энергии. Исходя из данного представления, в нашем случае за время освещения, большего или сопоставимого с  $\tau_M$ , за счет перераспределения пространственного рельефа полей  $E_i$  в результате экранирования также возможен рост униполярности кристалла, усиливающий различие в кинетике распада доменов различных знаков. Отметим, что минимальное время освещения, начиная с которого наблюдается влияние фотоактивного света на релаксацию доменов, составляет 5 мин, т.е. оно

сопоставимо со временем диэлектрической релаксации в данном материале (согласно оценкам в разделе 3.3  $\tau_M \approx 1$  мин для SBN-Nd в отсутствие освещения, меняющееся незначительно при увеличении проводимости при освещении менее, чем на порядок), что говорит в пользу высказанного предположения.

Подводя итог обсуждения влияния освещения на микродомены в SBN-Nd, созданные в поле зонда СЗМ, можно заключить, что согласно проведенным нами исследованиям возможность увеличения проводимости кристалла с помощью легирования примесью  $\text{Nd}^{3+}$  в сочетании с облучением фотоактивным светом позволяет управлять доменной структурой в SBN на микроуровне. Изучение процессов релаксации доменных структур в таком материале при наличии и отсутствии фотовозбуждения позволило выявить связь внутренних случайных полей, характерных для релаксора, со спецификой распада доменов разного знака. Для уточнения природы наблюдаемых фотоиндуцированных эффектов и определения роли экранирования (объемного и поверхностного) в процессе установления равновесной доменной структуры в кристаллах SBN необходимо проведение дальнейших исследований в этой области. Полученные данные о влиянии фотопроводимости на микродоменные структуры в этом кристалле представляются важными не только с точки зрения физики релаксоров, но имеют практическое значение в отношении решения задачи улучшения сегнетоэлектрической памяти.

## **ГЛАВА 5. ГЕНЕРАЦИЯ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ НА РЕГУЛЯРНЫХ МИКРОДОМЕННЫХ СТРУКТУРАХ, СОЗДАНЫХ В КРИСТАЛЛАХ SBN С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА СЗМ**

Главной целью данного раздела было исследование микродоменных периодически поляризованных структур в кристаллах SBN, записанных с помощью метода СЗМ, на предмет способности к генерации второй гармоники лазерного излучения. В качестве метода диагностики нелинейно-оптических свойств таких структур был использован метод нелинейной дифракции. Выполненные исследования стимулированы возможностью развития практических применений регулярных доменных ансамблей в качестве систем для преобразования лазерного излучения в режиме фазового квазисинхронизма (QPM). Кристаллы SBN, характеризующиеся высоким значением квадратичной восприимчивости [4] и демонстрирующие уникальный эффект стохастического (широкополосного) преобразования оптической частоты на неупорядоченной доменной структуре [28, 65], представляются многообещающим материалом для реализации параметрических нелинейно-оптических процессов на доменных ансамблях. В данной главе представлены результаты наблюдений преобразования излучения Ti-сапфирового лазера во ВГ на приповерхностных микроскопических полосчатых структурах, состоящих из антипараллельных доменов, созданных в кристалле SBN-0,61 в поле зонда СЗМ.

### **5.1. Запись и характеристика периодически поляризованных структур в SBN с помощью метода СЗМ**

Для анализа возможности использования нелинейно-оптических методов для диагностики доменных структур, создаваемых методом СЗМ на поверхности сегнетоэлектрических кристаллов, в режиме растровой литографии в поле СЗМ-зонда нами были записаны периодические знакопеременные структуры в кристаллах SBN (рис.5.1 (а)) – системы доменных полос равной ширины одного знака поляризации, разделенных равными по ширине доменными полосами обратного знака поляризации. Такие 2D-микродоменные ансамбли, именуемые в дальнейшем доменными решетками, были сформированы при следующих

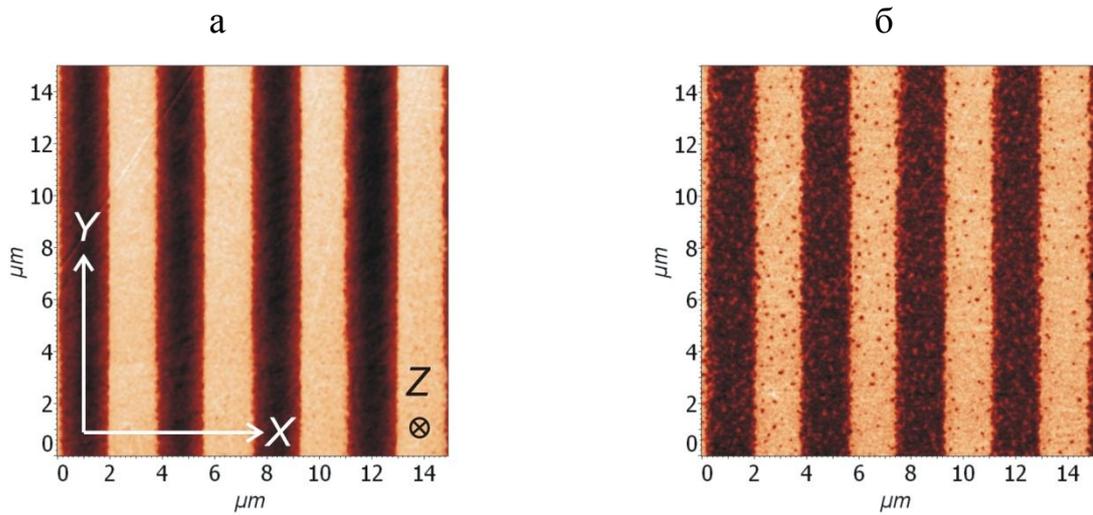


Рис.5.1. PFM-изображения участка доменной решетки, записанной с помощью СЗМ-метода, полученные спустя 5 мин (а) и 3 месяца (б) после записи. «Темные» и «светлые» полосы представляют  $+P_s$  и  $-P_s$ -домены, соответственно.

условиях экспозиции:  $\Delta_1 = \Delta_2 = 50$  нм,  $t_p = 3$  мс,  $U_{DC} = \pm 50$  В, с использованием максимально возможной области записи  $80 \times 80$  мкм. Пространственный период  $d$ , соответствующий ширине двух полос доменной решетки, задавался в процессе записи равным  $\sim 3,64$  мкм. Эта величина соответствует периоду доменной структуры, необходимому для удвоения частоты Тi-сапфирового лазера ( $\lambda_\omega = 800$  нм) в режиме QPM, т.е. выполнению равенства (1.13) для случая используемых в дальнейших нелинейно-оптических экспериментах углов падения фундаментального излучения в диапазоне  $30^\circ - 60^\circ$ .

