

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
Институт естественных наук и математики
Кафедра физики конденсированного состояния и наноразмерных систем

На правах рукописи



Гимадеева Любовь Вячеславовна

Исследование эволюции доменной структуры при переключении
поляризации и фазовых переходах в сегнетоэлектрической керамике
титаната бария

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор Шур Владимир Яковлевич

Екатеринбург 2023

Оглавление

Оглавление	2
Введение	5
Глава 1. Физические свойства и доменная структура сегнетоэлектриков	11
1.1. Сегнетоэлектрические материалы	11
1.2. Физические свойства и доменная структура титаната бария	12
1.3. Переключение поляризации. Интегральные методы	17
1.3.1. Петли гистерезиса	17
1.3.2. Ток переключения	19
1.4. Эволюция доменной структуры при переключении поляризации в однородном поле	22
1.4.1. Переключение поляризации в монокристаллах	22
1.4.2. Переключение поляризации в керамике	28
1.5. Эволюция доменной структуры при локальном переключении поляризации проводящим зондом СЗМ	31
1.6. Кинетический подход	35
1.7. Краткие выводы	37
Глава 2. Исследуемые образцы, экспериментальные установки и методики	38
2.1. Исследуемые образцы	38
2.2. Экспериментальные методики	38
2.2.1. Методики измерения макроскопических свойств	38
2.2.2. Методика переключения поляризации в однородном поле	40
2.2.3. Методика исследования изменения доменной структуры при сегнетоэлектрическом фазовом переходе	41
2.2.4. Расчёты методом конечных элементов	41

2.2.5. Сканирующая электронная микроскопия.....	42
2.2.6. Силовая микроскопия пьезоэлектрического отклика	43
2.2.7. Методика локального переключения поляризации	46
2.2.8. Разработка улучшенной методики измерения вертикального пьезоэлектрического отклика с учётом чувствительности кантилевера.....	47
2.2.9. Разработка улучшенной методики измерения латерального пьезоэлектрического отклика с учётом чувствительности кантилевера.....	54
2.3. Краткие выводы.....	58
Глава 3. Исследование эволюции доменной структуры при переключении поляризации в керамике титаната бария в однородном электрическом поле	59
3.1. Изменение исходной доменной структуры после приложения одинарного импульса электрического поля	59
3.2. Изменение доменной структуры после приложения серии импульсов электрического поля	63
3.3. Краткие выводы.....	65
Глава 4. Исследование локального переключения поляризации в монокристаллах и керамике титаната бария, находящихся в тетрагональной фазе.....	66
4.1. Исходная доменная структура и локальное переключение поляризации в монокристалле	66
4.2. Локальное переключение поляризации в керамике	70
4.3. Краткие выводы.....	72
Глава 5. Исследование эволюции доменной структуры при сегнетоэлектрическом фазовом переходе без поля и при приложении электрического поля	73
5.1. Формирование доменной структуры при сегнетоэлектрическом фазовом переходе без электрического поля.	73
5.2. Формирование доменной структуры при сегнетоэлектрическом фазовом переходе с приложением электрического поля.....	78

5.3. Краткие выводы.....	83
Заключение	84
Список условных обозначений и сокращений.....	85
Список использованных источников	88
Список публикаций по теме диссертации	101

Введение

Актуальность темы исследования и степень её разработанности

Исследование эволюции доменной структуры сегнетоэлектриков является важной фундаментальной задачей физики конденсированного состояния. В настоящее время хорошо известно, что движение доменных стенок под действием электрического поля даёт значительный вклад в макроскопические характеристики материалов: индуцированную и остаточную поляризацию, деформацию, температурный гистерезис и др. [1–3]. Титанат бария – является классическим сегнетоэлектрическим материалом, и благодаря высоким значениям диэлектрической проницаемости, часто рассматривается, как основной компонент при формировании твёрдых растворов для практических применений в виде актюаторов, устройств накопления энергии и датчиков. В керамике титаната бария имеется сложная трёхмерная структура случайно ориентированных зёрен, содержащих различные типы доменов с сегнетоэлектрическими и сегнетоэластическими доменными стенками, которые двигаются под действием электрического поля и механических напряжений. Эволюция доменной структуры под действием электрического поля в керамике титаната бария слабо изучена в сравнении с монокристаллами. Это связано с тем, что лишь недавно появились неразрушающие методы исследования, которые позволяют с достаточным разрешением исследовать доменную структуру в отдельных зёрнах керамики. К настоящему времени не существует исчерпывающих представлений о переключении поляризации в сегнетоэлектрической керамике, что делает актуальным исследование эволюции доменной структуры при переключении поляризации и фазовых переходах и ее влияния на свойства керамики титаната бария. Получение новой информации о формировании и изменении доменной структуры в отдельных зернах сегнетоэлектрической керамики и выявление её взаимосвязи с макроскопическими диэлектрическими и пьезоэлектрическими характеристиками может быть использовано при создании актюаторов, генераторов, пьезодатчиков, устройств накопления электрической энергии.

Целью работы

является экспериментальное исследование особенностей эволюции доменной структуры при переключении поляризации в сегнетоэлектрической керамике титаната бария и выявление взаимосвязи между доменной структурой и пьезоэлектрическими и диэлектрическими характеристиками.

Основные задачи:

1. Разработать улучшенные методы калибровки чувствительности кантилевера для количественных измерений локального пьезоэлектрического отклика.
2. Исследовать эволюцию доменной структуры керамики титаната бария при переключении поляризации в однородном электрическом поле.
3. Исследовать рост доменов при локальном переключении поляризации в монокристаллах и отдельных зернах керамики титаната бария.
4. Исследовать формирование доменной структуры при сегнетоэлектрическом фазовом переходе при приложении электрического поля и без поля.

Объекты исследования:

Исследовались образцы керамики титаната бария, синтезированные методом двухступенчатого твердофазного синтеза, а также пластины монокристаллов титаната бария, использованного в качестве модельного материала. Исследуемые керамика и монокристаллы находились в сегнетоэлектрической фазе с тетрагональной симметрией.

Научная новизна:

1. Впервые методом силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика выявлены закономерности формирования доменной структуры в отдельных зернах керамики титаната бария при фазовом переходе и при переключении поляризации в однородном электрическом поле.
2. Сравнительный анализ движения доменных стенок при локальном переключении поляризации в монокристалле и в отдельных зернах керамики позволил выявить существенное различие полей активации и полей смещения.

3. Продемонстрировано частичное сохранение полярной фазы в керамике выше температуры сегнетоэлектрического фазового перехода с использованием методов визуализации доменной структуры с высоким разрешением и измерением локального пьезоотклика.

4. При локальном переключении в монокристалле титаната бария с квазирегулярной исходной нанодоменной структурой обнаружен переход от изотропного роста домена за счет стохастической генерации ступеней к росту за счет формирования макроступеней при слиянии с нанодоменами.

Практическая и теоретическая значимость:

1. Полученные закономерности формирования и эволюции доменных структур и механизмы взаимодействия доменов при локальном переключении поляризации представляют практический интерес для дальнейшего развития методов улучшения пьезоэлектрических и диэлектрических характеристик сегнетоэлектрической керамики.

2. Фундаментальная значимость проведенного исследования заключается в развитии представлений о стадиях эволюции сегнетоэлектрической доменной структуры в поликристаллических материалах при переключении поляризации в электрическом поле.

Положения, выносимые на защиту:

1. Отсутствие существенных смещений границ супердоменов в керамике с крупными зёрнами при переключении поляризации в однородном электрическом поле обусловлено наличием значительных механических напряжений.

2. Изменение зависимости от времени радиуса домена при локальном переключении областей с нанодоменами, возникшими под действием пироэлектрического поля, обусловлено переходом от изотропного роста за счет стохастической генерации ступеней к росту за счет слияния с нанодоменами.

3. Меньшие, чем в монокристалле, значения полей активации и смещения в керамике обусловлены тем, что размеры зёрен керамики значительно меньше, чем толщина монокристаллической пластины.

4. Частичное сохранение полярного состояния выше температуры фазового перехода обусловлено влиянием полей, создаваемых зарядами объемного экранирования, локализованными на макроскопических дефектах и границах зерен.

Методология и методы исследования

Систематические экспериментальные исследования доменной структуры проводились с использованием современного высокоточного аналитического оборудования. Для переключения поляризации и регистрации тока переключения поляризации использовалась установка на базе многофункциональной платы сбора данных и высоковольтного усилителя, которая позволяла проводить исследования при воздействии импульсов напряжения произвольной формы. Локальное переключение поляризации осуществлялось при помощи приложения импульсов напряжения к зонду сканирующего зондового микроскопа. Визуализация доменной структуры производилась при помощи оптической микроскопии, силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМПО) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в режиме регистрации обратно-рассеянных электронов. Калибровка значений пьезоэлектрического отклика проводилась путем измерения вертикальных и латеральных силовых кривых.

Достоверность

полученных результатов обеспечивается применением поверенных и калиброванных средств измерений, аттестованных методик измерений, надежной статистикой экспериментов, применением современных и независимых методов обработки экспериментальных данных, согласием с результатами других авторов и непротиворечивостью известным физическим моделям. Достоверность расчетов подтверждается согласованностью с экспериментальными результатами.

Апробация результатов

Основные результаты работы были представлены в том числе лично автором на 12 российских и международных конференциях и симпозиумах: 1) III международной конференции «Scanning Probe Microscopy» (SPM-2019-RCWDFM, Екатеринбург, 2019 г.), 2) 8 Международном междисциплинарном молодежном

симпозиуме (Ростов-на-Дону, 2019 г.), 3) XVIII Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (Москва, 2019 г.), 4) XX Юбилейной Всероссийской школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-20, Екатеринбург, 2019 г.), 5) VII Международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации.» (ФТИ-2020, Екатеринбург, 2020 г.), 6) 3rd International Conference on Nanomaterials Science and Mechanical Engineering (ICNMSME-2020, Portugal, 2020 г.), 7) XVII Международной конференции International Electroceramics Conference (Germany, Darmstadt, 2020 г.), 8) VIII Международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации.» (ФТИ-2021, Екатеринбург, 2021 г.), 9) IEEE International Symposium on Applications of Feeroelectric – International Symposium on Integrated Functionalities – Piezoresponse Force Microscopy Workshop (ISAF-ISIF-PFM2021, virtual conference, 2021 г.), 10) XXV Международном симпозиуме «Нанофизика и наноэлектроника» (Нижний Новгород, 2021 г.), 11) Международном семинаре «Фазовые переходы и неоднородные состояния в оксидах» (International Workshop PTISO22, Казань, 2022 г.), 12) IV международном семинаре «Современные нанотехнологии 2022» (IWMN-2022, Екатеринбург, 2022 г.).

Публикации и личный вклад автора

Основные результаты опубликованы в 16 печатных работах, в том числе в 5 статьях в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ и входящих в международные базы цитирования Scopus и WoS, и в 11 тезисах международных и всероссийских конференций. Диссертационная работа выполнена с использованием оборудования Уральского центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» ИЕНиМ УрФУ в рамках исследований, проводимых при поддержке гранта Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант 20-32-90201\20 Аспиранты) и гранта Президента Российской Федерации для молодых ученых (грант МК-3653.2019.2).

Основные результаты были получены лично автором или при его активном участии. Выбор направления исследований, обсуждение результатов и формулировка задач проводились с научным руководителем д.ф.-м.н., профессором В. Я. Шуром и к.ф.-м.н., зав. лаб. Д. О. Аликиным. Визуализация доменной структуры методом сканирующей электронной микроскопии проводилась совместно с м.н.с. А. С. Абрамовым. Измерения при помощи оптической интерферометрии осуществлялись совместно с к.ф.-м.н., м.н.с. А. Д. Ушаковым. Компьютерное моделирование проводилось совместно с к.ф. - м.н., н.с. М. С. Кособоковым. Эксперименты по измерению диэлектрических свойств, визуализации и изменению доменной структуры методами оптической и сканирующей зондовой микроскопии, и переключению поляризации в электрическом поле, анализ и обработка результатов проводились лично автором.

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы. Общий объем работы составляет 103 страницы, включая 56 рисунков, 2 таблицы, список литературы из 133 наименований.

Глава 1. Физические свойства и доменная структура сегнетоэлектриков

1.1. Сегнетоэлектрические материалы

Сегнетоэлектрики имеют в некотором диапазоне температур спонтанную (самопроизвольную) поляризацию (P_s), которая ориентирована в двух или более направлениях, способных изменяться под действием электрического поля. Началом сегнетоэлектричества считается 1920 год, когда Д. Валашек открыл в сегнетовой соли огромные значения диэлектрической проницаемости и пьезоэлектрического эффекта и диэлектрический гистерезис. Сегнетоэлектрик обычно состоит из *доменов* – областей с однородным направлением спонтанной поляризации. Домены разделяются границами - *доменными стенками*. Доменная стенка, являющаяся границей между двумя доменами, в которых угол между направлениями векторов спонтанной поляризации составляет 180° называется 180-градусной доменной стенкой. Доменная стенка, разделяющая два домена с перпендикулярно ориентированными относительно друг друга векторами спонтанной поляризации – называется 90-градусной доменной стенкой. Домены с вектором поляризации, направленным перпендикулярно поверхности, называются *c*-доменами. *a*-домены имеют вектор поляризации ориентированный в плоскости вдоль *X* или *Y*. Совокупность доменов в кристалле образует доменную структуру.

Количество кристаллографических осей, вдоль которых может быть ориентирован вектор спонтанной поляризации, разделяет сегнетоэлектрики на *одноосные* и *многоосные*. В одноосных сегнетоэлектриках существует одна полярная ось, поэтому возможно только два направления P_s , различающихся на 180° . Доменная структура в этом случае состоит из антипараллельных доменов, разделенных 180-градусной доменной стенкой. Примерами являются сегнетова соль $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, дигидрофосфат калия KH_2PO_4 , ниобат лития LiNbO_3 .

В многоосных сегнетоэлектриках доменная структура гораздо сложнее из-за возможности ориентации P_s вдоль нескольких полярных осей, что приводит к существованию 90° , 60° , 120° , 71° и 109° доменных стенок, наблюдаемых в разных фазах. Представителями многоосных сегнетоэлектриков являются титанат бария BaTiO_3 , титанат свинца PbTiO_3 , цирконат-титанат свинца $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$ и

др. Для многоосных сегнетоэлектриков характерны также *сегнетоэластические* свойства: спонтанная деформация, т.е. поляризацию можно изменять с помощью механических напряжений.

1.2. Физические свойства и доменная структура титаната бария

Титанат бария (BaTiO_3 , ВТО) – многоосный сегнетоэлектрик со структурой перовскита, обладающий фоторефрактивным и пьезоэлектрическим эффектом. Сегнетоэлектрические свойства ВТО были открыты в 1944 г. [4,5]. Для ВТО характерны огромные значения диэлектрической проницаемости. При охлаждении сегнетоэлектрика диэлектрическая проницаемость (ϵ) возрастает по закону Кюри-Вейсса. При достижении температуры близкой к температуре Кюри (T_c) наблюдается максимум ϵ , а затем понижение величины ϵ при дальнейшем охлаждении. ϵ достигает максимального значения при превращении из параэлектрической фазы с кубической симметрией в сегнетоэлектрическую фазу с тетрагональной симметрией (Рисунок 1.1).

