



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
H01L 21/00 (2024.08)

(21)(22) Заявка: 2023127513, 26.10.2023
(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.10.2023
Дата регистрации:
24.09.2024
Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: 26.10.2023
(45) Опубликовано: 24.09.2024 Бюл. № 27
Адрес для переписки:
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, УрФУ,
Центр интеллектуальной собственности,
Маркс Т.В.

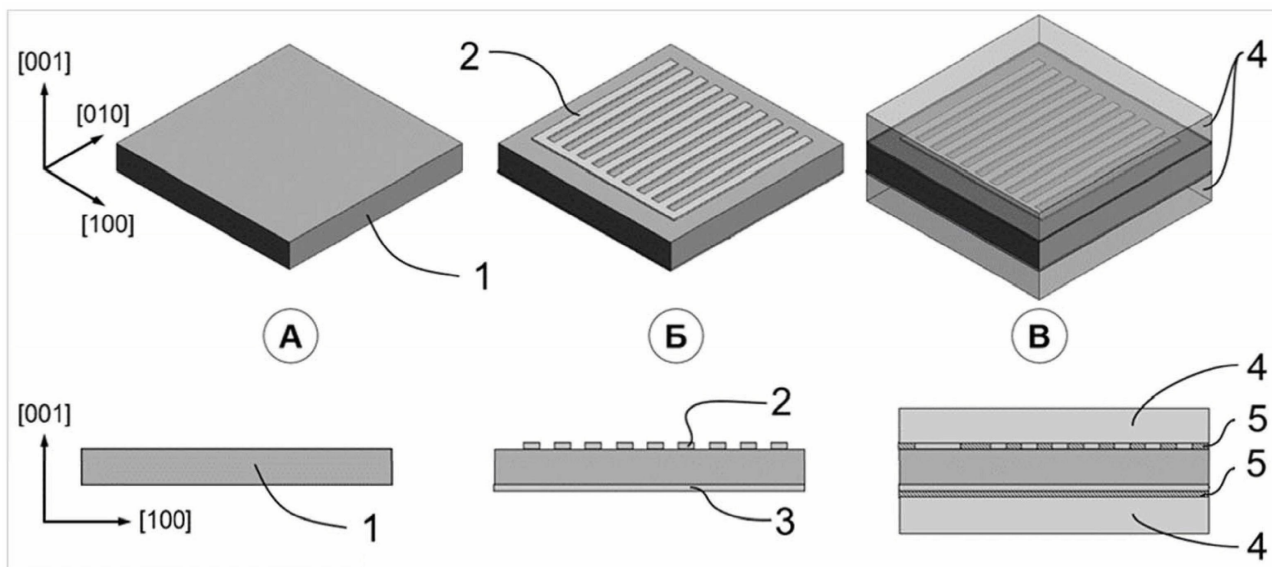
(72) Автор(ы):
Ушаков Андрей Дмитриевич (RU),
Шур Владимир Яковлевич (RU)
(73) Патентообладатель(и):
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина" (RU)
(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: Отчет об исследованиях
"Сегнетоэлектрические кристаллы с
регулярной доменной структурой для
оптоэлектроники" Шур В. Я., Министерство
науки и образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина", (см. прод.)

(54) СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ СО 180-ГРАДУСНЫМИ СТЕНКАМИ
В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАСТИНЕ МНОГООСНОГО НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКОГО
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА

(57) Реферат:
Использование: для формирования доменной
структуры со 180-градусными стенками в
монокристаллической пластине многоосного
нелинейно-оптического сегнетоэлектрика.
Сущность изобретения заключается в том, что
способ формирования доменной структуры со
180-градусными стенками в монокристаллической
пластине многоосного нелинейно-оптического
сегнетоэлектрика, включает этапы, на которых:
на противоположные стороны
монокристаллической пластины многоосного
нелинейно-оптического сегнетоэлектрика с
помощью технологии фотолитографии наносятся
твердотельные электроды, причём как минимум
один из электродов выполнен в соответствии с

заданным рисунком, затем формируют доменную
структуру в монокристаллической пластине путем
приложения между электродами при воздействии
повышенной температуры, коэрцитивного
электрического напряжения, при этом после
нанесения твердотельных электродов на
противоположных сторонах
монокристаллической пластины закрепляют
фиксирующие пластины. Технический результат
обеспечение возможности исключения
образования двойников с не-180-градусными
стенками в доменной структуре со 180-
градусными стенками, сформированной в
монокристаллической пластине многоосного
нелинейно-оптического сегнетоэлектрика. 5 з.п.