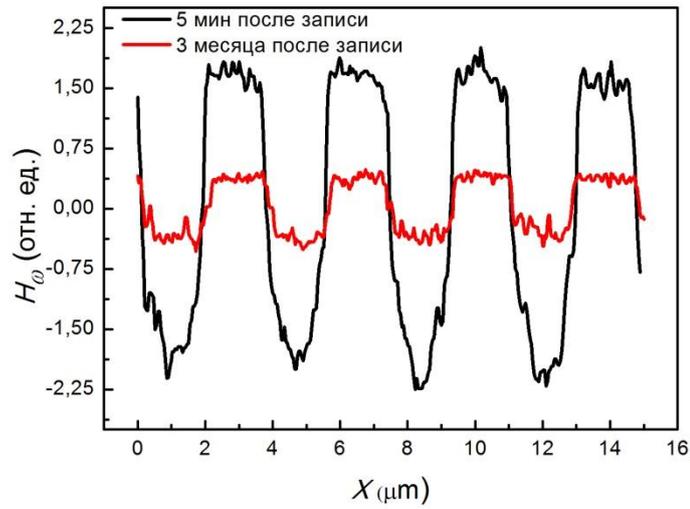
Визуализация записанной доменной решетки методом PFM выявила соответствие периода полученной структуры заданной величине. При этом граница между антипараллельными доменами оказалась размытой в области шириной порядка  $\sim 70$  нм. Такие расплывчатые границы между доменами представляют отличительную особенность SBN как релаксорного сегнетоэлектрика [56]. Кроме того, в отличие от кристаллов «жестких» сегнетоэлектриков, к примеру  $\text{LiNbO}_3$ , на границах  $180^\circ$ -доменов в SBN не наблюдается скачкообразных изменений топографического рельефа, что говорит в пользу отсутствия механического напряжения в этих областях в исследуемом кристалле.

Кинетика распада периодически поляризованной структуры (рис. 5.1 (а)) сходна с кинетикой релаксации доменного квадрата. Необходимо отметить, что записанная доменная решетка релаксировала однородно по всей заполяризованной области, при этом доменные полосы разного знака поляризации распались визуально приблизительно с одинаковой скоростью. На рис. 5.2 (а) показано изменение PFM-контраста данной структуры на примере профилей сечения соответствующих изображений участков решетки, полученных с интервалом в 3 месяца (рис. 5.1 (а) и 5.1 (б)). Как видно из рисунка, амплитуда измеряемого сигнала  $\Delta H_{\omega} = H_{\omega \max} - H_{\omega \min}$ , характеризующая различие контраста антипараллельных доменов, упала за это время на 80% от первоначальной величины. На рис. 5.2 (б) приведена кинетика релаксации сигнала  $H_{\omega}$  за период измерений, равный 8 дням. Из рисунка видно, что после значительного уменьшения сигнала в течение довольно короткого промежутка времени (нескольких часов) пьезоэлектрический контраст полос практически не меняется. Кроме того, по прошествии более длительного времени релаксация доменных решеток характеризуется появлением внутри полос обоих знаков нанодоменов противоположной поляризации («темные пятна» внутри светлых полос и наоборот, рис. 5.1 (б)). Очевидно, что приповерхностная доменная структура, искусственно созданная в кристалле, охлажденном в нулевом поле, проявляет с течением времени тенденцию к переходу в исходное полидоменное состояние, характеризующее объем кристалла вне записанной доменной решетки.

## **5.2. Результаты исследования записанных микродоменных решеток методом нелинейной дифракции**

После осуществления процедуры позиционирования лазерного пятна на регулярной доменной структуре, записанной в кристалле SBN-0,61, для различных углов падения  $\theta_i$  фундаментального излучения были измерены угловые зависимости интенсивности  $I_{2\omega}$  второй гармоники ( $\lambda_{2\omega} = 400$  нм), отраженной от доменной структуры. Для всех используемых нами в эксперименте углов падения  $\theta_i$  ( $30^\circ - 60^\circ$ ) наблюдалась характерная картина распределения  $I_{2\omega}$  в

а



б

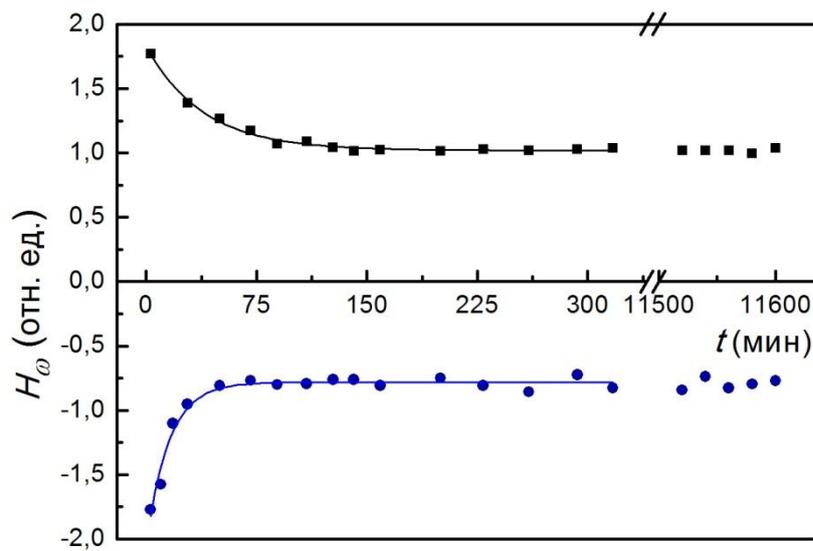


Рис.5.2.а - Изменение во времени профиля сечения PFM-изображения участка доменной решетки, показанной на рис. 5.1; черный профиль - спустя 5 мин после записи, красный – спустя 3 месяца. б – Кинетика релаксации сигнала  $H_{\omega}$ , усредненного вдоль  $+P_s$  (синие кружки) и  $-P_s$  (черные квадраты) полос участка доменной решетки (рис. 5.1.), соответственно. Сплошные линии – аппроксимация начальных участков зависимостей  $H_{\omega}(t)$  функцией 4.1.

**Таблица 4.2.** Параметры кинетики распада  $+P_s$  (синие кружки) и  $-P_s$  (черные квадраты) полос доменной решетки в кристалле SBN-0,61 по данным аппроксимации  $H_\omega(t)$  функцией  $Y = Y_0 \exp(-t/\tau) + Y_r$ .

	$Y_0$	$t$ , мин	$Y_r$
$+P_s$	$-1,27 \pm 0,084$	$15,2 \pm 1,80$	$-0,781 \pm 0,017$
$-P_s$	$0,808 \pm 0,0235$	$38,8 \pm 2,30$	$1,02 \pm 0,0082$

регистрируемом угловом диапазоне  $\theta_d$ , состоящая из нулевого центрального максимума, угловое положение которого в геометрии на отражение было равно углу падения (и принималось за  $0^\circ$  на  $I_{2\omega}(\theta_d)$ ), и двух боковых максимумов первого порядка (рис. 5.3). Несмотря на наличие значительного фонового сигнала ( $\sim 2500$  отн. ед.), присущее всем зависимостям  $I_{2\omega}(\theta_d)$ , центральный и боковые пики отчетливо разрешимы в выбранном диапазоне углов регистрации сигнала. В случае падения лазерного луча на область вне диагностируемой доменной структуры на зависимости  $I_{2\omega}(\theta_d)$  наблюдался только нулевой максимум (кривая 4, рис 5.3). Это позволяет предположить, что максимумы первого порядка  $I_{2\omega}$  второй гармоники являются следствием генерации и дифракции второй гармоники на записанной нами периодической структуре с модулированным знаком  $\chi^{(2)}$ .

