Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего профессионального образования
«Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»
Университет Ниццы-Софии Антиполис (Франция)

На правах рукописи

НЕРАДОВСКИЙ Максим Михайлович

СОЗДАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ВОЛНОВОДОВ С РЕГУЛЯРНОЙ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРОЙ В НИОБАТЕ ЛИТИЯ

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научные руководители:
доктор ф.-м. н., профессор **В.Я. Шур**
PhD, профессор **М.П. Де Мишели**

Екатеринбург – 2016
Ницца – 2016

Содержание

ВВЕДЕНИЕ **5**

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР **13**

1.1 Монокристаллы семейства ниобата лития 13

1.2 Доменная инженерия 14

1.2.1 Стадии эволюции доменной структуры при переключении поляризации 14

1.2.2 Кинетический подход при описании эволюции доменной структуры 16

1.2.3 Кинетика и статика доменной структуры монокристаллов семейства LN 20

1.2.4 Переключение поляризации в сильнонеравновесных условиях 22

1.3 Создание регулярной доменной структуры 31

1.4 Переключение поляризации при помощи сфокусированного электронного луча 33

1.5 Оптические волноводы 35

1.6 Протонный обмен 40

1.7 Нелинейно-оптическая поляризация 43

1.7.1 Поляризация диэлектрика 43

1.7.2 Теория связанных волн 44

1.7.3 Фазовый квазисинхронизм 46

1.8 Исследование доменной структуры сегнетоэлектрических материалов 50

1.8.1 Селективное химическое травление 50

1.8.2 Оптические методы 51

1.8.3 Сканирующая электронная микроскопия 52

1.8.4 Силовая микроскопия пьезоэлектрического отклика 53

1.8.5 Конфокальная микроскопия комбинационного рассеяния 56

1.9 Краткие выводы к главе 1 57

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ **59**

Глава 2. ИССЛЕДУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ **60**

2.1 Монокристаллы семейства ниобата лития 60

2.2 Метод создания регулярной доменной структуры при приложении внешнего электрического поля 60

2.2.1 Создание периодических полосовых электродов 60

2.2.2 Переключение поляризации ... 61
2.3 Метод создания волноводов ... 62
2.3.1 Нанесение маски SiO_2 ... 62
2.3.2 Процесс протонного обмена ... 62
2.4 Метод измерения профиля волновода ... 65
2.5 Метод переключения поляризации при помощи сфокусированного электронного луча ... 68
2.6 Метод исследования генерации второй гармоники ... 69
2.7 Метод исследования кинетики доменной структуры при приложении внешнего электрического поля ... 71
2.8 Визуализация статической доменной структуры ... 73
2.8.1 Метод силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика ... 73
2.8.2 Метод конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния ... 75
2.8.3 Метод сканирующей электронной микроскопии ... 76
2.9 Краткие выводы к главе 2 ... 77
Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОЦЕССА СОЗДАНИЯ ГРАДИЕНТНЫХ ВОЛНОВОДОВ НА РЕГУЛЯРНУЮ ДОМЕННУЮ СТРУКТУРУ ... 79
3.1 Исследование параметров сформированной доменной структуры ... 79
3.2 Влияние скорости охлаждения после процесса протонного обмена ... 84
3.3 Влияние величины изменения показателя преломления ... 86
3.4 Определение порогового поля зародышеобразования ... 87
3.5 Краткие выводы к главе 3 ... 89
Глава 4. ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ В НИОБАТЕ ЛИТИЯ С ПРОТОННООБМЕННЫМИ ВОЛНОВОДАМИ ... 90
4.1 Жесткий протонный обмен ... 90
4.1.1 Толщина волновода 3,4 мкм ... 90
4.1.2 Толщина волновода 4,6 мкм ... 94
4.1.3 Толщина волновода 7,8 мкм ... 95
4.2 Мягкий протонный обмен ... 96
4.2.1 Растущее поле ... 96
4.2.2 Постоянное поле ... 97
4.3 Мягкий протонный обмен с большим изменением показателя преломления ... 99

4.4 Краткие выводы к главе 4 100

Глава 5. СОЗДАНИЕ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ В НИОБАТЕ ЛИТИЯ С ГРАДИЕНТНЫМИ ВОЛНОВОДАМИ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ СФОКУСИРОВАННЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ЛУЧОМ 101

5.1 Создание полосовой доменной структуры 101

5.2 Создание точечной доменной структуры 104

5.3 Создание доменной структуры произвольной формы 105

5.4 Создание регулярной доменной структуры в канальных градиентных волноводах 105

5.5 Краткие выводы к главе 5 107

Глава 6. ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕНЕРАЦИИ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ В ГРАДИЕНТНЫХ КАНАЛЬНЫХ ВОЛНОВОДАХ 109

6.1 Краткие выводы к главе 6 112

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ 113

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ 114

БИБЛИОГРАФИЯ 116

ПУБЛИКАЦИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ 131

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее проработанности.

Монокристаллы семейства ниобата лития ($LiNbO_3$, LN) рассматриваются в качестве основного материала для создания элементов интегрально-оптических схем (ИОС), благодаря уникальному сочетанию акустооптических, электрооптических, нелинейно-оптических, фотоупругих и фотоэлектрических свойств.

Распространение оптического излучения по канальным волноводам через регулярную доменную структуру (РДС) в LN позволит значительно усилить эффективность нелинейно-оптических процессов. Создание ИОС на основе волноводов с РДС в LN позволит перейти на качественно новый уровень управления сигналами, передаваемыми по оптическому волокну.

Обширный набор методов создания волноводов в LN позволяет с высокой точностью контролировать их параметры. К наиболее широко применяемым методам относятся: диффузия титана и протонный обмен, а также имплантация ионов высоких энергий и лазерная запись. Созданные методом протонного обмена волноводы обладают малыми потерями, высокой степенью оптической локализации и применимы для лазерного излучения с длиной волны, лежащей в полосе пропускания телекоммуникационных систем.

Существует два альтернативных подхода к изготовлению волноводов с РДС: создание доменной структуры (ДС) в кристалле с канальными волноводами и создание волноводов в кристалле с РДС. Для реализации первого подхода нужно исследовать особенности кинетики ДС в кристалле с модифицированным поверхностным слоем. Второй подход требует изучения влияния протонного обмена на РДС.

Доменная инженерия является активно развивающейся отраслью науки и технологии по созданию в сегнетоэлектрических материалах стабильной ДС с заданными геометрическими параметрами. Основным методом

создания РДС в LN является приложении внешнего электрического поля с помощью системы электродов, изготовленных с использованием фотолитографии. Этот метод позволяет формировать РДС с периодом до 4 мкм, однако для создания ряда нелинейно-оптических устройств и фотонных кристаллов нужны субмикронные периоды, что стимулирует разработку альтернативных методов. Кроме того, существенные отличия кинетики ДС в волноводах затрудняют использование классических методов создания РДС. Недавно показано, что использование сфокусированного электронного луча является одним из наиболее перспективных методов формирования РДС с субмикронными периодами.

Кинетика ДС при переключении поляризации в сегнетоэлектрических материалах под действием электрического поля может быть рассмотрена как аналог фазового перехода первого рода, и является важной фундаментальной задачей физики конденсированного состояния.

Таким образом, комплексное исследование воздействия процесса протонного обмена на РДС, а также на кинетику ДС при переключении поляризации при приложении внешнего электрического поля и при облучении сфокусированным электронным лучом актуально как для практического применения, так и для решения фундаментальных задач.

Целью работы являлось исследование влияния волноводов, полученных различными вариантами метода протонного обмена, на параметры ДС и на кинетику доменов при переключении поляризации в ниобате лития.

Основные задачи:

1. Исследовать влияние мягкого протонного обмена на регулярную ДС в монокристаллах ниобата лития.
2. Исследовать кинетику ДС при переключении поляризации в монокристаллах ниобата лития с планарными волноводами, полученными различными вариантами протонного обмена.

3. Исследовать процесс создания ДС сфокусированным электронным лучом в планарных волноводах, полученных методом мягкого протонного обмена.
4. Исследовать процесс формирования регулярной ДС в канальных волноводах, полученных методом мягкого протонного обмена.
5. Измерить в канальных волноводах, полученных методом мягкого протонного обмена, с регулярной ДС генерацию второй гармоники лазерного излучения с длиной волны в полосе пропускания для телекоммуникационных систем.

Объекты исследования. Исследовались влияние протонного обмена на регулярную доменную структуру в ниобате лития и особенности кинетики доменной структуры в ниобате лития с волноводами, полученными различными вариантами протонного обмена при переключении поляризации приложением внешнего электрического поля и при помощи сфокусированного электронного луча.

Научная новизна работы заключается в том, что

1. Впервые выявлено формирование приповерхностной нанодоменной структуры в результате создания градиентных волноводов. Предложен способ, не приводящий к формированию нанодоменов.
2. Показано, что изменение толщины слоя протонного обмена и величины превышения поля переключения над пороговым значением качественно изменяет кинетику доменной структуры.
3. Впервые обнаружено гигантское уменьшение порогового поля, вызванное наличием внутреннего поля смещения в приповерхностных слоях с градиентом спонтанной поляризации, созданным протонным обменом в ниобате лития.
4. Впервые при помощи сфокусированного электронного луча создана регулярная доменная структура в канальных волноводах, и продемонстрирована возможность создания доменов произвольной формы в планарных волноводах.

5. В канальных градиентных волноводах с регулярной ДС получена генерация второй гармоники излучения с длиной волны в полосе пропускания телекоммуникационных систем.

Практическая значимость.

1. Полученные результаты будут использованы для создания оптических волноводов с регулярной доменной структурой в ниобате лития.
2. Изученные особенности кинетики доменной структуры в ниобате лития с волноводами, созданными методами протонного обмена, при переключении поляризации приложением внешнего электрического поля позволят оптимизировать методы создания регулярной доменной структуры.
3. Разработанный способ формирования регулярной доменной структуры при воздействии фокусированного электронного луча в ниобате лития с градиентными канальными волноводами будет использован для изготовления интегрально-оптических устройств.

Теоретическая значимость.

1. Исследован процесс формирования приповерхностной нанодоменной структуры при создании градиентных волноводов.
2. Выявлены стадии формирования доменной структуры при облучении сфокусированным электронным лучом ниобата лития, покрытого слоем резиста.
3. Обнаружено гигантское уменьшение порогового поля, вызванное наличием внутреннего поля смещения в приповерхностных слоях с градиентом спонтанной поляризации, созданным протонным обменом.

Положения, выносимые на защиту.

1. В градиентных канальных волноводах, изготовленных методом мягкого протонного обмена, нарушается выполнение условий фазового квазисинхронизма в регулярной доменной структуре за счет

формирования нанодоменов под действием поля смещения, созданного градиентом спонтанной поляризации.

2. Уменьшение градиента показателя преломления в волноводе позволяет уменьшить поле смещения ниже порога образования нанодоменов и избежать деградации регулярной доменной структуры, приводящей к нарушению выполнения условий фазового квазисинхронизма.
3. Гигантское уменьшение порогового поля зародышеобразования в ниобате лития за счет создания градиентного планарного волновода методом мягкого протонного обмена, вызвано формированием в приповерхностном слое незаэкранированного деполяризующего поля.
4. Дискретное переключение поляризации в ниобате лития со ступенчатыми планарными волноводами вызвано уменьшением эффективности внешнего экранирования деполяризующих полей, а формирование и рост доменных лучей при наличии градиента поляризации вызваны неэффективным объемным экранированием.
5. Изотропный рост доменов при облучении сфокусированным электронным лучом ниобата лития с градиентным планарным волноводом обусловлен слиянием растущего домена с изолированными нанодоменами.

Методология и методы. Подробные экспериментальные исследования кинетики и статики доменной структуры были получены с использованием современного высокоточного аналитического оборудования. Визуализация кинетики доменной структуры осуществлена с помощью поляризационного микроскопа при приложении внешнего электрического поля. Статическая поверхностная доменная структуры была визуализирована при помощи сканирующей микроскопии пьезоэлектрического отклика и после селективного травления при помощи сканирующей электронной микроскопии, доменная структура в объеме кристалла – при помощи конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния. Создание доменной структуры в градиентных волноводах было произведено

сфокусированным электронным лучом. Исследование генерации второй гармоники производилось с помощью перестраиваемого лазера и детекторов.

Достоверность полученных результатов. При проведении измерений использовалось современное поверенное и калиброванное оборудование. Надежность результатов экспериментов подтверждена высокой статистической достоверностью полученных данных, использованные методы обработки которых современны, независимы, согласуются с результатами других авторов и не противоречат известным физическим моделям.

Апробация результатов. Основные результаты были представлены на 20 Всероссийских и международных конференциях и симпозиумах: 10th International Symposium on Ferroic Domains (20-24.09.2010 Prague, Czech Republic); XIX и XX Всероссийских конференциях по физике сегнетоэлектриков (20-23.06.2011, Москва, и 18-22.08.2014, Красноярск); 12th and 13th European Meeting on Ferroelectricity (26.06-02.07.2011, Bordeaux, France and 28.06-03.07.205, Porto, Portugal), 21st International Symposium on the Applications of Ferroelectrics with 11th European Conference on Applications of Polar Dielectrics with International Symposium Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials (16-20.07.2012 Aveiro, Portugal), Joint international symposium “11th International Symposium on Ferroic Domains and Micro- to Nanoscopic Structures” and “11th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity” (20-24.08.2012, Ekaterinburg), Joint UFFC, EFTF and PFM Symposium (21-25.07.2013, Prague, Czech Republic), 13rd International Meeting on Ferroelectricity (02-06.09.2013, Krakow, Poland), XIV и XVI Всероссийских школах-семинарах по проблемам физики конденсированного состояния вещества (20-26.11.2013 и 12-19.11.2015, Екатеринбург), European Conference on Applications of Polar Dielectrics (07-11.07.2014, Vilnius, Lithuania), International Conference "Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials" combined with International Youth Conference "Functional Imaging of Nanomaterials" (14-17.07.2014,

Ekaterinburg), XIX Российском симпозиуме по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (1-5.06.2015, Черноголовка), The International Workshop “Phase Transitions and Inhomogeneous States in Oxides” (22-25.06.2015, Kazan), 12th Multinational Congress on Microscopy (23-28.08.2015, Eger, Hungary), International Workshop “Modern Nanotechnologies” (27-29.08.2015, Ekaterinburg), 8th International Seminar on Ferroelastic Physics (13-16.09.2016, Voronezh), 7th International Symposium on Optical Materials (29.02-4.03.2016, Lyon, France), 18th European Conference on Integrated Optics (18-21.05.2016, Warsaw, Poland).

Публикации и личный вклад автора.

Основные результаты исследований опубликованы в 35 печатных работах (в том числе в пяти статьях в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК и в 30 тезисах Всероссийских и международных конференций). Диссертационная работа выполнена в рамках соглашения на написание диссертации под двойным научным руководством между Университетом Ниццы София Антиполис в лаборатории физики конденсированного состояния и Уральским федеральным университетом имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в лаборатории сегнетоэлектриков отдела оптоэлектроники и полупроводниковой техники Института естественных наук с использованием оборудования Уральского ЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ в рамках исследований, проводимых при частичной поддержке РФФИ (грант 10-02-00627-а, 11-02-91066-НЦНИ_а, 11-02-91174-ГФЕН_а, 12-02-31377-мол_а, 14-02-90447-Укр-а, 14-02-31864-мол-а, 15-32-21102-мол_а_вед), Российского научного фонда (грант 14-12-00826), Министерства образования и науки Российской федерации (гранты 02.740.11.0171, 16.552.11.7020, 14.513.12.0006).

Основные результаты работы были получены лично автором. Выбор направления исследований, обсуждение результатов и формулировка задач проводились с научными руководителями профессором В.Я. Шуром и M.P. De Micheli. Модификация монокристаллов ниобата лития методом

протонного обмена, исследование оптических свойств и визуализация ДС методом силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика проводились лично автором. Создание канальных волноводов проводились совместно с Floran Doutre. Создание и визуализация ДС методом сканирующей электронной микроскопии проводились совместно с с.н.с. Д.К. Кузнецовым и с.н.с. Д.С. Чезгановым. Визуализация ДС методом конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния проводилась совместно с с.н.с. П.С. Зеленовским и с.н.с. Д.О. Аликиным. Измерения генерации второй гармоники проводились совместно с Pascal Baldi, Herve Tronche и м.н.с. Колчиной Е.А.

Структура и объем диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, заключения, списков цитируемой литературы, условных обозначений и опубликованных работ. Общий объем работы составляет 136 страницы, включая 89 рисунков, 3 таблиц, список условных обозначений, опубликованных работ и библиографию из 140 наименований.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Монокристаллы семейства ниобата лития

Ниобат лития ($LiNbO_3$, LN) невозможно найти в природе. Монокристалл LN был впервые выращен в лаборатории Белла и его сегнетоэлектрические свойства были предсказаны Маттиасом и Ремейком [1]. Теоретически сегнетоэлектрические свойства LN были изучены Швайнлером [2], используя метод Слетера, предложенный для $BaTiO_3$. Свойства LN были изучены, спустя 15 лет, независимо Бальманом [3], Федуловым с соавторами [4] и Нассау с соавторами [5], которым удалось вырастить большие кристаллы LN методом Чохральского.

Низкие акустические потери позволяют использовать LN для производства устройств на поверхностно акустических волнах. В настоящее время промышленно производится несколько тонн LN в год. LN широко используется в создании разнообразных устройств, использующих его упругие, пьезоэлектрические, диэлектрические, акустооптические, электро-оптические, пироэлектрические, фотоупругие и фотовольтаические свойства.

LN – одноосный кристалл, обладающий в сегнетоэлектрическом состоянии симметрией $\boldsymbol{C_{3v}}$ ***(R3c)***, доменной структурой только со 180° доменными стенками и шестиугольной формой доменов. Важными параметрами кристалла являются значения спонтанной поляризации $P_s = 70$ мкКл/см^2, коэрцитивного поля $E_c = 210$ кВ/см, температуры Кюри $T_c = 1210$ °C, и основных пьезоэлектрических коэффициентов: $d_{15} = 70$, $d_{22} = 20$, $d_{31} = -1$, $d_{33} = 6$ пм/В, показатели преломления для обыкновенной волны $n_0 = 2{,}2866$ и для необыкновенной волны $n_e = 2{,}2028$ для лазерного излучения с длиной волны 632,8 нм [6–8]. Ярко выраженный электрооптический эффект позволяет *in situ* наблюдать кинетику доменной структуры [9]. Более того, изучение доменной структуры LN обусловлено интересом к материалу с точки зрения практического применения [10–13]. LN является модельным кристаллом для изучения кинетики доменов.

Наиболее популярный является конгруэнтный состав LN (congruent lithium niobate, CLN). Весьма большое коэрцитивное поле делает приложение необходимого порогового поля в достаточной степени сложной с точки зрения практики задачи. Поэтому, LN долгое время считался «замороженным» сегнетоэлектриком. Недавно, новые представители семейства LN с составом, близким к стехиометрическому, стали доступны для исследователей и практических применений. Стехиометрический LN (SLN) имеет значительно более низкие коэрцитивные поля и необычную кинетику доменной структуры [10; 11; 14].

Кроме того, широкое распространение получил CLN, легированный MgO (MgOLN), в котором значительно увеличен порог оптического повреждения. Кристаллы MgOLN являются ключевым материалом для формирования регулярной доменной структуры для преобразования света. Монокристаллы семейства LN являются первыми и наиболее популярными периодически поляризованными материалами, используемыми для микро- и нанодоменной инженерии.

1.2 Доменная инженерия

1.2.1 Стадии эволюции доменной структуры при переключении поляризации

Эволюция доменной структуры при переключении поляризации из монодоменного состояния состоит из пяти основных этапов: (1) зародышеобразование новых доменов, (2) прямое прорастание доменов, (3) боковой доменный рост, (4) слияние доменов, (5) спонтанное обратное переключение (Рисунок 1) [15].

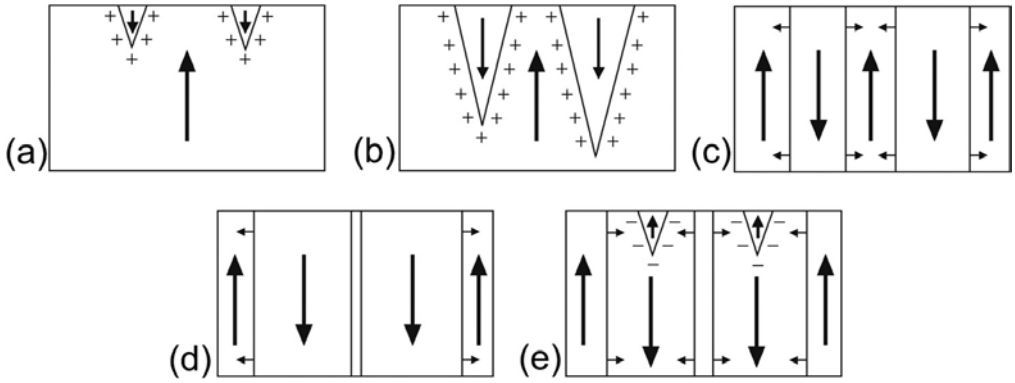


Рисунок 1 – Основные стадии эволюции доменной структуры во время переключения поляризации: (a) образование зародышей новых доменов, (b) прямой рост доменов, (c) боковой рост (рост доменов за счет движения доменной стенки), (d) слияние остаточных доменов, (e) спонтанное обратное переключение [16].

«Зародышеобразование новых доменов» представляет собой наиболее сложную стадию для прямого экспериментального исследования, так как это требует визуализации изолированных клиновидных (игольчатых) нанодоменов (Рисунок 1a). Открытым остается вопрос, является ли исходное состояние полностью монодоменным или оно состоит из некоторого числа остаточных нанодоменов [17].

«Прямое прорастание» представляет собой относительно быстрое распространение появившегося игольчатого домена в полярном направлении, заключающееся в быстром движении кончика домена сквозь образец (Рисунок 1b). Трудности, связанные с прямым наблюдением этого короткого этапа, не позволяют подробно его изучить. Принято считать, что прямое прорастание происходит за счет генерации ступеней на доменной стенке и их роста в полярном направлении [17; 18].

«Боковой доменный рост» – экспериментально наиболее изученный этап при помощи *in situ* оптических методов с высоким разрешением по времени. В течение этого этапа рост доменов представляет собой движение доменной стенки в направлении, перпендикулярном к полярному (Рисунок 1c). Форма изолированных доменов зависит от условий переключения [19–22]. Изменение значения приложенного поля и температуры, а также

модификация приповерхностных слоев [23; 24] позволяет создавать разнообразные формы доменов, определяемые симметрией кристалла и неэффективностью экранирования [19–22; 25].

«Слияние остаточных доменов» возникает, когда переключение поляризации близко к завершению (Рисунок 1d). Оно характеризуется значительным уменьшением скорости или даже остановкой сближающихся доменных стенок из-за электростатического взаимодействия. В результате формируемая остаточная доменная структура представляет собой изолированные домены субмикронного размера [23].

«Спонтанное обратное переключение» возникает после выключения прикладываемого поля и представляет собой частичное восстановление первоначального доменного состояния – рост остаточных доменов с первоначальным направлением спонтанной поляризации (Рисунок 1e). Обратное переключение под действием высоких значений остаточного деполяризующего поля, возникающего при резком выключении внешнего поля, приводит к формированию самоорганизованных нанодоменных структур [18; 26–28].

1.2.2 Кинетический подход при описании эволюции доменной структуры

Все этапы эволюции доменной структуры могут быть рассмотрены как различные варианты процессов зародышеобразования как и при фазовом переход первого рода (например, при кристаллизации) [29]. При таком подходе соседние домены можно рассматривать как различные фазы, разделенные фазовой границей (доменной стенкой). Эволюция доменной структуры может быть рассмотрена как результат температурно активированных генераций 1D, 2D и 3D зародышей с предпочтительным направлением спонтанной поляризации (Рисунок 2). Кинетический подход позволяет описать возникновение доменов сложной формы и различные сценарии эволюции доменной структуры [15; 18; 19].

Движение доменной стенки обусловлено 1D и 2D зародышеобразованием. Генерация элементарной ступени толщиной в одну элементарную ячейку на доменных стенках за счет 2D зародышеобразования. Последующий рост ступеньки вдоль доменной границы происходит за счет 1D зародышеобразование. Вероятность зародышеобразования определяется локальным значением электрического поля E_{loc}, усредненным по объему зародыша [17]. E_{loc} неоднородно и изменяется при переключении поляризации. E_{loc} состоит из нескольких компонент: (1) внешнее поле E_{ex}, определяемое приложенным напряжением, (2) остаточное деполяризующее поле E_{rd}, создаваемое связанными зарядами и зарядами внешнего экранирования, (3) поле объемного экранирования E_b , создаваемое зарядами объемного экранирования (Рисунок 2b).

$$E_{loc}(\mathbf{r},t) = E_{ex}(\mathbf{r})+E_{rd}(\mathbf{r},t)+E_b(\mathbf{r},t). \qquad (1)$$

Необходимо отметить, что особенности пространственного распределения поля E_{ex} около края электрода конечных размеров приводят к тому, что появление новых доменов обычно начинается под краями электродов [18].

Процесс экранирования важен для формирования и стабилизации создаваемой доменной структуры. В классическом термодинамическом подходе рассматривается только создание равновесной доменной структуры, соответствующей минимуму суммы деполяризующей энергии и энергии доменных стенок [30; 31]. Однако, уменьшение деполяризующей энергии при эффективном экранировании приводит к возникновению метастабильной доменной структуры, в которой энергия может существенно превышать равновесное значение [17–19]. При эффективном экранировании время жизни метастабильной доменной структуры может быть достаточно длительным. Следует отметить, что объемное экранирование способно стабилизировать даже заряженные доменные стенки, обладающие экстремально высокими значениями деполяризующей энергии [32; 33].

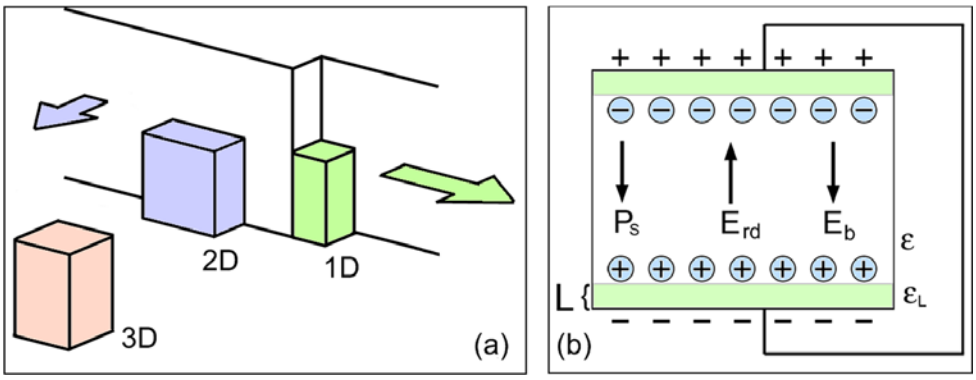


Рисунок 2 – Схема (a) процесса зародышеобразования для различных размерностей и (b) сегнетоэлектрический конденсатор с диэлектрическим поверхностным слоем [16]. На схеме отмечены направления векторов: P_s – спонтанной поляризации, E_{rd} – остаточного деполяризующего поля, E_b – поля объемного экранирования.

Эффект экранирования крайне важен для стабилизации доменной структуры после переключения поляризации. Частичное или даже полное восстановление первоначальной доменной структуры было обнаружено при неэффективном экранировании после выключения внешнего поля [27; 28]. Остаточное деполяризующее поле E_{rd} остается в объеме переключенной области после завершения внешнего экранирования из-за существования естественного или искусственного диэлектрического слоя (зазора) в сегнетоэлектрическом конденсаторе [17; 34]. Значения этого поля на несколько порядков меньше E_{dep} и близки к пороговому полю E_{th}, необходимому для начала процесса переключения поляризации. Таким образом, стабилизация переключенной доменной структуры требует компенсации E_{rd} при помощи внутреннего экранирования.

Выделяют три механизма внутреннего экранирования: (1) перераспределение объемных зарядов [17; 34], (2) переориентацию дефектных диполей [35], (3) инжекцию носителей заряда из электрода через диэлектрический зазор [36]. Все механизмы внутреннего экранирования достаточно медленны с характерным временем от миллисекунд до дней и даже месяцев. Это приводит к образованию пространственно неоднородного и зависящего от времени E_{loc}. Запаздывание внутреннего экранирования можно охарактеризовать неэффективностью экранирования (R),

представляющей собой отношение между скоростью переключения ($1/t_s$) и скоростью внутреннего экранирования ($1/\tau_{scr}$) [18]

$$R = \tau_{scr}/t_s. \qquad (2)$$

Выделяют три диапазона для условий экранирования: (1) $R << 1$ – полное экранирование, (2) $R \sim 1$ – неполное экранирование и (3) $R >> 1$ – неэффективное экранирование. При помощи эксперимента и компьютерного моделирования было показано, что возможны значительно отличающиеся варианты эволюции доменной структуры.

Эффект запаздывания возникает из-за наличия «хвоста» от E_{rd} после движущейся доменной стенки. Уменьшение E_{loc} на доменной стенке, усредненное по толщине образца, равно [37]:

$$\Delta E_{loc}(\Delta x) = (2\sigma_b/\varepsilon\varepsilon_0)F(\Delta x/d), \qquad (3)$$

где $F(\Delta x/d) = 1/\pi[2arctg(\Delta x/d)+(\Delta x/d)(ln(1+d^2/\Delta x^2)]$, $\sigma_b = 2P_s(\varepsilon/\varepsilon_L)L/d$ – плотность остаточного заряда, $\Delta x = v_w\tau_{scr}$ – длина «хвоста», v_w – скорость бокового движения доменов, d – толщина образца, ε и ε_L – диэлектрические проницаемости образца и диэлектрического слоя соответственно, L – толщина диэлектрического слоя.

При полном экранировании ($R<<1$) переключение происходит в квазиравновесных условиях, когда объемное экранирование достаточно быстро, чтобы соответствовать изменениям E_{rd}. В результате реализуется классический рост доменов.

Неполное экранирование ($R \sim 1$), создающее условия для неравновесного переключения, уменьшает скорость движения стенок и приводит к потере стабильности формы доменов – образованию пальцеобразных структур [18; 19]. В результате задержки приближающихся доменных стенок появляются остаточные микро- и нанодомены после окончания процесса переключения.

Неэффективное экранирование ($R >> 1$) делает процесс переключения сильно неравновесным, что приводит к качественному изменению кинетики

доменной структуры и осуществлению «дискретного» переключения путем формирования самоорганизованной фрактальной нанодоменной структуры, например широкой доменной границы [15; 18].

1.2.3 Кинетика и статика доменной структуры монокристаллов семейства LN

Процесс переключения поляризации под действием внешнего электрического поля, приложенного к электроду конечных размеров, всегда начинается с зародышеобразования под краем электрода и/или на поверхностных дефектах (Рисунок 3) [38]. При полном экранировании ($R << 1$) стенки растущего изолированного домена строго ориентированы вдоль *Y* кристаллографического направления (Рисунок 3а).

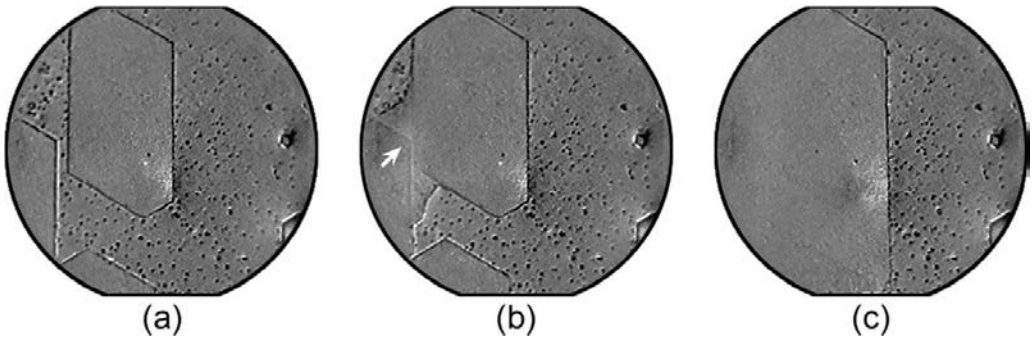


Рисунок 3 – Эволюция доменной структуры во время переключения в CLN. Временной интервал с момента включения поля: (a) 1,5 с, (b) 2,3 с и (c) 3,3 с. Стрелка указывает на доменную стенку. Жидкие электроды. E=22 кВ/мм. Диаметр области 1 мм [18].

Движение доменных стенок происходит за счет распространения доменных ступеней микронных размеров (группа элементарных ступеней) вдоль доменной стенки (Рисунок 4). Предпочтительным от начала до конца процесса является направление вдоль *Y*-оси [14; 38]. После формирования вогнутых доменов при слиянии доменов происходит трансформирование в правильный выпуклый домен за счет быстрого движения *X*-ориентированной доменной стенки. Быстрое исчезновение отклонения от допустимых кристаллографических направлений (Рисунок 3с) приводит к скачкообразному движению доменной стенки [39].

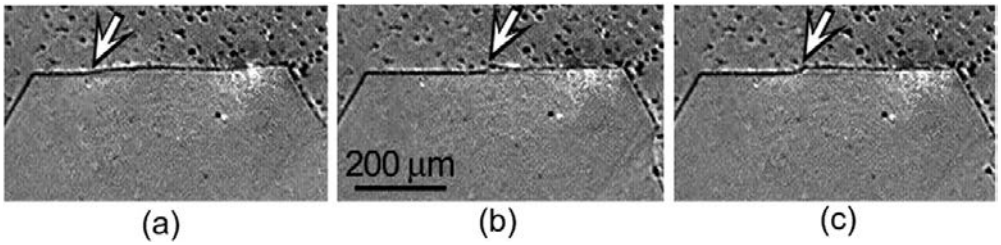


Рисунок 4 – Послойный доменный рост путем ступенчатого распространения вдоль доменной стенки в CLN. Жидкие электроды. E=22 кВ/мм. Диаметр области 1 мм [18].

Форма доменов зависит от эффективности экранирования. Правильные шестиугольные домены со сторонами, ориентированными вдоль *Y*-оси, образуются при полном экранировании ($R < 1$) (Рисунок 5а). Подавление распространения ступеней вдоль доменных стенок при неполном экранировании ($R > 1$) приводит к значительным отклонениям формы доменов от шестиугольной. Такие формы доменов возникают при очень быстром переключении или в образцах с искусственным диэлектрическим зазором. При помощи компьютерного моделирования было показано, что влияние эффекта подавления уменьшается рядом с вершинами многоугольника [18]. Этот факт приводит к генерации новых ступеней только рядом с вершинами шестиугольника (детерминированное зародышеобразование) и росту вдоль Y^+-направления [22]. В результате, рост доменов определяется генерацией ступеней на трех несмежных «активных» вершинах шестиугольника (Рисунок 6).

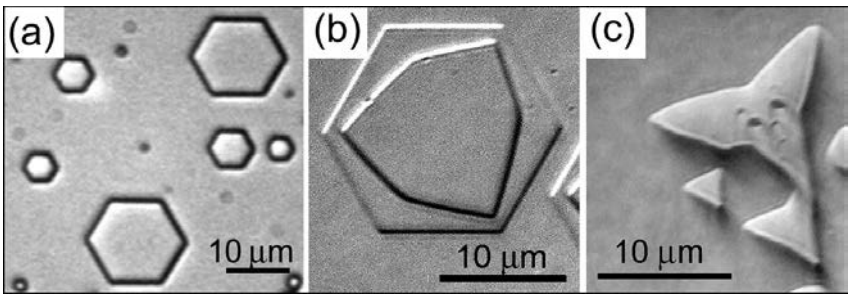


Рисунок 5 – Формы изолированных доменов в CLN для (a) полного экранирования, (b) неполного экранирования, (c) неэффективного экранирования. Оптическая микроскопия после химического травления [18].

Компьютерное моделирование роста доменов, основанное на таком подходе, позволяет предсказать появление доменов различной формы,

включая шестиугольную, треугольную и многоугольников с вогнутыми углами (Рисунок 6). Отклонение от *Y*-ориентированных доменных стенок определяется концентрацией ступеней. Равносторонний шестиугольник формируется при низкой концентрации ступеней и большой скорости роста (Рисунок 5а). Варьирование соотношения между генерацией ступеней и скоростью роста из-за неэффективности экранирования приводит к уменьшению угла активных вершин. Все полученные модельные результаты были обнаружены экспериментально при переключении поляризации в CLN с искусственным диэлектрическим слоем.

