

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Кубасов Илья Викторович

Закономерности формирования доменной структуры в монокристаллических пластинах
ниобата лития при сегнетоэлектрическом фазовом переходе

Шифр и наименование научной специальности
1.3.8 Физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
к. ф.-м. н., доцент
Малинкович Михаил Давыдович

Москва - 2022

Актуальность темы и степень ее разработанности

Ниобат лития (LiNbO_3 , LN) и танталат лития (LiTaO_3 , LT) относятся к важнейшим и наиболее широко применяемым материалам когерентной и нелинейной оптики, а также акустики. Уникальное сочетание высоких нелинейнооптических и пьезоэлектрических (ПЭ) коэффициентов, оптической прозрачности в широком диапазоне длин волн, а также возможности направленной модификации сегнетоэлектрической доменной структуры определили важное место LN и LT в науке и технике [1, 2]. Ключевыми областями применения LN и LT являются электро- и акустооптика [3–5], голография [6, 7], генерация кратных гармоник лазерного излучения [8, 9], интегральная оптика [10, 11]. Высокие требования, предъявляемые к однородности и воспроизводимости характеристик, стали основой промышленной технологии выпуска высококачественных кристаллов, освоенной многими предприятиями мира.

Однако возможные направления использования LN и LT не ограничиваются вышеперечисленными областями благодаря выраженным пьезо- и сегнетоэлектрическим свойствам. Одним из перспективных направлений использования кристаллов является создание на их основе электромеханических преобразователей для прецизионных сенсоров и актюаторов.

Поиск новых материалов для механоэлектрических пьезопреобразователей обусловлен тем, что широко используемые в настоящее время для этих целей материалы на основе перовскитных оксидных сегнетокерамик (например, титаната-цирконата свинца – $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, PZT), несмотря на высокие значения ПЭ модулей, обладают рядом недостатков, ограничивающих их применение в высокоточных сенсорах и актюаторах. Всем перовскитным сегнетокерамикам присущи значительный электромеханический гистерезис (до 20%), ползучесть (т. н. крип), а также эффект старения [12–17]. В большинстве своём эти материалы демонстрируют существенную зависимость ПЭ свойств от температуры и невысокую точку Кюри, и, как следствие, узкий температурный интервал применимости в составе приборов [4]. Монокристаллические пьезоэлектрики, в отличие от сегнетокерамик, не имеют перечисленных недостатков, однако до недавнего времени они практически не рассматривались для применения в механоэлектрических преобразователях из-за недостаточно высоких (иногда на порядки меньших по сравнению с PZT) значений ПЭ модулей

Главным преимуществом LN и LT перед другими монокристаллическими пьезоэлектриками является возможность направленного воздействия на характеристики устройств путем управления сегнетоэлектрической доменной структурой кристаллов. Одним из наиболее ярких примеров использования доменной инженерии для создания электромеханических преобразователей на основе кристаллов является формирование в них т. н. бидоменной сегнетоэлектрической структуры (БС). Такой бидоменный кристалл (БК) содержит (в идеальном случае) два домена макроскопического размера, разделенных протяженной междоменной границей, параллельной плоскости пластины (рисунок 1). Векторы спонтанной поляризации этих доменов направлены навстречу друг другу, образуя доменные стенки типа голова-к-голове (НН), хвост-к-хвосту (ТТ), или близкие к ним. Если кристаллографический

срез пластины выбран таким образом, чтобы эффективный поперечный ПЭ модуль имел высокое значение, то при приложении электрического поля к БК за счет обратного пьезоэффекта один из доменов удлиняется, а другой укорачивается, что приводит к изгибу кристаллической пластины в целом. Таким образом, БК работает аналогично биморфному актюатору, имеющему последовательное (встречнополяризованное) соединение ПЭ пластин. Обратное также справедливо: изгиб БК приводит к индуцированию зарядов на поверхности вследствие прямого ПЭ эффекта. Поверхностные заряды могут быть зарегистрированы измерением тока, протекающего через внешнюю цепь при замыкании граней, или электрической разности потенциалов между гранями кристалла.

Возможность формирования БС не является уникальной (например, диффузия рубидия или бария позволяет формировать инверсные домены в титанилфосфате калия – КТР [18]), однако именно LN и LT вызывают наибольший интерес в связи с сочетанием удачным сочетанием высоких ПЭ свойств и температурной стабильности. Несмотря на то, что БС не является термодинамически равновесной при нормальных условиях из-за наличия заряженной доменной стенки большой площади, высокие коэрцитивные поля переключения и внутреннее экранирование делают БК стабильными вплоть до температуры Кюри (порядка 1140 °С у LN и 600 °С у LT). Это позволяет изготавливать на основе БК электромеханические преобразователи, способные работать в широком диапазоне температур без гистерезиса и крипа, что недостижимо при использовании сегнетокерамических материалов. Кроме того, малые потери на внутреннее трение вследствие монокристалличности дают возможность использовать БК в резонансных приложениях, где большое значение имеет добротность осциллятора. В режиме механического резонанса устройства на основе LN могут применяться при температурах свыше 550 °С, причем ограничения, накладываемые увеличением электропроводности при таких температурах, могут быть преодолены использованием резонансной частоты прибора, превышающей время релаксации зарядов [19].

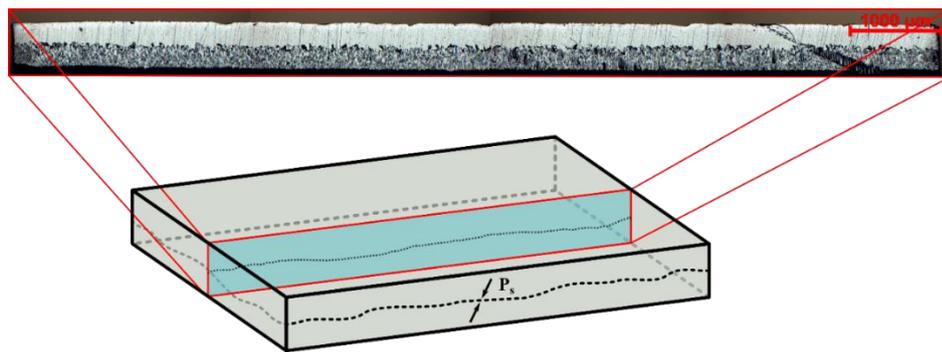


Рисунок 1 – Схематическое изображение бидоменной структуры (изображение протравленного шлифа воспроизведено из собственной работы [20])

Несмотря на то, что явление формирования инверсного домена при отжиге вблизи точки Кюри было открыто еще в 1970-х годах [21–23], все предложенные на настоящий момент технологические методы получения БК либо связаны с длительной выдержкой при высокой температуре, либо не позволяют получать достаточно «резкий» переход между макродоменами противоположного знака.

Кроме того, модели физических механизмов, которые могут приводить к формированию БС в кристаллах LN и LT, описанные в различных литературных источниках, зачастую плохо согласуются с высокотемпературными свойствами материалов и не объясняют ряд экспериментальных наблюдений. Некоторые из этих наблюдений были сделаны ранее (например, формирование слоя со вторичной инверсий доменной структуры), другие впервые сделаны в данной работе.

Цель и задачи работы

Целью работы являлся установление закономерностей формирования доменной структуры в монокристаллических пластинах ниобата лития при сегнетоэлектрическом фазовом переходе в условиях ин- и аут-диффузионных процессов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи.

1. Сравнительный анализ методов формирования БС в кристаллах LN и LT, а также свойств кристаллов, способных влиять на физические процессы, протекающие при формировании БС при сегнетоэлектрическом фазовом переходе (СФП)
2. Формирование БС в кристаллах LN с помощью отжигов выше точки Кюри при различных условиях ин- и аут-диффузии.
3. Компьютерная обработка и количественный анализ протравленных шлифов с БС, формирующейся в результате диффузионных отжигов.
4. Анализ закономерностей формирования БС при диффузионных отжигах, сравнение результатов с другими методами.
5. Теоретическое описание микроскопических механизмов формирования БС в монокристаллических пластинах LN Z- и Y+128°-среза с неоднородным распределением Li₂O по объему кристалла.
6. Апробация БК, изготовленных в работе, в качестве механоэлектрических преобразователей в сенсорах, актюаторах и других устройствах.

Научная новизна работы

– впервые продемонстрирован эффект стабилизации доменной структуры после отжигов с выдержкой выше точки Кюри при использовании твердофазных источников или геттеров Li₂O, заключающийся в уменьшении ширины переходной полидоменной области;

– установлено, что при односторонней ин- и аут-диффузии Li₂O происходит симметризация концентрационного профиля C_{Li_2O} в поперечном сечении кристалла LN;

– установлены закономерности формирования доменной структуры при одно- и двухсторонней ин- и аут-диффузии Li_2O в монокристаллических пластинах LN, продемонстрирована достаточность односторонней несимметричной диффузии для формирования БС;

– предложена микроскопическая модель формирования БС при СФП в кристаллах с неоднородным распределением Li_2O вдоль полярной оси;

– обобщены и проанализированы перспективные направления применения БК, произведена апробация изготовленных в работе кристаллов с БС в сенсорах, актюаторах, устройствах сбора бросовой энергии.

Теоретическая и практическая значимость работы

Применение кристаллов LN и LT не ограничивается оптикой и высокочастотной акустикой. Высокая стабильность свойств и технологичность, а также уникальные сегнетоэлектрические свойства этих материалов могут быть использованы для создания датчиков и актюаторов на основе кристаллов с БС. В работе обобщены существующие технологические подходы к формированию БС в кристаллах LN и LT, введено понятие внутреннего силового поля, определяемого градиентом свойства (например, концентрации точечных дефектов или примесных атомов) или воздействия (температуры или электрического поля). Предложенный способ стабилизации БС с помощью создания условия для несимметричной ин- или аут- диффузии Li_2O позволяет значительно упростить решение задачи изготовления БК для различных механоэлектрических устройств. Результаты анализа характера зависимости положения междоменной границы и ширины переходной полидоменной области от времени выдержки, полученные в работе, могут быть применены для формирования БС во всем кристалле или в заданных приповерхностных участках при помощи маски на нужной глубине. Предложенная в работе модель формирования БС в кристаллах LN имеет большое фундаментальное значение и обладает значительным потенциалом для дальнейшего развития и уточнения. Полученные в результате апробации модели результаты позволяют по-новому взглянуть на процессы доменообразования в LN и LT при высоких температурах в условиях неоднородного распределения состава по кристаллу. В зависимости от области дальнейшего применения БС может формироваться в различных кристаллографических срезах. В зависимости от выбранной ориентации кристалла на основе БК могут быть изготовлены высокочувствительные сенсоры вибраций и магнитных полей, прецизионные изгибные и вращательные актюаторы, устройства сбора бросовой энергии, акустические преобразователи, фильтры и резонаторы.

Методология и методы исследования

Инженерия доменной структуры в кристаллах производилась с помощью диффузионных отжигов, где основным диффундирующим компонентом был литий (оксид лития), а также (в ограниченном числе случаев) отжигом в неоднородном тепловом поле. Термообработки проводили на воздухе в муфельной печи. Доменную структуру в кристаллах визуализировали путем селективного травления шлифов и методом силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика. Анализ состава проводили методом рамановской микроскопии и (в отдельных случаях) по оптическому поглощению в области фундаментального края, а также рентгенодифракционным методом. Обработку всех результатов осуществляли с помощью компьютерных программ, написанных на языке программирования MATLAB. Исследовательские испытания изготовленных БК в прототипах приборов проводили на различных измерительных стендах в зависимости от применения.

Положения, выносимые на защиту

1. Способ стабилизации бидоменной сегнетоэлектрической структуры в монокристаллических пластинах LN путем создания условий для ин- или аут- диффузии Li_2O с участием твердой фазы, например, порошкообразного ниобата лития или оксида алюминия, приводящий к значительному уменьшению объема переходной полидоменной области.
2. Приемы формирования бидоменной сегнетоэлектрической структуры в монокристаллических пластинах LN Z- и Y+128°-среза диффузионным отжигом с выдержкой выше точки Кюри.
3. Достаточность односторонней ин- или аут- диффузии Li_2O для формирования бидоменной сегнетоэлектрической структуры в монокристаллических пластинах LN и симметризация концентрационного профиля Li_2O за счет внутренних диффузионных процессов.
4. Микроскопическая модель формирования бидоменной сегнетоэлектрической структуры в монокристаллических пластинах LN с неоднородным профилем распределения концентрации Li_2O при сегнетоэлектрическом фазовом переходе.
5. Перспективные направления применения бидоменных кристаллов LN и LT в сенсорах, актюаторах, устройствах сбора бросовой энергии.

Личный вклад автора

Большинство экспериментов, описанных в диссертационной работе, были проведены лично автором или при его непосредственном участии в НИТУ «МИСиС» на кафедре МПид, ЦКП «Материаловедение и металлургия», лаборатории Физики оксидных сегнетоэлектриков и лаборатории Физики низкоразмерных структур. Исключения составляют исследования, связанные с применением БК в перспективных магнитоэлектрических сенсорах, частично выполненные коллегами из Университета Авейру, Португалия, и в адаптивных элементах рентгеновской оптики, выполненные коллегами в Институте кристаллографии имени А. В. Шубникова РАН. Анализ экспериментальных результатов и разработка модели формирования бидоменной структуры производились совместно с научным руководителем.

Главы 2 – 4 частично цитируют материалы, опубликованные ранее автором диссертации в соавторстве с коллегами из НИТУ «МИСиС», Института кристаллографии РАН и Университета Авейру, Португалия.