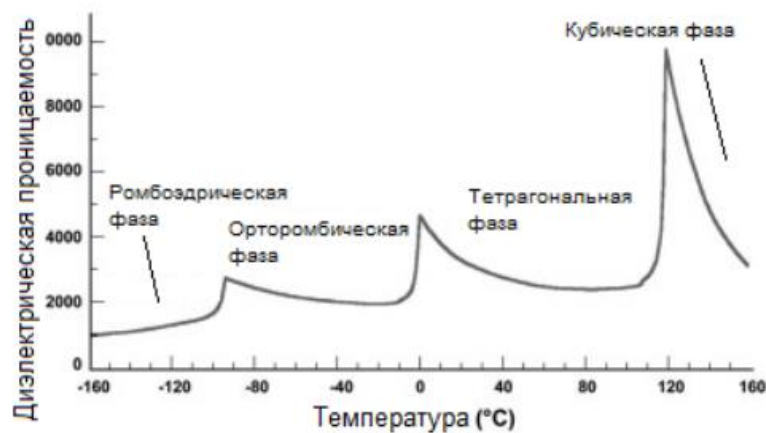


Рисунок 1.1 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости монокристалла ВТО [6].

Макроскопические пьезоэлектрические свойства демонстрируют сильную зависимость от доменной структуры материала. Распределение доменов в кристалле зависит от многих факторов, включая симметрию, электропроводность, дефекты структуры, упругости, геометрии образца, а также от его предшествующих состояний. Возможные в монокристалле ВТО виды доменных структур представлены на Рисунке 1.2 [7]. На Рисунке 1.2а изображен с-

доменный кристалл, а на Рисунке 1.2б и г – a -доменные кристаллы. В случае, представленном на Рисунке 1.2б 90-градусные домены пересекаются антипараллельными структурами. На Рисунке 1.2е представлены 90-градусные клиновидные системы в a -доменном кристалле, на Рисунке 1.2д – a -доменные клиновидные домены в c -доменном кристалле. Клинообразные 90-градусные доменов возникают ввиду существования неоднородных механических напряжений, что позволяет минимизировать упругую энергию. Схематическое изображение a - c -доменных кристаллов представлено на Рисунке 1.2в,е,з. Схематическое изображение с пересечением одиночных a -доменов внутри c -доменного кристалла приведено на Рисунке 1.2ж.

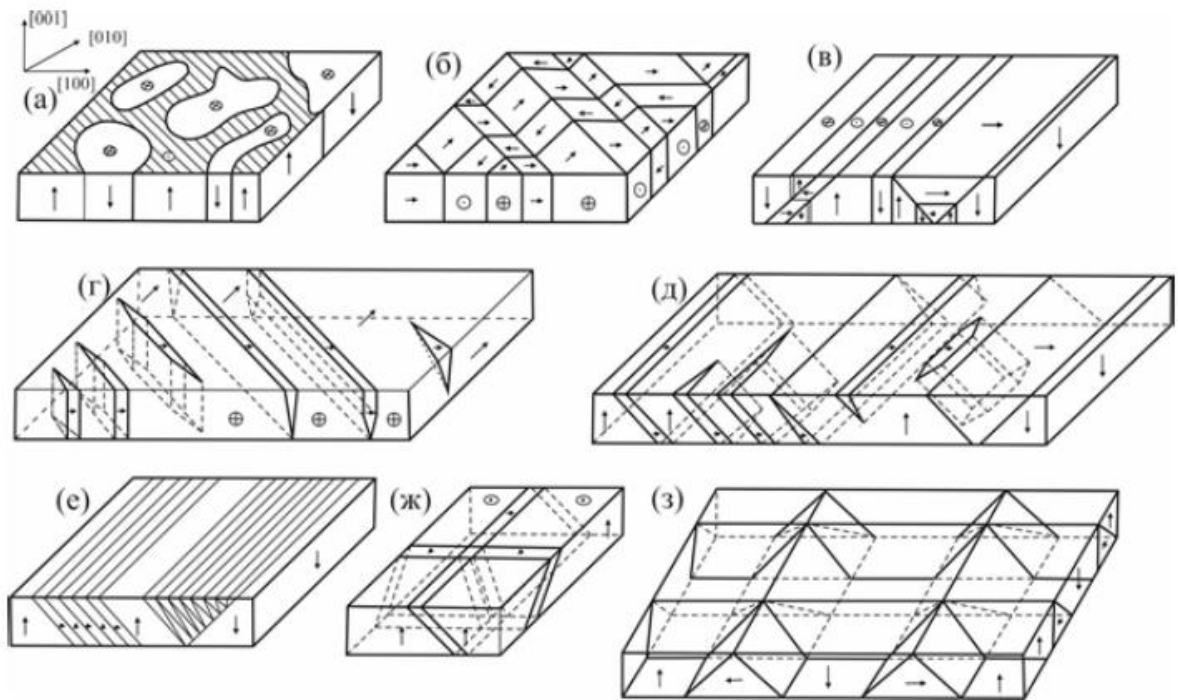


Рисунок 1.2 – Схематическое изображение возможных ориентаций доменов в монокристалле ВТО [7].

Фазовые переходы и формирование доменов в титанате бария

При высоких температурах ВТО имеет параэлектрическую кубическую структуру перовскита, относится к пространственной группе $Rm\bar{3}m$ и включает 15 атомов. Атомы Ti находятся в центрах кислородных октаэдров. Эти октаэдры связаны вершинами и образуют трехмерную сетку с кубической структурой, пустоты в которых заполнены атомами Ba (Рисунок 1.3).

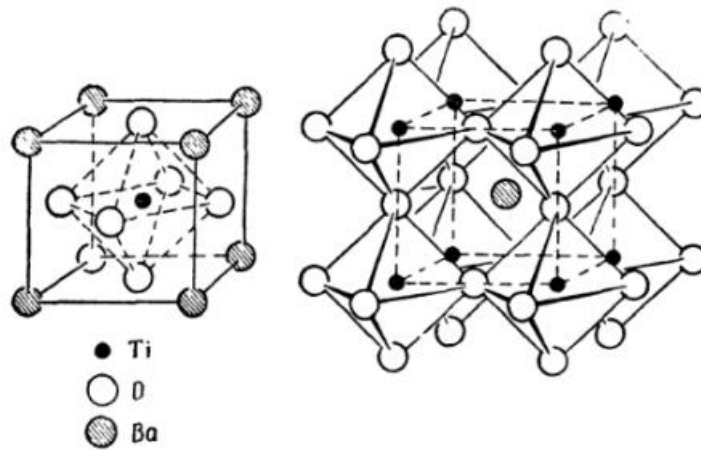


Рисунок 1.3 – Кристаллическая структура ВТО [8].

При охлаждении ниже температуры Кюри $T_c=120^\circ\text{C}$ монокристаллы ВТО испытывают фазовый переход I рода из неполярной параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую (тетрагональную) фазу $P4mm$ (Рисунок 1.4). Спонтанная поляризация возникает вдоль одной из осей куба, вследствие смещения иона Ti^{4+} в направлении $[001]$. При дальнейшем охлаждении наблюдается еще два перехода ВТО из одной сегнетоэлектрической фазы в другую. Происходят следующие изменения тетрагональной решетки: смещение атомов Ti и O вдоль диагоналей граней согласно одному из 12 эквивалентных в кубической сингонии направлений (110) при температуре вблизи 0°C [8]. Ячейка приобретает форму прямого параллелепипеда с высотой b и ромбом со сторонами $a = c$ и тупым углом в основании. Кристалл приобретает орторомбическую симметрию. Фазовый переход в ромбоэдрическую фазу происходит при температуре -90°C , сопровождается смещением полярной оси в положение объемной диагонали [8]. Изменение спонтанной поляризации и кристаллографических размеров решетки титаната бария с температурой приведено на Рисунке 1.4 [9].

В сегнетоэлектрическом кристалле тип доменной структуры зависит от симметрии кристалла в неполярной фазе и симметрии сегнетоэлектрической фазы. Равновесная доменная структура должна удовлетворять условиям минимума полной свободной энергии кристалла, в том числе энергии упругих деформаций, доменных стенок и деполяризующих полей. В тетрагональной фазе

ВТО вектор P_s может быть ориентирован вдоль одного из шести псевдокубических направлений типа [001].

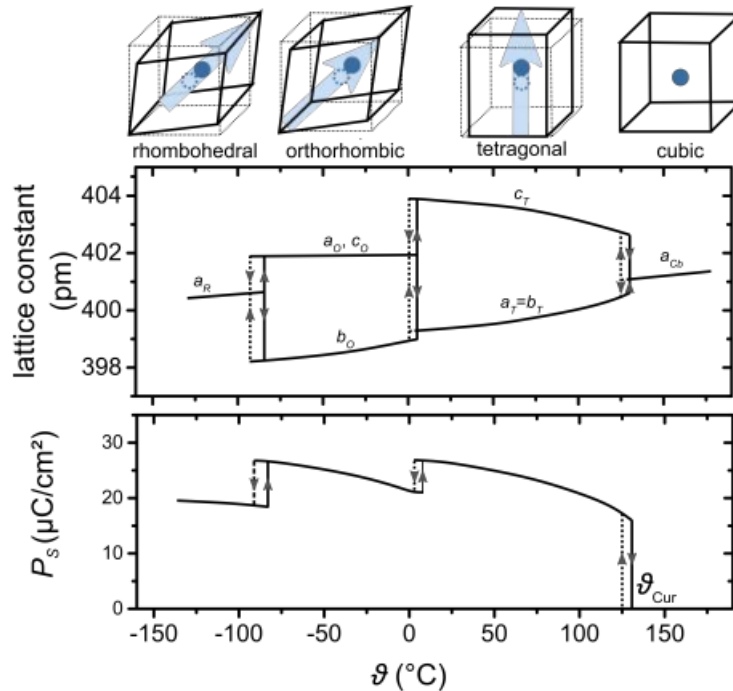


Рисунок 1.4 – Фазовые переходы в ВТО. Схема изменения элементарной ячейки, параметров решетки и спонтанной поляризации при фазовых переходах для четырех кристаллографических структур: кубической, тетрагональной, орторомбической и ромбоэдрической [9].

Существуют с - домены, с вектором P_s сонаправленным с полярной осью и при переходе через доменную стенку изменяющим своё направление на 180° и а-домены, разделенные 90 -градусными доменными стенками. а-домены являются сегнетоэластическими, разделенные доменной стенкой области имеют различно ориентированные системы спонтанных деформаций. Возможность формирования клиновидных а-доменов объясняется тем, что 90 -градусные стенки в объёмных образцах могут незначительно отличаться от «разрешённых» направлений.

P_s в ромбической фазе может быть ориентирована вдоль одной из шести осей, возможны 180 -градусные, 120 -градусные и 60 -градусные доменные стенки. P_s в ромбоэдрической фазе направлен вдоль любой из четырех осей, возможны 180 -градусные, 110 -градусные и 70 -градусные доменные стенки.

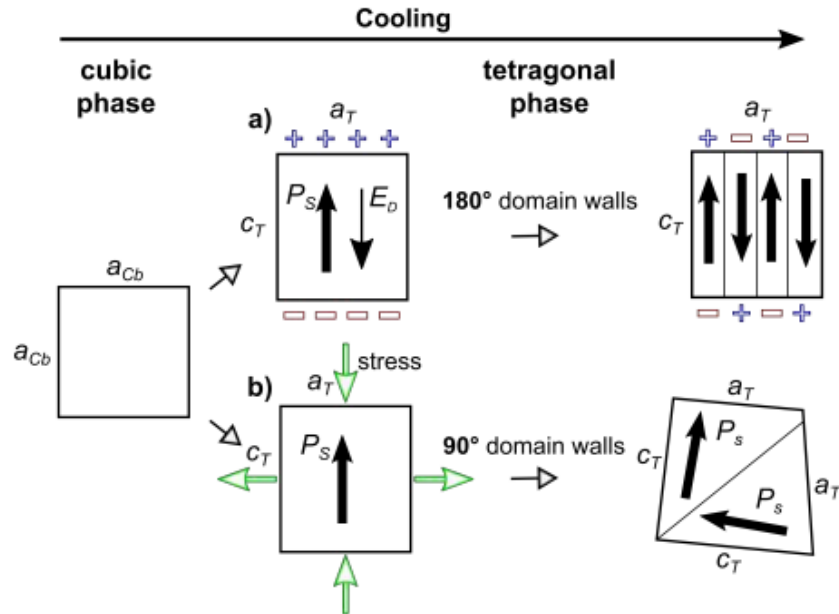


Рисунок 1.5 – Формирование а) 180° и б) 90° доменов как следствие влияния деполяризующего поля и внутренних напряжений, которые возникают при охлаждении материала ниже температуры фазового перехода [10].

Керамика представляет собой конгломерат разориентированных кристаллитов (зерен). В керамике ВТО механические напряжения, обусловленные самопроизвольной деформацией, количественно определялись в диапазоне 62–78 МПа [11,12] и имеют сдвиговый и продольный характер по осям соответствующих кубических зерен. Формирование доменной структуры состоящей из сегнетоэластических доменов (двойников) с не-180-градусными доменными стенками может снимать механические напряжения в двух измерениях, в то время как трехмерные напряжения могут сниматься образованием системы широких полос с одинаковой ориентацией двойников («супердоменов»). Структура двойников и супердоменов схематично показаны на Рисунке 1.6а и Рисунке 1.6б соответственно. На тип доменной структуры большое влияние оказывает размер зерна. Критические размеры зерен, выше которых может образоваться соответствующая конфигурация доменов, составляют g_1 и g_2 , как показано на Рисунке 1.6. Критический размер зерна g_2 составляет около 4,7 мкм. Сообщалось о предельном размере зерна около $g_1 = 40$ нм, ниже которого зерна являются монодоменными [13].

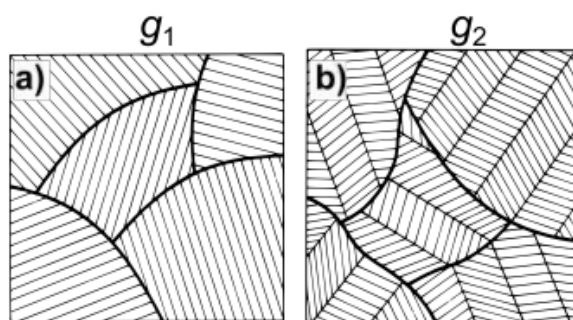


Рисунок 1.6 – Схема доменной структуры с не 180-градусными доменными стенками в керамике: а) структура двойников и б) «супердомены». Границы зерен показаны сплошными линиями [13].

1.3. Переключение поляризации. Интегральные методы

Переключением поляризации называется процесс при котором направление вектора поляризации в сегнетоэлектрических материалах изменяется под действием внешнего электрического поля.

Интегральными методами применяющимися наиболее часто являются измерения: 1) петли диэлектрического гистерезиса - зависимости переключаемого заряда от приложенного поля; 2) тока переключения - зависимости тока во внешней цепи от времени, при приложении прямоугольных импульсов электрического поля.

1.3.1. Петли гистерезиса

Характерный вид зависимости поляризации сегнетоэлектрика P от напряженности приложенного электрического поля E_{ex} представляет собой петлю диэлектрического гистерезиса (Рисунок 1.1). Измерение петли гистерезиса позволяет определить такие значимые интегральные характеристики сегнетоэлектрика как 1) *спонтанную поляризацию* P_s , 2) *остаточную поляризацию* P_r (residual polarization), 3) *коэрцитивные поля*, определяемые на противоположных ветвях петли гистерезиса E_C^+ и E_C^- .

