

06,11

## Формирование самоорганизованных нанодоменных структур в ниобате лития после импульсного нагрева инфракрасным лазером

© М.С. Кособоков, В.Я. Шур, Е.А. Мингалиев, С.В. Авдошин

Институт естественных наук Уральского федерального университета,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: Mihail.Kosobokov@urfu.ru

(Поступила в Редакцию 14 апреля 2015 г.)

Исследовано формирование нанодоменных структур в монокристаллах конгруэнтного ниобата лития после импульсного нагрева инфракрасным лазером. Непосредственная визуализация эволюции доменной структуры позволила выявить образование изолированных доменов на краю облученной области и последующий рост доменных лучей к ее центру. Полученные результаты представляют значительный интерес для создания периодической доменной структуры.

Исследование выполнено с использованием оборудования УЦКП „Современные нанотехнологии“ УрФУ за счет гранта Российского научного фонда (проект 14-12-00826) и при финансовой поддержке государства в лице ФЦП „Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы“ (уникальный идентификатор RFMEFI59414X0011).

### 1. Введение

Изготовление регулярных доменных структур (РДС) с субмикронными и нанометровыми периодами (нанодоменная инженерия) представляет значительный интерес для развития телекоммуникационных технологий и создания оптических компонентов с улучшенными характеристиками, таких как брэгговские отражатели, электрооптические модуляторы и узкополосные фильтры [1–3]. Для получения генерации второй гармоники в обратном направлении, когда излучения накачки и второй гармоники распространяются в противоположных направлениях [4,5], необходимо изготовление РДС с субмикронными периодами, воспроизводимыми с наноразмерной точностью.

Нелинейно-оптические сегнетоэлектрики семейства ниобата лития  $\text{LiNbO}_3$  (LN) являются наиболее популярными материалами для микро- и нанодоменной инженерии [6,7]. LN с РДС используются для эффективного преобразования длины волны лазерного излучения благодаря эффекту квазифазового синхронизма [8–11]. РДС обычно изготавливают приложением электрического поля с помощью системы полосовых электродов, полученных фотолитографией [12]. Рост доменов за пределы электродов не позволяет использовать этот метод для создания прецизионных доменных структур с периодом менее  $2\ \mu\text{m}$  [13–15].

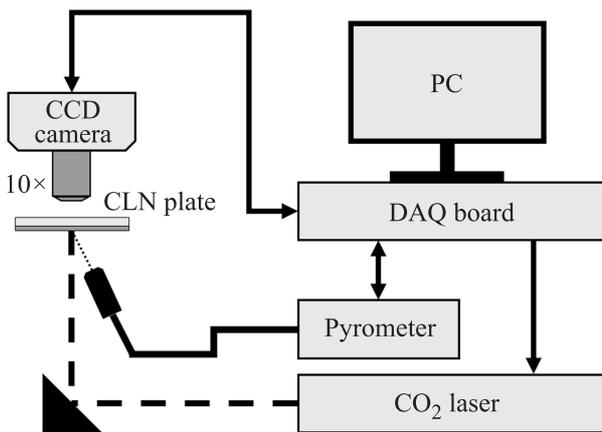
В качестве альтернативного метода создания стабильных квазирегулярных нанодоменных структур в кристаллах конгруэнтного LN (CLN) рассматривается переключение в сильнонеравновесных условиях, создаваемых импульсным лазерным облучением [16–20]. Формирование доменной структуры, состоящей из домен-

ных лучей, глубиной несколько микрон было продемонстрировано после импульсного облучения полярной грани пластин CLN с помощью ультрафиолетового лазера [21–23]. Также было показано, что облучение инфракрасным (ИК) лазером ( $\lambda = 10.6\ \mu\text{m}$ ) приводит к формированию под действием пироэлектрического поля доменной структуры, состоящей из доменных лучей шириной порядка сотен нанометров и глубиной до  $200\ \mu\text{m}$  [24]. Было экспериментально показано, что домены образуются при охлаждении после окончания лазерного нагрева [25]. Повышение температуры пластины перед облучением приводит к уменьшению плотности доменной структуры и увеличению анизотропии роста доменных лучей [26]. Моделирование зависимости пироэлектрического поля от времени при цикле нагрев-охлаждение с учетом температурной зависимости проводимости и порогового поля переключения позволило выявить температурный гистерезис пироэлектрического поля и объяснить наблюдаемые эффекты [25–27].