ф-лы, 1 ил.



Фиг.1

(56) (продолжение):

Екатеринбург 2022. RU 2602152 С2, (ЭНБИСИ МЕШТЕК, ИНК.), 10.11.2016. RU 2550863 С2, (КОНСАРК КОРПОРЕЙШН), 20.05.2015. "Технические клеи и герметики", Общая информация, Permabond Engineering Adhesives, версия 4, август 2010.

RU 2827310 C1

RU 2827310 C1

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(52) CPC
H01L 21/00 (2024.08)(21)(22) Application: **2023127513, 26.10.2023**(24) Effective date for property rights:
26.10.2023Registration date:
24.09.2024

Priority:

(22) Date of filing: **26.10.2023**(45) Date of publication: **24.09.2024** Bull. № 27

Mail address:

**620002, g. Ekaterinburg, ul. Mira, 19, UrFU, Tsentr
intellektualnoj sobstvennosti, Marks T.V.**

(72) Inventor(s):

**Ushakov Andrei Dmitrievich (RU),
Shur Vladimir Iakovlevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal State Autonomous Educational
Institution of Higher Education Ural Federal
University named after the first President of
Russia B.N.Yeltsin (RU)**(54) **METHOD OF FORMING DOMAIN STRUCTURE WITH 180-DEGREE WALLS IN MONOCRYSTALLINE PLATE OF MULTIAXIAL NONLINEAR OPTICAL FERROELECTRIC**

(57) Abstract:

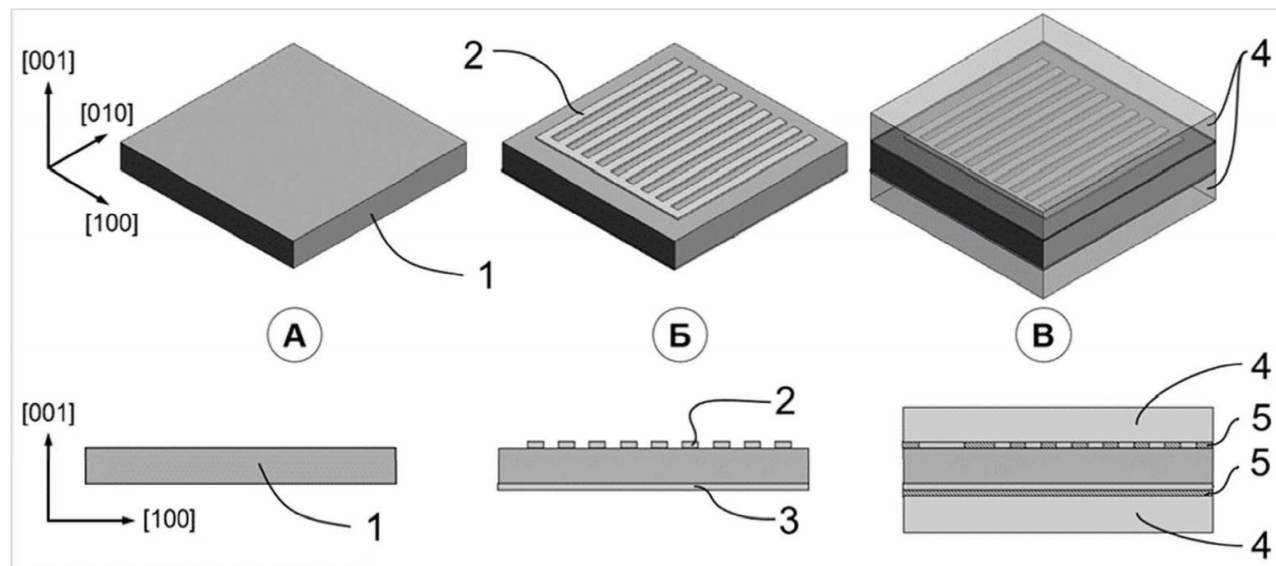
FIELD: ferroelectrics.