В исходном состоянии (Рисунок 1.7А) направления вектора поляризации доменов распределены таким образом что макроскопическая поляризация равна нулю. При приложении электрического поля, поляризация увеличивается, что

связано с внутренними откликами материала, такими как вклад диэлектрической и электронной поляризации. При более высоких полях это сопровождается переориентацией доменных стенок до тех пор, пока не будет достигнуто насыщенное состояние (Рисунок 1.7Б). Насыщение поляризации (P_{Sat}) может быть определено из петли путем линейной экстраполяции в точку, соответствующую отсутствию поля, как показано черными сплошными линиями. Эти значения представляют идеальное состояние, в котором все направления поляризации домена остаются выровненными в направлении электрического поля после его выключения.

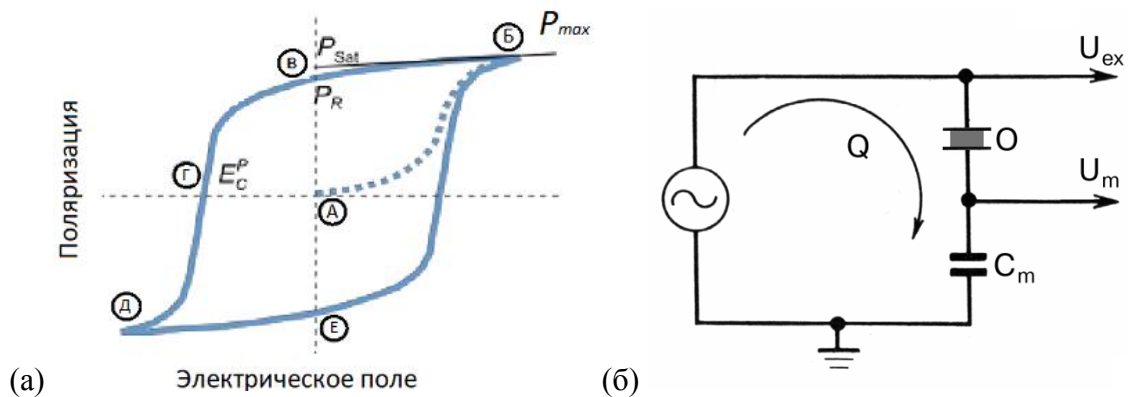


Рисунок 1.7 – (а) Петля диэлектрического гистерезиса, (б) принципиальная схема измерения петли диэлектрического гистерезиса

В действительности, определенное количество доменов переключится обратно, когда поле уменьшится до нуля (Рисунок 1.7В) и установится стабильное остаточное состояние P_r . Величина остаточной поляризации меньше максимального измеренного значения P_{max} на величину диэлектрического вклада и той части суммарной поляризации, которая переключилась в исходное состояние за счет самопроизвольного обратного переключения. Значения коэрцитивных полей, при достижении которых начинается переключение, определяются по точкам пересечения петли гистерезиса с осью $P = 0$ (Рисунок 1.7Г). Возникновение асимметричных петель гистерезиса объясняется различием абсолютных значений коэрцитивных полей для разных ветвей петли гистерезиса: $|E_C^+| \neq |E_C^-|$. Поле смещения E_b (bias field) определяет величину смещения петли гистерезиса по оси поля относительно нуля. При высоких электрических полях

обратного знака поляризация снова линейно возрастает до насыщения (Рисунок 1.7Д). Отключение электрического поля возвращает материал в остаточное состояние, теперь с противоположным направлением поляризации (Рисунок 1.7Е).

Диэлектрический гистерезис в сегнетоэлектриках измеряют, прикладывая к сегнетоэлектрическому конденсатору (сегнетоэлектрическому образцу, на противоположные стороны которого нанесены электроды) знакопеременное электрическое поле, изменяющееся по линейному или синусоидальному закону. Классическая схема измерений, предложенная Сойером и Тауэром в 1930 году, приведена на Рисунке 1.7б [14].

1.3.2. Ток переключения

Для измерения тока переключения поляризации в электрическом поле наиболее широко используется подход, впервые предложенный Мерцем [15,16] при исследовании процесса переключения в монокристаллах ВТО. Схема, предложенная Мерцем (Рисунок 1.8), аналогична схеме Сойера-Тауэра, кроме замены измерительной емкости C_m на измерительное сопротивление R_m . Регистрируемое падение напряжения на R_m пропорционально току переключения j :

$$j = \frac{U_m}{R_m},$$

(1.7)

Данные схемы имеют существенный недостаток: напряжение, которое прикладывается к образцу от внешнего источника, падает не только на образце, но и на измерительном элементе. Возникновение нежелательной отрицательной обратной связи в значительной степени осложняет анализ регистрируемых данных. Для решения этой проблемы было предложено дополнить описанные схемы операционным усилителем [17]. Стабильный контроль минимальной разности потенциалов на входах операционного усилителя позволяет сделать падение напряжения на измерительных элементах пренебрежимо маленьким. При этом способ расчёта регистрируемых величин не меняется.

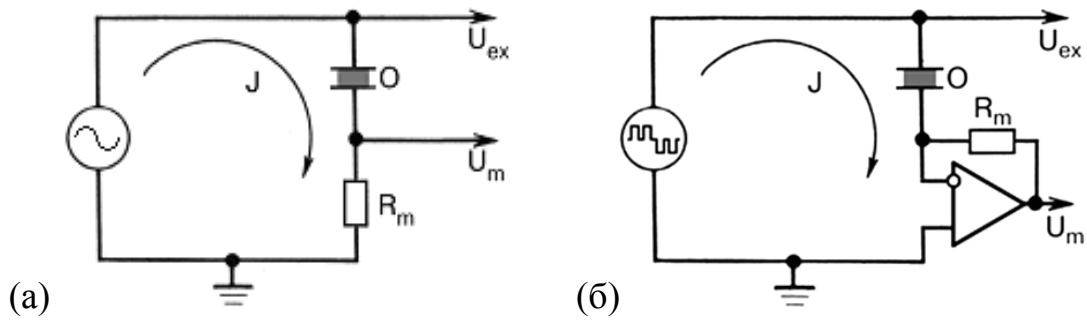


Рисунок 1.8 – Схема Мерца для измерения тока переключения (а) классическая [18] (б) дополненная операционным усилителем в режиме отрицательной обратной связи [15].

При измерении тока переключения как правило используют два альтернативных варианта приложения внешнего электрического поля E_{EX} в виде биполярных импульсов прямоугольной формы крутым фронтом нарастания (Рисунок 1.9а). При этом практически весь процесс переключения происходит в постоянном поле, что значительно облегчает трактовку полученных результатов. Если к сегнетоэлектрическому конденсатору приложить такой одиночный прямоугольный импульс поля, переключающий образец в противоположное состояние, то соответствующий токовый импульс будет содержать два вклада: ток переключения, связанный с изменением знака спонтанной поляризации, и ток зарядки емкости, которой обладает образец (Рисунок 1.9б).

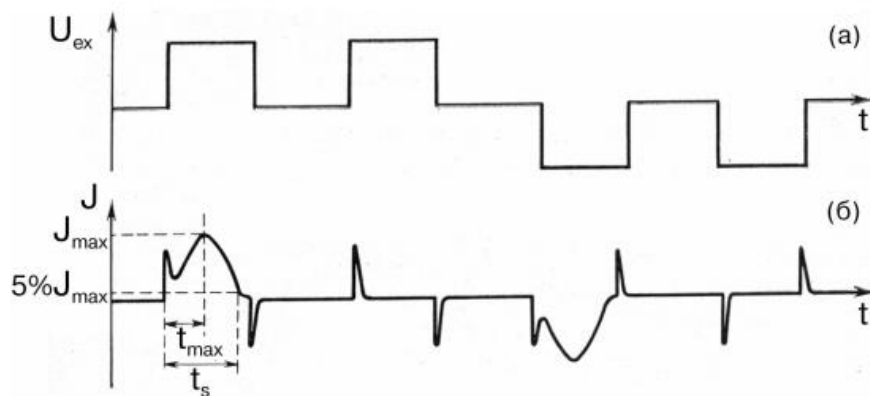


Рисунок 1.9 – Стандартная форма (а) импульсов переключающего поля и (б) соответствующих им токовые импульсы, измеренных по схеме Мерца [16].

Чтобы выделить из токового импульса чистый ток переключения к образцу прикладывают второй прямоугольный импульс того же знака. Если в результате первого импульса образец переключился полностью, то второй токовый импульс

будет содержать только ток зарядки емкости (Рисунок 1.9б). Вычитание второго токового импульса из первого позволяет получить собственно ток переключения.

Изменение доменной структуры сопровождается протеканием во внешней электрической цепи тока переключения $j(t)$, вызванного перераспределением зарядов на электродах, которые экранируют появляющиеся в результате переключения связанные заряды:

$$j(t) = 2A \frac{dP(t)}{dt} \quad (1.5)$$

где A - площадь электрода, $P(t)$ - суммарная поляризация образца в данный момент времени, усредненная по площади электрода.

Площадь доменов, переключенных к моменту t , определяется величиной заряда:

$$Q(t) = \int_0^t j(t) dt = 2A\Delta P \quad (1.6)$$

где ΔP - изменение поляризации.

Можно пренебречь вкладом в ΔP диэлектрического отклика, определяемого диэлектрической проницаемостью. Переключенный заряд соответствует заряду, протекшему во внешней электрической цепи. Происходит компенсация связанных зарядов, вызванных сменой знака P_s в процессе переключения. Поляризация изменяется от $\pm P_s$ до $\mp P_s$ в результате переключения из одного монодоменного состояния в другое монодоменное состояние (при полном переключении). Полный переключенный заряд Q_s связан со спонтанной поляризацией соотношением:

$$Q_s = 2P_s A \quad (1.7)$$

Мгновенные значения поляризации $P(t)$ и переключенного заряда $Q(t)$ определяются как:

$$Q(t) = \frac{P(t)}{A} - P_s \quad (1.8)$$

Зависимость $P(E_{EX})$ может быть получена из зависимости $Q(t)$ или $Q(U_{EX})$, так как внешнее электрическое поле E_{EX} в сегнетоэлектрическом конденсаторе толщиной d , связано с приложенным к его обкладкам напряжением U_{EX} соотношением:

$$E_{EX} = \frac{U_{EX}}{d} \quad (1.9)$$

1.4. Эволюция доменной структуры при переключении поляризации в однородном поле

1.4.1. Переключение поляризации в монокристаллах

Многочисленные исследования кинетики доменной структуры показали, что процесс переключения поляризации начинается с появления новых доменов, для которых характерно последующее быстрое распространение в полярном направлении. Хорошо изученное при помощи *in situ* оптических методов с высоким разрешением по времени дальнейшее боковое движение доменной стенки приводит к значительному уменьшению скорости или даже остановке сближающихся доменных стенок из-за электростатического взаимодействия. Сформировавшаяся остаточная доменная структура представляет собой изолированные домены субмикронного размера [19]. После выключения прикладываемого поля происходит частичное восстановление первоначального доменного состояния – рост остаточных доменов с первоначальным направлением спонтанной поляризации и формирование самоорганизованных нанодоменных структур. Таким образом, эволюция доменной структуры при переключении поляризации из монодоменного состояния состоит из пяти основных этапов: (1) зародышеобразование новых доменов, (2) прямое прорастание доменов, (3) боковой доменный рост, (4) слияние доменов, (5) спонтанное обратное переключение (Рисунок 1.10) [20].

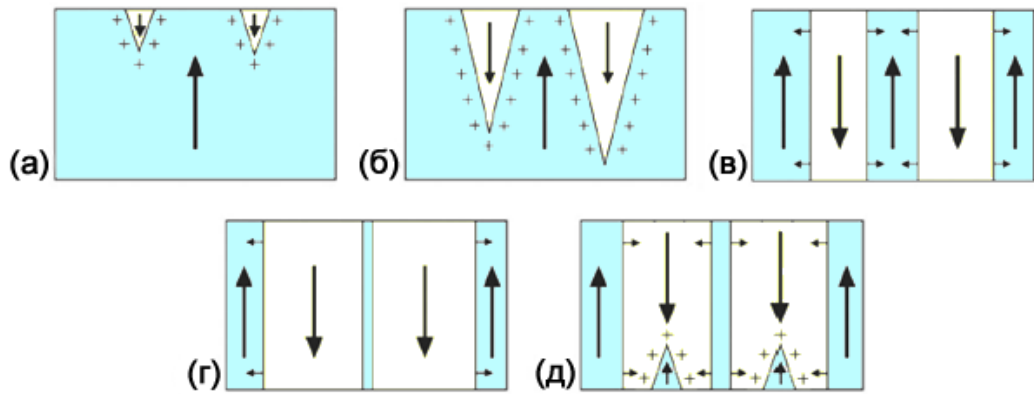


Рисунок 1.10 – Основные стадии эволюции доменной структуры во время переключения поляризации: (а) зародышеобразование, (б) прямое прорастание, (в) боковой рост доменов за счет движения доменной стенки, (г) слияние остаточных доменов, (д) самопроизвольное обратное переключение [21].

1. *Зародышеобразование* зависит от порогового поля $E_{th,3D}$, которое определяется свойствами материала и внешними условиями. Диэлектрический зазор вблизи поверхности приводит к появлению остаточных деполяризующих полей и зарождению доменов на полярной поверхности (Рисунок 1.10а).

2. Реальные кристаллы могут иметь шероховатую поверхность, структурные дефекты, электрод может быть с неидеально ровными границами. Под влиянием этих факторов зародышеобразование на поверхности облегчается за счет неоднородностей электрического поля.

3. *Прямое прорастание* – стадия быстрого роста доменов иглообразной формы вдоль полярного направления через всю толщину сегнетоэлектрика. Этот процесс сложно наблюдать экспериментально на полярной поверхности. Исследование переключения на неполярном срезе позволило установить что рост доменов осуществляется за счет генерации ступеней на доменной стенке и последующего движения взаимодействующих заряженных кинков вдоль стенки в полярном направлении, под действием деполяризующего поля, создаваемого кинками (Рисунок 1.10б).

4. *Боковой рост доменов* происходит за счет смещения доменных стенок в направлении перпендикулярном полярной оси (Рисунок 1.10в). *in situ* визуализация эволюции доменной структуры методами оптической микроскопии

с высоким временным разрешением позволили установить, что механизм движения доменной стенки связан с образованием элементарных ступеней и последующим движением кинков вдоль доменной стенки (Рисунок 1.11). Доменная стенка сохраняет плоский вид при движении за счет более быстрого движения кинков вдоль доменной стенки, по сравнению с генерацией новых ступеней. Этот эффект объясняется тем, что вероятность одномерного зародышеобразования значительно больше вероятности двумерного зародышеобразования. Существование выделенных направлений приводит к формированию доменов с формой правильных многоугольников, со сторонами ориентированными вдоль кристаллографических направлений [22,23]. На форму переключенных доменов могут влиять условия переключения поляризации, например, такие как величина превышения приложенного поля над пороговым полем, изменение температуры, модификации поверхностного слоя и использование разных типов электродов (металлические или жидкие).