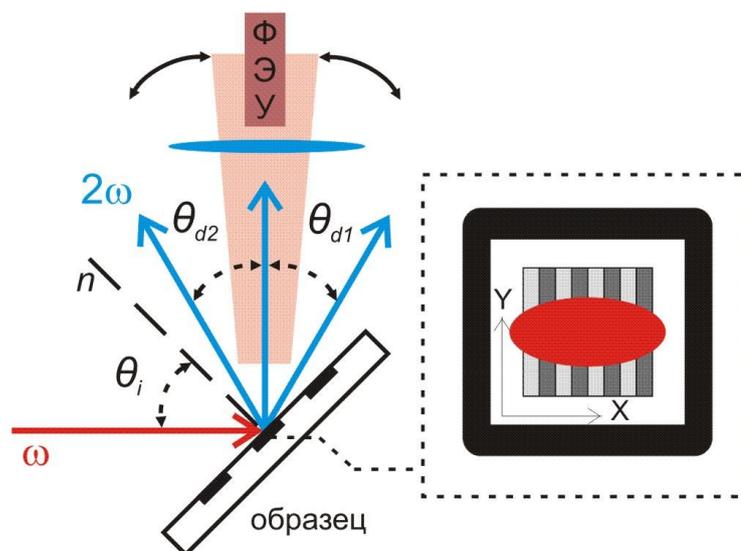


Рис. 5.3. Схема оптического эксперимента по нелинейной дифракции монохроматической волны с частотой  $\omega$  на микродоменной решетке, изображенной на вставке.

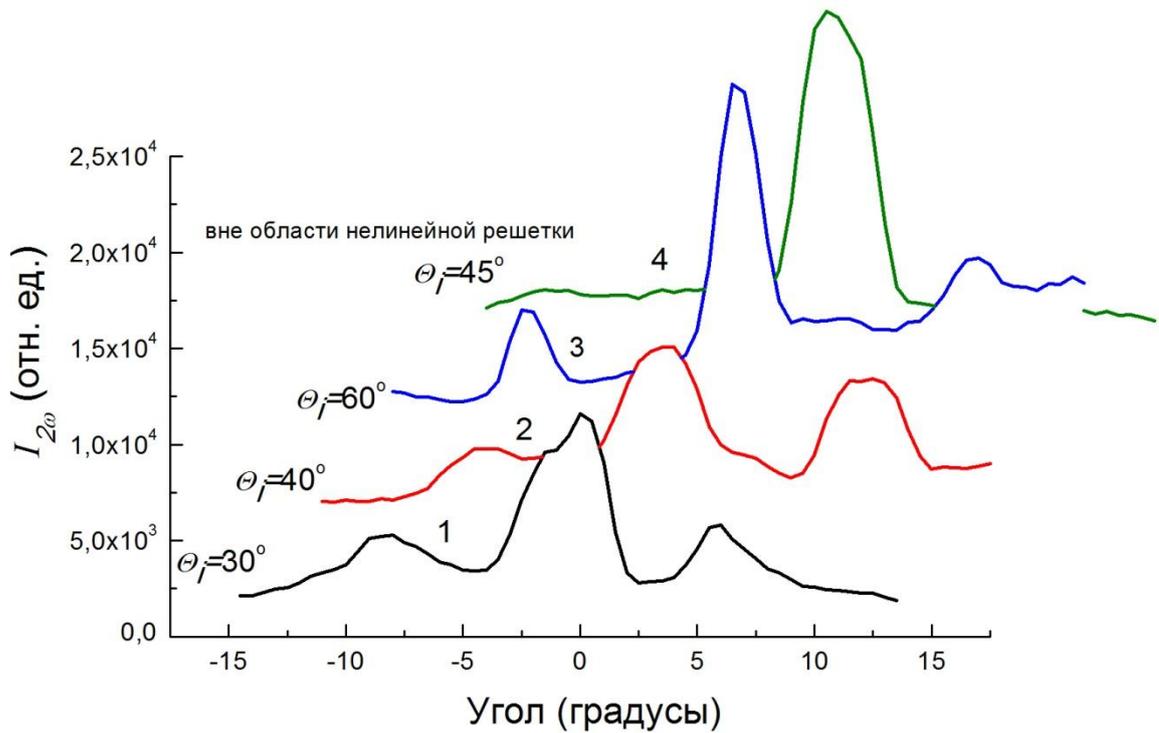


Рис. 5.4 Угловая зависимость интенсивности второй гармоники  $I_{2\omega}$  для различных углов падения  $\theta_i$  (кривые 1-3) при ГВГ на РДС в SBN-0,61; кривая 4 получена при падении фундаментального излучения на кристалл вне доменной решетки.

Необходимо отметить, что согласно симметрии нецентросимметричной фазы SBN тензор нелинейной восприимчивости имеет вид согласно [66]:

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Таким образом, плоская  $p$ -поляризованная волна, падающая под углом к оси  $c$  кристалла и содержащая компоненты электрического поля  $E_1$  и  $E_3$ , создает в соответствии с приведенным тензором волну квадратичной поляризации  $P_3 = \pm d_{31}E_1E_1 \pm d_{33}E_3E_3$ . Индуцированная волна поляризации на частоте  $2\omega$  при условии выполнения равенства QPM (1.3) за счет периодической модуляции  $d_{33}$  приводит к эффективному переизлучению на этой же частоте, т.е. к появлению в среде световой волны на частоте  $2\omega$  - второй оптической гармоники (ВГ).

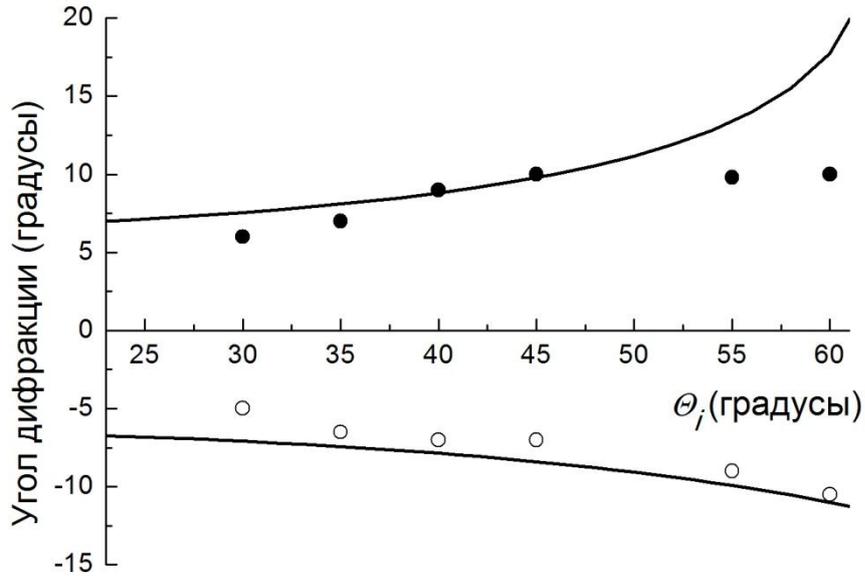


Рис. 5.5. Угловые положения дифракционных максимумов  $I_{2\omega}$  первого порядка  $\theta_{d1}$  и  $(-\theta_{d2})$  в зависимости от угла падения фундаментального излучения  $\theta_i$  при ГВГ на РДС в SBN-0,61. Сплошные линии – аппроксимация функциями 5.2 и 5.3.

Угловые положения максимумов первого порядка («правого» и «левого») обнаруживают зависимость от угла падения фундаментального излучения (рис. 5.4): с увеличением  $\theta_i$  углы  $\theta_{d1}$  и  $\theta_{d2}$  растут. Как известно, генерация второй гармоники на регулярной структуре  $\chi^{(2)}$  реализуется при выполнении векторного условия фазового квазисинхронизма (QPM), описываемого уравнением (1.3), которое в случае структуры с 1D-периодической модуляцией квадратичной восприимчивости, принимает частный вид [97, 98]

$$\mathbf{k}_{2\omega} = 2\mathbf{k}_{\omega} + m\mathbf{Q}, \quad (5.1)$$

где  $\mathbf{Q}$  – вектор обратной нелинейной решетки с модулем  $Q = 2\pi/d$ ,  $d$  – период РДС,  $m = \pm 1, \pm 2$  и т.д. В нашем случае при  $\theta_i \neq 90^\circ$ , т.е. при падении фундаментального излучения в направлении, отличном от нормального по отношению к границам антипараллельных доменов, эффективная ГВГ достигается путем квазисинхронного преобразования частоты в неколлинеарной геометрии, что представляет собой нелинейную дифракцию основного излучения по типу Брэгга, базовое теоретическое описание которой дано в работе [62].