SUBSTANCE: invention can be used for formation of a domain structure with 180-degree walls in a monocrystalline plate of a multiaxial nonlinear optical ferroelectric. Method of forming a domain structure with 180-degree walls in a monocrystalline plate of a multiaxial nonlinear optical ferroelectric comprises steps of: on opposite sides of a monocrystalline plate of a multiaxial nonlinear-optical ferroelectric material, solid-state electrodes are applied using a photolithography technique, wherein at least one of the electrodes is made in accordance with a given pattern,

then forming a domain structure in a monocrystalline plate by applying a coercive electric voltage between the electrodes under the effect of high temperature, note here that after application of solid-state electrodes, fixing plates are fixed on opposite sides of monocrystalline plate.

EFFECT: provision of possibility to exclude formation of twins with non-180-degree walls in domain structure with 180-degree walls, formed in a monocrystalline plate of a multiaxial nonlinear optical ferroelectric.

6 cl, 1 dwg



Фиг.1

Изобретение относится к нелинейной оптике и оптоэлектронике и может быть использовано в оптических системах записи и считывания информации, в волоконно-оптической связи и в лазерных проекционных системах. Создание доменной структуры в нелинейно-оптическом сегнетоэлектрике обеспечивает возможность изготовления элементов для изменения частоты лазерного излучения с рекордной эффективностью. Это, в свою очередь, облегчает производство высокоэффективных и экономически доступных источников лазерного излучения.

Известен способ формирования доменных структур в магнониобате-титанате свинца прямой записью сфокусированным электронным пучком. В данном способе на одну из полярных поверхностей пластины многоосного нелинейно-оптического сегнетоэлектрика магнониобата-титаната свинца воздействуют сфокусированным электронным пучком, а на вторую полярную поверхность наносится сплошной металлический слой. При этом в месте воздействия пучка образуется домен с противоположным направлением спонтанной поляризации. Таким образом, задавая путь смещения по поверхности сфокусированного пучка, можно создавать доменную структуру со 180-градусными доменными стенками заданной конфигурации. Недостатками способа являются невозможность создавать доменные структуры со 180-градусными стенками площадью более 1 см² и глубиной более 30 мкм. [P. Zelenovskiy, E. Greshnyakov, D. Chezganov, L. Gimadeeva, E. Vlasov, Q. Hu, X. Wei, V. Shur. Micro-Raman Imaging of Ferroelectric Domain Structures in the Bulk of PMN-PT Single Crystals. Crystals, 2019, V.9, P. 65].

Известен способ создания сегнетоэлектрической доменной структуры со 180-градусными стенками в объёме монокристаллической пластины многоосного сегнетоэлектрика, в результате облучения лазерным излучением, сфокусированным в объёме, которое приводит к созданию сегнетоэлектрических доменов со 180-градусными стенками. Для облучения используется фемтосекундный лазер с длиной волны 800 нм. Кристаллическая пластина установлена на столик с возможностью трёхмерного передвижения с высокой точностью. Комбинация вышеупомянутых факторов позволяет создавать стабильную прецизионную периодическую сегнетоэлектрическую доменную структуру со 180-градусными доменными стенками в объёме монокристалла. [CN112670402B, дата публикации: 07.04.2023 г.]

В качестве прототипа выбран способ формирования доменной структуры в пластине нелинейно-оптического сегнетоэлектрика с помощью электрического поля, который включает следующие этапы: (1) на противоположных полярных поверхностях сегнетоэлектрической пластины формируют электроды, хотя бы один из которых выполняется по определённому рисунку, например, в виде полосового электрода с заданным периодом, (2) затем к электродам прикладывают напряжение, приводящее к формированию доменной структуры со 180-градусными доменными стенками в соответствии с рисунком электрода. Варианты способа предусматривают приложение постоянного электрического напряжения или импульса напряжения между электродами. Защищен также вариант нанесения одного из электродов по определённому рисунку на дополнительный слой диэлектрического материала, наносимого на соответствующую поверхность пластины для предотвращения теплового повреждения пластины при прохождении тока в процессе приложения электрического напряжения. [US 5193023A, дата публикации: 09.03.1993 г.]

Согласно этому способу, приложение электрического напряжения между электродами приводит к формированию доменной структуры, соответствующей рисунку электрода.