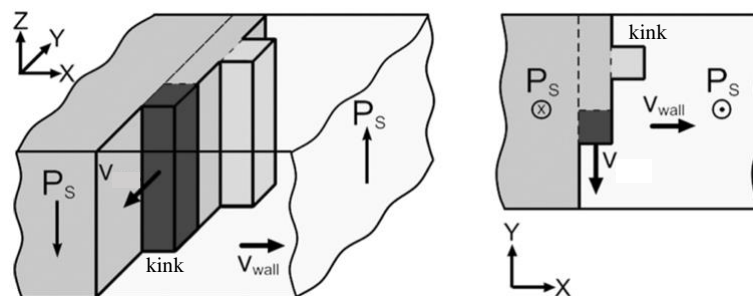


Рисунок 1.11 – Образование и движение элементарных ступеней и кинков[24].

5. *Слияние доменов* – предфинальная стадия переключения (Рисунок 1.10г). За счет электростатического взаимодействия при сближении доменных стенок происходит уменьшение скорости их бокового движения до полной остановки на некотором расстоянии друг от друга. Процесс занимает столько времени сколько необходимо для экранирования, затем происходит скачкообразное слияние не переключённых областей. Такое поведение движения доменных стенок является одним из источников импульсов Баркгаузена в регистрируемом токе переключения [25,26].

6. Спонтанное обратное переключение происходит за счет роста остаточных доменов и возникновения доменов с исходным направлением P_s при

выключении внешнего электрического поля (Рисунок 1.10д). Чем сильнее превышено приложенное электрическое поле относительно порогового поля тем более быстрое переключение поляризации возможно осуществить при эффективном внешнем экранировании. Объемное экранирование при этом будет запаздывать, что приводит к самопроизвольному обратному переключению поляризации при отключении электрического импульса.

Перечисленные стадии эволюции доменной структуры могут существовать одновременно при переключении поляризации в однородном поле в разных областях одного и того же реального сегнетоэлектрического кристалла.

Локальное поле E_{loc} определяет вероятность зародышеобразования [22], при этом оно пространственно неоднородно и существенно меняется при переключении поляризации. E_{loc} состоит из: (1) внешнего электрического поля E_{ex} , (2) остаточного деполяризующего поля E_{rd} , создаваемого связанными зарядами, которое зависит от формы и размеров доменов, (3) поля объемного экранирования E_{bulk} , определяемое процессами объемного экранирования [27].

$$E_{loc}(r, t) = E_{ex}(r) + E_{rd}(r, t) + E_{bulk}(r, t) \quad (1.6)$$

Наличие естественного или искусственного диэлектрического зазора на поверхности сегнетоэлектрика приводит к сохранению остаточного деполяризующего поля в объеме переключаемых доменов после окончания процесса внешнего экранирования [28].

На величину остаточного деполяризующего поля существенно влияет время объемного экранирования. Неэффективность экранирования (R) характеризует запаздывание объемного экранирования. Оно определяется как отношение между скоростью переключения ($1/t_s$) и скоростью объемного экранирования ($1/\tau_{scr}$) [22]:

$$R = \frac{\tau_{scr}}{t_s} \quad (1.7)$$

Множество экспериментальных данных в совокупности с компьютерным моделированием позволили выделить три диапазона значений неэффективности экранирования, соответствующих качественно различным сценариям эволюции доменной структуры [22]:

1. $R < 1$ – полное экранирование. Остаточное деполаризующее поле эффективно компенсируется, в результате чего переключение поляризации происходит за счет параллельного движения плоских доменных стенок и роста изолированных доменов в виде правильных многоугольников.

2. $R \approx 1$ – неполное экранирование. Неравновесные условия переключения поляризации и как следствие потеря устойчивости формы доменной стенки. Процесса переключения поляризации завершается самопроизвольным обратным переключением.

3. $R > 1$ – неэффективное экранирование. Наблюдается дискретное переключение поляризации, характеризующееся формированием самоорганизованных микро- и нано-доменных структур в существенно неравновесных условиях.

Переключение поляризации в монокристаллах титаната бария

Механизмы процесса переключения поляризации в ранних исследованиях монокристаллов титаната бария были изучены с помощью оптической микроскопии и регистрации токов переключения. Процесс переключения в монокристаллах толщиной 50 мкм [15,16] описывался следующей последовательностью описанной выше (Рисунок 1.10). В работе [29] сообщалось о случаях, когда полное переключение поляризации происходило за счет зарождения одиночного домена с последующим боковым движением 180-градусной доменной границы по всему кристаллу. В то время как это феноменологическое описание справедливо для одноосного монокристалла, где другие процессы, кроме 180°, запрещены, монокристаллы многоосных сегнетоэлектриков демонстрируют более сложное поведение при переключении. Например, Pan et al. охарактеризовали монокристаллы ВТО петлями деформации, индуцированными полем, и обнаружили, что некоторое переключение происходит за счет движения 90° доменных стенок [30]. Jiang et al. сообщили об аналогичном поведении, используя оптическую микроскопию (Рисунок 1.12) Начиная с монодоменного состояния (a^+ домен), они обнаружили промежуточный этап (b^+ домен) с вектором поляризации, перпендикулярным приложенному

электрическому полю, прежде чем было достигнуто конечное монодоменное состояние (a - домен) [31].

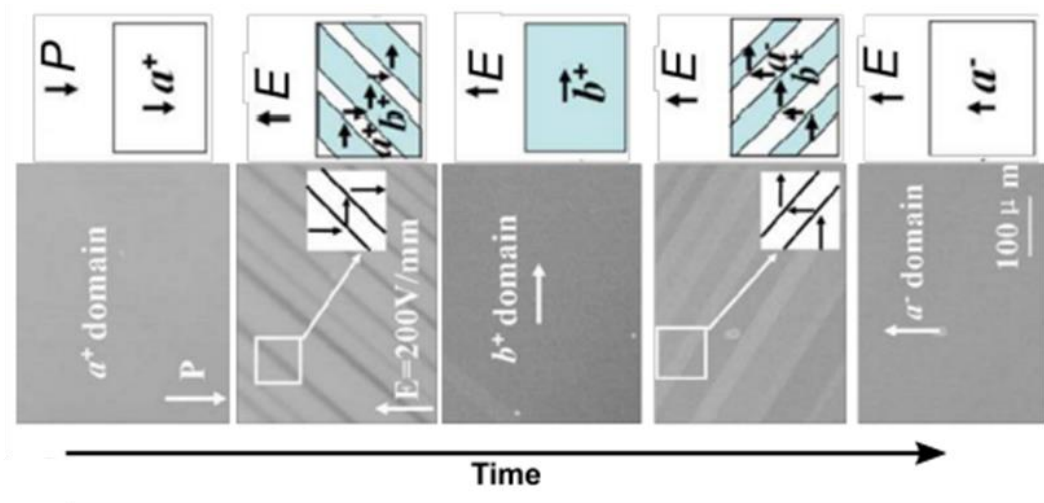


Рисунок 1.12 – Экспериментальные результаты in-situ исследования методом оптической микроскопии в поляризованном свете переключения поляризации в монокристалле титаната бария [31].

Li и Li недавно предложили подход, позволяющий сократить разрыв между ранними и недавними экспериментальными результатами по механизму переключения многоосных сегнетоэлектрических монокристаллов [32]. Используя поляризационную микроскопию, они сравнили поведение при переключении идеально поляризованного монокристалла ВТО с поведением образца, который ранее был частично деполяризован механическими напряжениями. В монодоменном образце происходило изменения направления поляризации на 180 градусов за счет зарождения и роста доменов. В деполяризованном образце переключение происходило через два последовательных процесса изменения направления поляризации на 90 градусов. Влияние процесса переключения на форму поляризации петля изображена на Рисунке 1.13 для двух сценариев. В первом случае наблюдается ступенчатое изменение поляризации, а во втором - двухэтапный процесс приводит к плавному увеличению поляризации.

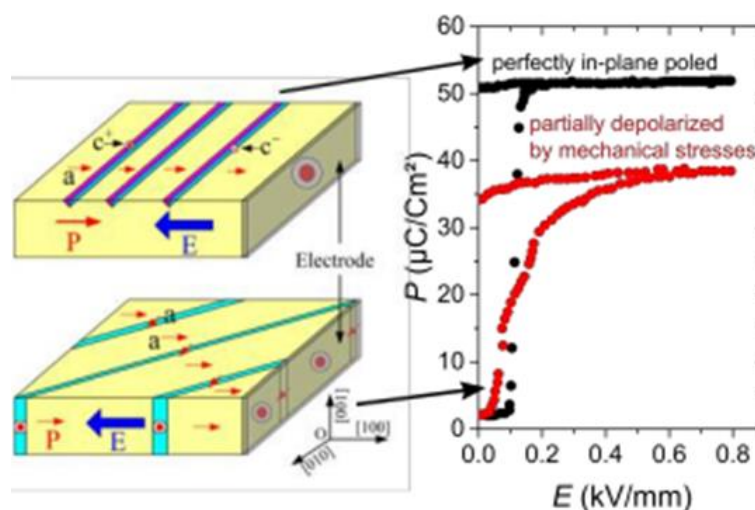


Рисунок 1.13 – Сравнение поведения при переключении идеально поляризованного в плоскости монокристалла ВТО с монокристаллом, который ранее был частично деполяризован механическими напряжениями [33].

1.4.2. Переключение поляризации в керамике

Переключение поляризации в керамике цирконата-титаната свинца (PZT) и титаната бария (ВТО) происходит за счёт движения не-180-градусных доменных стенок, что позднее было подтверждено в ряде более поздних исследований [34–37]. В отличие от монокристаллических материалов, в керамике на переключение поляризации влияет наличие внутренних напряжений, которые возникают из-за механического зажатия зёрен [38]. Переключение поляризации в многоосных сегнетоэлектриках происходит двумя последовательными поворотами поляризации таким образом, что в целом поворот составляет 180° [38].

Li и соавторы исследовали переключение поляризации в PZT *in-situ* при помощи рентгеновской дифракции и показали, что изменение поляризации происходит за счёт двух последовательных процессов переориентации доменов на 90° [39]. Наличие двух пиков в токе переключения поляризации также подтверждает наличие двух последовательных процессов в PZT керамике (Рисунок 1.14) [40].

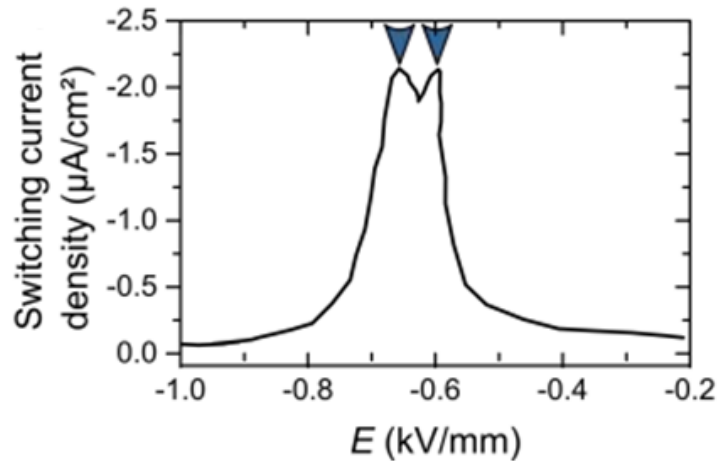


Рисунок 1.14 – Ток переключения поляризации в PZT керамике [40].

Daniels и др. с помощью динамических экспериментов *in situ* рентгеновской дифракции с высоким временным разрешением недавно определили постоянные времени для этапов не 180° переключения в тетрагональной PZT-керамике (Рисунок 1.15) [41]. Они обнаружили быстрый первый не 180 -градусный этап переключения с постоянной времени, которая много меньше, чем на втором этапе. Различие было отнесено за счет остаточной деформации растяжения после полировки [41].

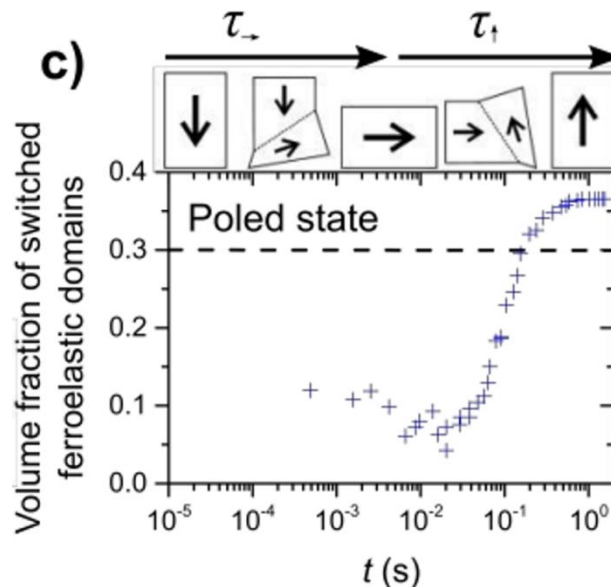


Рисунок 1.15 – Смена последовательности переключения доменов и зависимость объемной доли переключаемых сегнетоэластических доменов от времени в PZT [41].

Совершенно другую картину переключения поляризации наблюдал Fancher et al., который показал также при помощи *in situ* рентгеновской

дифракции, что вклад от 180-градусного переключения поляризации составляет более 80% для керамики ВТО и PZT [42]. Аналогичные результаты были получены Hoffmann et al. в $\text{BaTiO}_3\text{-Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ [43]. Использование резонансного рентгенодифракционного анализа (XRD) позволило наблюдать процессы переориентации доменов сразу на 180° . Авторы пришли к выводу, что изменение поляризации происходит путем переориентации домена на 180° , либо, в случае переориентации не на 180° , переключение поляризации происходит быстрее чем за 2 с, что было меньше временного разрешения экспериментальной установки.

Альтернативный механизм переключения поляризации, не требующий двух последовательных поворотов поляризации на 90° для переориентации на 180° , предложил Arlt [44,45]. Переходная 90° доменная стенка формируется в каждом зерне с полосовой доменной структурой. Эта новая стенка очень подвижна, за счет того, что она не является сегнетоэластической, и механические силы не препятствуют ее движению. При таком механизме переключения поляризации переориентация отдельных доменов происходит на 90° -градусов, в то время как переориентация поляризации в зерне в целом происходит на 180° . Экспериментально этот механизм никогда не был систематически исследован, однако Keve и Вуе наблюдали отдельные процессы переключения доменов на 90° с изменением направления вектора поляризации в зерне на 180° [46].

Основываясь измерениях методом рентгеновской дифракции, Yamada et al. предположили наличие нескольких последовательных этапов переключения в тетрагональной PZT керамике: две переориентации поляризации на 90° при $E = 1,0$ кВ/мм и $E = 3,0$ кВ/мм, и одна переориентация на 180° при $E = 2,0$ кВ/мм [47,48]. В серии публикаций Krüger, Gerthsen, и Schmidt исследовали процесс переключения поляризации в PZT керамике с одновременной регистрацией поляризации и деформации [49–51]. Они обнаружили, что деформация заметно уменьшается, когда электрическое поле приложено противоположно направлению поляризации, при этом поляризация существенно не изменялась, что было объяснено тем, что переключение поляризации происходит

преимущественно за счёт не-180-градусных процессов и за счёт роста существующих а-доменов под действием электрических полей и механических напряжений. Данная модель была подтверждена в экспериментах с одновременной регистрацией изменения ориентации поляризации при помощи рентгеновской дифракции и прямых измерений деформации и поляризации [52].