Реализация такой дифракции в геометрии на отражение требует выполнения условия 5.1 в проекции волновых векторов на нелинейную решетку, что достигается при определенных углах между фундаментальной волной и волной второй гармоники и определяет соответствующий угол дифракции (рис. 5.6). Для случая максимумов первого порядка в проекции волновых векторов  $k_\omega$  и  $k_{2\omega}$  на ось  $X$  (ось, совпадающую с направлением модуляции  $\chi^{(2)}$ ) выражение 5.1 принимает вид  $k_{2\omega x} = 2k_{\omega x} \pm Q$ . С учетом равенств  $k = 2\pi/\lambda$ ,  $\gamma = \theta_i$ ,  $\sin \alpha = \sin \alpha_{\text{внутр}} n$ , где  $n$  – показатель преломления нелинейной среды,  $\alpha_1 = \gamma + \theta_{d1}$ ,  $\alpha_2 = \gamma - \theta_{d2}$  – углы дифракции, отсчитываемые от нормали к поверхности, получаем следующие выражения для угловых положений первых дифракционных максимумов  $\theta_{d1}$  и  $\theta_{d2}$  относительно положения центрального пика:

$$\frac{2\pi n_{2\omega}}{\lambda_{2\omega}} \sin \alpha_{1\text{внутр}} = \frac{4\pi n_\omega}{\lambda_\omega} \sin \gamma_{\text{внутр}} + Q, \quad \frac{2\pi}{\lambda_{2\omega}} \sin \alpha_1 = \frac{4\pi}{\lambda_\omega} \sin \gamma + \frac{2\pi}{d},$$

$$\frac{2\pi n_{2\omega}}{\lambda_{2\omega}} \sin \alpha_{2\text{внутр}} = \frac{4\pi n_\omega}{\lambda_\omega} \sin \gamma_{\text{внутр}} - Q, \quad \frac{2\pi}{\lambda_{2\omega}} \sin \alpha_2 = \frac{4\pi}{\lambda_\omega} \sin \gamma - \frac{2\pi}{d},$$

$$\theta_{d1} = \arcsin\left(\sin \gamma + \frac{\lambda_{2\omega}}{d}\right) - \gamma, \quad (5.2)$$

$$\theta_{d2} = \gamma - \arcsin\left(\sin \gamma - \frac{\lambda_{2\omega}}{d}\right). \quad (5.3)$$

На рис. 5.4 сплошные линии представляют расчетные зависимости положений дифракционных максимумов 5.2 и 5.3 для решетки с  $d = 3,64$  мкм. Согласно рис. 5.4 в выбранном диапазоне углов падения лазерного излучения максимумы  $I_{2\omega}$  довольно хорошо соответствуют теоретическим значениям. Необходимо отметить, что реальная периодически поляризованная структура вследствие своего несовершенства (расплывчатости доменных границ, малой толщины по сравнению с толщиной всего образца и неоднородности профиля распределения  $\chi^{(2)}$  по глубине) характеризуется не единственным вектором  $Q$ , а

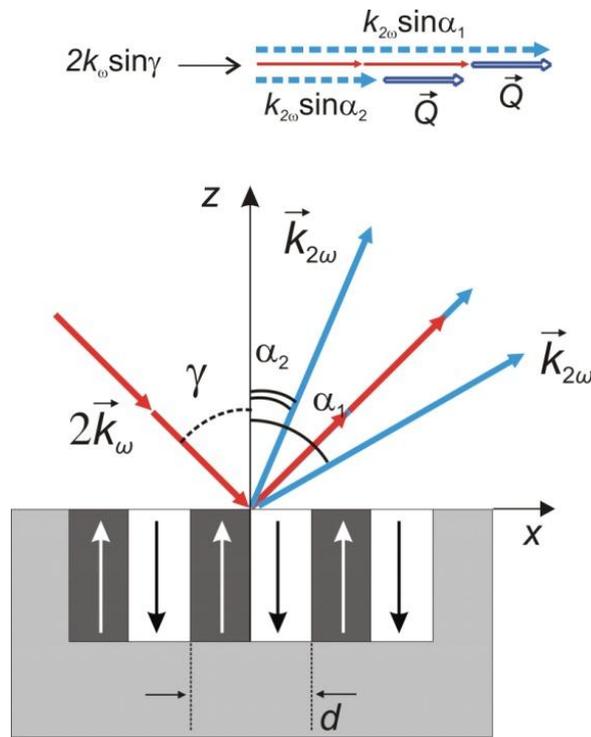


Рис. 5.6. Векторная схема нелинейной дифракции плоской монохроматической волны с частотой  $\omega$  на микродоменной решетке  $Q$  (на вставке схема реализации равенства 5.1 в проекции волновых векторов на ось  $X$  при  $m=\pm 1$ ).

дисперсией векторов обратной решетки. Это, в свою очередь, обуславливает некоторое расхождение положений дифракционных максимумов с расчетными значениями и их размытость. Кроме того, ввиду ограниченности объема взаимодействия фундаментальной волны с нелинейной решеткой в случае неколлинеарной схемы эксперимента, реализуемые интенсивности ВГ довольно малы по сравнению с эффективностью преобразования, достигаемой в коллинеарной геометрии. Таким образом, несмотря на то, что для подобной приповерхностной неоднородной по глубине РДС сложно ожидать очень интенсивную, когерентную ГВГ, возрастание интенсивности  $I_{2\omega}$  на углах, удовлетворяющих уравнениям 5.2 и 5.3, говорит о том, что записанная РДС действительно проявляет себя как одномерная нелинейная дифракционная решетка.

Центральный пик интенсивности ВГ, наблюдаемый на угловом распределении  $I_{2\omega}$  как при падении фундаментального излучения на доменную решетку, так и вне ее, по-видимому, является следствием ГВГ на длине

когерентности. Такая генерация происходит на любой границе раздела и возникает от различных источников (диполей, квадрупольей, и т.д.) [99, 100]. Высокий фоновый пологий сигнал  $I_{2\omega}$ , также присущий всем дифракционным картинам, может быть вызван, в свою очередь, диффузной ГВГ от неупорядоченной доменной структуры в объеме кристалла [28, 65].

Полученные результаты по реализации ГВГ оптического излучения на микродоменной решетке в кристалле SBN позволяют заключить, что данный материал представляется удобной лабораторной базой для конструирования и исследования систем, предназначенных для нелинейного преобразования частоты лазерного излучения. Кроме того, проведенные исследования ГВГ на тонких периодически поляризованных структурах в геометрии на отражение впервые проиллюстрировали возможность использования нелинейной дифракции в качестве неразрушающего метода для исследования приповерхностной сегнетоэлектрической доменной структуры (так называемой «нелинейной микроскопии»).