В данной работе приводятся результаты экспериментального исследования формирования самоорганизованной нанодоменной структуры в CLN после импульсного нагрева инфракрасным лазером для разных длительностей нагрева. Для объяснения эволюции доменной структуры проводилось измерение зависимости от времени температуры, измеренной в цикле нагрев-охлаждение.

### 2. Эксперимент

Исследовались монодоменные пластины конгруэнтного CLN (SIPAT Co., China) толщиной  $0.5\ \text{mm}$ , вырезанные перпендикулярно полярной оси. Импульсный



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки для одновременной визуализации эволюции доменной структуры и измерения температуры облученной области.

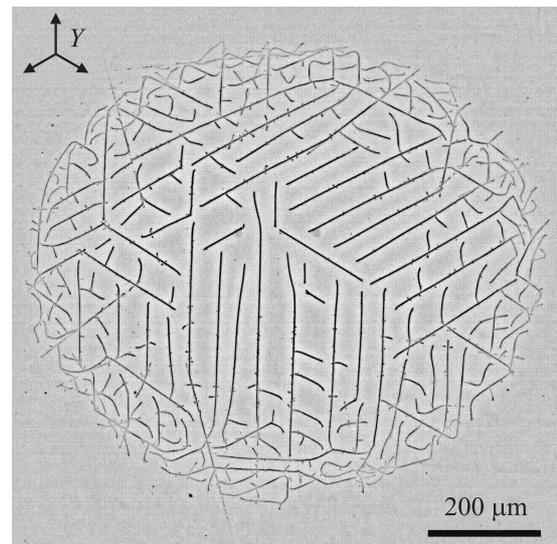
нагрев проводился с помощью  $\text{CO}_2$  лазера с длиной волны  $10.6\ \mu\text{m}$ . Распределение плотности энергии в пучке близко к гауссовому. Длительность импульса изменялась от 2 до 8 ms, при постоянной плотности мощности излучения  $22\ \text{W}/\text{mm}^2$ . Лазерный луч фокусировался на  $Z^+$ -полярную поверхность пластины с помощью ZnSe линзы с фокусным расстоянием 51 mm. Диаметр облученной области составлял 1.5 mm.

Для визуализации эволюции доменной структуры с одновременным измерением температуры облученной области поверхность образца была покрыта полосовыми металлическими аппликациями из хрома толщиной 80 nm, шириной  $1.5\ \mu\text{m}$  и периодом  $5\ \mu\text{m}$ . Наблюдение эволюции доменной структуры осуществлялось с противоположной стороны с помощью скоростной CCD-камеры (FastVision LLC) с разрешением по времени 2 ms (рис. 1). Измерение температуры в центральной части облученной области проводилось с помощью скоростного инфракрасного пирометра Klaiber KGA 740-LO с разрешением по времени  $6\ \mu\text{s}$  в спектральном диапазоне  $1.5\text{--}2\ \mu\text{m}$  и температурном интервале от 473 до 1273 K [28]. Регистрировалась температура металлических аппликаций, нанесенных на облучаемую поверхность образца, поскольку LN не излучает в необходимом для измерения температуры спектральном диапазоне.

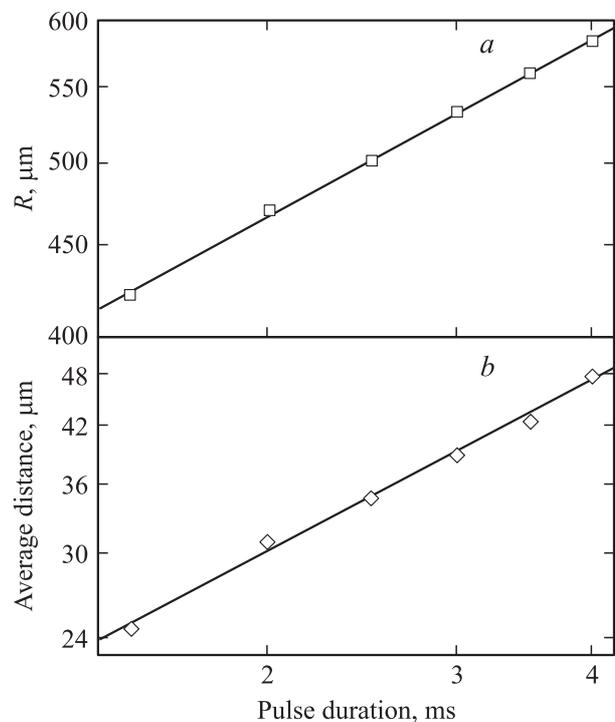
Статическая доменная структура, полученная в результате облучения, была выявлена с помощью селективного химического травления в плавиковой кислоте (HF). Типичное время травления составляло 2.5 min [29]. Визуализация рельефа поверхности, соответствующего доменной структуре, проводилась с помощью оптического микроскопа Olympus BX51 и сканирующего зондового микроскопа MFP-3D SA Asylum Research в контактной моде. Для определения параметров анизотропии роста доменных лучей и периода доменных структур проводился статистический анализ полученных изображений.