1.5. Эволюция доменной структуры при локальном переключении поляризации проводящим зондом СЗМ

Метод силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика дает возможность управлять изменением доменной структуры сегнетоэлектриков и напрямую исследовать процессы формирования и релаксации доменной структуры и движение доменной стенки в электрическом поле зонда [53,54]. Приложение достаточно высокого напряжения к проводящему зонду СЗМ (выше величины порогового поля) приводит к переориентации направления вектора спонтанной поляризации локально в области под зондом [55]. Создаваемое зондом электрическое поле часто описывают с использованием модели точечного заряда [56,57] или заряженной сферы [58].

Форма доменов на поверхности после локального переключения активно исследовалась методом СМПО в одноосных монокристаллах. В одноосных кристаллах ниобата лития (LN) с полярной ориентацией наблюдалось формирование доменов характерной круглой или шестиугольной формы, что обусловлено симметрией C_3 (Рисунок 1.16а) [56,59]. В неполярных срезах как правило созданные домены имеют клиновидную форму (Рисунок 1.16б) [60,61].

При исследовании эволюции доменов при переключении зондом СЗМ в большинстве сегнетоэлектрических материалов наблюдалась линейная зависимость радиуса сформированного под действием поля домена от амплитуды переключающего импульса и логарифмическая зависимость от длительности [62–67]. Данные типы зависимостей были объяснены термоактивационной моделью роста [63,64] и моделью равновесного роста домена [68].

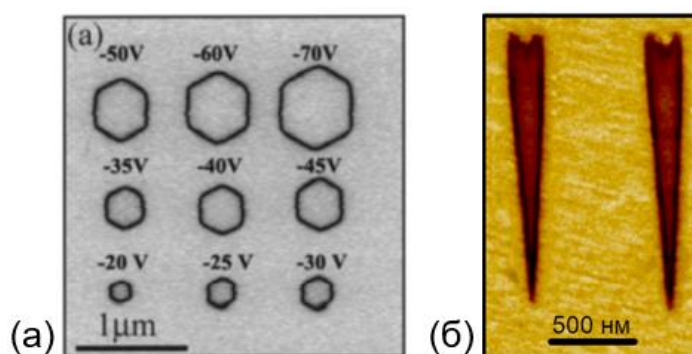


Рисунок 1.16 – Форма изолированных доменов, созданных (а) в пленке стехиометрического LN с полярной ориентацией [56]; (б) в тонкой пластине конгруэнтного LN с неполярной ориентацией [60].

В.Ж. Rodriguez et al. исследовали локальное переключение в кристаллах титаната бария толщиной 100 мкм [69]. Переключение осуществлялось приложением поля к зонду СЗМ импульсами величиной от 10 до 60 В и длительностью 1 с. Под действием приложенного к зонду поля формировались домены, разделенные 180-градусными доменными стенками (Рисунок 1.17а,б). Радиус сформировавшегося домена был измерен и построен как функция амплитуды импульса, как показано на Рисунке 1.17г. Показано, что, как и при росте доменов в других монокристаллических сегнетоэлектриках, таких как ниобат лития и германат свинца, радиус домена линейно зависит от приложенного напряжения. Такое поведение предполагает, что домены, сформированные в поле различной величины представляют собой разные стадии эволюции.

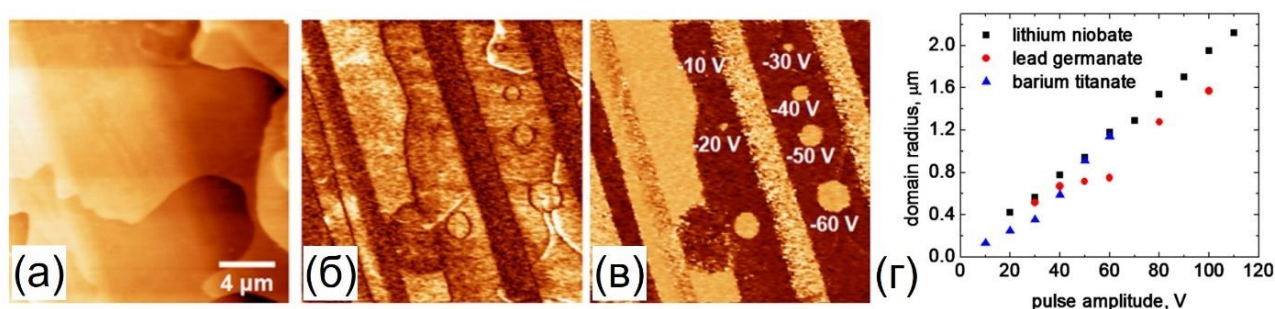


Рисунок 1.17 – Изображения (а) рельефа поверхности, (б) амплитуды и (в) фазы СМПО-отклика, (г) зависимость радиусов переключенных от приложенного напряжения доменов в титанате бария в сравнении с данными, измеренными на кристаллах ниобата лития и германата свинца [69].

Влияние соотношения сторон домена [70,71], критического радиуса домена [72,73], соотношения между размером электрода и толщиной образца [74] и термической обработки [75] на стабильность домена было предметом многочисленных исследований. В общем случае устойчивыми доменами являются те, которые превышают определенный критический радиус и прорастают на всю толщину эпитаксиальной пленки или кристалла, хотя приповерхностные слои, дефекты и инжекция заряда могут играть роль в стабилизации доменов. В частности, для ВТО А. Gruverman et al.[76] обнаружили, что домены размером менее 50 нм распадаются после удаления постоянного поля, а Eng et al. сообщили, что домены размером более 250 нм были стабильными в отсутствие постоянного напряжения [77]. Эти результаты хорошо согласуются с расчетным критическим радиусом стабильности доменов в ВТО, составляющим 74–100 нм. [78] Визуализация спустя день после создания доменов показала, что домены уменьшились в размерах, а домены, сформированные с величиной импульса 10 и 20 В, исчезали, несмотря на превышение критического радиуса, что свидетельствует о неполном экранировании. Дополнительно релаксация сформированных доменов усиливалась под действием переменного напряжения при визуализации. Область с-домена была переключена одиночным импульсом 50 В, 1 с.

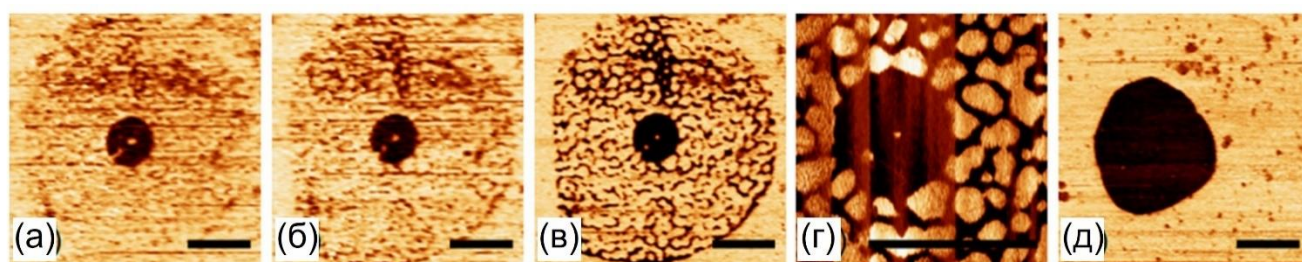


Рисунок 1.18 – Релаксация доменной структуры, созданной переключением импульсом 50 В, длительностью 1 с. Изображения СМПО-фазы, полученные (а) через 10 минут после приложения импульса, (б) через 20 минут, (в) через 50 минут, (г) через 80 минут и (д) через 180. Каждая масштабная линейка соответствует 2 мкм. Контраст указывает на сдвиг фазы между доменами на 180° [69].

Формировалась паутинообразная доменная структура, образованная микронными приповерхностными доменами, которая изменялась с каждой последующей визуализацией. При непрерывном сканировании наблюдалось изменение паутинообразной структуры до тех пор пока не остался единый (Рисунок 1.18д, через 18 часов).

Формирование паутинообразного типа доменной структуры объясняется эффектом релаксации под действием поля приложенного к зонду во время сканирования, что способствует росту подповерхностных доменов в одном направлении, эффективно подавляя их рост в противоположном направлении. Наблюдаемая структура может быть создана в кристаллах со слоистыми вариациями стехиометрии и дефектами.

Локальное переключение в сегнетоэлектрической керамике является гораздо более сложным процессом, чем в монокристаллах. В керамике необходимо учитывать множество дополнительных факторов, влияющих на движение доменных стенок при локальном переключении поляризации, таких как пространственная локализация дефектов решетки, сосуществование фаз,, исходная доменная структура и т.д. Ориентация зерен относительно кантилевера может влиять на локальные параметры переключения из-за анизотропии распределения поля и пьезоэлектрических и диэлектрических свойств материала.

Недавние исследования локального переключения поляризации в отдельных зернах пьезокерамик KNN:Sr, BFO:Sm, BCZT показали, что кинетика доменных стенок подчиняется активационному закону с учетом поля смещения (Рисунок 1.19) [79–81]. При переключении в керамиках наблюдалось увеличение поля активации в сравнении с кристаллами Данный эффект вызван уменьшением времени объемного экранирования [82], что может быть вызвано увеличением объемной проводимости за счет увеличения концентрации дефектов и ростом концентрации границ зерен и доменных стенок. В керамике границы зерен затрудняют движение доменных стенок, что может приводить к отсутствию стабильного переключения. При переключении в керамике эффективный радиус

созданного также линейно растет с увеличением амплитуды, и логарифмически - с увеличением длительности приложенного импульса.

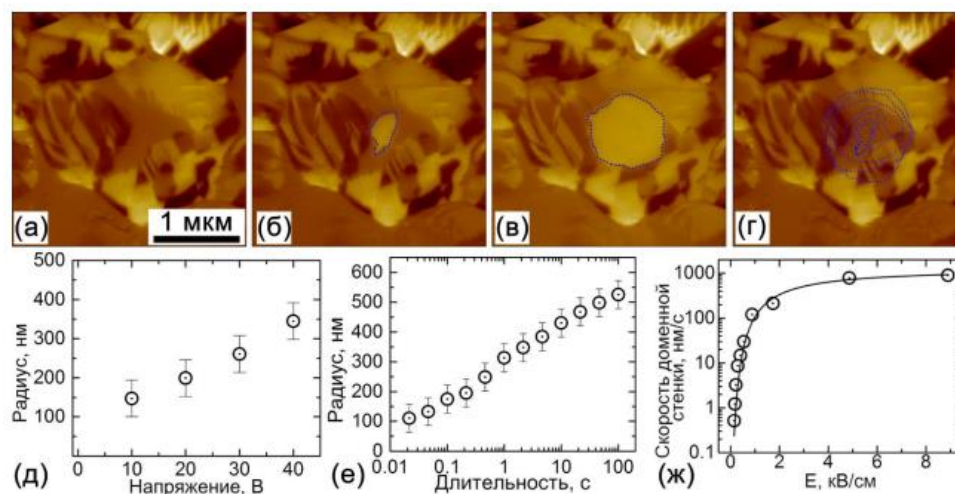


Рисунок 1.19 – (а) СМПО изображение исходной доменной структуры в WFO-12%Sm. (б,в) Домены, созданные одиночным прямоугольным импульсами с разной длительностью, (г) контуры созданных доменов. Зависимость эффективного радиуса домена от: (д) амплитуды и (е) длительности импульса. (ж) Зависимость скорости движения доменной стенки от среднего значения поля на стенке [85].

На текущий момент нет комплексных данных о формировании доменов в керамиках титаната бария под действием электрического поля, приложенного к проводящему зонду АСМ.

1.6. Кинетический подход

Эволюция доменной структуры при переключении поляризации может быть рассмотрена как пример фазового перехода первого рода (например, роста кристаллов) [83]. В рамках данного утверждения домены и доменные стенки, разделяющие их можно рассматривать как отличные друг от друга фазы, отделенные фазовой границей. Эволюция доменной структуры может быть представлена как результат генерации 1D, 2D и 3D зародышей с выраженным направлением P_s . Кинетический подход позволяет описать возникновение доменов сложной формы и различные сценарии эволюции доменной структуры

[20,84,85]. Вероятность 3D зародышеобразования выше на поверхности и в непосредственной близости от дефектов [86].

Доменная стенка движется за счет генерации элементарных ступеней и движения кинков, при этом генерация ступеней на доменных стенках происходит за счет 2D зародышеобразования. Дальнейшее движение кинков вдоль доменной стенки происходит за счет 1D зародышеобразования. Скорость генерации ступеней и движение кинков определяются локальным значением электрического поля E_{loc} , усредненным по объему зародыша [87]. E_{loc} неоднородно, изменяется при переключении поляризации, содержит из нескольких вкладов: (1) внешнее поле E_{ex} , определяемое приложенным напряжением, (2) деполяризующее поле E_{dep} , создаваемое связанными зарядами, (3) поле внешнего экранирования $E_{ex.scr}$ за счет тока во внешней цепи, (4) поле объемного экранирования E_b , создаваемое зарядами объемного экранирования (Рисунок 1.20б) [84]. Особенности пространственного распределения поля E_{ex} около края электрода конечных размеров приводят к тому, что появление новых доменов обычно начинается под краями электродов [84].

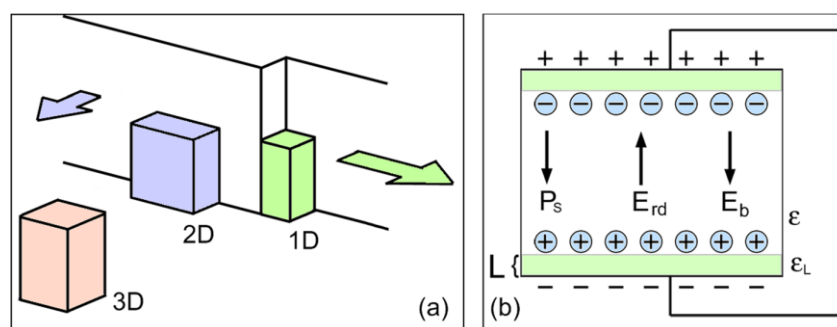


Рисунок 1.20 – Схема (а) процесса зародышеобразования и (б) сегнетоэлектрического конденсатора с диэлектрическим поверхностным слоем [11].

От процесса экранирования в значительной степени зависит формирование и стабилизация возникающей доменной структуры. Термодинамический подход позволяет рассмотреть только формирование равновесной доменной структуры, соответствующей минимуму суммы деполяризующей энергии и энергии доменных стенок [88,89]. В случае же экранирования, уменьшающего

деполяризующую энергию возникает метастабильная доменная структура, в которой энергия может существенно превышать равновесное значение [84,86]. Время существования такой структуры может быть весьма продолжительным. Особенно важен тот факт, что объемное экранирование позволят стабилизировать даже заряженные доменные стенки, обладающие экстремально высокими значениями деполяризующей энергии [82,90].

1.7. Краткие выводы

На основе обзора теоретической и экспериментальной литературы можно сделать следующие выводы:

1. Процесс переключения поляризации в сегнетоэлектриках происходит за счет движения доменных стенок и образования доменов под действием внешнего электрического поля. Форма доменов в сегнетоэлектриках зависит от симметрии кристаллов, направления полярной оси относительно приложенного поля, условий переключения поляризации.