**ВЫВОДЫ:**

1. Процессы сегнетоэлектрического переключения кристаллов SBN под действием поля зонда СЗМ обнаруживают ряд отличий от переполаризации модельных сегнетоэлектриков и коррелируют с процессами поляризации SBN, наблюдаемыми макроскопическими методами.
  - 1.1. Совокупность микро- и макроскопических измерений петель сегнетоэлектрического гистерезиса выявляет регулярное уменьшение коэрцитивных полей  $E_c$  кристаллов SBN с уменьшением частоты переключающего поля.
  - 1.2. Впервые установлена зависимость локальных петель пьезоэлектрического гистерезиса от скважности в последовательности импульсов поля СЗМ-зонда, демонстрирующая специфику эффекта обратного переключения в SBN как релаксорном сегнетоэлектрике.  
Проявление эффектов низкочастотной дисперсии полей  $E_c$  и обратного переключения указывает на влияние пиннинга доменных стенок на сегнетоэлектрическое переключение в релаксорах.
  - 1.3. Показано, что поляризация SBN под полем зонда СЗМ, подобно переключению под действием однородного макроскопического поля, носит медленный термоактивационный характер с выходом на уровень насыщения, определяемый величиной приложенного поля. Установлено изменение механизма бокового движения доменной стенки во внешнем поле вблизи  $E \approx 0,5E_c$ .
2. Исследование регулярных доменных структур, созданных с периодом  $d = 3,64$  мкм в поле зонда СЗМ в кристалле SBN, методом нелинейной дифракции в геометрии на отражение впервые показало, что планарные микродоменные структуры в SBN проявляют себя как нелинейные дифракционные решетки. Полученные зависимости положений дифракционных максимумов интенсивности излучения фемтосекундного Ti-сапфирового лазера ( $\lambda_\omega = 800$  нм), преобразованного во вторую гармонику, от угла падения фундаментального излучения соответствуют

условию квазисинхронизма в неколлинеарной геометрии для структуры с заданным периодом, что свидетельствует о реализации нелинейного преобразования излучения на записанных доменных структурах.

3. Проанализирован характер релаксации одиночных доменов и доменных структур, созданных методом СЗМ в кристаллах SBN, во времени. Выявлена специфика распада доменов в зависимости от геометрии доменного ансамбля, состава кристалла и применения внешних воздействий.
  - 3.1. Устойчивость доменов в SBN определяется геометрическим фактором, характеризующим протяженность доменных границ в расчете на площадь доменной структуры: с уменьшением данного параметра стабильность доменов субмикронного масштаба возрастает.
  - 3.2. Изменение проводимости кристаллов SBN путем легирования или фотовозбуждения при воздействии на кристалл УФ-излучением оказывает значительное влияние на характеристики распада доменов в данном материале, что указывает на роль процессов экранирования в определении устойчивости доменов в SBN.
  - 3.3. Обнаруженная стабильность микродоменных структур по отношению к отжигу при температуре, существенно превышающей температуру фазового перехода ( $T \gg T_{fn}$ ) демонстрирует фундаментальное отличие температурной динамики доменов в SBN от характера изменения поляризации с температурой в модельных сегнетоэлектриках.
4. Доказана применимость модели полубесконечного анизотропного диэлектрика в поле внешнего точечного заряда для расчета поля  $E_z$  под острием СЗМ-зонда на основе сопоставления данных наноскопических и макроскопических измерений коэрцитивных полей кристаллов SBN.

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ**

ВГ – вторая гармоника

ГВГ – генерация второй гармоники

РДС – регулярные доменные структуры

СЗМ – сканирующая зондовая микроскопия, сканирующий зондовый микроскоп

PFM – микроскопия пьезоэлектрического отклика

PMN-PT –  $(1-x)[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]-x[\text{PbTiO}_3]$

PZT –  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$

SBN –  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$

SBN-Nd –  $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$  с 0,25 вес.%  $\text{Nd}_2\text{O}_3$

RE – редкоземельные металлы

RFIM – модель случайных полей Изинга (random field Ising model)

TGS – триглицин сульфат  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$

ZFC – охлажденный в нулевом поле (zero field cooled)

### **Благодарности**

В заключении автор считает своим долгом выразить глубокую благодарность своему научному руководителю к.ф.-м.н. Гайнутдинову Радмиру Вильевичу за предложение интересной тематики, помощь в освоении экспериментальных методик и постоянное внимательное отношение к работе.

Автор выражает искреннюю благодарность заведующей лабораторией кристаллооптики ИК РАН, проф., д.ф.-м.н. Татьяне Рафаиловне Волк за постоянный интерес к работе, помощь в поставке задач и интерпретации экспериментальных результатов.

Автор признателен сотрудникам сектора сканирующей зондовой микроскопии д.ф.-м.н. Алле Леонидовне Толстихиной и к.ф.-м.н. Наталье Васильевне Белугиной за постоянное внимание к работе и поддержку при ее выполнении.

Автор выражает благодарность сотруднику лаборатории электронографии к.ф.-м.н. Кире Львовне Сорокиной за ценные советы и замечания при оформлении рукописи и подготовке доклада.

Автор благодарит сотрудника лаборатории процессов кристаллизации ИК РАН к.ф.-м.н. Иванову Елену Сергеевну за проведение экспериментов по исследованию поляризации образцов макроскопическими методами.

Автор признателен сотруднику лаборатории кристаллооптики ИК РАН проф., д.ф.-м.н. Владимиру Михайловичу Фридкину за полезные дискуссии и советы.

Автор благодарит сотрудников отдела теоретических исследований ИК РАН к.ф.-м.н. Максима Валерьевича Горкунова и Алексея Владимировича Кондратова за участие в обсуждении результатов.

Автор выражает благодарность сотруднику лаборатории рефлектометрии и малоуглового рассеяния ИК РАН к.х.н. Нине Дмитриевне Степиной за проявленный интерес к работе.

Автор выражает благодарность зав. лабораторией нелинейно-оптических материалов ИОФ РАН д.т.н. Людмилу Ивановну Ивлеву за предоставленные экспериментальные образцы.

Автор признателен сотрудникам лаборатории фемтосекундной оптики МИРЭА д.ф.-м.н. Мишиной Елене Дмитриевне, к.ф.-м.н. Сергею Владимировичу Семину и к.ф.-м.н. Никите Александровичу Ильину за помощь в исследовании нелинейного преобразования излучения на РДС в экспериментальных образцах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Соколов А.И., Юшин Н.К. Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: Наука, 1985. 396 с.
2. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур А.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л.: Наука, 1971.
3. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М: Мир, 1981. 736 с.
4. Кузьминов Ю.С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. М.: Наука, 1982. 400 с.
5. Cross L.E. Relaxor ferroelectrics: an overview // *Ferroelectrics*. 1994. Vol. 151. P. 305-320.
6. Jamieson P. V., Abrahams S. C., Bernstein J. L. Ferroelectric tungsten bronze-type crystal structures. Barium strontium niobate  $\text{Ba}_{0.27}\text{Sr}_{0.73}\text{Nb}_5\text{O}_{5.78}$  // *J. Chem. Phys.* 1968. Vol. 48. P. 5048.
7. Андрейчук А.Е., Дорожкин Л.М., Кузьминов Ю.С. и др. Квадратичная оптическая восприимчивость и структура кристаллов  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  // *Кристаллография*. 1984. Т. 20. №6. С. 1094.
8. Черная Т.С., Максимов Б.А., Верин И.В., Ивлева Л.И., Симонов В.И. Кристаллическая структура монокристаллов  $\text{Ba}_{0.39}\text{Sr}_{0.61}\text{Nb}_2\text{O}_6$  // *Кристаллография*. 1997. Т. 42. № 3. С. 421-426.
9. Черная Т.С., Волк Т. Р., Верин И.В., Ивлева Л.И., Симонов В.И. Атомная структура кристаллов  $(\text{Sr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50})\text{Nb}_2\text{O}_6$  в ряду соединений  $(\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x})\text{Nb}_2\text{O}_6$  // *Кристаллография*. 2002. Т. 47. № 2. С. 249-252.
10. Черная Т.С., Максимов Б. А., Волк Т. Р., Ивлева Л.И., Симонов В. И. Атомное строение монокристалла  $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6$  и связь состав-структура-свойства в твердых растворах  $(\text{Sr,Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$  // *ФТТ*. 2000. Т. 42. № 9. С. 1668-1672.