Степень достоверности и апробация результатов

Результаты работы представлены на следующих конференциях:

1. Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием «Инновации в материаловедении». Получение бидоменных структур на основе монокристаллического ниобата лития / Кубасов И. В. // устный доклад, 3 – 5 июня 2013 г., Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва.
2. Международный симпозиум «Физика Кристаллов 2013». Использование бидоменных структур на основе монокристаллического ниобата лития для производства актюаторов малых перемещений / Кубасов И. В., Быков А. С., Малинкович М. Д., Жуков Р. Н., Киселев Д. А., Ксенич С. В. // стендовый доклад, 27 – 30 октября 2013 г., НИТУ «МИСиС», Москва.
3. Международная научно-техническая конференция «INTERMATIC – 2014». Формирование бидоменной структуры в монокристаллах ниобата лития с целью использования их в системах точного позиционирования / Кубасов И. В., Малинкович М. Д., Жуков Р. Н., Киселев Д. А., Ксенич С. В., Быков А. С., Тимушкин Н. Г., Темиров А. А., Пархоменко Ю. Н. // устный доклад, 1 – 5 декабря 2014 г., МГТУ МИРЭА, Москва.
4. 6-я Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение материалов». Бидоменные структуры, сформированные в ниобате и танталате лития методом фотонного отжига / Кубасов И.В., Кислюк А.М., Быков А.С., Малинкович М.Д., Жуков Р.Н., Киселев Д.А., Ксенич С.В., Темиров А.А., Тимушкин Н.Г. // стендовый доклад, 26 – 28 мая 2015 г., НИТУ «МИСиС», Москва

5. Международная научно-техническая конференция «INTERMATIC – 2015». Анизотропия деформации монокристаллических бидоменных пластин ниобата лития / Кубасов И. В., Попов А.В., Малинкович М. Д., Жуков Р. Н., Киселев Д. А., Ксенич С. В., Быков А. С., Тимушкин Н. Г., Темиров А. А., Пархоменко Ю. Н. // устный доклад, 1 – 5 декабря 2015 г., МГТУ МИРЭА, Москва.
6. Nanotech Dubai 2016. Bidomain ferroelectric crystals: novel actuators for nanotechnology / I. Kubasov, S. Ksenich, A. Temirov, M. Malinkovich, A. Выков, D. Kiselev // устный доклад, 05 -07 декабря 2016 г., Дубай, ОАЭ.
7. 9th International Conference on Materials Science and Technology MSAT-9. Actuators Based on Bidomain Ferroelectric Crystals: Fabrication and Application / I. Kubasov, S. Ksenich, A. Temirov, M. Malinkovich, A. Выков, D. Kiselev // устный доклад, 14 –15 декабря 2016 г., Бангкок, Таиланд.
8. 7th International Advances in Applied Physics and Materials Science Congress & Exhibition APMAS 2017. A Novel High-Temperature Vibration Sensor Based on Bidomain Lithium Niobate Crystal / I. V. Kubasov, A. M. Kislyuk, M. D. Malinkovich, D. A. Kiselev, M. V. Chichkov, S. V. Ksenich, A. A. Temirov, A. S. Выков, Y. N. Parkhomenko // устный доклад, 22 -26 апреля 2017 г., Олюдениз, Турция.
9. 3rd International Conference on Sensors and Electronic Instrumentation Advances SEIA 2017. High Temperature Vibration Sensor Based on Bidomain Lithium Niobate Single Crystal / I. V. Kubasov, S. V. Ksenich, A. M. Kislyuk, M. D. Malinkovich, A. S. Выков, D. A. Kiselev, A. A. Temirov, Yu. N. Parkhomenko // устный доклад, 20 – 22 сентября 2017 г., Москва.
10. XX Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (ВКС – XXI). Бидоменный сегнетоэлектрический кантилевер для сбора бросовой механической энергии / А.М. Кислюк, А.Г. Савченко, М.Д. Малинкович, А.С. Быков, И.В. Кубасов, Ю.Н. Пархоменко, Р.Н. Жуков, Д.А. Киселев. // стендовый доклад, 25 – 30 июня 2017 г., Казанский федеральный университет, Казань.
11. XX Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (ВКС XXI). Перспективный высокотемпературный сенсор вибраций, колебаний и пульсаций на основе монокристаллического ниобата лития / И.В. Кубасов, А.С. Быков, М.Д. Малинкович, А.М. Кислюк, Н. Пархоменко, А.А. Темиров, Д.А. Киселев. // стендовый доклад, 25 – 30 июня 2017 г., Казанский федеральный университет, Казань.
12. 4th Edition Smart Materials & Surfaces conference (SMS 2018). High Temperature Sensor For Detecting Low Frequency Vibrations / I. V. Kubasov, A. M. Kislyuk, A. V. Turutin, A. A. Temirov, R. N. Zhukov, A. S. Выков, M. D. Malinkovich and Y. N. Parkhomenko // устный доклад, 23 – 25 октября 2018 г., Венеция, Италия.
13. The 9th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology, IWAMSN 2018. Using of rapid thermal annealing for creation of charged domain walls in LiNbO₃ and LiTaO₃ / I.V. Kubasov, A.M. Kislyuk, A.V. Turutin, A.A. Temirov, M. D. Malinkovich, D. A. Kiselev, Yu.N. Parkhomenko // устный доклад, 07 – 11 ноября 2018 г., Ниньбинь, Вьетнам.
14. International Workshop on Advanced Magnetic Oxides (IWAMO 2019). Bidomain lithium niobate crystals: technology, investigation, applications / I.V. Kubasov, A. M. Kislyuk, A. V. Turutin, M. D.

Malinkovich, Yu. N. Parkhomenko // приглашенный устный доклад, 15 – 17 апреля 2019 г., Авейру, Португалия.

15. Восьмая Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов». Формирование приповерхностного инверсионного сегнетоэлектрического домена в кристаллах ниобата лития и танталата лития при термообработке / Кубасов И.В., Юрьева Е.Ю., Кислюк А.М., Турутин А.В., Ильина Т.С., Киселев Д.А., Малинкович М.Д., Пархоменко Ю.Н. // стендовый доклад, 05 –07 ноября 2019 г., НИТУ «МИСиС», Москва.

16. The Fifth International Symposium on Dielectric Materials and Applications (ISyDMA 5 Virtual Edition). Tailoring of stable induced domains near a charged domain wall in lithium niobate by probe microscopy / I. V. Kubasov, A. M. Kislyuk, T. S. Ilina, A. V. Turutin, D. A. Kiselev, A. A. Temirov, M. D. Malinkovich, Yu. N. Parkhomenko // устный онлайн-доклад, 15 – 17 мая 2020 г.

По результатам, полученным в диссертационной работе, опубликовано 16 статей. Список публикаций автора по теме диссертации представлен в конце работы.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка используемых источников из 502 наименований, изложена на 231 странице, включая 98 рисунков и 10 таблиц.

Краткое содержание работы

Во **Введении** раскрыта актуальность выполненной работы, показана научная новизна и практическая значимость диссертационной работы, поставлены цель и задачи исследования, кратко описана методология исследования.

В **Главе 1** представлен анализ литературы по структуре и свойствам кристаллов LN и LT, являющихся предметом изучения в диссертационной работе. Описана кристаллическая структура кристаллов, введены методы определения типов полярных граней. Рассмотрены кристаллохимические закономерности, прослеживаемые в структуре LN и LT. Описаны квазибинарные фазовые диаграммы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Me}_2\text{O}_5$ ($\text{Me} = \text{Nb}, \text{Ta}$). Описаны основные различия между кристаллами стехиометрического и конгруэнтного составов. Кратко изложены современные взгляды на природу сегнетоэлектрических свойств кристаллов LN и LT. Показано, что вероятный тип сегнетоэлектрического фазового перехода – «порядок-беспорядок», как минимум в подрешетке лития и кислорода, с некоторыми признаками перехода типа смещения в подрешетке пятивалентного металла, а также при низких температурах. Подробно проанализированы возможные модели дефектной структуры в кристаллах LN. Основными

типами дефектов являются, вероятно, вакансии в литиевой подрешетке и антиструктурные ионы ниобия, занимающие положения лития. Кроме того, возможно существование некоторого количества вакансий в ниобиевой подрешетке, особенно при сильных отклонениях состава от стехиометрического. Концентрации кислородных вакансий и антиструктурного лития пренебрежимо малы. Возможна кластеризация дефектов, в том числе с изменением общего дипольного момента кристалла. Проанализированы транспортные свойства LN и LT, в том числе при высоких температурах. Дан сравнительный анализ возможных механизмов переноса зарядов. Обоснован ионный тип проводимости кристаллов LN вблизи температуры Кюри. Дан краткий обзор методов определения состава кристаллов в пределах области гомогенности.

В **Главе 2** изложено описание современных подходов к формированию БС в кристаллах LN и LT. Дан обзор используемых методов визуализации доменной структуры кристаллов на микро- и наноуровне.

Описаны равновесная полидоменная сегнетоэлектрическая структура кристаллов LN и LT и «предельные» типы доменных стенок: голова-к-голове (НН), хвост-к-хвосту (ТТ), голова-к-хвосту. Междоменные границы типа «голова-к-хвосту» обладают невысокой свободной энергией, так как практически не требуют компенсации связанного заряда ионов подвижными носителями, т. е. являются либо незаряженными, либо слабозаряженными. Границы НН и ТТ, напротив, нуждаются в компенсации связанного заряда, т. к. с точки зрения электростатики являются интерфейсами с близко расположенными одноименными полюсами диполей спонтанной поляризации. В связи с этим доменные стенки НН образуют потенциальные ямы для отрицательно заряженных подвижных носителей, а стенки ТТ - для положительно заряженных носителей. В зависимости от собственной проводимости кристалла область с измененными электрофизическими свойствами вокруг заряженных доменных стенок может иметь ширину в диапазоне от долей до десятков микрометров [24].

Технологически сложным является устранение влияния градиента концентрации на доменную структуру *нестехиометрического* LN, т. к. при температурах, близких к точке фазового перехода, активно происходит аут-диффузия оксида лития. Следовательно, в LN равновесная полидоменная структура формируется лишь в крупных *as-grown* кристаллах вдали от поверхности в объеме, а в тонких пластинах может быть получена только в условиях достаточно быстрых термообработок (но при этом не настолько быстрых, чтобы градиент температуры мог влиять на формирование доменов). Различие электропроводностей LT и LN при температуре Кюри приводит к тому, что экранирование происходит в первом случае менее активно, поэтому значительное влияние на морфологию доменов начинают оказывать собственный и примесный состав кристалла, а также пирозлектрические внутренние поля. В кристаллах LT конгруэнтного состава размеры доменов составляют порядка единиц микрометров, а в NSLT достигают десятков микрометров, приближаясь к размерам доменов в LN. Наличие градиента состава приводит к формированию БК с полидоменной областью между макродоменами, образующими БС, причем на общую конфигурацию доменов может влиять оснастка, соприкасающаяся с кристаллом в процессе отжига.

Для формирования в кристалле двух или более доменов, разделенных заряженной доменной стенкой типа НН или ТТ, необходимо наличие в объеме некоторого силового поля, представляющего

собой пространственный градиент некоторого свойства или воздействия (потенциала), способного влиять на ориентацию вектора спонтанной поляризации. Так как величина и направление поляризации, по сути, являются чисто электрическими свойствами, любое силовое поле, способное влиять на доменную структуру сегнетоэлектрического кристалла, может быть описано в терминологии некоторого эквивалентного электрического поля (внутреннего или внешнего) – рисунок 2.

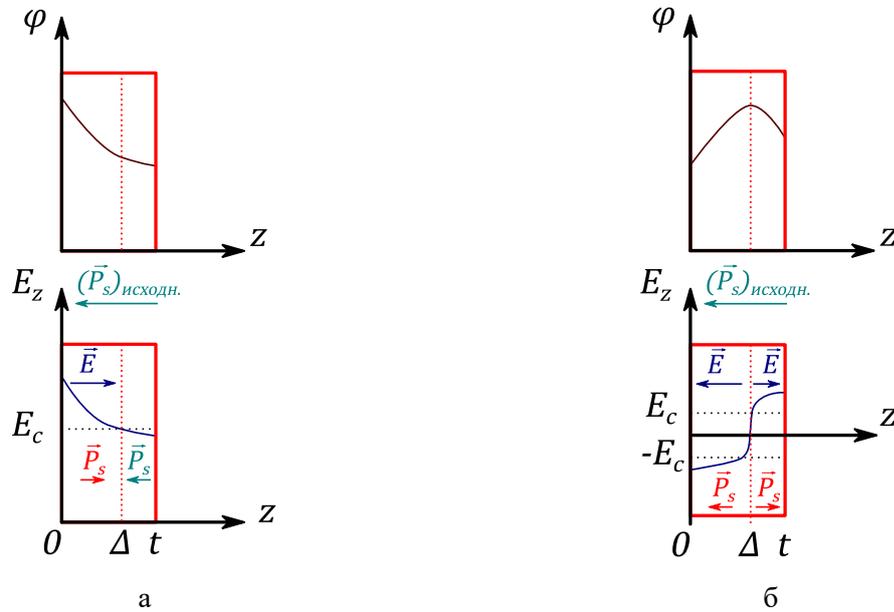


Рисунок 2 – Формирование БС на примере электрического поля

$E = -\frac{d}{dz}\varphi(z)$ с монотонно изменяющимся потенциалом (а) и с потенциалом, имеющим экстремум (б) (здесь $(\vec{P}_s)_{\text{исходн.}}$ – вектор спонтанной поляризации в исходном монодоменном состоянии, E_c – коэрцитивное электрическое поле)

LN и LT являются одноосными сегнетоэлектриками, т. е. на доменную структуру влияет только проекция силового поля на ось z , что позволяет рассматривать процессы формирования доменной структуры в одномерном случае. Переключение домена (изменение направления вектора спонтанной поляризации \vec{P}_s) может произойти, только если величина силового поля превышает некоторую коэрцитивную величину. При температурах, близких к точке Кюри или выше ее, амплитуда коэрцитивного поля может быть исчезающе мала, в то время как при комнатной температуре коэрцитивное поле, необходимое для переключения домена, может достигать огромных величин. Непосредственно при температуре СФП на доменную структуру кроме внешнего электрического поля влияют:

- градиент температуры;
- градиент состава (собственных точечных дефектов);
- градиент концентрации примеси.