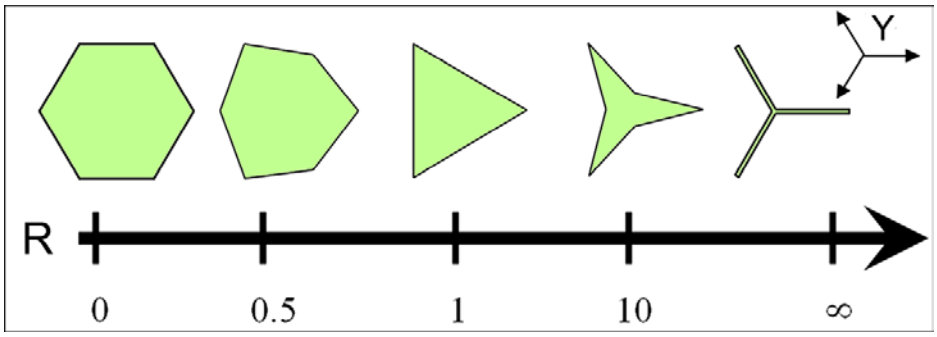


Рисунок 6 – Результаты моделирования зависимости формы доменной стенки от неэффективности экранирования [16].

1.2.4 Переключение поляризации в сильнонеравновесных условиях

Самоорганизованная доменная структура.

Коррелированное зародышеобразование. Экспериментально обнаруженное формирование самоорганизованной доменной структуры может быть отнесено на счет эффекта коррелированного зародышеобразования вблизи двигающейся доменной стенки [17; 18; 26; 40; 41]. Эффект обусловлен наличием локального максимума поля перед двигающейся доменной стенкой при неэффективном экранировании в сегнетоэлектрическом конденсаторе с диэлектрическим зазором [40–43]. При помощи компьютерного моделирования было показано, что максимум E_{loc} находится на расстоянии от стенки равным толщине диэлектрического зазора (Рисунок 7) [43].

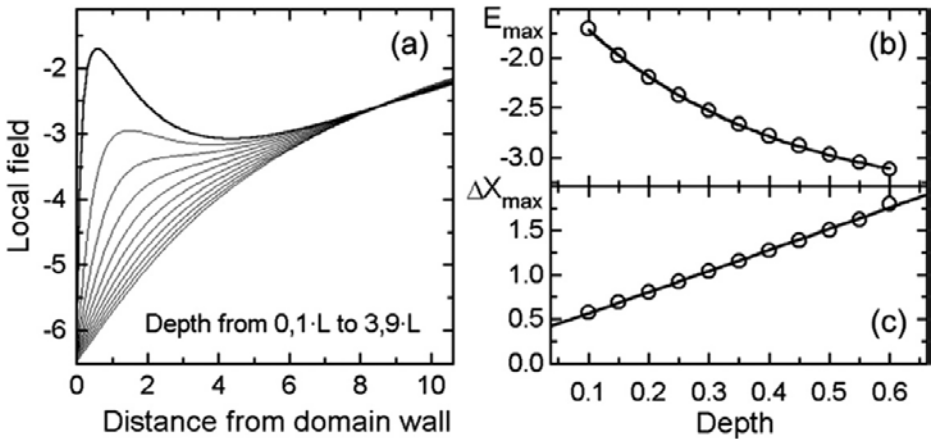


Рисунок 7 – (a) Результаты моделирования распространения локального поля в окрестности полосового несквозного домена на различной глубине от диэлектрического поверхностного слоя. (b) Максимум локального поля и (c) расстояние от стенки до положения максимума поля в зависимости от глубины. Расстояние от стенки и глубина разделены на толщину поверхностного слоя диэлектрика [18].

Спадая с глубиной, высокое значение поля E_{loc} рядом с поверхностью значительно меняет эволюцию доменной структуры. Если традиционное движение стенки путем генерации ступеней ограничено, максимум поля стимулирует 3D зародышеобразование на определенном расстоянии перед стенкой, что является причиной появления нанодоменов [43]. Распределение поля вблизи каждого изолированного нанодомена инициирует формирование новых на почти равных расстояниях друг от друга. В результате, образуются квазирегулярные цепи нанодоменов вдоль двигающейся доменной границы. Такие цепи состоят из игольчатых микро- и нанодоменов (Рисунок 8). Такой повторяющийся процесс приводит к самоподдерживаемому увеличению квазирегулярной доменной структуры. Экспериментально было показано, что самоорганизованная доменная структура может покрывать площадь до нескольких квадратных миллиметров. Изменение периода структуры может быть осуществлено при помощи толщины искусственного диэлектрического слоя [24].

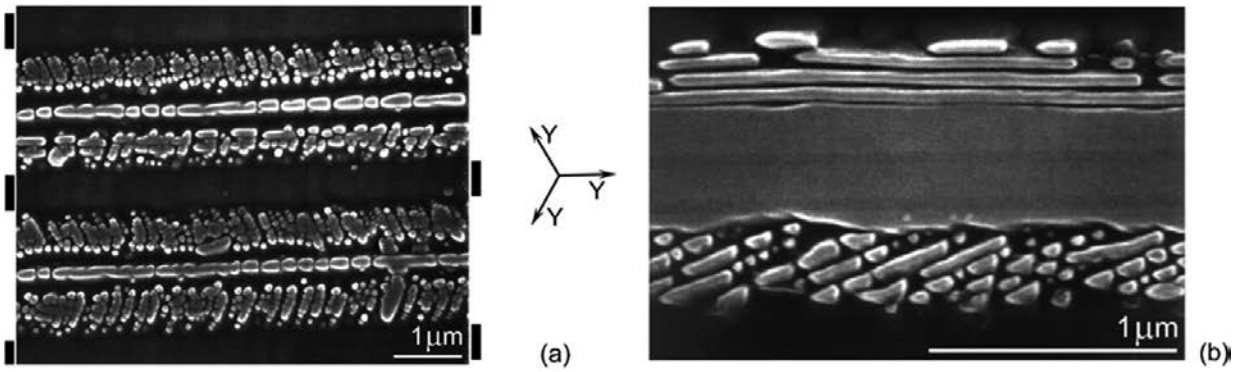


Рисунок 8 – Нанодоменная структура с цепями нанодоменов, ориентированными вдоль разных осей: (a) Y на 60° к краю электрода, (b) сосуществование цепей и лучей различных ориентаций. Доменный рисунок визуализирован при помощи СЭМ после травления [27].

Ансамбли нанодоменов. Коррелированное зародышеобразование играет наиболее важную роль при обратном переключении в CLN после резкого выключения внешнего поля. Этот эффект, вызванный высоким значением спонтанной поляризации в LN, приводит к экстремально высокому значению поля объемного экранирования [27; 28; 32]. Было показано, что обратное движение доменных стенок достигается за счет увеличения самоорганизованной нанодоменной структуры (Рисунок 8).

Впервые формирование ансамблей нанодоменов было обнаружено в CLN вблизи полосового электрода под искусственным диэлектрическим слоем [18; 27; 28]. Такой ансамбль состоит из игольчатых доменов диаметром 30–100 нм (Рисунок 8). Ансамбль нанодоменов строго ориентирован вдоль *Y* направления (Рисунок 8).

В CLN было обнаружено самоподдерживаемый спонтанный распад полосовой доменной структуры, заключающееся в возникновении и росте ориентированных нанодоменных ансамблей. Визуализированная при помощи сканирующей электронной микроскопии после неглубокого селективного травления доменная структура представляет собой высокоорганизованную квазипериодическую структуру ориентированных ансамблей (Рисунок 8). Рост нанодоменов вдоль электрода приводит к формированию регулярного набора нанодоменных полос с периодом 100 нм (Рисунок 8b).

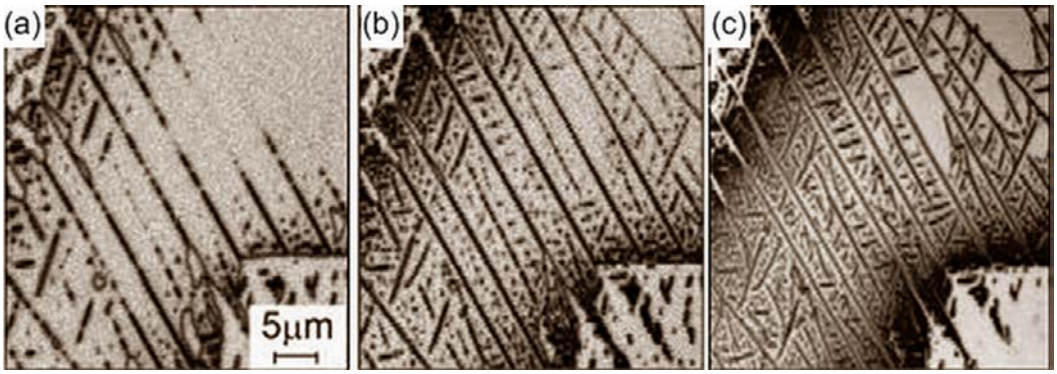


Рисунок 9 – Самоорганизованные нанодоменные лучи в CLN с поверхностным слоем модифицированным протонным обменом. КМКР изображения наблюдаемые на различной глубине от модифицированной поверхности: (a) 67,9 мкм, (b) 22,6 мкм, (c) на поверхности [16].

В CLN с модифицированным протонным обменом слоем была визуализирована самоорганизованная структура нанодоменных лучей между приближающимися стенками двух шестиугольных доменов (Рисунок 9) [26–28]. Анализ изображений, полученных при помощи конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния на различной глубине, объясняет главные стадии формирования структуры. В начале преобладает ориентированный рост вдоль *Y* направления нанодоменных цепей, соединяющих сближающиеся домены (Рисунок 9a). Далее цепи первого поколения сливаются в доменные лучи – стержни. И наконец, ветвление (рост коротких доменных цепей) начинается от стержня (Рисунок 9b). Ветвление с последующим слиянием приводит к очень плотной структуре, состоящей из неглубоких нанодоменных лучей (Рисунок 9c) [24].

Широкая доменная граница. В CLN с искусственным диэлектрическим слоем, созданным при помощи протонного обмена или нанесения тонкого слоя фоторезиста, был обнаружен особый тип доменной структуры, называемый широкая доменная граница (broad domain boundary, ШДГ), который представляет собой широкую полосовую область, состоящую из изолированных нанодоменов, возникших перед двигающейся доменной стенкой (Рисунок 10, Рисунок 11) [23; 24].

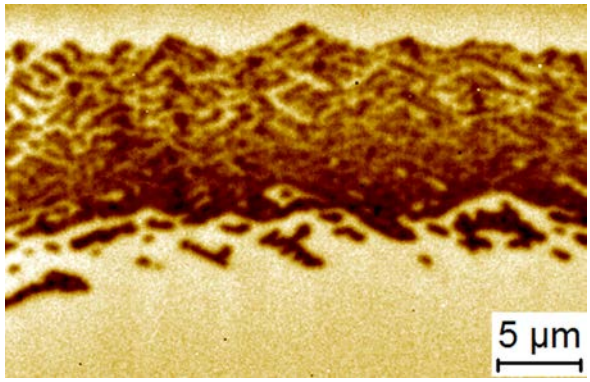


Рисунок 10 – КМКР изображение широкой доменной границы в CLN со слоем модифицированным протонным обменом толщиной 1,7 мкм. E = 21,0 кВ/мм [24].

Экспериментально было показано, что средний период квазирегулярной доменной структуры в ШДГ соответствует толщине слоя протонного обмена (Рисунок 10) [23]. Длина изолированных игольчатых нанодоменов в ШДГ, полученная при помощи КМКР, составляет от 20 до 50 мкм.

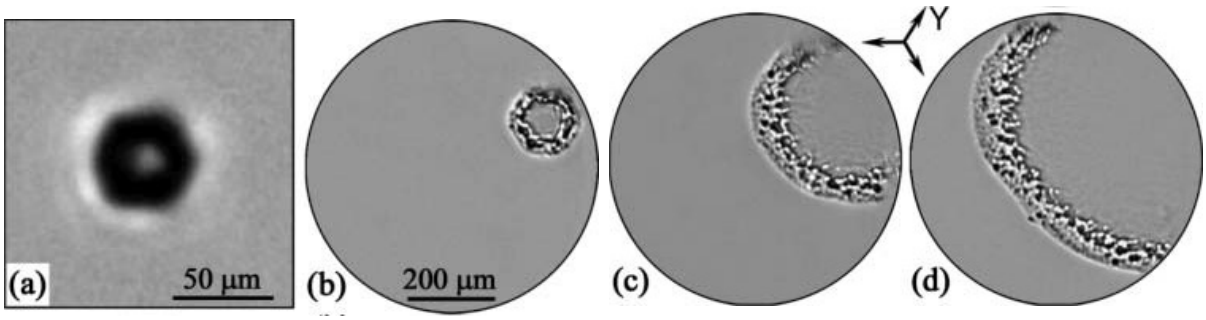


Рисунок 11 – Эволюция доменной структуры при переключении поляризации в поле E_s= 21.5 kV/mm. Время от начала переключения: (a) 0,07 с, (b) 0,34 с, (c) 0,82 с и (d) 1,20 с [24].

Формирование ШДГ было изучено *in situ* при помощи оптической микроскопии (Рисунок 11) [24]. Было показано, что переключение из монодоменного состояния начинается с возникновения и роста изолированных шестиугольных доменов, подобных при традиционном переключении в CLN. Интенсивное зародышеобразование вблизи вершин шестиугольника приводит к потере стабильности доменной формы доменов размером больше 20 мкм и к формированию ШДГ перед движущейся доменной стенкой (Рисунок 12) [24].

При помощи КМКР и СМПО с высоким пространственным разрешением была визуализирована ШДГ, сформированная в CLN с диэлектрическим слоем фоторезиста [44]. Было показано, что ШДГ представляет собой цепи нанодоменов, ориентированные вдоль *Y* направления. Диаметр изолированных нанодоменов лежит в диапазоне от 30 до 60 нм. Средний период структуры – 90 нм. Также было обнаружено формирование от существующего стержня вдоль Y направлений ветвей, со средним расстоянием квазипериодической структуры в 700 нм.

Было показано, что ширина ШДГ увеличивается с ростом приложенного поля. В достаточно высоких полях, механизм переключения меняется от непрерывного роста доменов к дискретному переключению (формирование только изолированных нанодоменов). Как результат, квазипериодическая сетчатая структура, состоящая из нанодоменов, покрывает всю область под электродом [44].

Появление нанодоменов перед двигающейся доменной стенкой значительно меняет кинетику доменной структуры. Обычное скачкообразное движение четко ориентированных стенок, определяемое детерминированным зародышеобразованием [45], меняется на плавное движение стенки, вызванное слиянием нанодоменов, что эквивалентно стохастическому зародышеобразованию [46].

Дендритная доменная структура

При переключении поляризации в условиях неэффективного экранирования было обнаружено формирование сложной самоорганизованной доменной структуры с дендритной формой. Было выявлено несколько механизмов формирования дендритов: (1) потеря устойчивости формы доменной стенки и формирование пальцеобразных структур (аналогично вязким пальцам) [47], (2) ветвление – формирование новых ансамблей от уже существующих [48], (3) формирование остаточной доменной структуры при обратном переключении [26].

Неравновесные условия переключения могут быть легко достигнуты при обратном переключении. Было показано, что резкое выключение однородного электрического поля, созданного длинными полосовыми электродами, приводит к формированию квазирегулярной дендритной структуры, состоящей из полосовых доменов, ориентированных вдоль *Y* направления (Рисунок 12).

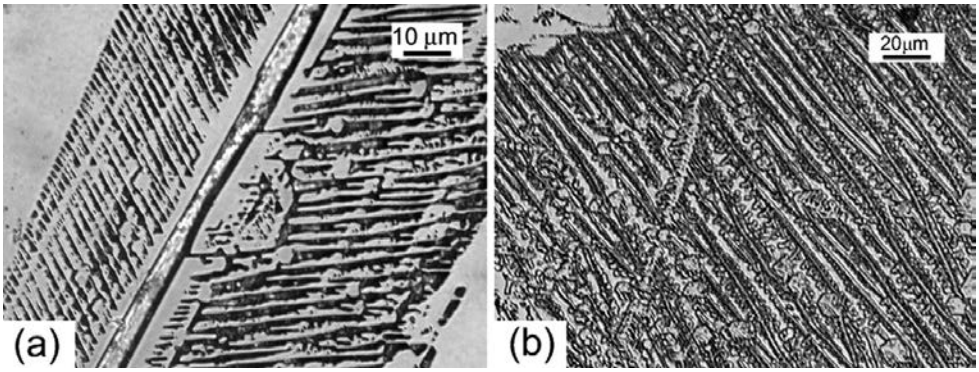


Рисунок 12 – Дендритные доменные структуры, сформировавшиеся во время обратного переключения сформировавшиеся под искусственным диэлектрическим слоем в MgOLN. Оптическое наблюдение доменов выявленных травлением [18].

При другом варианте обратного движения стенки формируется квазирегулярная структура доменных пальцев, ориентированных вдоль *Y* направления (Рисунок 13a). Электростатическое взаимодействие препятствует слиянию приближающихся доменов. В результате обратного переключения формируется стабильная доменная структура остаточных доменов (Рисунок 13b). Ветвление является причиной формирования сложной ориентированной вдоль Y направления структуры отдельных пальцев.

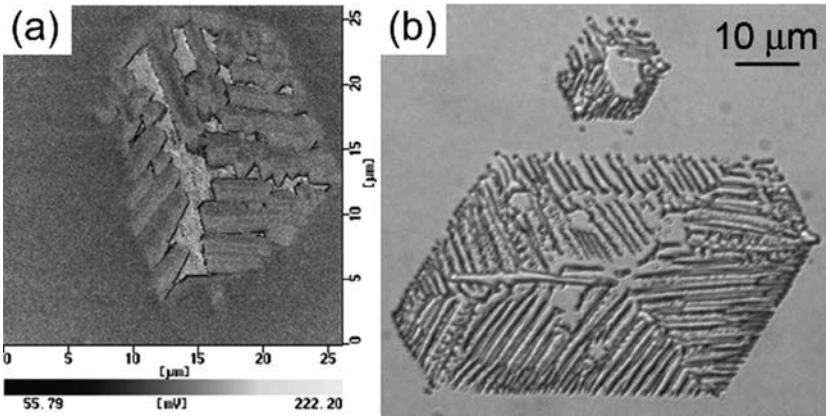


Рисунок 13 – Обратное переключение после выключения внешнего поля в CLN. Формирование пальцев. Домены выявлены травлением и визуализированы: (a) СМПО; (b) АСМ в топографическом режиме [18].

Недавно было исследовано формирование дендритной доменной структуры в SLN при переключении поляризации при повышенной температуре (T > 230°C) используя электроды из хрома [49]. После частичного переключения на полярной Z+ поверхности под электродами из хрома были обнаружены изолированные дендритные домены с типичным размером от 3 до 30 мкм. Форма доменов представляет собой шестилучевую звезду, ориентированную вдоль Y направления.

Эволюция доменной структуры на полярной поверхности была реконструирована по анализу набора КМКР изображений доменной структуры, полученной на различной глубине [49]. Было выявлено шесть стадий формирования дендритной структуры (Рисунок 14) [50]. Приложение нескольких импульсов приводит к формированию более сложных дендритных структур (Рисунок 15).

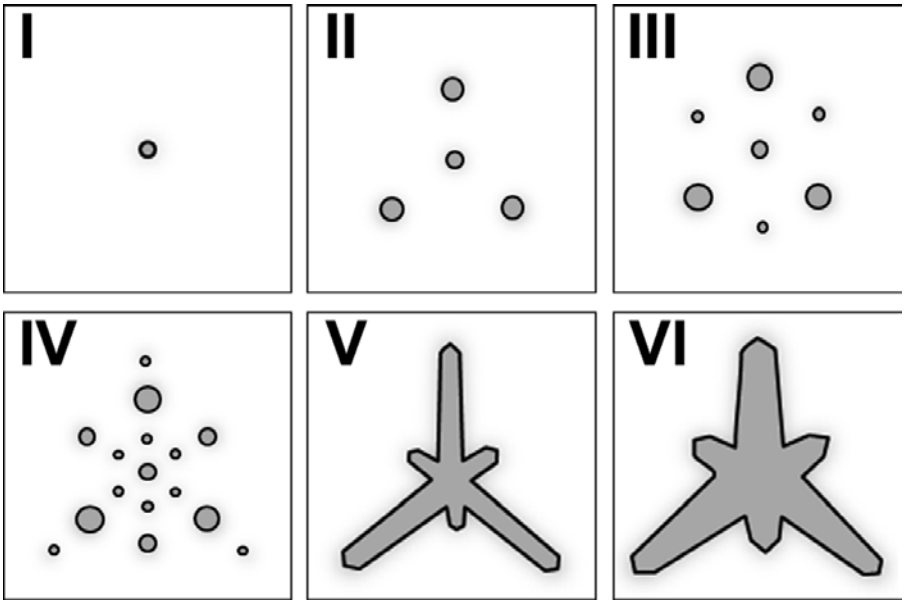


Рисунок 14 – Схема эволюции дендритной доменной структуры во время приложения единичного импульса поля [49].

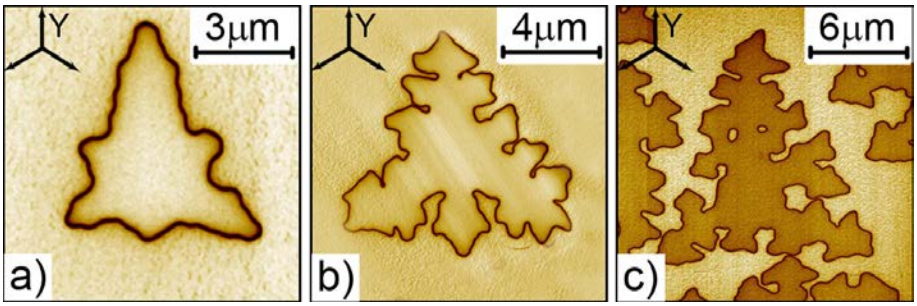


Рисунок 15 – СМПО изображения дендритных структур созданных различным количеством импульсов поля: (a) единичный импульс; (b) два импульса; (c) три импульса. E=1,6 кВ/мм. T=250°C [49].

При повышенной температуре рост доменов происходит за счет стохастического зародышеобразования, вместо детерминированного при низких температурах, что можно объяснить за счет изменении доминирующего типа проводимости: от анизотропной электронной при низких температурах до изотропной ионной при высоких [51].

Формирование дендритной доменной структуры было также обнаружено при переключении поляризации в CLN с модифицированным ионами Ar поверхностным слоем [52]. Неэффективное экранирование в таком слое является причиной формирования дендритной структуры.

1.3 Создание регулярной доменной структуры

Первое контролируемое создание РДС в LN за счет формирования слоев роста при выращивании кристалла методом Чохральского было осуществлено в 1980 году Фенгом и Мингом с соавторами [53; 54]. Было отмечено, что при количестве доменов меньше 50 эффективность генерации второй гармоники (ГВГ) близка к теоретической, а большее количество доменов приводит к ее уменьшению, что объяснено нестабильностью периода. Также была продемонстрирована возможность производства РДС в LN в процессе роста кристалла при изменении электрического поля смещения [55]. При лазерном нагреве были выращены миниатюрные LN стержни с РДС [56]. Внутри волноводов, полученных диффузией Ti, неглубокие домены были произведены одновременно с производством волноводов [57].

Изменение поверхности при помощи протонного обмена также было использовано для производства РДС [58]. Игольчатая ДС возникает в открытых частях маски с периодом до 3,2 мкм и глубиной до 50 мкм в течении процесса протонного обмена и при наличии температурного градиента.

Все вышеописанные техники обладают рядом недостатков. Техники, используемые при росте кристаллов, не позволяют производить однородные периоды РДС на протяжении всей длины кристалла, протонный обмен и метод диффузии Ti требуют высоких температур, и полученная в результате ДС не глубока.

В 1992 году Ямада с соавторами успешно получили РДС в CLN при приложении внешнего электрического поля к полученным при помощи литографии периодическим полосовым электродам на полярной поверхности образца [59]. Период полученной структуры равнялся 2,8 мкм, что позволило получить ГВГ синего света в протоннообменных волноводах. За короткий промежуток времени, техника переключения поляризации внешним электрическим полем была успешно применена для производства в пластине

LN толщиной 0,5 мм сквозной РДС. На образцах с РДС, полученной данной техникой, успешно продемонстрирован ряд нелинейно-оптических (НЛО) процессов [60–63]. Также РДС была получена в LN, легированным MgO, обладающим меньшим значением явления фоторефракции [64; 65].

Мизуучи с соавторами был предложен более удобный способ переключения поляризации при помощи внешнего электрического поля, заключающимся в использовании металлических электродов [66]. В настоящее время, существует несколько используемых конфигураций электродов [16]. К основным преимуществам данного метода относится: (1) использование стандартного хорошо разработанного метода литографии, применимого для любых сегнетоэлектрических материалов, (2) применимость метода к пластине LN целиком, (3) относительно низкая стоимость, (4) гибкость метода, обусловленная многообразием конфигураций электродов и их материалов, а также контролем процесса приложения внешнего электрического поля, (5) возможность производства сквозных ДС, (6) совместимость с процессом производства волноводов. Несмотря на разработку новых методов переключения поляризации, в настоящее время метод приложения внешнего электрического поля наиболее разработан и удобен, что позволяет как получать как в лабораторных условиях так и использовать коммерчески доступный LN со сквозной РДС с периодом от 4 мкм. Продемонстрирована полученная таким методом несквозная РДС с периодом около 1 мкм [67].

Использование LN с РДС с субмикронными периодами открывает новые возможности: контролируемые при помощи электрооптического эффекта Брэгговские решетки, обратно распространяющаяся ГВГ. Характерный период РДС для таких процессов около 0,3 мкм. При оптимизации метода переключения поляризации при приложении внешнего электрического поля была получена поверхностная РДС с периодом около 0,4 мкм [68; 69].

Различные техники самоорганизации могут быть использованы для получения субмикронных периодов РДС. Например, полученные в процессе обратного переключения нанодомены с характерным размером 30 – 100 нм и плотностью 10^4 мм$^{-1}$ было продемонстрированы [28].

При значительных преимуществах описанного метода, существует ряд принципиальных и не решенных проблем: (1) эффект слияния доменов [70], (2) обратное переключение [28] и (3) ряд технологических проблем, препятствующих созданию полосовых электродов с необходимой геометрией. Описанные проблемы стимулирую разработку новых методов создания РДС. Одним из таких методов является создание ДС при помощи сфокусированного электронного луча (ЭЛ).

1.4 Переключение поляризации при помощи сфокусированного электронного луча

Метод создания РДС при облучении поверхности сегнетоэлектрического материала был предложен впервые в 1986 г [71]. Было использовано облучение электронами периодической решетки из золота на Z^- поверхности с одновременным приложением электрического поля 10 В/см при температуре 580 °С. Позднее в работе [72] при аналогичных параметрах была получена РДС в LN, для формирования которой была применена металлическая маска из золота (Рисунок 16).

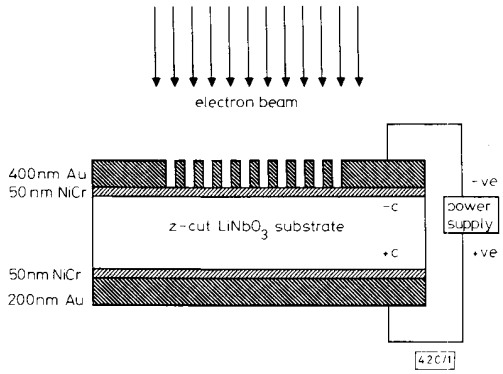


Рисунок 16 – Установка для переключения ДС при бомбардировке электронным лучом [72].

Позднее было реализовано производство РДС в LN электронным лучом при комнатной температуре без приложения внешнего поля [73; 74]. Для усовершенствования метода было предложено использовать металлический электрод, напыленный на Z^+-полярную поверхность и заземленный в процессе записи. Для создания ДС было предложено использовать ЭЛ сканирующего электронного микроскопа [75; 76]. Такая методика достаточно быстро позволила получить периоды РДС в 6 мкм.

Были проведены исследования влияния ускоряющего напряжения [77], тока зонда [76] и материала для нижнего электрода. Получены следующие значения: необходимая для начала переключения доза должна превышать 130 мкКл/см^2, пороговое напряжение равно 10 кВ, и только использование золота в качестве нижнего электрода позволяет получить сквозную РДС.

Предложенное в работе [78] усовершенствование – использование тонкого буферного слоя диэлектрика на Z^+ – позволило значительно изменять локализацию ЭЛ. Было продемонстрировано формирование круглых доменов. Изменение наносимого на облучаемую поверхность слоя привели к дальнейшим улучшениям метода. Так, продемонстрированные в работах [79] одно- и двухмерные РДС были получены при нанесении слоя фоторезиста, что позволило уменьшить ускоряющее напряжение до 5 кВ. Получаемая таким способом ДС в CLN является сквозной и не изменяется с глубиной [80]. Было продемонстрировано переключение поляризации на неполярных срезах LN [81] и на Z^+-поверхности, а также применимость метода переключения поляризации с использованием ЭЛ в волноводах, полученных диффузией титана [77] и методом протонного обмена [82].

Недавно в работе [83] было показана возможность формирования сквозной РДС при облучении покрытой слоем резиста полярной Z^- поверхности LN, легированного MgO (MgOLN). Исследована зависимость получаемой ДС от ускоряющего напряжения (Рисунок 17).

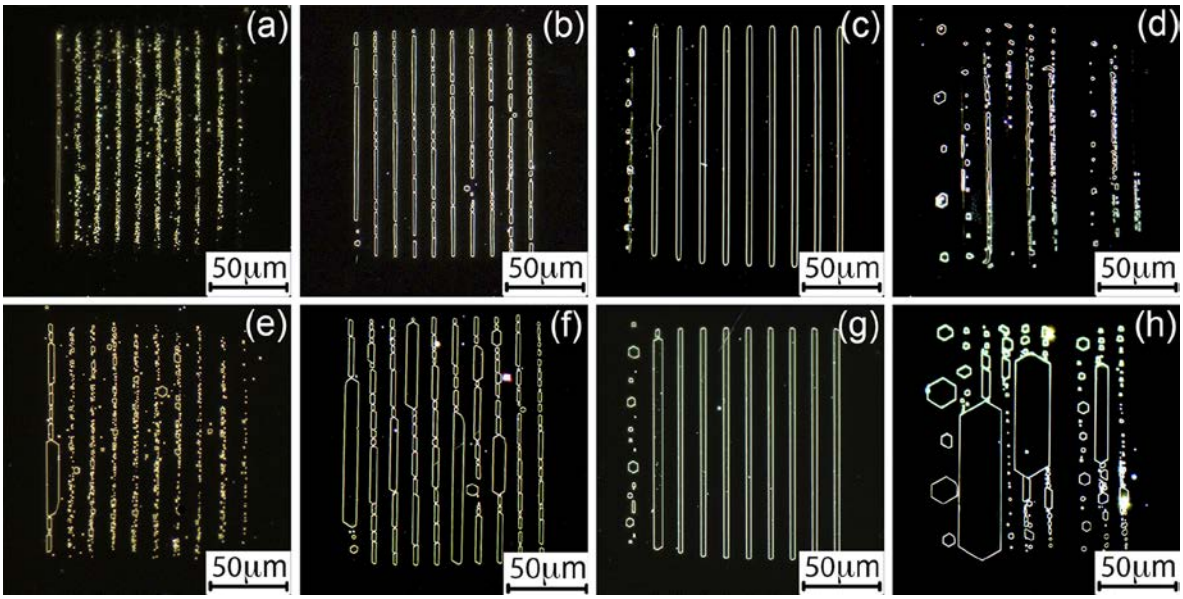


Рисунок 17 – Типичная ДС после облучения сфокусированным электронным лучом в MgOLN: (a)–(d) Z^- и (e) – (h) Z^+полярные поверхности. (a) и (e) U = 7кВ, (b) и (f) U = 8 кВ, (c) и (g) U = 10 кВ, (d) и (h) U = 12 кВ. Доза 1,5 мКл/см^2 [83].

Стоит отметить, что обнаруженная в данной работе ДС обладает типичной для LN формой: строго ориентированные вдоль Y кристаллографического направления доменные стенки.

Также было получено методом компьютерного моделирования распределение поля, создаваемого сфокусированным электронным лучом в слое резиста и LN. Показана необходимость слоя для создания качественной регулярной LN. Была показана возможность создания сквозной РДС для ГВГ зеленого цвета.

1.5 Оптические волноводы

Оптические волноводы в нелинейно-оптических кристаллах представляют собой основную структуру для создания эффективных и компактных нелинейно-оптических (НЛО) устройств. Оптические волноводы являются структурой для ограниченного распространения оптической волны при выполнении условий полного внутреннего отражения на границе двух диэлектриков. Выделяют планарные и канальные волноводы (Рисунок 18).

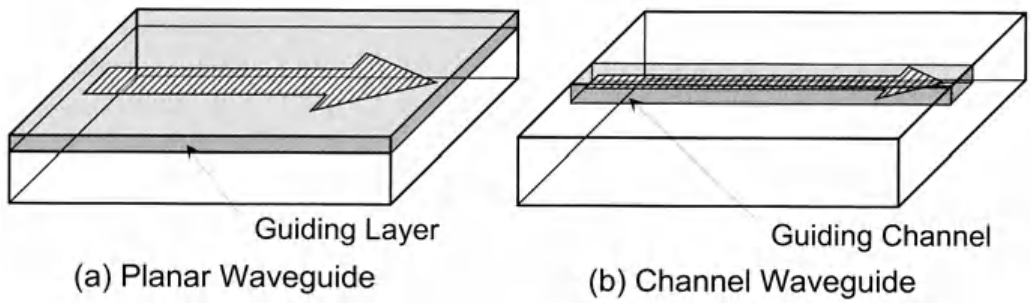


Рисунок 18 – Схема оптических волноводов: (a) планарный, (b) канальный [84].

Планарные волноводы обеспечивают двухмерное ограничение оптического излучения, канальные – трехмерное и поэтому являются наиболее применимыми для создания высокоэффективных НЛО устройств, которые требуют хорошо локализованного поля в малом поперечном сечении. В обоих случаях необходимо, чтобы показатель преломления волновода был больше, чем у окружающего волновод пространства. В терминах геометрической оптики волновод может быть описан как область, в которой распространяется оптическое излучение по зигзагообразному пути при полном внутреннем отражении на границах волновода (Рисунок 19).

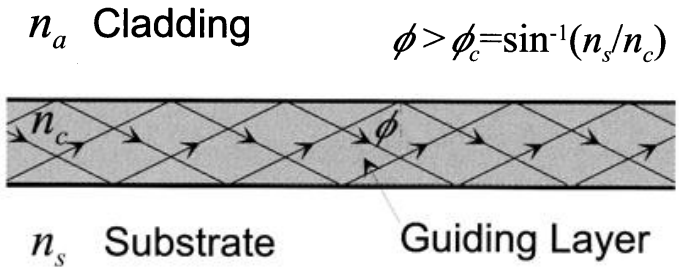


Рисунок 19 – Модель в приближении геометрической оптики [84].

Описание распространения оптического излучения с точки зрения волновой оптики необходимо для объяснения важных характеристик волновода. Уравнения Максвелла для оптической волны с угловой частой ω в пространстве с относительной диэлектрической проницаемостью ε:

$$
\begin{aligned}
rot\boldsymbol{E} &= -j\omega\mu_0\boldsymbol{H}, \\
rot\boldsymbol{H} &= +j\omega\varepsilon_0\varepsilon\boldsymbol{E}, \\
div\varepsilon\boldsymbol{E} &= 0, \\
div\boldsymbol{H} &= 0,
\end{aligned}
\qquad (4)
$$

где ε_0 и μ_0 – диэлектрическая и магнитная проницаемости вакуума, $\boldsymbol{E}$ и $\boldsymbol{H}$ напряженности электрического и магнитного полей.

Решение этой системы дает волновое уравнение:

$$[\nabla_t^2+\{k^2n^2(x,y) - \beta^2\}]\boldsymbol{E}(x,y) = 0, \qquad (5)$$

где $\nabla_t = (\partial/\partial x, \partial/\partial y, 0)$ – дифференциальный оператор, $k = 2\pi/\lambda$ – волновое число, $n(x,y)$ – показатель преломления, β – константа распространения, $\boldsymbol{E}(x,y)$ – вектор напряженности электрического поля. Распространение излучения происходит вдоль Z-оси.

Моделью волновода является планарный волновод толщиной T со ступенчатой зависимостью показателя преломления от глубины (Рисунок 20).

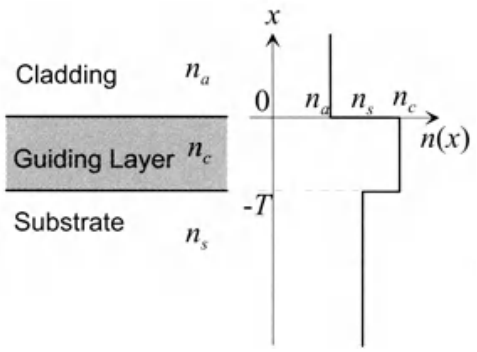


Рисунок 20 – Профиль индекса преломления планарного волновода [84].