11. Woike Th., Petriček V., Dušek M., Hansen N., and other. The modulated structure of  $\text{Ba}_{0.39}\text{Sr}_{0.61}\text{Nb}_2\text{O}_6$ . // *Acta Cryst. B*. 2003. Vol. 59. P. 28-35.
12. Trubelja M. P., Ryba E., Smith D. K. A study of positional disorder in strontium barium niobate. // *J. Mater. Sci.* 1996. Vol. 31, №6. P. 1435-1443.
13. Woike Th., Weckwerth G., Palme H., Pankrath R. Instrumental Neutron Activation Analysis and Absorption Spectroscopy of Photorefractive ( $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6:\text{Ce}$ ) Single Crystals Doped with Cerium // *Solid State Commun.* 1997. Vol.102. №10. P. 743.
14. Смоленский Г.А., Исупов В.А., Аграновская А.И., Попов С.Н. Сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом // *ФТТ*. 1960. Т. 2. №11. С. 2906-2918.
15. Huang W.H., Viehland D, and Neurgaonkar R.R. Anisotropic glasslike characteristics of strontium barium niobate relaxors // *J. Appl. Phys.* 1994. Vol. 76 (1). P. 490-496.
16. Neurgaonkar R.R., Oliver J.R., Cory W.K., Cross L.E. and Viehland D. Piezoelectricity in Tungsten Bronze Crystals. // *Ferroelectrics*. 1994. Vol. 160. P. 265-276.
17. Волк Т. Р., Салобутин В.Ю., Ивлева Л. И., Полозков Н. М., Панкрат Р., Вёлеке М. Сегнетоэлектрические свойства кристаллов ниобата-бария стронция с примесями некоторых редкоземельных металлов // *ФТТ*. 2000. Т. 42. Вып. 11. С. 2066-2073.
18. A.A. Bokov, Z.-G. Ye. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure // *Journal of Material Science*. 2006. Vol. 41. P. 31-52.
19. Cross. Relaxor ferroelectrics. // *Springer Series in Materials Science (Piezoelectricity)*. 2008. Vol. 114. № I. P. 131-155.
20. Viehland D., Xu Z. and Huang W.-H. Structure-property relationships in strontium barium niobate. I. Needle-like nanopolar domains and the metastably-locked incommensurate structure // *Philos. Mag. A*. 1995. Vol. 71(2). P. 205-217.
21. Feogarty G., Steiner B., Gronin-Golomb M., Laor U., Garrett M. Antiparallel ferroelectric domains in photorefractive barium titanate and strontium barium

- niobate observed by hi-resolution x-ray diffraction imaging // J. Opt. Soc. Am. B. 1996. Vol. 13. № 11. P. 2636-2643
22. Bhalla A. S., Guo R., Cross L. E., Burns G., Dacol F. H., Neurgaonkar R. Measurements of strain and the optical indices in the ferroelectric  $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Nb}_2\text{O}_6$ : Polarization effects // Phys. Rev. B. 1987. Vol. 36. №4. P. 2030-2035.
  23. Гладкий В.В., Кириков В.А., Волк Т.Р. Процессы медленной поляризации в релаксорных сегнетоэлектриках // ФТТ. 2002. Т 44. Вып. 2. С.351-358.
  24. Гладкий В.В., Кириков В.А., Нехлюдов С.В., Волк Т.Р., Ивлева Л.И. Поляризация и деполяризация релаксорного сегнетоэлектрика ниобата бария-стронция // ФТТ. 2000. Т 42. Вып. 3. С.1296-1302.
  25. Гладкий В.В., Кириков В. А., Волк Т. Р., Ивлева Л. И. Особенности кинетики поляризации релаксорного сегнетоэлектрика // ЖЭТФ. 2001. Т 120. Вып. 3. С. 678-687.
  26. T. Granzow, U. Dörfler, Th. Woike, M. Wöhlecke, R. Pankrath, M. Imlau, W. Kleemann. Influence of pinning effects on the ferroelectric hysteresis in cerium-doped  $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$  // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 63. P. 174101 (1-7).
  27. Zhu Y. Y., Fu J. S, Xiao R. F., Wong G. K. L. Second harmonic generation in periodically domain-inverted  $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$  crystal plate. // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 70, № 14. P. 1793-1795.
  28. S. Kawai, T. Ogawa, H. S. Lee, R. C. DeMattei, and R. S. Feigelson. Second-harmonic generation from needlelike ferroelectric domains in  $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nd}_2\text{O}_6$  single crystals. Appl. Phys. Lett. 1998. V.73. P.768.
  29. Shvartsman V.V., Kleemann W. Evolution of nanodomains in the uniaxial relaxor  $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6:\text{Ce}$ . // IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control. 2006. V. 53(12). P. 2275- 2279.
  30. J. J. Romero, D. Jaque, J. Garcia Sole, A. A. Kaminskii. Diffuse multiself-frequency conversion processes in the blue and green by quasicylindrical ferroelectric domains in  $\text{N}^{d3+}:\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}(\text{NbO}_3)_2$  laser crystal. // Appl. Phys Lett. 2001. Vol.78, P.1961.

31. Иванов Н.Р., Волк Т.Р., Ивлева Л.И., Чумакова С.П., Гинзберг А.В. Сегнетоэлектрическая доменная структура в кристаллах SBN (статика и динамика) // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 6. С. 1065-1072.
32. N.G.R. Broderick, G.W. Ross, H.L. Offerhaus, D.J. Richardson, D.C. Hanna. Hexagonally Poled Lithium Niobate: A Two-Dimensional Nonlinear Photonic Crystal. // Phys. Rev. Lett. 84, 4345 (2000).
33. M. Baudrier-Raybaut, R. Haidar, Ph. Kupecek, Ph. Lemasson, E. Rosencher. Random quasi-phase-matching in bulk polycrystalline isotropic nonlinear materials. // Nature. 2004. Vol. 432. P. 374.
34. X. Vidal, J. Martorell. Generation of Light in Media with a Random Distribution of Nonlinear Domains. // Phys. Rev. Lett. 2006. Vol.97. P. 013902.
35. E. Soergel. Visualization of ferroelectric domains in bulk single crystals // Appl. Phys. B. 2005. Vol. 81. P. 729-752.
36. E. Soergel. Piezoresponse force microscopy (PFM). //J. Phys. D: Appl. Phys. 2011. Vol. 44. P. 464003 (1-17).
37. Kholkin A., Kalinin S., Rölofs A. and Gruverman A. Review of ferroelectric domain imaging by piezoresponse force microscopy / Scanning Probe Microscopy. ed. S. Kalinin and A. Gruverman // New York: Springer, 2007. P. 173–214.
38. Güthner P., Dransfeld K. Local poling of ferroelectric polymers by scanning force microscopy // Appl. Phys. Lett. 1992. Vol. 61. P. 1137–1139.
39. Tybell T., Paruch P., Giamarchi T., Triscone J-M. Domain wall creep in epitaxial ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$  thin films. // Phys. Rev. Lett. 2002. Vol. 89. P. 097601 (1-4).
40. Paruch P., Giamarchi T., Tybell T., Triscone J.-M. Nanoscale studies of domain wall motion in epitaxial ferroelectric thin films. // J. Appl. Phys. 2006. Vol.100. P. 051608.
41. Gaynutdinov R. V., Lysova O. A, Yudin S. G., Tolstikhina A. L., Kholkin A. L., Fridkin V. M., Ducharme S. Polarization switching kinetics of ferroelectric nanomesas of vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymer. // Appl. Phys. Lett. 2009. Vol. 95. P. 023303 (1-3).