### 3. Доменная структура в CLN, формирующаяся после лазерного нагрева

Ранее было показано, что после лазерного нагрева в облученной области образуется сеть нанодоменных цепей и доменных лучей субмикронной ширины, так



**Рис. 2.** Доменная структура в CLN после импульсного нагрева одиночным ИК импульсом длительностью 2 ms.



**Рис. 3.** Зависимости (a) радиуса области, занимаемой доменной структурой  $R$ , и (b) среднего расстояния между доменными лучами  $d$  от длительности импульса  $\Delta t$ , аппроксимированные функциями (1) и (2).

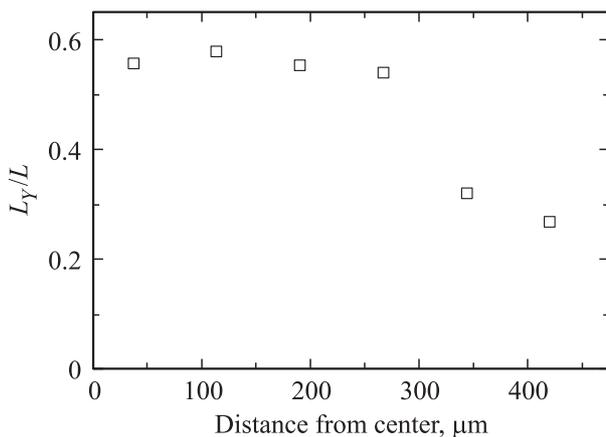


Рис. 4. Зависимость анизотропии роста доменных лучей  $L_y/L$  от расстояния до центра облученной области.

называемый „эффект штрихования“ (рис. 2) [25]. Аналогичные доменные структуры наблюдались в CLN, легированном оксидом магния (MgO), после быстрого нагрева пропусканием тока через металлический электрод, нанесенный на полярную поверхность [27].

Измерены зависимости радиуса области, занимаемой доменной структурой  $R$  (рис. 3, *a*), и среднего расстояния между доменными лучами  $d$  (рис. 3, *b*) от длительности лазерного импульса  $\Delta t$  при фиксированной плотности мощности. Учитывая тот факт, что суммарная длина доменных лучей  $L$  не зависит от длительности импульса ( $L = 25$  mm), полученные зависимости были аппроксимированы степенными функциями (рис. 3).

$$R(\Delta t) = A_R \cdot \Delta t^{2b} \quad (1)$$

$$d(\Delta t) = A_d \cdot \Delta t^b, \quad (2)$$

где  $A_R$  и  $A_d$  — коэффициенты.

Величина показателя степени  $b$  составляет 0.32.

Для количественного анализа анизотропии роста доменных лучей (рис. 2) использовался программный пакет SIAMS Photolab. Изображение доменной структуры в анализируемой области разбивалось на концентрические кольцевые зоны равной ширины. Для каждой зоны рассчитывалась функция распределения локальной ориентации доменных лучей. Анизотропия роста доменных лучей характеризовалась нормированной длиной лучей, ориентированных в  $Y$  направлении ( $L_y/L$ ). Было показано, что анизотропия не изменяется в центральной части облученной области и уменьшается на краю (рис. 4).