Показатель преломления в этом случае

$$n(x,y) = n(x) = \begin{cases} n_a, & (0 < x) \\ n_c, & (-T < x < 0) \quad (n_c > n_s > n_a) \\ n_s, & (x < -T) \end{cases}, \qquad (6)$$

Пусть $H_x = 0$, тогда $E_x = E_z = 0$ и волновое уравнение принимает вид

$$[d^2/dx^2+\{k2n2(x) - \beta^2\}]E_y(x) = 0, \qquad (7)$$

решением которого является

$$E_y(x) = \begin{cases} E_a \exp\{-\gamma_\alpha x\}, & (0 < x) \\ E_c \cos\{k_c x + \Phi_a\}, & (-T < x < 0) \\ E_s \exp\{+\gamma_s (x+T)\}, & (x < T) \end{cases} \qquad (8)$$

где E_a, E_c, E_c – константы и $\gamma_a = k\cdot(N^2 - n_a^2)^{0,5}$, $\gamma_s = k\cdot(N^2 - n_s^2)^{0,5}$, $\kappa_c = k\cdot(n_c^2 - N^2)^{0,5}$. N – эффективный индекс моды, $\kappa_c T - \Phi_a - \Phi_s = m\pi$, $\Phi_a = tan^{-1}(\gamma_a/\kappa_c)$, $\Phi_s = tan^{-1}(\gamma_s/\kappa_c)$, $m = 0, 1, 2, \ldots$ – порядковый номер моды. Полученные уравнения описывают TE-волну, аналогичное решение для TM-волны можно получить заменой напряженности электрического поля $\boldsymbol{E}$ на напряженность магнитного поля $\boldsymbol{H}$ [84].

Волноводы с $m = 0$ называют мономодовыми. При $n_a < N < n_s$ соответствующие моды будут распространяться по волноводу. В противном случае мода является радиационной. Спектр констант распространения для радиационных и распространяющихся по волноводу мод представлен (Рисунок 21).

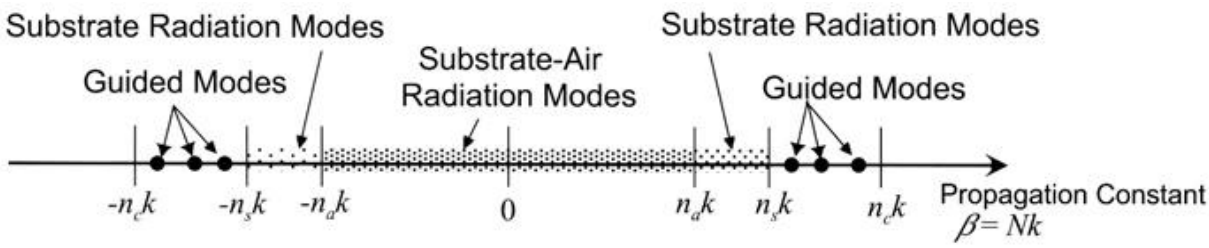


Рисунок 21 – Спектр констант распространения в планарном волноводе [84].

Большинство волноводов, используемых для создания НЛО устройств, имеют произвольный профиль показателя преломления. Точный анализ таких волноводов требует применения числительных методов, например WKB метод [85].

Простой моделью канального волновода (Рисунок 22) является волновод прямоугольного сечения со ступенчатой зависимостью индекса преломления. Точные аналитические решения не могут быть получены для канальных волноводов.

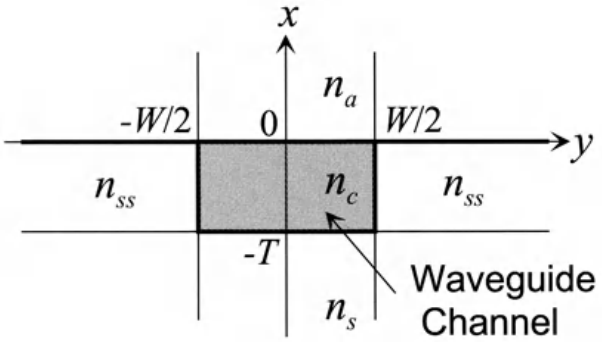


Рисунок 22 – Сечение прямоугольного канального волновода [84].

Метод Маркатили [86] дает наиболее точное решение для распространяющегося по канальному волноводу оптическому излучению интенсивности $|E_y(x,y)|^2$ (Рисунок 23).

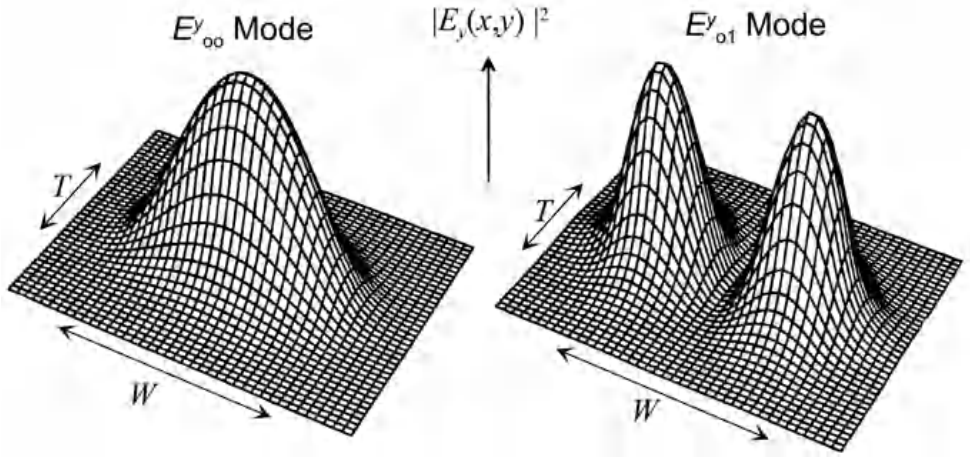


Рисунок 23 – Пример распределения интенсивности распространяющихся по канальному волноводу мод [84].

Важной особенностью полученных мод канального волновода является невозможность получения определенных ранее TE и TM мод. Получаемы моды являются квази-TE и квази-TM, хотя для сокращения их названия часто сокращают до TE и TM. Анализ канальных волноводов с произвольным профилем индекса преломления может быть выполнен с использованием метода конечных элементов [86] или метода конечных разностей [86].

Для создания большинства НЛО устройств волноводы создают параллельно одной из кристаллографических осей используемого материала, что значительно сокращает потери. Так, например в LN, вырезанном

перпендикулярно Z-оси, волновод, полученный увеличением показателя преломления для необыкновенной волны n_e способен поддерживать распространение ТМ волны.

1.6 Протонный обмен

Метод протонного обмена является классическим методом создания волноводов в LN и одним из наиболее распространённых и заключается в создании условий, при которых происходит частичное замещение ионов Li^+ из кристаллической структуры $LiNbO_3$ на протоны H^+ из какого-либо источника. В большинстве случаев используемым источником является жидкая или газообразная фаза слабых органических кислот: бензойная кислота (benzoic acid, BA) и толуоловая кислота. Процесс осуществляется в запаянных стеклянных ампулах, либо в металлическом контейнере при температуре от 150 до 400 °C. В результате такого процесса у приповерхностного слоя происходит увеличение показателя преломления для необыкновенной волны, что позволяет использовать такой слой в качестве волновода.

Процесс протонного обмена приводит к изменению состава и структуры модифицированного слоя, которые чаще всего описывают как слой состава $Li_{1-x}H_xNbO_3$, обладающий сложным фазовым составом. В зависимости от концентрации протонов x, кристаллографической ориентации и скорости замещения Li^+ на H^+ возможно формирование до семи различных кристаллографических фаз (называемые α, κ_1, κ_2, β_1, β_2, β_3, β_4) [87–89]. Получена зависимость формируемых фаз от температуры и концентрации протонов представлена (Рисунок 24) [88]. Формирование фаз происходит слоями с различным локальным значением x. Значение изменения параметров кристаллической решетки а значит и Δn_e происходит скачком в каждом слое. Фазы обладают различными нелинейно-оптическими коэффициентами и оптическими потерями. Таким образом, изменение скорости процесса протонного обмена и его температуры в значительной

степени определяет не только профиль волновода, но и значения электро- и нелинейно-оптических коэффициентов [90].

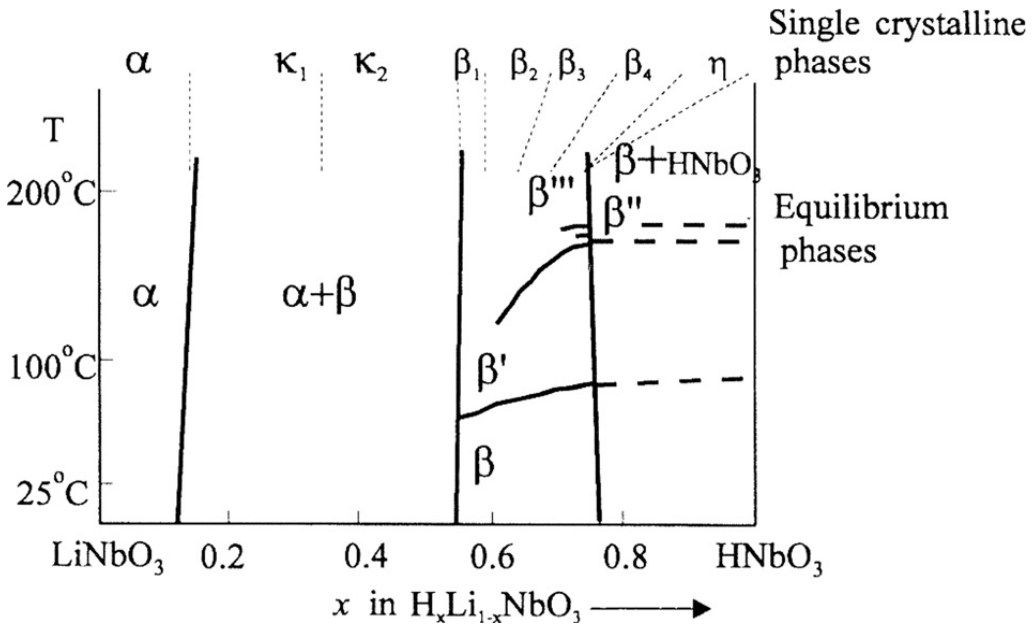


Рисунок 24 – Фазовая диаграмма $Li_{1-x}H_xNbO_3$ [88].

При применении стандартного метода протонного обмена (с использованием чистой ВА) увеличение показателя преломления для необыкновенной длины волны Δn_e может достигать 0,1 с сопутствующим уменьшением или полным исчезновением нелинейно-оптических коэффициентов в модифицированном слое. Волноводы, полученные таким способом характеризуются ступенчатым профилем – зависимостью показателя преломления для необыкновенной волны от глубины, а также значительным уменьшением электро-оптических коэффициентов, сильным рассеиванием и потерями, и нестабильностью во времени. Такие особенности не позволяют использовать полученные таким способом волноводы для создания НЛО устройств.

Для частичного восстановления нелинейно-оптических коэффициентов и увеличения оптического порога часто процесс протонного обмена сопровождается последующим отжигом при температуре 300 – 400 °C в течении нескольких часов на воздухе (annealed proton exchange, APE) [91; 92], что приводит к формированию сильно несимметричного градиентного

профиля волновода. Такая несимметричность приводит уменьшению эффективности нелинейно-оптических процессов, поскольку не совпадают максимумы фундаментальной и вторичной волн. Более того, нелинейно-оптические коэффициенты приповерхностного слоя APE волновода малы или даже равны нулю (так называемый «мертвый» слой), что также значительно уменьшает эффективность НЛО процессов. Удаление протонов из поверхностного слоя приводит к восстановлению НЛО коэффициентов и смещает вглубь максимум профиля волновода, что приводит к формированию симметрии профиля. Такая процедура может быть выполнена при помощи обратного протонного обмена (reverse proton exchange, RPE), который осуществляется при помещении образца в богатый ионами Li^+ источник при температуре 300-400 °C [93]. Продемонстрирована эффективность процесса ГВГ $\eta = 150\%/(\text{Вт}\cdot\text{см}^2)$ в телекоммуникационном диапазоне у APE/RPE волноводов [94].

Для оптимизации оптических свойств волноводов, полученных стандартным процессом протонного обмена, в расплав BA добавляют бензоат лития (lithium benzoate, LB), что приводит к уменьшению скорости протонного обмена. Концентрация LB определяется как $\rho = m_{LB}/(m_{LB} + m_{BA}) \times 100\%$, где m_{LB} и m_{BA} – массы LB и BA соответственно. В зависимости от концентрации LB выделяют два варианта: мягкий протонный обмен (soft proton exchange, SPE) [95] при концентрации от 2,7% и мягкий протонный обмен с высоким изменением показателя преломления (High Index Soft Proton Exchange, HISoPE) [96] при концентрации от 2,0 до 2,4%. SPE и HISoPE процессы осуществляются при температуре 300 – 350 °C, поскольку более низкая температура приводит к изменению кристаллической структуры получаемых слоев по отношению к LN [97]. По сравнению с APE/RPE, процесс SPE более прост [95], что приводит к большей воспроизводимости результатов и SPE волноводы обладают большей электро-оптической эффективностью [98].

Метод мягкого протонного обмена используется для получения высокопроизводительных оптических волноводов и устройств: оптические модуляторы [99], оптические переключатели [100], мультиплексоры, разветвители [101]. Потери таких устройств составляют от 0,086 дБ/см. Волноводы, полученные таким способом характеризуются градиентным профилем.

1.7 Нелинейно-оптическая поляризация

1.7.1 Поляризация диэлектрика

В диэлектрике оптическое поле индуцирует поляризацию диэлектрика. Поляризация $\boldsymbol{P}(t)$ в точке пространства приблизительно пропорциональна электрическому полю $\boldsymbol{E}(t)$ в этой же самой точке в случае малых амплитуд поля. В общем случае, $\boldsymbol{P}(t)$ может зависеть от более высоких степеней $\boldsymbol{E}(t)$

$$\boldsymbol{P}(t) = \boldsymbol{P}_L(t) + \boldsymbol{P}_{NL}(t) = \boldsymbol{P}^{(1)}(t) + \boldsymbol{P}^{(2)}(t) + \boldsymbol{P}^{(3)}(t) + \ldots, \qquad (9)$$

где $\boldsymbol{P}_L(t)$ и $\boldsymbol{P}_{NL}(t)$ – линейная и нелинейная поляризация соответственно, и $\boldsymbol{P}^{(q)}(t)$ $(q > 1)$ описывает нелинейную поляризацию q-ого порядка, которая может быть выражена как

$$\boldsymbol{P}^{(q)}(t) = \varepsilon_0 \int..\int \boldsymbol{R}^{(q)}(t;t_1,..,t_q)\, \boldsymbol{E}(t_1)..\, \boldsymbol{E}(t_q) dt_1..dt_q, \qquad (10)$$

где $\boldsymbol{R}^{(q)}$ – функция отклика q-ого порядка. Так как пространство и время инвариантны, можно записать выражение при $\tau_i = t - t_i$

$$\boldsymbol{P}^{(q)}(t) = \varepsilon_0 \int..\int \boldsymbol{R}^{(q)}(\tau_1,..,\tau_q)\, \boldsymbol{E}(t-\tau_1)..\, \boldsymbol{E}(t-\tau_q) d\tau_1..d\tau_q. \qquad (11)$$

Проведя Фурье преобразование от $\boldsymbol{E}(t)$ и $\boldsymbol{P}(t)$

$$\boldsymbol{E}(t) = \int \boldsymbol{E}(\omega) exp(j\omega t) d\omega,\ \boldsymbol{P}^{(q)}(t) = \int \boldsymbol{P}^{(q)}(\omega) exp(j\omega t) d\omega. \qquad (12)$$

В таком случае

$$\boldsymbol{P}^{(q)}(\omega) = \varepsilon_0 \int..\int \boldsymbol{\chi}^{(q)}(-\omega;\, \omega_1,..,\, \omega_q)\, \delta(\omega - \omega_1..- \omega_q)\, \boldsymbol{E}(\omega_1)..\, \boldsymbol{E}(\omega_q)\, d\omega_1..\, d\omega_q \qquad (13)$$

где $\boldsymbol{\chi}^{(q)}$ – тензор диэлектрической проницаемости, δ – функция Дирака.

Нелинейная поляризация второго порядка:

$$\boldsymbol{P}^{(2)}(\omega) = \varepsilon_0 \int..\int \boldsymbol{\chi}^{(2)}(-\omega;\, \omega', \omega - \omega')\, \boldsymbol{E}(\omega')\, \boldsymbol{E}(\omega - \omega')\, d\omega'. \qquad (14)$$

В случае $\boldsymbol{E}(t) = \cos(\omega t)$, в $\boldsymbol{P}^{(2)}(t)$ появляется компонента 2ω и ноль. Поляризация пространства с нелинейностью второго порядка представлена (Рисунок 25). Компонента 2ω дает появление генерации второй гармоники.

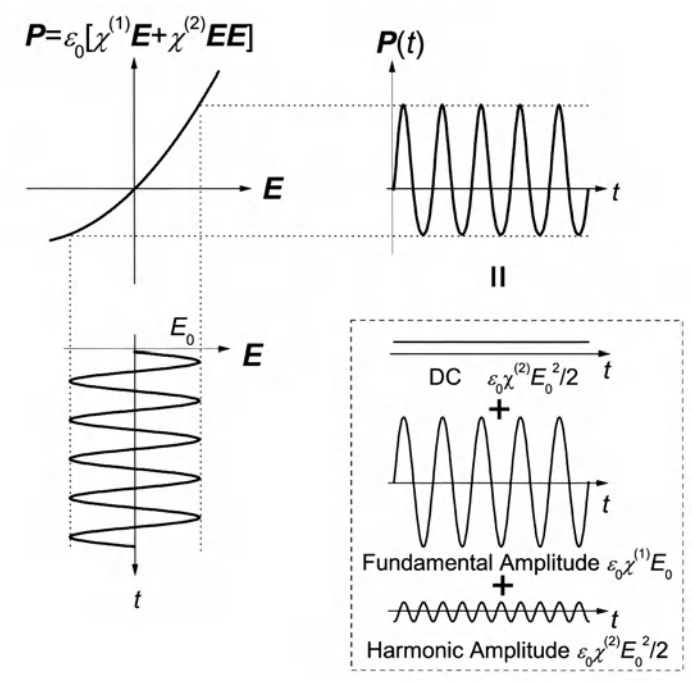


Рисунок 25 – Схема, иллюстрирующая нелинейность второго пордка [84].

В этом случае

$$\boldsymbol{P}^{2\omega} = \varepsilon_0 \boldsymbol{d} \boldsymbol{E}^{\omega} \boldsymbol{E}^{\omega}, \qquad (15)$$

где $\boldsymbol{d}$ – тензор генерации второй гармоники, который для LN ввиду его симметрии можно записать как

$$[d] = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} & -d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{31} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \qquad (16)$$

1.7.2 Теория связанных волн

Теория связанных волн является мощным инструментом для теоретического анализа задач о распределенном взаимодействии между оптическими волнами. Такая теория была предложена для анализа НЛО

взаимодействий в основополагающей статье Армстронга [102]. Основное уравнение этой теории:

$$\frac{d}{dz}A_m(z) = -j(\frac{\omega}{4})\int\int E_m(x,y)\exp(+j\beta_m z)P(x,y,z)\,dx\,dy, \qquad (17)$$

где A_m – амплитуда распространяющейся моды m с константой распространения β_m, $\boldsymbol{E}_m$ – напряженность электрического поля, $\boldsymbol{P}$ – поляризация диэлектрика, индуцированная такой волной.

В случае процесса генерации второй гармоники

$$\frac{d}{dz}A^{\omega}(z) = -j\kappa[A^{\omega}(z)]A^{2\omega}(z)\exp\{-j(2\Delta)z\}, \qquad (18)$$

$$\frac{d}{dz}A^{2\omega}(z) = -j\kappa[A^{\omega}(z)]^2\exp\{+j(2\Delta)z\} \qquad (19)$$

$$2\Delta = \beta^{2\omega} - 2\beta^{\omega}. \qquad (20)$$

Такие уравнения описывают пространственное распределение фундаментальной волны A^{ω} и вторичной волны $A^{2\omega}$. κ – коэффициент нелинейного взаимодействия, пропорциональный обменному интегралу фундаментальной и вторичной волн.

Рассмотрим случай, когда фундаментальная волна частоты ω в точке $z = 0$ падает на НЛО волновод и распространяется до $z = L$. В случае слабого взаимодействия можно считать, что $A^{\omega} = A_0$. В этом случае $A^{2\omega}(0) = 0$ – граничные условия, что дает

$$A^{2\omega}(z) = -jkA_0^2 z\, exp(j\Delta z)\{sin(\Delta z)/\Delta z\}. \qquad (21)$$

Нормированная эффективность ГВГ в таком случае

$$\eta = \left|A^{2\omega}(L)\right|^2 / \left|A_0\right|^2 = \left|\kappa\right|^2 P_0 L^2 \{\sin(\Delta L)/\Delta L\}^2, \qquad (22)$$

$$\eta = \frac{\left|A^{2\omega}(L)\right|^2}{\left|A_0\right|^2} = \left|\kappa\right|^2 P_0 L^2 \left\{\frac{\sin(\Delta L)}{\Delta L}\right\}^2 \qquad (23)$$

1.7.3 **Фазовый квазисинхронизм**

Рассмотрим процесс ГВГ (Рисунок 26). Из-за наличия компоненты второго порядка НЛО поляризации $\boldsymbol{P}^{2\omega}$ в каждой точке пространства начинается генерация вторичной волны 2ω, которая распространяется по пространству. Суммарная ГВГ является результатом накопления вторичных волн порожденных каждой точкой пространства.

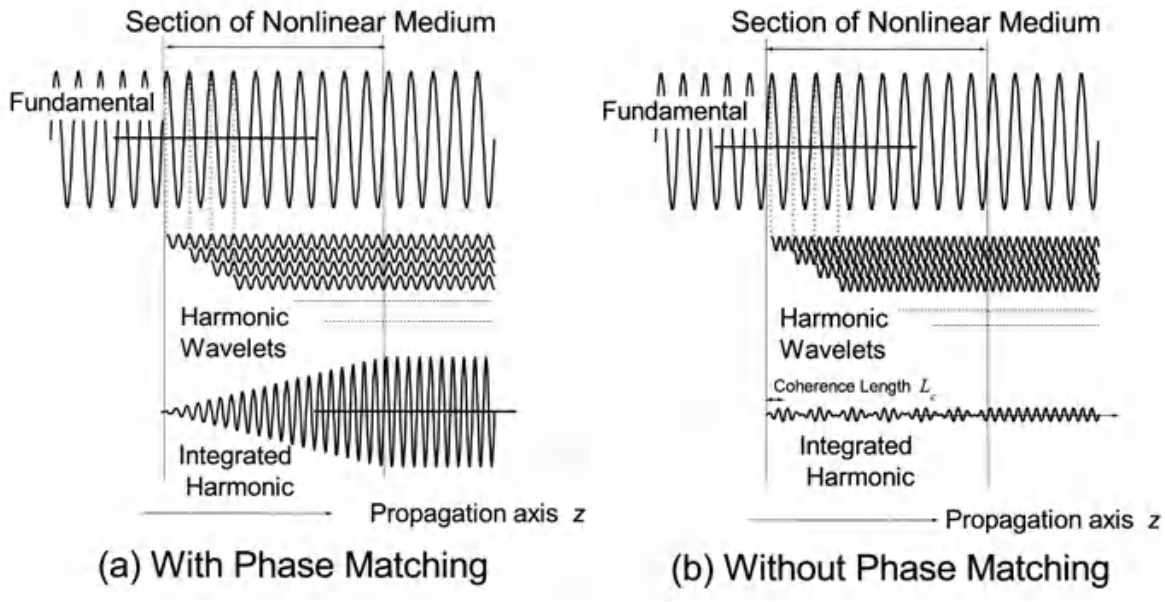


Рисунок 26 – Сравнение ГВГ при (a) выполнении условий фазового синхронизма и (b)не выполнении [84].

Фазовое распределение $\boldsymbol{P}^{2\omega}$ вдоль z оси описывается фазовой константой $2\beta^{\omega}$. Параметр 2Δ может быть записан, как

$$2\Delta = \beta^{2\omega} - 2\beta^{\omega} = \frac{4\pi}{\lambda}(N^{2\omega} - N^{\omega}) = \frac{\pi}{L_c}\ , \qquad (24)$$

$$L_c = \frac{\lambda}{4(N^{2\omega} - N^{\omega})}, \qquad (25)$$

где N^{ω} и $N^{2\omega}$ – эффективные индексы мод фундаментальной и вторичной волн, соответственно, – длина волны фундаментальной волны в вакууме. Длина L_c называется длиной когерентности. Если $\beta^{2\omega} = \beta$ $(N^{\omega} = N^{2\omega})$, т.е. $\Delta = 0$ и L_c ® ∞, все гармонические волны находятся в фазе и при взаимодействии усиливают друг друга. Это условие – фазовый синхронизм. При фазовом

синхронизме амплитуда вторичной волны растет пропорционально z (Рисунок 26а), и поэтому эффективная ГВГ имеет место. Эффективность ГВГ при фазовом синхронизме пропорциональна мощности фундаментальной волны, квадрату коэффициента взаимодействия и квадрату длины взаимодействия.

Если $\beta^2_\omega \neq \beta$ $(N_\omega \neq N^2_\omega)$, то $\Delta \neq 0$, вторичные волны распространяются не в фазе друг относительно друга и взаимодействуют, ослабляя друг друга. Амплитуда вторичной волны осциллирует с периодом, соответствующим удвоенной длине когерентности (Рисунок 26б), но не растет при распространении.

Таким образом, фазовый синхронизм, а также большие значения обменного интеграла и длины когерентности являются необходимыми для генерации второй гармоники. При распространении оптической волны условия фазового синхронизма не соблюдаются, так как существует большая разница между длинами фундаментальной и вторичной волн и оптическое пространство обладает дисперсией ($N_\omega \neq N^2_\omega$). Однако такие условия могут быть выполнены несколькими методами. Все схемы фазового синхронизма между фазовой константой нелинейной поляризации $2\beta_\omega$ и константа распространения генерируемой вторичной волны β^2_ω изображают векторной форме, чтобы показать условия синхронизма.

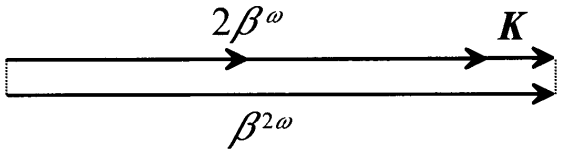


Рисунок 27 – Векторная диагармма фазового квазисинхронизма [84].

Пусть знак нелинейного коэффициента $\boldsymbol{d}$ меняется периодично в направлении распространения волны. Для такой периодической структуры $\boldsymbol{d}$ может быть представлен в виде ряда Фурье

$$d(x,y,z) = \sum_q d_q(x,y)\exp(-jqKz),\ K = 2\pi / \Lambda, \qquad (26)$$

где Λ – период изменения коэффициента. Уравнение связанных волн в этом случае принимает вид

$$2\Delta = \beta^2_{\omega} - (2\beta_{\omega} + qK). \qquad (27)$$

Этот результат показывает, что может быть условие = 0 и константа распространения вторичной волны синхронизируется с пространственным изменением нелинейной поляризации, и происходит процесс ГВГ. Этот процесс называется фазовым квазисинхронизмом. Векторная диаграмма представлена (Рисунок 27). Фазовый квазисинхронизм может быть расммотрен как компенсация разности векторной разности между волновыми векторами нелинейной поляризации и вторичной волны при помощи вектора ***K***, соответствующего периодической структуре.

Период структуры для выполнения условий фазового квазисинхронизма состоит из двух длин когерентности, что позволяет дать еще одно объяснение фазового квазисинхронизма: после усиляющего НЛО взаимодействия внутри длины когерентности, знак ***d*** меняется на противоположный внутри следующей длины когерентности, чтобы продолжать усиливающее НЛО взаимодействие.

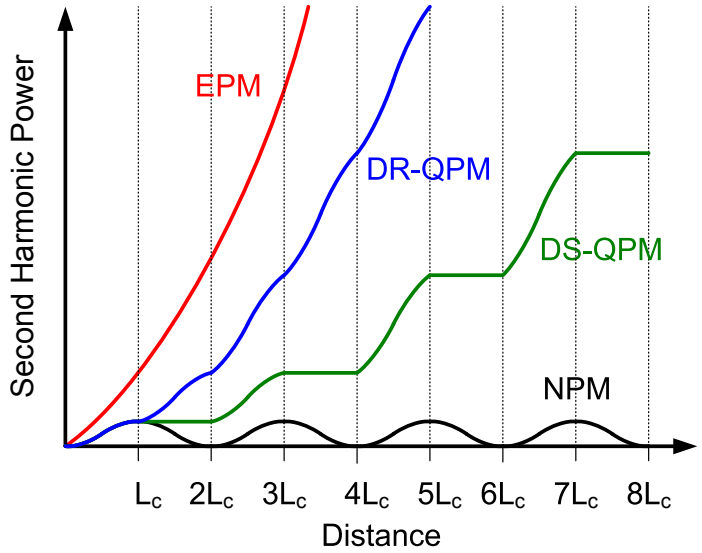


Рисунок 28 – Сравнение истинного фазового синхронизма (EPM), фазового квазисинхронизма (DR-QPM), фазового квазисинхронизма при нерегулярном периоде (DS-QPM) и находящегося не в фазовом синхронизме процесса (NPM) [102].

Фазовый квазисинхронизм вначале применяемый только для объемных кристаллов [102], сейчас широко используется и для волноводов (Рисунок 29). При этом возможно как создавать РДС в волноводе, так и наоборот: волновод в кристалле с РДС. Последний вариант получил наибольшее распространение, поскольку классический метод создания РДС (см. пункт 1.3) хорошо разработан только для не модифицированных кристаллов. Ключевой проблемой в этом случае является невозможность с необходимой точностью предсказать величину изменения показателя преломления, особенно для канальных волноводов. Этот факт стимулирует разработку методов по созданию РДС в существующих волноводах с учетом величины изменения показателя преломления.

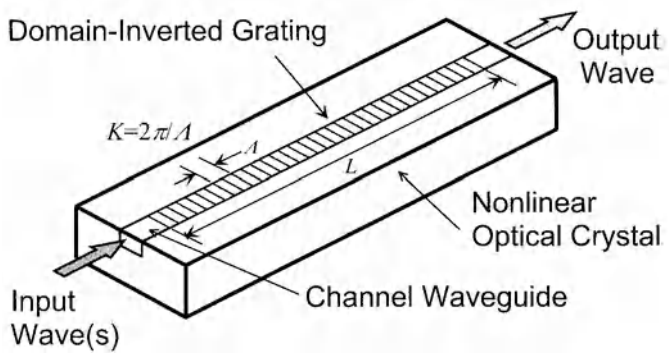


Рисунок 29 – Основная структура НЛО устройства, работающего на основе фазового квазисинхронизма [84].

В случае малого уменьшения интенсивности фундаментальной волны при варьировании условий фазового квазисинхронизма зависимость амплитуды вторичной волны ГВГ A^2_ω от амплитуды фундаментальной A_ω [103]:

$$A^2_\omega(L)/ A_\omega(0) \sim sinc^2(\Delta k \cdot L/2) \qquad (28)$$

где $\Delta k = K - 2\pi/\Lambda$ (Рисунок 27).

Хотя для фазового квазисинхронизма (в отличии от других) необходимо формировать регулярную структуру, это дает ряд преимуществ. Синхронизм может быть выполнен для любых длин волн внутри области прозрачности оптического пространства изменением только периода

изменения ***d***, что позволяет использовать наибольшие компоненты НЛО тензора (в отличие от других способов фазового синхронизма) – значительное увеличение эффективности процесса. Возможность создания периодической структуры с переменным (или плавно изменяемым) периодом позволяет получить дополнительные преимущества: чрезвычайно широкая полоса пропускания, увеличение эффективности преобразования и более высокий коэффициент усиления по сравнению с одиночным периодом [104; 105].

1.8 Исследование доменной структуры сегнетоэлектрических материалов

1.8.1 Селективное химическое травление

Процесс химического травления заключается в воздействии определенных химических реагентов на исследуемый образец. Процесс химического травления был впервые использован в работе [106], в которой была показана различная скорость травления разных доменов сегнетоэлектрического монокристалла $BaTiO_3$ в кислоте HF. Позднее этот эффект был исследован в работе [107] в монокристаллах LN. Было показано, что скорость травления доменов Z^+ ориентации значительно выше скорости травления доменов Z^-. Таким образом достигается эффект селективного травления, результатом которого является формирование поверхности исследуемого образца, соответствующей статической доменной структуры.

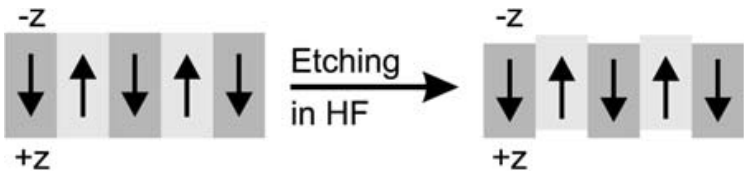


Рисунок 30 – Выявление ДС в рельефе образца в процессе селективного травления [108].

Была показана принципиальная возможность использования эффекта селективного травления при исследовании неполярного Y среза [107]. Также были исследованы особенности травления при наличии в LN легирующих

элементов [109], при различном отклонении от стехиометрии [110] и при различной температуре [111]. Существенным недостатком метода является то, что метод является разрушающим, а также существует возможность перестройки доменной структуры в процессе травления [112].

Получаемый в результате процесса селективного химического травления рельеф поверхности исследуемого образца можно визуализировать любым известным способом, например, методами оптической (см. пункт 1.8.2), сканирующей зондовой (см. пункт 1.8.4) или сканирующей электронной (см. пункт 1.8.3) микроскопий.

1.8.2 Оптические методы

Визуализация доменной структуры при помощи оптической микроскопии является наиболее распространенной методикой благодаря сочетанию ряду преимуществ: (1) неразрушающая и бесконтактная методика, (2) временное разрешение методики – 10 нс, (3) неограниченный температурный диапазон, (4) возможность исследовать доменную структуру в объеме образца. К основным недостаткам метода можно отнести невысокую пространственную разрешающую способность, не превышающую 500 нм.

Наиболее часто оптические методы применяют для исследования рельефа поверхности после селективного травления (см. пункт 1.8.1) и при *in situ* исследовании кинетики доменной структуры непосредственно в процессе переключения поляризации, что позволяет получить количественную информацию динамики доменной структуры: скорость движения доменных стенок, форму, размер и количество отдельных микродоменов.

В основе метода *in situ* визуализации динамики доменной структуры лежит электрооптический эффект, заключающийся в различном знаке изменения показателя преломления различных доменов при приложении электрического поля, что приводит к появлению оптического контраста между доменов разного знака [113].

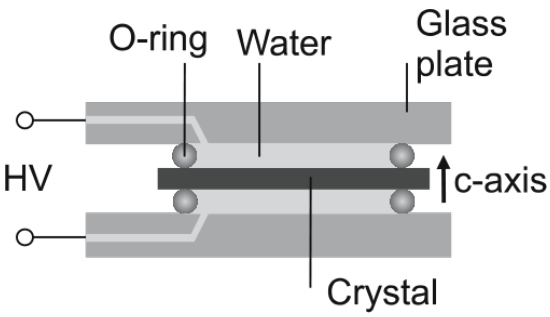


Рисунок 31 – Схема жидкостной ячейки для *in situ* визуализации динамики ДС [108].

Еще одним механизмом возникновения оптического контраста доменной структуры является двулучепреломление, заключающееся в различном направлении поворота плоскости поляризованного света при прохождении через домены различного знака [114–116]. Наиболее часто такие исследования проводят при использовании пары поляризатор-анализатор, что в значительной степени позволяет улучить оптический контраст.

1.8.3 Сканирующая электронная микроскопия

Визуализация ДС при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) осложнена диэлектрической природой всех сегнетоэлектрических материалов [117]. Однако, используя низкое ускоряющее напряжение, 180° ДС LN была визуализирована при детектировании вторичных электронов [118–120]. Существует несколько возможных объяснений доменного контраста. Один основан на электростатическом взаимодействии: при облучении образца основным электронным лучом происходит эмиссия вторичных электронов с определенной глубины. Первичные электроны остаются в области положительного конце диполя и поэтому появляется ярко выраженная эмиссия вторичных электронов, что приводит к появлению контраста [117; 121]. Другое возможное объяснение основано на обратном пьезоэлектрическом эффекте: из-за электрического поля, создаваемого первичными электронами, образец сужается или расширяется в зависимости от ориентации доменов [120]. Также причиной появления контраста, может

мыть пироэлектрический эффект, возникающий из-за нагрева при облучении первичными электронами [120]. Данный метод возможно использовать для визуализации ДС с субмикронным пространственным разрешением [122].

1.8.4 Силовая микроскопия пьезоэлектрического отклика

В конце XX века были создан первый сканирующий зондовый микроскоп (СЗМ) [123]. В основе работы всех СЗМ лежит фиксация определенного взаимодействия зондового датчика и поверхности исследуемого материала. Параметры острия зондового датчика являются одними из ключевых величин, влияющих на разрешение методик СЗМ. Конструкция зондового датчика СЗМ зависит от используемого метода. В настоящее время в СЗМ выделяют сканирующий туннельный микроскоп (СТМ), атомно силовой микроскоп (АСМ) и сканирующий ближнепольный оптический микроскоп (СБОМ). Наиболее распространенным и позволяющим получать большое количество разнообразных морфологических, механических, электрических, магнитных и многих других свойств исследуемого образца является АСМ.

