

Министерство науки и образования Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

№ госрегистрации 121111600094-6

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке УрФУ

Германенко А.В.

“ 27 ” января 2023 г.

М.П.



ОТЧЕТ  
ОБ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Сегнетоэлектрические кристаллы  
с регулярной доменной структурой для оптоэлектроники

(промежуточный)

Этап 2

Мероприятие 4.3.2. Проведение исследований в рамках международного многостороннего и двустороннего сотрудничества, в том числе в рамках Европейского союза

Соглашение о предоставлении субсидии от 13 октября 2021 г. № 13.2251.21.0101

Руководитель проекта  
главный научный сотрудник,  
д. ф.-м. н., профессор


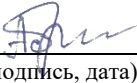
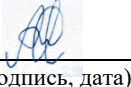
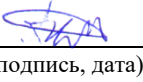
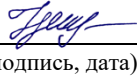
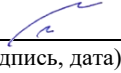
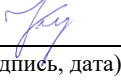
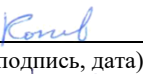
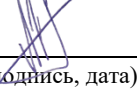
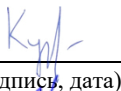
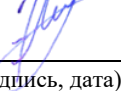

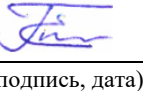
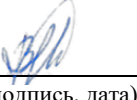
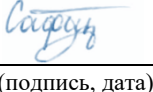
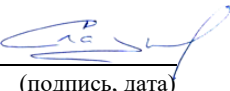
27.01.23

(подпись, дата)

Шур В.Я.

Екатеринбург 2022

## СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

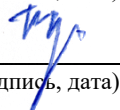
Руководитель проекта, главный научный сотрудник, д.ф.-м.н., профессор	<u>27.01.23</u>  (подпись, дата)	Шур В.Я. (разделы 1-4,6 введение, заключение)
младший научный сотрудник, аспирант	<u>27.01.23</u>  (подпись, дата)	Абрамов А.С. (раздел 1)
старший научный сотрудник, к.ф.-м.н.	<u>27.01.23</u>  (подпись, дата)	Аликин Д.О. (раздел 1)
старший научный сотрудник, к.ф.-м.н.	<u>27.01.23</u>  (подпись, дата)	Ахматханов А.Р. (раздел 3,4)
младший научный сотрудник, к.ф.-м.н.	<u>27.01.23</u>  (подпись, дата)	Грешняков Е.Д. (раздел 1)
старший научный сотрудник, к.ф.-м.н.	<u>27.01.23</u>  (подпись, дата)	Зеленовский П.С. (раздел 1)
стажер-исследователь, аспирант	<u>27.01.23</u>  (подпись, дата)	Кипенко И.А. (раздел 3)
инженер,	<u>27.01.23</u>  (подпись, дата)	Конев М.В. (раздел 4)
научный сотрудник, к.ф.-м.н.	<u>27.01.23</u>  (подпись, дата)	Кособоков М.С. (раздел 3)
старший научный сотрудник, к.ф.-м.н.	<u>27.01.23</u>  (подпись, дата)	Кузнецов Д.К. (разделы 2)
лаборант-исследователь	<u>27.01.23</u>  (подпись, дата)	Линкер Э.А. (раздел 3,4)
стажер-исследователь, аспирант	<u>27.01.23</u>  (подпись, дата)	Пашнина Е.А. (раздел 2)
младший научный сотрудник	<u>27.01.23</u>  (подпись, дата)	Пелегова Е.В. (раздел 1, введение)
старший научный сотрудник, к.ф.-м.н.	<u>27.01.23</u>  (подпись, дата)	Пряхина В.И. (раздел 2)
лаборант-исследователь,	<u>27.01.23</u>  (подпись, дата)	Сафина В.А. (раздел 2)
младший научный сотрудник, к.ф.-м.н.	<u>27.01.23</u>  (подпись, дата)	Слаутин Б.Н. (раздел 3)

младший научный сотрудник,  
к.ф.-м.н.

27.01.23   
(подпись, дата)

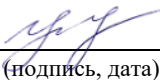
Слаутина А.С.  
(раздел 2)

научный сотрудник,  
к.ф.-м.н.

27.01.23   
(подпись, дата)


Турыгин А.П.  
(раздел 3)

младший научный сотрудник,  
к.ф.-м.н.

27.01.23   
(подпись, дата)


Ушаков А.Д.  
(раздел 1-4)

Заведующий лабораторией  
к.ф.-м.н.

27.01.23   
(подпись, дата)

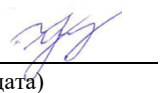
Холкин А.Л.  
(раздел 1,2)

старший научный сотрудник,  
к.ф.-м.н.

27.01.23   
(подпись, дата)

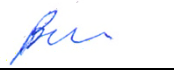
Чезганов Д.С.  
(раздел 2)

младший научный сотрудник,  
к.ф.-м.н.

27.01.23   
(подпись, дата)

Чувакова М.А.  
(раздел 3,4)

нормоконтролер

27.01.23   
(подпись, дата)

Важенин В.А.

## РЕФЕРАТ

Отчет 51 с., 30 рисунков, 3 таблицы, 49 источников.

### СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ДОМЕННАЯ СТРУКТУРА, ОПТИЧЕСКАЯ МИКРОСКОПИЯ, СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ ПЬЕЗООТКЛИКА, СКАНИРУЮЩАЯ ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

Целью проекта является разработка методов создания стабильной регулярной и каскадной доменных структур в кристаллах семейства релаксорного сегнетоэлектрика PMN-PT на основе результатов исследований эволюции доменной структуры в неоднородном электрическом поле и изготовление прототипов преобразователей частоты излучения с регулярной доменной структурой и каскадных оптических дефлекторов.

На втором этапе были выявлены закономерности кинетики доменной структуры в кристаллах семейства PMN-PT в широком диапазоне пространственно неоднородного электрического поля при различных температурах, а также закономерности эволюции доменной структуры, формирующейся при сканировании электронным пучком полярной поверхности, покрытой диэлектрическим слоем.

Проект выполняется совместно с иностранным партнером – группой Международного центра исследований диэлектриков Сианьского транспортного университета (Xi'an Jiaotong University), возглавляемой профессором Xiaoyong Wei. В соответствии с соглашением о предоставлении субсидии от 13 октября 2021 г. № 13.2251.21.0101 иностранным партнером на втором этапе получены следующие результаты:

1. С помощью модифицированного метода Бриджмена выращен монокристалл PMN-PT.
2. С использованием методов механической и термической обработки из выращенного монокристалла изготовлены пластины PMN-PT с поверхностями оптического качества.
3. Пластины PMN-PT монодоменизированы охлаждением в постоянном электрическом поле. Измерена зависимость коэффициента пропускания от длины волны излучения. Показано, что в диапазоне длин волн от 0,5 до 2,5 мкм коэффициент пропускания достигает 70%, что близко к предельному значению с учетом отражения от поверхности.
4. Измерены зависимости от длины волны показателя преломления кристалла семейства PMN-PT.
5. Рассчитаны значения периодов регулярной доменной структуры для генерации второй гармоники.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	7
1 Исследование особенностей кинетики доменной структуры в кристаллах семейства PMN-PT в пространственно неоднородном поле в широком диапазоне полей при различных температурах .....	10
1.1 Исследуемые образцы PMN-PT .....	10
1.2 Динамика сегнетоэлектрических и сегнетоэластических доменных стенок при локальном переключении в ромбоэдрических монокристаллах PMN-PT .....	11
1.3 Переключение в неоднородном поле при повышенных температурах .....	19
2 Исследование особенностей доменной структуры в кристаллах семейства PMN-PT, формирующейся при сканировании электронным пучком полярной поверхности, покрытой диэлектрическим слоем.....	22
3 Разработка и апробация методик создания стабильной регулярной доменной структуры с периодом менее 50 мкм в кристаллах семейства PMN-PT и контроля эффективности генерации второй гармоники .....	27
3.1 Создание стабильной регулярной доменной структура с периодом менее 50 мкм переключением с помощью периодической системы электродов .....	27
3.2 Регулярная доменная структура с субмикронным периодом, созданная в результате фазового перехода при управляемом температурном градиенте .....	30
3.3 Разработка методов контроля эффективности генерации второй гармоники.....	32
4 Разработка и апробация методик создания каскадной доменной структуры с переменным периодом в кристаллах семейства PMN-PT и контроля эффективности отклонения луча.....	37
4.1 Методика создания каскадной доменной структуры с переменным периодом.....	37
4.2 Методика контроля эффективности отклонения луча.....	38
5 Выращивание кристаллов семейства PMN-PT с улучшенными свойствами .....	41
6 Изготовление пластин кристаллов семейства PMN-PT, термическая и механическая обработка.....	42
7 Монодоменизация пластин кристаллов семейства PMN-PT .....	43
8 Измерение зависимостей показателей преломления кристалла семейства PMN-PT от длины волны и температуры для определения периода регулярной доменной структуры для генерации второй гармоники.....	44
9 Расчёт геометрических параметров системы электродов методом конечных элементов для создания регулярной доменной структуры в кристаллах семейства PMN-PT.....	45

Заключение.....	46
Список использованных источников.....	48

## ВВЕДЕНИЕ

Сегнетоэлектрические кристаллы с регулярной доменной структурой в настоящее время активно используются для преобразования частоты лазерного излучения [1]. Благодаря нелинейным оптическим эффектам второго порядка (генерации второй гармоники, параметрической генерации света и генерации разностной частоты) технология преобразования частоты используется в оптической коммуникации, оптической визуализации, оптической памяти и дистанционном зондировании [2].

В 1962 году было показано, что можно получить высокоэффективное преобразование частоты излучения, периодически изменяя знак нелинейно-оптических коэффициентов в оптически нелинейной среде [3]. В настоящее время изготовление преобразователей частоты с регулярной доменной структурой стало экономически привлекательным. Отработаны технологии получения регулярной доменной структуры в кристаллах ниобата лития (PPLN) [4], танталата лития (PPLT) [5], дигидрофосфата калия (РРКТР) [6] и бор-германата лантана (PPLBGO) [7]. Преобразователи частоты используются, в частности, в устройствах квантовой связи [8] и источниках терагерцовых импульсов [9].

Релаксорные сегнетоэлектрические кристаллы на основе твердого раствора магнониобата-титаната свинца  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  (PMN-PT) представляют собой перспективный функциональный материал [10–12]. К семейству PMN-PT относят также кристаллы  $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$  (PIN-PMN-PT), которые обладают улучшенными функциональными характеристиками: повышенными, по сравнению с PMN-PT, значениями коэрцитивных полей и температуры Кюри [13].

В последние годы, благодаря совершенствованию методов выращивания кристаллов семейства PMN-PT, появилась возможность использовать их выдающиеся оптические и нелинейно-оптические характеристики [14–16]. Показано, что обработка кристаллов семейства PMN-PT переменным электрическим полем позволяет достичь величины оптического пропускания сравнимой с кристаллами ниобата лития [16,17]. При этом эффективный электрооптический коэффициент PMN-PT существенно выше, чем у ниобата лития [14]. Полученные результаты позволяют рассматривать кристаллы семейства PMN-PT как перспективные материалы для создания преобразователей частоты лазерного излучения методами генерации второй гармоники. Следует отметить, что в кристаллах семейства PMN-PT невозможно реализовать условие фазового синхронизма, поэтому эффективное преобразование частоты может быть получено только при реализации условия фазового квази-синхронизма [16]. Однако, до сих пор не проводились детальные исследования кинетики доменов в кристаллах PMN-PT различного состава под действием

неоднородного электрического поля, которые необходимы для создания стабильной прецизионной регулярной доменной структуры.

Для визуализации доменной структуры [18], определения фазового состава при различных температурах [19], анализа степени монодоменности [20] и индуцированных внешним электрическим полем фазовых переходов в кристаллах семейства PMN-PT [21] обычно используют оптическую поляризационную микроскопию, которая позволяет только качественно характеризовать доменную структуру в объеме [22].

Создание регулярных доменных структур в кристаллах семейства PMN-PT затруднено многообразием доменных структур, вызванным сосуществованием фаз [23–25], и наличием заряженных доменных стенок [26–29]. Поэтому для создания кристаллов семейства PMN-PT с регулярной доменной структурой требуется проведение дополнительных исследований для оптимизации условий роста кристаллов и развития методов доменной инженерии. В частности, необходимо контролировать процесс формирования сегнетоэластических доменов, которые значительно уменьшают эффективность преобразования частоты излучения.

Отсутствие технологии выращивания высококачественных однородных кристаллов и метода создания регулярной доменной структурой не позволяет применять кристаллы семейства PMN-PT в оптоэлектронных устройствах. Для решения этой проблемы необходимо сотрудничество между китайскими и российскими группами, которые являются мировыми лидерами в данном направлении: лаборатория профессора Шура В. Я. из Уральского федерального университета и профессора Xiaoyong Wei из Международного центра исследования диэлектриков Сианьского транспортного университета (Xi'an Jiaotong University), Китай, которые получили ряд результатов международного уровня в результате проведения совместных исследований, направленных на изучение доменной структуры в кристаллах семейства PMN-PT. Для создания регулярных доменных структур необходимо в полной мере использовать достижения китайской группы в выращивании кристаллов и российской группы в исследовании кинетики доменной структуры и создании регулярных доменных структур.

Для достижения цели совместных исследований на втором этапе проекта решались следующие конкретные задачи:

1. Исследование особенностей кинетики доменной структуры в кристаллах семейства PMN-PT в пространственно неоднородном поле в широком диапазоне полей при различных температурах.



2. Исследование особенностей доменной структуры в кристаллах семейства PMN-PT, формирующейся при сканировании электронным пучком полярной поверхности, покрытой диэлектрическим слоем.

3. Разработка и апробация методик создания стабильной регулярной доменной структуры с периодом менее 50 мкм в кристаллах семейства PMN-PT и контроля эффективности генерации второй гармоники.

4. Разработка и апробация методик создания каскадной доменной структуры с переменным периодом в кристаллах семейства PMN-PT и контроля эффективности отклонения луча.

5. Выращивание кристаллов семейства PMN-PT с улучшенными свойствами.

6. Изготовление пластин кристаллов семейства PMN-PT с использованием термической и механической обработки.

7. Измерение зависимостей показателей преломления кристалла семейства PMN-PT от длины волны и температуры для определения периода регулярной доменной структуры для генерации второй гармоники.

8. Расчёт методом конечных элементов геометрических параметров системы электродов для создания регулярной доменной структуры в кристаллах семейства PMN-PT.

Проект выполняется совместно с иностранным партнером – группой Международного центра исследований диэлектриков Сианьского транспортного университета (Xi'an Jiaotong University), возглавляемой профессором Xiaoyong Wei. Научная группа имеет более чем двадцатилетний опыт исследований кристаллов релаксорных сегнетоэлектриков, в том числе, уникальный опыт выращивания и механической обработки высококачественных монокристаллов семейства PMN-PT. Данной группой освоен и развит модифицированный метод Бриджмена для выращивания кристаллов бинарных и тройных систем.

# 1 Исследование особенностей кинетики доменной структуры в кристаллах семейства PMN-PT в пространственно неоднородном поле в широком диапазоне полей при различных температурах

## 1.1 Исследуемые образцы PMN-PT

В качестве исследуемых образцов для работы по проекту китайскими партнёрами были предоставлены пластины монокристаллов  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  (PMN-PT) и  $(1-x-y)\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-y\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  (PIN-PMN-PT) толщиной 1,5 мм, выращенные с помощью модифицированной методики Бриджмена [30,31]. Пластины были отшлифованы до толщин 1,0; 0,8; 0,5 и 0,2 мм, отполированы с помощью механохимической полировки и нарезаны на образцы размерами около  $5 \times 4 \text{ мм}^2$ .

Доля титаната свинца  $x$  в исследованных образцах PMN- $x$ PT определялась из измерений температурной зависимости диэлектрической проницаемости (пример для  $x = 37,6\%$  приведён на Рисунке 1) по эмпирической формуле соотношения между температурой и составом кристаллов PMN-PT [32]:

$$x = \frac{T_m + 12^\circ\text{C}}{527^\circ\text{C}} \quad (x < 0,457), \quad (1)$$

где  $x$  – доля титаната свинца,  $T_m$  – температура максимума диэлектрической проницаемости.

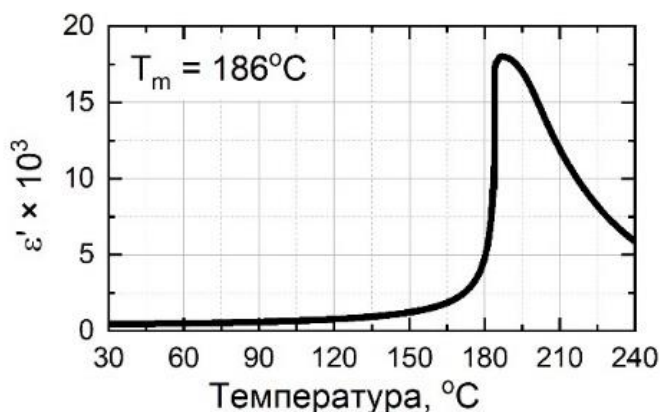


Рисунок 1 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости от температуры для образца PMN-PT с  $x = 37,6\%$

Измерения диэлектрической проницаемости образцов PMN-PT производились с помощью прецизионного измерителя иммитанса QuadTech RLC 7600 (IET Labs Inc., США). Для измерений импеданса  $|Z|$  и фазы  $\theta$  использовался синусоидальный сигнал напряжением  $V_{RMS} = 1 \text{ В}$  с дискретным набором частот (1, 10, 100 кГц) в температурном диапазоне от 25 до 250°C.