Формирование БС при помощи электростатического поля – задача, трудно решаемая с технологической точки зрения. Например, методы, в которых в качестве источника электрического поля

выступают регулярно расположенные в приповерхностной области цилиндрические электроды, сталкиваются с невозможностью обеспечить симметричное распределение электрического потенциала из-за механической деформации электродов (рисунок 3).

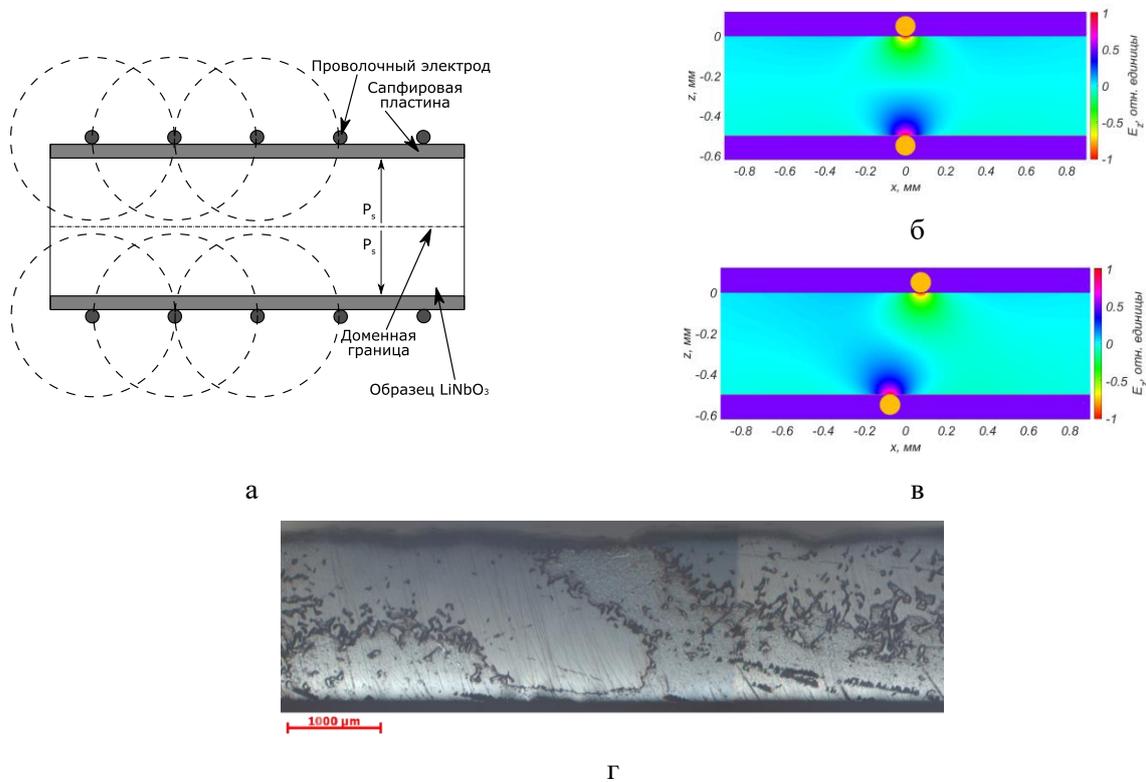


Рисунок 3 – (а) – схема электротермической ячейки, предложенной для формирования БС; (б), (в) – распределение электрического потенциала при симметрично расположенных и смещенных друг относительно друга электродах; (г) доменная структура, формирующаяся при смещении электродов (собственный результат) [25]

Влияние на доменную структуру пространственного градиента температуры при переходе через точку Кюри заключается в ориентировании вектора спонтанной поляризации таким образом, как если бы к грани кристалла с меньшей температурой прикладывали положительный электрический потенциал (т. е. \vec{P}_s поворачивается в направлении градиента температуры). Главной технологической проблемой при формировании БС отжигом в неоднородном тепловом поле является сложность обеспечить необходимое значение градиента в срединной плоскости кристаллической пластины [26, 27]. Отжиг в неоднородном тепловом поле может с одинаковым успехом быть применен к полярным срезам LN и LT, причем во втором случае переходная область значительно уже.

На доменную структуру кристаллов LN и LT влияет градиент концентрации собственных компонентов, а также некоторых примесей. Такие градиенты могут быть сформированы в кристалле при выращивании, а также созданы с помощью диффузионных процессов, проводимых как выше, так и ниже точки Кюри.

Исторически первым из методов, предложенных для формирования БС в кристаллах LN и LT, являлся отжиг с выдержкой при температуре несколько ниже точки Кюри. В пионерских работах Евлановой и Рашковича в СССР [21, 22] и независимо Огниши в Японии [23] было показано, что при такой термообработке на исходно положительной Z-границе кристалла LN образуется тонкий слой с инвертированным направлением вектора спонтанной поляризации. Образовавшаяся доменная стенка типа НН параллельна полярной грани кристалла и отстоит от нее на расстоянии, определяемом временем и температурой выдержки. При диффузионном отжиге ниже точки Кюри основной объем кристалла сохраняет исходную поляризацию на протяжении всего времени термообработки. Инверсный по отношению к этой поляризации домен постепенно «разрастается» вместе с увеличением объема приповерхностной области, имеющей градиент состава. Это приводит к постепенному перемещению междоменной границы вглубь кристалла вплоть до ее стационарного состояния, совпадающего со средней плоскостью пластины. Минимальная температура, необходимая для формирования инверсного домена различается в литературных источниках и, по-видимому, достаточно сильно зависит от атмосферы отжига.

Бидоменная структура в кристаллах LN может быть сформирована также диффузионным отжигом при температурах выше точки Кюри. В случае LT отжиг в параэлектрической фазе является единственным методом, способным вызвать сколько-нибудь активную аут-диффузию Li_2O . При термообработке выше точки Кюри весь кристалл деполяризуется, и морфология образовавшейся при охлаждении доменной структуры определяется (в отсутствие других силовых полей, способных влиять на направление \vec{P}_s) объемным градиентом концентрации Li_2O . В зависимости от времени выдержки сформированная доменная структура может содержать два макродомена со встречно направленными векторами спонтанной поляризации разделенных либо переходной полидоменной областью, либо достаточно искривленной границей. Ширина переходной области уменьшается с увеличением времени выдержки, что в принципе позволяет формировать БС в кристаллах LN с характеристиками, схожими с таковыми для случая отжига в неоднородном тепловом поле (рисунок 4, а). В кристаллах LT диффузионные процессы при аналогичных температурах происходят гораздо медленнее. Это приводит к тому, что градиент концентрации Li_2O , достаточный для изменения направления спонтанной поляризации, формируется в узком приповерхностном слое, а основная часть кристалла остается полидоменной (рисунок 4, б).

Некоторые оксиды, будучи нанесенными на поверхность LN, способны ускорять диффузию Li_2O из объема кристалла при высокотемпературной термообработке. К таковым относятся SiO_2 , Al_2O_3 . Напротив, нанесение на поверхность LN оксидов MgO или ZnO может приводить к замедлению аут-диффузии.

Среди легирующих примесей на доменную структуру LN и LT влияют титан, водород, хром, неодим, иттрий, эрбий, иттербий, диспрозий и европий. Например, введение в расплав 1 масс. % иттрия приводит к ориентации вектора спонтанной поляризации в полосах роста вдоль направления градиента концентрации Y [29]. Период такой *as-grown* доменной структуры, образующейся при легировании иттрием кристаллов LN, может достигать 10 мкм и менее, а доменные границы НН и ТТ практически перпендикулярны направлению Z.

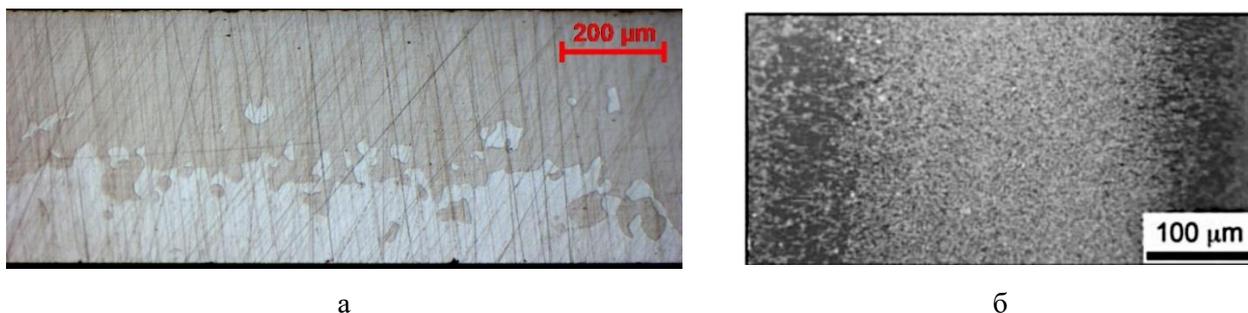


Рисунок 4 – Микрофотографии протравленных поперечных срезов кристаллов LN и LT с доменной структурой, сформированной в условиях аут-диффузии Li_2O при отжиге выше точки Кюри на воздухе: (а) ниобат лития, выдержка на воздухе при $1150\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа, собственный результат; (б) танталат лития, отжиг стехиометрического кристалла на воздухе при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение нескольких часов [28]

Все предложенные в литературе модели, объясняющие формирование БС, предполагают в итоге, что локальное переключение происходит благодаря макроскопическим внутренним электрическим полям, имеющим ту или иную природу в зависимости от способа получения инверсного домена. Ярко выраженные сегнетоэлектрические свойства LN и LT делают возможным индуцирование внутренних электрических полей целым рядом различных типов воздействий. Общим недостатком всех предложенных моделей является невозможность объяснить формирование доменов в проводящей среде, которой вблизи точки Кюри является LN. В главе показано, что маловероятно существование в объеме кристаллов LN макроскопического электрического поля при температуре сегнетоэлектрического перехода из-за объемного экранирования. Кроме того, макроскопические поля не могут объяснить явление вторичной инверсии, заключающееся в появлении после длительного отжига формирования три- и тетрадоменной структуры с тонкими приповерхностными доменами. Также неясным остается «диффузионное» поведение доменной стенки при увеличении времени термообработки, а также механизм «стирания» доменов при отжиге в атмосфере Li_2O . Можно предположить, что на формирование инверсных доменов влияет комплекс факторов, каждый из которых является преобладающим в тех или иных условиях. Однако очевидно, что учитывающая эти нюансы модель до сих пор не предложена, и её создание требует проведения дальнейших детальных исследований.

В Главе 3 приведены экспериментальные и теоретические результаты, полученные в работе, для формирования БС при проведении ин- и аут-диффузионных отжигов в кристаллах LN с выдержкой выше точки Кюри. В этом случае ориентация векторов спонтанной поляризации в макроскопических доменах определяется направлением градиента концентрации Li_2O в образцах. Эксперименты, результаты которых приведены в данной главе, условно можно разделить на те, в которых изменение $C_{\text{Li}_2\text{O}}$ происходило путем ин- или аут-диффузии через газообразную фазу, которой являлась окружающая атмосфера, и те, в которых источником или поглотителем Li_2O являлась твердая фаза.

В работе для выявления доменной структуры БК широко применялось селективное травление. Однако сами по себе протравленные шлифы являются лишь общее представление о доменной структуре кристалла в целом, не позволяя производить никакие количественные расчеты. Поэтому для

анализа изображений шлифов предложен подход, заключающийся в простом статистическом анализе обработанных графически изображений протравленных косых шлифов. Обработка заключалась в преобразовании панорамного цветного изображения в двухцветное, где домену одного знака соответствует белый цвет, а домену другого знака – черный. В качестве эталонов для двухцветных изображений БС принимались воображаемые протравленные поверхности косых шлифов БК Z-среза с заряженными доменными стенками двух типов: «голова-к-голове» (англ. «head-to-head», НН) и «хвост-к-хвосту» (англ. «tail-to-tail», ТТ). Во анализируемых изображениях шлифов направлению вектора спонтанной поляризации «вниз» соответствует светлый контраст, направлению «вверх» – темный контраст. Поэтому БК типа НН содержат темную область в нижней части шлифа, а типа ТТ – в верхней части шлифа. Описан подход к приведению шлифов с различной шириной изображения к единому виду, а также ограничения такого подхода. В главе введены понятия:

– линии инверсии доменной структуры (ЛИДС), соответствующей слою пластины, в котором объемы доменов противоположного знака равны друг другу;

– переходной области – части объема, в которой относительные объемы доменов каждого знака составляют от 5 % до 95 %.

Проведен сравнительный анализ доменной структуры, сформированной в кристаллах при различных условиях ин- и аут-диффузии Li_2O .