Основными параметрами зондового датчика помимо геометрии острия являются механические свойства кантилевера (частота резонансных колебания) и материал используемого покрытия. Для регистрации колебаний кантилевера применяется оптическая система (Рисунок 32), представляющая собой лазер и четырехсекционный фотодетектор. Лазерный луч, отразившись от кантилевера попадает в определенную часть четырехсекционного фотодетектора. Изменения фототока на всех четырех частях фотодетектора пропорциональны механическим колебаниям кантилевера.

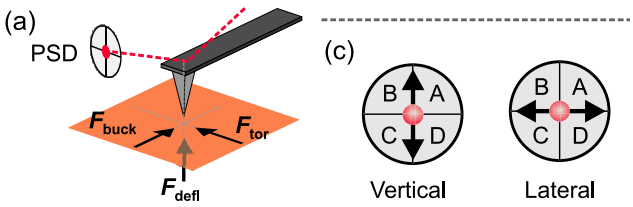


Рисунок 32 – (a) Возможные движения кантилевера из за действия различных сил и (c) способы их регистрации при помощи лазерной оптической системы и четырех секционного фотодиода [124].

АСМ можно использовать для визуализации топографии сегнетоэлектрического материала после селективного травления (см. пункт 1.8.1).

Как уже отмечалось, использование селективного травления оказывает деструктивный характер на исследуемый образец, что чаще всего является ключевым фактором, не позволяющим проводить дальнейшие исследования. В 1992 группой авторов впервые была продемонстрирована возможность использования СЗМ для неразрушающего исследования доменной структуры сегнетоэлектрических материалов [125]. Предложенная (Рисунок 33) схема установки помимо стандартного СЗМ включает в себя генератор электрических импульсов и синхронный усилитель (lock-in amplifier).

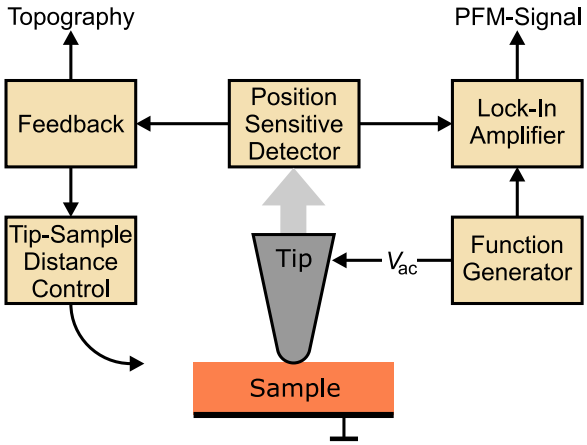


Рисунок 33 – Схема для АСМ в контактном режиме (левая сторона) и необходимое для СМПО дополнительное оборудование (правая сторона) [126].

В основе метода лежит обратный пьезоэлектрический эффект. Чаще всего электродами являются большая металлическая пластина на одной поверхности образца (нижний электрод) и поверхность зонда СЗМ (верхний

электрод). Между электродами при помощи генератора электрических сигналов (и при необходимости усилителя) создается переменная разность потенциалов (модулирующее напряжение):

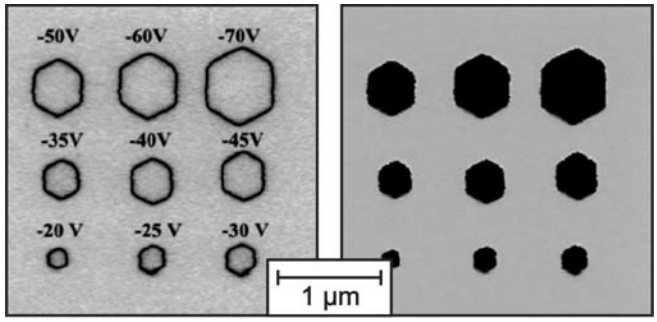
$$U = U_{mod}(\cos\omega t) \qquad (29)$$

В результате обратного пьезоэлектрического эффекта поверхность сегнетоэлектрического материала испытывает механические колебания. Зонд СЗМ, находящийся в непосредственном механическом контакте, также колеблется. Стандартная оптическая система регистрации колебаний кантилевера используется для регистрации колебаний поверхности исследуемого сегнетоэлектрического материала в двух направлениях: в направлении, перпендикулярном поверхности исследуемого сегнетоэлектрика (вертикальный СМПО) и в направлении, лежащем в плоскости исследуемого образца и перпендикулярном оси кантилевера (латеральный СМПО). Поскольку эти же сигналы содержат информацию о топографии исследуемого образца, для разделения суммарного сигнала используется синхронный усилитель. В качестве входного сигнала используется один из сигналов с фотодетектора, а в качестве опорного – модулирующие напряжение, подаваемое на зонд СЗМ. Синхронный усилитель выделяет из суммарного сигнала гармоническую составляющую на частоте, равной частоте опорного сигнала, тем самым разделяя сигнал с фотодетектора на две составляющие: сигнал колебаний в следствии обратного пьезоэлектрического эффекта и сигнал колебаний в следствии изменения топографии исследуемого образца. Синхронный усилитель позволяет определить разность фаз между опорным сигналом и полученным гармоническим и его амплитуду.

Полученная амплитуда пропорциональна проекции вектора спонтанной поляризации и разность фаз показывает направление вектора спонтанной поляризации. Такой случай является скорее теоретическим, на практике между зондом и образцом всегда присутствует поле смещения [127], что в

значительной степени оказывает эффект на сигналы амплитуды и разности фаз. Эти сигналы перестают быть абсолютными, давая информации лишь об относительном изменении параметров колебаний между различными доменами исследуемого образца. При этом качественная картина (изображение доменной структуры) остается неизменной. Более того в силу особенностей работы синхронных усилителей, чаще всего происходит сбор сигналов $X = R \cdot \cos\theta$, и $Y = R \cdot \sin\theta$, где R и θ – сигнал СМПО амплитуды и фазы соответственно.

СМПО позволяет не только исследовать доменную структуру сегнетоэлектрического материала, но и изменять ее. Для этого к зонду СЗМ прикладывают дополнительный переключающий импульс определенной формы. Чаще всего используют прямоугольный и одно- или биполярный треугольный импульсы. В результате переключения ДС получаются матрицы доменов, визуализация которых происходит при помощи СМПО (Рисунок 34).



(а) (б)

Рисунок 34 – Домены, записанные в LN при приложении импульса длительностью 10 мс и различной амплитудой: (а) СМПО амплитуда и (б) СМПО фаза [128].

1.8.5 Конфокальная микроскопия комбинационного рассеяния

Метод конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния света (КМКР) является неразрушающим методом визуализации ДС сегнетоэлектрических материалов с субмикронным пространственным разрешением [129; 130]. Оптическая природа данного метода позволяет использовать его для внутриобъемной визуализации. В основе метода лежит поточечная регистрация с последующим построением двухмерных

изображений изменений спектров комбинационного рассеяния света, вызванных неоднородностями кристаллической решетки вблизи доменных стенок,. Наиболее ярко выраженное изменение обнаружено у $A_1(LO_4)$, $E(TO_8)$ и $E(TO_1)$ спектральных линий [129].

При необходимости восстановления кинетики ДС в процессе переключения поляризации можно использовать КМКР изображения ДС на различной глубине, как ДС в различный момент времени. Этот факт основан на ряде предположений [130]: (1) зародышеобразование происходить только на полярной поверхности; (2) не происходит изменения отношения скоростей роста доменов в поперечном и вертикальном направлении

1.9 **Краткие выводы к главе 1**

1. Использование метода мягкого протонного обмена позволяет создавать поверхностные волноводы в ниобате лития конгруэнтного состава с сохранением электрооптических и нелинейно-оптических коэффициентов.
2. Классический метод создания РДС, основанный на приложении внешнего электрического поля к периодическим электродам, позволяет достичь периода около 4 мкм. Таким способом не удается создавать субмикронные периоды, необходимые для фотонной оптики.
3. Создание волноводов методом протонного обмена изменяет кинетику доменной структуры при приложении внешнего электрического поля. Кинетический подход позволяет описать эволюцию доменной структуры при неэффективном экранировании деполяризующего поля, вызванном сформированным волноводом, а также формирование самоорганизованных и дендритных доменных структур.
4. Отсутствие систематического исследования эволюции доменной структуры в ниобате лития с волноводами, созданными различными вариантами метода протонного обмена, затрудняет создание регулярной доменной структуры в РЕ волноводах.

5. Переключению поляризации при облучении полярной поверхности ниобата лития, покрытой слоем резиста, сфокусированным электронным пучком можно использовать для создания регулярной доменной структуры с субмикронными периодами.
6. Статическую доменную структуру в ниобате лития можно визуализировать с субмикронным пространственным разрешением в объеме кристалла, с нанометровым разрешением на поверхности, а также с высоким разрешением по времени.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

1. Исследовать влияние мягкого протонного обмена на регулярную доменную структуру в ниобате лития.
2. Исследовать кинетику доменной структуры при переключении поляризации в ниобате лития с планарными волноводами, полученными различными вариантами протонного обмена.
3. Исследовать создание доменной структуры сфокусированным электронным лучом в планарных волноводах, полученных методом мягкого протонного обмена.
4. Исследовать процесс формирования регулярной доменной структуры в канальных волноводах, полученных методом мягкого протонного обмена.
5. Измерить в канальных волноводах, полученных методом мягкого протонного обмена, с регулярной доменной структурой генерацию второй гармоники лазерного излучения с длиной волны в полосе пропускания для телекоммуникационных систем.

Глава 2. ИССЛЕДУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

2.1 Монокристаллы семейства ниобата лития

Исследования были проведены на монокристаллах ниобата лития ($LiNbO_3$, LN) конгруэнтного состава (CLN) изготовленные Crystal Technology, Inc. (США). Были использованы пластины диаметром 76,2 мм толщиной 0,5 мм, вырезанные перпендикулярной полярной Z-оси кристалла. Погрешность ориентации ± 0,5°. Содержание LiO_2 составляет 48,38 моль %. Температура Кюри 1142,3 ± 0,7 °C. Полярные Z поверхности отполированы до оптического качества по стандарту MIL-O-13830A.

2.2 Метод создания регулярной доменной структуры при приложении внешнего электрического поля

2.2.1 Создание периодических полосовых электродов

Используя методы литографии на полярной Z^+-стороне пластины CLN были созданы необходимые для создания РДС периодические электроды. На очищенную при помощи ацетона и этилового спирта с использованием ультрозвуковой установки пластину CLN был нанесен методом центрифугирования слой позитивного резиста Microposit S1818 толщиной 1,6 мкм. Использовалась центрифуга RC8 GYRSET (SÜSS MicroTec AG, Германия), скорость вращения составляла 4900 оборотов в минуту. Сушка резиста производилась на горячей плите при температуре 120 °C в течение 30 минут с последующим остыванием до комнатной температуры в течение 10 – 30 минут. После выравнивания фотолитографической маски и образца на установке MJB3 ALIGNER (SÜSS MicroTec AG, Германия) производился процесс экспозиции позитивного резиста при помощи ультрафиолетового света в течение 8 с, что соответствует дозе облучения в 72 мДж/см^2. Удаление проявленного резиста производилось с использованием Microposit MF-319 Developer (Electronic Materials, США) в течение 53 с и последующим

промыванием в проточной деионизованной воде в течение 90 с. Сушка производилась в потоке сухого азота.

Таким образом, на полярной Z^+ поверхности были созданы периодические электроды – открытые окна в сформированном слое.

2.2.2 Переключение поляризации

Пластина, с созданными на предыдущем этапе периодическими электродами, закреплялась в ячейке для приложения внешнего электрического поля. Емкости ячейки заполнялись водным раствором LiCl. Таким образом на поверхности пластины были созданы электроды: периодический на Z^+ и сплошной на Z^- (Рисунок 35).

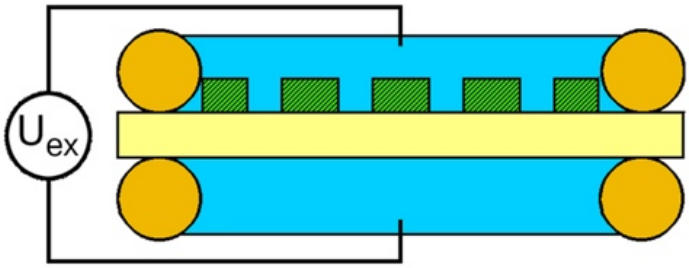


Рисунок 35 – Схема использованных периодических электродов: ■ – пластина LN, ■ – кольца, ограничивающие жидкий электрод, ■ – фоторезист, ■ – водный раствор LiCl.

Для приложения внешнего электрического поля (Рисунок 36) использовался генератор SRS DS345 (Stanford research systems, США) и усилитель TREK P0621 (TREK Inc., США).

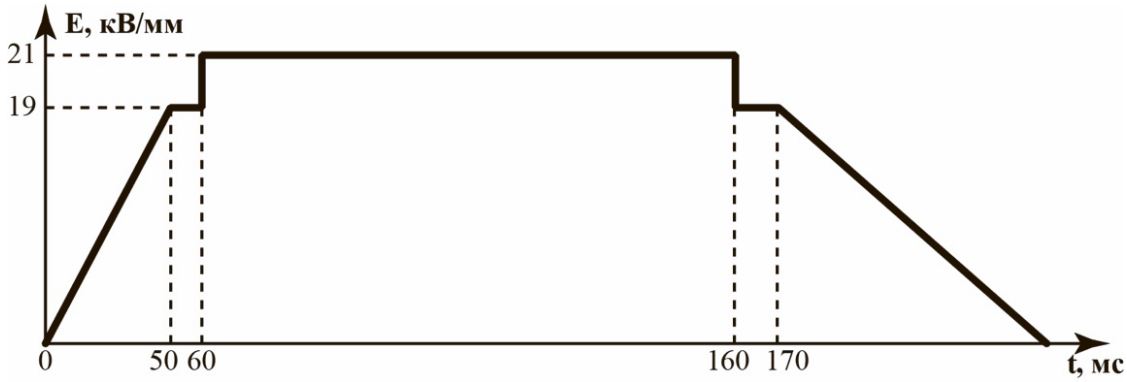


Рисунок 36 – Форма переключающего поля для создания РДС.

2.3 Метод создания волноводов

2.3.1 Нанесение маски SiO_2

При использовании методов литографии была сформирована маска из SiO_2 для создания канальных волноводов в уже существующей РДС (см. пункт 2.2) на полярной Z^+-поверхности или на Z^--поверхности монодоменного CLN для последующего создания РДС с помощью сфокусированного электронного луча (см. пункт 2.5).

На выбранную поверхность CLN был нанесен методом центрифугирования слой резиста Microchemiclas AZ5214. Последовательность действий и параметры процесса нанесения: частота вращения центрифуги – 6000 оборотов в минуту, нагрев при 90 °C в течение 3 минут, выравнивание маски, экспозиция с дозой 42 мДж/см^2, нагрев от 100 до 115 °C, экспозиция с дозой 300 мДж/см^2, удаление непроявленного резиста с использованием AZ726 в течение 30 с. В результате на поверхности CLN были созданы полосы резиста шириной 5, 6, 7, 8 мкм. На следующем этапе был нанесен слой SiO_2 толщиной 250 нм с использованием электронно-лучевого распыления. После использования ацетона для удаления резиста, нанесенного на первом этапе данного процесса, на поверхности CLN остается слой SiO_2 с открытыми областями шириной 5, 6, 7, 8 мкм.

2.3.2 Процесс протонного обмена

Процесс протонного обмена был осуществлен в циркониевом контейнере. Цирконий не подвержен воздействию химически агрессивных веществ, участвующих в процессе, не оказывает влияния на CLN (в отличие, например, от титана), и достаточно механически прочен. Использование контейнера по сравнению с широко применяемыми стеклянными трубками позволяет осуществлять процесс протонного обмена на образцах большого размера. Сборка контейнера осуществляется в камере с влажностью, не превышающей 5%.

В качестве источника протонов была выбрана разбавленная бензоатом лития бензойная кислота, ввиду ее высокой температуры кипения (259°C при атмосферном давлении) и стабильности жидкого состояния. Высокая температура кипения позволяет выбирать температурный режим, при котором коэффициент диффузии высок. Стабильность жидкой фазы позволяет получать воспроизводимые результаты, что является крайне сложной задачей при использовании газообразной фазы. Также бензойная кислота является доступной по низкой цене и обладает низкой токсичностью для человека (применяется в пищевой промышленности) [131]. Параметры для создания образцов приведены в таблице 1

Пластина CLN или ее части закрепляются в верхней части контейнера (Рисунок 37а). Такая конфигурация позволяет в значительной степени упростить контроль времени процесса протонного обмена путем вращения контейнера. Контейнер вакуумируется в течение 1 часа при давлении ~10^{-3} мм рт. ст.

Таблица 1 – Основные параметры исследованных волноводов

	ДС до протонного обмена	Тип волноводов	Длительность PE, час	LB, %	Толщина PE, мкм
PPLN-SPE1-ch+	РДС	канальные на Z+	72	2,9	0,8
PPLN-SPE1sc-ch+	РДС	канальные на Z+	72	2,9	0,8
LN-SPE1-pl	монодомен.	планарные	72	2,9	0,8
PPLN-SPE2-ch+	РДС	канальные на Z+	72	3,1	0,6
LN-SPE2-ch–	монодомен.	канальные на Z–	72	3,1	0,6
LN-SPE2-pl	монодомен.	планарные	72	3,1	0,6
LN-HPE1	монодомен.	планарные	2	-	3,6
LN-HPE2	монодомен.	планарные	4	-	4,8
LN-HPE3	монодомен.	планарные	25	-	7,8
LN-HISoPE	монодомен.	планарные	17	2,2	2,7

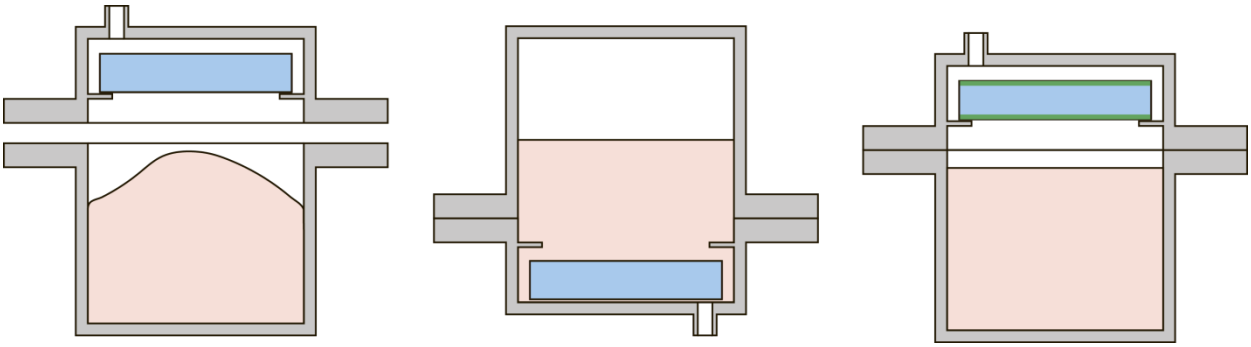


Рисунок 37 – Этапы протонного обмена при использовании циркониевого контейнера: (1) сборка контейнера, (2) процесс протонного обмена, (3) охлаждение. ■ – контейнер, ■ – смесь BA и LB, ■ – LN, ■ – волновод в LN.

Закрытый контейнер помещается в печь в исходном положении и выдерживается при температуре 300°C в течение 1 часа, что достаточно для достижения заданной температуры всего контейнера. Использование закрытого контейнера приводит к установке термодинамического равновесия между жидкой и газообразной фазой бензойной кислоты, что позволяет говорить о наличии жидкой фазы при температурах, превышающих температуру кипения бензойной кислоты при атмосферном давлении. После этого контейнер переворачивается так, чтобы CLN был полностью погружен в жидкую фазу используемых реагентов – начало процесса протонного обмена (Рисунок 37б). В течение всего процесса поддерживается постоянная температура 300°C. После определенного промежутка времени (Таблица 1) контейнер переворачивается обратно в исходное состояние и охлаждается до комнатной температуры (Рисунок 37в). Образец PPLN-SPE1sc-ch+ охлаждался после завершения протонного обмена с контролируемой скоростью около 5 °C/мин. Скорость охлаждения других образцов превышала 15 °C/мин.

Методом, основанным на использовании стандартных призменных элементов связи, называемым также методом *м-линий* были измерены оптические свойства полученных волноводов.

2.4 Метод измерения профиля волновода

Для измерения показателя преломления волноводов применялся метод, основанный на использовании стандартных призменных элементов связи, называемый также методом *м-линий*. Данный метод является не разрушающим и эффективным для получения точного измерения спектра прохождения мод лазерного излучения, по которому определяется профиль изменения показателя преломления волновода [132–134]. Данный метод применим к измерениям характеристик как к планарных, так и к канальных поверхностных волноводов, но неэффективен для внутриобъемных из-за уменьшения эффективности туннельного эффекта.

Метод основан на измерении углов выхода лазерного излучения после прохождения через исследуемый волновод. При использовании оптико-лучевого приближения свет, распространяющийся по волноводу, рассматривается как состоящий из плоских волн, двигающихся по зигзагообразному пути и на границах волновода испытывающих полное внутреннее отражение. Различные моды, обладающие различными углами внутреннего отражения, проходя из волновода в призму, будут обладать и различными углами выхода из нее. Измеряя углы выхода, можно определить эффективный показатель преломления для конкретной моды, а по показателю восстановить профиль показателя преломления.

Экспериментальная установка (Рисунок 38) для измерения углов выхода состоит из двух элементов связи (призм), He-Ne лазера мощностью 10 мВт, поляризатора, фокусирующей линзы и гониометра. Для возможности ввода и вывода лазерного излучения необходимо, чтобы показатель преломления применяемой призмы был больше показателя преломления исследуемого волновода.

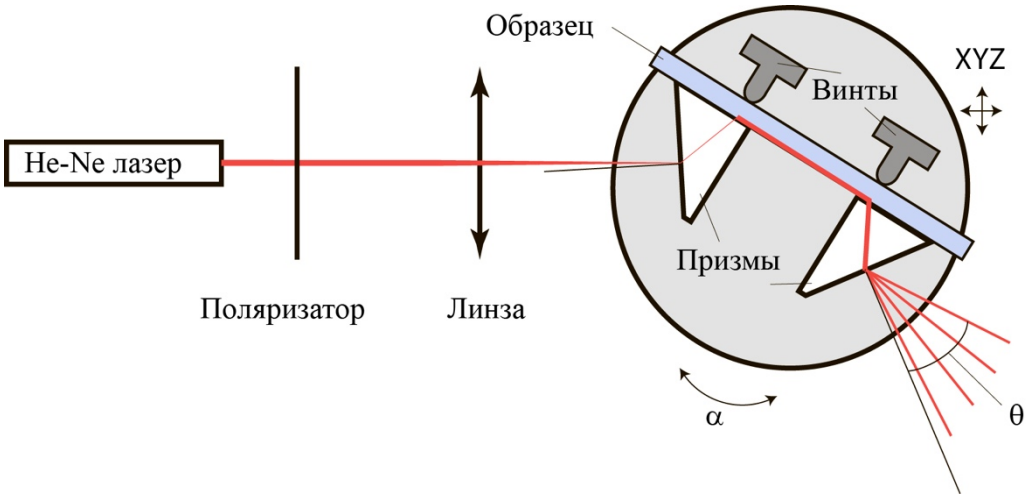


Рисунок 38. Экспериментальная установка для проведения измерений методом м-линий.

В данной работе использовались призмы, изготовленные из оксида титана TiO_2, с показателями преломления $n_e = 2{,}86105$ и $n_o = 2{,}58047$ для длины волны $\lambda = 632{,}8$ нм и температуры 25°C, что превышает ожидаемые показатели преломления полученных волноводов – необходимое условие.

Наличие поляризатора позволяет изменять направление, в доль которого поляризовано лазерное излучение, что позволяет выбрать необходимое для волновода. Фокусирующая линза необходима для формирования неколлимированного излучения. Энергия такого излучения, пройдя через вводную призму, будет более равномерно распределяться по всем возможным модам волновода. При использовании коллимированного лазерного излучения, его энергия будет перераспределяться между различными модами волновода лишь за счет внутренних особенностей волновода, что часто приводит к невозможности одновременного наблюдения всех мод, что значительно усложняет процесс исследования.

Исследуемый образец прижимается поверхностью с планарным волноводом к основаниям обеих призм так. Изменяя угол поворота стола α и положение XYZ предметного стола призмы относительно лазерного излучения, достигается максимальная эффективность ввода излучения в волновод. Углы выхода θ определяются при помощи гониометра по отношению к нормали к поверхности выходной призмы. Такая установка

позволяет определить значения углов выхода с точностью до 10^{-3} градусов. Эффективный индекс моды определяется по следующему выражению:

$$N_{eff} = n_p \sin\left(\theta_p + \arctan\left(\frac{\sin\theta}{n_p\sqrt{1-(\sin\theta / n_p)^2}}\right)\right) \qquad (30)$$

где θ – измеренный угол выхода, θ_p – угол призмы, n_p – показатель преломления призмы.

При помощи квазиклассического приближения, также известного как метод ВКБ (iWKB), по посчитанным N_{eff} определяется зависимость значения показателя преломления от глубины – профиль волновода.

Описываемым методом определены зависимости показателя преломления от глубины для волноводов, полученных разными вариантами протонного обмена (Рисунок 39).

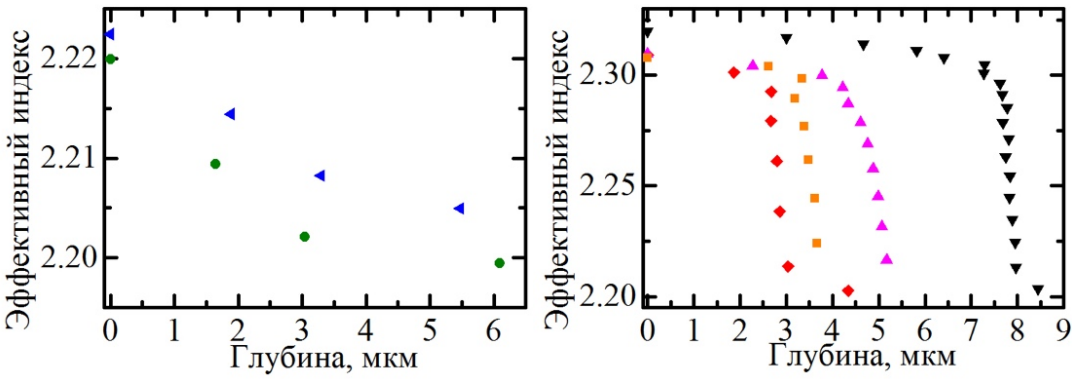
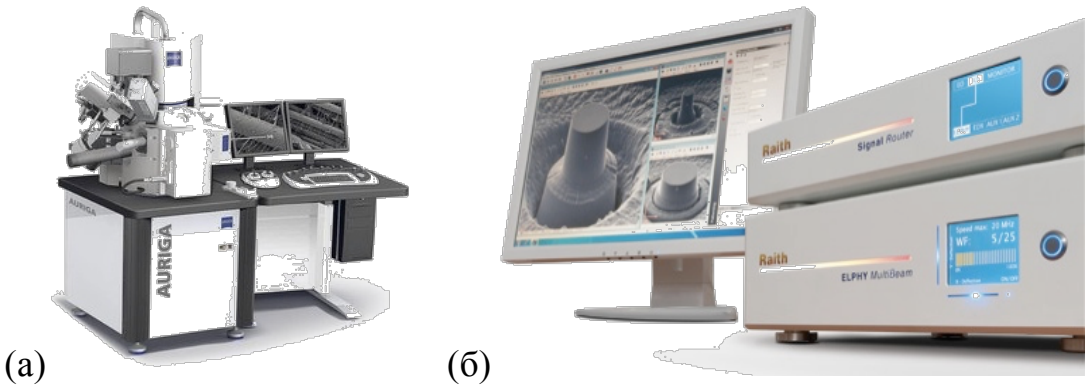


Рисунок 39 – Зависимость показателя преломления необыкновенной волны от глубины для (◀) LN-SPE1, (●) LN-SPE2, (✦) LN-HISoPE, (■) LN-HPE1, (▲) LN-HPE2, (▼) LN-HPE3.

Как и ожидалось, для LN-SPE1 и LN-SPE2 профиль волновода представлял собой градиентную зависимость с более сильным изменением показателя преломления при меньшем содержании LB, для LN-HISoPE – ступенчатая зависимость приповерхностного слоя и градиентная после, LN-HPE1, LN-HPE2 – ступенчатая зависимость с увеличивающейся толщиной волновода при увеличении длительности процесса. Профиль LN-HPE3 кроме ожидаемой ступенчатой части обладал также и градиентной.

2.5 Метод переключения поляризации при помощи сфокусированного электронного луча

Создание доменной структуры при использовании сфокусированного электронного луча (ЭЛ) было осуществлено на сканирующем электронном микроскопе (Auriga Crossbeam workstation, Carl Zeiss), с использованием катода Шотки. Параметры экспозиции и положение ЭЛ контролировалось при помощи литографической системы Elphy Multibeam, Raith GmbH (Рисунок 40). Использованный шаблон для облучения был создан при помощи Raith Nanosuite программного обеспечения.



(а) (б)

Рисунок 40 – (а) Аналитическая рабочая станция Auriga Crossbeam (Carl Zeiss, Германия), (б) система электронно-лучевой литографии Elphy Multibeam (Raith, Германия).

До облучения поверхности CLN при помощи ЭЛ на полярную Z^+ поверхность был напылен сплошной металлический (Cu) электрод толщиной 100 нм, который был заземлен в процессе облучения. На Z^- полярную поверхность был нанесен при помощи центрифугирования диэлектрический слой электронного фоторезиста AZ nlof 2020 Microchemicals толщиной 2,5 мкм.

Исследование переключения поляризации были проведены в образцах с планарными волноводами. Был исследован процесс создания ДС при фиксированном положении ЭЛ в точке в течение определённого времени. Для получения статистически проверенных данных ЭЛ перемещался от точки к точке двухмерного массива без изменения параметров воздействия.

Также был исследован процесс переключения поляризации во время движения ЭЛ внутри оправленной области (области записи).

Параметрами для создания ДС являются доза облучения $D_d = I \times t$ при фиксированном положении ЭЛ в течении времени t и $D_S = I \times t/A$ при перемещении ЭЛ в течение времени t внутри области площадью A. Ток I ЭЛ был постоянен, I = 1,3 нА. Ускоряющее напряжение составляло 10 кВ. Диаметр ЭЛ составлял 10 нм.

Для создания регулярной доменной структуры в образцах с канальными градиентными волноводами (см. пункт 2.3) был использован описанный выше способ при перемещении ЭЛ внутри определенной области. Период таких областей составлял 15,8, 16,0, 16,2 и 16,4 мкм.

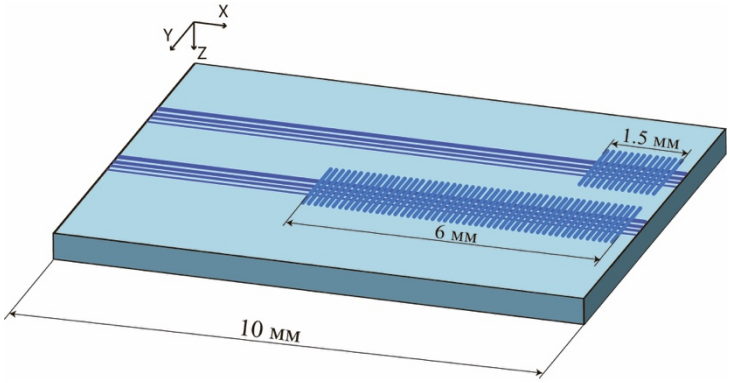


Рисунок 41 – Схема создания РДС в канальных градиентных волноводах.

Максимальная площадь использованной литографической системы составляла 1,5 x 1,5 мм, внутри которой положение ЭЛ контролируется с точностью в 5 нм. Для создания более длинных периодических структур было необходимо осуществлять перемещение предметного стола микроскопа, что приводило к неконтролируемым сдвигам.

2.6 Метод исследования генерации второй гармоники

Процесс генерации второй гармоники (см. пункт 1.7) был исследован при прохождении лазерного излучения по канальному градиентному волноводу (см. пункт 2.3) через регулярную доменную структуру, полученную при облучении сфокусированным электронным лучом (см. пункт 2.5). Схема установки представлена на рисунке 42.

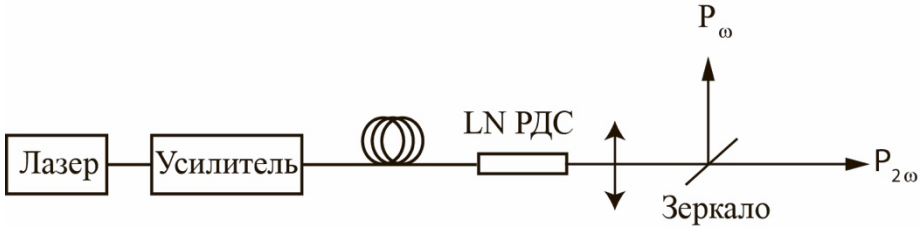


Рисунок 42 – Установка для измерения генерации второй гармоники.

Для генерации фундаментальной волны был использован лазер TUNICS T100S-HP с перестраиваемой длиной волны в диапазоне от 1500 нм до 1600 нм и усилитель KEOPSYS с более узким рабочим диапазоном. Результирующая мощность лазерного излучения составляла от 50 мВт до 500 мВт. Волновод после усилителя позиционировался так, чтобы выходящее из него лазерное излучение проходило в исследуемый волновод. Точная настройка положения волновода была осуществлена при поиске максимальной мощности проходящего через канальный волновод лазерного излучения. Для фокусировки прошедшего по волноводу лазерного излучения использовался объектив микроскопа с номинальной оптической силой 10x. Для разделения фундаментальной и вторичной волн было использовано полупрозрачное зеркало DM. Для измерения мощности фундаментальной волны P_ω и вторичной волны $P_{2\omega}$ использовались подходящие фотодетекторы с предварительным уменьшением мощности с использованием аттенюаторов.

При изменении длины волны лазера регистрировалась изменяемая мощность $P_{2\omega}$. Мощность P_ω измерялась один раз для каждого из исследованных волноводов. Для исследования зависимости $P_{2\omega}$ от P_ω при изменении длины волны лазера было определено максимальное значение $P_{2\omega}$, в дальнейшем при изменении коэффициента усиления усилителя длина волны не изменялась. Была определена нормированная эффективность преобразования

$$\eta = P_\omega/(P_{2\omega}^2 \times L^2) \times 100\%, \qquad (31)$$

где L – длина регулярной структуры, через которую проходит исследуемый волновод.

Из-за узкого рабочего диапазона использованного усилителя применение аналитического выражения (28) для аппроксимации полученных данных было ограничено. Полученные ГВГ спектры были аппроксимированы функцией Гаусса

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\lambda)^2}{2\sigma^2}}, \qquad (32)$$

где λ и σ – параметры аппроксимации.

Были определены центр пика ГВГ спектра и его полуширина как λ и $2\cdot(2\cdot\ln(2))^{0,5}\cdot\sigma$ соответственно. Полученные параметры полностью соответствуют параметрам, получаемым уравнения (28).

2.7 Метод исследования кинетики доменной структуры при приложении внешнего электрического поля

Для исследования кинетики ДС в процессе переключения поляризации при приложении внешнего электрического поля использовался поляризационный микроскоп CARL ZEISS LMA10 с объективом 16x (Рисунок 43). Наблюдаемый контраст возникает из-за разности изменений показателя преломления исследуемого образца в электрическом поле. Запись мгновенных последовательных изображений осуществлялась с использованием CCD камеры с частотой до 25 кадров/с и разрешением 1024x768. Обработка полученных изображений осуществлялась в графическом редакторе Photoshop CS3.

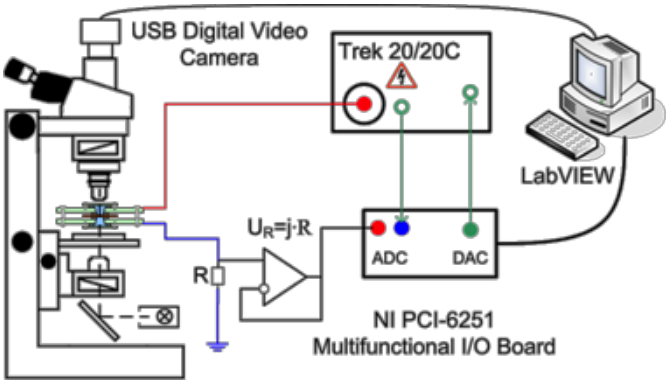
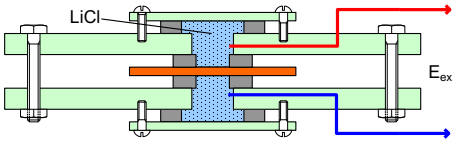


Рисунок 43 – Схема установки для *in situ* исследования кинетики доменной структуры: поляризационный микроскоп с USB камерой, плаата ввода/вывода NI PCI-6251, усилитель TREK. В микроскопе закреплена жидкостная ячейка.