Известная технология фотолитографии позволяет создавать произвольный рисунок электрода с высокой точностью и воспроизводимостью. Защищен также вариант, предусматривающий дополнительный нагрев образца для уменьшения величины коэрцитивного напряжения.

5 Общим недостатком прототипа и известных технических решений является высокий риск образования доменных структур с не-180-градусными доменными стенками при формировании доменной структуры в монокристаллической пластине многоосного нелинейно-оптического сегнетоэлектрика из-за формирования, наряду с сегнетоэлектрическими доменами со 180-градусными доменными стенками, двойников с не-180-градусными доменными стенками. Формирование двойников ухудшает эффективность известного способа и может привести к неработоспособности преобразователей частоты лазерного излучения с регулярной доменной структурой.

Техническая проблема, на решение которой направлено изобретение, заключается в необходимости предотвращения образования двойников при формировании доменной структуры со 180-градусными стенками в монокристаллической пластине многоосного нелинейно-оптического сегнетоэлектрика.

Технический результат, на достижение которого направлено изобретение, заключается в формировании доменной структуры, содержащей только 180-градусные стенки в монокристаллической пластине многоосного нелинейно-оптического сегнетоэлектрика.

20 Сущность изобретения заключается в следующем.

Способ формирования доменной структуры со 180-градусными стенками в монокристаллической пластине многоосного нелинейно-оптического сегнетоэлектрика включает этапы, на которых: (1) на противоположные стороны монокристаллической пластины многоосного сегнетоэлектрика с помощью технологии фотолитографии наносятся твердотельные электроды, причём как минимум один из электродов выполнен в соответствии с заданным рисунком, (2) затем формируют доменную структуру в монокристаллической пластине путем приложения, при воздействии повышенной температуры, разности потенциалов между электродами, создающей в пластине коэрцитивное электрическое напряжение. В отличие от прототипа, после нанесения твердотельных электродов на обеих сторонах монокристаллической пластины с нанесёнными электродами, закрепляют фиксирующие пластины.

В качестве материала, в котором создают доменные структуры со 180-градусными стенками могут быть использованы многоосные нелинейно-оптические сегнетоэлектрики, например представители семейств титаната свинца и титаната бария.

35 Многоосный сегнетоэлектрик является материалом, имеющим в некотором диапазоне температур спонтанную поляризацию, направленную более чем в двух направлениях, причем это направление можно изменять с помощью приложения электрического напряжения. В частности, многоосный сегнетоэлектрик магнониобат-титанат свинца 0,62PMN-0,38PT имеет шесть возможных направлений спонтанной поляризации при температурах ниже 180°C. Переключение поляризации в таких материалах происходит за счет формирования и роста доменов – областей с различающимся направлением спонтанной поляризации. Переключение поляризации в таких материалах может происходить также под действием механических полей за счёт формирования и роста двойников с не-180-градусными стенками. Двойники являются нежелательными для нелинейно-оптических применений.

Монокристаллическая пластинка сегнетоэлектрика имеет на противоположных сторонах электроды, причём один из электродов выполнен в конфигурации, отличной от другого электрода. Выбор рисунка электродов обусловлен целью применения

пластины. В частности, один из электродов может быть выполнен в виде гребневой или полосовой структуры, а противоположный электрод может быть выполнен сплошным. В качестве материала электродов могут быть использованы титан, никель, хром, золото, оксид индия олова или иные твердотельные проводники. Следует отметить, что электроды могут быть нанесены в виде металлической пленки, в которой с помощью известных способов фотолитографии может быть сформирован требуемый рисунок.

После нанесения твердотельных электродов на полярных сторонах монокристаллической пластины закрепляют фиксирующие пластины, что исключает рост двойников в результате формирования доменной структуры со 180-градусными стенками в монокристаллической пластине сегнетоэлектрика. В качестве материала фиксирующих пластин может быть использован любой диэлектрический материал со значением модуля Юнга более 50 ГПа. В качестве таких материалов могут быть использованы: кремний, оксид алюминия, карбид кремния, оксид кремния (кварц) и нитрид алюминия. При этом для обеспечения возможности дополнительного контроля (визуального, оптического, спектрального и иного) процесса формирования доменных структур со 180-градусными стенками в качестве диэлектрического материала фиксирующих пластин можно использовать прозрачные диэлектрические материалы, например стекло. Фиксирующие пластины могут иметь толщину не менее 1 мм.