#### 4. Эволюция доменной структуры CLN в процессе охлаждения после импульсного лазерного нагрева

Для объяснения полученных результатов в центре облученной области были проведены измерения зависимости от времени температуры аппликаций, нанесенных

на поверхность пластин CLN, во время импульсного нагрева и последующего охлаждения (рис. 5, *a*). Было показано, что скорость нагрева и охлаждения могла достигать  $10^5$  K/s. Удлинение импульса приводило к увеличению максимальной температуры нагрева в центре облученной области. Полученная зависимость максимальной температуры от длительности импульса была аппроксимирована степенной функцией (рис. 5, *b*)

$$T_{\max}(\Delta t) = A_T \cdot \Delta t^b, \quad (3)$$

где  $b = 0.32$ .

Одновременно с измерением температуры регистрировалась последовательность мгновенных доменных конфигураций (эволюция доменной структуры) (рис. 6). Соответствующие моменты времени отмечены на зависимости температуры от времени в центре облученной области (рис. 7).

Показано, что формирование доменной структуры начинается при охлаждении после окончания лазерного

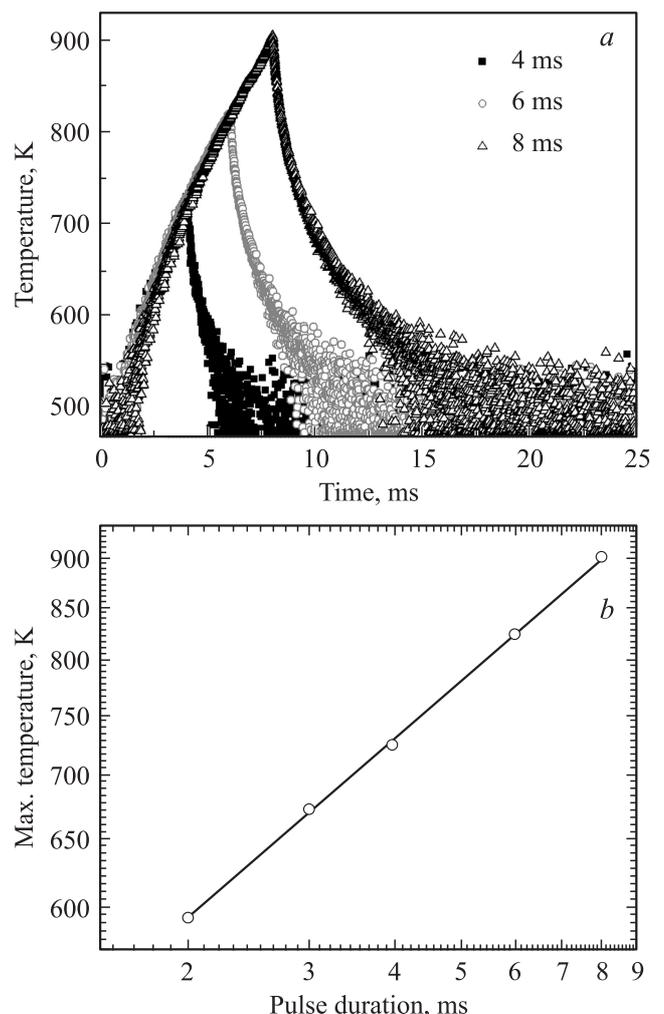
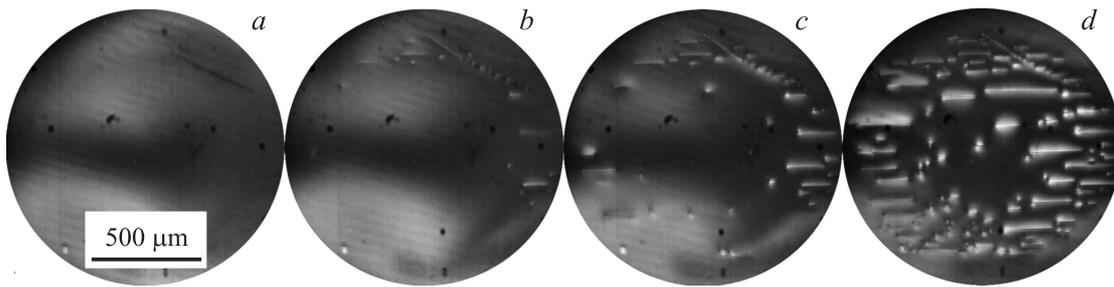
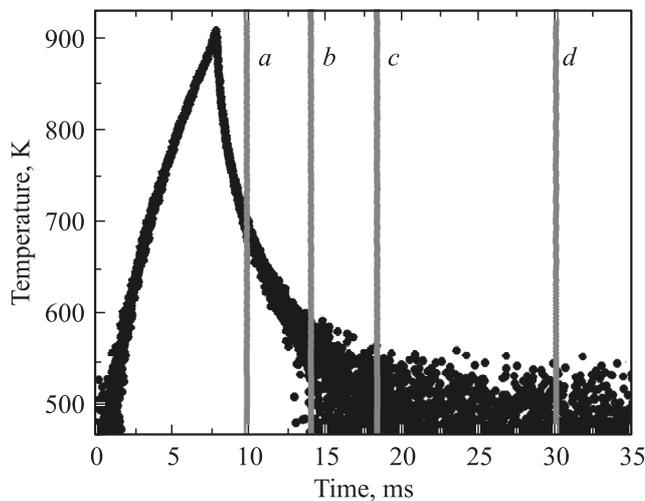