Проведенные измерения показали, что доля РТ в 30 отобранных для проведения экспериментов образцах варьировалась от 35,1% до 37,9%, что соответствует существованию тетрагональной фазы в диапазоне от 25 до 187°С. Также исследовались образцы с долей РТ от 27,6% до 28,4%, что соответствует наличию ромбоэдрической фазы в диапазоне от 25 до 120°С. Доля РТ в образцах PIN-PMN-хРТ была указана китайскими партнёрами  $x > 38\%$ , что соответствует тетрагональной фазе при комнатной температуре [25,31].

Монодоменное состояние образцов создавалось с помощью охлаждения с 200°С до комнатной температуры со скоростью 2°С/мин в постоянном электрическом поле 200 В/мм. Образцы с тетрагональной симметрией при комнатной температуре, вырезались перпендикулярно [001] кристаллографической оси, а обладающие ромбоэдрической симметрией – перпендикулярно [111]. Обозначения вектора спонтанной поляризации для [111]-ориентированной ромбоэдрической ячейки указаны в Таблице 1.

Таблица 1 – Обозначения вектора спонтанной поляризации для [111]-ориентированной ячейки ромбоэдрической симметрии

Вектор $P_s$	Обозначение	Вектор $P_s$	Обозначение
[111]	$c\uparrow$	$\bar{[111]}$	$c\downarrow$
$\bar{[111]}$	$a_1\uparrow$	$[1\bar{1}1]$	$a_1\downarrow$
$[\bar{1}11]$	$a_2\uparrow$	$[11\bar{1}]$	$a_2\downarrow$
$[1\bar{1}\bar{1}]$	$a_3\uparrow$	$\bar{[1\bar{1}\bar{1}]}$	$a_3\downarrow$

## 1.2 Динамика сегнетоэлектрических и сегнетоэластических доменных стенок при локальном переключении в ромбоэдрических монокристаллах PMN-РТ

Исследовались образцы монокристаллов 0,72PMN-0,28РТ с ромбоэдрической симметрией, вырезанные перпендикулярно [111] кристаллографическому направлению. Визуализацию доменов на поверхности с высоким пространственным разрешением проводили методом силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМПО) с использованием сканирующих зондовых микроскопов NTEGRA Aura (НТ-МДТ, Россия) и MFP-3D-SA (Oxford Instruments, Великобритания). Использовались кремниевые зонды NSC18 (Mikromasch, Болгария) с проводящим покрытием Ti/Pt и номинальным радиусом закругления 35 нм. На зонд подавалось напряжение 1,5 В переменного тока с частотой, близкой к первому изгибному контактному резонансу. Относительная влажность контролировалась с помощью увлажнителя.

Переключение в макромасштабе осуществлялось с использованием заточенного травлением (радиус закругления около 10 мкм) вольфрамового зонда в качестве верхнего электрода и насыщенного водного раствора хлорида лития в качестве нижнего. Импульс

напряжения треугольной формы с частотой 40 В/с и длительностью 2 с генерировался с помощью многофункционального устройства ввода-вывода PCI-6251 (National Instruments Corp., США) и усиливался высоковольтным усилителем 677В (Advanced Energy Industries Inc., США). Ток переключения регистрировался амперметром на базе операционного усилителя. Оптическую визуализацию доменной структуры проводили оптическим микроскопом LMA10 (Carl Zeiss AG, Германия) и высокоскоростной камерой Mini UX100 (Photron Ltd., Япония).

Пространственные распределения полярной составляющей электрического поля ( $E_z$ ) и механического напряжения ( $\sigma$ ), создаваемых проводящим зондом СЗМ рассчитывались на основе связанных электрических и механических уравнений в приближении статической задачи. Моделирование проводилось методом конечных элементов в коммерческой программе COMSOL Multiphysics (модули AC/DC Electrostatics и Structural Mechanics). Относительная диэлектрическая проницаемость, упругие и пьезоэлектрические коэффициенты для (111) PMN-РТ были взяты из работы [33]. Зонд СЗМ рассматривался в виде конуса с полусферическим концом и круглой контактной площадкой в виде диска. Высота конической части зонда 3 мкм, угол конусности 40 градусов, радиус сферы 30 нм, радиус контактной площадки 15 нм. На зонд подавалось положительное постоянное напряжение смещения 90 В, а сплошной нижний электрод был заземлен. Образец моделировался в виде цилиндра радиусом 200 мкм и толщиной 100 мкм. Влияние водного мениска, возникающего при высокой влажности, моделировалось аналогично тому, как это делалось в работах [34,35]. Высота мениска эллиптической формы варьировалась от 50 до 1000 нм. Моделирование электрического поля в присутствии  $c$ -домена осуществлялось введением под зонд  $c\downarrow$ -домена цилиндрической формы с радиусом от 50 до 1000 нм.

При подаче импульсов напряжения на зонд СЗМ, приведённый в контакт с поверхностью образца в  $c\uparrow$ -доменном состоянии в сухой атмосфере, формировалась сложная структура из  $c$ - и  $a$ -доменов (Рисунок 2). Доменная структура состояла из: (1) внутреннего  $c\downarrow$ -домена радиусом около 500 нм, (2) паутинообразной структуры  $a\downarrow$ -доменов, ориентированных вдоль  $[\overline{112}]$ ,  $[\overline{121}]$ , и  $[2\overline{11}]$  кристаллографических направлений, охватывающих область радиусом порядка нескольких микрон, (3) «листообразные» области со слабым контрастом PFM, расширяющиеся в тех же кристаллографических направлениях на расстояния до 20 мкм от точки приложения напряжения. Анализ формы и ориентации доменов на PFM-изображениях позволил выявить четыре типа доменов: исходный  $c\uparrow$ -домен и переключённые  $c\downarrow$ ,  $a\uparrow$  и  $a\downarrow$ -домены. Переключенная площадь увеличивалась с амплитудой и продолжительностью импульса. Наблюдаемый эффект качественно отличается от результатов ранее проведенных

экспериментов по локальному переключению в многоосных сегнетоэлектрических кристаллах [36–38]. Изменение топографии поверхности области  $a$ -домена связано с возникновением механического напряжения.

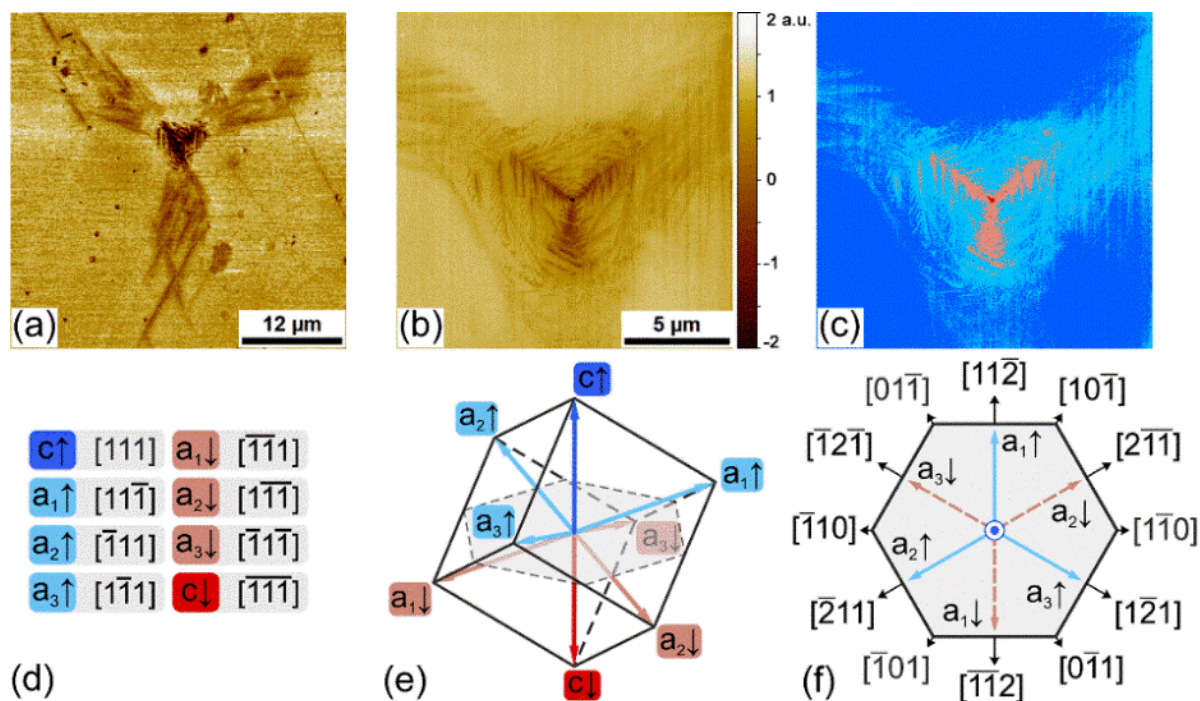


Рисунок 2 – Локальное переключение импульсом напряжения 90 В, длительностью 500 мс в сухой атмосфере. PFM изображения доменных структур: (а) общий вид и (б) увеличенная центральная часть структуры. (с) Схема ориентаций поляризации изображения (б). (d-e) использованные на схеме (с) обозначения поляризации и ориентации. (f) Характерные кристаллографические направления в плоскости (111) для [111]-ориентированной ромбоэдрической ячейки

Эксперименты по локальному переключению проводились также с использованием щупа с радиусом закругления 10 мкм и визуализацией доменных структур с помощью поляризованного оптического микроскопа (Рисунок 3а,б). Увеличенные размеры щупа по сравнению с зондом позволили получать доменные структуры большей площади, которые можно было оптически визуализировать на поверхности и в объеме. Эволюция доменной структуры в этих экспериментах представляла собой рост листовидных областей, распространяющихся в направлениях  $[11\bar{2}]$ ,  $[\bar{1}\bar{2}1]$  и  $[\bar{2}11]$ . Использование объектива с увеличением  $100\times$  позволило получить изображения доменных структуры качественно подобных СМПО изображениям (Рисунок 3с). С учетом возможных направлений роста  $a$ -доменов (Рисунок 3б) слабый контраст на СМПО изображениях можно отнести к пересечениям  $a\uparrow$ -доменов и поверхности образца. Оптический контраст листовидных участков представляет собой наложение оптических контрастов от отдельных широких клиньев  $a\uparrow$ -доменов, наклоненных вглубь под углом  $35,5^\circ$  (Рисунок 3д) [23].

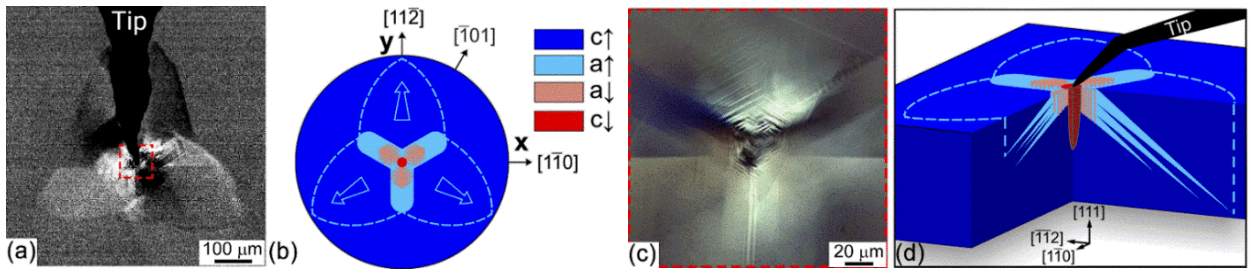


Рисунок 3 – (а) Улучшенное оптическое изображение доменной структуры, полученной при напряжении 96 В. (b) Схема доменной структуры на поверхности. (c) Изображение области, показанной на (а) структуры вблизи, через 24 часа после переключения. (d) Объемная реконструкция доменной структуры

Выявленная эволюция доменной структуры аналогична полученной ранее при переключении в однородном электрическом поле в тех же кристаллах, где переключение из  $c\uparrow$  в  $c\downarrow$ -доменное состояние осуществлялось через две последовательные стадии:  $a\uparrow$  и  $a\downarrow$ -доменные состояния [28], что вызвано более низким значением пороговых полей образования  $a$ -доменов [39]. Тем не менее, доменные структуры, выявленные с помощью СМПО, нельзя интерпретировать как переходное состояние между доменными состояниями  $c\uparrow$  и  $c\downarrow$ , поскольку увеличение длительности и амплитуды импульса не приводит к полному переключению в  $c\downarrow$ -доменное состояние.

Чтобы понять эволюцию доменной структуры во время переключения поляризации, распределения электрического поля и механического напряжения вблизи зонда СЗМ были проанализированы с использованием моделирования методом конечных элементов (МКЭ) соответствующей краевой задачи (Рисунок 4а). Моделирование показало сильно анизотропное распределение электрического поля и механических напряжений в ромбоэдрическом PMN-PT, связанное с электромеханической связью и пьезополяризацией (Рисунок 4b, c). Поскольку переход из  $c\uparrow$ -доменного состояния в  $a\uparrow$ -доменное состояние вызван уменьшением поляризации в направлении  $[111]$  решетки, разумно заключить, что  $E_z$  компонента электрического поля должна начинать процесс переключения. Максимум поля локализован вблизи точки контакта острия. Соответствующие распределения напряжения и объемной деформации представлены на Рисунке 4в, г. В направлении максимальной компоненты электрического поля  $E_z$  в плоскости  $(111)$  ( $[\bar{1}12]$ ,  $[1\bar{2}1]$ , и  $[2\bar{1}1]$  кристаллографические направления) механическое напряжение положительно (Рисунок 4с, красный цвет), что соответствует сжатию поверхности (Рисунок 4d, темный контраст), а в направлениях, повернутых на угол  $60^\circ$  (набор направлений  $[11\bar{2}]$ ,  $[1\bar{2}1]$  и  $[2\bar{1}1]$ ) поле близко к нулю, а механическое напряжение отрицательное (Рисунок 4с, синий цвет), что соответствует расширению на поверхности (Рисунок 4d, яркий контраст).

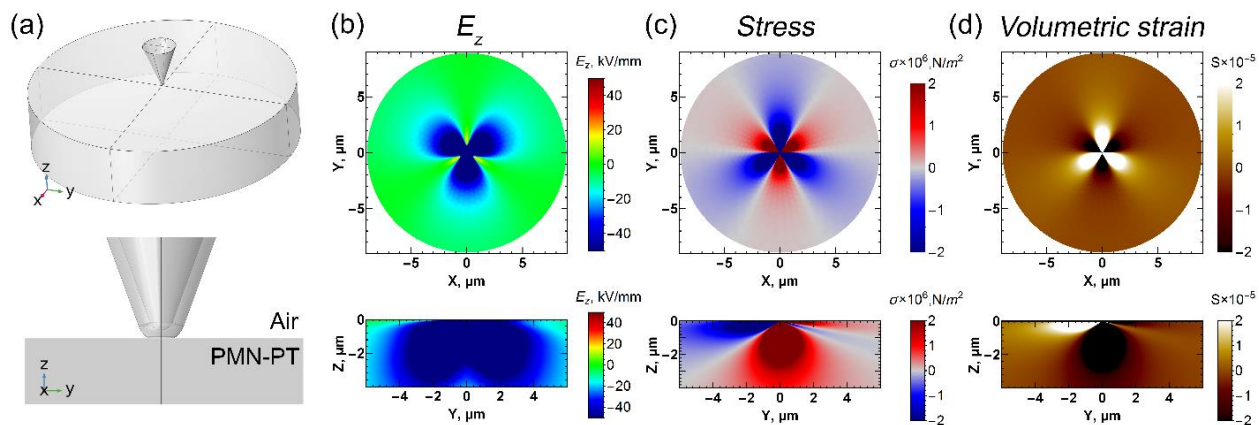


Рисунок 4 – Моделирование COMSOL для сухой атмосферы: (a) модель, (b) полярная составляющая электрического поля, (c) механическое напряжение, (d) объёмная деформация

Сравнение между компонентой  $E_z$  электрического поля и распределением механических напряжений (Рисунок 4b, c) и доменной структурой, образующейся после локального переключения (Рисунки 2 и 3), показывает, что структура  $a$ -доменов локализована в области с положительным механическим напряжением, в то время как в областях с отрицательным механическим напряжением переключения не происходит. Видно, что  $c\downarrow$ -домен формируется только вблизи точки приложения импульса напряжения, где локализован максимум электрического поля. Таким образом, образование  $c\downarrow$ -доменов происходит в самом сильном электрическом поле, а  $a$ -домены появляются на большей площади, что обусловлено более низкими пороговыми полями.