Обнаружено, что обработка поверхности не оказывает решающее влияние на формируемую при диффузионном отжиге БС. Во всех экспериментах с аут-диффузией в окружающую атмосферу ЛИДС с увеличением времени выдержки смещалась к центру пластины от той грани, которая находилась в непосредственной близости к ближайшей сапфировой оснастке независимо от типа поверхности. Выявлены свидетельства переноса вещества от отжигаемых кристаллов LN к сапфировой подложке.

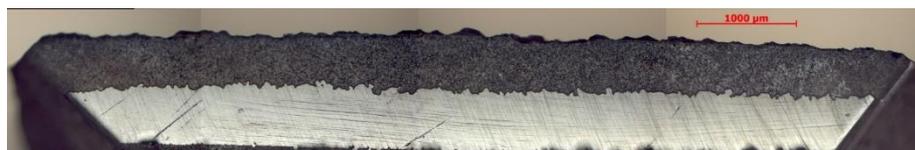
Обнаружен стабилизирующий эффект порошков Al_2O_3 (далее при упоминании в качестве порошка – АО) и LN (далее при упоминании в качестве порошка – LNs) на формируемую БС, заключающийся в сильном уменьшении ширины переходной области при той же длительности выдержки выше точки Кюри у образцов, отожженных в контакте с порошками (рисунок 5). В работе проводили эксперименты по одно- и двухстороннему нанесению порошков АО и LNs, бесконтактному взаимодействию с порошками, а также по взаимодействию с сапфировой оснасткой и пористым Al_2O_3 .

Первой закономерностью, обнаруженной при сравнительном анализе изображений протравленных косых шлифов кристаллов, прошедших отжига с порошками, является частичное сохранение исходной доменной структуры кристаллов до отжига при коротких выдержках в условиях двухстороннего нанесения порошка. При температуре выдержки, равной $1150\text{ }^\circ\text{C}$, эффект частичного сохранения исходной монодоменной структуры воспроизводился для двухстороннего нанесения порошка при выдержке 0 минут, в кристаллах, выдержанных в тех же условиях в течение 3 мин. 20 с, доменная структура была преимущественно полидоменной с переходной областью, близкой по морфологии к таковой в кристаллах, отожженных без порошков. Большее время выдержки обычно приводило к формированию БС типа НН или ТТ при двухстороннем нанесении порошков АО или LNs соответственно. В единичных случаях следы исходной монодоменной структуры можно было встретить при выдержках

длительностью до 5 минут. Таким образом, при двухстороннем нанесении порошков на монокристаллы LN последние проходят при выдержке выше точки Кюри через следующий ряд изменений морфологии доменной структуры: «исходная монокристаллическая структура → полидоменная структура с преимущественным строением, соответствующем используемому порошку → БС, соответствующая порошку».



а



б

Рисунок 5 – Протравленные косые шлифы монокристаллических пластин LN Z-среза со сформированной в процессе диффузионного отжига БС: а) аут-диффузия Li_2O в порошок Al_2O_3 ; б) ин-диффузия Li_2O из порошка LNs

Второй немаловажной закономерностью, отмеченной в работе, является активное формирование слоя со вторичной инверсией доменной структуры при *ин-диффузии* Li_2O в кристаллы. Наибольший объем приповерхностных доменов, сформировавшихся в результате вторичной инверсии, наблюдается при длительных выдержках выше точки Кюри в образцах с двухсторонним нанесением LNs. При этом в случае нанесения на кристаллы порошков АО (аут-диффузионные условия) вторичной инверсии на шлифах не наблюдалось (или вторично инвертированные домены были слишком тонкими для обнаружения методом селективного травления). Как видно на рисунке б, вторичная инверсия всегда наиболее выражена на торцах шлифа. Увеличение длительности термообработки приводит к увеличению приповерхностного вторично инвертированного домена. Вторичная инверсия доменной структуры – достаточно непредсказуемое явление и воспроизводилась в экспериментах не всегда.

Третьим и, вероятно, наиболее важным с технологической точки зрения наблюдением, сделанным в работе, является достаточность одностороннего нанесения на кристаллы порошка, стабилизирующего доменную структуру. На основании многократно проведенных экспериментов установлено, что при одностороннем нанесении как порошка LNs, так и порошка АО на кристаллы LN Z-среза и $Y+128^\circ$ -среза происходит формирование БС с узкой переходной областью и управляемым положением ЛИДС. в отличие от отжига с аут-диффузией на воздухе простой перегрев выше точки Кюри (нулевая выдержка) в кристаллах формируется БС типа НН с достаточно хорошо локализованной переходной областью.

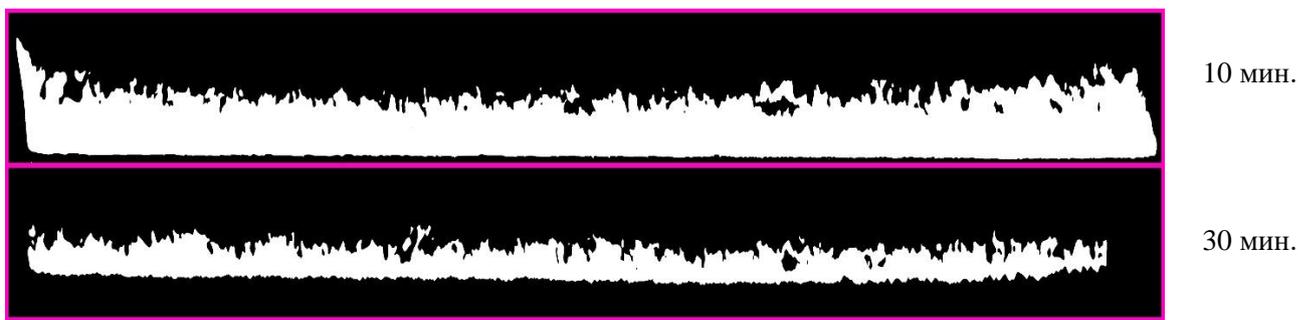


Рисунок 6 – Обработанные изображения косых шлифов, приготовленных на образцах, прошедших диффузионный отжиг с двухсторонним нанесением порошка LNs на кристаллы LN Z-среза и выдержкой при 1150 °С; изображения сильно растянуты по вертикали для визуализации инверсного вторичного домена

С увеличением времени выдержки положение ЛИДС смещается к средней плоскости кристаллической пластины (рисунок 7). Вне зависимости от кристаллографического среза это смещение происходит по направлению от нижней грани образца несмотря на то, что стабилизирующий доменную структуру порошок наносили сверху во всех экспериментах. Сравнивая этот результат с приведенными выше результатами аут-диффузионных отжигов на воздухе можно сделать предварительный вывод о том, что стабилизация доменной структуры при использовании порошка *происходит не за счет интенсификации аут-диффузии*, как минимум на начальных этапах отжига.

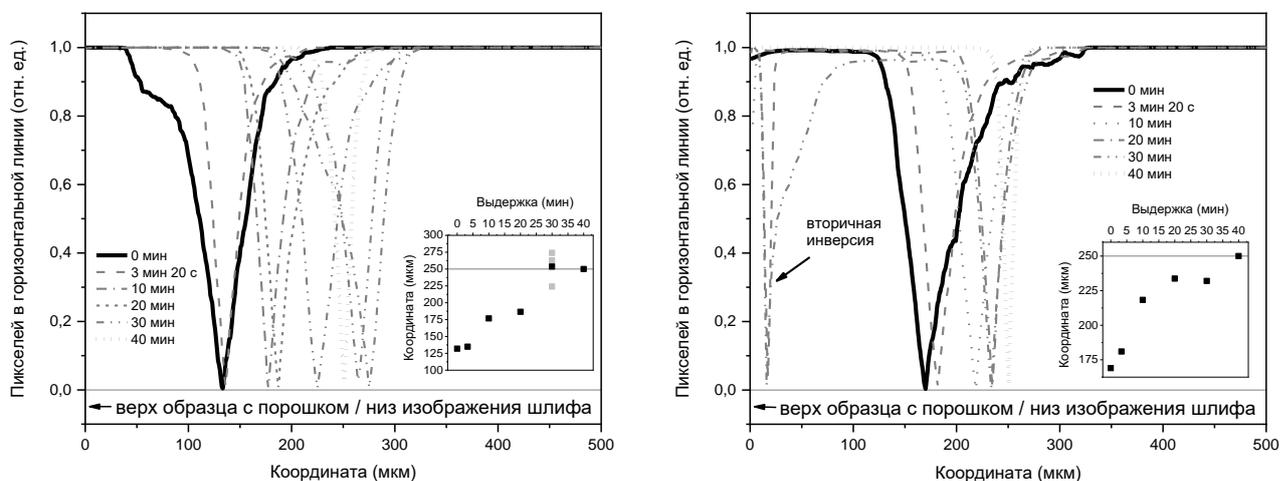


Рисунок 7 – Зависимости от координаты разностей площадей доменов разного знака, рассчитанные для кристаллов Z-среза с односторонним нанесением порошков АО (а) и LNs (б); во вставках – зависимости положения ЛИДС от времени выдержки при отжиге, серые маркеры – несколько результатов, усредняемых в черный маркер с тем же временем

В кристаллах LT рост доменов в ин- и аут-диффузионных условиях происходит гораздо медленнее, чем в кристаллах ниобата лития. Так, отжиг кристаллов Y+36°-среза в течение 90 минут в

порошке АО приводит к появлению приповерхностного домена толщиной не более 30 мкм.. 50 мкм. Остальная часть кристалла остается полидоменной. Столь незначительная толщина приповерхностного домена связана, по-видимому, с гораздо меньшим коэффициентом диффузии Li_2O в кристаллах LT по сравнению с LN при температуре 1150 °С. Как следствие, глубина проникновения слоя, имеющего концентрацию оксида лития меньшую (или большую, в случае литий-обогащенного порошка) невелика.

Перечисленные выше закономерности описаны для кристаллов LN толщиной 0,5 мм, однако в рамках диссертационной работы проводились эксперименты с монокристаллическими пластинами различных толщин (от 100 мкм до 1,6 мм) и типом формируемой БС. Было установлено, что с уменьшением толщины кристаллов LN время на формирование БС с ЛИДС посередине пластины также уменьшается, что подтверждает диффузионную природу формируемой сегнетоэлектрической структуры.

Рентгеновский фазовый анализ показал выделение на поверхности кристаллов LN, контактировавших с порошком АО, алюминатов лития LiAlO_2 и LiAl_5O_8 в полном соответствии с квазибинарной фазовой диаграммой системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$. Выяснилось также, что алюминий также входит в объем кристаллов: на поперечных сколах пластин методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии следы этого элемента были обнаружены вплоть до середины пластины. Таким образом, можно сделать вывод о химическом взаимодействии Al_2O_3 и LN при температурах выше 1000 °С. На поверхностях LN, соприкасавшихся при отжиге с порошком LNs, не удалось выявить появление сторонних фаз и примесей. Для проверки возможного обогащения приповерхностного слоя по Li_2O было проведено измерение параметров кристаллической решетки по положению дифракционного пика отражения от плоскостей [0 0 12] для кристалла, прошедшего выдержку в контакте с порошком LNs в течение 500 мин. при температуре 1100 °С. Обнаружено уменьшение параметра гексагональной ячейки c_{hex} для поверхностей, контактировавших и не контактировавших с порошком в процессе отжига, соответствующее росту концентрации оксида лития до почти что стехиометрической. Интересно, что в ходе отжига произошло обогащение оксидом лития *обеих* поверхностей несмотря на то, что с порошком LNs соприкасалась только одна поверхность.

Был произведен анализ результатов взаимодействия порошков с кристаллами LN по концентрационным профилям $C_{\text{Li}_2\text{O}}$ в приповерхностном слое и объеме кристаллов, полученным из локальных рамановских спектров. Зависимость концентрации Li_2O от координаты вдоль толщины пластины исследовали на полированных торцах образцов Z-среза в геометрии съемки $Y(ZZ)Y$. Концентрацию рассчитывали из полной ширины на половине высоты (ПШПВ) пика рамановской моды $A_1(\text{TO}_1)$. Калибровку методики осуществляли по двум образцам – конгруэнтному и околостехиометрическому, предполагая, что ПШПВ $\Gamma_{A_1(\text{TO}_1)}$ пика $A_1(\text{TO}_1)$ линейно возрастает с уменьшением содержания Li_2O в кристалле [30]. Получено следующее выражение для расчета содержания Li_2O в кристалле:

$$C_{\text{Li}_2\text{O}}(\text{мол. \%}) = 53.926 - 0.1792 \cdot \Gamma_{A_1(\text{TO}_1)} \quad (1)$$

Профили распределения $C_{\text{Li}_2\text{O}}$ по толщине исследовали для двух групп образцов – тех, которые при отжиге соприкасались с порошком LNs или АО, и отожженных без контакта на небольшом расстоянии. В последнем случае кристалл размещали на сапфировых рельсах, между которыми был

насыпан и горизонтально выровнен слой порошка таким образом, чтобы между полированной стороной кристалла и порошком не было физического соприкосновения. В дополнение к порошкам АО в работе в качестве «поглотителя» Li_2O были использованы тонкие пластины пористого оксида алюминия. Пластины были изготовлены методом анодирования тонкой алюминиевой фольги [31] в «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск.