2. Отсутствуют комплексные исследования эволюции доменной структуры в микромасштабе в отдельных зернах керамики титаната бария при переключении поляризации под действием внешнего электрического поля. Методы сканирующей зондовой микроскопии могут быть использованы для исследования с нанометровым пространственным разрешением доменной структуры и локального пьезоэлектрического отклика в керамике титаната бария.

3. Формирование и рост доменов при локальном переключении в поле проводящего зонда атомно-силового микроскопа активно исследовались в кристаллах, и могут быть описаны в рамках кинетического подхода. В отдельных зернах керамики титаната бария, систематические исследования отсутствуют.

4. Формирование доменной структуры при сегнетоэлектрическом фазовом переходе при приложении электрического поля в керамике не было ранее исследовано в отдельных зернах современными методами с высоким пространственным разрешением.

Глава 2. Исследуемые образцы, экспериментальные установки и методики

2.1. Исследуемые образцы

Исследовались образцы керамики титаната бария (BaTiO_3 , ВТО), синтезированной методом двухступенчатого твердофазного синтеза в Сианьском транспортном университете (Сиань, Китай) диаметром 7 мм и толщиной 1,2 и 2 мм. Монокристаллические образцы ВТО, выращенные CrysTec GmbH (Германия) были вырезаны перпендикулярно (001) оси и имели размеры 1,5x2,0x2 мм. Для проведения исследований поверхность образцов полировали с последовательным уменьшением размера зерен алмазного абразива до 0,25 мкм. На финальной стадии использовалась механохимическая полировка с использованием эмульсии на основе коллоидного раствора оксида кремния, что приводило к образованию неглубокого рельефа травления. После полировки образцы были последовательно очищены ацетоном и изопропиловым спиртом. Перед измерениями проводилась термическая деполяризация образцов керамики, представляющая собой отжиг при температуре 200°C в течение часа и охлаждение со скоростью около 2°C/мин.

2.2. Экспериментальные методики

2.2.1. Методики измерения макроскопических свойств

Измерения диэлектрической проницаемости образцов ВТО производилось с помощью прецизионного измерителя иммитанса QuadTech RLC 7600 (IET Labs Inc., США). Обе поверхности исследуемых образцов были покрыты электродами из серебряной пасты, которая предварительно отжигалась при температуре 150°C. Для контролируемого нагрева и охлаждения использовался температурный столик с возможностью приложения поля THMSE600 (Linkam Scientific Instruments, Великобритания). Скорость нагрева/охлаждения при диэлектрических измерениях составляла 3°C/мин. К образцу прикладывалось переменное напряжение с амплитудой 1 В и частотой от 100 Гц до 1 МГц в температурном диапазоне от 25 до 180°C, и регистрировался импеданс системы $|Z|$ и фаза θ . Диэлектрическая проницаемость ϵ' была рассчитана из значений импеданса $|Z|$ и фазы θ для каждой температуры по следующей формуле:

$$\varepsilon' = \frac{h \cdot \sin \theta}{2\pi \cdot f \cdot \varepsilon_0 \cdot A \cdot |Z|}, \quad (2.1)$$

где h – толщина образца, ε_0 – электрическая постоянная, f – частота, A – площадь электрода.

Измерения пьезоэлектрического и электрострикционного коэффициентов осуществлялись при помощи оптической интерферометрии. Созданная в лаборатории установка на основе модифицированного интерферометра Майкельсона-Морли позволяла детектировать на заданной частоте смещения поверхности образца до 10^{-3} Å (Рисунок 2.1а) [91–93]. Для детектирования смещения поверхности использовался одномодовый стабилизированный твердотельный лазер LCM-S-111-20-NP25 (Лазер-Компакт, Россия) с длиной волны излучения 532 нм, селективный усилитель SR830 (Stanford Research Inc., США), многофункциональная плата сбора данных NI USB-6261 и генератор сигналов Agilent 33210А. В качестве системы обратной связи использовался пьезоэлектрический актюатор P-841.01 (Physik Instrumente, Германия), пьезоконтроллер E-709.SRG (Physik Instrumente, Германия) и плата сбора данных NI-USB 6361 (National Instruments, США). Схема и фотография установки приведены на Рисунке 2.1.

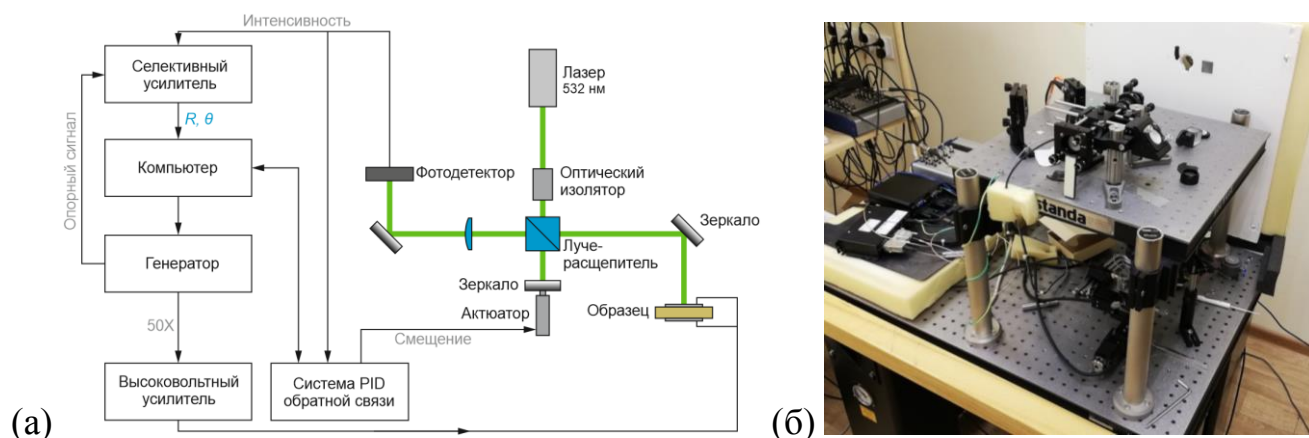


Рисунок 2.1 – (а) Схема и (б) фотография лазерной интерференционной установки для измерения смещений.

2.2.2. Методика переключения поляризации в однородном поле

Переключение поляризации в керамике ВТО с одновременной регистрацией тока переключения производилось с помощью установки, состоящей из платы генерации и сбора данных NI 6251 (National Instruments, США), высоковольтного усилителя напряжения 677В (Trek Inc., США), блока измерения тока переключения. В блоке измерения использовалась модифицированная схема Мерца (см. пункт 1.3.2) с операционным усилителем AD8610. В качестве резистора обратной связи использовался набор прецизионных сопротивлений для выбора необходимого коэффициента усиления обратной связи.

Для приложения электрического поля к образцу использовалась ячейка с металлическими электродами. Для переключения поляризации на поверхности образца были нанесены электроды из серебряной пасты. Переключение поляризации происходило в силиконовом масле, что позволяло избежать пробоя при приложении электрического поля. Анализ изменения доменной структуры осуществлялся на основе СМПО данных, полученных до и после приложения одиночного треугольного или прямоугольного импульса электрического поля различной формы (Рисунок 2.2). Перед СМПО-исследованием серебряная паста удалялась с поверхности образца ацетоном.

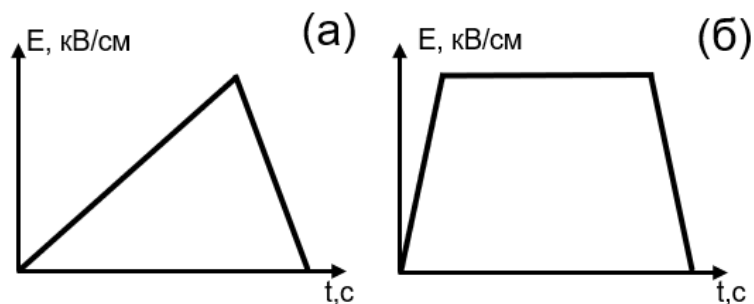


Рисунок 2.2 – Форма импульсов, применяемых для переключения поляризации: (а) в растущем поле, (б) в постоянном поле.

2.2.3. Методика исследования изменения доменной структуры при сегнетоэлектрическом фазовом переходе

Исследование изменения доменной структуры при сегнетоэлектрическом фазовом переходе производилось методом силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМПО) в выбранной области. Используемые режимы обработки представляли собой нагрев до 180°C и последующее охлаждение до комнатной температуры. Использовались четыре различных режима охлаждения: (1) без поля, $dT/dt = 3^\circ\text{C}/\text{мин}$, (2) в поле 1 кВ/см, $dT/dt = 3^\circ\text{C}/\text{мин}$, (3) поле 1 кВ/см, $dT/dt = 10^\circ\text{C}/\text{мин}$, (4) в поле 1 кВ/см, $dT/dt = 50^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Хромовые электроды, нанесенные на обе поверхности образцов магнетронным напылением перед переключением поляризации, удаляли травлением в $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$: HClO_4 : $\text{H}_2\text{O} = 10,9\% : 4,25\% : 84,85\%$. Температуру образца контролировали с помощью термостоллика Linkam THMS600 (Linkam Scientific Instruments, Великобритания). Импульсы напряжения подавались с платы сбора данных PCI-6251 (National Instruments, США) через высоковольтный усилитель TREK 677B (Trek, Inc., США).

Доменную структуру характеризовали с помощью встроенной СМПО моды сканирующего зондового микроскопа Ntegra Aura. Измерения проводились с помощью зондов NSC14/Pt (Mikromasch, Эстония) с платиновым проводящим покрытием, номинальным радиусом закругления ~ 25 нм, резонансной частотой ~ 160 кГц и жесткостью 5 Н/м.

2.2.4. Расчёты методом конечных элементов

Численный анализ механической деформации кантилевера выполнен методом конечных элементов (МКЭ) в программном комплексе COMSOL Multiphysics. Был использован модуль Structural mechanics, входящий в состав программного пакета. Геометрия модели включала реальную форму кантилевера. Нормальная жесткость кантилевера и свободная резонансная частота, полученные методом МКЭ находились в количественном согласии с информацией, предоставленной производителем. Расчёт пространственного распределения

электростатических полей от зонда в материале для разных свойств поверхностного слоя был произведён с использованием модуля AC/DC Electrostatics.

2.2.5. Сканирующая электронная микроскопия

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) является не повреждающим методом исследования доменной структуры сегнетоэлектриков с пространственным разрешением до 2 нм. Для визуализации доменной структуры используют режим детектирования вторичных электронов (потенциальный контраст) и режим детектирования обратно отраженных электронов (режим каналирования) [94,95]. Выбор режима определяется выбором детектора электронов и его потенциала: ускоренные электроны первичного пучка рассеиваются на поверхности сегнетоэлектрика, в результате упругого рассеяния первичных электронов возникают обратно отражённые электроны, с энергией ниже энергии первичного пучка электронов, а в результате процессов неупругого рассеяния, происходит генерация вторичных электронов, которые имеют энергию много меньше энергии первичного пучка. Потенциальный контраст возникает в результате действия внутреннего электрического поля на эмиссию вторичных электронов. Контраст каналирования связан с тем, что эмиссия обратноотраженных электронов зависит от относительной ориентации электронного пучка и кристаллографической решетки, которые различны для доменов с различной ориентацией [95]. Главным недостатком данного метода является зарядка поверхности сегнетоэлектрика (который является диэлектриком) при облучении электронным лучом, которая приводит к формированию электрического поля, что в свою очередь может привести к изменению доменной структуры [96]. Для преодоления этой проблемы можно использовать низкие ускоряющие напряжения, систему локальной компенсации заряда (например, обдув азотом).

Визуализацию исходной доменной структуры проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Merlin (Carl Zeiss, Германия) (Рисунок 2.3) в режиме регистрации обратно-рассеянных электронов с

ускоряющим напряжением 20 кВ и током электронного пучка от 300 пА. Наблюдаемый с высоким пространственным разрешением контраст доменов был обусловлен различным взаимодействием электронов с кристаллографическими плоскостями образца, вызванным эффектом каналирования [97].



Рисунок 2.3 – Сканирующий электронный микроскоп Merlin (Carl Zeiss).

2.2.6. Силовая микроскопия пьезоэлектрического отклика

В настоящее время одним из самых популярных методов исследования доменной структуры является силовая микроскопия пьезоэлектрического отклика (СМПО). СМПО отличается простотой реализации и высоким пространственным разрешением до 30 нм.

СМПО-исследования осуществляются на установке включающей стандартный АСМ, генератор электрических импульсов и синхронный усилитель (Рисунок 2.4). Проводящие зонды используются в качестве подвижного верхнего электрода, на который подаётся переменное напряжение. Метод основан на обратном пьезоэлектрическом эффекте. Зонд находится в контакте с поверхностью. Четырёхсекционный фотодетектор используется для регистрации смещения в направлении, перпендикулярном поверхности исследуемого сегнетоэлектрика (вертикальный сигнал) и в направлении, лежащем в плоскости исследуемого образца и перпендикулярном оси кантилевера (латеральный сигнал). Входным сигналом является один из сигналов с фотодетектора, опорным сигналом является подаваемое на зонд модулирующее напряжение. Синхронный усилитель выделяет из суммарного сигнала гармоническую составляющую на

частоте, равной частоте опорного сигнала. Это разделяет сигнала с фотодетектора на две части: сигнал колебаний вызванный обратным пьезоэлектрическим эффектом и сигнал колебаний, который соответствует топографии образца. Благодаря использованию синхронного усилителя возможно характеризовать разность фаз между опорным сигналом и полученным гармоническим и его амплитуду. Амплитуда пропорциональна проекции вектора P_s . Разность фаз показывает направление вектора спонтанной поляризации.

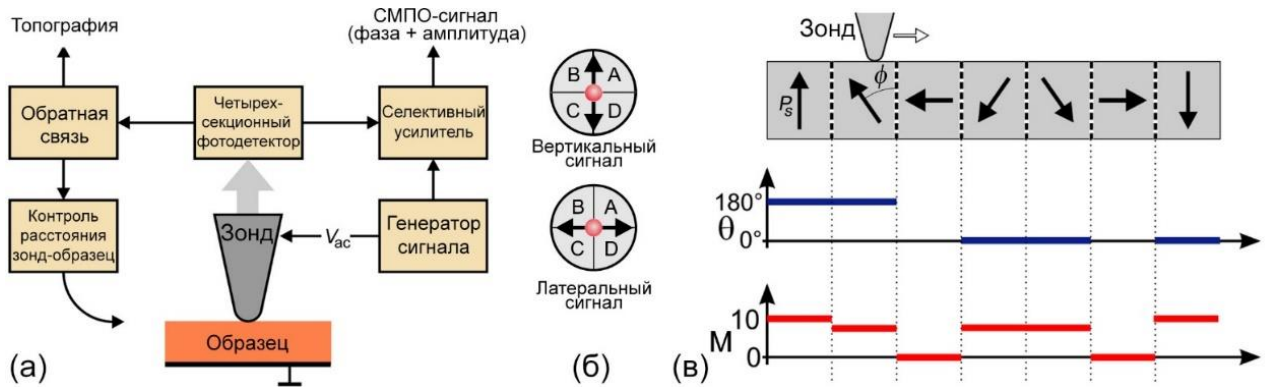


Рисунок 2.4 – (а) Принципиальная схема СМПО режима СЗМ. (б) Возможные компоненты отклика зонда, регистрируемые четырёхсекционным фотодетектором. (в) Сигналы фазы θ и амплитуды R в зависимости от угла наклона ϕ вектора спонтанной поляризации P_s относительно сканируемой поверхности различных доменов [98].