Как было показано выше,  $c\downarrow$ -домены формировались в более сильном электрическом поле вблизи точки приложения зонда. Распределение поля под зондом СЗМ зависит от относительной влажности (RH), поскольку известно, что она значительно увеличивает  $E_z$  в области контакта [34]. Повышение влажности приводит к исчезновению  $a$ -доменов, и при  $RH > 40\%$  реализуется чисто сегнетоэлектрическое переключение (Рисунок 5).

Введение водяного мениска на границе зонд-образец в анализируемой модели приводит к увеличению абсолютных значений электрического поля и напряжения под зондом, но анизотропное распределение остается таким же, как и в сухой атмосфере. Для объяснения наблюдаемого эффекта при моделировании под зондом СЗМ был добавлен небольшой  $c$ -домен (Рисунок 6, обозначен зелёной окружностью). В этом случае значения положительного механического напряжения и отрицательного  $E_z$  значительно уменьшаются. Когда радиус введенного  $c$ -домена превышает радиус мениска, положительная составляющая напряжения уменьшается до пренебрежимо малых значений. Таким образом, появление  $c$ -домена под зондом приводит к уменьшению механического напряжения, ответственного за образование  $a$ -доменов.

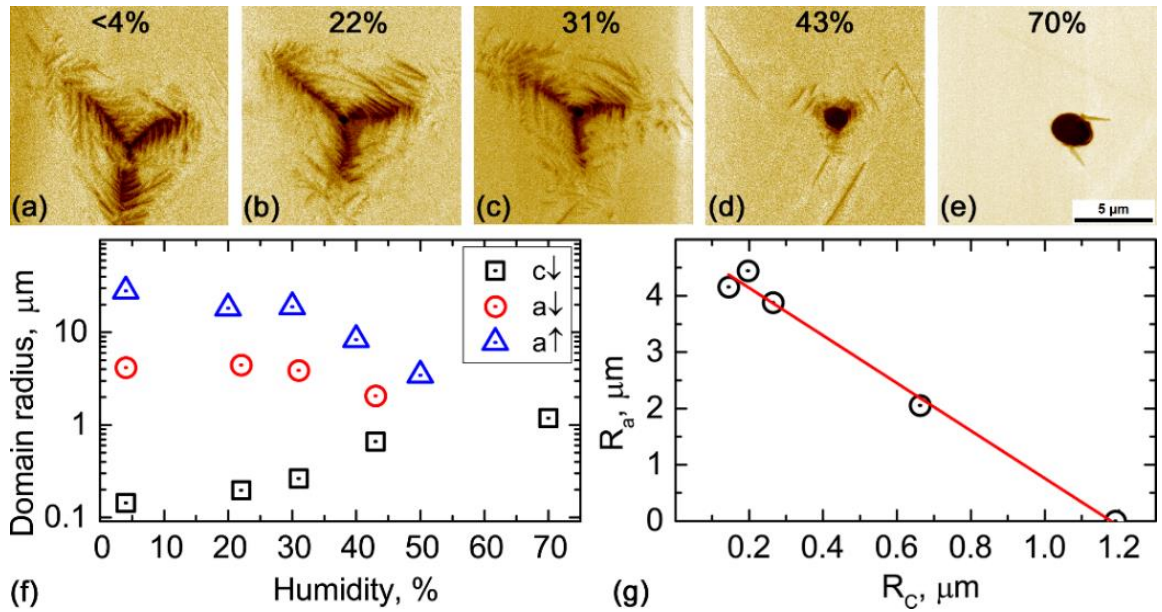


Рисунок 5 – Локальное переключение при различной относительной влажности: (a) <math><4\%</math>, (b) 20%, (c) 30%, (d) 40%, (e) 70%. (f) Зависимость размера домена от относительной влажности. (g) Зависимость среднего радиуса  $a\downarrow$ -доменов от радиуса центрального  $c$ -домена. Напряжение 90 В, длительность импульса 500 мс

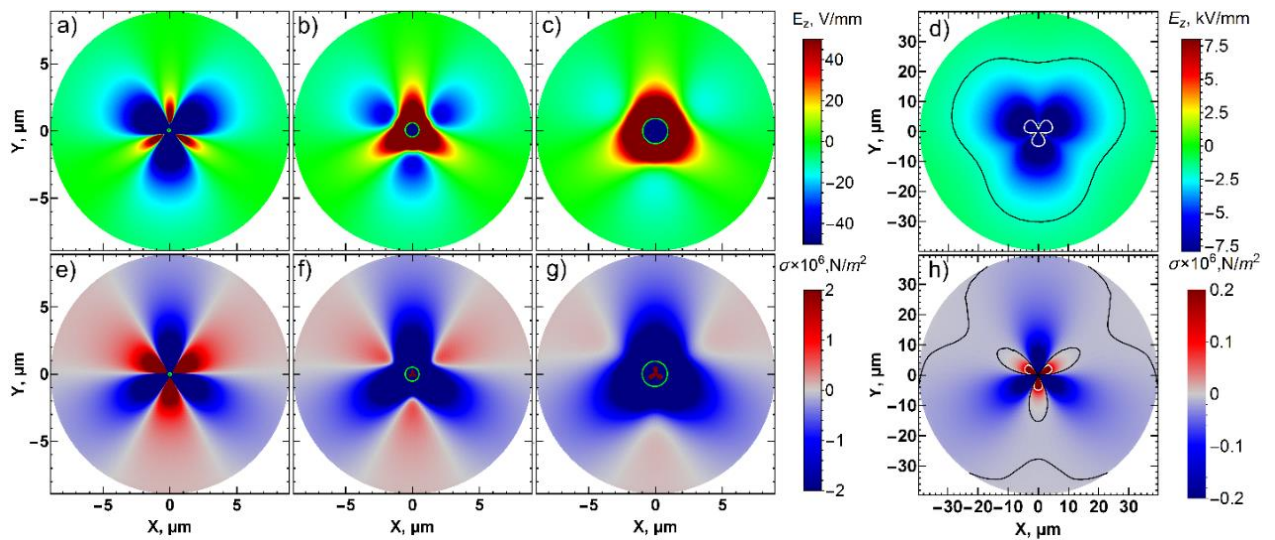


Рисунок 6 – Моделированные распределения  $E_z$  (a-d) и механического напряжения  $\sigma$  (e-h) на глубине 20 нм с  $c$ -доменом в центре (зеленый кружок) радиусом, нм: (a,e) 50, (b, f) 500, (c, g) 1000. (d, h) 50 нм, крупный масштаб. Зеленая линия соответствует стенке  $c$ -домена. Черная линия соответствует пороговому полю для  $a\uparrow$ -доменов  $\sim -2$  В/мм (мех. напряжение  $1,4 \times 10^5 \text{ Н/м}^2$ ); белая линия – пороговое поле для  $a\downarrow$ -доменов  $\sim -20$  В/мм (мех. напряжение  $7 \times 10^3 \text{ Н/м}^2$ )

Переключение однородным электрическим полем всегда начинается с образования  $a$ -доменов, а  $c$ -домены с противоположной ориентацией появляются при значительном увеличении электрического поля [28]. На основании представленных экспериментальных данных и результатов моделирования аналогичное поведение наблюдается в большинстве областей переключения, за исключением района зонда СЗМ. Так как электрическое поле в



районе зонда СЗМ велико (до  $10^9$  В/м), то в этой области образуется  $c\downarrow$ -домена, но его дальнейшее расширение ограничено радиусом зонда/мениска, где сосредоточено максимальное электрическое поле. В свою очередь,  $a$ -домены могут разрастаться на большие расстояния от зонда из-за более низкого порогового поля. Поскольку зонд СЗМ создает неоднородное электрическое поле, пороговое напряжение для образования  $a$ -домена можно оценить, сравнивая среднее расстояние распространения домена в сухой атмосфере и локальные значения электрического поля на данном заданном расстоянии от зонда.

Из экспериментальных зависимостей были извлечены значения площади поверхности, занимаемой  $c\downarrow$ ,  $a\uparrow$  и  $a\downarrow$ -доменами для различной влажности (Рисунок 5f, g). Максимальное расстояние от зонда СЗМ до  $a$ -доменов использовалось для расчета порогового поля переключения поляризации для  $a\uparrow$  и  $a\downarrow$ -доменов. Пороговое поле для  $a\uparrow$ -доменов оказалось около 2 В/мм, а для  $a\downarrow$ -доменов – 20 В/мм. Значения порогового поля были нанесены по распределению электрического поля и напряжения на Рисунке 6d, h (черные и белые линии, соответственно). Обратите внимание, однако, что последнее значение представляет собой лишь приблизительную оценку, поскольку распределение поля значительно изменяется после образования  $a\uparrow$ -доменов. Следует отметить, что полученные пороговые значения электрического поля для образования  $a$ -доменов почти на порядок ниже порогового поля для образования  $c$ -доменов, определенного из макроскопического эксперимента [28]. Значения полного механического напряжения на соответствующих расстояниях составляют 7 кПа и 140 кПа.

Более четкое понимание вклада механического напряжения в сегнетоэластическое переключение можно извлечь из основных компонентов напряжения (Рисунок 7). Стрелки на Рисунке 7 изображают направление вектора деформации (сжатие/расширение), а цвет указывает знак: положительный — сжатие, отрицательный — расширение. Видно, что за переключение отвечает главная компонента  $\sigma_1$ . Сжатие решетки в направлениях, перпендикулярных трем основным ветвям доменной структуры на Рисунке 2a, приводит к образованию домена с ортогонально ориентированной поляризацией. Главное напряжение  $\sigma_1$  ведет себя по-разному в трех других направлениях симметрии, где образования  $a\uparrow$ -доменов не наблюдалось (Рисунок 7a). По этим направлениям идет сжатие решетки, что препятствует образованию сегнетоэластических доменов. Вторая главная компонента тензора напряжений,  $\sigma_2$ , дает вклад в кристаллографических направлениях, где переключения не наблюдается. Максимум третьей главной компоненты,  $\sigma_3$ , также соответствует симметрии коммутируемых доменных картин, что свидетельствует о расширении решетки в этих трех направлениях под действием ортогонального сжатия.

Оценка значений пороговых напряжений для главной компоненты  $\sigma_1$  показало 100 кПа для  $a\uparrow$ -доменов и 1750 кПа для  $a\downarrow$ -доменов соответственно. Также было показано, что вклад в переключение остальных компонент тензора напряжений пренебрежимо мал.

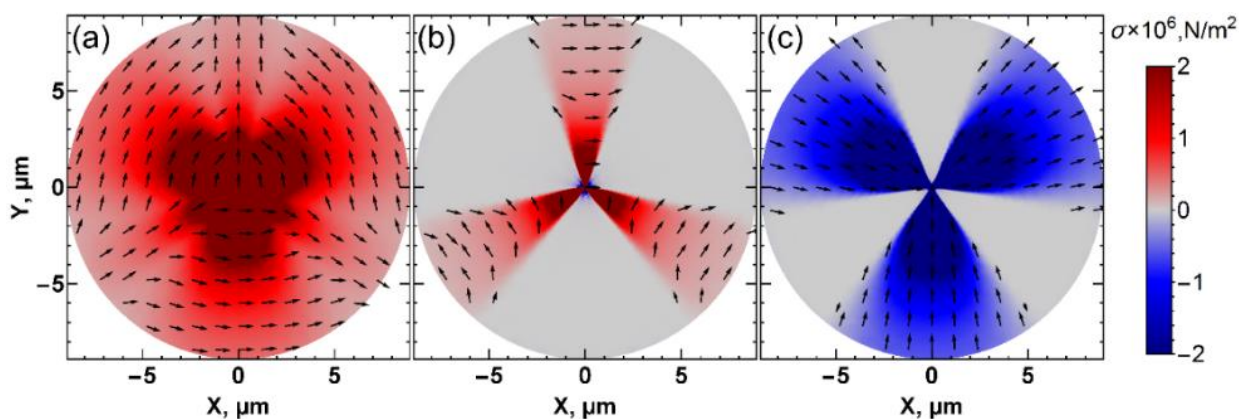


Рисунок 7 – Распределения (а)  $\sigma_1$  (б)  $\sigma_2$  и (в)  $\sigma_3$  главных компонент тензора напряжений на глубине 20 нм. Черные стрелки указывают направление деформации

На первом этапе переход из  $c\uparrow$  в  $a\uparrow$ -доменное состояние происходит в слабом электрическом поле. Этот тип переключения обусловлен необходимостью компенсации механической энергии, возникающей в результате сжатия кристалла в электрическом поле. Образовавшиеся  $a$ -домены имеют меньшую величину проекции поляризации по отношению к поверхности кристалла, что связано с изменением величины поляризации, т. е. величины необходимого экранирующего заряда. Увеличение влажности приводит к увеличению площади мениска и электрического поля в области вокруг острия выше пороговых напряжений для  $a\downarrow$  и  $c$ -доменов, которые стимулируют рост  $c$ -доменов под зондом СЗМ. Появление  $c\downarrow$ -доменов ограничивает образование  $a$ -доменов за счет частичного снятия механического напряжения. Образование и рост  $c\downarrow$  и  $a$ -доменов осуществляются одновременно, а конечная доменная структура является результатом самосогласованного изменения распределения электрического и механического полей при росте  $c$ -домена. Образование  $a$ -домена частично компенсирует напряжение, вызванное пьезоэлектрической поляризацией. В то же время в более сильном электрическом поле образуются  $c$ -домены, но их образование также компенсирует механическое напряжение и тем самым препятствует дальнейшему росту  $a$ -доменов. Конкуренция между ростом  $a$ - и  $c$ -доменов ответственна за формирование экспериментально наблюдаемых сложных доменных структур. Следует отметить, что конкуренция определяется не только распределением электрического поля и механических напряжений, но и условиями экранирования. Распространение экранирующего заряда на расстояния миллиметрового масштаба затруднено и требует на порядок больших времен. Таким образом,  $c$ -домен появляется вблизи зонда/мениска СЗМ, когда величина электрического поля превышает

пороговое напряжение для переключения поляризации и выполняются условия экранирования.

Обсуждаемый механизм может быть применен для макроскопического переключения поляризации в многоосных сегнетоэлектриках. Движения 180-градусных и не-180-градусных доменных стенок конкурируют при переключении поляризации и возникающая доменная структура определяется распределением локальных механических напряжений и электрического поля.

### 1.3 Переключение в неоднородном поле при повышенных температурах

В кристаллах семейства PMN-PT на примере монодоменных образцов PMN-0,38PT, находящихся в тетрагональной фазе при комнатной температуре и вырезанных перпендикулярно [001] кристаллографической оси, исследовалось переключение в неоднородном поле при повышенных температурах при использовании системы твердотельных электродов.

Подробности подготовки образцов, напыления регулярной структуры твердотельных электродов и использованные методики приведены в п. 3.1 данного отчёта. Отличительной особенностью экспериментов является впервые применённая фиксация полярных поверхностей образцов с помощью стеклянных пластинок и клея ультрафиолетового отверждения, что затрудняло рост *a*-доменов, нежелательных при 180-градусном переключении.

Было показано, что при переключении поляризации с помощью периодических электродов при 100°C структура переключённых *c*-доменов не сохраняет форму, задаваемую геометрией электродов (Рисунок 8а). Однако, визуализация полученной доменной структуры в объёме с помощью микроскопии генерации второй гармоники (МГВГ) показала, что *c*-домены обладают сквозными стенками (Рисунок 8б-г). Данный факт говорит об эффективности методики фиксации полярных поверхностей, поскольку ранее в подобных образцах не было реализовано преобладание 180-градусного переключения. При этом КМКР визуализация участка доменной границы в объёме образца была затруднена, что может быть вызвано образованием трещин (Рисунок 8д, е) из-за градиента механических напряжений ввиду значительного пьезоэффекта в PMN-0,38PT [10].

Результаты работы по п. 1 данного Отчёта соответствуют требованиям п. 4.1.4 Приложения 9 к Соглашению 13.2251.21.0101. Впервые выявлены особенности кинетики доменной структуры в кристаллах семейства PMN-PT при переключении поляризации в пространственно неоднородном поле в диапазоне температур от 25 до 100°C при

приложении поля с помощью прозрачных электродов заданной геометрии с высокоскоростной *in situ* оптической визуализацией мгновенных доменных конфигураций, а также визуализацией статической доменной структуры в объеме кристаллов с помощью конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния и микроскопии генерации второй гармоники, реализованной на базе сканирующей зондовой нанолaborатории NTEGRA Spectra. По результатам исследования кинетики доменной структуры при локальном переключении в кристалле PMN-PT в ромбоэдрической фазе опубликована статья (Nanomaterials, 2022, V.12, 3912, DOI: 10.3390/nano12213912).