Для приложения внешнего электрического поля использовалась ячейка (Рисунок 44) позволяющая создавать два изолированных друг от друга жидких электрода (водный раствор LiCl). Область переключения в таком случае определяется диаметром используемых для изоляции резиновых колец, который составлял от 1 до 2 мм.

(а)



(б)

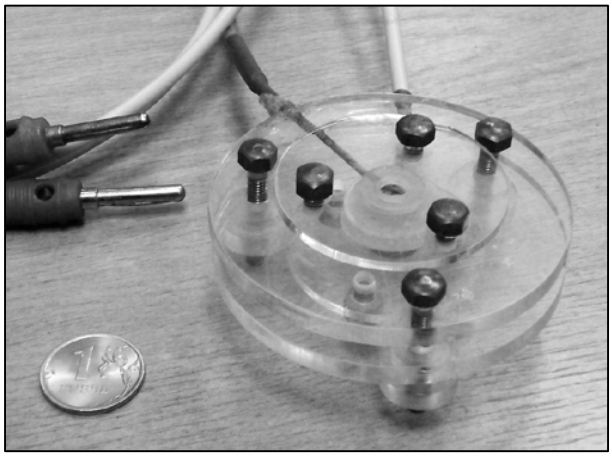


Рисунок 44 – (а) Схема и (б) фотография используемой жидкостной ячейки.

Внешнее электрическое поле было создано с использованием платы ввода-вывода NI PCI-6251 (National Instruments, США), усиленное при помощи высоковольтного усилителя TREK 20/20c (TREK Inc., США). Измерения проводились при переключении поляризации в растущем и постоянном поле (Рисунок 45).

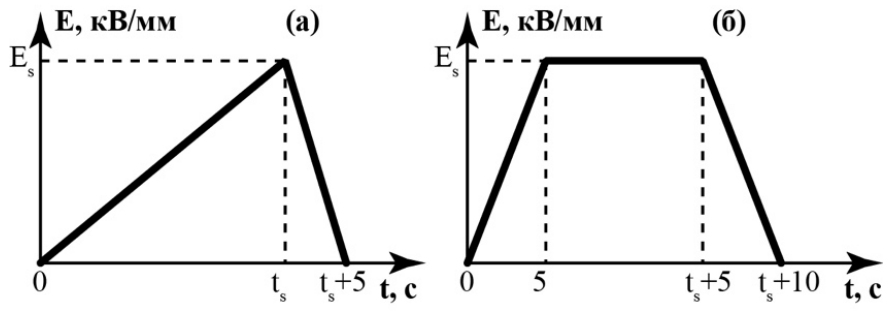


Рисунок 45 – Форма импульсов, применяемых для переключения поляризации: (а) в растущем поле, (б) в постоянном поле.

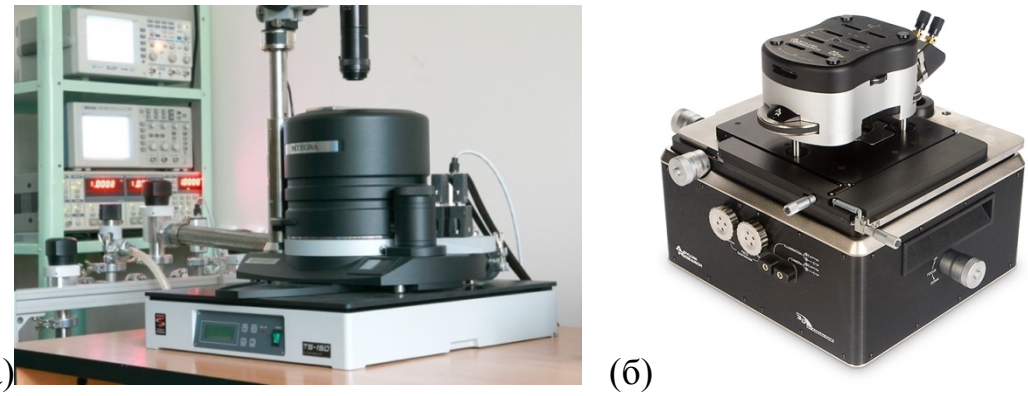
Для переключения в растущем поле использовались импульсы с амплитудой E_s от 10 до 25 кВ/мм и скоростью нарастания поля dE_s/dt от 0,08 до 0,20 кВ/(мм×с). При переключении в постоянном поле E_s изменялось от 2,5 до 25 кВ/мм, а длительность t_s от 5 до 115 с.

Пороговые поля зародышеобразования $E_{th.n}$ и ветвления $E_{th.b}$ определялись из анализа мгновенных изображений, как значения приложенного поля, при которых появлялись первые оптически различимые домены, и начиналось ветвление, соответственно. По мгновенным оптическим изображениям определялись размер и форма ДС, направление роста доменных лучей рассчитывалось по анализу угловой свертки Фурье преобразование оптического изображения итоговой ДС.

2.8 Визуализация статической доменной структуры

2.8.1 Метод силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика

Исследования топографии образца методами АСМ, статической ДС методами СМПО и эксперименты по локальному переключению поляризации были проведены с помощью зондовой нанолаборатории NTEGRA Aura (NT-MDT, Россия) и C3M MFP 3D (Asylum research, Oxford Instruments, США) (Рисунок 46).



(а) (б)

Рисунок 46 – (а) Зондовая нанолаборатория NTEGRA Aura (NT-MDT, Россия) и (б) СЗМ MFP 3D (Asylum research, Oxford Instruments, США)

При исследовании использовались универсальные зондовые датчики NSG-10/Pt (NT-MDT, Россия) с резонансной частотой ~240 кГц и радиусом закругления острия менее 35 нм.

Характеристики модулирующего напряжения для СМПО (Рисунок 47): амплитуда U_{mod} от 5 до 10 В и частота f_{mod} от 20 до 100 кГц. Использованное модулирующее напряжение не приводило к изменению доменной структуры в процессе сканирования и было достаточно для получения сигналов с высоким соотношением сигнал/шум.

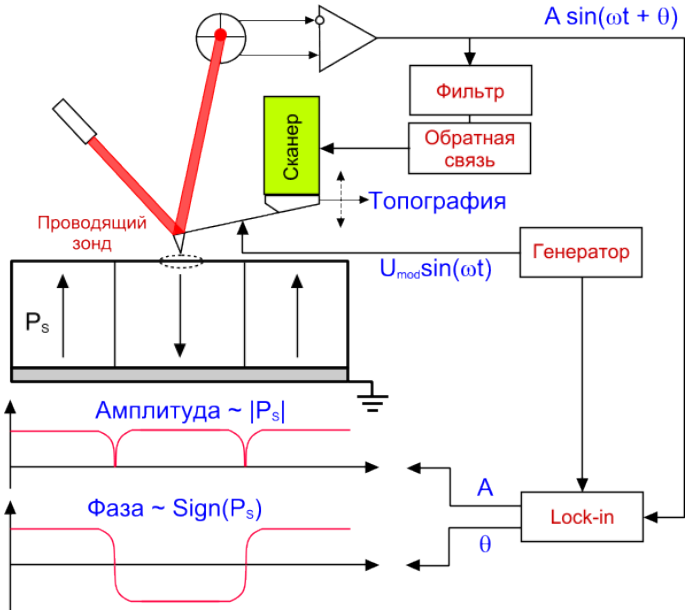


Рисунок 47 – Типичная схема для реализации метода СМПО

Полученные методом СМПО изображения являются сигналом $X = R \cdot \cos\theta$ (см. пункт 1.8.4). Необходимая обработка проводилась в

программных пакетах SPIP (Image Metrology A/S, Hørsholm, Denmark) и Gwyddion.

Для локального переключения поляризации использовались прямоугольные импульсы длительностью t_{sw} от 10 мс до 100 с и амплитудой U_{sw} от 100 до 200 В. Эффективный радиус полученных изолированных доменов определялся как $r = (S/\pi)^{0,5}$, где S – площадь изолированного домена. Строились зависимости эффективного радиуса от t_{sw} и U_{sw}.

2.8.2 Метод конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния

КМКР исследования проводились с помощью зондовой нанолаборатории NTEGRA Spectra (NT-MDT, Россия) с использованием He-Ne лазера с длиной волны 632,8 нм мощностью 9 мВт и дифракционной решетки 1800 штрих/мм со спектральным разрешением 0,8 см$^{-1}$ (Рисунок 48).

Рисунок 48 – Зондовая нанолаборатория NTEGRA Spectra (НТ-МДТ, Москва).

В основе метода КМКР для получения изображения ДС лежит определение спектров комбинационного рассеяния света при сканировании исследуемого образца вдоль определенной линии или двумерной матрицы. Изменение параметров полученных спектров, получаемое при аппроксимации их функцией Лоренца, иллюстрирует пространственное распределение ДС. В качестве таких параметров выбирают положение максимальной интенсивности и/или площадь определенного пика.

Ранее [130] было определено, что фононные моды $E(TO_8)$ и $A_1(LO_4)$ расположенные в LN вблизи 580 и 870 см$^{-1}$ позволяют с высоким соотношением сигнал/шум определить положение доменных стенок. Было

показано возрастание площади пика, соответствующего $E(TO_8)$, и уменьшение площади пика, соответствующего $A_1(LO_4)$, а также изменение положения максимума интенсивности $E(TO_8)$.

Для улучшения качественной информации изображений проводилась математическая обработка полученных параметров пиков, основанная на определении положения «центра масс» (ω_{MC}), определяемого от 500 до 1000 см$^{-1}$, в который попадают линии $E(TO_8)$ и $A_1(LO_4)$:

$$\omega_{MC} = \frac{\sum \omega_i I_i}{\sum I_i} \tag{33}$$

где ω_i и I_i – значения частоты и интенсивности соответственно.

Такая математическая обработка позволяет уменьшить влияние внешних факторов. Полученные 2D изображения соответствуют пространственному распределению ω_{MC}.

Необходимо отметить, что описанная методика является уникальной при необходимости внутриобъемного исследования ДС сегнетоэлектрических материалов без разрушения исследуемого образца. Разрешение метода составляет около 300 нм.

2.8.3 Метод сканирующей электронной микроскопии

Визуализация ДС сегнетоэлектрического материала методами сканирующей электронной микроскопии была осуществлена при использовании рабочей станции Auriga Crossbeam (Carl Zeiss, Германия) (Рисунок 40а). Методика основана на детектировании вторичных электронов, возникающих в процессе облучения поверхности исследуемого материала сфокусированным лучом электронов. Параметры вторичных электронов сильно зависят от рельефа поверхности, что позволяет получать разрешающую способность до 0,5 нм.

Для выявления ДС LN в топографии использовалось поверхностное селективное травление в чистой HF в течение 60 сек при комнатной

температуре. Такая процедура не приводит к искажениям, появляющимся при более длительном воздействии.

Ввиду диэлектрической природы LN для компенсации зарядки (накапливания заряда) его поверхности были применены ряд методов: (1) нанесение проводящего слоя Au/Pd толщиной 3-5 нм, не приводящий к искажениям рельефа, (2) использование заземленной противоположной по отношении к исследуемой стороны образца, (3) использование системы локальной компенсации поверхностного заряда Carl Zeiss.

При визуализации поверхности LN в камере СЭМ создавалось давление $\sim 10^{-6}$ мбар. Ускоряющее напряжение составляло 5 кВ, рабочая дистанция 3,3 мм, использовался InLens детектор.

При необходимости исследования ДС в объеме кристалла с субнанометровым пространственным разрешением изготавливался косой шлиф поверхности образца под углом 0,11 градусов. Дальнейшая визуализация была аналогична.

2.9 Краткие выводы к главе 2

1. Разработанный металлический контейнер позволил проводить процесс протонного обмена целой пластины исследуемого материала с контролем влажности и концентрации реагентов при более высокой температуре, чем при использовании запаянных стеклянных ампул.
2. Силовая микроскопия пьезоэлектрического отклика является не повреждающим методом визуализации доменной структуры ниобата лития на поверхности образца.
3. Конфокальная микроскопия комбинационного рассеяния является единственным не повреждающим способом визуализации доменной структуры в объеме ниобата лития с субмикронным пространственным разрешением, что особенно важно при исследовании ниобата лития с PE волноводами.

4. Сканирующая электронная микроскопия позволяет с нанометровым пространственным разрешением визуализировать доменную структуру в ниобате лития, выявленную селективным химическим травлением.
5. Эволюция доменной структуры может быть исследована при приложении поля к жидким электродам и при облучении полярной поверхности сфокусированным электронным лучом.

Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОЦЕССА СОЗДАНИЯ ГРАДИЕНТНЫХ ВОЛНОВОДОВ НА РЕГУЛЯРНУЮ ДОМЕННУЮ СТРУКТУРУ

3.1 Исследование параметров сформированной доменной структуры

При использовании метода СМПО (см. пункт 2.8.1) были получены изображения доменной структуры на поверхности образца PPLN-SPE1-ch+ (Рисунок 49). Светлая область соответствует изначальной Z^+ полярной поверхности монодоменной пластины до создания РДС. Вертикальные темные области соответствуют Z^- полярной поверхности РДС, созданной вдоль Y направления при приложении внешнего электрического поля к периодическим электродам (см. пункт 2.2). Горизонтальные участки соответствуют канальным волноводам, созданным методом мягкого протонного обмена (см. пункт 2.3).

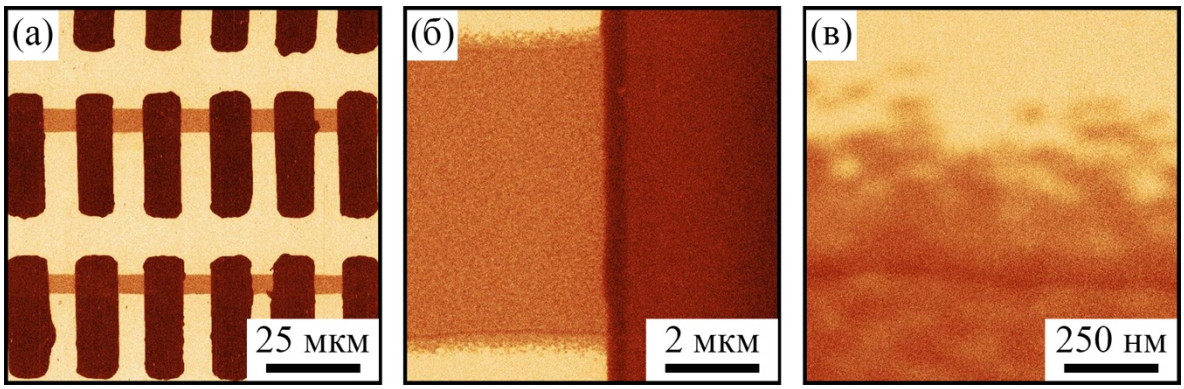


Рисунок 49 – СМПО изображения доменной структуры образца PPLN-SPE1-ch+: (а) общий вид, (б) граница полярных областей Z^-/Z^+ (вертикально) и градиентный волновод (горизонтально), (в) граница градиентного волновода в Z^+ области.

Изображение ДС канального волновода в Z^+ полярной поверхности обладали цветом, отличающимся от цветов полярных Z^+ и Z^- областей вне волновода. Так как цвет изображения ДС при использовании метода СМПО соответствует величине пьезоэлектрического отклика, величина пьезоэлектрического отклика областей с промежуточным (коричневым) цветом отличается от двух теоретически допустимых для LN величин (для Z^+ и Z^-). Возникновение такой величины пьезоэлектрического отклика может

быть объяснено при учете несквозного характера ДС внутри описываемой области: происходящее в процессе визуализации усреднение от двух соседних доменов с разным направлением вектора спонтанной поляризации приводит к появлению промежуточного значения пьезоэлектрического отклика (Рисунок 50). Более того, на границе волновода были обнаружены одиночные домены с характерным размером менее 30 нм (Рисунок 49в), что позволяет предположить о плотной нанодоменной структуре внутри канального градиентного волновода в Z^+ области. Размеры исследуемых объектов совпадают или меньше разрешающей способности метода СМПО, что не позволяет получить более качественное изображение ДС неразрушающим способом.

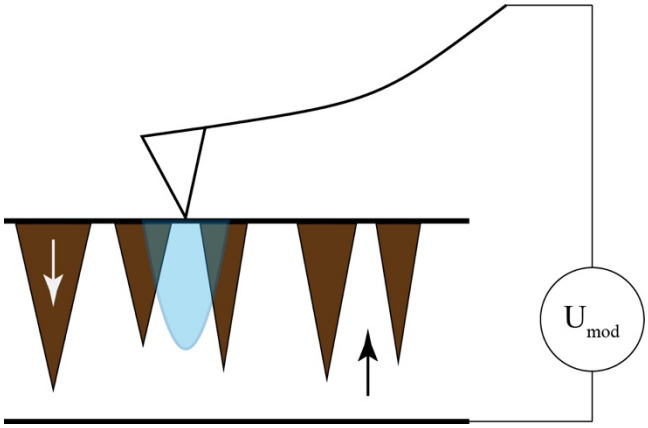


Рисунок 50 – Схема несквозной доменной структуры и распределение электрического поля от проводящего зонда СЗМ в режиме СМПО. Стрелками указано направление спонтанной поляризации.

Для визуализации ДС с более высоким пространственным разрешением был использован метод СЭМ после селективного поверхностного травления (см. пункт 2.8.3). Внутри канального волновода на Z^+ полярной поверхности было обнаружены особенности (Рисунок 51а) доменной структуры. При более детальном исследовании была выявлена плотная структура доменов треугольного формы с характерным размером 20±5 нм, с равным соотношением площадей доменов, обладающих разным направлением вектора спонтанной поляризации (Рисунок 51б). Изменение ДС внутри волновода на Z^- полярной поверхности обнаружено не было. Минимальный

размер изолированного домена, обнаруженного на границе канального волновода, составил 15 нм (Рисунок 51в).

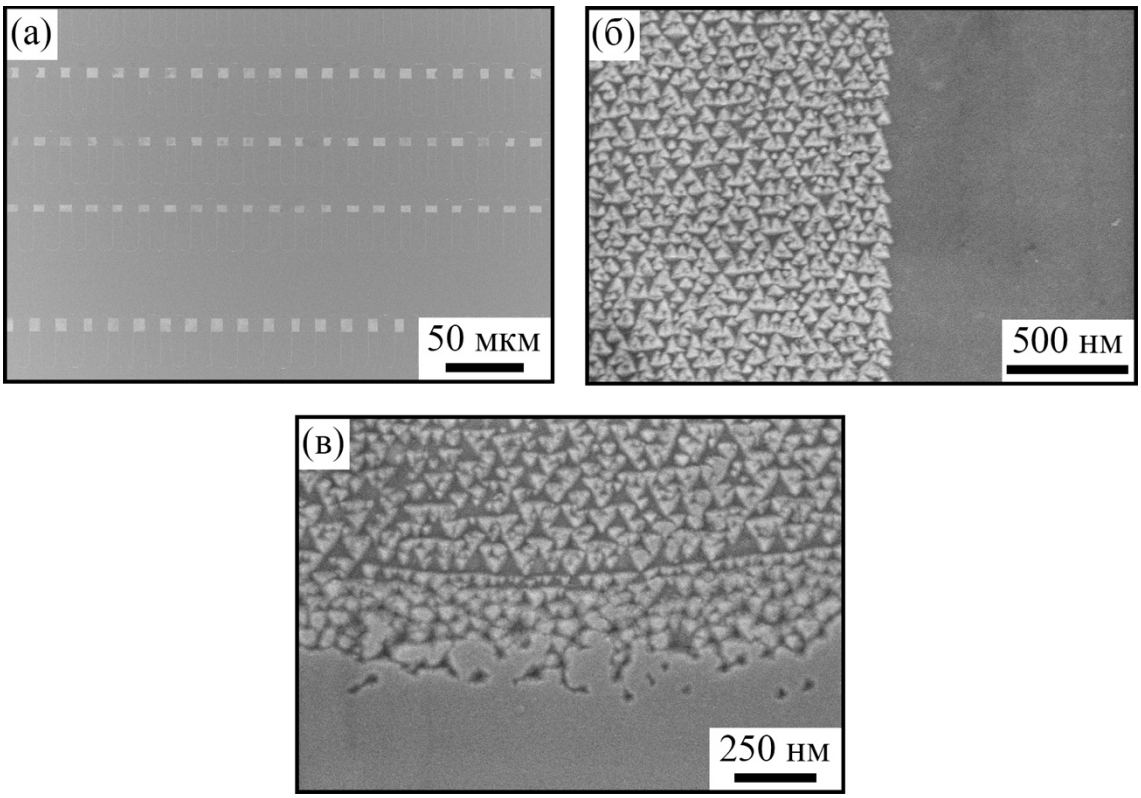


Рисунок 51 – СЭМ изображения доменной структуры образца PPLN-SPE1-ch+: (а) общий вид, (б) граница полярных областей Z^-/Z^+ внутри градиентного волновода, (в)

При исследовании противоположной стороны PPLN-SPE1-ch+, где исходной являлась Z^- полярная поверхность, а Z^+ периодическая структура была получена в процессе создания РДС и в процессе протонного обмена был сформирован планарный волновод, были обнаружены сформированные треугольные нанодомены в Z^+ области (Рисунок 52).

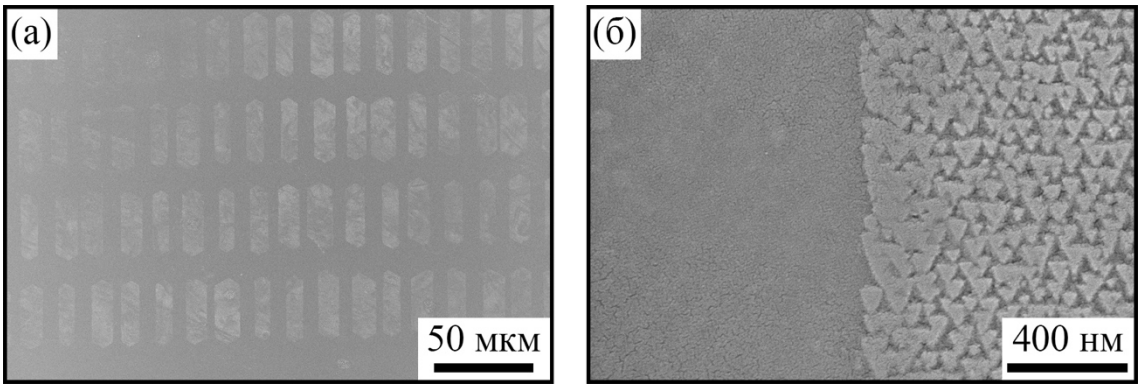


Рисунок 52 – СЭМ изображения доменной структуры образца PPLN-SPE1-ch+ (а) общий вид, (б) на границе Z^-/Z^+ внутри планарного волновода.

Этот факт не позволяет изменить лишь сторону образца для создания градиентных канальных волноводов, не вызывающих формирование нанодоменной структуры.

Для исследования сегнетоэлектрических свойств градиентного волновода, в образце PPLN-SPE1-ch+ было произведено локальное переключение поляризации при приложении прямоугольного импульса к проводящему зонду СЗМ. Матрицы полученных изолированных доменов были визуализированы при помощи СМПО (Рисунок 53). Обнаружено монотонное увеличение эффективного радиуса домена при увеличении как амплитуды так и длительности прикладываемого прямоугольного импульса.

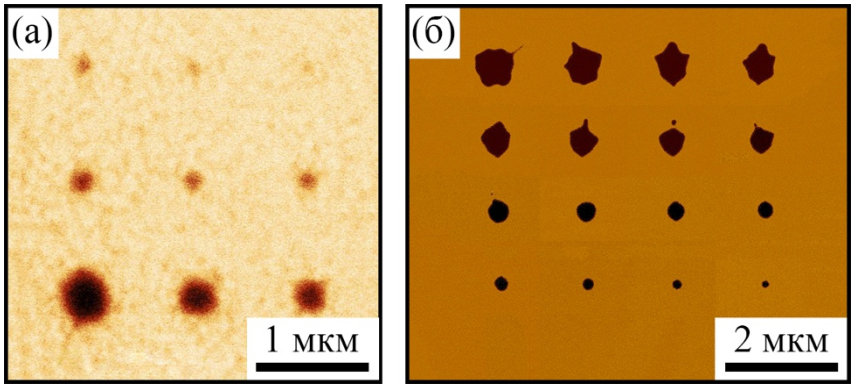


Рисунок 53 – СМПО изображения типичных матриц доменов в результате локального переключении поляризации Z^+ области образца PPLN-SPE1-ch+: (а) вне градиентного волновода, U_{sw} от 50 до 200 В, (б) внутри градиентного волновода, U_{sw} от 120 до 200 В. t_{sw} = 10 с.

Для аппроксимации полученных зависимостей $r(t_{sw})$ и $r(U_{sw})$ было использовано выражение, полученное в работе [135]:

$$r(U_{sw}) = a\times(U_{sw} - U_{th}) \text{ и } r(t_{sw}) = b\times t_{sw}^{0,5} + c, \qquad (34)$$

где a, b и c – параметры аппроксимации, U_{th} – пороговое напряжение.

Обработка результатов позволила установить, что в волноводе пороговое напряжение U_{th} = 20 В, а в области вне волновода U_{th} = 120 В. Увеличение U_{th} может быть отнесено за счет облегчения эффекта обратного переключения в волноводе, что приводит к полному исчезновению доменов переключенных при напряжениях меньших порогового значения.

Возможность переключения поляризации при приложении электрического импульса к проводящему зонду СЗМ сама по себе свидетельствует о наличии у исследуемой области сегнетоэлектрических свойств.

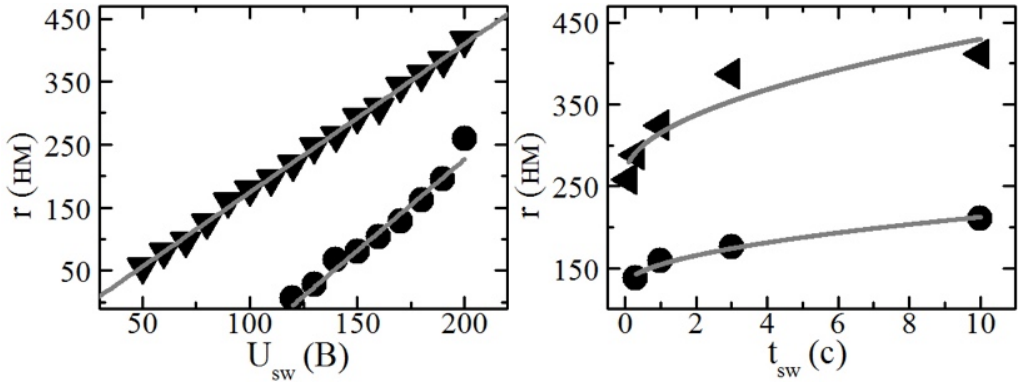


Рисунок 54 – Зависимость эффективного радиуса домена от (а) амплитуды переключающего импульса U_{sw} и (б) его длительности t_{sw}. Круги – внутри градиентного волновода, треугольники – вне градиентного волновода. Экспериментальные зависимости аппроксимированы выражением .

Поскольку максимальное пространственное разрешение неразрушающей методики визуализации ДС в объеме кристалла – КМКР – не превышает 300 нм, то для исследования глубины обнаруженной наноразмерной ДС был изготовлен косой шлиф образца LN-SPE1-pl, полировкой под углом 0,11 градуса. ДС на полученной поверхности соответствовала ДС на определенной глубине неполированного образца. Визуализация проводилась методом СЭМ. Было обнаружено изменение линейных размеров доменов, по которому было установлено, что такие домены имеют форму треугольных пирамид и среднюю длину около 14 мкм.

Очевидно, что обнаруженная ДС приводит к дополнительным потерям процесса генерации второй гармоники и не позволяет выполнить условие фазового квазисинхронизма, что выражается в значительном уменьшении эффективности процесса и в изменении спектров ГВГ.

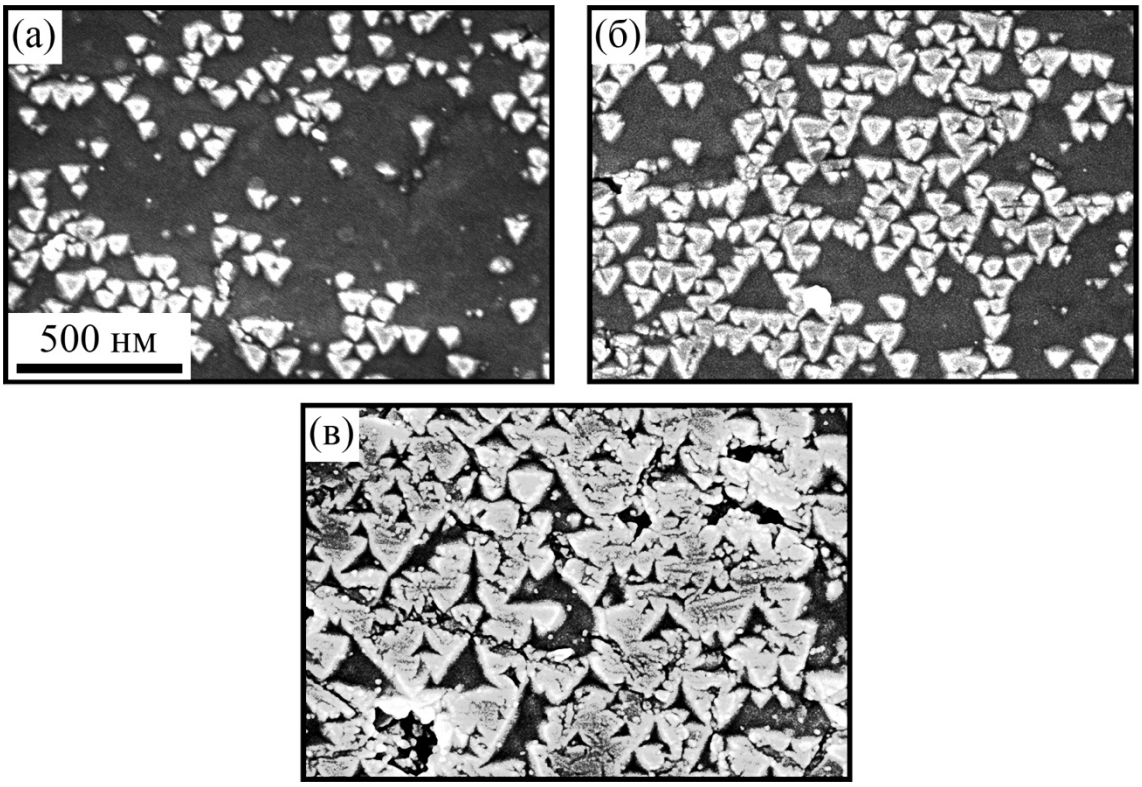


Рисунок 55 – СЭМ изображения доменной структуры (а) на поверхности, на глубине (б) 3,5 мкм и (в) 12 мкм. Косой шлиф образца LN-SPE1-pl, полировкой под углом 0,11 градуса. Черные треугольники уменьшаются с глубиной.

В дальнейшем было проведено исследование влияния параметров процесса протонного обмена на РДС с целью выявления условий, не приводящих к появлению обнаруженных нанодоменов.

3.2 Влияние скорости охлаждения после процесса протонного обмена

Процесс протонного обмена связан со значительным изменением температуры образца, что вызывает появление пироэлектрического поля, которое при превышении над пороговым приводит к переключению поляризации и к формированию доменной структуры. Для исследования этого предположения был использован образец LN-SPE1-ch-sc, при изготовлении которого скорость охлаждения после протонного обмена не превышала 5 °C/мин. Такая скорость не приводит к появлению пироэлектрического поля, больше порогового, и не происходит изменения ДС [136].

При визуализации ДС в образце PPLN-SPE1sc-ch+ было выявлено значительное изменение РДС внутри канального градиентного волновода (Рисунок 56). Обнаружено формирование нехарактерной для LN формы микроразмерной полидоменной структуры, которая полностью перестраивает РДС и не позволяет использовать при прохождении лазерного излучения явление фазового квазисинхронизма для усиления амплитуды вторичной волны НЛО процесса. При анализе величины пьезоэлектрического отклика (цветов изображения) ДС внутри и вне волновода обнаружено, что исследуемый параметр значительно меньше у полидоменной структуры внутри волновода, чем вне его. При этом размер доменов такой микроструктуры не может быть причиной изменения отклика.

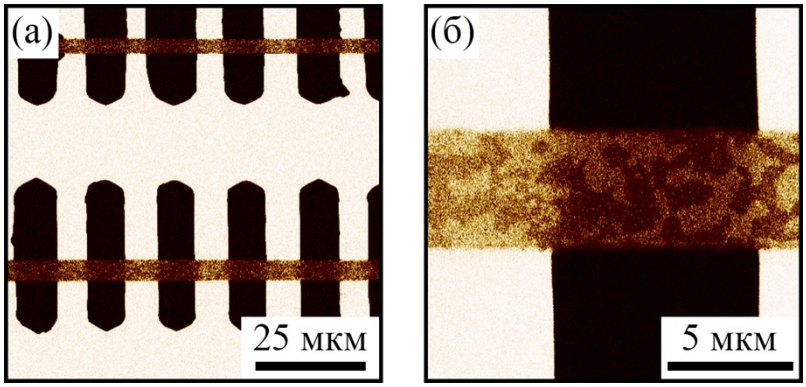


Рисунок 56 – СМПО изображения доменной структуры образца PPLN-SPE1sc-ch+: (а) общий вид, (б) граница полярных областей Z^-/Z^+ (вертикально) и градиентного волновод (горизонтально).

Детальное исследование ДС внутри канального волновода образца PPLN-SPE1sc-ch+ было произведено с помощью метода СЭМ, подтверждающее изменение РДС на нерегулярную. Обнаруженные микроразмерные области состояли из плотной нанодоменной структуры: в одной части преобладали домены Z^- ориентации, в другой – Z^+. Характерный размер нанодоменов не превышал 20 нм в одной микрообласти, и 5 нм в другой.

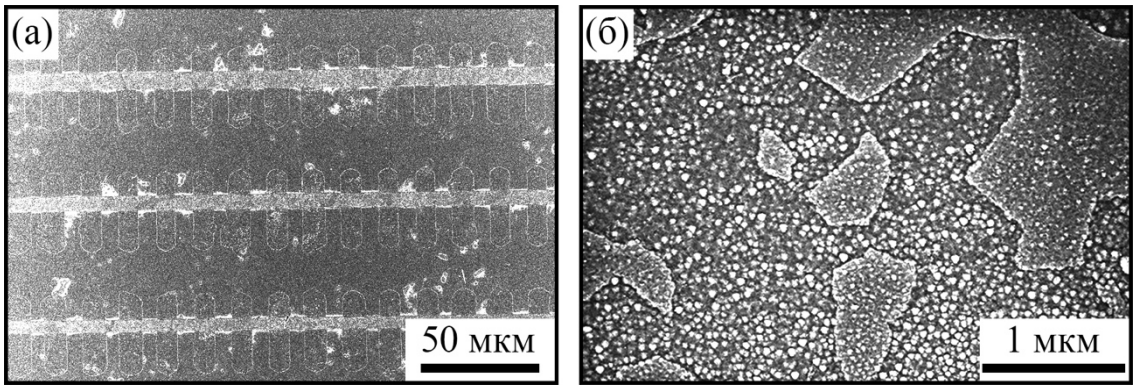


Рисунок 57 – СЭМ изображения доменной структуры образца PPLN-SPE1sc-ch+: (а) общий вид, (б) внутри градиентного волновода.

Таким образом, уменьшение скорости охлаждения в процессе протонного обмена привело к изменению ДС внутри канального волновода в сравнении с более быстрым охлаждением, но не позволило получить условия, при которых изначальная РДС не меняется.

3.3 Влияние величины изменения показателя преломления

Градиентная зависимость показателя преломления для необыкновенной волны от глубины волновода приводит к неоднородности значения вектора спонтанной поляризации по глубине. Такая неоднородность приводит к появлению дополнительных (по отношению к LN) зарядов внутри градиентного волновода, что свидетельствует о наличии внутреннего встроенного поля. При превышении порогового поля, внутреннее поле будет являться причиной переключения поляризации внутри градиентного волновода. Очевидно, что чем больше изменение показателя преломления, тем выше значение внутреннего поля. Для уменьшения величины внутреннего поля в таком случае необходимо уменьшить скорость реакции замещения ионов Li^+ на протоны H^+, что может быть достигнуто увеличением концентрации LB в бензойной кислоте. При этом изменение индекса преломления для необыкновенной волны получаемого волновода должно оставаться максимальным для обеспечения возможности распространения оптического излучения. Для этих целей был

исследован образец, волноводы которого были получены с использованием 3,1 % LB в отличии от 2,9 для предыдущих образцов серии SPE1.