Такой случай является скорее теоретическим, на практике между зондом и образцом всегда присутствует поле смещения [99], что в значительной степени влияет на сигналы амплитуды и фазы, которые позволяют определить относительное изменение параметров колебаний между различными доменами. Как правило, регистрируются сигналы $X = R \cdot \cos \theta$, и $Y = R \cdot \sin \theta$, где R и θ – сигнал СМПО амплитуды и фазы соответственно.

Рассмотренный механизм пьезоэлектрического отклика описывает электромеханические взаимодействия, однако остаются неучтенными электростатические взаимодействия и вклад прогиба кантилевера.

Визуализацию доменной структуры после переключения и при фазовом переходе проводили методом силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМПО) с использованием сканирующих зондовых микроскопов Ntegra Aura (NT-

MDT, Россия) и MFP-3D (Asylum Research, США) (Рисунок 2.5). Измерения проводились с использованием кантилеверов HA_NC (Scansens, Германия) с покрытием W₂C, номинальным радиусом 30 нм, резонансной частотой около 800 кГц и жесткостью 12 Н/м. Приложенное к зонду напряжение 3 В с частотой 21,1 кГц не изменяло доменную структуру. Калибровка значений пьезоэлектрического отклика проводилась путем измерения вертикальных и латеральных силовых кривых [100,101].

При визуализации изменения доменной структуры при фазовом переходе нагрев и охлаждение образцов в диапазоне температур от 25 до 150°C осуществлялись при помощи температурного столика сканирующего зондового микроскопа Ntegra Aura. Полученные результаты анализировались совместно с данными диэлектрической спектроскопии и интерферометрии.

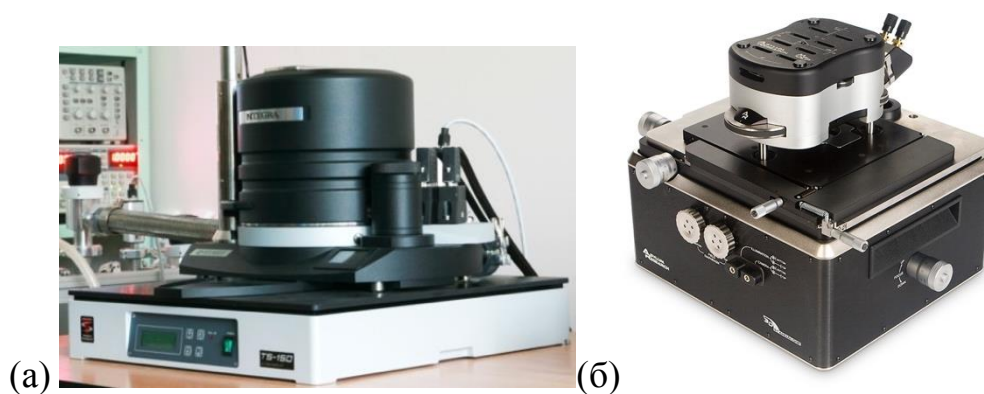


Рисунок 2.5 – Сканирующие зондовые микроскопы (а) NTEGRA Aura (NT-MDT, Россия) и (б) MFP 3D (Asylum research, Oxford Instruments, США).

Изменения направлений вектора спонтанной поляризации определялись на основании анализа СМПО-изображений. Для восстановления полного вектора смещения и вклада изгиба кантилевера, образец сканировали в трех положениях относительно кантилевера: исходном, повернутом на 90° и на 180°. Развернутые СМПО-изображения одной области образца в исходном и повернутом на 90° положениях, соответствуют латеральным компонентам поляризации u_x и u_y . Сравнение сканирования с поворотом на 0° и 180° показало незначительные изменения доменной структуры, что позволило пренебречь влиянием прогиба кантилевера и считать весь вертикальный отклик, обусловленным колебанием

поляризации вне плоскости. Вертикальная компонента вектора смещения u_z . Три компоненты вектора смещения (u_x , u_y , u_z) позволяли оценить относительную ориентацию вектора поляризации в каждой области.

2.2.7. Методика локального переключения поляризации

Локальное переключение под действием поля, приложенного к проводящему зонду атомно-силового микроскопа Ntegra Aura (NT-MDT, Россия), использовалось для изучения эволюции доменной структуры в отдельных зернах сегнетоэлектрической керамики при приложении в одной точке серии импульсов напряжения амплитудой 10 В с длительностью в диапазоне от 10 мс до 50 с. Для генерации импульсов напряжения использовались плата сбора и генерации данных NI-6251 и высоковольтный усилитель Trek-677B (TREK Inc., США). Для предотвращения самопроизвольного обратного переключения зонд отрывали от поверхности образца до завершения импульса напряжения. Все эксперименты проводились при комнатной температуре в атмосфере сухого азота. Визуализация доменной структуры после переключения осуществлялась методом СМПО.

При локальном переключении поляризации движение доменной стенки происходило в неоднородном электрическом поле, которое создавалось проводящим зондом СЗМ. Полевые зависимости скорости движения доменных стенок были определены из анализа полученных СМПО-изображений. Скорость рассчитывалась как производная от зависимости эффективного радиуса домена от длительности импульса напряжения. Для расчета пространственного распределения поля, создаваемого зондом СЗМ, использовали модель точечного заряда [102,103]. Зонд СЗМ представлялся как заряженная металлическая сфера с радиусом R_{tip} и потенциалом U_{sw} , которая касается поверхности образца. Заряженную сферу заменяли на точечный заряд, находящийся в центре сферы с величиной: $q = C_t U_{sw} = 4\pi\epsilon_0 U_{sw} R_{tip}$. Емкость зонда с учетом взаимодействия между металлической сферой и образцом оценивали по формуле [104]:

$$C_t = 4\pi\epsilon_0 R_{tip} \frac{1 + \sqrt{\epsilon_a \epsilon_c}}{1 - \sqrt{\epsilon_a \epsilon_c}} \ln \left(\frac{2}{1 + \sqrt{\epsilon_a \epsilon_c}} \right) \quad (2.2)$$

Вертикальная компонента электрического поля, создаваемого зондом СЗМ в образце оценивалась с поправкой на емкость зонда:

$$E_{tip}(U_{sw}, r) = \frac{C_t U_{sw}}{4\pi\epsilon_0(\epsilon+1)} \frac{R_{tip} + \delta}{[(R_{tip} + \delta)^2 + r^2]^{3/2}}, \quad (2.3)$$

где U_{sw} - приложенное напряжение, C_t - емкость зонда, ϵ - диэлектрическая проницаемость, R_{tip} - радиус зонда, $\delta = 1$ нм - расстояние между зондом и образцом, r - расстояние от зонда.

2.2.8. Разработка улучшенной методики измерения вертикального пьезоэлектрического отклика с учётом чувствительности кантилевера

СМПО позволяет измерять как составляющую вектора поляризации *вне плоскости* (вертикальный сигнал), так и компоненту поляризации *в плоскости* (латеральный сигнал). Количественные измерения смещения поверхности требуют соответствующих калибровок для вертикального и латерального сигналов СМПО. Если обозначить смещения поверхности под действием поля зонда СЗМ, как (u_x, u_y, u_z) , то в общем случае, вертикальный сигнал СМПО имеет вклад от смещения поверхности вне плоскости (u_z), так и в плоскости (u_x). Смещение u_z приводит к изгибу кантилевера, а u_x – к прогибу (Рисунок 2.6). Изгиб и прогиб представляют собой две различные моды колебаний кантилевера, которые система регистрации АСМ не способна различать. Сложение этих компонент происходит векторным образом, что продемонстрировано на Рисунке 2.6в.

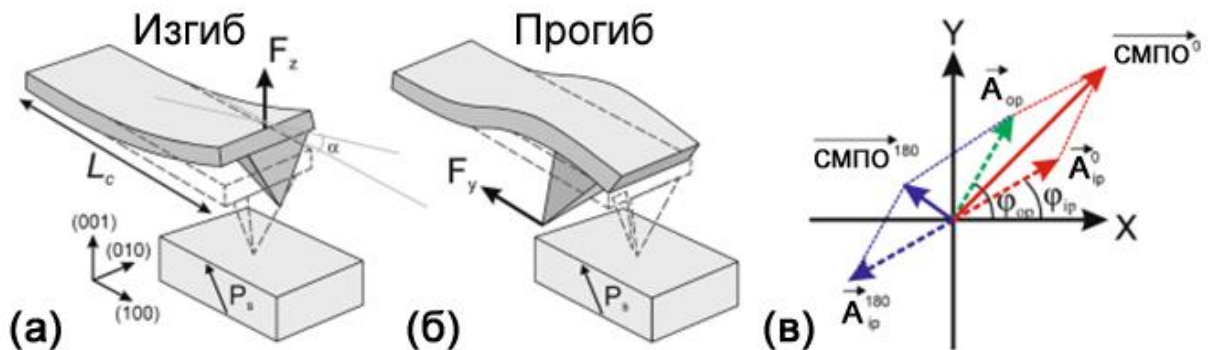


Рисунок 2.6 – Смещение вклада от изгиба и прогиба кантилевера при измерении вертикального СМПО-сигнала. Схема движения кантилевера для (а) изгиба и (б) прогиба, показывающая вклад кантилевера в вертикальный сигнал (1) вне

плоскости и (2) в плоскости (пропорциональный углу α). (с) Векторное представление различных вкладов в вертикальный СМПО-сигнал в пространстве X - Y синхронного усилителя.

В СМПО-моде смещение поверхности под действием электрического поля измеряется синхронным усилителем [98]. Обычно синхронный усилитель улавливает сигналы $X = A \cdot \cos\varphi$ и $Y = A \cdot \sin\varphi$. Если приложенное переменное напряжение установлено как $U = U_0 \cdot \cos\varphi$, сигнал X имеет значение синфазной составляющей, сигнал Y означает противофазную составляющую соответственно [98]. Пьезоотклик в таком случае не должен иметь противофазной составляющей, так как его характерное время отклика пренебрежимо мало по сравнению с характерным временем в диапазоне частот 1 кГц – 1 МГц. В реальных СМПО-измерениях фазовый сдвиг может появляться и обычно объясняется инструментальным фазовым сдвигом [98,105,106], динамикой кантилевера и затуханием вблизи первого изгибного контактного резонанса [105], фазовым сдвигом из-за нежелательной передачи сигнала между латеральным и вертикальным СМПО-сигналами. Эти вклады влияют на компоненты вертикального сигнала как в плоскости, так и вне плоскости. Некоторые физические факторы также могут избирательно влиять на отклик вне плоскости, например, электростатическая сила [100,107–109] (которая обычно присутствует при СМПО-измерениях), флексоэлектрический эффект [110,111] и т. д. Это приводит к обычно неизвестному фазовому сдвигу между пьезооткликом в плоскости и вне плоскости, и их вклады в вертикальный СМПО-сигнал следует рассматривать как векторные величины в пространстве X - Y синхронного усилителя [98]. Следовательно, вертикальный сигнал *в* СМПО, может быть записан как \vec{R} векторная сумма отклика вне плоскости ($R_{вн}$), и отклика плоскости ($R_{пл}$), измеренных с коэффициентами $s_{уз}$ и $s_{прог}$, чувствительности системы регистрации к изгибу и прогибу:

$$\overline{\text{вСМПО}}[\text{мВ}] = s_{уз} R_{вн}[\text{пм}] + s_{прог} R_{пл}[\text{пм}] \quad (2.4)$$

Если рассмотреть область, представленную на Рисунке 1а,б, где поляризация ориентирована в направлении (011) кристалла, в общем случае отклик вне плоскости (2.5) и в плоскости (2.6) выражается по формулам:

$$R_{\text{вн}} = \{R_{\text{вн}} \text{Cos} \varphi_{\text{вн}}, R_{\text{вн}} \text{Sin} \varphi_{\text{вн}}\} \quad (2.5)$$

$$R_{\text{пл}} = \{R_{\text{пл}} \text{Cos} \varphi_{\text{пл}}, R_{\text{вн}} \text{Sin} \varphi_{\text{пл}}\} \quad (2.6)$$

Для образца, повернутого на 180° , фаза вне плоскости $\varphi_{\text{вн}}$ сохраняется, а фаза сигнала в плоскости $\varphi_{\text{пл}}$ изменяется на 180° , так как инвертируется компонента поляризации в плоскости [112]. Таким образом, для повернутого образца, пьезоэлектрические отклики в плоскости и вне плоскости можно записать как:

$$\overrightarrow{R_{\text{пл}}}^0 = -\overrightarrow{R_{\text{пл}}}^{180} = \{-A_{\text{пл}} \text{Sin} \varphi_{\text{пл}}\}, \quad (2.7)$$

$$\overrightarrow{R_{\text{вн}}}^0 = -\overrightarrow{R_{\text{вн}}}^{180}, \quad (2.8)$$

Таким образом, синхронный усилитель измеряет суммарный вертикальный СМПО- сигнал, содержащий оба вклада (Рисунок 2.6в):

$$\overrightarrow{\text{вСМПО}}^0 = \{s_{\text{нроз}} A_{\text{пл}} \text{Cos} \varphi_{\text{пл}} + s_{\text{уз2}} A_{\text{вн}} \text{Cos} \varphi_{\text{вн}}, s_{\text{нроз}} A_{\text{пл}} \text{Sin} \varphi_{\text{пл}} + s_{\text{уз2}} A_{\text{вн}} \text{Sin} \varphi_{\text{вн}}\}, \quad (2.9)$$

$$\overrightarrow{\text{вСМПО}}^{180} = \{-s_{\text{нроз}} A_{\text{пл}} \text{Cos} \varphi_{\text{пл}} + s_{\text{уз2}} A_{\text{вн}} \text{Cos} \varphi_{\text{вн}}, -s_{\text{нроз}} A_{\text{пл}} \text{Sin} \varphi_{\text{пл}} + s_{\text{уз2}} A_{\text{вн}} \text{Sin} \varphi_{\text{вн}}\},$$

(2.10)

Кроме того, вертикальный СМПО-сигнал можно переписать в типичном представлении амплитуды A и фазы Φ :

$$A^0 = \left| \overrightarrow{\text{вСМПО}}^0 \right| = \sqrt{s_{\text{уз2}}^2 A_{\text{пл}}^2 + s_{\text{нроз}}^2 A_{\text{вн}}^2 + 2s_{\text{нроз}} s_{\text{уз2}} A_{\text{пл}} A_{\text{вн}} \text{Cos}(\varphi_{\text{пл}} - \varphi_{\text{вн}})}, \quad (2.11)$$

$$A^{180} = \left| \overrightarrow{\text{вСМПО}}^{180} \right| = \sqrt{s_{\text{уз2}}^2 A_{\text{пл}}^2 + s_{\text{нроз}}^2 A_{\text{вн}}^2 - 2s_{\text{нроз}} s_{\text{уз2}} A_{\text{пл}} A_{\text{вн}} \text{Cos}(\varphi_{\text{пл}} - \varphi_{\text{вн}})}, \quad (2.12)$$

$$\Phi^0 = \text{arctg} \left(\frac{\text{Sin} \varphi_{\text{пл}} + (s_{\text{уз2}}/s_{\text{нроз}})(A_{\text{вн}}/A_{\text{пл}}) \text{Sin} \varphi_{\text{вн}}}{\text{Cos} \varphi_{\text{пл}} + (s_{\text{уз2}}/s_{\text{нроз}})(A_{\text{вн}}/A_{\text{пл}}) \text{Cos} \varphi_{\text{вн}}} \right), \quad (2.13)$$

$$\Phi^{180} = \text{arctg} \left(\frac{-\text{Sin} \varphi_{\text{пл}} + (s_{\text{уз2}}/s_{\text{нроз}})(A_{\text{вн}}/A_{\text{пл}}) \text{Sin} \varphi_{\text{вн}}}{-\text{Cos} \varphi_{\text{пл}} + (s_{\text{уз2}}/s_{\text{нроз}})(A_{\text{вн}}/A_{\text{пл}}) \text{Cos} \varphi_{\text{вн}}} \right), \quad (2.14)$$

где $A_{\text{вн}}$ и $A_{\text{пл}}$ — соответствующие амплитуды чистого пьезоотклика в плоскости и вне плоскости.