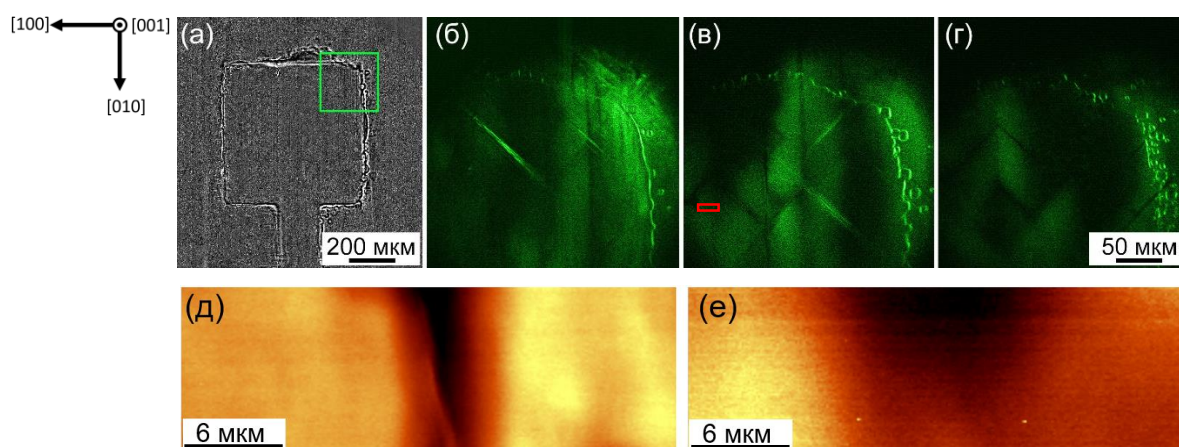


Рисунок 8 – (а) Искусственно улучшенное оптическое изображение, снятое во время переключения поляризации периодическими электродами при 100°C. МГВГ изображения участка образца, помеченного на (а), на разной глубине, мкм: (б) 20, (в) 520, (г) 930. КМКР изображения участка образца, помеченного на (б), на разной глубине, мкм: (д) 14, (е) 60

Для проведения исследований по данному пункту выполненных работ использовалось следующее оборудование Уральского ЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ:

- система контроля качества фотолитографии на базе Olympus BX51,
- установка для нанесения и термической обработки фоторезиста Sawatec SM180-HP250HDMS,
- установка совмещения фотошаблона и пластины SUSS MJB4,
- установка для очистки пластин, проявки и удаления резиста OPTIwet ST30,
- установка реактивно-ионного травления Plasmalab 80 plus RIE,
- вакуумная установка для электронно-лучевого испарения и магнетронного напыления Auto 500 Edwards,
- высоковольтный усилитель TREK 20/20,
- плата сбора данных NI USB-6251,
- оптический микроскоп CarlZeiss LMA10 с системой скоростной видеосъемки,

- нагревательный столик для оптического микроскопа Linkam THMSE 600,
- оптический микроскоп Olympus BX61,
- сканирующий зондовый микроскоп AsylumResearch MFP-3D,
- конфокальный микроскоп комбинационного рассеяния света WiTecAlpha 300 AR,
- сканирующая зондовая нанолаборатория NTEGRA Spectra.

## 2 Исследование особенностей доменной структуры в кристаллах семейства PMN-PT, формирующейся при сканировании электронным пучком полярной поверхности, покрытой диэлектрическим слоем

Исследовались образцы кристаллов магнониобата-титаната свинца  $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$  (PMN-0,38PT) и магноиндониобата-титаната свинца  $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  (PIN-PMN-0,38PT), находящиеся при комнатной температуре в тетрагональной фазе и вырезанные перпендикулярной полярной [001] оси. Использовались пластины разной толщины: (1) 800 мкм (исходные) и (2) 200 мкм (тонкие). Для уменьшения толщины использовались механическая шлифовка с размером абразива до 1 мкм и механохимическая полировка коллоидным раствором диоксида кремния. Перед уменьшением толщины образцы закреплялись на подложке с помощью клея ультрафиолетового отверждения.

Подготовка образцов к облучению электронным пучком представляла собой нанесение слоев электрода и искусственного диэлектрика (фоторезиста) на полярные поверхности пластин. На (001) поверхность наносился Cu или ITO электрод методом магнетронного распыления и заземлялся во время облучения. На облучаемую (00 $\bar{1}$ ) поверхность методом центрифугирования наносился слой фоторезиста AZ 2020 nLOF (Microchemicals, Германия) толщиной 2,5 мкм с последующей сушкой при температуре 40°C.

Облучение производилось в вакуумной камере сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) EVO LS (Carl Zeiss, Германия). В качестве источника электронов использовался термоэмиссионный катод типа LaB<sub>6</sub>. Управление параметрами облучения и позиционирования электронного пучка осуществлялось при помощи самостоятельно написанных макросов управления в программной среде SmartSEM. Дозы для полосового облучения рассчитывались как  $D_s = I \cdot t / S$ , где  $I$  – ток пучка электронов,  $t$  – время облучения,  $S$  – площадь полосы. Запись производилась при ускоряющем напряжении 12 кВ.

Статическая доменная структура после облучения и химического удаления слоев фоторезиста и электрода в пластинах PMN-0,38PT и PIN-PMN-0,38PT была визуализирована на поверхности методом сканирующей микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМПО), а в объеме – методами микроскопии генерации второй гармоники (МГВГ) и конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния (КМКР).

Ранее нами было показано, что в результате точечного облучения пластин PMN-PT и PIN-PMN-PT толщиной 800 мкм площадь  $c$ -доменов совпадала в пределах погрешности

(Рисунок 9), что было объяснено возникающим при переключении деполяризующим полем, экранируемым инжектированными зарядами.

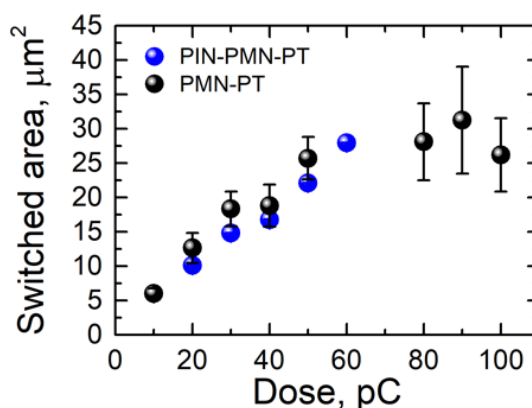


Рисунок 9 – Зависимость переключённой площади доменов от дозы точечного облучения.

Для исследования особенностей формирования доменов в образцах PMN-PT толщиной 200 мкм проводилось облучение изолированных полос и полосовых массивов с разными ориентациями (вдоль [010], [100] или [110]) в диапазоне доз от 100 до 1500 мкКл/см<sup>2</sup>. СМПО-визуализация доменов на облученной полярной поверхности выявила *c*-домены с плоскими доменными стенками в пластинах PMN-PT толщиной 200 мкм (Рисунок 10а).

Визуализация доменной структуры производилась с использованием системы конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния (КР) Alpha 300 AR (WiTec GmbH, Германия). В качестве источника лазерного излучения использовался твердотельный лазер с длиной волны 488 нм. Использовался объектив с увеличением 100× и числовой апертурой 0,75. Использовалась дифракционная решетка с 1800 штрих/мм со спектральным разрешением 1,22 см<sup>-1</sup> для длины волны 488 нм. Предметный столик смещался с шагом до 125–250 нм в плоскости XY и 0,5-1 мкм вдоль оси Z на глубину 0-200 мкм под поверхностью кристалла. В тетрагональной фазе *P4mm* кристаллы PMN-0,38PT обладают восемью активными в КР модами 3A<sub>1</sub>+V<sub>1</sub>+4E. Спектральная линия A<sub>1</sub>(LO) находящаяся около 800 см<sup>-1</sup> связана с колебаниями растяжений-сжатий Nb-O-Mg и В-катионов. Линию E(ТО<sub>4</sub>) при 580 см<sup>-1</sup> относят к деформационным колебаниям кислородных октаэдров, тогда как линию E(ТО<sub>3</sub>) к колебаниям растяжений-сжатий Nb-O-Nb. Спектральная линия при 270 см<sup>-1</sup> состоит из мод E(ТО) и V<sub>1</sub>, которые представляют колебания растяжений-сжатий кислородных октаэдров вокруг В-катионов [40]. Запись КР спектров осуществлялась в областях с переключенной ДС с последующим представлением чувствительных к доменной структуре спектральных параметров в двумерное псевдо-цветное изображение [41,42].

Визуализация при помощи КМКР позволила выявить увеличение шероховатости доменных стенок с увеличением глубины (Рисунок 10б) и частичный распад переключенных доменов на сегменты при глубине более 100 мкм (Рисунок 10в).

Формирование изолированных полосовых доменов происходило при дозах облучения выше  $400 \text{ мкКл/см}^2$  в кристаллах толщиной 200 мкм и  $700 \text{ мкКл/см}^2$  в кристаллах толщиной 800 мкм. Показано, что увеличение дозы приводило к увеличению ширины полосовых доменов (Рисунок 11). Линейная зависимость может быть объяснена за счет внешнего экранирования деполяризующего поля инжектированными зарядами.

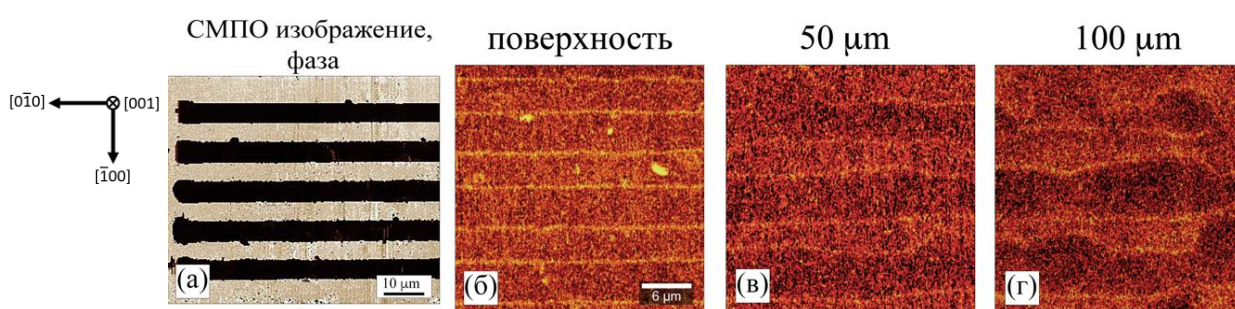


Рисунок 10 – Изображения регулярной полосовой доменной структуры с периодом 10 мкм и дозой  $900 \text{ мкКл/см}^2$  в пластинах толщиной 200 мкм: (а) Сигнал СМПО (фаза) на поверхности, (б-г) КМКР на разной глубине от облученной поверхности. Запись вдоль  $[010]$

В кристаллах толщиной 200 мкм ширина полосовых доменов была в 1,5 раза больше, чем в кристаллах 800 мкм при одинаковых дозах, что обусловлено более короткой стадией прямого прорастания доменов (Рисунок 11а). Для исследованного диапазона расстояний между сближающимися доменными стенками (до 5 мкм) ширина полосовых доменов не зависела от соседних доменов (Рисунок 11б).

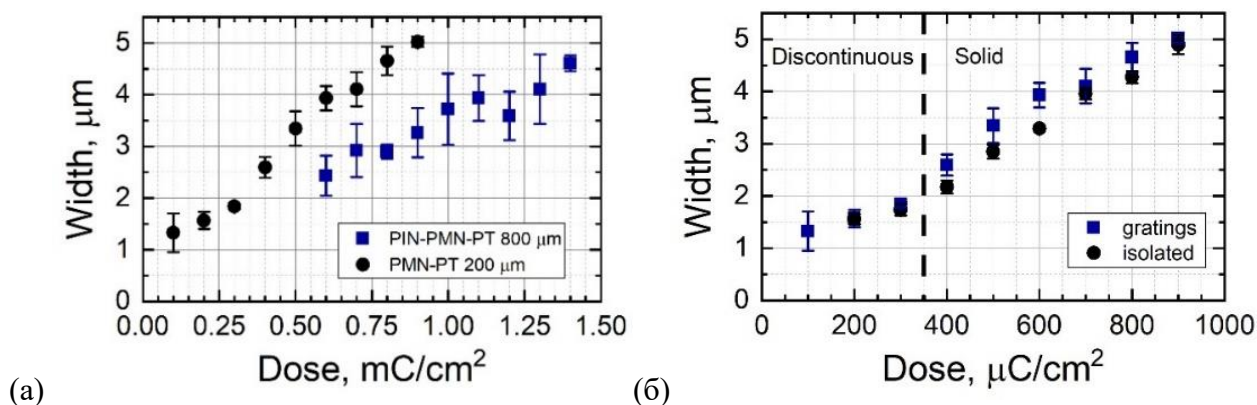


Рисунок 11 – Зависимости от дозы ширины полосовых доменов: (а) в кристаллах PIN-PMN-PT и PMN-PT разной толщины и (б) в кристаллах PMN-PT толщиной 200 мкм для изолированных и доменов в решетке с периодом 10 мкм.



Визуализация доменной структуры с помощью МГВГ позволила выявить полосовые доменные структуры в объеме кристалла. В кристаллах PIN-PMN-PT выявлено три стадии изменения формы доменов с увеличением глубины от  $Z^-$  поверхности: (1) частичное разбиение доменов на сегменты (Рисунок 12б), (2) полное разбиение полос на сегменты доменов (Рисунок 12в), (3) слияние изолированных доменов (Рисунок 12г). В кристаллах PIN-PMN-PT при дозах выше  $900 \text{ мкКл/см}^2$  глубина полосовых доменов достигала  $15 \text{ мкм}$ , а глубина прорастания изолированных доменов, образованных после разбиения –  $730 \text{ мкм}$ .

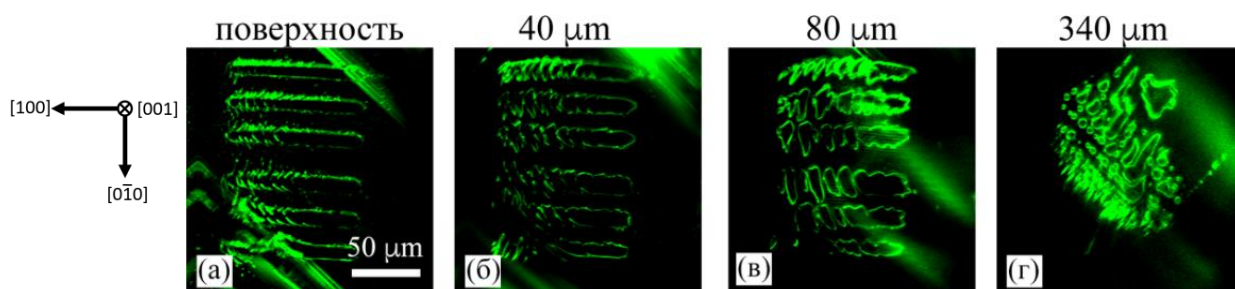


Рисунок 12 – МГВГ изображения массива полосовых доменов в пластинах PIN-PMN-PT толщиной  $800 \text{ мкм}$ . Период  $30 \text{ мкм}$ , доза  $1400 \text{ мкКл/см}^2$ . Запись вдоль  $[100]$ .

В кристаллах PMN-PT толщиной  $200 \text{ мкм}$  при дозах  $1000 \text{ мкКл/см}^2$  домены прорастали сквозь всю глубину образца, однако на глубине  $40 \text{ мкм}$  происходило увеличение шероховатости  $180$ -градусной стенки и последующее частичное разбиение структуры на изолированные домены (Рисунок 13б, в).

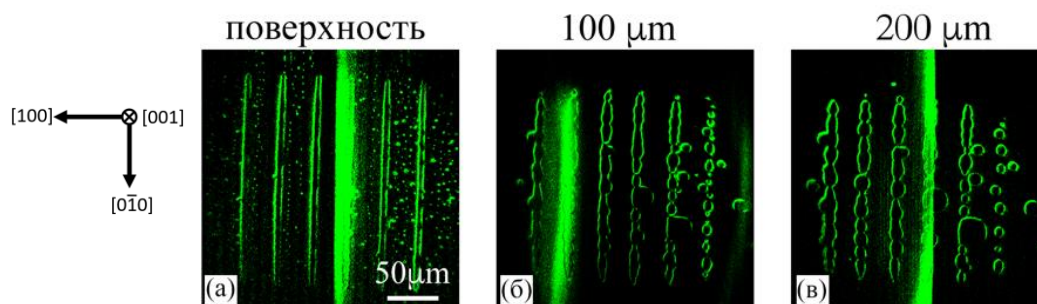


Рисунок 13 – МГВГ изображения массива полосовой доменной структуры в пластинах PMN-PT толщиной  $200 \text{ мкм}$ . Период  $40 \text{ мкм}$ , доза  $1000 \text{ мкКл/см}^2$ . Запись вдоль  $[010]$ .

Измерена глубина разбиения полосовой доменной структуры в глубине в кристаллах толщиной  $200 \text{ мкм}$ . Показано, что с увеличением дозы облучения увеличивается глубина, на которой происходит разбиение полосовой структуры на изолированные домены (Рисунок 14). Запись полосовых доменов параллельно направлению  $a$ -домена (вдоль  $[010]$ ) приводило к формированию доменов с большей глубиной прорастания (Рисунок 13в, Рисунок 14).