Отжиг в условиях двухсторонней аут-диффузии в газовую фазу приводит к ожидаемому обеднению обеих граней по Li_2O (рисунок 8, а). В средней части кристалла концентрация Li_2O несколько повышена относительно среднего уровня для референсного конгруэнтного кристалла, однако это повышение невелико и может быть отнесено к разбросу параметров отдельных участков использованной в эксперименте пластины LN. Ожидается, шлифованная сторона кристалла, отожженного с аут-диффузией в окружающую атмосферу в течение 30 мин, гораздо сильнее обеднена по Li_2O по сравнению с полированной стороной того же кристалла. Однако на рисунке также хорошо видно, что у второго кристалла, полированная сторона которого была обращена в сторону сапфировой оснастки, значения $C_{\text{Li}_2\text{O}}$ у обеих поверхностей имеют близкие значения. Это подтверждает предположение о том, что сапфировая оснастка может усиливать аут-диффузию из обращенной в ее сторону поверхности кристалла.

Для аут-диффузионного процесса с симметричными условиями (двухстороннее нанесение порошка АО или пористого оксида алюминия) характерно влияние обработки поверхности, аналогичное тому, которое наблюдалось в условиях аут-диффузии в окружающую атмосферу. Обеднение по литию возрастает в ряду «воздух – пористый Al_2O_3 – порошок АО». При этом само обеднение слабо влияет на морфологию доменной структуры: наиболее узкая переходная область наблюдается у образца, отожженного с пористым Al_2O_3 (рисунок 8, б).

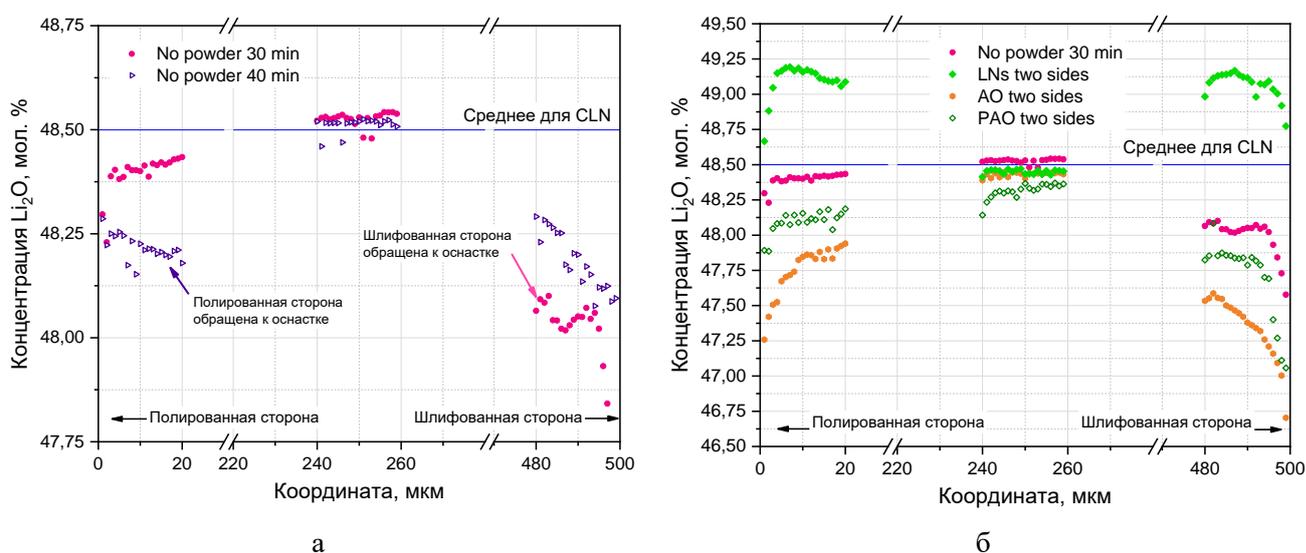


Рисунок 8 – Распределение концентрации Li_2O в приповерхностном слое и в объеме кристаллов в условиях двухсторонней аут-диффузии в окружающий воздух (а) и двухсторонней ин- и аут-диффузии в контакте с порошками и пористым оксидом алюминия (РАО) (б)

Наибольший интерес представляют концентрационные профили образцов, для которых условия ин- и аут-диффузии были сильно несимметричными (односторонний контакт с порошками и пористым Al_2O_3 и бесконтактный отжиг). Результаты для этой группы образцов представлены на рисунке 9. Заметной особенностью концентрационных профилей, полученных на образцах с условиями для односторонней ин-диффузии, является симметричный рост концентрации Li_2O на шлифованной грани. Важно, что хотя в одном случае шлифованная грань была ориентирована вниз в сторону оснастки, в другом – вверх от оснастки, оба кристалла демонстрируют выраженное увеличение $C_{\text{Li}_2\text{O}}$ в объеме вблизи шлифованной стороны. При этом в объеме сохраняется конгруэнтный состав, то есть обогащение по Li_2O происходит только в приповерхностном слое.

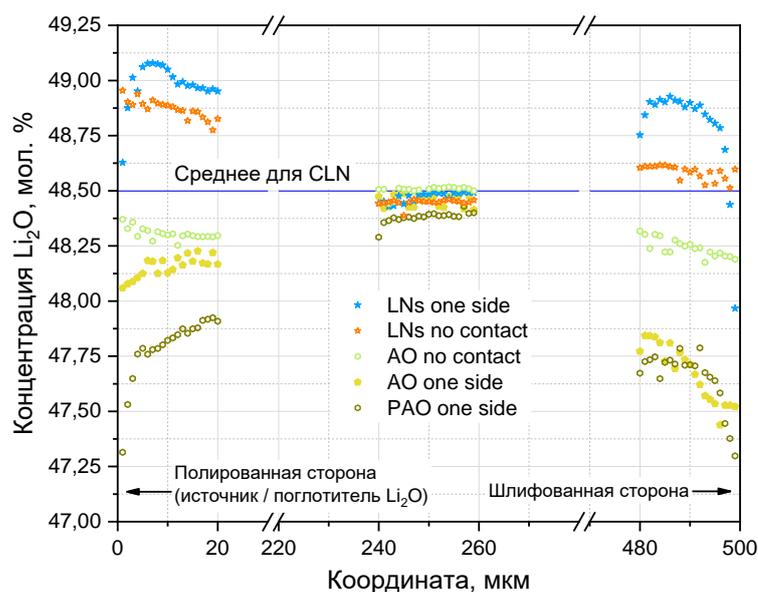


Рисунок 9 – Распределение концентрации в приповерхностном слое и в объеме кристаллов, отожженных без в условиях сильно несимметричной ин- и аут-диффузии при 1150 °С

Интересно сравнить образец с аут-диффузией в окружающий воздух и образец с «бесконтактным» взаимодействием с порошком АО. В первом случае $C_{\text{Li}_2\text{O}}$ на шлифованной стороне уменьшается до 47,6 мол. % при почти неизменном значении на полированной стороне (так, как будто основное влияние на концентрационный профиль оказывает характер обработки поверхности). Во втором же случае концентрации на противоположных гранях почти не отличаются: $C_{\text{Li}_2\text{O}}$ на полированной грани составляет $\approx 48,3$ мол. %, на шлифованной – $\approx 48,15$ мол. %. Нанесение порошка способствует *ускоренному* выравниванию концентраций на противоположных сторонах кристалла.

Таким образом, природа стабилизации БС, формирующейся в LN при ин- или аут-диффузии с участием твердофазного источника или поглотителя Li_2O , неразрывно связана с самопроизвольной симметризацией концентрационного профиля в объеме кристаллов. Это явление опровергает принятое в литературе предположение о том, что БС может формироваться только за счет двухсторонней симметричной ин- и аут-диффузии.

Переходная полидоменная область между макродоменами БС является областью кристалла, в которой силовое поле, влияющее на направление вектора спонтанной поляризации, было недостаточно высоким в момент СФП. Подбирая технологические параметры термообработки и конфигурации ячейки для отжига, можно полностью избавиться от полидоменной структуры в переходной области.

В кристаллах, прошедших термообработки выше точки Кюри с аут-диффузией в окружающий воздух, с ростом времени выдержки переходная полидоменная область сначала расширяется, занимая в случае выдержки длительностью 3..5 мин более 70 % площади шлифа, а затем постепенно сужается (рисунок 10, а). При стабилизации доменной структуры с помощью сред, изменяющих условия ин- или аут-диффузии, ширина переходной области уменьшается относительно случая, когда аут-диффузия происходит в окружающий воздух (рисунок 10, б). При этом с увеличением времени выдержки кристалла выше точки Кюри уменьшение переходной области выражено не так сильно.

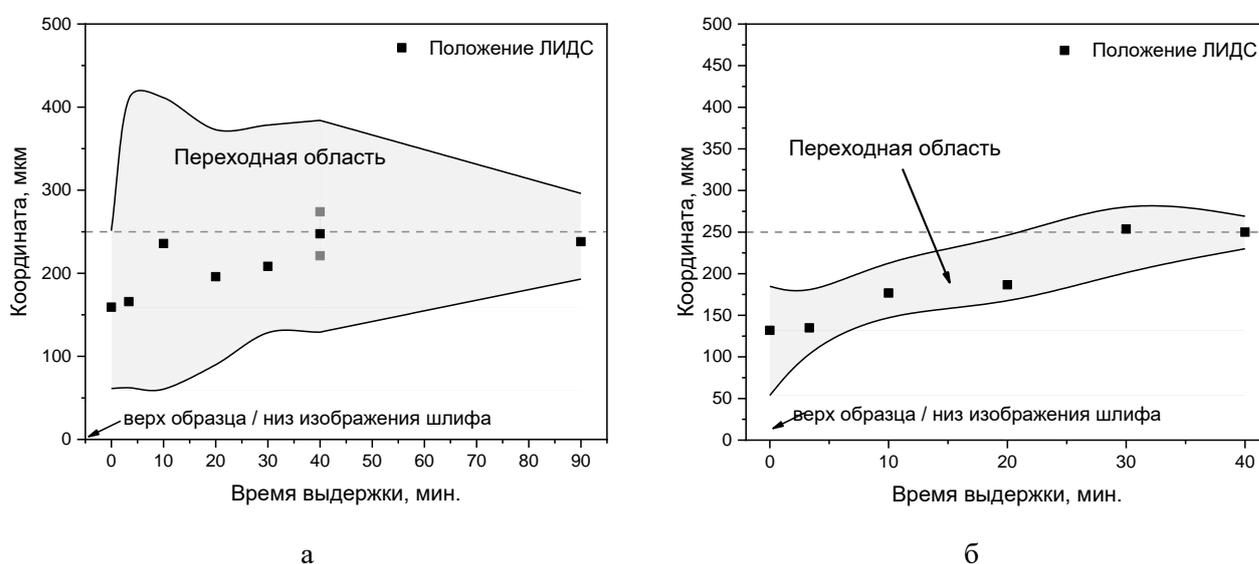


Рисунок 10 – Изменение ширины переходной области с ростом времени выдержки кристаллов при 1150 °С с аут-диффузией (а) в окружающую газовую фазу (воздух) и (б) в порошок АО

Переходная область в кристаллах, в которых БС была сформирована диффузионным отжигом, имеет менее развитую морфологию, чем в кристаллах с БС, сформированной путем отжига в неоднородном тепловом поле. В последнем случае кроме крупных полидоменных включений в структуре могут наблюдаться иглообразные микродомены и протяженные краевые эффекты. В то же время отжиг в неоднородном тепловом поле позволяет сформировать БС в кристаллах LT Z-среза с очень узкой переходной областью. Этот факт свидетельствует о том, что механизмы формирования БС в LN и LT могут быть также тесно связаны с собственной проводимостью материала при температуре Кюри.

Концентрационный профиль Li_2O по толщине кристалла LN после диффузионного отжига хорошо описывается уравнением

$$C_{\text{Li}_2\text{O}}(z) = C_0 + \Delta C_1 \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{r_1}\right) + \Delta C_2 \operatorname{erfc}\left(\frac{h-z}{r_2}\right) \quad (2)$$

где h – толщина образца, задаваемая явно (в данном случае 500 мкм),

C_0 , ΔC_1 , ΔC_2 , r_1 и r_2 – регрессионные коэффициенты, индексу «1» соответствует полированная сторона (начало координат), индексу «2» – шлифованная сторона.

координата z направлена по нормали к плоскости кристаллической пластины.

Определив регрессионные коэффициенты, можно определить профиль концентрации литиевых вакансий. Химическая формула LN в рамках Li-вакансионной модели имеет вид $\text{Li}_{1-5\chi}[\text{V}'_{\text{Li}}]_{4\chi}\text{Nb}[\text{Nb}^{\bullet}_{\text{Li}}]_{\chi}\text{O}_3$, где $\chi = \frac{1-2C_{\text{Li}_2\text{O}}}{5-2C_{\text{Li}_2\text{O}}}$. На одну гексагональную элементарную ячейку приходится

6 формульных единиц LN. Тогда объемная концентрация вакансий в кристалле будет составлять:

$$n_{V_{\text{Li}}} = 4\chi N_{\text{Li}} = 4\chi \cdot \frac{6}{V_{\text{hex}}} = \frac{24}{V_{\text{hex}}} \cdot \frac{1-2C_{\text{Li}_2\text{O}}}{5-2C_{\text{Li}_2\text{O}}} \quad (3)$$

где V_{hex} – объем гексагональной элементарной ячейки;

$N_{\text{Li}} = \frac{6}{V_{\text{hex}}}$ – концентрация литиевых октаэдров в стехиометрическом кристалле.