42. Volk T., Wöhlecke M. Lithium Niobate: Defects, Photorefraction and Ferroelectric Switching . Berlin: Springer, Springer Series in Materials. 2008. 249 P.
43. Tagantsev A K, Cross L E, Fousek J. Domains in ferroic crystals and thin films. New York: Springer; 2010.
44. Gainutdinov R. V., Belugina N. V., Tolstikhina A. L., Lysova O. A. Multimode atomic force microscopy of triglycine sulfate crystal domain structure ferroelectrics. // *Ferroelectrics*. 2008. Vol. 368. P. 42–48.
45. Гайнутдинов Р. В., Волк Т. Р., Толстихина А. Л., Ивлева Л. И. Создание микродоменов в атомном силовом микроскопе в сегнетоэлектрических кристаллах ниобата бария–стронция // *Письма в ЖЭТФ*. 2007. Т. 86, Вып. 4. С. 299–303.
46. L.M. Eng. Nanoscale domain engineering and characterization of ferroelectric Domains // *Nanotechnology*. 1999. Vol. 10. P. 405-411.
47. Bdikin I. K., Shvartsman V. V., and Kholkin A. L. Nanoscale domains and local piezoelectric hysteresis in  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}4.5\%\text{PbTiO}_3$  single crystals. // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 83 (20). P. 4232-4234.
48. Kalinin S.V., Morozovska A.N., Chen L.Q. Rodriguez B.J. Local polarization dynamics in ferroelectric materials. // *Rep. Prog. Phys.* 2010. Vol. 73. P. 056502 (1-67).
49. Rodriguez B. J., Nemanich R. J., Kingon A., Gruverman A., Kalinin S. V., Terabe K., Liu X. Y., Kitamura K. Domain growth kinetics in lithium niobate single crystals studied by piezoresponse force microscopy. // *Appl. Phys. Lett.* 2005. Vol. 86. P. 012906 (1-3).
50. A. Agronin, Y. Rosenwaks, and G. Rosenman Ferroelectric domain reversal in  $\text{LiNbO}_3$  crystals using high-voltage atomic force Microscopy. // *Appl. Phys. Lett.* 2004. Vol. 85. P. 452-454.
51. Agronin A., Molotskii M., Rosenwaks Y., Rosenman G., Rodriguez B. J., Kingon A. I., Gruverman A.. Dynamics of ferroelectric domain growth in the field of atomic force microscope. // *J. Appl. Phys.* 2006. Vol. 99. P. 104102 (1-6).

52. Molotskii M., Rosenwaks Y., Rosenman G. Ferroelectric domain breakdown. // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2007. Vol. 37. P. 271-296.
53. Tanaka K., Kurihashi Y., Uda T., Daimon Y., Odagawa N., Hirose R., Hiranaga Y., Cho Y. Scanning nonlinear dielectric microscopy nano-science and technology for next generation high density ferroelectric data. // *Japan. J. Appl. Phys.* 2008. V. 47. P. 3311-3325.
54. Cho Y., Hashimoto S., Odagawa N., Tanaka K., Hiranaga, Y. Nanodomain manipulation for ultrahigh density ferroelectric data storage. // *Nanotechnology.* 2006. Vol. 17. P. 137-141.
55. Terabe K., Takekawa S., Nakamura M., Kitamura K., Higuchi S., Gotoh Y., Gruverman A. Imaging and engineering the nanoscale-domain structure of a  $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$  crystal using a scanning force microscope. // *Appl. Phys. Lett.* 2002. Vol. 81, №. 11. P. 2044-2046.
56. Lehnen P.P., Kleemann W., Woike Th., Pankrath R. Ferroelectric nanodomains in the uniaxial relaxor system  $\text{Sr}_{0.61-x}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6:\text{Ce}_x^{3+}$ . // *Phys. Rev. B.* 2001. Vol. 64. P. 224109 (1-5).
57. Shvartsman V.V., Kleemann W, Lukasiewicz T., Dec J. Nanopolar structure in  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  single crystals tuned by Sr/Ba ratio and investigated by piezoelectric force microscopy. // *Phys. Rev. B.* 2008. Vol. 77. P. 054105(1-7).
58. Gainutdinov R.V., Volk T.R., Lysova O.A., Razgonov I.I., Tolstikhina A.L., L.I. Ivleva. Recording of domains and regular domain patterns in strontium–barium niobate crystals in the field of atomic force microscope // *Appl. Phys. B.* 2009. Vol. 95. P. 505–512.
59. Бломберген Н. Нелинейная оптика. Пер. с англ. / Под ред. С.А. Ахманова и Р.В. Хохлова. М.: Мир. 1966. 424 с.
60. Дмитриев В. Г., Тарасов Л. В. Прикладная нелинейная оптика. 2-е изд., перераб. и доп. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2004. 512 с.
61. Freund I. Nonlinear diffraction. // *Phys. Rev. Lett.* 1968. Vol.21, №29. P.1404-1406.

62. Berger V. Nonlinear Photonic Crystals. // *Phys. Rev. Lett.* 1998. Vol. 81, №19. P. 4136-4139.
63. Moscovich S., Arie A., Urneski R., Agronin A., Rosenman G., Rosenwaks Y. Noncollinear second-harmonic generation in sub-micrometer-poled RbTiOPO<sub>4</sub>. // *Optics Express*. 2004. Vol. 12, №10. P. 2236-2242.
64. Ayoub M., Imbrock J., Denz C. Second harmonic generation in multi-domain  $\chi^2$  media: from disorder to order. // *Optics Express*. 2011. Vol. 19, № 12. P. 11340-11354.
65. Molina P., Ramirez M. de la O., Bausa L. E. Strontium barium niobate as a multifunctional two-dimensional nonlinear “photonic glass” // *Adv. Funct. Mater.* 2008. Vol. 18. P. 709–715.
66. Tunyagi A.R., Ulex M., Betzler K. Non-collinear optical frequency doubling in Strontium Barium Niobate. // *Phys. Rev. Lett.* 2003. Vol. 90. P. 243901-243904.
67. Исаков Д.В., Волк Т.Р., Ивлева Л.И. Исследование сегнетоэлектрических свойств кристаллов ниобата бария–стронция методом генерации второй гармоники. // *Физика твердого тела*. 2009. Т. 51. Вып. 11. С. 2199-2206.
68. Zhu Y. Y., Xiao R. F., Fu J. S, Wong G. K. L., Ming N. Third harmonic generation through coupled second-order nonlinear optical parametric processes in quasiperiodically domain-inverted Sr<sub>0.6</sub>Ba<sub>0.4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> optical superlattices. // *Appl. Phys. Lett.* 1998. Vol. 73, №. 4. P. 432-435.
69. Анкудинов А.В., Титков А.Н. Атомно-силовая микроскопия поляризационных доменов в сегнетоэлектрических пленках // *ФТТ*. 2005. Т. 47. с. 1110.
70. G. Rosenman, P. Urenski, A. Agronin, Y. Rosenwaks, M. Molotskii. Submicron ferroelectric domain structures tailored by high voltage scanning probe microscopy // *Appl. Phys. Lett.* 2003. Vol.82, №1. P.103 - 105.
71. G. van der Zwan and R. M. Mazo. Dielectric friction and ionic hydration near boundaries: Image charge effects. // *The Journal of Chemical Physics*. 1985. Vol. 82, №7. P. 3344–3349.