Закрепление фиксирующих пластин может быть реализовано с помощью спекания, оптического контакта, сваривания или пайки, а также посредством клеевого состава, имеющего прочность на разрыв при сдвиговой нагрузке, воздействующей на пару «монокристаллическая пластина – фиксирующая пластина», превышающую 15 МПа. При этом для исключения термического воздействия на пластину перед началом процесса формирования доменной структуры и соблюдения температурного режима для закрепления фиксирующих пластин может быть использован клей ультрафиолетового отверждения или цианоакрилатный клей (этилцианоакрилат).

Формирование доменной структуры со 180-градусными стенками в монокристаллической пластине сегнетоэлектрика осуществляют при температурах 60-120°C и при приложении электрического напряжения между электродами величиной, соответствующей коэрцитивному значению, что позволяет формировать сквозные доменные структуры в монокристаллической пластине сегнетоэлектрика в точном соответствии с рисунком электрода.

Повышение температуры монокристаллической пластины сегнетоэлектрика до 60-120°C позволяет формировать сквозные сегнетоэлектрические домены со 180-градусными доменными стенками. Повышение температуры может быть реализовано за счёт использования термостоллика, печи или иных устройств для осуществления нагрева.

Приложение электрического напряжения между электродами величиной, соответствующей коэрцитивному значению, обеспечивает формирование сквозных доменных структур со 180-градусными доменными стенками в пластине сегнетоэлектрика. Например, коэрцитивное значение электрического напряжения вдоль [001] полярной оси в пластине 0,62PMN-0,38PT толщиной 1 мм тетрагональной фазы может составлять от 300 до 600 В. Приложение напряжения выше 600 В может привести к повреждению пластины, либо к уширению сегнетоэлектрических доменов за пределы электродов и их последующему слиянию. Скорость увеличения и уменьшения электрического поля при формировании доменной структуры не должна превышать 5 В/с. В противном случае повышается риск образования нежелательных двойников.

Изобретение может быть выполнено из известных материалов с помощью известных

средств, что свидетельствует о его соответствии критерию патентоспособности «промышленная применимость».

Изобретение характеризуется ранее неизвестной из уровня техники совокупностью существенных признаков, отличающейся тем, что после нанесения твердотельных электродов на основных сторонах монокристаллической пластины закрепляют фиксирующие пластины.

При достижении электрическим напряжением коэрцитивного значения происходит формирование сегнетоэлектрических доменов со 180-градусными доменными стенками и двойников с не-180-градусными стенками. Наличие фиксирующих пластин ограничивает размеры двойников.

При уменьшении электрического напряжения после завершения формирования сегнетоэлектрической доменной структуры фиксирующие пластины способствует исчезновению двойников. В итоге в монокристаллической пластине нелинейно-оптического многоосного нелинейно-оптического сегнетоэлектрика формируется стабильная доменная структура только со 180-градусными доменными стенками.

Благодаря этому обеспечивается достижение технического результата, заключающегося в исключении образования двойников с не-180-градусными стенками в доменной структуре со 180-градусными стенками, сформированной в монокристаллической пластине многоосного нелинейно-оптического сегнетоэлектрика, что повышает эффективность способа формирования доменной структуры со 180-градусными стенками в монокристаллической пластине многоосного нелинейно-оптического сегнетоэлектрика.

Изобретение обладает ранее неизвестной из уровня техники совокупностью существенных признаков, что свидетельствует о его соответствии критерию патентоспособности «новизна».

Из уровня техники неизвестен способ формирования доменной структуры со 180-градусными стенками в монокристаллической пластине многоосного нелинейно-оптического сегнетоэлектрика, при осуществлении которого после нанесения твердотельных электродов на обеих сторонах монокристаллической пластины с электродами, закрепляют фиксирующие пластины.

Ввиду этого изобретение соответствует критерию патентоспособности «изобретательский уровень».

Изобретение поясняется следующими фигурами.

Фиг. 1А — Монодоменная пластина монокристаллического многоосного нелинейно-оптического сегнетоэлектрика (изометрия и вид сбоку).