Для образца с двухсторонней аут-диффузией в порошок АО было получено, что концентрация литиевых вакансий в приповерхностной области превышает $1,2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ (рисунок 11). При такой концентрации $n_{V_{\text{Li}}}$ в обедненной по Li приповерхностной области в каждой цепочке катионов ..., {Nb, □, Li}, ..., вытянутой вдоль полярной оси, на отрезке длиной от 3,4.. 4 нм найдется хотя бы одна литиевая вакансия. Каждая литиевая вакансия будет создавать «затравочный» дипольный момент, способный с некоторой вероятностью осуществить поляризацию структурного дипольного момента по направлению градиента концентрации Li_2O в кристалле. Несмотря на то, что это поле не превышает 10^8 В/м , потенциальный барьер перехода иона Li в октаэдр в направлении электрического поля от диполя, порожденного вакансией, будет уменьшен, а в направлении против этого поля – увеличен. Таким образом, литиевые вакансии в среднем делают «время» пребывания иона Li ближайшем октаэдре со спонтанной поляризацией в направлении электрического поля, создаваемом вакансией, на 2,73 % больше, чем в октаэдре со спонтанной поляризацией против этого поля.

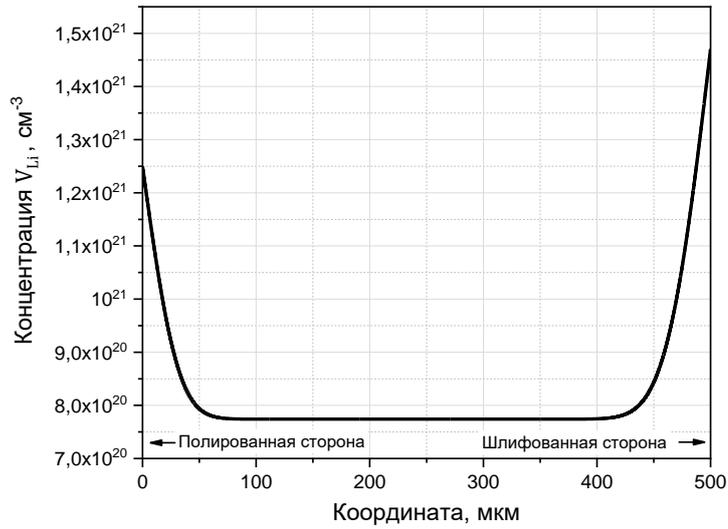


Рисунок 11 – Профиль концентрации литиевых вакансий по толщине, рассчитанный для образца «АО two sides»

Дипольные моменты затравочных доменов «запускают» быстро распространяющийся рост доменов при переходе через температуру Кюри в процессе охлаждения кристалла. В каждой элементарной ячейке внутренние поля, выстраивающие дипольные моменты в одном направлении, формируются сонаправленными дипольными моментами. В данном случае ион Nb смещается в том же направлении, что и Li за счет кулоновского взаимодействия. Дипольный момент P_{Li} от иона Li, находящегося в октаэдре со спонтанной поляризацией по полю, индуцированной вакансией, создает совместно с полем дипольного момента Nb в следующем ближайшем октаэдре напряженность поля E_{struct} , которая составляет:

$$E_{struct} = E_{Li} + E_{Nb}^{(2)} = \frac{1,03 \cdot 10^{10}}{\epsilon_{\infty}} \text{ В/м} \quad (4)$$

где ϵ_{∞} – высокочастотная диэлектрическая проницаемость LN.

Для непрерывного лавинообразного роста доменов при переходе через точку Кюри необходимо, чтобы вероятность переполяризации каждой следующей ячейки была близка к единице, т. е. должно выполняться условие:

$$\frac{n_{Li \rightarrow}}{n_{Li}} \approx 1 \quad (5)$$

В работе показано, что выполнение условия (5) эквивалентно выполнению условия

$$\Delta W \approx W = kT_c^{LN} \ln 2 = 0,084 \text{ эВ} \quad (6)$$

где $T_c^{LN} = 1413 \text{ К}$ – температура Кюри ниобата лития.

Напряженность поля, совершающего такую работу над катионом Li, равняется $\frac{\Delta W}{\Delta a_{Li}}$. Приравнявая это значение к E_{struct} получим, что максимальное значение высокочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_{∞} , при котором будет происходить лавинообразный рост доменов, составляет

$$\epsilon_{\infty} = 1,03 \cdot 10^{10} \cdot \frac{\Delta a_{Li}}{\Delta W} \approx 8,58 \quad (6)$$

где $\Delta a_{Li} = 0,7 \text{ \AA}$ – расстояние от иона Li до ближайшей кислородной плоскости в сегнетоэлектрической фазе.

Полученное значение хорошо согласуется с результатами работы [32], а также дает значение показателя преломления, равное приблизительно $n = \sqrt{\varepsilon_\infty} \approx 2,9$, что близко к показателям преломления при комнатной температуре (несколько выше их, что также позволяет говорить о верхней оценке: в действительности ε_∞ , вероятно, имеет несколько меньшее значение, т. е. описываемый лавинообразный рост доменов может происходить и при меньших напряженностях поля). Аналогичный расчет для LT дает схожие значения ($\varepsilon_\infty \approx 7,87$, $n \approx 2,8$).

Таким образом, формирование доменной структуры в условиях неоднородности концентрации Li_2O по толщине кристалла начинается с появления «затравочных» диполей P_{V-Li} , связанных с литиевыми вакансиями (рисунок 12, слева). Электрическое поле этих затравочных диполей частично компенсируется полем диполя $P_{Nb}^{(1)}$, связанного со встречным движением иона Nb в собственном октаэдре. Результирующее поле стохастически ориентирует некоторое количество структурных диполей с суммарным моментом $P_{Li} + P_{Nb}^{(2)}$ в направлении «по градиенту концентрации Li_2O » (рисунок 12, посередине). Дальнейший рост домена происходит лавинообразно, так как напряженность поля структурного диполя значительно выше напряженности поля затравочного диполя (рисунок 12, справа). Структурные диполи способны влиять на переключение не только в собственной цепочке ..., {Nb, □, Li}, ..., вытянутой вдоль полярной оси, но и в соседних цепочках, что приводит к разрастанию домена в латеральном направлении.

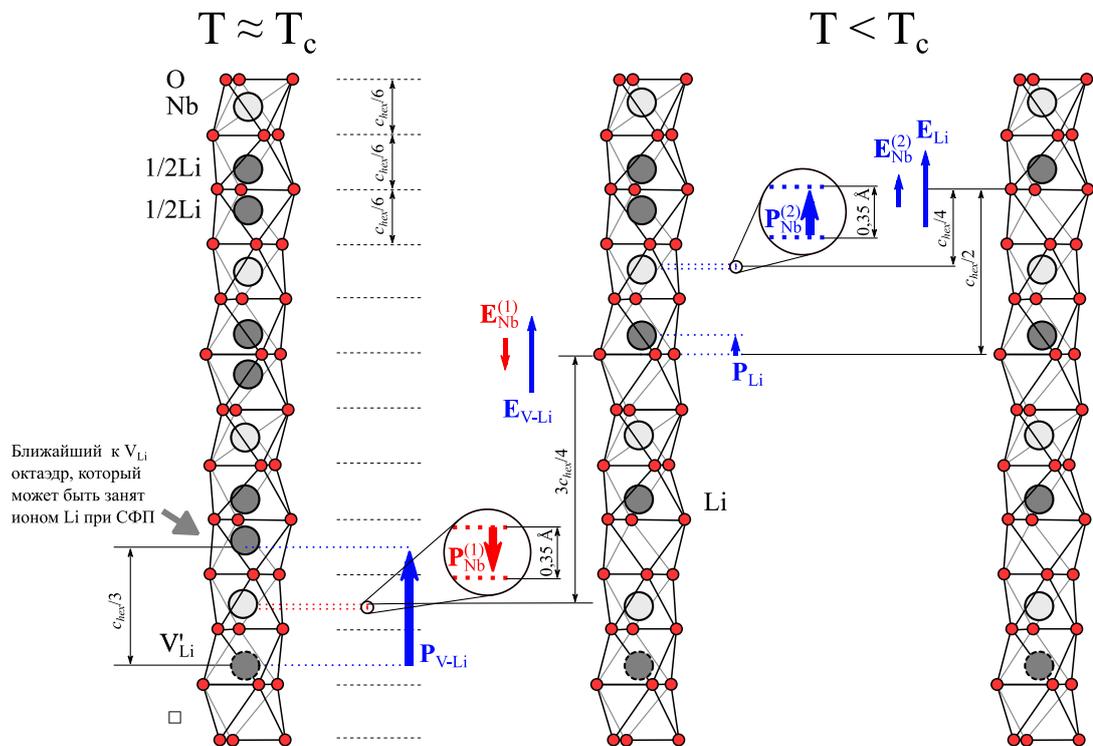


Рисунок 12 – Формирование затравочного диполя при СФП и рост доменов при дальнейшем охлаждении

При достаточно длительном отжиге междоменная граница стремится к середине образца по его толщине. В рамках предложенной модели это объясняется тем, что в процессе аут-диффузии в приповерхностных областях противоположных граней формируются вакансии в близких концентрациях, а скорости роста доменов с двух сторон одинаковы (вероятно, близки к скорости звука в кристалле). При ин-диффузии Li_2O в кристалл механизм формирования бидоменной структуры аналогичен рассмотренному, но с противоположным знаком.

Такое объяснение хорошо согласуется, например, с наблюдаемым ростом доменов в кристаллах LN и LT при протонном замещении. При таком технологическом процессе высокая концентрация приповерхностных точечных дефектов создается при низких температурах (около 230 °C), а формирование доменов происходит в окрестности точки СФП. Отжиг для формирования бидоменной структуры методом протонного замещения осуществляют путем импульсного нагрева, т. к. при использовании медленных муфельных печей для этих целей резкий пространственный профиль неравновесной концентрации дефектов в приповерхностной области успевает сгладиться. «Скорость» распространения доменной стенки превышает коэффициент диффузии как ионов Li, так и протонов. Протонное замещение позволяет формировать дефектный приповерхностный слой даже в кристаллах LT, что затруднительно осуществить в условиях обычных термообработок при температурах порядка 1100 °C. Очевидно, что именно высокая концентрация электрически активных дефектов приводит к формированию бидоменной структуры. При протонном замещении также может происходить формирование доменов со вторичной инверсией, что дополнительно подтверждает сходство этого метода создания бидоменных кристаллов с диффузионным отжигом.

В **Главе 4** приведены уравнения, описывающие связь между механической деформацией и электрическим полем в бидоменном кристалле, а также дан краткий анализ кристаллографических срезов, обеспечивающих наилучшие характеристики монокристаллических биморфов. Описаны примеры практического использования БК, как предложенные в литературе, так и реализованные автором диссертации совместно с коллегами. Показано, что среди коммерчески доступных $Y+127,86^\circ$ -срез LN является наилучшим для изготовления бидоменных кристаллов, используемых в качестве изгибных биморфов. У LT оптимальные для той же цели свойства достигаются в $Y+135,4^\circ$ -срез, которого нет в коммерческой продаже. Наилучшим из доступных в данном случае является $Y+36^\circ$ -срез.

Бидоменные кристаллы могут быть использованы в качестве актюаторов, способных осуществлять перемещения в широком диапазоне температур с сохранением линейной зависимости деформации от приложенного напряжения. Прямоугольный бидоменный кристалл $Y+128^\circ$ -среза (или иного с близким углом поворота), вырезанный так, что длинная сторона повернута вокруг нормали к пластине на угол $\varphi \approx 55^\circ$ позволяет реализовать актюатор, способный поворачиваться вокруг оси биморфа. Угол поворота при этом линейно зависит от приложенного напряжения.

Другим перспективным направлением применения бидоменных кристаллов являются сенсоры и системы сбора бросовой энергии. Разность потенциалов на электродах монокристаллического биморфа линейно зависит от величины его изгиба и может быть использована в качестве полезного сигнала. В статическом режиме (величина деформации БК не меняется во времени) напряжение, сгенерированное в

результате ПЭ отклика, будет уменьшаться со временем вследствие утечек зарядов по объему, поверхности и (при наличии) измерительной цепи. Несмотря на достаточно высокое сопротивление LN и LT при комнатной температуре, возможность разместить чувствительный элемент сенсора в вакууме или осушенном инертном газе и наличие на рынке измерителей напряжения с высокоомным входом на полевых транзисторах, полностью исключить сток зарядов невозможно, что ограничивает применение БК в качестве статически деформируемых сенсоров.

Прототип сенсора с чувствительным элементом из бидоменного кристалла LN $Y+128^\circ$ -среза с длиной рабочей части 70 мм и толщиной 0,5 мм исследованный в работе [20], при измерении с помощью синхронного усилителя продемонстрировал способность достоверно обнаруживать синусоидальные вибрации с амплитудой 0,1 нм при частотах выше 38 Гц, а с амплитудой 100 нм – при частотах выше 7 Гц. На резонансной частоте (≈ 97 Гц) чувствительность сенсора составила 2443 В/г, вдали от резонанса – 7 В/г, что является рекордным значением для датчиков такого типа.

Другим перспективным направлением использования бидоменных сегнетоэлектрических монокристаллов в сенсорике является создание на их основе магнитоэлектрических композитов для высокочувствительных сенсоров сверхмалых магнитных полей. Магнитоэлектрический эффект в таких композитах возникает вследствие упругой связи между магнитострикционным материалом и пьезоэлектриком. Для получения магнитоэлектрического композита на основе БК LN его склеивают эпоксидным составом с фольгой ферромагнетика, обладающего значительной величиной магнитострикции и небольшим полем насыщения магнитострикции. В работе [33] был исследован магнитоэлектрический композит на основе БК $Y+140^\circ$ -среза. Максимальное значение магнитоэлектрического коэффициента для структуры с размером ПЭ фазы $20 \times 5 \times 0,42$ мм³ на частоте антирезонанса составило 1704 В/(см·Э), а изготовленный прототип магнитного сенсора продемонстрировал возможность детектирования рекордно малого для таких структур магнитного поля ~ 200 фТл.