Методы СМПО и СЭМ были использованы для получения изображений ДС образца PPLN-SPE2-ch+. При анализе СМПО изображений ДС не было обнаружено изменений РДС внутри канального градиентного волновода. По изображению ДС, полученному при помощи СЭМ было выявлено наличие нанодоменов размером, не превышающим 20 нм и плотностью, не превышающей 2 %. Выявленные нанодомены не приводили к заметному нарушению условий фазового квазисинхронизма для НЛО процессов.

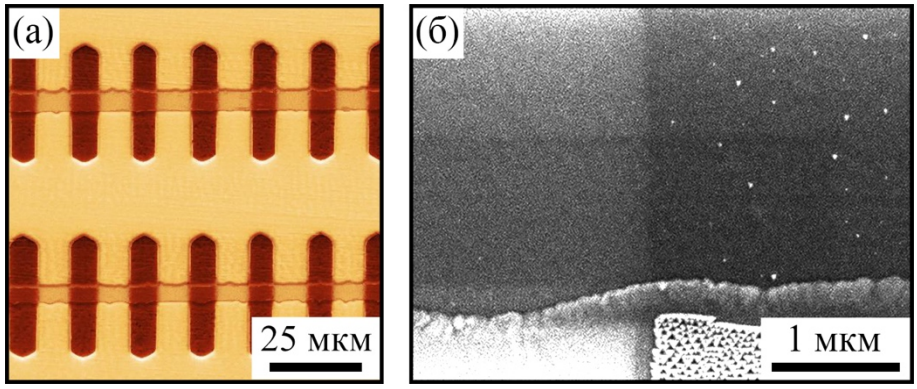


Рисунок 58 – (а) СМПО и (б) СЭМ изображения доменной структуры в образце PPLN-SPE2-ch+: границы полярных областей Z^-/Z^+ (вертикально) и градиентного канального волновода (горизонтально).

Таким образом, при увеличении концентрации LB было обнаружено значительное сокращение образующихся нанодоменов, что позволяет использовать полученные параметры процесса протонного обмена для создания волноводов, доменная структура внутри которых до и после процесса не отличаются.

3.4 Определение порогового поля зародышеобразования

Пороговое поле зародышеобразования $E_{th.n}$ является одним из ключевых параметров переключения поляризации сегнетоэлектрических материалов. Для определения $E_{th.n}$ у образцов с волноводами разных типов

протонного обмена была использована методика приложения внешнего электрического поля при использовании жидких электродов (см. пункт 2.7).

В работе [137] было показано, что увеличение толщины полученного традиционным жестким PE волновода приводит к незначительному увеличению $E_{th.n}$.

При исследовании образца LN-HPE3 с толщиной волновода больше, чем у исследованных ранее в LN-HPE1 и LN-HPE2 [137] было обнаружено значительное уменьшение величины $E_{th.n}$ (таблица 2). Для достижения увеличения толщины PE волновода при фиксированной скорости процесса необходимо увеличить время, что также приводит к появлению у ступенчатого профиля волновода градиентной части. Такой градиент, как было отмечено ранее (см. пункт 3.3), приводит к появлению внутреннего поля, уменьшающего величину $E_{th.n}$.

Таблица 2 – Пороговые поля зародышеобразования исследованных волноводов, измеренные при скорости нарастания поля 0,2 кВ/мм·с.

Образец	**Пороговое поле $E_{th.n}$, кВ/мм**	**Профиль волновода**	**Ссылки**
LN-HPE2	21,6	ступенчатый	[137]
LN-HPE1	21,3	ступенчатый	[137]
CLN	21,0	без волновода	[16]
LN-HISoPE	5,2±0,3	ступенчатый и градиентный	-
LN-HPE3	4,2±0,1	ступенчатый и градиентный	-
LN-SPE1-pl	**2,8±0,1**	градиентный	-

Для исследования величины порогового поля зародышеобразования в волноводах, профиль которых содержит только градиентную часть, были использован образец LN-SPE1-pl. Были использованы две скорости растущего поля: при dE/dt = 0,20 кВ/(мм·с) $E_{th.n}$ = 2,8±0,1, при dE/dt = 0,08 кВ/(мм·с), $E_{th.n}$ = 2,0±0,1, что является более чем десятикратным уменьшением по сравнению с CLN.

Обнаруженное уменьшение величины $E_{th.n}$ образцов с волноводом, профиль которых содержит градиентную часть, значительно изменяет

кинетику доменной структуры, на понимании стадий которой основано создание РДС при помощи приложения внешнего электрического поля.

3.5 Краткие выводы к главе 3

1. Обнаруженное образование нанодоменной структуры глубиной более 15 мкм в результате создания градиентных волноводов изменяет регулярную доменную структуры и нарушает выполнение условия фазового квазисинхронизма.
2. Уменьшение скорости мягкого протонного обмена за счет увеличения концентрации бензоата лития позволяет практически полностью избежать формирования нанодоменной структуры и сохранить выполнение условий фазового квазисинхронизма.
3. Обнаружено более, чем в десять раз, уменьшение порогового поля зародышеобразования при наличии градиентного волновода.
4. Обнаруженный эффект обусловлен наличием внутреннего встроенного поля, созданного градиентом спонтанной поляризации в волноводе.

Глава 4. ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ В НИОБАТЕ ЛИТИЯ С ПРОТОННООБМЕННЫМИ ВОЛНОВОДАМИ

Была *in situ* исследована кинетика доменной структуры при приложении внешнего электрического поля (см. пункт 2.7) в ниобате лития с поверхностными волноводами, полученными различными вариантами протонного обмена (см. пункт 1.6): жесткий протонный обмен, мягкий протонный обмен и мягкий протонный обмен с высоким изменением показателя преломления.

4.1 Жесткий протонный обмен

Для исследования кинетики ДС в LN с волноводами, полученными жестким протонным обменом, были использованы образцы с разной толщиной волноводов: LN-HPE1 – 3,4 мкм, LN-HPE2 – 4,6 мкм и LN-HPE3 – 7,8 мкм. Для каждого образца было использовано постоянное поле с амплитудой импульса E_s, превышающей пороговое поле образца E_{th}, определенное ранее (см. пункт 3.4): $\Delta E_{ex} = E_s - E_{th}$.

4.1.1 Толщина волновода 3,4 мкм

В образце LN-HPE1 при слабом превышении поля переключения ($\Delta E_{ex} \sim 0$) эволюция ДС начиналась с образования зародышей по всей области электрода (Рисунок 59а) и продолжалась ростом изолированных шестиугольных доменов (Рисунок 59б) и их слиянием (Рисунок 59в).

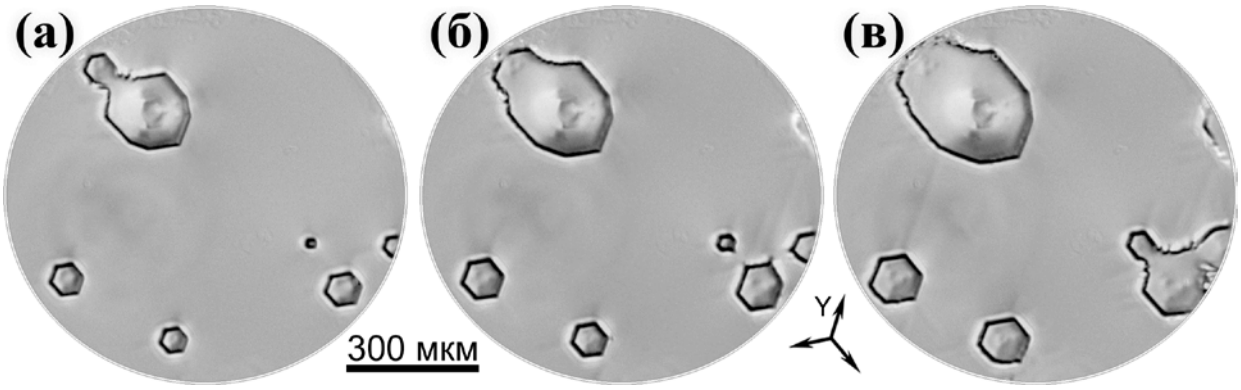


Рисунок 59 – Эволюция доменной структуры при переключении поляризации в образце LN-HPE1 при $\Delta E_{ex} \sim 0$. Время от начала переключения, с: (а) 30, (б) 90 (в) 114.

Средняя скорость увеличения размера домена (эффективного радиуса) не изменялась в течение всего процесса и составила 0,4 мкм/с (Рисунок 60).

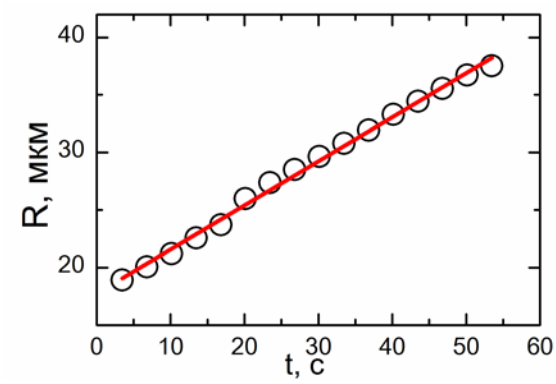


Рисунок 60 – Зависимость эффективного радиуса домена от времени.

Статическая ДС (Рисунок 61) была визуализирована с субмикронным пространственным разрешением при помощи КМКР, что позволило выявить полосовую область, состоящую из субмикронных изолированных доменов шириной около 3 мкм. Такие домены, образуясь в процессе переключения перед доменной стенкой, приводят к непрерывному ее движению.

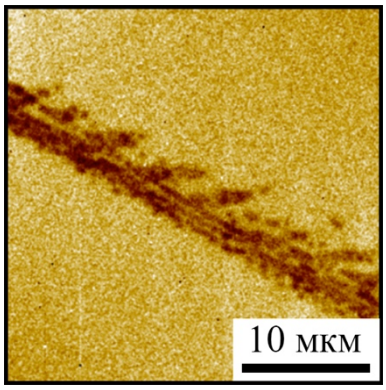


Рисунок 61 – КМКР изображение результирующей доменной структуры в образце LN-HPE1 после переключения поляризации при $\Delta E_{ex} \sim 0$.

При среднем превышении поля переключения (ΔE_{ex} = 1,2 кВ/мм) под краем электрода образовывались изолированные домены неправильной формы с широкой доменной границей (ШДГ) (Рисунок 62).

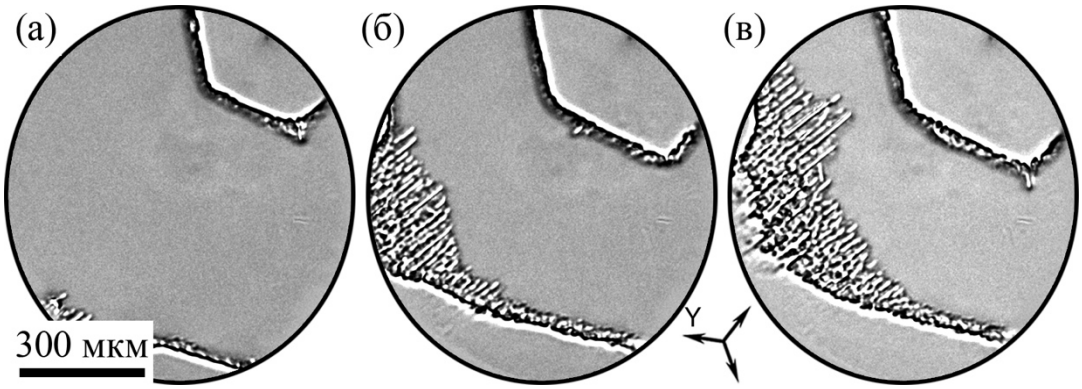


Рисунок 62 – Эволюция доменной структуры при переключении поляризации в образце LN-HPE1 при ΔE_{ex} = 1,2 кВ/мм. Время от начала переключения, с: (а) 26, (б) 30 (в) 32.

Средняя скорость изменения положения ШДГ не изменялась в течение всего процесса и составляла 14 мкм/с (Рисунок 63).

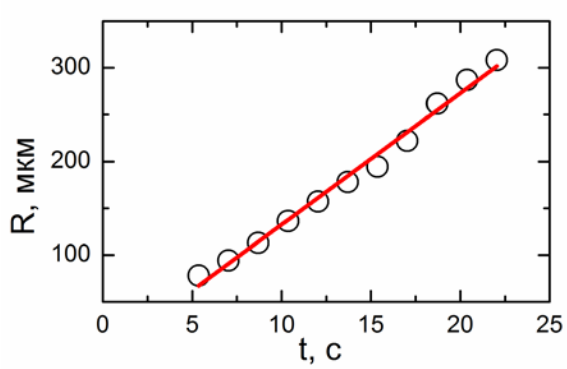


Рисунок 63 – Зависимость положения ШДГ от времени.

Обнаружена анизотропия роста доменов: ШДГ медленнее разрастается в Y^- направлении, при этом появляются узкие, разрешимые при помощи оптического микроскопа доменные лучи («стримеры»), быстро растущие вдоль Y^+ направления со скоростью до 120 мкм/с. В результате взаимодействия растущих стримеров формируется самоорганизованная квазирегулярная ДС (Рисунок 62в).

При высоком значении превышения поля переключения (ΔE_{ex} = 1,7 кВ/мм) наблюдался рост домена, сформированного под краем электрода (Рисунок 64). Боковой рост домена со скоростью 60 мкм/с (Рисунок 65а) происходил за счет слияния с появляющимися перед доменной стенкой изолированными доменами.

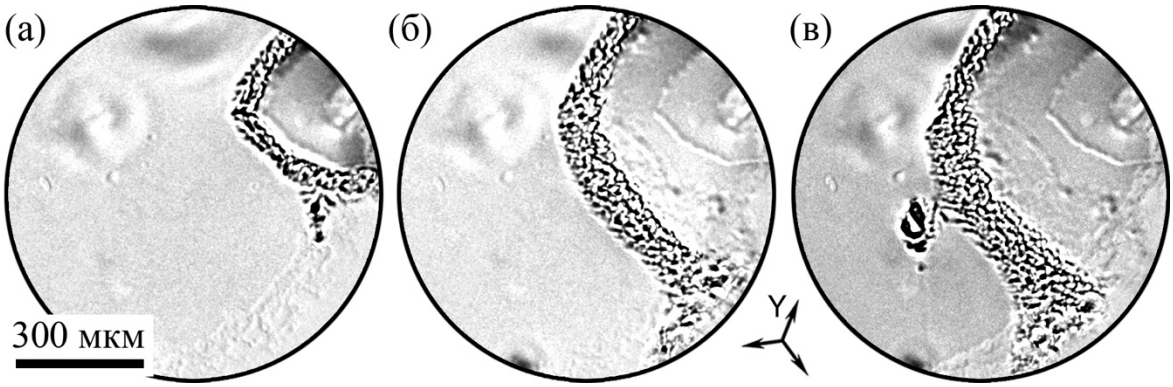


Рисунок 64 – Эволюция доменной структуры при переключении поляризации в образце LN-HPE1 при ΔE_{ex} = 1,7 кВ/мм. Время от начала переключения, с: (а) 0,7, (б) 2,4, (в) 4,0.

Рост домена сопровождался увеличением ширины ШДГ (Рисунок 65б): скорость изменения вдоль Y^+ и Y^- направлений уменьшалась от 70 мкм/с до 10 мкм/с при достижении размера домена 95 мкм и 75 мкм, соответственно (Рисунок 65б).

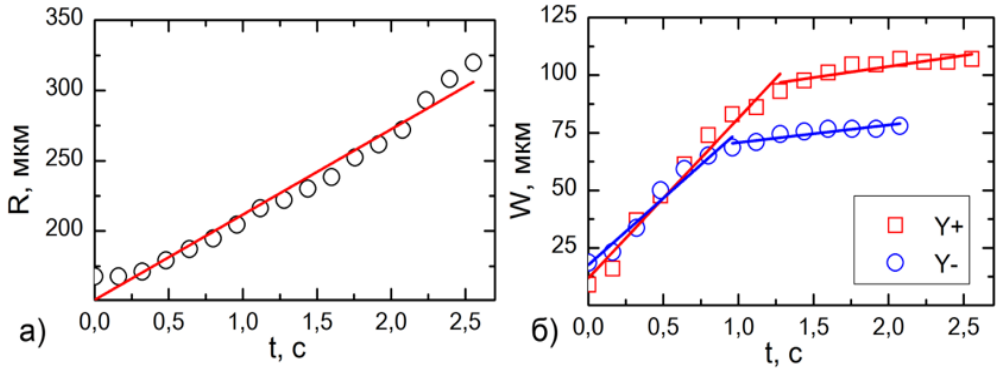


Рисунок 65 – Зависимости от времени переключения (а) размера (эффективного радиуса) растущего домена и (б) ширины доменной стенки в Y^+ (□) и Y^- (○) направлениях.

4.1.2 Толщина волновода 4,6 мкм

В образце LN-HPE2 эволюция ДС при ΔE_{ex} = 1,4 кВ/мм (Рисунок 66) начиналась с образования и роста доменов традиционной шестиугольной формы. Рост шестиугольных доменов прекращался при размере домена около 20 мкм. Дальнейшее переключение приводило к формированию стримеров на трех несмежных вершинах шестиугольного домена и их росту вдоль Y направлений. Слияние стримеров и нанодоменных цепей приводило к образованию сетчатой ДС.

При ΔE_{ex} = 2,4 кВ/мм (Рисунок 66) рост шестиугольных доменов прекращался при их размере в 10 нм. Стримеры образовывались на всех вершинах шестиугольника. Слияние стримеров приводило к образованию менее регулярной сетчатой ДС по сравнению с эволюцией ДС при ΔE_{ex} = 1,4 кВ/мм.

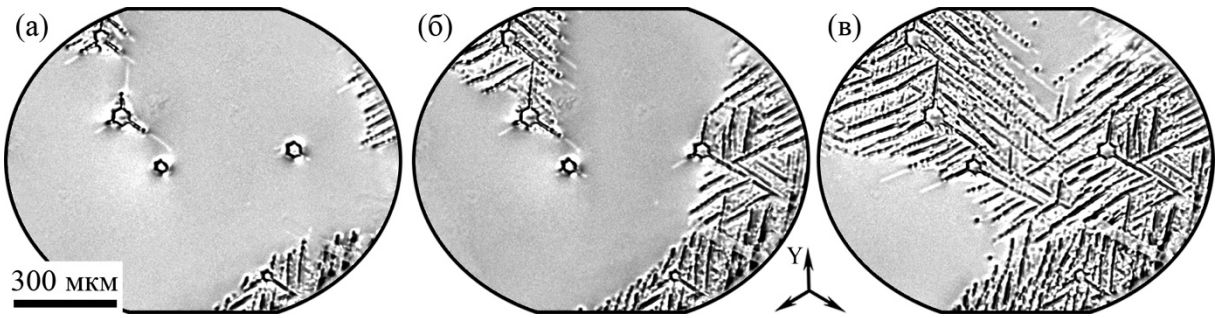


Рисунок 66 – Эволюция доменной структуры при переключении поляризации в образце LN-HPE2 при ΔE_{ex} = 1,4 кВ/мм. Время от начала переключения, с: (а) 11,5 с, (б) 13,1 с, (в) 15,0 с.

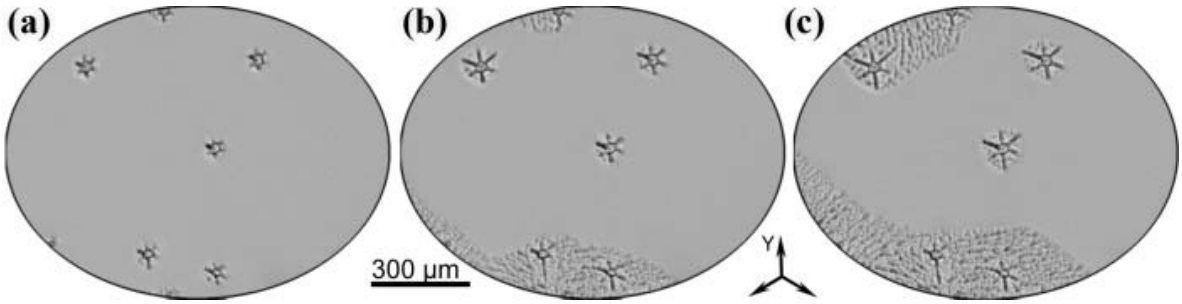


Рисунок 67 – Эволюция доменной структуры при переключении поляризации в образце LN-HPE2 при ΔE_{ex} = 2,4 кВ/мм. Время от начала переключения, с: (а) 5,19 с, (б) 5,46 с, (в) 5,66 с.

4.1.3 Толщина волновода 7,8 мкм

В образце LN-HPE3 при ΔE_{ex} = 10,8 кВ/мм выявлены три стадии роста ДС: (1) зародышеобразование, (2) рост доменных лучей, и (3) ветвление доменных лучей. Было выявлено отклонение направления роста доменных лучей на 3 градуса от Y-направления.

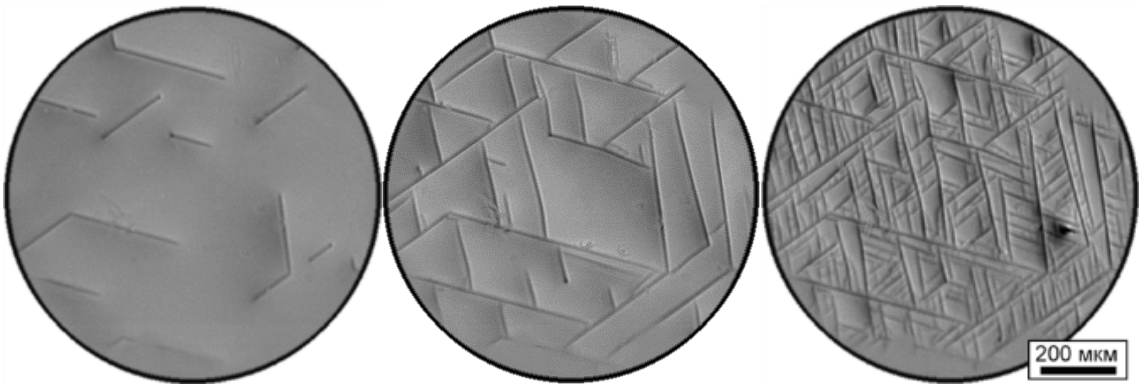


Рисунок 68 – Эволюция доменной структуры при переключении поляризации в образце LN-HPE3 при ΔE_{ex} = 10,8 кВ/мм. Время от начала переключения, с: (а) 2 с, (б) 6 с, (в) 26 с.

Анализ КМКР изображений полученной ДС на разной глубине позволил выявить четыре стадии ее формирования: (1) образование самоорганизованных цепей микродоменов, (2) образование доменных лучей при слиянии изолированных доменов, (3) потеря стабильности доменной стенки при определенной ширине и, как следствие, дискретное переключение и слияние доменов, (4) формирование квазирегулярной ДС.

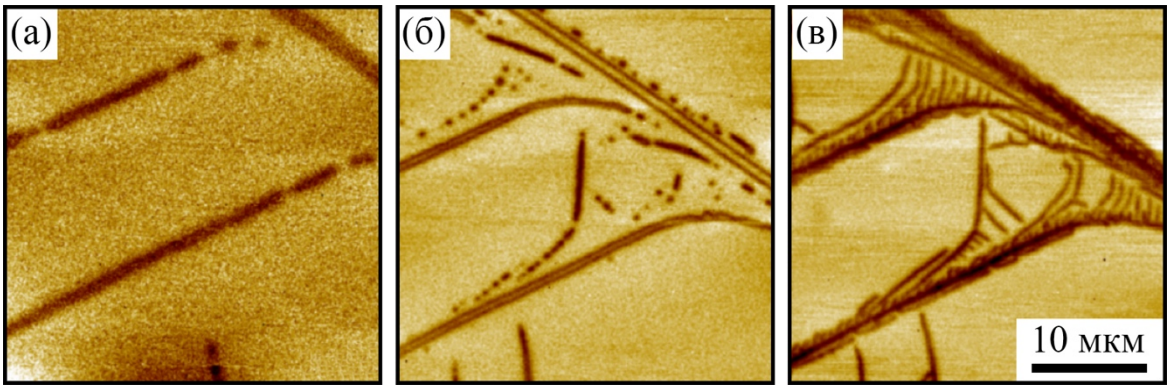


Рисунок 69 – КМКР изображения результирующей ДС на глубине, мкм: (а) 105, (б) 20, (в) 6

4.2 Мягкий протонный обмен

Для исследования кинетики ДС в LN с волноводами, полученными мягким протонным обменом, был использован образец LN-SPE1-pl. Были использованы растущее и постоянное поля.

4.2.1 Растущее поле

Кинетика ДС в LN-SPE1-pl в растущем поле при скорости нарастания dE_s/dt = 0,2 кВ/(мм×с) и амплитуде E_s = 10 кВ/мм представляла собой образование доменов на Z^- полярной поверхности и непрерывный рост доменных лучей во всех трех Y направлениях (Рисунок 70а).

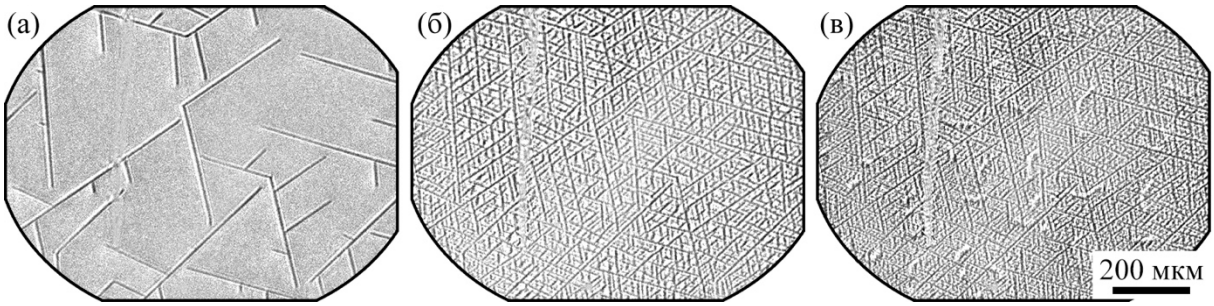


Рисунок 70 – Эволюция доменной структуры при переключении поляризации в образце LN-SPE1-pl при dE/dt = 0,20 кВ/(мм·с). Величина поля, кВ/мм: (а) 2,8, (б) 4,6, (в) 10,0.

При помощи СМПО удалось обнаружить формирование дендритной ДС на Z^- полярной поверхности.

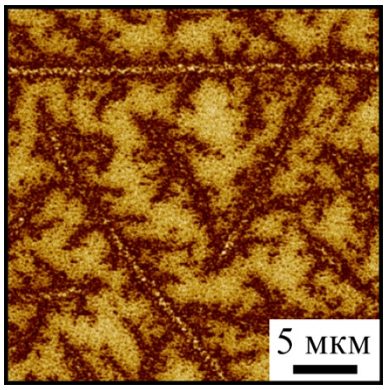


Рисунок 71 – СМПО изображения результирующей доменной структуры после переключения поляризации в образце LN-SPE1-pl при dE/dt = 0,20 кВ/(мм·с).

4.2.2 Постоянное поле

Эволюция ДС в LN-SPE1-pl при приложении постоянного поля с ΔE_{ex} = 2,5 кВ/мм состояла из трех стадий: (1) зародышеобразование, (2) одномерный рост доменных лучей и (3) отражение растущих доменных лучей.

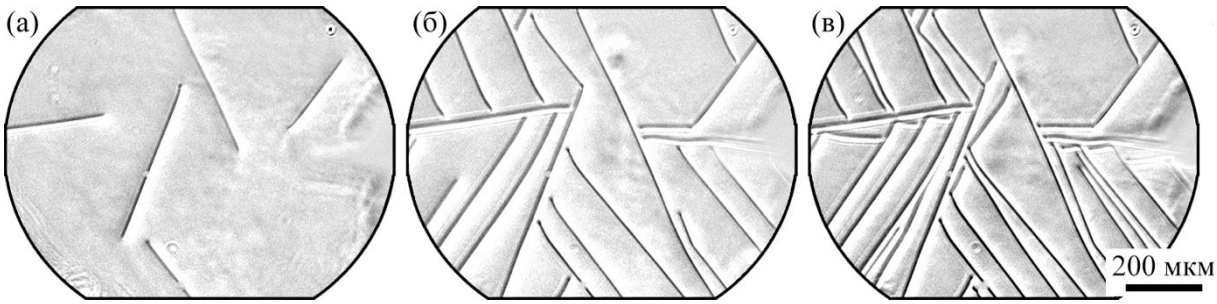


Рисунок 72 – Эволюция доменной структуры при переключении поляризации в образце LN-SPE1-pl при ΔE_{ex} = 2,5 кВ/мм. Время от начала переключения, с: (а) 16, (б) 66, (в) 166.

Для описания процесса роста была использована формула Колмогорова-Аврами для β-модели при одномерном росте [138–140]. Нормированная длина доменных лучей была вычислена из мгновенных изображений ДС:

$$q(t) = 1 - l(t)/l_{res}, \qquad (35)$$

где l_{res} – итоговая суммарная длина лучей, $l(t)$ – суммарная длина лучей в каждый момент времени.

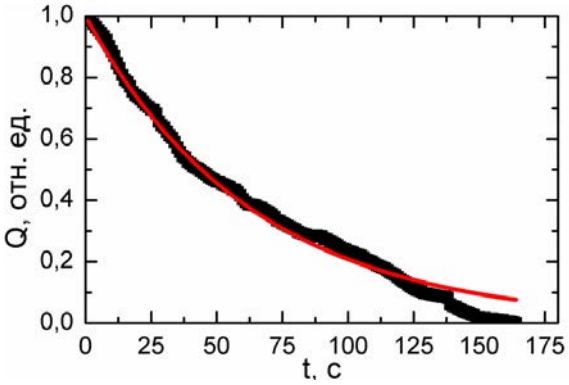


Рисунок 73 – Зависимость относительной длины доменных лучей от времени в процессе переключения в постоянном поле при ΔE_{ex} = 2,5 кВ/мм в образце LN-SPE1-pl. Экспериментальные данные аппроксимированы зависимостью (36).

Для аппроксимации было использовано выражение:

$$q(t) = q_0 \exp(-t/t_{ов}), \quad (36)$$

где $t_{ов}$ – характерная константа времени процесса переключения, $t_{ов}$ = 63,7±0,6 с

Определение отклонения направления роста от кристаллографических осей было осуществлено по угловой свертке Фурье преобразования итоговой статической ДС (Рисунок 74а). Была применена аппроксимация отдельного пика функцией Лоренца (Рисунок 74б).

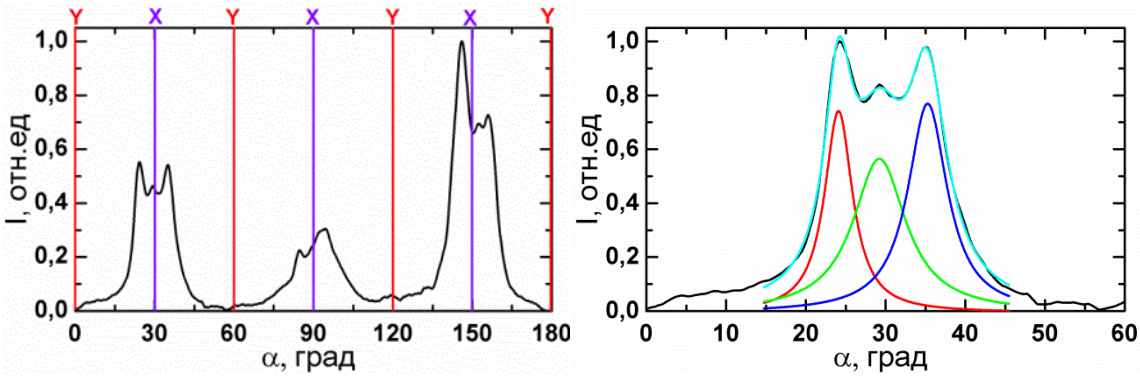


Рисунок 74 – (а) Угловая свертка Фурье преобразования результирующей доменной структуры после переключении поляризации в постоянном поле в образце LN-SPE1-pl. (б) Аппроксимация функцией Лоренца пика для направления в 30°.

Отклонение направлений роста лучей от кристаллографического Y направления составляло около 6 градусов.

4.3 Мягкий протонный обмен с большим изменением показателя преломления

Для исследования кинетики ДС в LN с волноводами, полученными мягким протонным обменом с большим изменением показателя преломления, был использован образец LN-HISoPE. Было использовано растущее поле, что позволило выявить три стадии кинетики ДС: (1) зародышеобразование (Рисунок 75а), (2) рост доменных лучей (Рисунок 75б), (3) ветвление (Рисунок 75в).

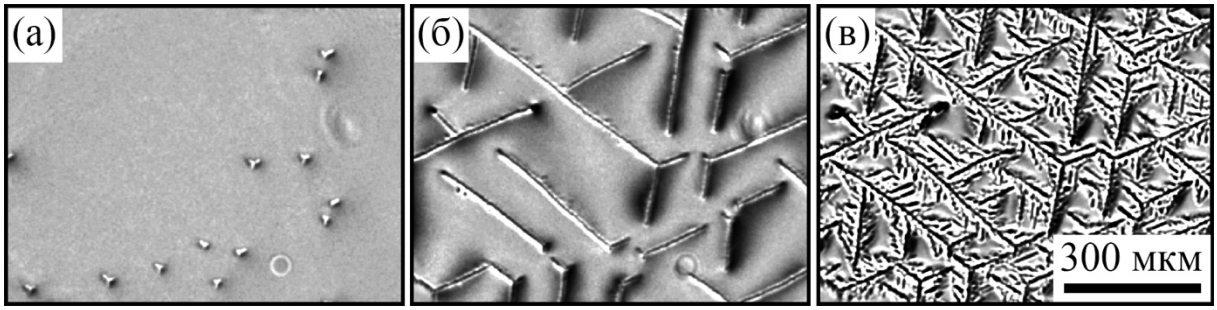


Рисунок 75 – Эволюция доменной структуры при переключении поляризации в образце LN-HISoPE при dE/dt = 0,40 кВ/(мм·с). Величина поля, кВ/мм: (а) 8,5, (б) 13,4, (в) 19,4.

При скорости нарастания поля dE/dt = 0,40 кВ/(мм·с) пороговое поле ветвления доменной структуры $E_{th.b}$ составило 10,93±0,53 кВ, было обнаружено 4 поколения ветвей. При dE/dt = 0,20 кВ/(мм·с): $E_{th.b}$ = 9,42±0,27 кВ, количество поколений ветвей 2.

По анализу КМКР изображений на разной глубине итоговой ДС выявлено формирование симметричной ШДГ в результате слияния доменного луча с изолированными нанодоменами, возникающими в результате дискретного переключения.

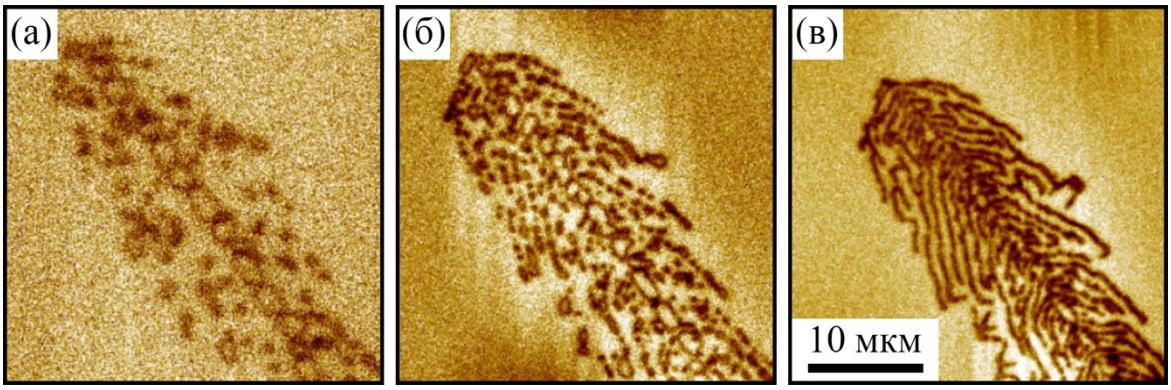


Рисунок 76 – КМКР изображение результирующей доменной структуры в образце LN-HISoPE после переключения поляризации в растущем поле на глубине (а) 20 мкм, (б) 6 мкм, (в) 3 мкм.

4.4 Краткие выводы к главе 4

1. Кинетика доменной структуры при переключении поляризации в LN с PE волноводами зависит от толщины модифицированного слоя и величины превышения приложенного поля над порогом.
2. Обнаруженное непрерывное движение доменных стенок обусловлено формированием нанодоменных структур и широкой доменной границы.
3. Формирование самоорганизованной доменной структуры, состоящей из изолированных нанодоменов и нанодоменных цепей, а также сетчатой нанодоменной структуры обусловлено эффектом коррелированного зародышеобразования.
4. В LN с градиентными волноводами обнаружено зародышеобразование, рост и ветвление доменных лучей. Выявлено существенное отклонение направлений преимущественного роста доменных лучей от кристаллографических направлений.