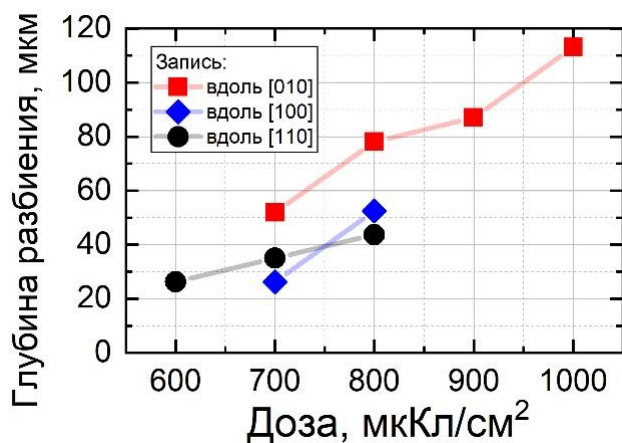


Рисунок 14 –Зависимость от дозы глубины разбиения полосовой доменной структуры на сегменты в образцах PMN-PT толщиной 200 мкм.

Результаты работы по п. 2 данного Отчёта соответствуют требованиям п. 4.1.5 Приложения 9 к Соглашению 13.2251.21.0101. При помощи визуализации сканирующим зондовым микроскопом с высоким пространственным разрешением в режиме микроскопии пьезоэлектрического отклика, конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния и микроскопии генерации второй гармоники, реализованной на базе сканирующей зондовой нанолaborатории NTEGRA Spectra выявлены особенности доменных структур, сформированных при точечном и линейном сканировании электронным пучком полярных поверхностей кристаллов семейства PMN-PT, покрытых диэлектрическим слоем фоторезиста. Показано, что полученная полосовая доменная структура разбивается в объеме на изолированные домены и измерена зависимость глубины от дозы облучения и направления сканирования.

Для проведения исследований по данному пункту выполненных работ использовалось следующее оборудование Уральского ЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ:

- сканирующий электронный и ионный микроскоп Auriga CrossBeam,
- система электронно-ионно-лучевой литографии Raith Elphy Multibeam,
- сканирующий зондовый микроскоп AsylumResearch MFP-3D,
- сканирующая зондовая лаборатория NTEGRA-Therma,
- оптический микроскоп Olympus BX61,
- сканирующая зондовая нанолaborатория NTEGRA Spectra,
- конфокальный микроскоп комбинационного рассеяния света WiTec Alpha 300 AR

### **3 Разработка и апробация методик создания стабильной регулярной доменной структуры с периодом менее 50 мкм в кристаллах семейства PMN-PT и контроля эффективности генерации второй гармоники**

#### **3.1 Создание стабильной регулярной доменной структура с периодом менее 50 мкм переключением с помощью периодической системы электродов**

Была разработана методика создания регулярной доменной структуры (РДС) в кристаллах семейства PMN-PT на примере монодоменных образцов PMN-0,38PT, находящихся в тетрагональной фазе при комнатной температуре и вырезанных перпендикулярно [001] кристаллографической оси, за счёт приложения электрического поля к системе твердотельных электродов, нанесенных на полярные поверхности.

Для создания периодических полосовых электродов использовался метод взрывной (lift off) фотолитографии. На предварительно очищенную полированную до оптического качества (001) поверхность методом центрифугирования наносился позитивный фоторезист AZ 1518 толщиной 2,2 мкм. При нанесении фоторезиста центрифуга раскручивалась за 0,3 секунды до 2000 rpm и выдерживалась 30 секунд. Термическая обработка резиста проводилась при температуре 80°C в течение 1 мин. Скорости нагрева и охлаждения составляли 3°C/мин. Во время термообработки над поверхностью образца располагалась заземленная металлическая сетка. Используемый режим термообработки позволял избежать неконтролируемого изменения доменной структуры под действием пирозлектрического поля. Слой фоторезиста экспонировался через теньевую маску с периодом 28 мкм (Рисунок 15). Затем фоторезист проявлялся в течение 60 секунд в проявителе AZ 726 MIF.

На сформированную систему периодических полосовых окон в слое фоторезиста методом магнетронного распыления наносилась тонкая пленка оксида индия-олова (ITO) с поверхностным сопротивлением 200 Ом·см. Затем фоторезист с пленкой ITO удалялся в диметилсульфоксиде, оставляя систему периодических полосовых электродов из ITO на (001) поверхности. Каждый электрод переключался по-отдельности. На (00 $\bar{1}$ ) полярную поверхность наносился сплошной электрод из ITO.

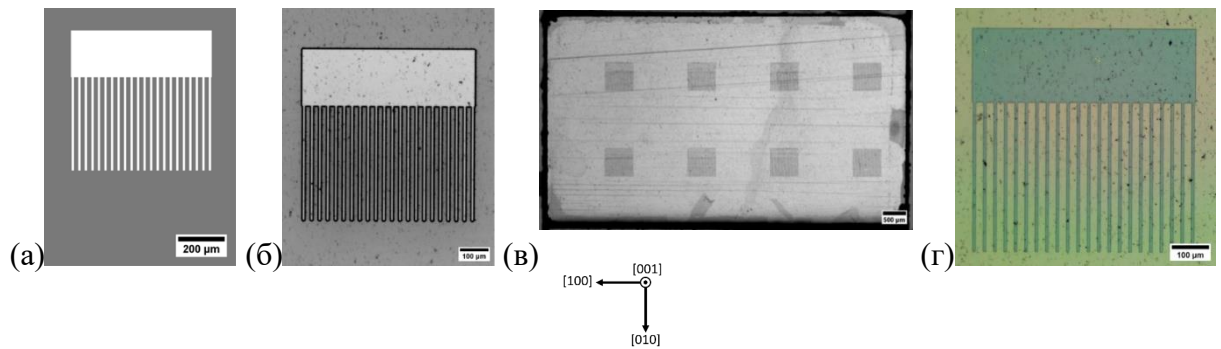


Рисунок 15 – (а) Фотошаблон тестовой регулярной доменной структуры. Оптические изображения: (б) структуры нанесённого фоторезиста, (в, г) напылённые электроды ИТО на образце

Особенностью многоосных сегнетоэлектрических кристаллов и PMN-PT, в частности, является образование сегнетоэлектрических-сегнетоэластических доменов (двойников, *a*-доменов) за счёт 90-градусного переключения, которое реализуется при меньших пороговых полях, чем образование сегнетоэлектрических доменов со 180-градусными стенками (*c*-доменов) [43,39]. Образование *a*-доменов является нежелательным при создании периодической доменной структуры со 180-градусными стенками ввиду, поскольку может приводить к разрушению кристалла ввиду значительных механических напряжений. Для затруднения роста *a*-доменов основные поверхности образца фиксировались стеклянными пластинками толщиной 1 мм с помощью клея ультрафиолетового отверждения K-59H (ООО НИПГ «Спектр», Россия) с зазором под контактные площадки для каждой переключаемой области.

Оптическая визуализация эволюции доменной структуры с одновременной регистрацией тока переключения проводилась с помощью установки на основе оптического поляризационного микроскопа LMA10 (Carl Zeiss, Германия) и высокоскоростной камеры Mini UX100 (Photron, США). Переключающие импульсы электрического поля трапецевидной формы амплитудой 400 В/мм и длительностью от 2 до 120 с генерировались с помощью многофункциональной платы NI-6251 (National Instruments, США) и высоковольтного усилителя TREK 677B (Trek, США). Измерение тока переключения реализовано по схеме Мерца, дополненной операционным усилителем в режиме отрицательной обратной связи [44]. Анализ и обработка оптических изображений доменной структуры производился при помощи пакета программного обеспечения Fiji ImageJ [45,46].

Оптическая визуализация эволюции доменной структуры при переключении поляризации с помощью системы периодических электродов позволила проконтролировать рост доменов со 180-градусными стенками (Рисунок 16а).

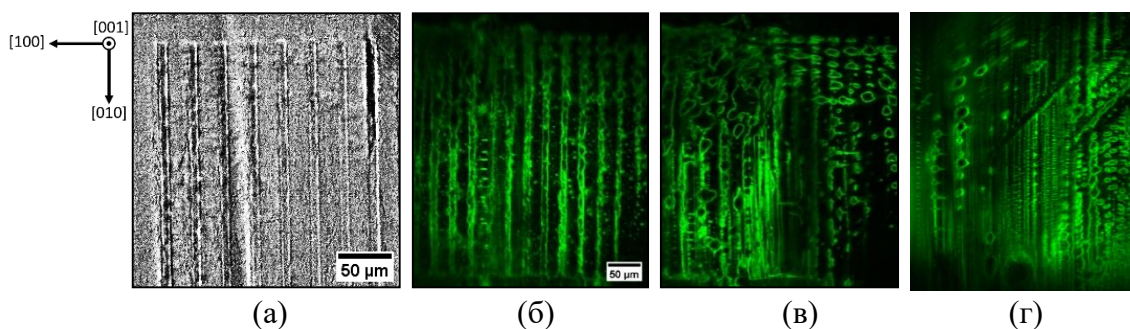


Рисунок 16 – (а) Улучшенное оптическое изображение доменной структуры после переключения поляризации системой периодических ИТО электродов. МГВГ изображения доменной структуры в объёме на глубине (б) 10, (в) 200, (г) 800 мкм в образце толщиной 1 мм

Визуализация доменной структуры в объёме кристалла методом микроскопии генерации второй гармоники Черенкова (МГВГ) показала наличие РДС на поверхности (Рисунок 16б). Однако, в глубине (Рисунок 16в, г) было выявлено искажение РДС на отдельные домены на глубине более 100 мкм, что согласуется с результатами п.2 данного отчёта. Слияние и удлинение отдельных *c*-доменов в перпендикулярном структуре направлении  $[\bar{1}00]$  может быть вызвано их прорастанием через *a*-домены, ориентированные вдоль  $[010]$  направления и с поляризацей вдоль  $[100]$  или  $[\bar{1}00]$ .

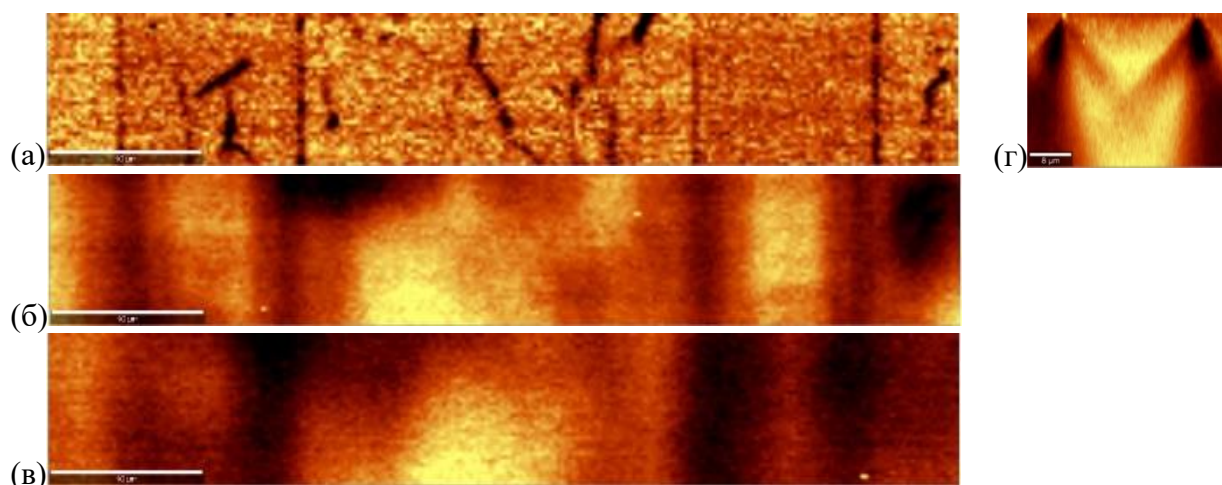


Рисунок 17 – КМКР изображения доменной структуры в плоскости (001) размерами  $60 \times 10 \text{ мкм}^2$  ( $240 \times 40$  точек) на разной глубине: (а) 0, (б) 33, (в) 65 мкм. (г) КМКР изображение сечения доменной структуры в плоскости (010) с размерами  $40 \times 80 \text{ мкм}^2$  на глубине до 65 мкм, место сканирования указано на (а)

Визуализация доменной структуры в объёме кристаллов после переключения системой полосовых электродов производилась также с использованием конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния (КМКР, КР) Alpha 300 AR (WiTec GmbH, Германия), состоящей из конфокального лазерного микроскопа высокого разрешения и спектрометра – подробности методики указаны в п. 2. На Рисунке 17 представлены КМКР изображения доменной структуры в объёме кристалла, контраст доменных стенок связан с

изменением интегральной интенсивности КР спектра в диапазоне  $100 - 400 \text{ см}^{-1}$ . Показано, что РДС на исследованном участке сохраняется вплоть до глубины 65 мкм.

Таким образом, полученные результаты, включая п. 1.3 данного отчёта, позволяют заключить, что разработана методика, которая позволяет создавать на ограниченной глубине регулярную полосовую доменной структуры в монокристаллических пластинах PMN-0,38PT. Совершенствование методики будет проводиться на третьем этапе выполнения проекта.

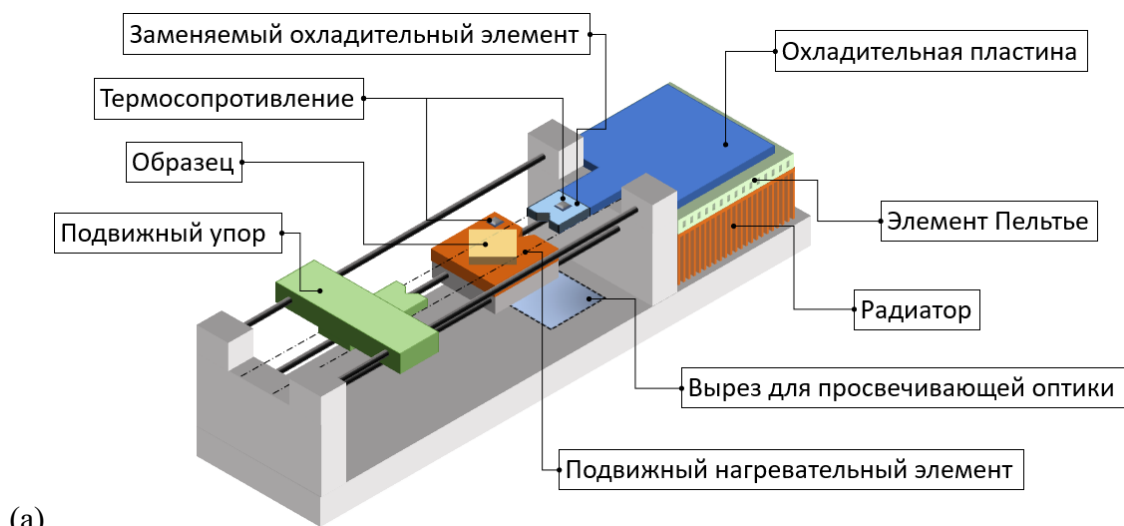
### **3.2 Регулярная доменная структура с субмикронным периодом, созданная в результате фазового перехода при управляемом температурном градиенте**

Исследовалось формирование РДС в монокристаллических пластинах PMN-0,38PT в результате движение плоской фазовой границы при охлаждении из параэлектрической фазы с ориентированным градиентом температуры (ФПГТ). Исследовались [001]-ориентированные образцы толщиной 1 мм. Движение плоской фазовой границы исследовался ранее в тонких пластинах (от 1 до 100 мкм) монокристаллов титаната бария и титаната свинца, в которых образование и рост одиночной межфазной границы приводили к уменьшению влияния дефектов [36]. Отмечалось, что за такой границей образуются *a*- или *a-a* доменные структуры с границами (560) или (230) с периодом в десятки микрометров [47].

Для контроля формирования и движения плоской фазовой границы была создана ячейка для охлаждения монокристаллов с заданным температурным градиентом в диапазоне от 200 до  $10^\circ\text{C}$  (Рисунок 18).

Образец PMN-PT в ячейке помещали в оптический микроскоп, нагревали до температуры, превышающей температуру максимума диэлектрической проницаемости на  $10^\circ\text{C}$  ( $T_{\text{образец}} \approx T_{\text{нагр}} \geq T_m + 10^\circ\text{C}$ ), приводили в контакт с охлаждающим элементом ( $10^\circ\text{C} < T_{\text{нагр}} < 140^\circ\text{C}$ ), после чего постепенно отодвигали нагревательный элемент, тем самым перемещая межфазную границу в выбранном направлении. Было выявлено, что плоская одиночная межфазная граница всегда образуется при разнице температур между охлаждающим и нагревательным элементом  $T_{\text{нагр}} - T_{\text{нагр}} < 100^\circ\text{C}$ .

При визуализации поверхностной доменной структуры после ФПГТ и последующего охлаждения до комнатной температуры с помощью сканирующей микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМПО) была выявлена РДС с 90-градусными стенками вдоль [010] (Рисунок 19). Период структуры варьировался в различных образцах от  $400 \pm 30 \text{ нм}$  до  $450 \pm 20 \text{ нм}$ . Следует отметить, что наряду со структурой 90-градусных стенок образуются домены со 180-градусными стенками неправильной формы.