Возможность эффективно преобразовывать вибрации в электроэнергию с помощью БК была продемонстрирована в работах [34, 35]. Сравнение с аналогичными по геометрии монодоменными образцами и склеенными биморфами на основе PZT керамики показало значительное преимущество БК. ПЭ материал приклеивали к пластине пружинной стали и исследовали максимальную среднюю мощность для различных уровней вибрационного возбуждения и номиналов согласованной нагрузки. Максимальная средняя мощность преобразователей на основе БК ниобата лития составила 9,2 мВт/г², 6,2 мВт/г² для монодоменных образцов LN и 1,8 мВт/г² для PZT керамики [34]. Испытания по сбору вибрационной энергии от промышленного компрессора в условиях широкого вибрационного спектра и несогласованной нагрузки показали возможность генерации мощности в единицы нВт на БК $Y+128^\circ$ -среза длиной 32 мм и толщиной 0,5 мм [236]. Для увеличения эффективности сбора энергии от источников электромагнитного излучения конструкция может быть дополнена магнитострикционным слоем [35].

Заключение

В диссертационной работе были исследованы закономерности формирования доменной структуры в монокристаллических пластинах ниобата лития при сегнетоэлектрическом фазовом переходе в условиях ин- и аут-диффузионных процессов. По результатам проведенной работы можно сделать следующие выводы.

1. Существует широкий набор способов, позволяющий формировать бидоменную сегнетоэлектрическую структуру в кристаллах LN и LT. Общим для всех способов является воздействие на доменную структуру внутреннего силового поля, определяемого градиентом свойства (например, концентрации точечных дефектов или примесных атомов) или воздействия (температуры или электрического поля).

2. Без внешнего воздействия бидоменная структура может формироваться только вблизи температуры Кюри, когда коэрцитивные электрические поля, необходимые для изменения направления спонтанной поляризации, малы, а проводимость кристаллов высока, вследствие чего макроскопическое поле внутри образцов равно нулю, и полярные грани эквипотенциальны. Предложенные в литературе модели формирования бидоменной структуры, основанные на предположении о существовании внутри кристаллов макроскопических электрических полей, не могут быть верными, поскольку они не учитывают малые времена ($\tau < 10^{-8}$ с) релаксации носителей заряда, включая экранирование электрического поля собственными носителями заряда.

3. Отжиг монокристаллических пластин LN при температурах, превышающих точку Кюри, в условиях ин- или аут-диффузии Li_2O позволяет формировать в кристаллах бидоменную структуру. Морфология доменов и междоменной области зависит от времени выдержки выше точки Кюри и способа осуществления ин- или аут-диффузионных процессов, стимулируемых источником или геттером Li_2O , а также технологической оснасткой. Источник или геттер Li_2O могут контактировать с гранями кристалла или находиться в непосредственной близости без соприкосновения. Тип бидоменной структуры определяется концентрационным профилем Li_2O в кристалле: ин-диффузионные отжиги приводят к формированию структуры «хвост-к-хвосту», аут-диффузионные отжиги – к формированию структуры «голова-к-голове».

4. Применение в качестве геттера или источника Li_2O порошков оксида алюминия и ниобата лития позволяет стабилизировать бидоменную структуру в кристаллах, т. е. значительно уменьшить ширину переходной полидоменной области по сравнению с аут-диффузией в окружающую атмосферу при той же длительности выдержки выше точки Кюри. Такой подход одинаково хорошо работает для кристаллов Z- и Y+128°-среза.

5. Для формирования бидоменной структуры достаточно создать условия для односторонней ин- или аут-диффузии Li_2O .

6. При односторонней несимметричной ин- и аут-диффузии профиль распределения Li_2O по толщине кристалла самопроизвольно симметризуется под действием внутренних диффузионных

процессов. Это связано с тем, что кристалл стремится сохранить наиболее энергетически выгодный конгруэнтный состав в как можно большем объеме. В результате на графиках распределения концентрации Li_2O по толщине кристалла наблюдается широкое плато с конгруэнтным составом, и примерно симметричное увеличение (при ин-диффузии) или уменьшение (при аут-диффузии) содержания лития в приповерхностных областях.

7. Формирование сегнетоэлектрических доменов в LN при неоднородном распределении концентрации Li_2O происходит вследствие стохастического зарождения «затравочных» диполей, связанных с литиевыми вакансиями и способных локально ориентировать вектор спонтанной поляризации по направлению градиента концентрации Li_2O . Дальнейший рост доменов происходит лавинообразно благодаря индуцированным микроскопическим полям структурных (не связанных с литиевыми вакансиями) диполей.

8. Благодаря высокой стабильности свойств и технологичности, бидоменные кристаллы ниобата лития могут быть использованы для создания сенсоров, актюаторов, устройств сбора бросовой энергии.

Результаты работы соответствуют цели диссертационного исследования. Все поставленные задачи выполнены.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы для воспроизводимого формирования БС в монокристаллических пластинах LN и LT и создания функциональных элементов различных приборов на основе БК. Можно рекомендовать следующие направления для дальнейшей разработки темы:

- исследование электрофизических свойств междоменных границ в БК, в том числе сильнозаряженных;
- развитие разработанной модели формирования БС в кристаллах LN, обобщение ее на другие методы формирования БС, определение границ применимости модели;
- поиск новых направлений использования кристаллов LN с БС, применение их в том числе для исследования механических свойств в широком диапазоне температур.

Список цитируемой литературы

1. Properties of Lithium Niobate / ed. Wong K.K. London, England: The Institution of Electrical Engineers, – 2002. 429 p.
2. Volk T., Wöhlecke M. Lithium Niobate. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, – 2008. – Vol. 115. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-540-70766-0>.
3. Wooten E.L., Kissa K.M., Yi-Yan A., et al. A review of lithium niobate modulators for fiber-optic communications systems // IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. – 2000. – Vol. 6. – № 1. – P. 69–82. DOI: <https://doi.org/10.1109/2944.826874>.
4. Turner R.C., Fuierer P.A., Newnham R.E., et al. Materials for high temperature acoustic and vibration sensors: A review // Appl. Acoust. – 1994. – Vol. 41. – № 4. – P. 299–324. DOI: [https://doi.org/10.1016/0003-682X\(94\)90091-4](https://doi.org/10.1016/0003-682X(94)90091-4).
5. Ruppel C.C.W. Acoustic Wave Filter Technology—A Review // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. – 2017. – Vol. 64. – № 9. – P. 1390–1400. DOI: <https://doi.org/10.1109/TUFFC.2017.2690905>.
6. Passaro V.M.N., Magno F. Holographic gratings in photorefractive materials: A review // Laser Phys. – 2007. – Vol. 17. – № 3. – P. 231–243. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1054660X07030012>.
7. Kwak C.H., Kim G.Y., Javidi B. Volume holographic optical encryption and decryption in photorefractive LiNbO₃: Fe crystal // Opt. Commun. – 2019. – Vol. 437. – P. 95–103. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2018.12.049>.
8. Chauvet M., Henrot F., Bassignot F., et al. High efficiency frequency doubling in fully diced LiNbO₃ ridge waveguides on silicon // J. Opt. – 2016. – Vol. 18. – № 8. – P. 085503. DOI: <https://doi.org/10.1088/2040-8978/18/8/085503>.
9. Tomita I. Highly efficient cascaded difference-frequency generation in periodically poled LiNbO₃ devices with resonators // IEEE Trans. Electr. Electron. Eng. – 2018. – Vol. 13. – № 8. – P. 1214–1215. DOI: <https://doi.org/10.1002/tee.22687>.
10. Sharapova P.R., Luo K.H., Herrmann H., et al. Toolbox for the design of LiNbO₃-based passive and active integrated quantum circuits // New J. Phys. – 2017. – Vol. 19. – № 12. – P. 123009. DOI: <https://doi.org/10.1088/1367-2630/aa9033>.
11. Zaltron A., Bettella G., Pozza G., et al. Integrated optics on Lithium Niobate for sensing applications / ed. Baldini F., Homola J., Lieberman R.A. – 2015. – P. 950608. DOI: <https://doi.org/10.1117/12.2178457>.
12. Janaideh M. Al, Rakheja S., Su C.-Y. Experimental characterization and modeling of rate-dependent hysteresis of a piezoceramic actuator // Mechatronics. – 2009. – Vol. 19. – № 5. – P. 656–670. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mechatronics.2009.02.008>.
13. Devasia S., Eleftheriou E., Moheimani S.O.R. A Survey of Control Issues in Nanopositioning // IEEE Trans. Control Syst. Technol. – 2007. – Vol. 15. – № 5. – P. 802–823. DOI: <https://doi.org/10.1109/TCST.2007.903345>.
14. Hall D.A. Nonlinearity in piezoelectric ceramics // J. Mater. Sci. – 2001. – Vol. 36. – № 19. – P. 4575–4601. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1017959111402>.
15. Zhou D., Kamlah M. Room-temperature creep of soft PZT under static electrical and compressive stress loading // Acta Mater. – 2006. – Vol. 54. – № 5. – P. 1389–1396. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.11.010>.
16. Zhao X., Zhang C., Liu H., et al. Analysis of Hysteresis-Free Creep of the Stack Piezoelectric Actuator // Math. Probl. Eng. – 2013. – Vol. 2013. – P. 1–10. DOI: <https://doi.org/10.1155/2013/187262>.
17. Croft D., Shed G., Devasia S. Creep, Hysteresis, and Vibration Compensation for Piezoactuators: Atomic Force Microscopy Application // J. Dyn. Syst. Meas. Control. IEEE, – 2001. – Vol. 123. – № 1. – P. 35–43. DOI:

<https://doi.org/10.1115/1.1341197>.

18. Rosenman G., Kugel V.D., Shur D. Diffusion-induced domain inversion in ferroelectrics // *Ferroelectrics*. Taylor & Francis Group, – 1995. – Vol. 172. – № 1. – P. 7–18. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150199508018452>.
19. Palatnikov M.N., Sandler V.A., Sidorov N.V., et al. Conditions of application of LiNbO₃ based piezoelectric resonators at high temperatures // *Phys. Lett. A*. – 2020. – Vol. 384. – № 14. – P. 126289. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2020.126289>.
20. Kubasov I. V., Kislyuk A.M., Turutin A. V., et al. Low-Frequency Vibration Sensor with a Sub-nm Sensitivity Using a Bidomain Lithium Niobate Crystal // *Sensors*. – 2019. – Vol. 19. – № 3. – P. 614. DOI: <https://doi.org/10.3390/s19030614>.
21. Евланова Н.Ф., Рашкович Л.Н. Влияние отжига на доменную структуру монокристаллов метаниобата лития // *Физика твердого тела*. – 1974. – Vol. 16. – № 2. – P. 555–557.
22. Evlanova N.L., Rashkovich L.N. Annealing Effect on Domain-Structure of Lithium Meta-Niobate Single-Crystals // *Sov. Phys. Solid State*. – 1974. – Vol. 16. – P. 354.
23. Ohnishi N. An Etching Study on a Heat-Induced Layer at the Positive-Domain Surface of LiNbO₃ // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1977. – Vol. 16. – № 6. – P. 1069–1070. DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.16.1069>.
24. Kislyuk A.M., Ilina T.S., Kubasov I. V., et al. Tailoring of stable induced domains near a charged domain wall in lithium niobate by probe microscopy // *Mod. Electron. Mater.* – 2019. – Vol. 5. – № 2. – P. 51–60. DOI: <https://doi.org/10.3897/j.moem.5.2.51314>.
25. Malinkovich M.D., Bykov A.S., Kubasov I. V., et al. Formation of a bidomain structure in lithium niobate wafers for beta-voltaic alternators // *Russ. Microelectron.* – 2016. – Vol. 45. – № 8–9. – P. 582–586. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063739716080096>.
26. Bykov A.S., Grigoryan S.G., Zhukov R.N., et al. Formation of bidomain structure in lithium niobate plates by the stationary external heating method // *Russ. Microelectron.* – 2014. – Vol. 43. – № 8. – P. 536–542. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063739714080034>.
27. Быков А.С., Григорян С.Г., Жуков Р.Н., et al. Формирование бидоменной структуры в пластинах монокристаллических сегнетоэлектриков стационарным распределением температурных полей // *Известия вузов. Материалы электронной техники*. – 2013. – Vol. 61. – № 1. – P. 11. DOI: <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2013-1-11-17>.
28. Pryakhina V.I., Greshnyakov E.D., Lisjikh B.I., et al. As-grown domain structure in lithium tantalate with spatially nonuniform composition // *Ferroelectrics*. – 2018. – Vol. 525. – № 1. – P. 47–53. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150193.2018.1432926>.
29. Chen J., Zhou Q., Hong J.F., et al. Influence of growth striations on para-ferroelectric phase transitions: Mechanism of the formation of periodic laminar domains in LiNbO₃ and LiTaO₃ // *J. Appl. Phys.* – 1989. – Vol. 66. – № 1. – P. 336–341. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.343879>.
30. Zhang Y., Guilbert L., Bourson P., et al. Characterization of short-range heterogeneities in sub-congruent lithium niobate by micro-Raman spectroscopy // *J. Phys. Condens. Matter*. – 2006. – Vol. 18. – № 3. – P. 957–963. DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/3/013>.
31. Shimanovich D.L., Vorobjova A.I., Tishkevich D.I., et al. Preparation and morphology-dependent wettability of porous alumina membranes // *Beilstein J. Nanotechnol.* – 2018. – Vol. 9. – P. 1423–1436. DOI: <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.135>.
32. Ridah A., Fontana M.D., Bourson P. Temperature dependence of the Raman modes in LiNbO₃ and mechanism of the phase transition // *Phys. Rev. B*. – 1997. – Vol. 56. – № 10. – P. 5967–5973. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.5967>.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.5967>.