Рис. 5. (а) Зависимости от времени температуры в центральной части облученной области для разных длительностей лазерного импульса и (б) зависимость максимальной температуры от длительности импульса.



**Рис. 6.** Изображения доменной структуры для различных моментов времени при охлаждении после импульсного лазерного нагрева CLN с аппликациями. Длительность импульса 8 ms. Моменты времени от начала импульса: a) 10 ms, b) 14 ms, c) 18 ms, d) 30 ms.



**Рис. 7.** Зависимость температуры от времени в центральной части облученной области. Отмечены моменты времени, соответствующие изображениям на рис. 6.

импульса. Для длительности лазерного импульса 8 ms переключение поляризации начинается через 4 ms после окончания импульса при температуре около 600 K и скорости охлаждения около  $2 \cdot 10^4$  K/s (рис. 7). Формирование доменной структуры начинается с появления изолированных доменов и последующего роста доменных лучей вдоль периодических аппликаций, которые ориентированы вдоль одного из  $Y$  направлений. Изолированные домены образуются в основном на расстоянии около  $500 \mu\text{m}$  от центра облученной области, а доменные лучи растут по направлению к центру. Полное время формирования доменной структуры составляет около 90 ms. Переключение прекращается при средней температуре центральной части облученной области ниже 473 K.

### 5. Обсуждение результатов

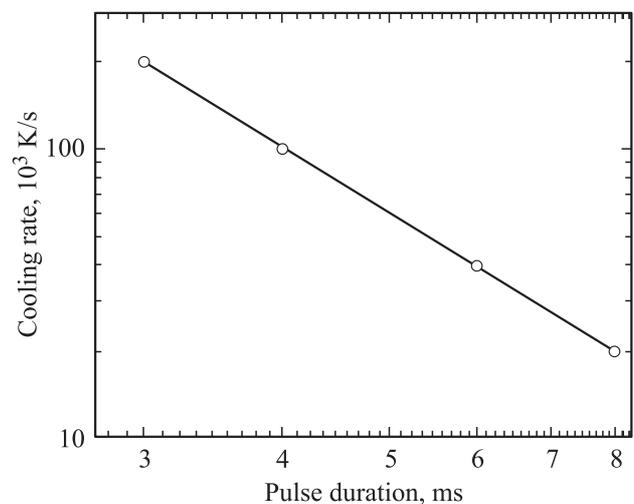
Появление нанодоменной структуры в результате импульсного облучения инфракрасным лазером можно от-

нести за счет переключения поляризации под действием пироэлектрического поля  $E_{\text{pyr}}(t)$  [25,30]. В проводимых исследованиях отсутствует внешняя цепь, поэтому при переключении возможна только сравнительно медленная компенсация изменения деполаризующего поля за счет объемного экранирования [31]. При таком неэффективном экранировании реализуются сильно неравновесные условия переключения, при которых формируются метастабильные нанодоменные структуры и наблюдается анизотропный рост доменных лучей [33]. Электростатическое взаимодействие затрудняет сближение растущих доменов.

Переключение поляризации происходит, когда величина  $E_{\text{pyr}}(T)$  превышает пороговое значение  $E_{\text{th}}(T)$

$$E_{\text{pyr}}(T(t)) = E_{\text{dep}}(T(t)) - E_{\text{scr}}(T(t), \tau(T)) > E_{\text{th}}(T). \tag{4}$$

Нужный для переключения поляризации знак  $E_{\text{pyr}}(T)$  приобретает при охлаждении поверхностного слоя после окончания импульсного нагрева. Запаздывание объемного экранирования приводит к тому, что  $E_{\text{pyr}}(T)$



**Рис. 8.** Зависимость скорости охлаждения центральной части облученной области в температурном интервале от 650 до 550 K от длительности импульса.