(a)



(б)

Рисунок 18 – (а) Схема и (б) фотография ячейки для охлаждения монокристаллов с заданным температурным градиентом

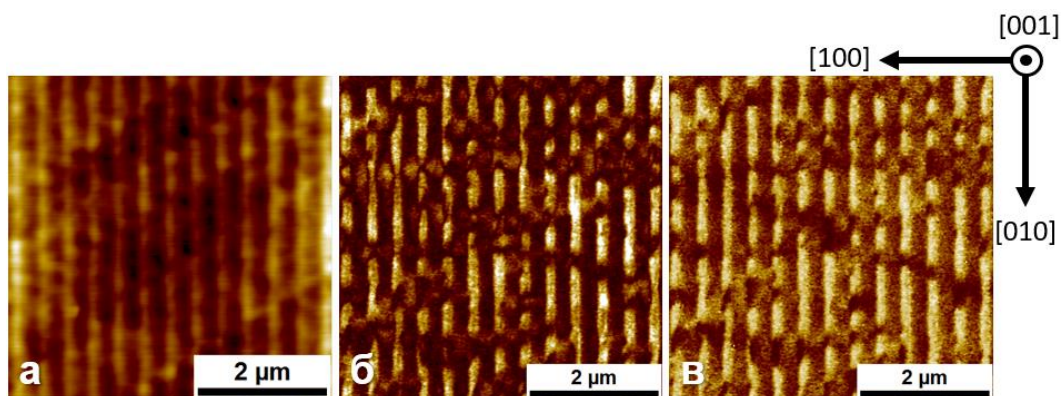


Рисунок 19 – СМПО изображения области встречи фазовых границ. Сигналы (а) топографии, (б) амплитуды и (в) фазы

Полученные результаты позволяют предположить, что РДС, созданная за счёт движения плоской фазовой границы при охлаждении из параэлектрической фазы с ориентированным градиентом температуры, может быть использована для генерации второй гармоники. Исследования эффекта будут проводиться при выполнении третьего этапа проекта.

### 3.3 Разработка методов контроля эффективности генерации второй гармоники

В ходе выполнения проекта были разработаны методы тестирования пригодности образцов с регулярными доменными структурами для преобразования длины волны лазерного излучения. Тем не менее, для определения основных характеристик образцов необходимо было модернизировать существующий испытательный стенд и подобрать оптимальные методики измерений. Кроме того, необходимо было обеспечить достаточно высокую производительность стенда с реализацией возможности одновременного тестирования набора элементов в автоматическом режиме.

В качестве тестовых образцов использовались образцы ниобата лития, легированных оксидом магния, имеющих регулярную доменную структуру для реализации фазового квази-синхронизма с целью преобразования генерации второй гармоники. Основные характеристики образцов с периодическими доменными структурами представлены в Таблице 2.

Таблица 2 – Основные характеристики образцов с периодическими доменными структурами для генерации второй гармоники и методы их измерения

	Характеристика	Метод измерения
1	Геометрические размеры	Оптическая микроскопия
2	Оптимальная рабочая температура, $T_{QPM}$	Температурная зависимость эффективности преобразования излучения непрерывного маломощного ИК лазера (Рисунок 22).
3	Полуширина температурной зависимости $\Delta T_{QPM}$	Температурная зависимость эффективности преобразования излучения непрерывного маломощного ИК лазера (Рисунок 22).
4	Относительная эффективность преобразования в режиме непрерывного излучения малой мощности $\eta_{low}$	Эффективность преобразования излучения маломощного непрерывного ИК лазера при оптимальной температуре. Сравниваются относительные значения, измеренные в идентичных условиях для различных элементов, поскольку абсолютные значения зависят от всех параметров лазера и параметров фокусировки излучения.
5	Эффективность преобразования в режиме истощения накачки $\eta_m$	Из эффективности преобразования излучения импульсного твердотельного лазера (при оптимальной температуре).
6	Оптимальное фокусное расстояние, $f_0$	Из зависимости эффективности преобразования излучения от положения и фокусного расстояния линзы (Рисунок 21).
7	Однородность в плоскости рабочего торца	Из зависимости эффективности преобразования от положения пучка накачки на рабочем торце элемента с помощью 2D сканирования элементом (Рисунок 23).
8	Рабочая апертура, $w$	Полуширина зависимости эффективности преобразования по толщине (из 2D однородности) (Рисунок 23).



Геометрические параметры опытных образцов измерялись с помощью оптического микроскопа (измерительного микроскопа). Наиболее важным для применения параметром является длина структуры, которая определяет эффективность преобразования и параметры фокусировки излучения накачки, необходимые для получения максимальной эффективности.

Принципиальная схема модифицированного испытательного стенда показана на Рисунке 20. Была оптимизирована конструкция держателя и уменьшены размеры элемента Пельтье, используемого для термостатирования рабочего элемента для обеспечения одновременного тестирования до 20 элементов в автоматическом режиме. Для измерения зависимости эффективности от параметров фокусировки был установлен дополнительный механизированный транслятор, подключенный к контроллеру перемещений. Для сокращения времени, затрачиваемого на тестирование рабочего элемента, к измерителю мощности лазерного излучения добавлен фотодиод для определения однородности при 2D сканировании. Время отклика фотодиода существенно меньше, чем измерительной головки. Сигнал с фотодиода регистрировался с помощью платы ввода/вывода.

Двухмерное сканирование осуществлялось по набору вертикальных профилей по толщине. Каждый профиль состоит из определенного числа точек, в которых с помощью измерителя мощности или фотодиода измеряется мощность излучения второй гармоники. В зависимости от используемого преобразователя выбираются времена задержек перед снятием показаний в каждой точке, а также между сканированием последовательных профилей. Подобраны оптимальные параметры сканирования (количество профилей на мм, количество точек в профиле, величины задержек и скорости перемещения трансляторов).

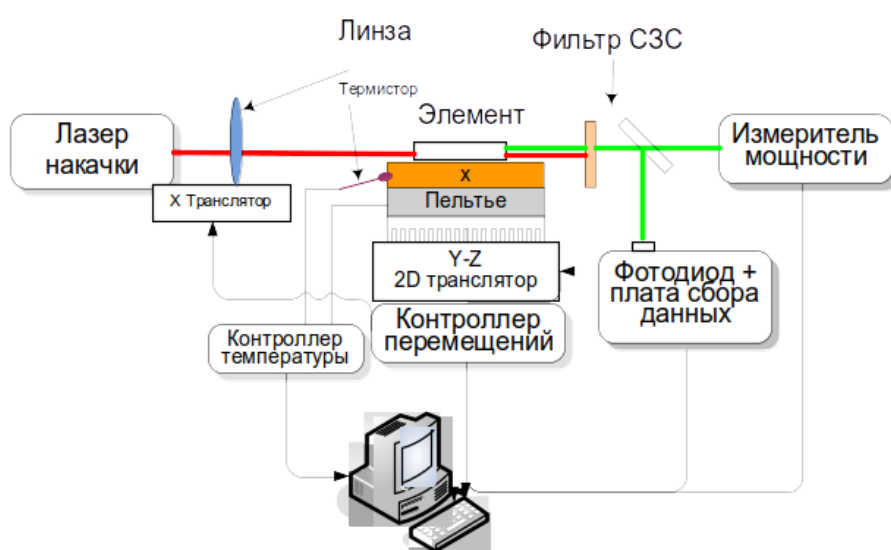


Рисунок 20 – Схема разработанного экспериментального стенда для измерения эффективности преобразования излучения накачки во вторую гармонику

Измерение эффективности выполняется в двух различных режимах преобразования:

(1) Режим без истощения накачки. Этот режим преобразования был реализован при использовании непрерывного термостабилизированного твердотельного лазера небольшой мощности (около 300 мВт). Он характеризуется малым коэффициентом преобразования (< 10%) за счет малой плотности мощности исходного излучения, поэтому можно считать, что эффективность генерации однородна по кристаллу и возможно сравнение экспериментально измеренных и теоретически рассчитанных характеристик элементов. Этот режим является наиболее удобным для измерения температурной зависимости и измерения однородности.

(2) Режим существенного истощения накачки. Этот режим был реализован при применении импульсного твердотельного лазера с диодной накачкой (100 мВт, 10-15 кГц, 1-10 нс). В таком режиме эффективность преобразования достигает 60-70%, что вызывает более неоднородное распределение плотности мощности излучения накачки по длине кристалла. Этот режим применяется для оценки работы элементов в реальных условиях.

При расчете эффективности  $\eta = P_{2\omega}/P_{\omega}$  учтено влияние отражений на оптических компонентах, гранях элемента (с просветляющим покрытием и без него), частичного поглощения излучения в фильтре, а также направление поляризации излучения накачки. Модели лазеров накачки, использованных для реализации двух режимов преобразования в рабочих элементах для генерации зеленого света, приведены в Таблице 3.

Таблица 3 – Модели лазеров накачки

Тип лазера, модель	Длина волны $\lambda$ , нм	$\lambda/2$ , нм	Тип излучения	Средняя мощность /энергия импульса	Режим преобразования
DPSS, Suwtech DPIR-2500	1064	532	непрерывный	До 500 мВт	Без истощения накачки
DPSS, Лазер-компакт DTL-324QT	1064	532	импульсный, 10 нс, 0-10 кГц	100 мВт/100 мкДж (на частоте 1 кГц)	С истощением накачки

Исследована зависимость эффективности генерации второй гармоники от параметров фокусировки излучения накачки в элемент (фокусное расстояние линзы, диаметр и длина перетяжки – конфокальный параметр, расстояние от линзы до входного торца кристалла). Показано, что для заданных параметров лазера и элемента имеется оптимальное фокусное расстояние фокусирующей линзы, при котором элемент дает максимальную эффективность преобразования (Рисунок 21).

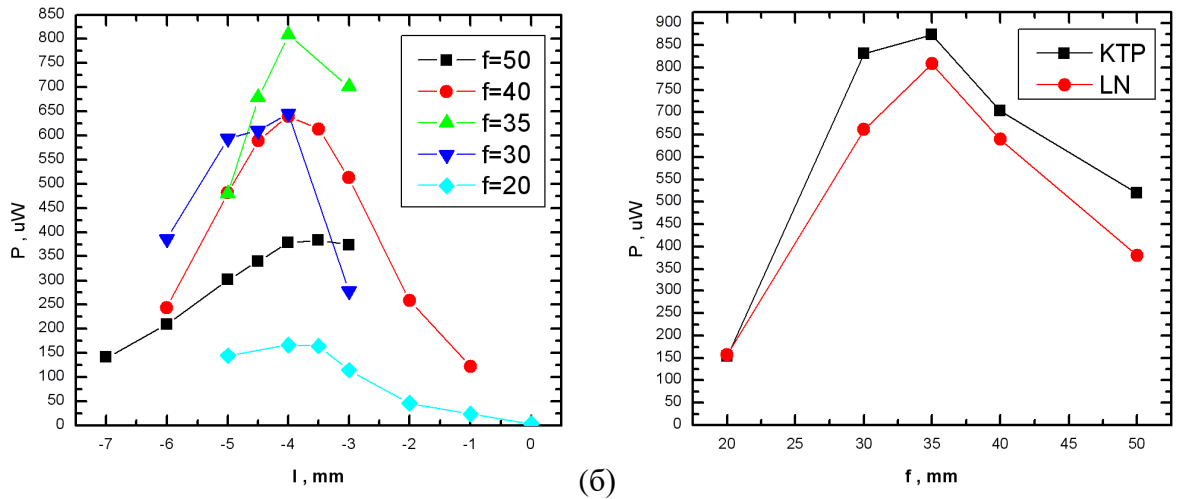


Рисунок 21 – (а) Зависимость мощности излучения от расстояния до фокуса для линз с разным фокусным расстоянием; (б) зависимость максимальной мощности второй гармоники от фокусного расстояния линз

Исследована температурная зависимость эффективности преобразования ИК излучения DPSS лазера (1064 нм) в зеленый свет (532 нм) на элементе MgOLN длиной 5 мм с периодом 6.95 мкм (Рисунок 22).

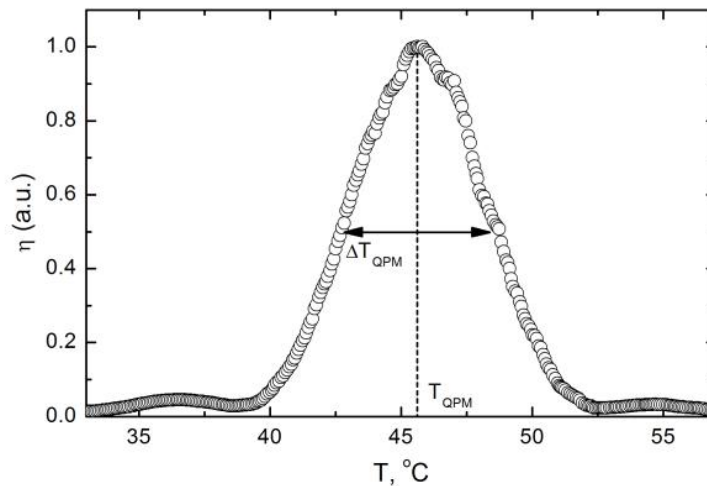


Рисунок 22 – Температурная зависимость эффективности преобразования ИК излучения DPSS лазера (1064 нм) в зеленый свет (532 нм). Элемент MgOLN длиной 5 мм с периодом 6.95 мкм.  $T_{\text{QPM}}$  – температура фазового квазисинхронизма,  $\Delta T_{\text{QPM}}$  – полуширина температурной зависимости

Все компоненты экспериментального стенда интегрированы в единую измерительную систему и управляются с помощью разработанного программного обеспечения, написанного в среде LabVIEW (NI, США), что позволяет автоматически тестировать большое количество элементов и сохранять полученную информацию в структурированном виде (Рисунок 23).

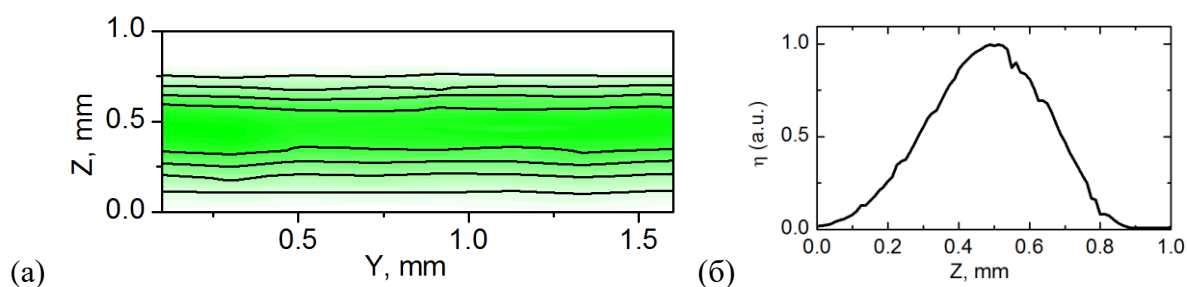


Рисунок 23 – Результаты измерения однородности эффективности преобразования. (а) в плоскости YZ (контуры соответствуют 0.2, 0.4, 0.6 и 0.8 от максимального значения), (б) вдоль Z

Результаты работы по п. 3 данного Отчёта соответствуют требованиям п. 4.1.6 Приложения 9 к Соглашению 13.2251.21.0101. Разработана методика создания регулярной доменной структуры с периодом менее 50 мкм в кристаллах семейства PMN-PT с применением фотолитографического процесса на основе расчётов геометрических параметров системы электродов, проведённых иностранным партнером методом конечных элементов. Реализована методика определения эффективности генерации второй гармоники в кристаллах с регулярной доменной структурой, основанная на измерении пространственного распределения интенсивности излучения второй гармоники при сканировании поверхности кристалла фокусированным излучением накачки.

Для проведения исследований по данному пункту использовалось следующее оборудование Уральского ЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ:

- система контроля качества фотолитографии на базе Olympus BX51,
- установка для нанесения и термической обработки фоторезиста Sawatec SM180-HP250HDMS,
- установка совмещения фотошаблона и пластины SUSS MJB4,
- установка для очистки пластин, проявки и удаления резиста OPTIwet ST30, Россия
- установка реактивно-ионного травления Plasmalab 80 plus RIE,
- вакуумная установка для электронно-лучевого испарения и магнетронного напыления Auto 500 Edwards,
- высоковольтный усилитель TREK 20/20,
- плата сбора данных NI USB-6251,
- оптический микроскоп CarlZeiss LMA10 с системой скоростной видеосъёмки,
- нагревательный столик для оптического микроскопа Linkam THMSE 600,
- оптический микроскоп Olympus BX61,
- сканирующий зондовый микроскоп AsylumResearch MFP-3D,
- конфокальный микроскоп комбинационного рассеяния света WiTecAlpha 300 AR,
- сканирующая зондовая нанолaborатория NTEGRA Spectra.