Фиг. 1Б — Монодоменная пластина монокристаллического многоосного нелинейно-оптического сегнетоэлектрика с нанесенными гребневым и сплошным электродами (изометрия и вид сбоку).

Фиг. 1В — Монодоменная пластина монокристаллического многоосного нелинейно-оптического сегнетоэлектрика с закрепленными фиксирующими пластинами (изометрия и вид сбоку).

Для иллюстрации возможности реализации и более полного понимания сути изобретения ниже представлен вариант его осуществления, который может быть любым образом изменен или дополнен, при этом настоящее изобретение ни в коем случае не ограничивается представленным вариантом.

Изобретение поясняется примером реализации предлагаемого способа.

В качестве монокристаллической пластины нелинейно-оптического сегнетоэлектрика берут монодоменную монокристаллическую пластину 1 сегнетоэлектрика магнониобата-

титаната свинца с содержанием титаната свинца 38% толщиной 1 мм и линейными размерами 10×4 мм, вырезанную перпендикулярно полярной оси [001] и имеющую отполированные верхнюю и нижнюю поверхности (001) и (00 $\bar{1}$), соответственно.

На поверхности (001) формируют гребневый электрод 2 толщиной 150 нм, состоящий из полос шириной 30 мкм и периодом 30 мкм. При этом, линейные размеры области, на которую наносится гребневый электрод 2, составляют, например, 8×2 мм². Полосы электрода 2 ориентируют вдоль кристаллографического направления [010] пластины. На поверхности (00 $\bar{1}$) пластины 1 формируют сплошной электрод 3. В качестве материала электродов 2 и 3 используют хром, который наносят непосредственно на поверхности пластины 1 с помощью электронно-лучевого испарения в вакууме.

На обе поверхности (001) и (00 $\bar{1}$) пластины 1 со сформированными на них электродами 2 и 3 по всей их площади закрепляют фиксирующие пластины 4, например из стекла, обладающего толщиной 1 мм и линейными размерами, например, 12×6 мм с помощью слоев 5 клея ультрафиолетового отверждения.

Пластины 1 со сформированными на ней электродами 2 и 3 и закреплёнными поверх них фиксирующими пластинами 4 нагревают на термостатике до температуры 80°C. Затем, к электродам 2 и 3 прикладывают электрическое напряжение, со скоростью увеличения 5 В/с, до достижения коэрцитивного значения 600 В. При достижении электрическим напряжением коэрцитивного значения в пластине 1 происходит формирование сегнетоэлектрических доменов со 180-градусными доменными стенками, а также двойники, размеры которых ограничена за счёт закрепления структурой «фиксирующие пластины-клей». При уменьшении напряжения после завершения процесса формирования доменной структуры наличие фиксирующих пластин приводит к полному исчезновению двойников.

По завершении способа электрическое напряжение уменьшается со скоростью, не превышающей 5 В/с, и в монокристаллической пластине 1 сегнетоэлектрика формируются доменные структуры только со 180-градусными доменными стенками.

Благодаря этому обеспечивается достижение технического результата, заключающегося в снижении риска образования двойников с не-180-градусными стенками при формировании доменной структуры со 180-градусными стенками в монокристаллической пластине многоосного нелинейно-оптического сегнетоэлектрика, тем самым повышается эффективность способа формирования доменной структуры в монокристаллической пластине многоосного нелинейно-оптического сегнетоэлектрика.

(57) Формула изобретения

1. Способ формирования доменной структуры со 180-градусными стенками в монокристаллической пластине многоосного нелинейно-оптического сегнетоэлектрика путем воздействия на нее высоким напряжением, приложенным между металлическими электродами, расположенными на противоположных сторонах пластины, включающий этапы, на которых:

- на противоположные стороны монокристаллической пластины многоосного нелинейно-оптического сегнетоэлектрика с помощью технологии фотолитографии наносятся твердотельные электроды, причём как минимум один из электродов выполнен в соответствии с заданным рисунком;
- формируют доменную структуру в монокристаллической пластине путем приложения между электродами при воздействии повышенной температуры, коэрцитивного электрического напряжения, при этом в качестве материала монокристаллической пластины используют многоосный нелинейно-оптический

сегнетоэлектрик, представитель семейств титаната свинца и титаната бария, после нанесения твердотельных электродов на противоположных сторонах монокристаллической пластины закрепляют фиксирующие пластины посредством
5 клеевого состава, имеющего прочность на разрыв при сдвиговой нагрузке, воздействующей на пару «монокристаллическая пластина – фиксирующая пластина», превышающую 15 МПа.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве материала электродов используют твердотельный проводящий материал, например титан, никель, хром, золото, оксид
индия олова.