увеличивается при увеличении скорости охлаждения  $dT/dt$ . В рамках такого подхода можно объяснить все наблюдаемые результаты.

Увеличение длительности лазерного импульса приводит к увеличению максимальной температуры нагретой области и, в свою очередь, области, занимаемой доменной структурой, в которой  $E_{\text{pyr}}(T) > E_{\text{th}}(T)$ , вместе с тем  $E_{\text{pyr}}(T)$  уменьшается за счет уменьшения скорости охлаждения (рис. 8), что приводит к увеличению среднего расстояния между доменными лучами.

Ранее нами было показано, что анизотропия роста доменных лучей уменьшается с увеличением  $E_{\text{pyr}}(T)$  [33]. Поэтому увеличение  $E_{\text{pyr}}(T)$  при увеличении скорости охлаждения подтверждается уменьшением анизотропии роста доменных лучей при приближении к краю облученной области, в котором скорость охлаждения максимальна (рис. 4).

Таким образом, при охлаждении изолированные домены появляются на краю облученной области, а доменные лучи растут к ее центру. Преобладающий рост лучей вдоль направления  $Y$ , обусловлен анизотропией объемного экранирования остаточного деполаризующего поля [32]. Рост  $E_{\text{th}}(T)$  при уменьшении температуры приводит к прекращению переключения при  $E_{\text{pyr}}(T) < E_{\text{th}}(T)$ .

## 6. Заключение

Исследовано формирование доменной структуры в пластинах конгруэнтного ниобата лития, индуцированное нагревом импульсным инфракрасным лазером. Измерены зависимости параметров доменной структуры от длительности импульса. Одновременная визуализация доменной структуры и измерение температуры в центре облученной области показали, что при охлаждении на краю облученной области появляются изолированные домены, и доменные лучи растут к центру вдоль  $Y$  направлений. Полученные результаты отнесены за счет переключения поляризации под действием пироэлектрического поля. Полученная под действием пироэлектрического поля стабильная микро- и нано-доменная структура представляет интерес для доменной инженерии. Импульсный лазерный нагрев может быть использован для создания периодически поляризованных кристаллов с субмикронными периодами.