## 4 Разработка и апробация методик создания каскадной доменной структуры с переменным периодом в кристаллах семейства PMN-PT и контроля эффективности отклонения луча

### 4.1 Методика создания каскадной доменной структуры с переменным периодом

Для апробации методики создания каскадной системы доменной структуры с переменным периодом в кристаллах семейства PMN-PT на поверхность монокристаллических образцов PMN-0,38PT, находящихся в тетрагональной фазе при комнатной температуре и вырезанных перпендикулярно  $[001]$  кристаллографической оси, было предложено нанести тестовые электроды заданных геометрических параметров.

Китайские партнёры предоставили расчётную схему системы каскадных электродов для создания оптического дефлектора (Рисунок 24а). Расчётная длина структуры составила 12,6 мм. Однако, на данный момент отсутствуют образцы требуемых размеров, поэтому для апробации методики было решено создать модельную каскадную структуру.

Для создания каскадной системы электродов образца PMN-0,38PT ( $8,5 \times 8,5 \text{ мм}^2$ , толщина 0,5 мм) использовался метод магнетронного распыления, при котором на  $(001)$  полярную поверхность через соответствующую теньевую маску (Рисунок 24б) наносилась тонкая пленка оксида индия-олова (ITO) с поверхностным сопротивлением  $200 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ . На  $(00\bar{1})$  полярную поверхность наносился сплошной электрод из ITO. В результате напыления была получена модельная каскадная система электродов на  $(001)$  полярной поверхности образца (Рисунок 24в).

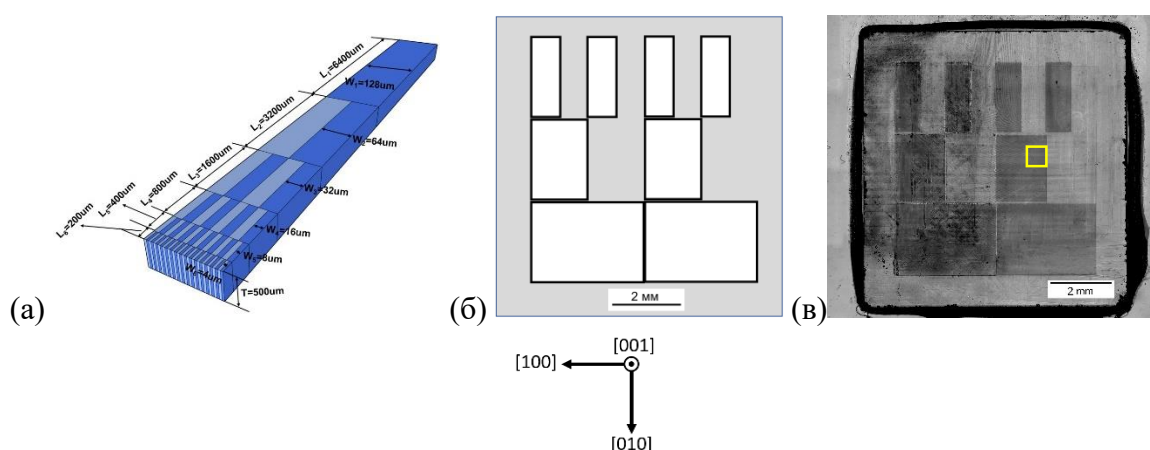


Рисунок 24 – (а) Расчётная схема системы каскадных электродов для создания оптического дефлектора, предоставленная китайскими партнёрами. (б) Схема теньевой маски и (в) оптическое изображение модельной каскадной системы электродов

Переключение поляризации осуществлялось при комнатной температуре согласно методике, описанной в п. 3 данного отчёта. В результате переключения получена доменная структура, повторяющая геометрическую форму электродов. Однако, визуализация доменной структуры в объёме с помощью МГВГ на визуально прямом участке доменной границы позволила выявить несовершенство доменной границы: у полярных поверхностей наблюдались остаточные домены размеров менее 10 мкм. В середине объёма наблюдалась чётко определяемая доменная граница между двумя *c*-доменами (Рисунок 25а, б). При этом визуализация доменной структуры в объёме с помощью КМКР оказалась затруднена (Рисунок 25в).

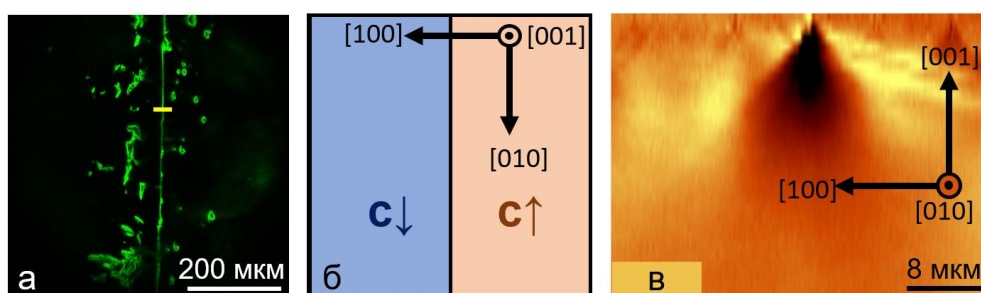


Рисунок 25 – (а) МГВГ изображение и (б) схема фрагмента каскадной доменной структуры на глубине 250 мкм. (в) КМКР изображение сечения в плоскости (010). Участок сканирования указан на (а).

#### 4.2 Методика контроля эффективности отклонения луча

Электрооптический эффект – изменение показателя преломления вещества под действием электрического поля. За счёт изменения показателя преломления имеется возможность управлять углом выхода луча света, прошедшего через объём кристалла. Мерой эффективности отклонения луча в таком случае выступает линейный электрооптический коэффициент, который определяется выражением:

$$r = \frac{2 \cdot \Delta n}{E_{ex} \cdot n^3}, \quad (2)$$

где  $n$  – показатель преломления вещества в отсутствие внешнего электрического поля,  $\Delta n$  – изменение показателя преломления при приложении поля напряженностью  $E_{вн}$ .

В случае приложения поля лишь к половине кристалла возможно создать границу, разделяющую объёмы с показателем преломления, различающимся на  $\Delta n$  (Рисунок 26).

В таком случае возможно записать систему уравнений закона Снеллиуса для преломления на каждой из границ раздела:

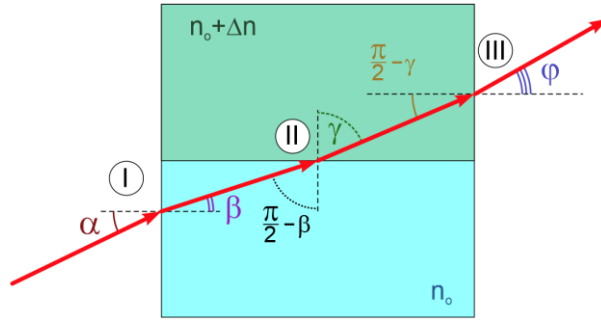


Рисунок 26 – Схема прохождения луча через объём кристалла при приложении внешнего электрического поля к половине объёма

$$\begin{cases} \sin \beta = \frac{\sin \alpha}{n}, & (I) \\ (n + \Delta n) \sin \gamma = n \sin \left( \frac{\pi}{2} - \beta \right), & (II) \\ (n + \Delta n) \sin \left( \frac{\pi}{2} - \gamma \right) = n \sin \varphi, & (III) \end{cases} \quad (3)$$

где  $\alpha$  – угол падения на входную грань кристалла,  $\beta$  – угол преломления на входной грани,  $\gamma$  – угол преломления на границе, разделяющей покрытую и непокрытую области кристалла,  $\varphi$  – угол, под которым луч выходит из кристалла. Так, при  $\Delta n \ll n$  из решения системы уравнений (3) изменение показателя преломления при приложении поля к части кристалла будет описываться уравнением:

$$\Delta n = -n + \sqrt{n^2 - (\sin^2 \alpha - \sin^2 \varphi)}. \quad (4)$$

Подставляя уравнение (4) в (2), получим:

$$r = \frac{2}{E_{ex} n^3} \left( -n + \sqrt{n^2 - (\sin^2 \alpha - \sin^2 \varphi)} \right). \quad (5)$$

Для измерения электрооптического коэффициента использовался монокристаллический образец PMN-0,38PT, имеющий тетрагональную симметрию при комнатной температуре и вырезанный перпендикулярно  $[001]$  кристаллографической оси. На половину образца на  $(001)$  и  $(00\bar{1})$  поверхности предварительно нанесли электроды из оксида индия-олова методом магнетронного распыления. Для измерения угла отклонения использовался HeNe лазер с длиной волны 633 нм. Излучение лазера было линейно поляризовано параллельно оси  $[100]$  кристалла. Согласно заданной поляризации лазера и экспериментальным результатам китайских партнёров, показатель преломления обыкновенного луча для данной длины волны равен  $n_o = 2.6219066$ .

Луч лазерного излучения попадал в объём кристалла с показателем преломления  $n_o$  под углом  $\alpha = 25,30^\circ$ . При приложении электрического поля величиной  $2,4 \cdot 10^6$  В/м было зафиксировано, что угол выхода луча из объёма кристалла с показателем преломления  $n_o + \Delta n$  составил  $\varphi = 25,59^\circ$ . Полученные результаты в (5), получилось оценить

электрооптический коэффициент как  $r_{31} = 35 \pm 4$  пм/В, что согласуется с результатами ранних работ ( $r_c = 41$  пм/В) [48].

Следует заметить, что недавно опубликованная работа с участием китайских партнёров показала возможность увеличения электрооптических коэффициентов в 6-16 раз за счёт использования кристаллов PIN-PMN-PT, поляризованных вдоль [011] направления методом охлаждения в поле [49].

Результаты работы по п. 4 данного Отчёта соответствуют требованиям п. 4.1.7 Приложения 9 к Соглашению 13.2251.21.0101. Апробирована методика создания каскадной доменной структуры с переменным периодом в кристаллах семейства PMN-PT с использованием фотолитографического процесса. Измерена полевая зависимость величины отклонения проходящего луча в кристаллах семейства PMN-PT.

Для проведения исследований по данному пункту выполненных работ использовалось следующее оборудование Уральского ЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ:

- система контроля качества фотолитографии на базе Olympus BX51,
- установка для нанесения и термической обработки фоторезиста Sawatec SM180-HP250HDMS,
- установка совмещения фотошаблона и пластины SUSS MJB4,
- установка для очистки пластин, проявки и удаления резиста OPTIwet ST30, Россия
- установка реактивно-ионного травления Plasmalab 80 plus RIE,
- вакуумная установка для электронно-лучевого испарения и магнетронного напыления Auto 500 Edwards,
- высоковольтный усилитель TREK 20/20,
- плата сбора данных NI USB-6251,
- оптический микроскоп CarlZeiss LMA10 с системой скоростной видеосъёмки,
- нагревательный столик для оптического микроскопа Linkam THMSE 600,
- оптический микроскоп Olympus BX61,
- сканирующий зондовый микроскоп AsylumResearch MFP-3D,
- конфокальный микроскоп комбинационного рассеяния света WiTecAlpha 300 AR,
- сканирующая зондовая нанолaborатория NTEGRA Spectra.



## 5 Выращивание кристаллов семейства PMN-PT с улучшенными свойствами

Выращивание кристаллов семейства PMN-PT было выполнено Иностранным партнером за счёт средств внебюджетного софинансирования.

Иностранным партнёром, группой профессора Xiaoyong Wei из Сианьского транспортного университета, Сиань, Китай, с помощью модифицированного метода Бриджмена были выращены кристаллы семейства PMN-PT диаметром 4 дюйма и длиной 250 мм (Рис. 27) с улучшенными свойствами (см. п. 1 Аннотационного отчета Иностранного партнера).

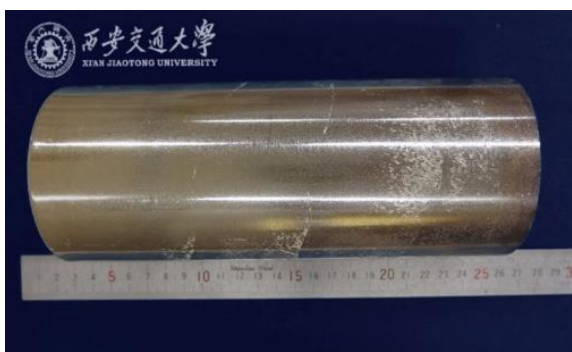


Рисунок 27 – Монокристалл PMN-PT диаметром 4 дюйма, выращенный в Сианьском транспортном университете.

Результаты работы по п. 5 данного Отчёта соответствуют требованиям п. 4.2.4 Приложения 9 к Соглашению 13.2251.21.0101: Для выращивания кристаллов семейства PMN-PT с улучшенными свойствами должна быть использована модифицированная методика Бриджмена с параметрами, усовершенствованными на первом этапе проекта.

Для проведения исследований по данному пункту выполненных работ использовалось следующее оборудование Сианьского транспортного университета, Китай:

- печь для выращивания кристаллов методом Бриджмена CYKY-BG1500.

## 6 Изготовление пластин кристаллов семейства PMN-PT, термическая и механическая обработка

Изготовление пластин кристаллов семейства PMN-PT было выполнено Иностранным партнером за счёт средств внебюджетного софинансирования.

Изготовление пластин с поверхностью оптического класса включало резку, шлифовку и полировку. Для этого выращенный кристалл большого размера разрезался на фрагменты требуемого размера, затем поверхность полученных пластин шлифовалась и полировалась до оптического качества.

Из выращенных кристаллов семейства PMN-PT с помощью механических обработок (резка, шлифовка, полировка) и высокотемпературного отжига были изготовлены пластины с поверхностями оптического качества (Рис. 28) (см. п. 2 Аннотационного отчета Иностранного партнера).

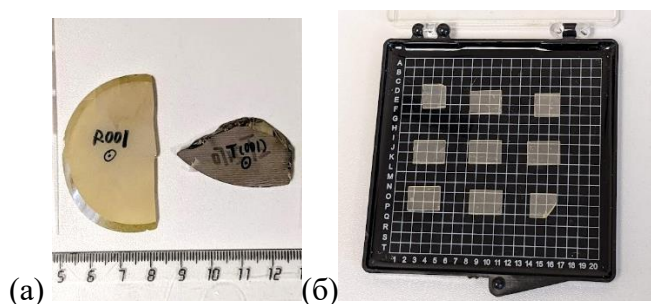


Рисунок 28 – (а) Фрагменты ориентированных монокристаллических пластин, (б) монокристаллические полированные образцы PMN-PT.

Результаты работы по п. 6 данного Отчёта соответствуют требованиям п. 4.2.5 Приложения 9 к Соглашению 13.2251.21.0101: Для создания пластин кристаллов семейства PMN-PT, толщиной не более 1 мм, вырезанных перпендикулярно выбранным кристаллографическим направлениям, должны быть использованы методы рентгеноструктурного анализа, механической обработки и полировки, а также высокотемпературного отжига.

Для проведения исследований по данному пункту выполненных работ использовалось следующее оборудование Сианьского транспортного университета, Китай:

- рентгенофлуоресцентный спектрометр Rigaku D/MAX-2400.

## **7 Монодоменизация пластин кристаллов семейства PMN-PT**

Монодоменизация пластин кристаллов была выполнена Иностранным партнером за счёт средств внебюджетного софинансирования.

Иностранным партнёром в подготовленных пластинах кристаллов семейства PMN-PT было создано монодоменное состояние охлаждением от 230°C до комнатной температуры в постоянном электрическом поле напряженностью 2 кВ/см (см. п. 3 Аннотационного отчета Иностранного партнера).

Результаты работы по п. 7 данного Отчёта соответствуют требованиям п. 4.2.6 Приложения 9 к Соглашению 13.2251.21.0101: Для получения стабильного монодоменного состояния в пластинах кристаллов семейства PMN-PT должна быть использована методика охлаждения в электрическом поле.

Для проведения исследований по данному пункту выполненных работ использовалось следующее оборудование Сианьского транспортного университета, Китай:

- высоковольтный усилитель Trek609C-6;
- оптический микроскоп Olympus BX51;
- нагревательный столик Linkam THMSE 600.

## 8 Измерение зависимостей показателей преломления кристалла семейства PMN-PT от длины волны и температуры для определения периода регулярной доменной структуры для генерации второй гармоники

Измерение зависимостей показателей преломления кристалла семейства PMN-PT от длины волны и температуры было выполнено Иностранным партнером за счёт средств внебюджетного софинансирования.

Для полученных монодоменных образцов были измерены зависимости показателей преломления кристалла семейства PMN-PT от длины волны (Рис. 29) (см. п. 4 Аннотационного отчета Иностранного партнера). Показано, что в актуальном температурном диапазоне от 25 до 50°C изменение показателя преломления пренебрежимо мало.

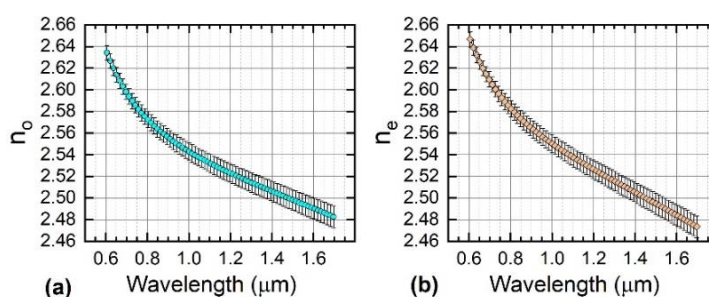


Рисунок 29 – Зависимость показателей преломления от длины волны для кристаллов PMN-0,38PT.