10 3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве материала фиксирующих пластин используют диэлектрик со значением модуля Юнга, превышающим 50 ГПа.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что в качестве диэлектрического материала используют стекло.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве клеевого состава используют
15 клей ультрафиолетового отверждения или цианоакрилатный клей.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что формирование доменной структуры осуществляют при температуре 60-120°C.

20

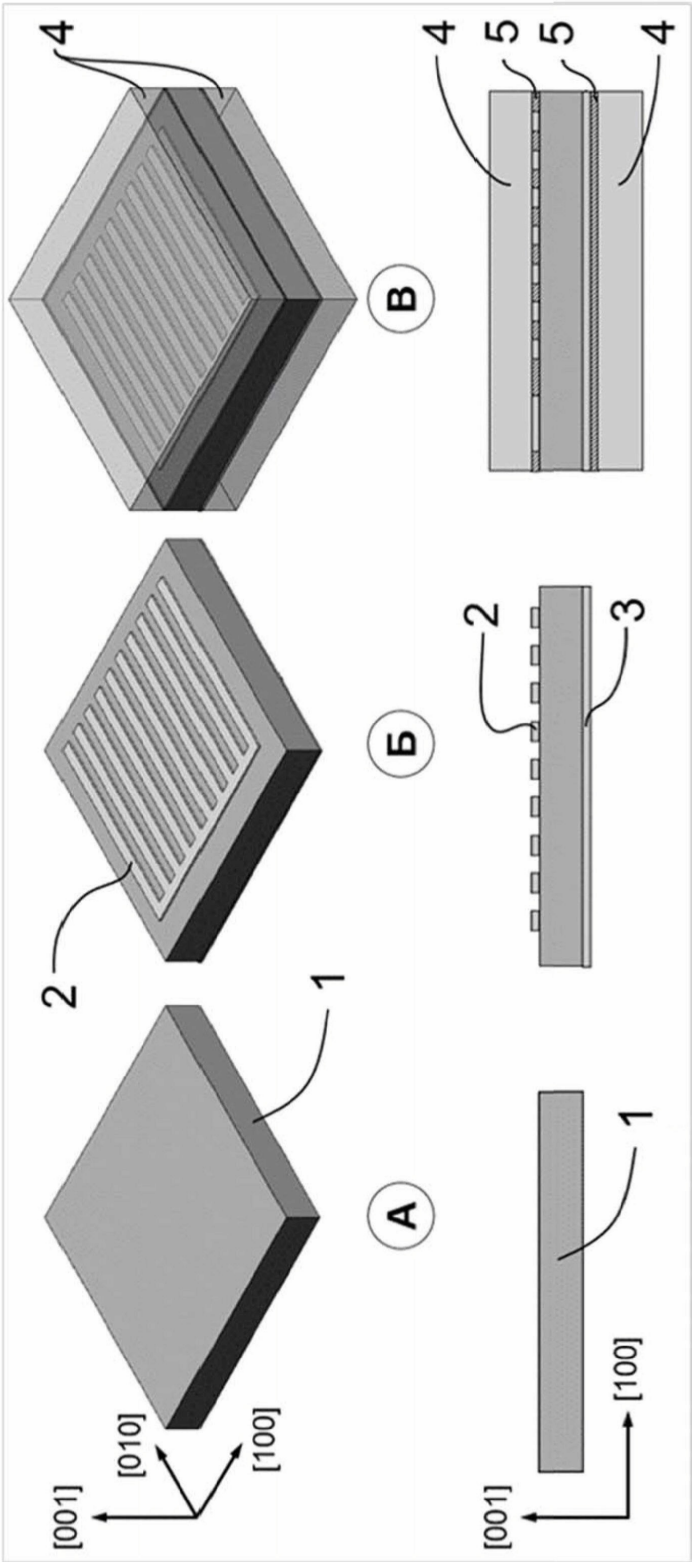
25

30

35

40

45



Фиг.1