Глава 5. СОЗДАНИЕ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ В НИОБАТЕ ЛИТИЯ С ГРАДИЕНТНЫМИ ВОЛНОВОДАМИ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ СФОКУСИРОВАННЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ЛУЧОМ

С учетом обнаруженных изменений кинетики ДС в ниобате лития с поверхностными градиентными волноводами были подобраны параметры методики переключения поляризации при помощи сфокусированного электронного луча, предложенной в работе [83] (см. пункт 2.5).

5.1 Создание полосовой доменной структуры

Для исследования формирования доменной структуры при облучении покрытой слоем электронного резиста Z^- полярной поверхности LN с планарным градиентным волноводом был использован образец LN-SPE2-pl.

На первом этапе было произведено облучение внутри полосовых областей с использованием разной дозы облучения и расстояния между полосовыми областями. СМПО изображения ДС после удаления слоя электронного резиста (Рисунок 77) содержат чередующиеся полосовые области: темнее соответствуют изначальному направлению поляризации, светлые – полученные в результате облучения. Полученная ДС является несквозной, так как было обнаружено отсутствие доменов на противоположной стороне образца.

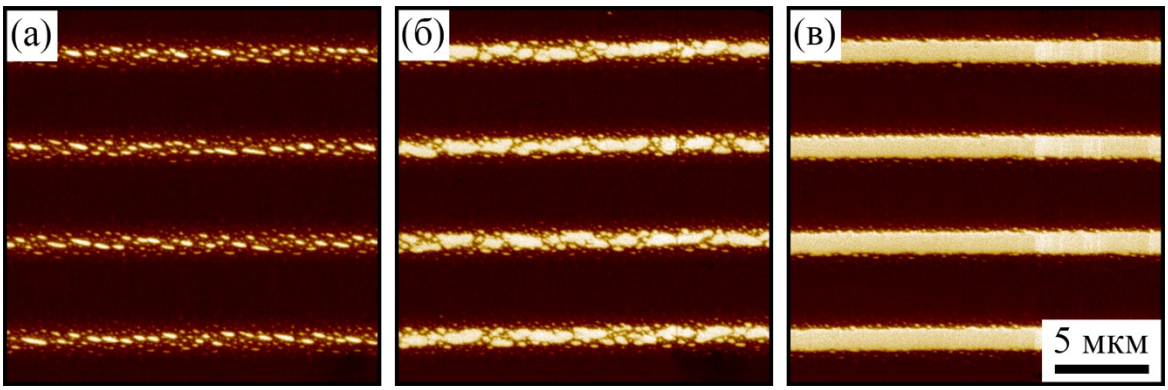


Рисунок 77 – СМПО изображение ДС после облучения Z^- поверхности образца LN-SPE2-pl электронным лучом с дозой, мкКл/см^2: (а) 0,4, (б) 0,7, (в) 1,0.

При малой величине использованной дозы облучения ДС состоит из субмикронных и микродоменов, формирующих собой полосу шириной.

Увеличение дозы приводит сначала к частичному слиянию доменов субмикронного размера (Рисунок 77б), а затем к формированию сплошного полосового домена (Рисунок 77в). Среди сформированных доменных полос при определенной дозе облучения была выбрана наиболее характерная, для которой была посчитана доля созданных облучением доменов. Было посчитана усредненная вдоль направления полосы доля в зависимости от использованной дозы (Рисунок 78).

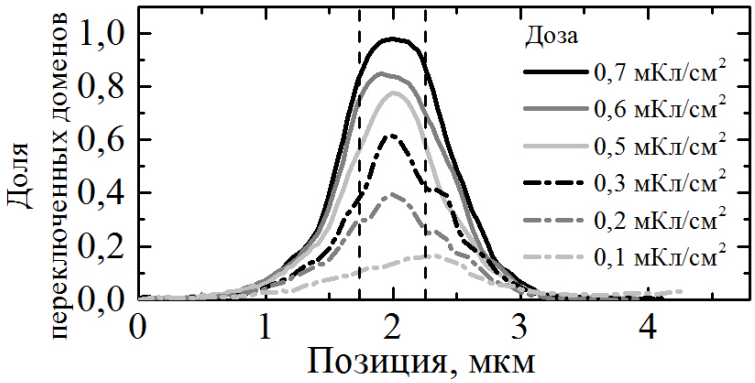


Рисунок 78 – Усредненный нормированный профиль концентрации доменов для различных доз при расстоянии между полосами 10 мкм.

При одинаковой изначально заложенной ширине области облучения и при неизменном расстоянии между полосовыми областями ширина получаемой доменной полосы остается постоянной при дозах облучения от 0,1 до 0,7 мКл/см^2. При дальнейшем увеличении дозы облучения до 1 мКл/см^2 происходит линейное увеличение ширины формируемой доменной полосы (Рисунок 79а).

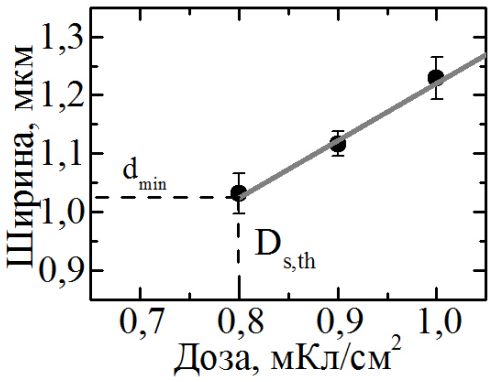


Рисунок 79 – Зависимость ширины полосовых доменов от дозы при облучении Z^- поверхности образца LN-SPE2-pl электронным лучом.

Для аппроксимации экспериментальных данных было использовано выражение:

$$d(D_s) = d_{min} + A(D_s - D_{s,th}), \quad (37)$$

где d_{min} – минимальная ширина сплошной доменной полосы, $D_{s,th}$ – пороговая доза для создания сплошной полосы доменов, A –константа.

Взаимодействие полосовых доменов между собой было изучено при дозе облучения 2 мКл/см^2. Была определена ширина полосового домена в зависимости от расстояния между полосовыми доменами (Рисунок 80).

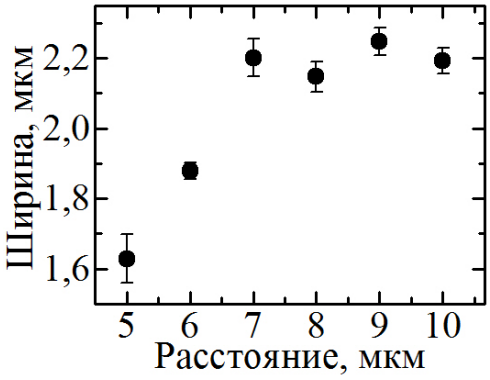


Рисунок 80 – Зависимость ширины полосовых доменов от расстояния при облучении Z^- поверхности образца LN-SPE2-pl электронным лучом.

При увеличении расстояния между полосовыми доменами до 7 мкм их ширина увеличивается и остается постоянной для больших расстояний.

Наблюдаемая эволюция доменной структуры представляет собой дискретное переключение, вызванное неэффективным экранированием деполяризующего поля в сегнетоэлектрическом материале с поверхностным градиентным волноводом (см. пункт 1.2.2). Таким образом, были выявлены следующие основные стадии формирования полосовой доменной структуры: (1) дискретное переключение – возникновение в области облучения электронным лучом изолированных микродоменов с концентрацией, уменьшающейся от середины к краям, (2) слияние растущих изолированных доменов, (3) формирование сплошного полосового домена, (4) дальнейший рост сплошного полосового домена за счет безостановочного бокового

движением доменной стенки, вызванного слиянием с изолированными микро- и нанодоменами, возникающими перед стенкой.

В отличии от скачкообразного роста, вызванного детерминированным зародышеобразованием в LN (см. пункт 1.2.3) обнаруженный механизм роста приводит к непрерывному движению доменной стенки, вызванное стохастическим зародышеобразованием. Такой тип зародышеобразование приводит к изотропии доменного роста, что быть показано при изучении роста точечных доменов.

5.2 Создание точечной доменной структуры

Исследование кинетики ДС при точечном облучении полярной Z^- поверхности покрытой слоем электронного резиста было проведено при поточечном перемещении сфокусированного луча от точки к точке, формирующих матрицу. Использованная доза была постоянна в каждой матрице. Использовались дозы от 10 до 100 пКл. Результирующая доменная структура была визуализирована методом СМПО после снятия электронного резиста (Рисунок 81).

Была получена монотонная нелинейная зависимость размеров доменов от дозы (Рисунок 81в), что аналогично результатам, полученным в MgOLN без волноводов (см. пункт 1.4). Следует отметить, что домены, получаемые в LN-SPE, более стабильны, чем в MgOLN.

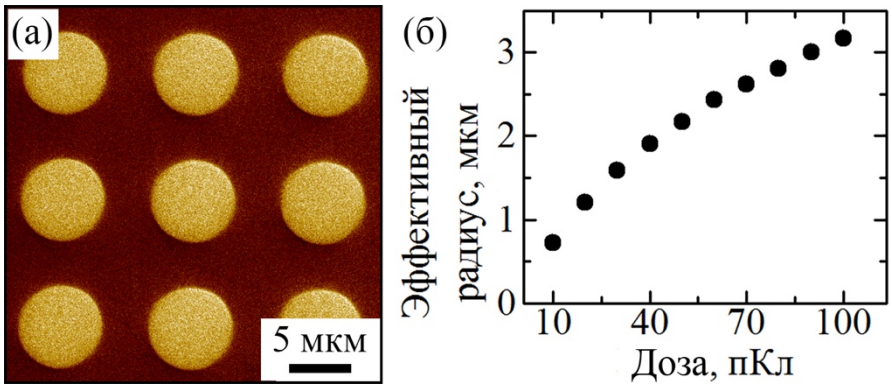


Рисунок 81 – (а) СМПО изображение доменной структуры матрицы круглых доменов. (б) Зависимость среднего эффективного радиуса от дозы экспозиции. Образец LN-SPE2-pl

Формирование круглой доменной структуры является очевидным свидетельством стохастического зародышеобразования при переключении поляризации при облучении покрытой слоем электронного резиста полярной Z^- поверхности LN с поверхностным градиентным волноводом. Такой механизм позволяет предположить возможность создания ДС произвольной формы, что является невозможным при детерминированном зародышеобразовании.

5.3 Создание доменной структуры произвольной формы

Продемонстрирована возможность создания РДС с полосовыми доменами, ориентированными вдоль X кристаллографического направления, и доменное кольцо, что свидетельствует о возможности создания доменов произвольной формы в градиентных волноводах.

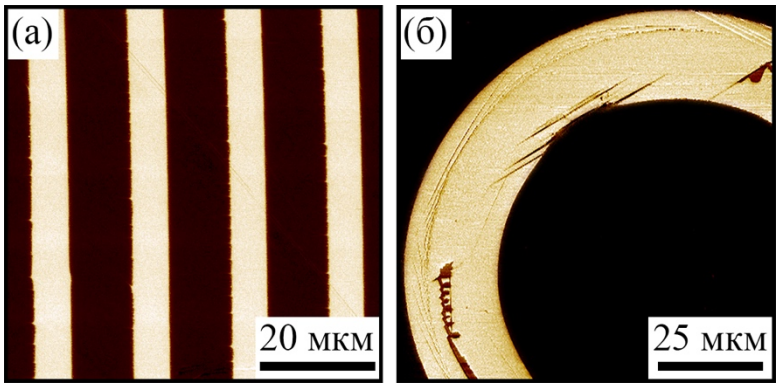


Рисунок 82 – СМПО изображения (а) регулярной доменной структуры, ориентированной вдоль X кристаллографического направления и (б) домена в форме кольца в образце LN-SPE2-pl. Исходное состояние - темное, полученная доменная структура – светлая.

5.4 Создание регулярной доменной структуры в канальных градиентных волноводах

Полученные результаты позволяют оптимизировать процедуру создания РДС в образце с градиентными канальными волноводами.

В LN-SPE2-ch– была создана РДС с периодом от 15,8 до 16,4 мкм. Скважность ДС контролировалась подбором параметров облучения. Поверхность образца после удаления непроявленной части электронного

резиста была визуализирована с помощью поляризационного микроскопа (Рисунок 83).

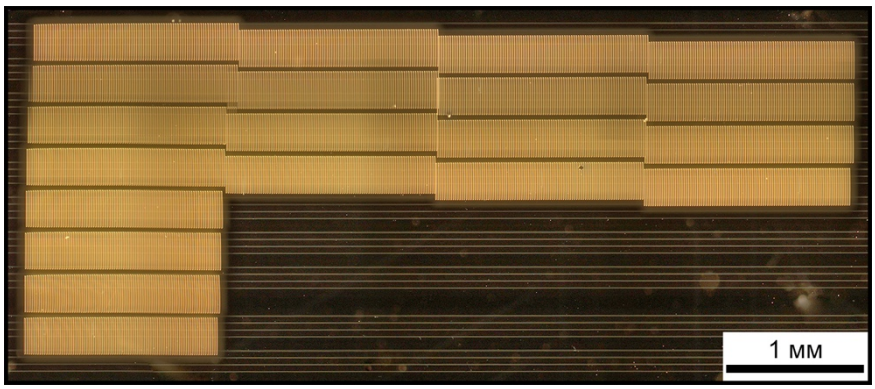


Рисунок 83 – Изображение проявленного электронного резиста.

Используемое оборудование позволяло получать ДС в области размерами 1,5 х 1,5 мм^2. Для создания ДС большей площади использовалось передвижение предметного стола электронного микроскопа, что приводило к локальным нарушениям периодичности (Рисунок 84б).

Доменная структура была визуализирована после удаления электронного резиста (Рисунок 84а). Было выявлено формирование РДС с заложенным при создании периодом. Скважность ДС близка к 0,4.

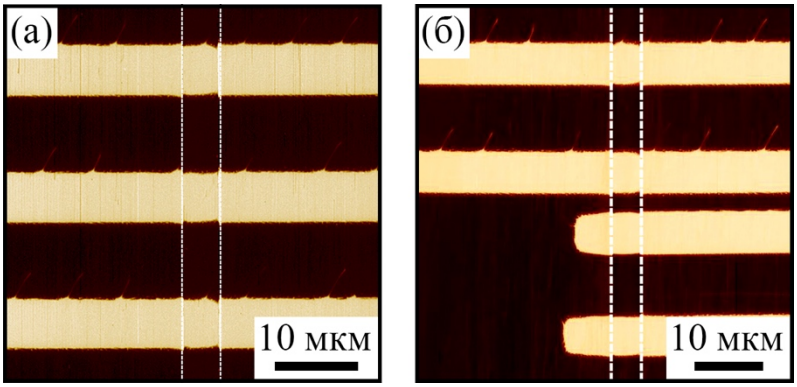


Рисунок 84 – СМПО изображения (а) регулярной доменной структуры (горизонтально) и канального градиентного волновода (вертикально), (б) области локального нарушения РДС. Положение канального волновода выделено пунктирной линией.

Используемые для создания РДС параметры были оптимизированы с учетом эффектов, вызванных наличием градиентного волновода. Тем не менее, не было обнаружено значительных отличий в геометрии РДС внутри

и вне градиентного волновода. Более того, в обеих областях было выявлено формирование пальцеобразных структур и нанодоменов (Рисунок 85).

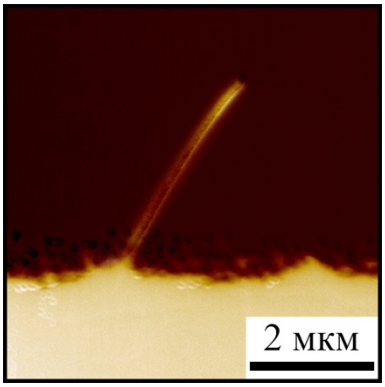


Рисунок 85 – СМПО изображения пальцеобразного домена.

Длина пальцеобразных структур составила 3 мкм, средний период – 3,6 мкм как в канальном градиентном волноводе так и вне его. Обнаружены изолированные субмикронные и нано-домены также вокруг всего полосового домена вне зависимости от волновода. Вероятнее всего, причиной изменения кинетики роста вне градиентного канального волновода по сравнению с необработанным LN является наличие остаточного слоя SiO_2, защищающего LN от процесса протонного обмена (см. пункт 2.3.1). Тем не менее, полученная РДС вне канального волновода позволит увеличить эффективность НЛО процессов в случае превышения размера моды лазерного излучения над размерами волновода.

Для определения возможности использования полученных РДС в канальных градиентных волноводах в качестве НЛО устройств был исследован процесс генерации второй гармоники.

5.5 Краткие выводы к главе 5

1. Детальное исследование формирования доменной структуры при помощи сфокусированного электронного луча в канальных и планарных градиентных волноводах в монокристаллах ниобата лития, показало, что при нанесении на поверхность слоя резиста возможно формирование регулярной доменной структуры в PE волноводах.

2. Формирование субмикронных доменов при переключении в PE волноводах обусловлено дискретным переключением, вызванным неэффективностью экранирования деполяризующего поля из-за наличия модифицированного поверхностного слоя.
3. Измеренная зависимость размеров доменов от дозы и периода структуры может быть использована для оптимизации параметров создания регулярных доменных структур.
4. Продемонстрированная возможность создания доменов произвольной формы при комнатной температуре отнесена за счет наличия нанодоменов качественно изменивших механизм генерации ступеней на доменной стенке.
5. Разработанная методика переключения сфокусированным электронным лучом позволяет создавать регулярную доменную структуру после создания канальных градиентных волноводов.

Глава 6. ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕНЕРАЦИИ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ В ГРАДИЕНТНЫХ КАНАЛЬНЫХ ВОЛНОВОДАХ

Исследование процесса генерации второй гармоники было проведено в градиентных канальных волноводах (см. пункт 2.3) с РДС, полученной при облучении сфокусированным электронным лучом Z^- полярной поверхности LN, покрытой слоем резиста (см. пункт 5.4). Были получены спектры ГВГ для градиентных канальных волноводов шириной 5, 6, 7 и 8 мкм и РДС с параметрами: период 16,0, 16,2 и 16,4 мкм и длина 1,5 и 6,0 мм.

Все полученные спектры ГВГ у волноводов, идущих через РДС длиной 1,5 мкм, обладали четким пиком, форма которого соответствует ожидаемой (см. пункт 1.7.3). ГВГ спектры для РДС с периодом 15,8 мкм получены небыли ввиду ограниченности диапазона усиления используемого усилителя. Из-за локальных нестабильностей РДС, вызванных необходимостью перемещать предметный стол СЭМ при записи РДС длиной более 1,5 мм большинство волноводов, идущих через РДС длиной 6 мм, пересекают участки РДС разных периодов. Также данные локальные однородности нарушают условие фазового квазисинхронизма. Эти факты приводят к появлению нескольких пиков в спектре ГВГ, что не позволяет определить зависимости параметров ГВГ спектра от периода РДС или от ширины волновода.

При постоянном периоде РДС и увеличении ширины исследованного градиентного волновода пик ГВГ спектра смещается вправо (Рисунок 86).

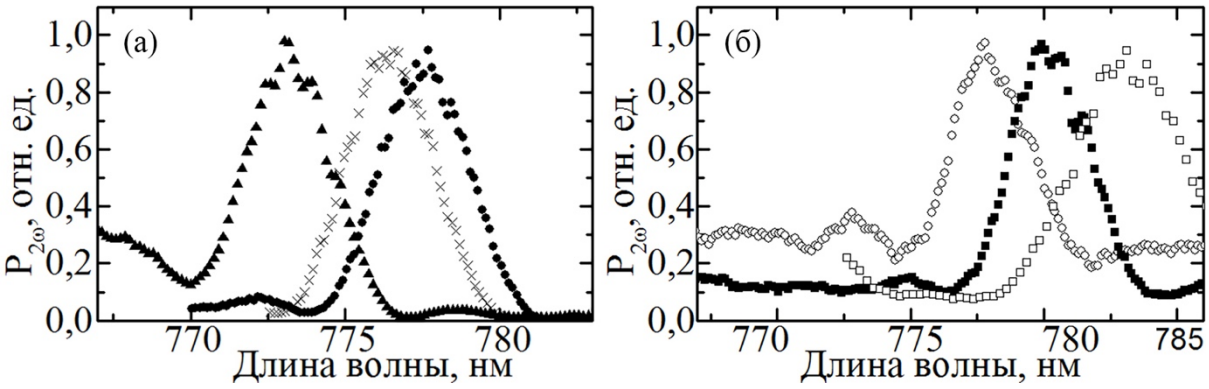


Рисунок 86 – Спектры ГВГ волноводов разной шириной: (а) – 5, 7, 8 мкм, период РДС 16,2 мкм, (б) 5, 6, 8 мкм, период РДС 16,4 мкм.

При постоянной ширине градиентного канального волновода и увеличении периода РДС пик ГВГ спектра также смещается вправо Рисунок 87.

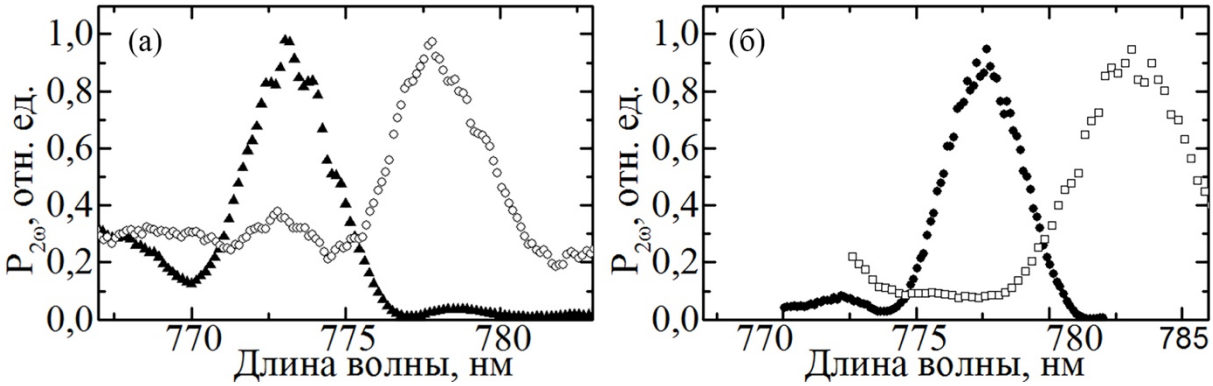


Рисунок 87 – Спектры ГВГ РДС с разным периодом и постоянной шириной волновода: (а) 5 мкм и (б) 8 мкм

Ширина пика уменьшается при увеличении длины РДС (Рисунок 88).

Рисунок 88 – Спектры ГВГ при разной длине РДС.

Параметры, полученные при аппроксимации всех описанных ГВГ спектров уравнением (32), приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Основные параметры волноводов и полученных спектров ГВГ.

	▲	×	●	○	■	□	▼
L, мм	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	6,0
Λ, мкм	16,2	16,2	16,2	16,4	16,4	16,4	16,0
W, мкм	5	7	8	5	6	8	5
μ, нм	773,2	776,4	777,6	778,0	780,3	783,2	770,2
σ, нм	3,3	3,3	3,4	4,3	3,7	4,5	0,9
η, %/(Вт×см^2)	8	28	48	1	11	10	36

Все полученные изменения параметров пика спектра ГВГ соответствуют ожидаемым: (1) увеличение ширины канального волновода,

приводящее к увеличению его эффективного индекса, и (2) увеличении периода РДС являются причиной изменения условий фазового квазисинхронизма.

При исследовании распределения энергии фундаментальной и вторичной волн были получены их изображения, соответствующие фундаментальным модам (Рисунок 89а,б). Энергия вторичной волны квадратично зависит от энергии фундаментальной (Рисунок 89в).

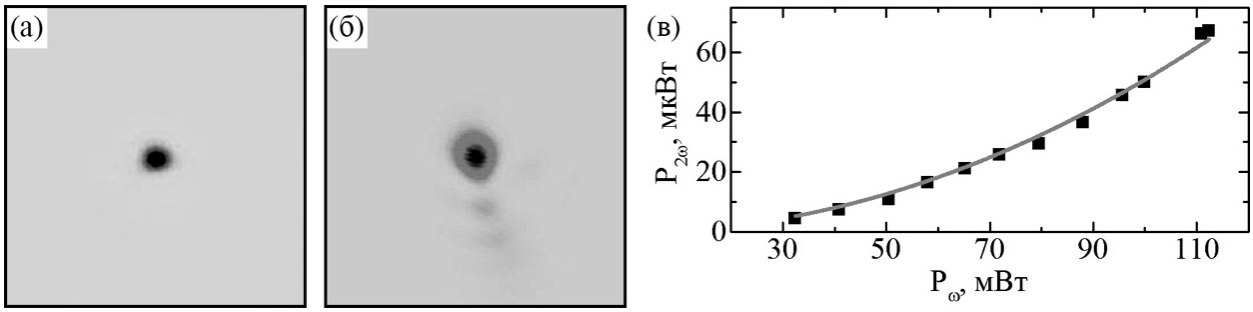


Рисунок 89 – Пространственное распределение энергии (а) фундаментальной и (б) вторичной волн. (в) Зависимость энергии вторичной волны $P_{2\omega}$ от энергии фундаментальной P_{ω}.

Исследуемые канальные волноводы были сконструированы как одномодовые для лазерного излучения с длиной волны в диапазоне 1500 – 1600 нм (фундаментальная волна). При распространении по такому волноводу лазерного излучения с длиной волны в диапазон 750 – 800 нм (вторичная волна) возможно возникновение до трех мод, каждая из которых обладает своей константой распространения, а значит условия фазового квазисинхронизма для них различны. Период РДС был выбран так, чтобы условие фазового квазисинхронизма выполнялось только для фундаментальной моды вторичной волны. Полученные распределения энергии полностью подтверждают заложенные при создании параметры.

При использовании классического метода создания РДС (см. пункт 2.2) на первом этапе и создании градиентных канальных волноводов на втором существует неопределенность получаемых параметров спектра ГВГ из-за невозможности контролирования изменения показателя преломления при протонном обменен с необходимой точностью. Этот факт приводит к

необходимости создания набора РДС с незначительным отличием периода при необходимости соответствия условиям фазового квазисинхронизма для генерации строго определенной волны, что значительно осложняет создание и исследование НЛО устройств.

При создании канальных волноводов на первом этапе и РДС при облучении сфокусированным электронным лучом на втором появляется возможность точного определения изменения индекса преломления каждого конкретного волновода и корректировки параметров РДС для генерации вторичной волны со строго определенными параметрами.

6.1 **Краткие выводы к главе 6**

1. Получена генерация второй гармоники лазерного излучения с длиной волны в полосе пропускания телекоммуникационных систем. Параметры спектра ГВГ соответствуют заложенным параметрам.
2. Зависимость положения пика ГВГ от ширины канального градиентного волновода объяснена изменением эффективного индекса волновода.
3. Максимальная эффективность преобразования составила 48 %/(Вт×см^2)

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

Проведенные систематические исследования особенностей кинетики ДС при переключении поляризации при приложении внешнего электрического поля и при помощи сфокусированного электронного луча в LN с приповерхностными волноводами, полученными различными вариантами метода протонного обмена, позволили сделать следующие основные выводы:

1. Впервые обнаружена деградация регулярной доменной структуры, за счет образования нанодоменов глубиной до 15 мкм в градиентных канальных волноводах после завершения протонного обмена. Показано, что уменьшение градиента в волноводе позволяет избежать деградации.
2. Впервые обнаружено гигантское уменьшение порогового поля зародышеобразования в градиентных волноводах, которое вызвано формированием в приповерхностном слое незаэкранированного деполяризующего поля.
3. Обнаружено дискретное переключение поляризации в ниобате лития со ступенчатыми планарными волноводами, вызванное уменьшением эффективности внешнего экранирование деполяризующих полей, а также формирование и рост доменных лучей при наличии градиента поляризации, вызванные неэффективным объемным экранированием.
4. Обнаружен эффект изотропного роста доменов при облучении сфокусированным электронным лучом ниобата лития с градиентным планарным волноводом, обусловленный слиянием растущего домена с изолированными нанодоменами.
5. Продемонстрирована возможность создания регулярной доменной структуры сфокусированным электронным лучом в ниобате лития с канальными градиентными волноводами, и получена генерация второй гармоники лазерного излучения с длиной волны в полосе пропускания для телекоммуникационных систем.

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

1. LN – ниобат лития
2. ИОС – интегрально-оптическая система
3. РДС – регулярная доменная структура
4. ДС – доменная структура
5. P_s – спонтанная поляризация
6. E_c – коэрцитивное поле
7. T_c – температура Кюри
8. d_{ij} – пьезоэлектрический коэффициент
9. n_0 – показатель преломления для обыкновенной волны
10. n_e – показатель преломления для необыкновенной волны
11. E_{loc} – локальное значение электрического поля
12. E_{ex} – внешнее поле
13. E_{rd} – остаточное деполяризующее поле
14. E_b – поле объемного экранирования
15. E_{dep} – деполяризующее поле
16. E_{th} – пороговое поле
17. R – параметр неэффективности экранирования
18. t_s – время переключения
19. τ_{scr} – характерное время внутреннего экранирования
20. ШДГ – широкая доменная граница (broad domain boundary)
21. CLN – ниобат лития конгруэнтного состава
22. КМКР – конфокальная микроскопия комбинационного рассеяния
23. СМПО – силовая микроскопия пьезоэлектрического отклика
24. АСМ – атомно-силовая микроскопия
25. SLN – ниобат лития стехиометрического состава
26. MgOLN – ниобат лития конгруэнтного состава, легированный MgO
27. ГВГ – генерация второй гармоники
28. ЭЛ – электронный луч

29. k – волновое число,
30. n – показатель преломления,
31. β – константа распространения,
32. N_{eff} – эффективный индекс моды
33. APE – протонный обмен с последующим отжигом
34. RPE – обратный протонный обмен
35. ρ – концентрация бензоата лития
36. BA – бензойная кислота
37. HISoPE – мягкий протонный обмен с высоким изменением показателя преломления
38. SPE – мягкий протонный обмен
39. PE – жесткий протонный обмен
40. Λ – период регулярной доменной структуры
41. СЭМ – сканирующий электронный микроскоп
42. U_{mod} – амплитуда модулирующего напряжения
43. λ – длина волны
44. θ_p – угол призмы
45. n_p – показатель преломления призмы
46. D – доза облучения
47. P_{ω} – мощности фундаментальной волны
48. $P_{2\omega}$ – мощности вторичной волны
49. η – нормированная эффективность преобразования
50. E_s – амплитуда внешнего электрического поля
51. dE_s/dt – скоростью нарастания поля
52. $E_{th.n}$ – пороговое поля зародышеобразования
53. $E_{th.b}$ – пороговое поля ветвления
54. f_{mod} – частота модулирующего напряжения
55. t_{sw} – длительность прямоугольного импульса
56. U_{sw} – амплитуда прямоугольного импульса

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Matthias B.T. Ferroelectricity in the Ilmenite Structure / B.T. Matthias, J.P. Remeika // Physical Review. – 1949. – Vol. 76. – № 12. – P. 1886-1887.
2. Schweinler H.C. Ferroelectricity in the Ilmenite Structure / H.C. Schweinler // Physical Review. – 1952. – Vol. 87. – № 1. – P. 5-11.
3. Ballman A.A. Growth of Piezoelectric and Ferroelectric Materials by the CzochraIski Technique / A.A. Ballman // Journal of the American Ceramic Society. – 1965. – Vol. 48. – № 2. – P. 112-113.
4. Федулов С.А. Применение метода Чохральского для выращивания монокристаллов $LiNbO_3$, $LiTaO_3$, $NaNbO_3$ / С.А. Федулов, З.И. Шапиро, Ю.В. Шапиро // Кристаллография. – 1965. – Vol. 10. – № 2. – P. 268-270.
5. Nassau K. Ferroelectric lithium niobate. 1. Growth, domain structure, dislocations and etching / K. Nassau, H.J. Levinstein, G.M. Loiacono // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1966. – Vol. 27. – № 6-7. – P. 983-988.
6. Weis R.S. Lithium niobate: Summary of physical properties and crystal structure / R.S. Weis, T.K. Gaylord // Applied Physics A Solids and Surfaces. – 1985. – Vol. 37. – Lithium niobate. – № 4. – P. 191-203.
7. Smith R.T. Temperature Dependence of the Elastic, Piezoelectric, and Dielectric Constants of Lithium Tantalate and Lithium Niobate / R.T. Smith // Journal of Applied Physics. – 1971. – Vol. 42. – № 6. – P. 2219.
8. Acoustic spectroscopy of lithium niobate: Elastic and piezoelectric coefficients / H. Ogi [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2002. – Vol. 92. – № 5. – P. 2451.
9. Müller M. Visualization of ferroelectric domains with coherent light / M. Müller, E. Soergel, K. Buse // Optics Letters. – 2003. – Vol. 28. – № 24. – P. 2515.

10. Growth and characterization of MgO doped near stoichiometric $LiNbO_3$ crystals as a new nonlinear optical material / K. Niwa [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 2000. – Vol. 208. – № 1-4. – P. 493-500.

11. Crystal growth and low coercive field 180° domain switching characteristics of stoichiometric $LiTaO_3$ / K. Kitamura [et al.] // Applied Physics Letters. – 1998. – Vol. 73. – № 21. – P. 3073.

12. Stoichiometric Mg:$LiNbO_3$ as an effective material for nonlinear optics / Y. Furukawa [et al.] // Optics Letters. – 1998. – Vol. 23. – № 24. – P. 1892.

13. Periodic poling of magnesium-oxide-doped stoichiometric lithium niobate grown by the top-seeded solution method: / L. Huang [et al.] // Applied Physics B. – 2001. – Vol. 72. – № 3. – P. 301-306.

14. The role of nonstoichiometry in 180° domain switching of $LiNbO_3$ crystals / V. Gopalan [et al.] // Applied Physics Letters. – 1998. – Vol. 72. – № 16. – P. 1981.

15. Shur V.Y. Nano- and micro-domain engineering in normal and relaxor ferroelectrics / V.Y. Shur // Handbook of Advanced Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Materials / ed. Z.-G. Ye. – Elsevier, 2008. – P. 622-669.

16. Shur V.Y. Micro- and nano-domain engineering in lithium niobate / V.Y. Shur, A.R. Akhmatkhanov, I.S. Baturin // Applied Physics Reviews. – 2015. – Vol. 2. – № 4. – P. 040604.

17. Shur V.Y. Fast polarization reversal process : evolution of ferroelectric domain structure in thin films / V.Y. Shur // Ferroelectric thin films: synthesis and basic properties : Ferroelectricity and related phenomena / eds. C. Paz de Araujo, J.F. Scott, G.W. Taylor. – Amsterdam: Gordon and Breach, 1996. – Vol. 10. – Chapter 6. – P. 580.

18. Shur V.Y. Correlated Nucleation and Self-Organized Kinetics of Ferroelectric Domains / V.Y. Shur // Nucleation Theory and Applications / ed. J.W.P. Schmelzer. – Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. – P. 178-214.

19. Shur V.Y. Kinetics of ferroelectric domains: Application of general approach to $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ / V.Y. Shur // Journal of Materials Science. – 2006. – Vol. 41. – Kinetics of ferroelectric domains. – № 1. – P. 199-210.

20. Shapes of isolated domains and field induced evolution of regular and random 2D domain structures in $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ / A. Chernykh [et al.] // Materials Science and Engineering: B. – 2005. – Vol. 120. – № 1-3. – P. 109-113.

21. Field Induced Evolution of Regular and Random 2D Domain Structures and Shape of Isolated Domains in $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ / A.I. Lobov [et al.] // Ferroelectrics. – 2006. – Vol. 341. – № 1. – P. 109-116.

22. Shape Evolution of Isolated Micro-Domains in Lithium Niobate / V.Y. Shur [et al.] // Ferroelectrics. – 2007. – Vol. 360. – № 1. – P. 111-119.

23. Abnormal Domain Growth in Lithium Niobate with Surface Layer Modified by Proton Exchange / M.A. Dolbilov [et al.] // Ferroelectrics. – 2010. – Vol. 398. – № 1. – P. 108-114.

24. Formation of Nanodomain Structure in Front of the Moving Domain Wall in Lithium Niobate Single Crystal Modified by Proton Exchange / M.A. Dolbilov [et al.] // Ferroelectrics. – 2013. – Vol. 442. – № 1. – P. 82-91.

25. Domain Shape in Congruent and Stoichiometric Lithium Tantalate / V.Y. Shur [et al.] // Ferroelectrics. – 2002. – Vol. 269. – № 1. – P. 195-200.

26. Formation of self-organized nanodomain patterns during spontaneous backswitching in lithium niobate / V.Y. Shur [et al.] // Ferroelectrics. – 2001. – Vol. 253. – № 1. – P. 105-114.

27. Nanoscale backswitched domain patterning in lithium niobate / V.Y. Shur [et al.] // Applied Physics Letters. – 2000. – Vol. 76. – № 2. – P. 143.

28. Backswitch poling in lithium niobate for high-fidelity domain patterning and efficient blue light generation / R.G. Batchko [et al.] // Applied Physics Letters. – 1999. – Vol. 75. – № 12. – P. 1673.