Результаты работы по п. 8 данного Отчёта соответствуют требованиям п. 4.2.7 Приложения 9 к Соглашению 13.2251.21.0101: Для проведения расчётов периода, необходимого для создания регулярной доменной структуры для генерации второй гармоники, должны быть измерены зависимости показателей преломления кристаллов семейства PMN-PT от длины волны проходящего света и температуры кристалла.

Для проведения исследований по данному пункту выполненным работ использовалось следующее оборудование Сианьского транспортного университета, Китай:

- лазерный стенд на основе Nd:YAG лазера с модуляцией добротности.

## 9 Расчёт геометрических параметров системы электродов методом конечных элементов для создания регулярной доменной структуры в кристаллах семейства PMN-PT

Расчёт геометрических параметров системы электродов для создания регулярной доменной структуры был выполнен Иностранным партнером за счёт средств внебюджетного софинансирования.

На основе измеренных значений показателя преломления с применением аппаратно-программного комплекса COMSOL Multiphysics были рассчитаны периоды регулярной доменной структуры для генерации второй гармоники (Рис. 30) (см. п. 5 Аннотационного отчета Иностранного партнера).

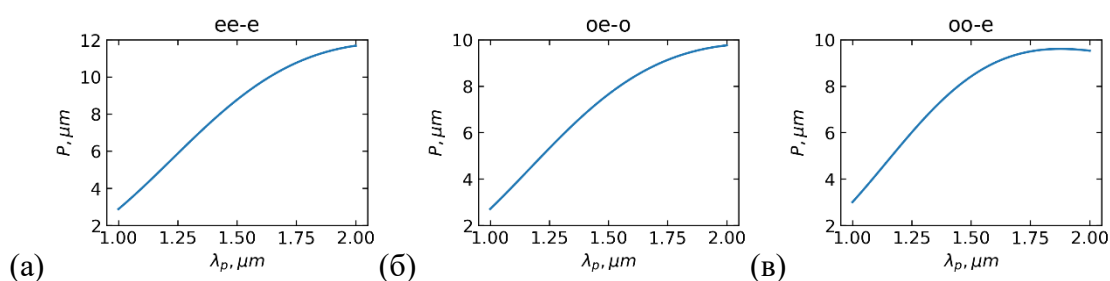


Рисунок 30. Расчетные подстроечные кривые генерации второй гармоники для случаев (а)  $ee \rightarrow e$ , (б)  $oe \rightarrow o$  и (в)  $oo \rightarrow e$ .

Полученные образцы монодоменных кристаллов семейства PMN-PT и расчётные данные были переданы для исследований в Уральский федеральный университет.

Результаты работы по п. 9 данного Отчёта соответствуют требованиям п. 4.2.8 Приложения 9 к Соглашению 13.2251.21.0101: Расчет геометрических параметров систем электродов для создания стабильной доменной в кристаллах семейства PMN-PT должен быть проведен методом конечных элементов с применением аппаратно-программного комплекса COMSOL Multiphysics.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проект выполняется совместно с иностранным партнером – группой Международного центра исследований диэлектриков Сианьского транспортного университета (Xi'an Jiaotong University), возглавляемой профессором Xiaoyong Wei. Научная группа имеет более чем двадцатилетний опыт исследований кристаллов релаксорных сегнетоэлектриков, в том числе, уникальный опыт выращивания и механической обработки высококачественных монокристаллов семейства PMN-PT. Данной группой освоен и развит модифицированный метод Бриджмена для выращивания кристаллов бинарных и тройных систем.

Российской стороной на втором этапе выполнения проекта получены следующие основные результаты:

1. Показана возможность управления процессом переключения с помощью различных уровней относительной влажности (RH) в монокристаллах магнониобата-титаната свинца составов  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  (PMN-PT) с долей титаната свинца  $x = 28\%$ , имеющих ромбоэдрическую симметрию при комнатной температуре и вырезанных перпендикулярно [111]. При  $\text{RH} > 40\%$  переключение приводит к образованию только  $c$ -доменов, а при  $\text{RH} < 40\%$  наблюдается образование смеси  $a$ - и  $c$ -доменных структур. Различие кинетики объяснено за счёт образования  $c$ -доменов, препятствующих дальнейшему переключению  $a$ -доменов из-за снятия механического напряжения.

2. Продемонстрирована возможность формирования только  $c$ -доменов при переключении поляризации в PMN-0,38PT при повышенной температуре с использованием механической фиксации полярных поверхностей, затрудняющей образование  $a$ -доменов.

3. Показано, что при облучении электронным пучком  $(00\bar{1})$  поверхности монокристаллических пластин PMN-0,38PT и PIN-PMN-0,38PT, покрытой диэлектрическим слоем фоторезиста, формируются полосовые доменные структуры со 180-градусными стенками. Выявлены эффекты потери стабильности формы и разбиения на изолированные домены в объеме. Выявлена зависимость глубины, на которой происходит разбиение полосовой структуры на изолированные домены, от дозы облучения и направления сканирования электронным пучком.

4. Разработана методика создания регулярной доменной структуры в пластинах PMN-0,38PT с периодом менее 50 мкм приложением поля с помощью периодической системы электродов. Глубина структуры составляет около 100 мкм.

5. Показано, что движение плоской фазовой границы при охлаждении из параэлектрической фазы с ориентированным градиентом температуры в образцах PMN-PT

с  $x = 38\%$ , может быть использовано для создания регулярной доменной структуры с периодом 400 нм.

6. Разработаны методы контроля эффективности генерации второй гармоники, позволяющие автоматически тестировать большое количество элементов и сохранять полученную информацию в структурированном виде.

7. Разработаны и апробированы методики создания каскадной доменной структуры с переменным периодом и контроля эффективности отклонения луча на примере образцов PMN-PT с  $x = 38\%$ .

Иностранным партнером на втором этапе получены следующие результаты:

1. С помощью модифицированного метода Бриджмена выращен монокристалл PMN-PT с улучшенными свойствами.

2. С использованием методов механической и термической обработки из выращенного монокристалла изготовлены пластины PMN-PT с поверхностями оптического качества.

3. Пластины PMN-PT были монодоменизированы охлаждением в постоянном электрическом поле. Измерена зависимость коэффициента пропускания от длины волны излучения. Показано, что в диапазоне длин волн от 0,5 до 2,5 мкм коэффициент пропускания достигает 70%, что близко к предельному значению с учетом отражения от поверхности.

4. Измерены зависимости показателей преломления кристалла семейства PMN-PT от длины волны.

5. Рассчитаны значения периодов регулярной доменной структуры для генерации второй гармоники.

Все задачи, поставленные на второй этап проекта, выполнены в полном объеме.

Выполнение задач второго этапа позволяет в значительной степени продвинуться к практическому использованию кристаллов семейства PMN-PT в оптоэлектронных устройствах. Разработанная технология выращивания высококачественных однородных кристаллов и изготовления монодоменных пластин, а также разработка методов создания регулярной доменной структурой открывает возможности для изготовления элементов для преобразования длины волны лазерного излучения и электро-оптических дефлекторов, изготовление и тестирование которых будет проведено при выполнении работ заключительного третьего этапа.

Отчет о выполнении второго этапа проекта размещен на официальном сайте Уральского федерального университета <https://urfu.ru/ru/science/nich/otchety-urfu/>

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Shur V.Ya., Akhmatkhanov A.R., Baturin I.S. Micro- and nano-domain engineering in lithium niobate // *Appl. Phys. Rev.* – 2015. – Vol. 2, № 4. – P. 40604.
2. Fejer M.M. et al. Quasi-phase-matched second harmonic generation: tuning and tolerances // *IEEE Journal of Quantum Electronics.* – 1992. – Vol. 28, № 11. – P. 2631–2654.
3. Armstrong J.A. et al. Interactions between light waves in a nonlinear dielectric // *Phys. Rev.* – 1962. – Vol. 127, № 6. – P. 1918–1939.
4. Chen J.-Y. et al. Efficient and highly tunable second-harmonic generation in Z-cut periodically poled lithium niobate nanowaveguides // *Opt. Lett.* – 2020. – Vol. 45, № 13. – P. 3789.
5. Li L. et al. Tunable violet radiation in a quasi-phase-matched periodically poled stoichiometric lithium tantalate waveguide by direct femtosecond laser writing // *Results Phys.* – 2020. – Vol. 19. – P. 103373.
6. Eigner C. et al. Periodically poled ridge waveguides in KTP for second harmonic generation in the UV regime // *Opt. Express.* – 2018. – Vol. 26, № 22. – P. 28827.
7. Umemura N. et al. Temperature-dependent quasi phase-matching properties of periodically poled LaBGeO5 // *Opt. Mater. Express.* – 2019. – Vol. 9, № 5. – P. 2159.
8. Tanzilli S. et al. PPLN waveguide for quantum communication // *Eur. Phys. J. D.* – 2002. – Vol. 18, № 2. – P. 155–160.
9. Sasaki Y. et al. Terahertz-wave surface-emitted difference frequency generation in slant-stripe-type periodically poled LiNbO<sub>3</sub> crystal // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 81, № 18. – P. 3323–3325.
10. Sun E., Cao W. Relaxor-based ferroelectric single crystals: Growth, domain engineering, characterization and applications // *Prog. Mater. Sci.* – 2014. – Vol. 65. – P. 124–210.
11. Bokov A.A., Ye Z.-G. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure // *J. Mater.* – 2006. – Vol. 41, № 1. – P. 31–52.
12. Cowley R.A. et al. Relaxing with relaxors: A review of relaxor ferroelectrics // *Adv. Phys.* – 2011. – Vol. 60, № 2. – P. 229–327.
13. Tian J. et al. Improved stability for piezoelectric crystals grown in the lead indium niobate–lead magnesium niobate–lead titanate system // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – Vol. 91, № 22. – P. 222903.
14. Jeong D.-Y. et al. Linear electrooptic properties of Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>–PbTiO<sub>3</sub> single crystals at compositions near the morphotropic phase boundary // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2003. – Vol. 42, № 7A. – P. 4387–4389.



15. Wan X. et al. Investigation on optical transmission spectra of  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  single crystals // *Solid State Commun.* – 2004. – Vol. 129, № 6. – P. 401–405.
16. Zhao Y. et al. Linear optical properties and second-harmonic generation of  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  single crystals // *Ferroelectrics.* – 2019. – Vol. 542, № 1. – P. 112–119.
17. Qiu C. et al. Transparent ferroelectric crystals with ultrahigh piezoelectricity // *Nature.* – 2020. – Vol. 577, № 7790. – P. 350–354.
18. Lin D. et al. In-situ observation of domain wall motion in  $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  crystals // *J. Appl. Phys.* – 2014. – Vol. 116, № 3. – P. 34105.
19. Ye Z.G., Dong M. Morphotropic domain structures and phase transitions in relaxor-based piezo-/ferroelectric  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  single crystals // *J. Appl. Phys.* – 2000. – Vol. 87, № 5. – P. 2312–2319.
20. Dietze M. et al. Single domain vs. polydomain [111]  $0.72\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.28\text{PbTiO}_3$  single crystal. Polarization switching, dielectric and pyroelectric properties // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – Vol. 100, № 24. – P. 242905.
21. Li X. et al. Electric-field-induced phase transitions of  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  crystals studied by optical methods // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2009. – Vol. 21, № 33. – P. 335902.
22. Bokov A.A., Ye Z.-G. Domain structure in the monoclinic Pm phase of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$  single crystals // *J. Appl. Phys.* – 2004. – Vol. 95, № 2004. – P. 6347–6359.
23. Fang F., Luo X., Yang W. Polarization rotation and multiphase coexistence for  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$  single crystals at the morphotropic phase boundary under electric loading // *Phys. Rev. B.* – 2009. – Vol. 79, № 17. – P. 174118.
24. Wang R. et al. Phase coexistence and domain configuration in  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.34\text{PbTiO}_3$  single crystal revealed by synchrotron-based X-ray diffractive three-dimensional reciprocal space mapping and piezoresponse force // *Appl. Phys. Lett.* – 2016. – Vol. 108, № 15. – P. 152905.
25. Wang D., Cao M., Zhang S. Phase diagram and properties of  $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$  polycrystalline ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2012. – Vol. 32, № 2. – P. 433–439.
26. Bednyakov P.S. et al. Formation of charged ferroelectric domain walls with controlled periodicity // *Sci. Rep.* – 2015. – Vol. 5, № 1. – P. 15819.
27. Ushakov A.D. et al. Direct observation of the domain kinetics during polarization reversal of tetragonal PMN-PT crystal // *Appl. Phys. Lett.* – 2018. – Vol. 113, № 11. – P. 112902.

28. Ushakov A.D. et al. Direct observation of domain kinetics in rhombohedral PMN-28PT single crystals during polarization reversal // *Appl. Phys. Lett.* – 2019. – Vol. 115, № 10. – P. 102903.
29. Ushakov A.D. et al. Dense ferroelectric-ferroelastic domain structures in rhombohedral PMN-28PT single crystals // *Appl. Phys. Lett.* – 2020. – Vol. 116, № 18. – P. 182901.
30. Luo H. et al. Growth and characterization of relaxor ferroelectric PMNT single crystals // *Ferroelectrics.* – 1999. – Vol. 231, № 1. – P. 97–102.
31. Li Z. et al. High composition uniformity of 4" of PIN-PMN-PT single crystals grown by the modified Bridgman method // *J. Cryst. Growth.* – 2017. – Vol. 468. – P. 331–334.
32. Davis M. Phase transitions, anisotropy and domain engineering: the piezoelectric properties of relaxor-ferroelectric single crystals // Lausanne, EPFL. École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2006. 360 p.
33. Liu G. et al. Electromechanical properties and anisotropy of single- and multi-domain  $0.72\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.28\text{PbTiO}_3$  single crystals // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – Vol. 99, № 16. – P. 162901.
34. Ievlev A. V. et al. Humidity effects on tip-induced polarization switching in lithium niobate // *Appl. Phys. Lett.* – 2014. – Vol. 104, № 9. – P. 92908.
35. Shishkina E. V. et al. Influence of humidity on local polarization reversal in a Rb:KTP single crystal // *ACS Appl. Electron. Mater.* – 2021. – Vol. 3, № 1. – P. 260–266.
36. Rodriguez B.J. et al. Domain growth kinetics in lithium niobate single crystals studied by piezoresponse force microscopy // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 86, № 1. – P. 12906.
37. Ievlev A. V. et al. Intermittency, quasiperiodicity and chaos in probe-induced ferroelectric domain switching // *Nature Phys.* – 2013. – Vol. 10, № 1. – P. 59–66.
38. Brugère, A., Gidon, S., Gautier B. Abnormal switching of ferroelectric domains created by the tip of an atomic force microscope in a congruent  $\text{LiTaO}_3$  single-crystal thin film // *J. Appl. Phys.* – 2011. – Vol. 110, № 2. – P. 24102.
39. Genenko Y.A. et al. Multistep stochastic mechanism of polarization reversal in rhombohedral ferroelectrics // *Phys. Rev. B.* – 2020. – Vol. 102, № 6. – P. 64107.
40. Ge W., Zhu W., Pezzotti G. Raman selection rules and tensor elements for PMN-0.3PT single crystal // *Phys. Stat. Sol.* – 2009. – Vol. 246, № 6. – P. 1340–1344.
41. Zelenovskiy P. et al. Micro-Raman imaging of ferroelectric domain structures in the bulk of PMN-PT single crystals // *Crystals.* – 2019. – Vol. 9, № 2. – P. 65.
42. Zelenovskiy P.S. et al. Raman visualization of micro- and nanoscale domain structures in lithium niobate // *Appl. Phys. A.* – 2010. – Vol. 99, № 4. – P. 741–744.

43. Schultheiß J. et al. Revealing the sequence of switching mechanisms in polycrystalline ferroelectric/ferroelastic materials // *Acta Mater.* – 2018. – Vol. 157. – P. 355–363.
44. Ushakov A.D. et al. Electromechanical measurements of Gd-doped ceria thin films by laser interferometry // *KnE Mater. Sci.* – 2016. – Vol. 1, № 1. – P. 177.
45. Schindelin J. et al. Fiji: An open-source platform for biological-image analysis // *Nat. Methods.* – 2012. – Vol. 9, № 7. – P. 676–682.
46. Rueden C.T. et al. ImageJ2: ImageJ for the next generation of scientific image data // *BMC Bioinformatics.* – 2017. – Vol. 18, № 1. – P. 529.
47. Фесенко Е.Г., Гавриляченко В.Г., Семенчев А.Ф. Доменная структура многоосных сегнетоэлектрических кристаллов. Ростов на Дону: Издательство Ростовского университета, 1990. 192 с.
48. Wan X. et al. Refractive indices and linear electro-optic properties of  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  single crystals // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 85, № 22. – P. 5233–5235.
49. Liu X. et al. Ferroelectric crystals with giant electro-optic property enabling ultracompact Q-switches // *Science* – 2022. – Vol. 376, № 6591. – P. 371–377.