## Список литературы

- [1] M. Yamada, M. Saitoh, H. Ooki. Appl. Phys. Lett. **69**, 3659 (1996).
- [2] L. Arizmendi. Phys. Status Solidi **201**, 253 (2004).
- [3] R.L. Byer. J. Nonlinear Opt. Phys. Mater. **6**, 549 (1997).
- [4] S.E. Harris. Appl. Phys. Lett. **9**, 114 (1966).
- [5] S. Stivala, A.C. Busacca, L. Curcio, R.L. Oliveri, S. Riva-Sanseverino, G. Assanto. Appl. Phys. Lett. **96**, 111 110 (2010).
- [6] V.Ya. Shur. Ferroelectrics **399**, 97 (2010).
- [7] V.Ya. Shur. Ferroelectrics **340**, 3 (2006).
- [8] J. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, P. Pershan. Phys. Rev. **127**, 1918 (1962).
- [9] P. Franken, J. Ward. Rev. Mod. Phys. **35**, 23 (1963).
- [10] K.C. Burr, C.L. Tang, M.A. Arbore, M.M. Fejer. Appl. Phys. Lett. **70**, 3341 (1997).
- [11] D.S. Hum, M.M. Fejer. Comptes Rendus Phys. **8**, 180 (2007).
- [12] M. Yamada, N. Nada, M. Saitoh, K. Watanabe. Appl. Phys. Lett. **62**, 435 (1993).
- [13] V.Ya. Shur, E.L. Rummyantsev, E.V. Nikolaeva, E.I. Shishkin, R.G. Batchko, G.D. Miller, M.M. Fejer, R.L. Byer. Ferroelectrics **236**, 129 (2000).
- [14] T. Sugita, K. Mizuuchi, Y. Kitaoka, K. Yamamoto. Jpn. J. Appl. Phys. **40**, 1751 (2001).
- [15] A.C. Busacca, C.L. Sones, V. Apostolopoulos, R.W. Eason, S. Mailis. Appl. Phys. Lett. **81**, 4946 (2002).
- [16] V.Ya. Shur, D.K. Kuznetsov, A.I. Lobov, E.V. Nikolaeva, M.A. Dolbilov, A.N. Orlov, V.V. Osipov. Ferroelectrics **341**, 85 (2006).
- [17] V.Ya. Shur, E.L. Rummyantsev, A.G. Shur, A.I. Lobov, D.K. Kuznetsov, E.I. Shishkin, E.V. Nikolaeva, M.A. Dolbilov, P.S. Zelenovskiy, K. Gallo, M.P. De Micheli. Ferroelectrics **354**, 145 (2007).
- [18] A.I. Lobov, V.Ya. Shur, I.S. Baturin, E.I. Shishkin, D.K. Kuznetsov, A.G. Shur, M.A. Dolbilov, K. Gallo. Ferroelectrics **341**, 109 (2006).
- [19] V.Ya. Shur, E.V. Nikolaeva, E.I. Shishkin, A.P. Chernykh, K. Terabe, K. Kitamura, H. Ito, K. Nakamura. Ferroelectrics **269**, 195 (2002).
- [20] N.D. Chen, X.R. Gu, H.F. Zhai, Y.X. Wan, D.A. Du. Ferroelectrics **97**, 211 (1989).
- [21] C.E. Valdivia, C.L. Sones, J.G. Scott, S. Mailis, R.W. Eason, D.A. Scrymgeour, V. Gopalan, T. Jungk, E. Soergel, I. Clark. Appl. Phys. Lett. **86**, 022 906 (2005).
- [22] E.A. Mingaliev, V.Ya. Shur, D.K. Kuznetsov, S.A. Negashev, A.I. Lobov. Ferroelectrics **399**, 7 (2010).
- [23] В.Я. Шур, Д.К. Кузнецов, А.И. Лобов, Д.В. Пелегов, В.Е. Пелегова, В.В. Осипов, М.Г. Иванов, А.Н. Орлов. ФТТ **50**, 689 (2008).
- [24] D.K. Kuznetsov, V.Ya. Shur, S.A. Negashev, A.I. Lobov, D.V. Pelegov, E.I. Shishkin, P.S. Zelenovskiy, V.V. Platonov, M.G. Ivanov, V.V. Osipov. Ferroelectrics **373**, 133 (2008).
- [25] V.Ya. Shur, D.K. Kuznetsov, E.A. Mingaliev, E.M. Yakunina, A.I. Lobov, A.V. Ievlev. Appl. Phys. Lett. **99**, 082 901 (2011).
- [26] D.K. Kuznetsov, V.Ya. Shur, E.A. Mingaliev, S.A. Negashev, A.I. Lobov, E.L. Rummyantsev, P.A. Novikov. Ferroelectrics **398**, 49 (2010).
- [27] V.Ya. Shur, E.A. Mingaliev, V.A. Lebedev, D.K. Kuznetsov, D.V. Fursov. J. Appl. Phys. **113**, 187 211 (2013).
- [28] M.S. Kosobokov, V.Ya. Shur, E.A. Mingaliev, S.V. Avdoshin, D.K. Kuznetsov. Ferroelectrics **476**, 134 (2015).
- [29] V.Ya. Shur, A.I. Lobov, A.G. Shur, S. Kurimura, Y. Nomura, K. Terabe, X.Y. Liu, K. Kitamura. Appl. Phys. Lett. **87**, 022 905 (2005).
- [30] A.I. Lobov, V.Ya. Shur, D.K. Kuznetsov, S.A. Negashev, D.V. Pelegov, E.I. Shishkin, P.S. Zelenovskiy. Ferroelectrics **373**, 99 (2008).
- [31] V.Ya. Shur. J. Mater. Sci. **41**, 199 (2006).
- [32] V.Ya. Shur. In: Handbook of advanced dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials. Synthesis, properties and applications / Ed. Z.-G. Ye. Woodhead Publishing Ltd. (2008). P. 622.
- [33] В.Я. Шур, Д.К. Кузнецов, А.И. Лобов, Е.И. Шишкин, П.С. Зеленовский, В.В. Осипов, М.Г. Иванов, А.Н. Орлов, В.В. Платонов. Изв. РАН. Сер. физ. **72**, 198 (2008).