33. Turutin A. V., Vidal J. V., Kubasov I. V., et al. Magnetolectric metglas/bidomain y + 140°-cut lithium niobate composite for sensing fT magnetic fields // *Appl. Phys. Lett.* – 2018. – Vol. 112. – № 26. – P. 262906. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5038014>.

34. Vidal J. V., Turutin A. V., Kubasov I. V., et al. Low-Frequency Vibration Energy Harvesting with Bidomain LiNbO₃ Single Crystals // *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control.* – 2019. – Vol. 66. – № 9. – P. 1480–1487. DOI: <https://doi.org/10.1109/TUFFC.2019.2908396>.

35. Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Malinkovich M.D., et al. Vibrational Power Harvester Based on Lithium Niobate Bidomain Plate // *Acta Phys. Pol. A.* – 2018. – Vol. 134. – № 1. – P. 90–92. DOI: <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.134.90>.

Список публикаций И. В. Кубасова по теме диссертации

Статьи в рецензируемых журналах

1. Быков А.С., Григорян С.Г., Жуков Р.Н., et al. Формирование бидоменной структуры в пластинах монокристаллических сегнетоэлектриков стационарным распределением температурных полей // *Известия вузов. Материалы электронной техники.* – 2013. – Vol. 61. – № 1. – P. 11. DOI: <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2013-1-11-17>

2. Bykov A.S., Grigoryan S.G., Zhukov R.N., et al. Formation of bidomain structure in lithium niobate plates by the stationary external heating method // *Russ. Microelectron.* – 2014. – Vol. 43. – № 8. – P. 536–542. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063739714080034>

3. Kubasov I. V., Timshina M.S., Kiselev D.A., et al. Interdomain region in single-crystal lithium niobate bimorph actuators produced by light annealing // *Crystallogr. Reports.* – 2015. – Vol. 60. – № 5. – P. 700–705. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063774515040136>

4. Kubasov I. V., Kislyuk A.M., Bykov A.S., et al. Bidomain structures formed in lithium niobate and lithium tantalate single crystals by light annealing // *Crystallogr. Reports.* – 2016. – Vol. 61. – № 2. – P. 258–262. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063774516020115>

5. Blagov A.E., Bykov A.S., Kubasov I. V., et al. An electromechanical x-ray optical element based on a hysteresis-free monolithic bimorph crystal // *Instruments Exp. Tech.* – 2016. – Vol. 59. – № 5. – P. 728–732. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0020441216050043>

6. Malinkovich M.D., Bykov A.S., Kubasov I. V., et al. Formation of a bidomain structure in lithium niobate wafers for beta-voltaic alternators // *Russ. Microelectron.* – 2016. – Vol. 45. – № 8–9. – P. 582–586. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063739716080096>

7. Kubasov I. V., Popov A. V., Bykov A.S., et al. Deformation Anisotropy of Y + 128°-Cut Single Crystalline Bidomain Wafers of Lithium Niobate // *Russ. Microelectron.* – 2017. – Vol. 46. – № 8. – P. 557–563. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063739717080108>

8. Turutin A. V., Vidal J. V., Kubasov I. V., et al. Magnetolectric metglas/bidomain y + 140°-cut lithium

niobate composite for sensing fT magnetic fields // *Appl. Phys. Lett.* – 2018. – Vol. 112. – № 26. – P. 262906. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5038014>

9. Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Malinkovich M.D., et al. Vibrational Power Harvester Based on Lithium Niobate Bidomain Plate // *Acta Phys. Pol. A.* – 2018. – Vol. 134. – № 1. – P. 90–92. DOI: <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.134.90>

10. Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Malinkovich M.D., et al. A Novel Vibration Sensor Based on Bidomain Lithium Niobate Crystal // *Acta Phys. Pol. A.* – 2018. – Vol. 134. – № 1. – P. 106–108. DOI: <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.134.106>

11. Kubasov I. V., Kislyuk A.M., Turutin A. V., et al. Low-Frequency Vibration Sensor with a Sub-nm Sensitivity Using a Bidomain Lithium Niobate Crystal // *Sensors.* – 2019. – Vol. 19. – № 3. – P. 614. DOI: <https://doi.org/10.3390/s19030614>

12. Malinkovich M.D., Kubasov I. V., Kislyuk A.M., et al. Modelling of Vibration Sensor Based on Bimorph Structure // *J. Nano- Electron. Phys.* – 2019. – Vol. 11. – № 2. – P. 02033-1-02033–02038. DOI: [https://doi.org/10.21272/jnep.11\(2\).02033](https://doi.org/10.21272/jnep.11(2).02033)

13. Vidal J. V., Turutin A. V., Kubasov I. V., et al. Low-Frequency Vibration Energy Harvesting with Bidomain LiNbO₃ Single Crystals // *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control.* – 2019. – Vol. 66. – № 9. – P. 1480–1487. DOI: <https://doi.org/10.1109/TUFFC.2019.2908396>

14. Turutin A.V., Vidal J.V., Kubasov I.V., et al. Highly sensitive magnetic field sensor based on a metglas/bidomain lithium niobate composite shaped in form of a tuning fork // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2019. – Vol. 486. – P. 165209. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.04.061>

15. Кубасов И.В., Кислюк А.М., Турутин А.В., et al. Бидоменные сегнетоэлектрические кристаллы: свойства и перспективы применения // *Известия вузов. Материалы электронной техники.* – 2020. – Vol. 23. – № 1. – P. 5–56. DOI: <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2020-1-5-56>

16. Kubasov I. V., Kislyuk A.M., Turutin A. V., et al. Bidomain Ferroelectric Crystals: Properties and Prospects of Application // *Russ. Microelectron.* – 2021. – Vol. 50. – № 8. – P. 571–616. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063739721080035>

Тезисы конференций

1. Кубасов И. В. Получение бидоменных структур на основе монокристаллического ниобата лития. Всероссийская конференция «Инновации в материаловедении 2013». Сборник докладов конференции. 2013. С. 168.

2. Кубасов И. В., Быков А. С., Малинкович М. Д., Жуков Р. Н., Киселев Д. А., Ксенич С. В. Международный симпозиум «Физика Кристаллов 2013». Использование бидоменных структур на основе монокристаллического ниобата лития для производства актюаторов малых перемещений. Сборник докладов конференции. 2013. С. 129.

3. Кубасов И. В., Малинкович М. Д., Жуков Р. Н., Киселев Д. А., Ксенич С. В., Быков А. С., Тимушкин Н. Г., Темиров А. А., Пархоменко Ю. Н. Формирование бидоменной структуры в монокристаллах ниобата лития с целью использования их в системах точного позиционирования. Международная научно-техническая конференция «INTERMATIC – 2014». Сборник докладов конференции. 2014. часть 2. С. 32 - 34 <http://elibrary.ru/item.asp?id=23420919>

4. Кубасов И.В., Кислюк А.М., Быков А.С., Малинкович М.Д., Жуков Р.Н., Киселев Д.А., Ксенич С.В., Темиров А.А., Тимушкин Н.Г. Бидоменные структуры, сформированные в ниобате и танталате лития методом фотонного отжига. 6-я Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение материалов». Сборник докладов конференции. 2015. С. 183.
5. Кубасов И. В., Попов А.В., Малинкович М. Д., Жуков Р. Н., Киселев Д. А., Ксенич С. В., Быков А. С., Тимушкин Н. Г., Темиров А. А., Пархоменко Ю. Н. Анизотропия деформации монокристаллических бидоменных пластин ниобата лития. Фундаментальные Проблемы Радиоэлектронного Приборостроения. Международная научно-техническая конференция «INTERMATIC – 2015». Сборник докладов конференции. 2015. часть 2. С. 32 - 34. <http://elibrary.ru/item.asp?id=23420919>
6. Kubasov I., Ksenich S., Temirov A., Malinkovich M., Bykov A., Kiselev D. Bidomain ferroelectric crystals: novel actuators for nanotechnology. Nanotech Dubai 2016. Сборник докладов конференции. 2016. С. 30.
7. Kubasov I., Ksenich S., Temirov A., Malinkovich M., Bykov A., Kiselev D. Actuators Based on Bidomain Ferroelectric Crystals: Fabrication and Application. 9th International Conference on Materials Science and Technology MSAT-9. Сборник докладов конференции. 2016. С. 81
8. Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Malinkovich M. D., Kiselev D. A., Chichkov M. V., Ksenich S. V., Temirov A. A., Bykov A. S., Parkhomenko Y. N. A Novel High-Temperature Vibration Sensor Based on Bidomain Lithium Niobate Crystal. 7th International Advances in Applied Physics and Materials Science Congress & Exhibition APMAS 2017. Сборник докладов конференции. 2017. С. 59
9. Kubasov I. V., Ksenich S. V., Kislyuk A. M., Malinkovich M. D., Bykov A. S., Kiselev D. A., Temirov A. A., Parkhomenko Yu. N. High Temperature Vibration Sensor Based on Bidomain Lithium Niobate Single Crystal. 3rd International Conference on Sensors and Electronic Instrumentation Advances SEIA 2017. Сборник докладов конференции. 2017. С. 189 – 190
10. Кислюк А.М., Савченко А.Г., Малинкович М.Д., Быков А.С., Кубасов И.В., Пархоменко Ю.Н., Жуков Р.Н., Киселев Д.А. Бидоменный сегнетоэлектрический кантилевер для сбора бросовой механической энергии. XX Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Сборник докладов конференции. 2017. С. 235.
11. Кубасов И.В., Быков А.С., Малинкович М.Д., Кислюк А.М., Пархоменко Ю.Н., Темиров А.А., Киселев Д.А. Перспективный высокотемпературный сенсор вибраций, колебаний и пульсаций на основе монокристаллического ниобата лития. XX Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Сборник докладов конференции. 2017. С. 237.
12. Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Turutin A.V., Temirov A.A., Zhukov R.N., Bykov A.S., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N. High Temperature Sensor for Detecting Low Frequency Vibrations. 4th Edition Smart Materials & Surfaces conference (SMS 2018). Сборник докладов конференции. 2018. С. 46
13. Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Turutin A.V., Temirov A.A., Malinkovich M. D., Kiselev D. A., Parkhomenko Yu.N. Using of rapid thermal annealing for creation of charged domain walls in LiNbO₃ and LiTaO₃ The 9th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology (IWAMSN 2018). Сборник докладов конференции. 2018. С. 158 - 159
14. Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Turutin A.V., Malinkovich M.D., Parkhomenko Yu.N. Bidomain lithium niobate crystals: technology, investigation, applications. International Workshop on Advanced Magnetic Oxides (IWAMO 2019). Сборник докладов конференции. 2019. С. 32
15. Кубасов И.В., Юрьева Е.Ю., Кислюк А.М., Турутин А.В., Ильина Т.С., Киселев Д.А., Малинкович М.Д., Пархоменко Ю.Н. Формирование приповерхностного инверсионного сегнетоэлектрического домена в кристаллах ниобата лития и танталата лития при термообработке. Восьмая Международная конференция

«Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов». Сборник докладов конференции. 2019. С. 137

16. Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Pina T.S., Turutin A.V., Kiselev D.A., Temirov A.A., Malinkovich M.D., Parkhomenko Yu.N. Tailoring of stable induced domains near a charged domain wall in lithium niobate by probe microscopy. The Fifth International Symposium on Dielectric Materials and Applications (ISyDMA 5 Virtual Edition). Сборник докладов конференции. 2020. С. 192

Патенты

1. Способ формирования бидоменной структуры в пластинах монокристаллов сегнетоэлектриков // Патент РФ RU 2566142 C2, Международная заявка WO 2015088371 A1, опубликован 20.10.2015, приоритет 12.12.2013, срок действия истекает 12.12.2033 / Малинкович М.Д., Быков А.С., Жуков Р.Н., Киселев Д.А., Кубасов И.В., Пархоменко Ю.Н.

2. Радиоизотопный механо-электрический генератор // Патент РФ RU 2643151 C1 опубликован 31.01.2018, приоритет 02.12.2016, срок действия истекает 02.12.2036 / Малинкович М. Д., Быков А. С., Жуков Р. Н., Кубасов И. В., Пархоменко Ю. Н, Киселев Д. А., Полисан А. А., Темиров А. А., Ксенич С. В.

3. Дифрактометр // Патент РФ RU 2654375, опубликован 18.05.2018, приоритет 11.08.2017, срок действия истекает 11.08.2037 / Благов А.Е., Быков А.С., Кубасов И.В., Малинкович М.Д., Писаревский Ю.В., Просеков П.А., Таргонский А.В., Элиович Я.А., Пархоменко Ю.Н., Ковальчук М.В.

4. Магнитоэлектрический сенсор магнитных полей // Патент на полезную модель РФ RU 188677 U1, опубликован 22.04.2019, приоритет 08.02.2019, срок действия истекает 08.02.2039 / Турутин А. В., Кубасов И. В., Кислюк А. М., Малинкович М. Д., Кобелева С. П., Пархоменко Ю. Н., Соболев Н. А.

5. Трехкоординатное устройство позиционирования // Патент на полезную модель РФ RU 196011 U1, опубликован 13.02.2020, приоритет 13.12.2019, срок действия истекает 13.12.2039 / Кубасов И. В., Кислюк А. М., Турутин А. В., Темиров А. А., Малинкович М. Д., Пархоменко Ю. Н., Полисан А. А.