29. Miller R.C. Mechanism for the Sidewise Motion of 180° Domain Walls in Barium Titanate / R.C. Miller, G. Weinreich // Physical Review. – 1960. – Vol. 117. – № 6. – P. 1460-1466.

30. Lines M.E. Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials / M.E. Lines, A.M. Glass. – Oxford University Press, 2001.

31. Fatuzzo E. Ferroelectricity / E. Fatuzzo, W.J. Merz. – Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1967.

32. Complex study of bulk screening processes in single crystals of lithium niobate and lithium tantalate family / V.Y. Shur [et al.] // Physics of the Solid State. – 2010. – Vol. 52. – № 10. – P. 2147-2153.

33. Characterization of Bulk Screening in Single Crystals of Lithium Niobate and Lithium Tantalate Family / I.S. Baturin [et al.] // Ferroelectrics. – 2008. – Vol. 374. – № 1. – P. 1-13.

34. Ferroelectric semiconductors / ed. V. Fridkin. – New York: Consultants Bureau, 1980. – 318 p.

35. Lambeck P.V. The nature of domain stabilization in ferroelectric perovskites / P.V. Lambeck, G.H. Jonker // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1986. – Vol. 47. – № 5. – P. 453-461.

36. Polarization fatigue in ferroelectric films: Basic experimental findings, phenomenological scenarios, and microscopic features / A.K. Tagantsev [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2001. – Vol. 90. – № 3. – P. 1387.

37. Drougard M.E. On the Dependence of the Switching Time of Barium Titanate Crystals on Their Thickness / M.E. Drougard, R. Landauer // Journal of Applied Physics. – 1959. – Vol. 30. – № 11. – P. 1663.

38. Domain Kinetics in Congruent and Stoichiometric Lithium Niobate / V.Y. Shur [et al.] // Ferroelectrics. – 2002. – Vol. 269. – № 1. – P. 189-194.

39. Investigation of Jerky Domain Wall Motion in Lithium Niobate / I.S. Baturin [et al.] // Ferroelectrics. – 2008. – Vol. 374. – № 1. – P. 136-143.

40. Change of domain structure of lead germanate in strong electric field / V.Y. Shur [et al.] // Ferroelectrics. – 1992. – Vol. 126. – № 1. – P. 371-376.

41. Domain structure kinetics in ultrafast polarization switching in lead germanate / V.Y. Shur [et al.] // JETP Letters. – Vol. 53. – № 12. – P. 591-594.

42. Shur V.Y. Lithium niobate and lithium tantalate-based piezoelectric materials / V.Y. Shur // Advanced Piezoelectric Materials. – Elsevier, 2010. – P. 204-238.

43. Screening and retardation effects on 180°-domain wall motion in ferroelectrics: Wall velocity and nonlinear dynamics due to polarization-screening charge interactions / E.A. Eliseev [et al.] // Physical Review B. – 2008. – Vol. 78. – № 24.

44. Domain Kinetics in Lithium Niobate Single Crystals with Photoresist Dielectric Layer / A.R. Akhmatkhanov [et al.] // Ferroelectrics. – 2012. – Vol. 439. – № 1. – P. 3-12.

45. Interaction of domain walls with defects in ferroelectric materials / D. Schrade [et al.] // Mechanics of Materials. – 2007. – Vol. 39. – № 2. – P. 161-174.

46. Influence of Surface Layers Modified by Proton Exchange on Domain Kinetics of Lithium Niobate / M.A. Dolbilov [et al.] // Ferroelectrics. – 2008. – Vol. 374. – № 1. – P. 14-19.

47. Feder J. Fractals / J. Feder. – New York: Springer US, 1988.

48. In situ investigation of formation of self-assembled nanodomain structure in lithium niobate after pulse laser irradiation / V.Y. Shur [et al.] // Applied Physics Letters. – 2011. – Vol. 99. – № 8. – P. 082901.

49. Formation of dendrite domain structures in stoichiometric lithium niobate at elevated temperatures / V. Ya. Shur [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2012. – Vol. 112. – № 10. – P. 104113.

50. 3D Modeling of Domain Structure Evolution During Discrete Switching in Lithium Niobate / V.Y. Shur [et al.] // Ferroelectrics. – 2010. – Vol. 399. – № 1. – P. 68-75.

51. Prochorov A.M. Ferroelectric thin-film waveguides in integrated optics and optoelectronics / A.M. Prochorov, Y.S. Kuz'minov, O.A. Khachaturyan. – Cambridge: Cambridge Internat. Science Publ, 1996. – 373 p.

52. Study of Nanoscale Domain Structure Formation Using Raman Confocal Microscopy / V.Y. Shur [et al.] // Ferroelectrics. – 2010. – Vol. 398. – № 1. – P. 91-97.

53. Enhancement of second-harmonic generation in $LiNbO_3$ crystals with periodic laminar ferroelectric domains / D. Feng [et al.] // Applied Physics Letters. – 1980. – Vol. 37. – № 7. – P. 607.

54. Ming N.-B. The growth striations and ferroelectric domain structures in Czochralski-grown $LiNbO_3$ single crystals / N.-B. Ming, J.-F. Hong, D. Feng // Journal of Materials Science. – 1982. – Vol. 17. – № 6. – P. 1663-1670.

55. Feisst A. Current induced periodic ferroelectric domain structures in $LiNbO_3$ applied for efficient nonlinear optical frequency mixing / A. Feisst, P. Koidl // Applied Physics Letters. – 1985. – Vol. 47. – № 11. – P. 1125.

56. Periodically poled $LiNbO_3$ for high-efficiency second-harmonic generation / D.H. Jundt [et al.] // Applied Physics Letters. – 1991. – Vol. 59. – № 21. – P. 2657.

57. Blue light generation by frequency doubling in periodically poled lithium niobate channel waveguide / E.J. Lim [et al.] // Electronics Letters. – 1989. – Vol. 25. – № 11. – P. 731-732.

58. Fabrication of periodically inverted domain structures in $LiTaO_3$ and $LiNbO_3$ using proton exchange / S. Makio [et al.] // Applied Physics Letters. – 1992. – Vol. 61. – № 26. – P. 3077.

59. First-order quasi-phase matched $LiNbO_3$ waveguide periodically poled by applying an external field for efficient blue second-harmonic generation / M. Yamada [et al.] // Applied Physics Letters. – 1993. – Vol. 62. – № 5. – P. 435.

60. Quasi-phase-matched blue light generation in bulk lithium niobate, electrically poled via periodic liquid electrodes / J. Webjörn [et al.] // Electronics Letters. – 1994. – Vol. 30. – № 11. – P. 894.

61. Quasi-phase-matched 1.064-μm-pumped optical parametric oscillator in bulk periodically poled $LiNbO_3$ / L.E. Myers [et al.] // Optics Letters. – 1995. – Vol. 20. – № 1. – P. 52.

62. Quasi-phase-matched optical parametric oscillators in bulk periodically poled $LiNbO_3$ / L.E. Myers [et al.] // Journal of the Optical Society of America B. – 1995. – Vol. 12. – № 11. – P. 2102.

63. 55% conversion efficiency to green in bulk quasi-phase-matching lithium niobate / J. Webjörn [et al.] // Electronics Letters. – 1995. – Vol. 31. – № 8. – P. 669.

64. McElhanon R.W. Blue light generation in bulk periodically field poled $LiNbO_3$ / R.W. McElhanon, W.K. Burns, L. Goldberg // Electronics Letters. – 1995. – Vol. 31. – № 18. – P. 1576-1577.

65. 42%-efficient single-pass cw second-harmonic generation in periodically poled lithium niobate / G.D. Miller [et al.] // Optics Letters. – 1997. – Vol. 22. – № 24. – P. 1834.

66. Mizuuchi K. Harmonic blue light generation in bulk periodically poled $MgO:LiNbO_3$ / K. Mizuuchi, K. Yamamoto, M. Kato // Electronics Letters. – 1996. – Vol. 32. – Harmonic blue light generation in bulk periodically poled MgO. – № 22. – P. 2091.

67. Suzuki T. Fabrication of ~1 μm Period Poled Structures in $MgO:LiNbO_3$ by Bipolar Pulse Application / T. Suzuki, T. Suhara // Japanese Journal of Applied Physics. – 2013. – Vol. 52. – № 10R. – P. 100204.

68. Surface Domain Inversion in Ferroelectric Lithium Niobate / A.C. Busacca [et al.] // Ferroelectrics. – 2003. – Vol. 296. – № 1. – P. 91-97.

69. Surface domain engineering in congruent lithium niobate single crystals: A route to submicron periodic poling / A.C. Busacca [et al.] // Applied Physics Letters. – 2002. – Vol. 81. – № 26. – P. 4946.

70. Visible quasi-phase-matched harmonic generation by electric-field-poled lithium niobate / G.D. Miller [et al.] // eds. M.C. Gupta, W.J. Kozlovsky, D.C. MacPherson. – 1996. – P. 34-45.

71. Haycock P.W. A method of poling $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ below Tc / P.W. Haycock, P.D. Townsend // Applied Physics Letters. – 1986. – Vol. 48. – № 11. – P. 698.

72. Fabrication of domain reversed gratings for SHG in $LiNbO_3$ by electron beam bombardment / R.W. Keys [et al.] // Electronics Letters. – 1990. – Vol. 26. – № 3. – P. 188.

73. Ito H. Fabrication of periodic domain grating in $LiNbO_3$ by electron beam writing for application of nonlinear optical processes / H. Ito, C. Takyu, H. Inaba // Electronics Letters. – 1991. – Vol. 27. – № 14. – P. 1221.

74. Yamada M. Fabrication of periodically reversed domain structure for SHG in $LiNbO_3$, by direct electron beam lithography at room temperature / M. Yamada, K. Kishima // Electronics Letters. – 1991. – Vol. 27. – № 10. – P. 828-829.

75. Kurimura S. Domain Inversion by an Electron-Beam-Induced Electric Field in $MgO:LiNbO_3$, $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ / S. Kurimura, I. Shimoya, Y. Uesu // Japanese Journal of Applied Physics. – 1996. – Vol. 35. – № Part 2, No. 1A. – P. L31-L33.

76. Ferroelectric domain inversion by electron beam on $LiNbO_3$ and $Ti:LiNbO_3$ / C. Restoin [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2000. – Vol. 88. – № 11. – P. 6665.

77. Electron-beam poling on Ti:$LiNbO_3$ / C. Restoin [et al.] // Applied Optics. – 2001. – Vol. 40. – № 33. – P. 6056.

78. Electron-beam-induced domain poling in $LiNbO_3$ for two-dimensional nonlinear frequency conversion / Y. Glickman [et al.] // Applied Physics Letters. – 2006. – Vol. 88. – № 1. – P. 011103.

79. Domain patterning in $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ by focused electron beam / X. Li [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 2006. – Vol. 292. – № 2. – P. 324-327.

80. Fabrication of Domain Inverted Structures by Direct Electron Bombardment in $LiNbO_3$ Crystals and its Characterization / P. Molina [et al.] // Ferroelectrics. – 2006. – Vol. 334. – № 1. – P. 67-72.

81. Kokhanchik L.S. Domain Structure Fabrication in Z and Y-cuts of $LiTaO_3$ Crystals by Point e-beam Writing in the SEM / L.S. Kokhanchik, D.V. Irzhak // Ferroelectrics. – 2009. – Vol. 390. – № 1. – P. 87-98.

82. $LiNbO_3$ waveguide quasi-phase-matching second harmonic generation devices with ferroelectric-domain-inverted gratings formed by electron-beam scanning / M. Fujimura [et al.] // Journal of Lightwave Technology. – 1993. – Vol. 11. – № 8. – P. 1360-1368.

83. Domain patterning by electron beam of MgO doped lithium niobate covered by resist / V.Y. Shur [et al.] // Applied Physics Letters. – 2015. – Vol. 106. – № 23. – P. 232902.

84. Suhara T. Waveguide Nonlinear-Optic Devices / T. Suhara, M. Fujimura. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003.

85. White J.M. Optical waveguide refractive index profiles determined from measurement of mode indices: a simple analysis / J.M. White, P.F. Heidrich // Applied Optics. – 1976. – Vol. 15. – № 1. – P. 151.

86. Suhara T. Theoretical Background / T. Suhara, M. Fujimura // Waveguide Nonlinear-Optic Devices / coll. T. Kamiya [et al.]. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003. – Vol. 11. – P. 9-33.

87. Christova K. Stress in $LiNbO_3$ proton-exchanged waveguide layers / K. Christova, M. Kuneva, S. Tonchev // Journal of Physics: Conference Series. – 2010. – Vol. 253. – P. 012057.

88. Korkishko Y.N. Ion exchange in single crystals for integrated optics and optoelectronics / Y.N. Korkishko, V.A. Fedorov. – Cambridge: Cambridge Internat. Science Publ, 1999. – 516 p.

89. Korkishko Y.N. Structural phase diagram of $H_xLi_{1-x}NbO_3$ waveguides: The correlation between optical and structural properties / Y.N. Korkishko, V.A. Fedorov // IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics. – 1996. – Vol. 2. – № 2. – P. 187-196.

90. Relationships between structural and optical properties of proton-exchanged waveguides on Z-cut lithium niobate / Y.N. Korkishko [et al.] // Applied Optics. – 1996. – Vol. 35. – № 36. – P. 7056.

91. Bortz M.L. Annealed proton-exchanged $LiNbO_3$ waveguides / M.L. Bortz, M.M. Fejer // Optics Letters. – 1991. – Vol. 16. – № 23. – P. 1844.

92. Bortz M.L. Depth profiling of the d_{33} nonlinear coefficient in annealed proton exchanged $LiNbO_3$ waveguides / M.L. Bortz, L.A. Eyres, M.M. Fejer // Applied Physics Letters. – 1993. – Vol. 62. – № 17. – P. 2012.

93. Reverse proton exchange for buried waveguides in $LiNbO_3$ / Y.N. Korkishko [et al.] // Journal of the Optical Society of America A. – 1998. – Vol. 15. – № 7. – P. 1838.

94. Highly efficient second-harmonic generation in buried waveguides formed by annealed and reverse proton exchange in periodically poled lithium niobate / K.R. Parameswaran [et al.] // Optics Letters. – 2002. – Vol. 27. – № 3. – P. 179.

95. Soft proton exchange on periodically poled $LiNbO_3$: A simple waveguide fabrication process for highly efficient nonlinear interactions / L. Chanvillard [et al.] // Applied Physics Letters. – 2000. – Vol. 76. – № 9. – P. 1089.

96. Highly Confining Proton Exchanged Waveguides on Z-Cut $LiNbO_3$ With Preserved Nonlinear Coefficient / O. Stepanenko [et al.] // IEEE Photonics Technology Letters. – 2014. – Vol. 26. – № 15. – P. 1557-1560.

97. Crystalline and optical quality of proton exchanged waveguides / M. de Micheli [et al.] // Journal of Lightwave Technology. – 1986. – Vol. 4. – № 7. – P. 743-745.

98. Subsurface disorder and electro-optical properties of proton-exchanged $LiNbO_3$ / S.M. Kostritskii [et al.] // Journal of the European Optical Society: Rapid Publications. – 2014. – Vol. 9. – P. 14055.

99. Rei-Shin Cheng. Mach-Zehnder modulators with lithium niobate ridge waveguides fabricated by proton-exchange wet etch and nickel indiffusion / Rei-Shin Cheng, Wei-Lin Chen, Way-Seen Wang // IEEE Photonics Technology Letters. – 1995. – Vol. 7. – № 11. – P. 1282-1284.

100. High performance Digital Optical Switch / G. Singh [et al.] // Photonics Letters of Poland. – 2011. – Vol. 3. – № 1.

101. Broadband optical modulators: science, technology, and applications / ed. A. Chen. – Boca Raton, Fla.: CRC Press/Taylor & Francis, 2012. – 548 p.

102. Interactions between Light Waves in a Nonlinear Dielectric / J.A. Armstrong [et al.] // Physical Review. – 1962. – Vol. 127. – № 6. – P. 1918-1939.

103. Eckardt R. Phase matching limitations of high efficiency second harmonic generation / R. Eckardt, J. Reintjes // IEEE Journal of Quantum Electronics. – 1984. – Vol. 20. – № 10. – P. 1178-1187.

104. Apodization of chirped quasi-phasematching devices / C.R. Phillips [et al.] // Journal of the Optical Society of America B. – 2013. – Vol. 30. – № 6. – P. 1551.

105. Charbonneau-Lefort M. Optical parametric amplifiers using chirped quasi-phase-matching gratings I: practical design formulas / M. Charbonneau-Lefort, B. Afeyan, M.M. Fejer // Journal of the Optical Society of America

B. – 2008. – Vol. 25. – Optical parametric amplifiers using chirped quasi-phase-matching gratings I. – № 4. – P. 463.

106. Hooton J.A. Etch Patterns and Ferroelectric Domains in $BaTiO_3$ Single Crystals / J.A. Hooton, W.J. Merz // Physical Review. – 1955. – Vol. 98. – № 2. – P. 409-413.

107. Ohnishi N. Etching study of microdomains in $LiNbO_3$ single crystals / N. Ohnishi, T. Iizuka // Journal of Applied Physics. – 1975. – Vol. 46. – № 3. – P. 1063.

108. Soergel E. Visualization of ferroelectric domains in bulk single crystals / E. Soergel // Applied Physics B. – 2005. – Vol. 81. – № 6. – P. 729-751.

109. Domain structures and etching morphologies of lithium niobate crystals with different Li contents grown by TSSG and double crucible Czochralski method / Y. Zheng [et al.] // Crystal Research and Technology. – 2004. – Vol. 39. – № 5. – P. 387-395.

110. Ridge waveguides in lithium niobate fabricated by differential etching following spatially selective domain inversion / I.E. Barry [et al.] // Applied Physics Letters. – 1999. – Vol. 74. – № 10. – P. 1487.

111. Fabrication of piezoelectric micro-cantilevers in domain-engineered $LiNbO_3$ single crystals / C. Sones [et al.] // Journal of Micromechanics and Microengineering. – 2002. – Vol. 12. – № 1. – P. 53-57.

112. Rearrangement of ferroelectric domain structure induced by chemical etching / V.Y. Shur [et al.] // Applied Physics Letters. – 2005. – Vol. 87. – № 2. – P. 022905.

113. Кузьминов М.Е. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития / М.Е. Кузьминов. – Москва: Наука, 1987. – 264 p.

114. Burfoot J.C. Polar dielectrics and their applications / J.C. Burfoot, G.W. Taylor. – London: Macmillan, 1979. – 465 p.

115. Gopalan V. In situ video observation of 180° domain switching in $LiTaO_3$ by electro-optic imaging microscopy / V. Gopalan, T.E. Mitchell // Journal of Applied Physics. – 1999. – Vol. 85. – № 4. – P. 2304.

116. Mobility of 180° domain walls in congruent $LiTaO_3$ measured using real-time electro-optic imaging microscopy / V. Gopalan [et al.] // Journal of Applied Physics. – 1999. – Vol. 86. – № 3. – P. 1638.

117. Le Bihan R. Study of ferroelectric and ferroelastic domain structures by scanning electron microscopy / R. Le Bihan // Ferroelectrics. – 1989. – Vol. 97. – № 1. – P. 19-46.

118. Sogr A.A. Domain structure of ferroelectrics observed in the scanning electron microscope / A.A. Sogr // Ferroelectrics. – 1989. – Vol. 97. – № 1. – P. 47-57.

119. Asymmetric secondary electron emission flux in ferroelectric $KTiOPO_4$ crystal / G. Rosenman [et al.] // Journal of Applied Physics. – 1996. – Vol. 80. – № 12. – P. 7166.

120. Zhu S. Imaging of 180° Ferroelectric Domains in $LiTaO_3$ by Means of Scanning Electron Microscopy / S. Zhu, W. Cao // physica status solidi (a). – 1999. – Vol. 173. – № 2. – P. 495-502.

121. Cao W. Observation of Ferroelectric Domains using Environmental SEM / W. Cao // Microscopy and Microanalysis. – 2004. – Vol. 10. – № S02. – P. 1072-1073.

122. Zhu S. Direct Observation of Ferroelectric Domains in $LiTaO_3$ Using Environmental Scanning Electron Microscopy / S. Zhu, W. Cao // Physical Review Letters. – 1997. – Vol. 79. – № 13. – P. 2558-2561.

123. Binnig G. Tunneling through a controllable vacuum gap / G. Binnig // Applied Physics Letters. – 1982. – Vol. 40. – № 2. – P. 178.

124. Jungk T. Contrast mechanisms for the detection of ferroelectric domains with scanning force microscopy / T. Jungk, Á. Hoffmann, E. Soergel // New Journal of Physics. – 2009. – Vol. 11. – № 3. – P. 033029.

125. Güthner P. Local poling of ferroelectric polymers by scanning force microscopy / P. Güthner, K. Dransfeld // Applied Physics Letters. – 1992. – Vol. 61. – № 9. – P. 1137.

126. Soergel E. Piezoresponse force microscopy (PFM) / E. Soergel // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2011. – Vol. 44. – № 46. – P. 464003.

127. Jungk T. Quantitative analysis of ferroelectric domain imaging with piezoresponse force microscopy / T. Jungk, Á. Hoffmann, E. Soergel // Applied Physics Letters. – 2006. – Vol. 89. – № 16. – P. 163507.

128. Domain growth kinetics in lithium niobate single crystals studied by piezoresponse force microscopy / B.J. Rodriguez [et al.] // Applied Physics Letters. – 2005. – Vol. 86. – № 1. – P. 012906.

129. The composition dependence of the Raman spectrum and new assignment of the phonons in $LiNbO_3$ / A. Ridah [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1997. – Vol. 9. – № 44. – P. 9687-9693.

130. Raman visualization of micro- and nanoscale domain structures in lithium niobate / P.S. Zelenovskiy [et al.] // Applied Physics A. – 2010. – Vol. 99. – № 4. – P. 741-744.

131. Jackel J.L. Proton exchange for high-index waveguides in $LiNbO_3$ / J.L. Jackel // Applied Physics Letters. – 1982. – Vol. 41. – № 7. – P. 607.

132. Tien P.K. Theory of Prism-Film Coupler and Thin-Film Light Guides / P.K. Tien, R. Ulrich // Journal of the Optical Society of America. – 1970. – Vol. 60. – № 10. – P. 1325.

133. Tien P.K. Experiments on light waves in a thin tapered film and a new light-wave coupler / P.K. Tien // Applied Physics Letters. – 1971. – Vol. 18. – № 9. – P. 398.

134. Tien P.K. Modes of propagating light waves in thin deposited semiconductor films / P.K. Tien // Applied Physics Letters. – 1969. – Vol. 14. – № 9. – P. 291.

135. Иевлев А.В. Формирование микро- и нанодоменных структур в сегнетоэлектрических материалах методами сканирующей зондовой микроскопии : дис. к.ф.-м.н.: 01.04.07 / А.В. Иевлев. – Екатеринбург: УрФУ, 2012. – 146 р.

136. Polarization reversal induced by heating-cooling cycles in MgO doped lithium niobate crystals / V.Y. Shur [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2013. – Vol. 113. – № 18. – P. 187211.

137. Долбилов М.А. Исследование формирования микро- и нанодоменных структур в монокристаллах ниобата лития с поверхностным слоем, модифицированным методом протонного обмена : дис. к.ф.-м.н.: 01.04.07 / М.А. Долбилов. – Екатеринбург: УрГУ, 2011. – 160 р.

138. Kolmogorov A.N. On the Statistical Theory of the Crystallization of Metals / A.N. Kolmogorov // Izv. Akad. Nauk USSR Ser. Math. – 1937. – Vol. 1. – P. 355-359.

139. Formation of nanodomain structures during polarization reversal in congruent lithium niobate implanted with ar ions / V.Y. Shur [et al.] // IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control. – 2012. – Vol. 59. – № 9. – P. 1934-1941.

140. How to extract information about domain kinetics in thin ferroelectric films from switching transient current data / V.Y. Shur [et al.] // Integrated Ferroelectrics. – 1994. – Vol. 5. – № 4. – P. 293-301.

ПУБЛИКАЦИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:

1. Influence of adsorbed surface layer on domain growth in the field produced by conductive tip of scanning probe microscope in lithium niobate / V.Ya. Shur, A.V. Ievlev, E. V. Nikolaeva, E. I. Shishkin and **M.M. Neradovskiy** // J. Appl. Phys. – 2011. – Vol. 110. – № 5. – P. 52017.
2. Domain switching by electron beam irradiation of Z+-polar surface in Mg-doped lithium niobate / V.Ya. Shur, D.S. Chezganov, M.M. Smirnov, D.O. Alikin, **M.M. Neradovskiy** and D.K. Kuznetsov // Appl. Phys. Lett. – 2014. – Vol. 105. – № 5. – P. 052908.
3. Fabrication of SPE waveguides on PPLN: formation of nanodomains and their impact on the SHG efficiency / **M.M. Neradovskiy**, V.Ya. Shur, N.A. Naumova, D.O. Alikin, A.I. Lobov, H. Tronche, P. Baldi, M.P. De Micheli // Ferroelectrics. – 2015. – Vol. 476. – № 1. – P. 127.
4. Formation of broad domain boundary in congruent lithium niobate modified by proton exchange / V.Ya. Shur, **M.M. Neradovskiy**, M.A. Dolbilov, A.I. Lobov, P.S. Zelenovskiy, A.D. Ushakov, E.S. Ushakova, E. Quillier, P. Baldi, M.P. De Micheli // Ferroelectrics. – 2015. – Vol. 476. – № 1. – P. 146.
5. Investigation of Domain Kinetics in Congruent Lithium Niobate Modified by Proton Exchange / M.M. Neradovskiy, V.Ya. Shur, E.A. Mingaliev, P.S. Zelenovskiy, E.S. Ushakova, H. Tronche, P. Baldi, M.P. De Micheli // Ferroelectrics. – 2016. – Vol. 496. – № 1. – P. 113

Другие публикации:

1. Influence of adsorbed surface layers on polarization reversal by tip of scanning probe microscope / A.V. Ievlev, E.V. Nikolaeva, E.I. Shishkin, **M.M. Neradovsky**, V.Ya. Shur // Abstracts of the ISFD’10. – Prague, Czech Republic, September 20-24, 2010, – P. 53.

2. Влияние проводимости адсорбированных поверхностных слоев на рост одиночного домена в электрическом поле, созданном зондом сканирующего зондового микроскопа / В.Я. Шур, А.В. Иевлев, Е.В. Николаева, Е.И. Шишкин, **М.М. Нерадовский** // Тезисы ВКС-XIX. – Москва, 20-23 июня 2011.– С. 79.
3. Influence of adsorbed surface layer conductivity on single domain growth in electric field produced by tip of SPM / A.V. Ievlev, E.V. Nikolaeva, E.I. Shishkin, **M.M. Neradovsky**, V.Ya. Shur // Abstracts of EMF 2011. – Bordeaux, France, June 26 - July 2, 2011. – 2B-4O
4. Interaction between neighboring isolated domains in 2D array produced by scanning probe microscope in lithium niobate / M.M. Neradovskiy, A.V. Ievlev, V.Ya. Shur, A.I. Lobov, S.V. Kalinin // Abstracts of ISAF-PFM-2012. – Aveiro, Portugal, July 9-13, 2012. – P. 187.
5. Interaction between neighboring isolated domains in 2D Array produced by scanning probe microscope in lithium niobate / **M.M. Neradovskiy**, A.V. Ievlev, V.Ya. Shur, A.I. Lobov, S.V. Kalinin // Abstracts of ISFD-11-RCBJSF. – Ekaterinburg, August 20-24, 2012. – P. 203.
6. Formation of ordered and disordered nanodomain chains as a result of switching by conductive tip of SPM / A. Ievlev, V. Shur, **M. Neradovskiy**, A. Morozovska, E. Eliseev, S. Kalinin // Abstracts of UFFC-PFM2013. – Prague, Czech Republic, July 21-25, 2013. – P. C3-3.
7. Local polarization reversal in the vicinity of 180° domain wall in lithium niobate / A. Ievlev, V. Shur, **M. Neradovskiy**, A. Turigin, A. Morozovska, E. Eliseev, S. Kalinin // Abstracts of UFFC-EFTF-PFM 2013. – Prague, Czech Republic, July 21-25, 2013. – P. PA-16.
8. Interaction between isolated nanodomains in the domain chains produced by conductive tip of SPM / A.V. Ievlev, V.Ya. Shur, **M.M. Neradovskiy**, A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, S.V. Kalinin // Abstracts of IMF-13. – Krakow, Poland, September 2-6, 2013. – PP. 285-286.

9. Формирование доменной структуры в монокристаллах ниобата лития в результате воздействия сфокусированного электронного луча / М.М. Смирнов, Д.С. Чезганов, Д.О. Аликин, **М.М. Нерадовский**, П.С. Зеленовский, Д.К. Кузнецов, В.Я. Шур // Тезисы СПФКС-14. – Екатеринбург, 20-26 ноября 2013. – С. 229.

10. Domain switching by e-beam irradiation of Z^+ polar surface in Mg-doped lithium niobate / D.S. Chezganov, M.M. Smirnov, D.O. Alikin, **M.M. Neradovskiy**, D.V. Zorikhin, D.K. Kuznetsov, V.Ya. Shur // Abstracts ECAPD14. – Vilnius, Lithuania, July 7-11, 2014. – P. 161.

11. Periodical domain structure in congruent lithium niobate with channel waveguides produced by proton exchange / M.P. De Micheli, V.Ya. Shur, **M. Neradovskiy**, N. Naumova, D. Alikin, E. Quillier, P. Baldi // Abstracts of PFM2014. – Ekaterinburg, July 14-17, 2014. – P. 72.

12. Formation of broad domain boundary in congruent LN modified by proton exchange / **M.M. Neradovskiy**, V.Ya. Shur, M.A. Dolbilov, P.S. Zelenovskiy, E.S. Ushakova, E. Quillier, P. Baldi, M.P. De Micheli // Abstracts of PFM2014. – Ekaterinburg, July 14-17, 2014. – P. 73.

13. Domain patterning by direct electron beam irradiation of lithium niobate single crystals / D. Chezganov, V.Ya. Shur, M. Smirnov, D. Alikin, **M. Neradovskiy**, D. Zorikhin, D. Kuznetsov // Abstracts of PFM-2014. – Ekaterinburg, July 14-17, 2014. – P. 135.

14. Формирование доменной структуры в MgOLN при облучении Z^+ полярной поверхности электронным лучом / Д.С. Чезганов, М.М. Смирнов, Д.О. Аликин, **М.М. Нерадовский**, Д.К. Кузнецов, В.Я. Шур // Тезисы ВКС-XX. – Красноярск, 18-22 августа 2014. – С. 332.

15. Эволюция нанодоменных структур, образующихся перед движущейся доменной стенкой в ниобате лития, модифицированном протонным обменом / В.Я. Шур, М.А. Долбилов, Е.В. Шишкина, Д.О. Аликин, Е.С. Ангудович, А.Д. Ушаков, **М.М. Нерадовский**, P. Baldi, M.P. De Micheli // Тезисы ВКС-XX. – Красноярск, 18-22 августа 2014. – С. 326.

16. Study of domain switching by electron beam irradiation of Z+ polar surface in lithium niobate single crystals / D.S. Chezganov, M.M. Smirnov, D.O. Alikin, **M.M. Neradovskiy**, D.K. Kuznetsov, V.Ya. Shur // Abstracts of ISFD-12. – Nanjing, China, Nov 2-5, 2014. – P. 85.

17. Формирование доменной структуры облучением электронным лучом Z+ полярной поверхности MgO:LN / Д.С. Чезганов, М.М. Смирнов, Д.О. Аликин, **М.М. Нерадовский**, Д.К. Кузнецов, В.Я. Шур // Тезисы РЭМ2015. – Черноголовка, Россия, 1-5 июня 2015.– С. 406.

18. Formation of nanodomains during the fabrication of SPE waveguides in periodically poled $LiNbO_3$ crystals / **M.M. Neradovskiy**, N.A. Naumova, D.O. Alikin, V.Ya. Shur, H. Tronche, P. Baldi, M.P. De Micheli // Abstracts of PTISO15. – Kazan, June 22-25, 2015. – P. 20.

19. Study of domain structure formation by beam of charged particles in MgO doped lithium niobate / D.S. Chezganov, M.M. Smirnov, M.A. Chuvakova, **M.M. Neradovskiy**, D.O. Alikin, D.K. Kuznetsov, V.Ya. Shur // Abstracts of PTISO15. – Kazan, June 22-25, 2015. – P. 51.

20. Formation of broad domain boundary in congruent lithium niobate modified by proton exchange / **M.M. Neradovskiy**, V.Ya. Shur, M.A. Dolbilov, A.I. Lobov, P.S. Zelenovskiy, A.D. Ushakov, E.S. Ushakova, H. Tronche, P. Baldi, M.P. De Micheli // Abstracts of PTISO15. – Kazan, June 22-25, 2015. – P. 65.

21. Study of domain switching by electron beam irradiation in MgO doped lithium niobate crystals / D.S. Chezganov, A.R. Akhmatkhanov, M.M. Smirnov, M.A. Chuvakova, **M.M. Neradovskiy**, D.O. Alikin, D.K. Kuznetsov, V.Ya. Shur // Abstracts of EMF-13. – Porto, Portugal, June 28 - July 3, 2015. – P3_13.

22. Investigation of domain formation by electron beam irradiation in MgO doped lithium niobate / D. Chezganov, D. Alikin, D. Kuznetsov, M. Smirnov, **M. Neradovskiy**, M. Chuvakova, V. Shur // Abstracts of MCM-12. – Eger, Hungary, August 23-28, 2015. – P.447-449.

23. Nanodomains appeared after creation of proton exchange waveguides in periodically poled $LiNbO_3$ crystals / **M.M. Neradovskiy**, V.Ya. Shur, D.O. Alikin, N.A. Naumova, L.V. Gimadeeva, H. Tronche, P. Baldi, M.P. De Micheli // Abstracts of IWMN 2015. – Ekaterinburg, August 27-29, 2015. – P. 26.

24. Investigation of Domain Kinetics in Congruent Lithium Niobate Modified by Proton Exchange / **M.M. Neradovskiy**, V.Ya. Shur, E.A. Mingaliev, P.S. Zelenovskiy, E.S. Ushakova, L.V. Gimadeeva, H. Tronche, P. Baldi, M.P. De Micheli // Abstracts of IWMN 2015. – Ekaterinburg, August 27-29, 2015. – P. 55.

25. Domain switching by beam of charged particles in MgO-doped lithium niobate single crystals / D.S. Chezganov, A.R. Udalov, A.R. Akhmatkhanov, M.M. Smirnov, M.A. Chuvakova, **M.M. Neradovskiy**, D.O. Alikin, D.K. Kuznetsov, V.Ya. Shur // Abstracts of ISFP 8. – Voronezh, September 14-16, 2015. – P. 65.

26. Изучение формирования нанодоменов в периодически поляризованных кристаллах $LiNbO_3$ после создания канальных волноводов методом протонного обмена / Л.В. Гимадеева, **М.М. Нерадовский**, В.Я. Шур, Д.О. Аликин, Н.А. Наумова, H. Tronche, P. Baldi, M.De Micheli // Тезисы СПФКС-16. – Екатеринбург, 12-19 ноября, 2015. – С. 163.

27. Исследование формирования доменной структуры в монокристаллах конгруэнтного ниобата лития, легированного MgO, под действием сфокусированного ионного пучка / Е.О. Власов, Д.С. Чезганов, А.Р. Ахматханов, **М.М. Нерадовский**, М.А. Чувакова, Д.О. Аликин, В.Я. Шур // Тезисы СПФКС-16. – Екатеринбург, 12-19 ноября, 2015. – С. 198.

28. Формирование доменной структуры электронным пучком в монокристаллах ниобата лития, легированных MgO / Д.С. Чезганов, Е.О. Власов, А.Р. Ахматханов, М.М. Смирнов, М.А. Чувакова, **М.М.**

Нерадовский, Д.О. Аликин, Д.К. Кузнецов, В.Я. Шур // Тезисы СПФКС-16. – Екатеринбург, Россия, 12-19 ноября, 2015. – С. 199.

29. Nanodomains formation in PPLN during waveguide fabrication using the soft proton exchange process / **M. Neradovskiy**, D. Alikin, D. Kuznetsov, L. Gimadeeva, V.Ya. Shur, H. Tronche, F. Doutre, T. Lunghi, P. Baldi, M.P. De Micheli // Abstract book IS-OM7. – Lyon, France, 29 February – 4 March, 2016. – P. O-25.

30. Highly efficient nonlinear waveguides in LiNbO3 fabricated by a combination of Soft Proton Exchange (SPE) and E-beam writing / **M. Neradovskiy**, D. Chezganov, L. Gimadeeva, E. Vlasov, V. Kvashnin, E. Kolchina, A. Akhmatkhanov, M. Chuvakova, D. Alikin, H Tronche, F. Doutre, P. Baldi, V. Ya. Shur, M. P. De Micheli // Abstract book ECIO2016. – Warsaw, Poland, 18-21 May, 2016. – P. 123