72. L.I. Ivleva, N.V. Bogodaev, N.M. Polozkov, and V.V. Osiko. Growth of SBN single crystals by Stepanov technique for photorefractive applications // *Opt. Mat.* 1995. Vol.4. P.168-173.
73. D. Viehland, Y-H. Chen. Random-field model for ferroelectric domain dynamics and polarization reversal. // *J. Appl. Phys.* 2000. Vol. 88. P. 6696-6707.
74. D.V. Isakov, T.R. Volk, M.S. Belsley, L.I. Ivleva. Diffuse second harmonic generation under the ferroelectric switching in  $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6$  crystals // *Appl. Phys.Lett.* 2008. Vol. 92. P. 032 904.
75. S. Chao, W. Davis, D. D. Tuschel, R. Nichols, M. Gupta, and H. C. Cheng. Time dependence of ferroelectric coercive field after domain inversion for lithium tantalate crystal // *Appl. Phys. Lett.* 1995. Vol. 67. P.1066-1068.
76. R. C. Miller and A. Savage. Further experiments on the sidewise motion of  $180^\circ$  domain walls in  $\text{BaTiO}_3$  // *Phys. Rev.* 1959. Vol.115. P.1176.
77. V. Gopalan, V. Dierolf, and D. A. Scrymgeour. Defect–Domain Wall Interactions in Trigonal Ferroelectrics // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2007. Vol. 37. P. 449-489.
78. T.R. Volk, D. Isakov, N. Ivanov, L.I. Ivleva, K. Betzler, A. Tunuagi, M. Woehlecke. Study of ferroelectric domain switching by domain wall induced light scattering. // *J. Appl. Phys.* 2005. Vol. 97. P. 074 102.
79. R.V. Chamberlin. Experiments and theory of the nonexponential relaxation in liquids, glasses, polymers and crystals. // *Phase Transitions: A Multinational Journal.* 1998. Vol. 65. P. 169-209.
80. Pertsev N.A, A. Petraru, H. Kohlstedt, R.Waser, I. K. Bdikin, D. Kiselev and A. L .Kholkin. Dynamics of ferroelectric nanodomains in  $\text{BaTiO}_3$  epitaxial thin films via piezoresponse force microscopy. // *Nanotechnology.* 2008. Vol.19. P.375703 (1-7).
81. W. Kleemann. The relaxor enigma - charge disorder and random fields in ferroelectrics // *Journal of Materials Science.* 2006. Vol. 41. P. 129–136.
82. T. Granzow, U. Dörfler, Th. Woike, M. Wöhlecke, R. Pankrath, M. Imlau, W. Kleemann. Evidence of random electric fields in the relaxor-ferroelectric  $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$  // *Eur. Lett.* 2002. Vol. 57 (4). P. 597–603.

83. Alexander K. Tagantsev, Eric L. Cross, Jan Fousek. Domains in ferroic crystals and thin films. Springer, 2010. 711 p.
84. S. Kim, V. Gopalan, K. Kitamura and Y. Furukawa. Domain reversal and nonstoichiometry in lithium tantalite. 2001. J. Appl. Phys. Vol. 90, №6. P. 2949-2963.
85. V.Ya. Shur. Kinetics of ferroelectric domains: application of general approach to  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$ . // Journal of Materials Science. 2006. Vol.41, №1. P.199-210.
86. M. I. Molotskii, M. M. Shvebelman. Decay of ferroelectric domains formed in the field of an atomic force microscope. // J. Appl. Phys. 97. 2005. P. 084111.
87. Гладкий В.В, Е.С, Иванова, Т.Р. Волк. Процессы деполяризации в фоточувствительном релаксорном сегнетоэлектрике. // ФТТ. 2007. Т.49, В. 11. С.2049-2054.
88. Р. В. Гайнутдинов, Т. Р. Волк, О. А. Лысова, А. Л. Толстихина, Л. И. Ивлева. Процессы релаксации регулярных микродоменных структур, записанных в сегнетоэлектрических кристаллах ниобата бария-стронция в поле атомного силового микроскопа. // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т. 90. С. 330–336.
89. A. V. Ievlev, S. Jesse, A. N. Morozovska, E. Strelcov, E. A. Eliseev, Y. V. Pershin, A. Kumar, V. Ya. Shur and S. V. Kalinin. Intermittency, quasiperiodicity and chaos in probe-induced ferroelectric domain switching. // Nature Physics. 2013. P. 1- 8.
90. В.М. Фридкин. Сегнетоэлектрики-полупроводники. Наука, Москва. 1976. 408 стр.
91. Гуро Г.М., Иванчик И.И., Ковтонюк Н.Ф. Полупроводниковые свойства сегнетоэлектриков. // Письма в ЖЭТФ. 1966. Т.5. Вып. 1. С. 9-12.
92. Гладкий В.В, В.А. Кириков, Т.Р. Волк, Е.С, Иванова, Л.И. Ивлева. Особенности кинетики поляризации фоточувствительного релаксорного сегнетоэлектрика. // ФТТ. 2005. Т.47. Вып. 2. С.286-293.
93. Гладкий В.В, В.А. Кириков, Е.С, Иванова, Т.Р. Волк. Квазистатические петли диэлектрического гистерезиса фоточувствительного релаксорного

- сегнетоэлектрика в области размытого фазового перехода. // ФТТ. 2007. Т.49. Вып. 5. С.881-885.
94. Исаков Д.В. Переключение кристаллов ниобата бария-стронция, чистых и легированных, в импульсных полях. Диссертация к.ф.-м. н. Москва. 2003. 119 с.
95. Волк Т.Р., Н.Р. Иванов, Д.В. Исаков, Л.И. Ивлева, П.А. Лыков. Особенности электрооптических свойств кристаллов ниобата бария-стронция и их связь с доменной структурой. ФТТ. 2005. Т.47. Вып. 2. С.293-299.
96. Н.М. Бездетный, А.Х. Зейналлы, В.Е. Хуторский. Исследование распределения поляризации в сегнетоэлектриках методом динамического пироэффекта. // Известия РАН. Сер. физич. 1984. Т. 48, № 1. С. 200203.
97. А.Л. Александровский, В.В. Волков. Квазисинхронная генерация второй гармоники в режиме нелинейной дифракции. // Квантовая электроника. 1996. Т. 23, №6. С. 557-560.
98. S. Moscovich, A. Arie, R. Urenski, A. Agronin, G. Rosenman, and Y. Rosenwaks. Noncollinear second-harmonic generation in sub-micrometer-poled RbTiOPO<sub>4</sub>. // Opt. Express. 2004. Vol. 12. P. 2236-2242.
99. P. Guyot-Sionnest and Y. R. Shen. Bulk contribution in surface second-harmonic generation. // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 38. P. 7985.
100. M. Fiebig, V. V. Pavlov, and R. V. Pisarev. Second-harmonic generation as a tool for studying electronic and magnetic structures of crystals: review. // J. Opt. Soc. Am. B. 2005. Vol. 22. P. 96.