Согласно уравнению (4), вклады в плоскости и вне плоскости в пьезоотклик можно записать как:

$$S_{\text{изг}} \vec{R}_{\text{вн}}^0 = \frac{1}{2} (\overline{\text{вСМПО}}^0 + \overline{\text{вСМПО}}^{180}), \quad (2.15)$$

$$S_{\text{прог}} \vec{R}_{\text{пл}}^0 = \frac{1}{2} (\overline{\text{вСМПО}}^0 - \overline{\text{вСМПО}}^{180}), \quad (2.16)$$

Следует также отметить, что другие процессы, избирательно влияющие на пьезоотклик вне плоскости, такие как электростатический отклик, флексоэлектрическая связь и т. д., присутствуют в компоненте $s_{\text{изг}} \vec{R}_{\text{вн}}$ сигнала после представленной процедуры. Если бы сигналы корректировались одинаково с помощью фазового сдвига, сводящего к минимуму компоненту Y [98], процедура корректировки вклада вне плоскости и в плоскости сводилась бы к простому алгебраическому сложению или вычитанию изображений X для исходного и повернутого на 180° образца [112].

На Рисунке 2.7 приведены СМПО изображения керамики ВТО полученные для трех ориентаций образца относительно кантилевера (0° , 90° , 180°) при одновременной регистрации вертикального и латерального СМПО-сигнала.

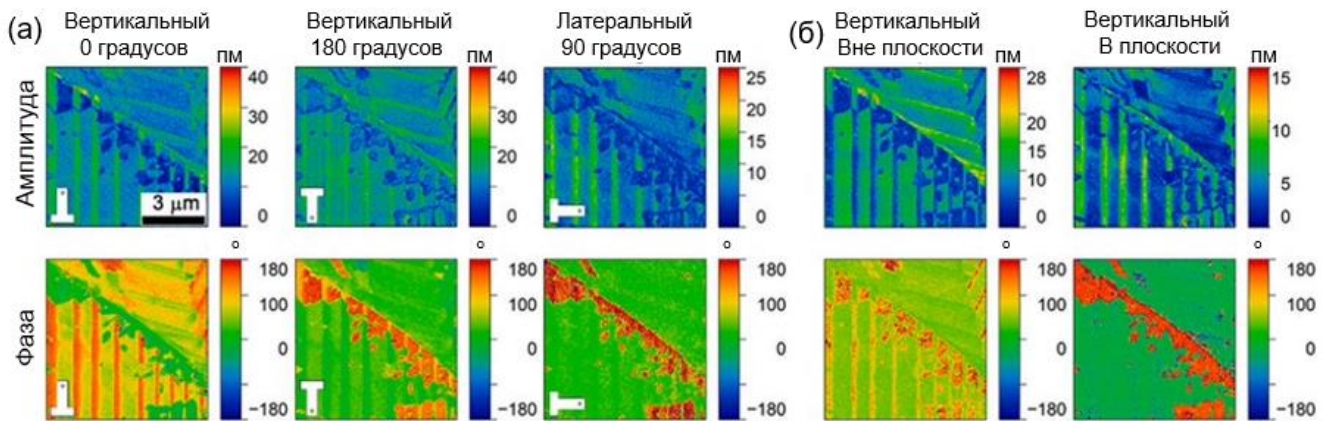


Рисунок 2.7 – (а) Изображения амплитуды и фазы вертикального и латерального СМПО - сигнала одной и той же области, измеренные в положениях образца 0° , 90° и 180° относительно кантилевера. (б) Изображение отклика вне плоскости и в плоскости, рассчитанные из изображений вертикального СМПО-сигнала для ориентаций 0° и 180° путем векторного сложения и вычитания в соответствии с процедурой описанной в тексте.

Лазерное пятно системы регистрации было сфокусировано примерно на свободный конец кантилевера ($\psi = L/L_C = 1$, где L – расстояние от положение фокуса лазера до основания кантилевера, L_C — длина от основания консоли до зонда). 0° - и 180° -изображения показали изменения фазового сигнала по всей области сканирования (Рисунок 2.7а), что указывает на большой вклад в вертикальный сигнал от пьезоотклика в плоскости, вызванного прогибом кантилевера. Керамика ВТО состоит из беспорядочно ориентированных зерен, следовательно направление вектора поляризации может быть любым. В вертикальном СМПО-сигнале соотношение амплитуды вне плоскости и в плоскости, $A_{\text{вн}}/A_{\text{пл}}$, значительно различается для доменов и зерен разной ориентации. Следует отметить, что вклад прогиба не зависит от выбранного направления быстрого сканирования. Чтобы разделить эти вклады, необходимо арифметически сложить и вычесть сигналы X и Y в каждой точке изображений в соответствии с формулой (2.15 и 2.16).

Далее изображения фазы и амплитуды, соответствующие пьезооткликам вне плоскости и в плоскости, были пересчитаны через X и Y (Рисунок 2.7б). Сравнение полученных изображений отклика в плоскости (изображения, полученные при повороте образца на 90°) доказывает что сигналы были разделены корректно. Оба они должны отражать одинаковое распределение пьезоотклика в плоскости, и действительно, на Рисунке 2.7б они выглядят одинаково. В то время как чистый отклик вне плоскости из-за изгиба кантилевера выявил дополнительный контраст двойников (Рисунок 2.7б).

Математическая коррекция может помочь разделить отклик вне плоскости и в плоскости однако она достаточно сложна т.к. требует измерения при двух положениях образца вместо одного и точного совмещения полученных изображений.

Был предложен экспериментальный подход, позволяющий значительно понизить чувствительность системы регистрации к прогибу, и, таким образом, измерять «чистый» сигнал u_z без дополнительного вклада от u_y . Для этого осуществлялись измерения СМПО с лазером, сфокусированным в различных

точках вдоль кантилевера (Рисунок 2.8а). Было показано, что при измерении одной и той же области с различным положением лазера на кантилевере изображения фазы СМПО имеют различный контраст – происходит инверсия фазы в некоторых доменах.

Чувствительность системы регистрации к движению кантилевера была изучена в зависимости от положения лазерного пятна на кантилевере ($\psi = L/L_c$, Рисунок 2.8б,в). Показано, что в точке $\psi = 0,59$, вблизи центра кантилевера, чувствительность к прогибу стремится к нулю, и в этой точке можно измерить сигнал пьезоотклика u_z без вклада от компоненты u_x (Рисунок 2.8г). Зависимость фазы пьезоэлектрического отклика от положения лазера на кантилевере хорошо аппроксимировалась предложенной теоретической зависимостью (Рисунок 2.8д).

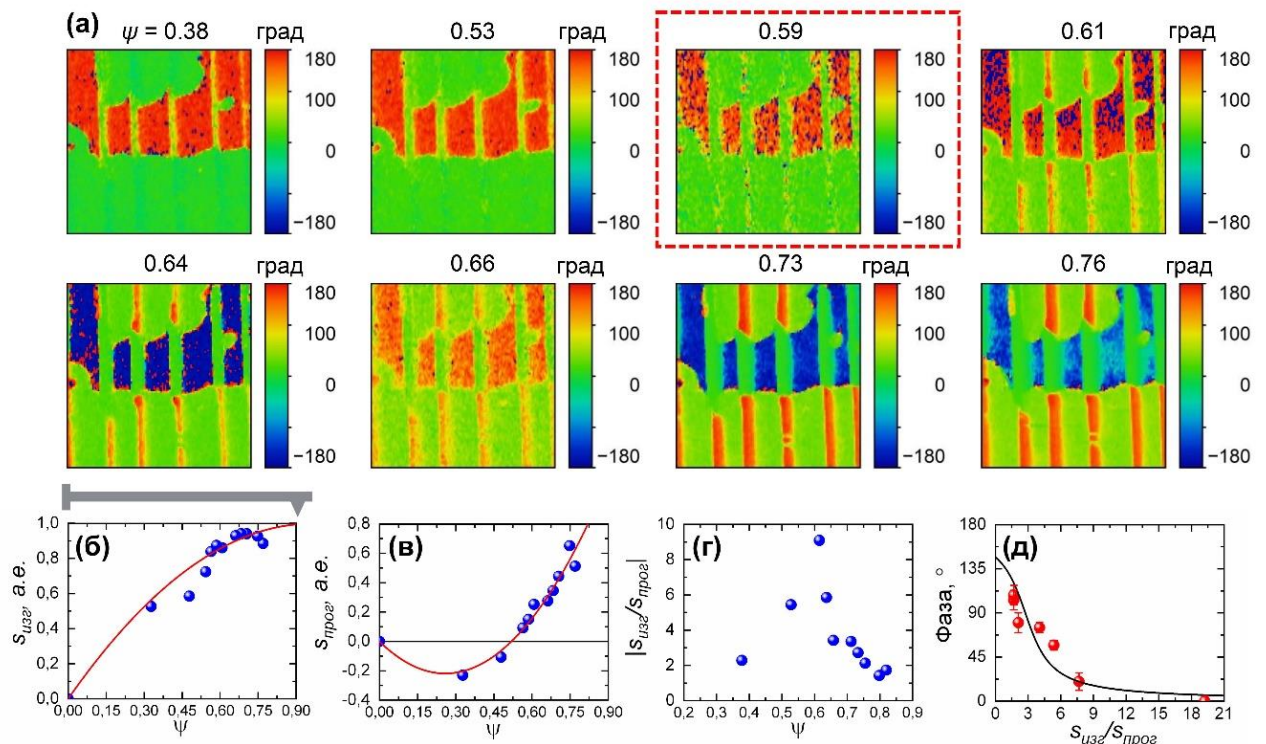


Рисунок 2.8 – (а) Изображения СМПО-фазы в одной области при разных положениях лазера на кантилевере. Выделено изображение, снятое вблизи точки с минимальной чувствительностью к прогибу кантилевера, достоверно отображающую фазу вертикального СМПО сигнала u_z . Зависимости чувствительностей кантилевера к (б) изгибу и (в) прогибу, (г) соотношение между чувствительностями в зависимости от положения лазера на кантилевере. (д)

Зависимость фазы вертикального пьезоткликника от отношения чувствительностей. Точки – эксперимент, линия – аппроксимация.

На Рисунке 2.9 представлены изображения доменной структуры керамики титаната бария, полученные в одной области при разных положениях лазера на кантилевере. При $\psi = 0,86$ (Рисунок 2.9а) наблюдается изменение фазы при вращении образца на 180° относительно кантилевера, вызванное высокой чувствительностью системы регистрации к прогибу кантилевера. В случае $\psi = 0,59$ (Рисунок 2.9б) наблюдается эффективное подавление вклада отклика в плоскости (Рисунок 2.9в), вызванное прогибом кантилевера. Таким образом, режим измерений с лазерным пятном расположенным вблизи центра кантилевера позволяет получать истинный вертикальный сигнал.

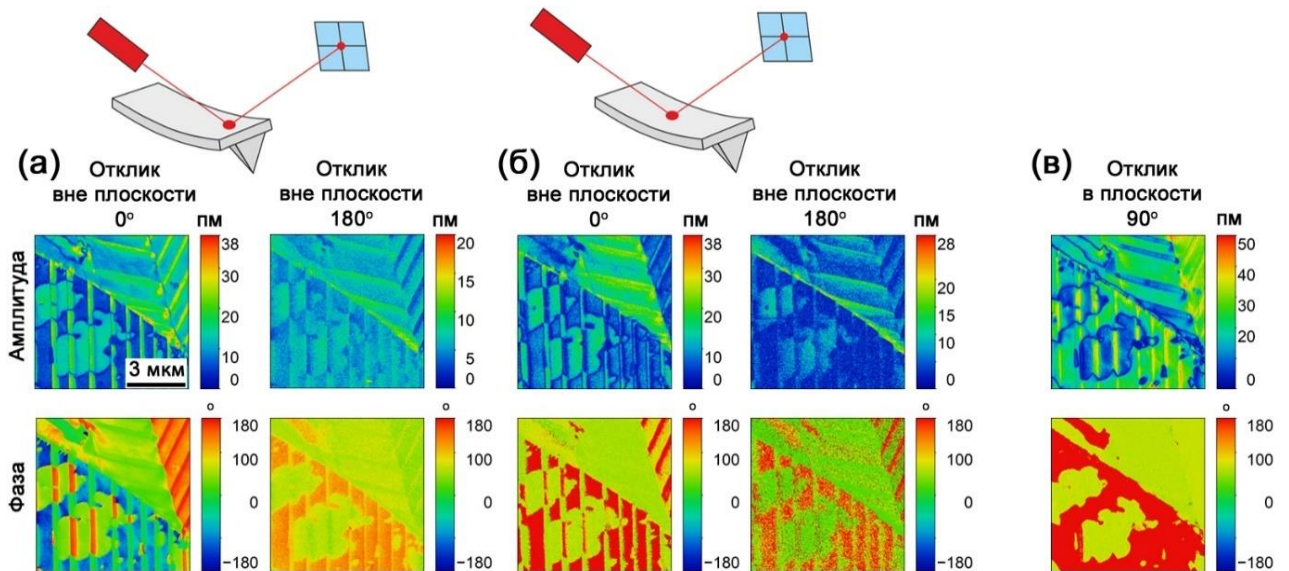


Рисунок 2.9 – СМПО-изображения в одной области при разных положениях лазера на кантилевере. (а) вблизи свободного конца кантилевера, $\psi = 0,86$, (б,в) вблизи середины кантилевера, $\psi = 0,59$. Снижение сигнала амплитуды связано с деградацией зонда после сканирования большой площади.

Измерения с лазером, сфокусированным в точке близкой к середине кантилевера, позволяют устранить вклад прогиба кантилевера и получить истинный вертикальный отклик. Предлагаемый метод всесторонне описан в рамках теоретической модели колебаний кантилевера, которая обеспечивает основу для прогнозирования чувствительности кантилевера с любыми

геометрическими параметрами. Предлагаемый подход важен для трехмерных СМПО-измерений, поскольку он уменьшает количество сканирований, необходимых для восстановления направления вектора спонтанной поляризации и пьезоэлектрических коэффициентов.

2.2.9. Разработка улучшенной методики измерения латерального пьезоэлектрического отклика с учётом чувствительности кантилевера

Для количественной оценки СМПО-сигнала в плоскости необходима процедура калибровки, позволяющая сопоставить сигнал от оптической системы детектирования с реальным латеральным смещением зонда атомно-силового микроскопа (АСМ). В то время как количественная оценка вертикального смещения кантилевера, как правило, выполняется с помощью измерений кривых сила-расстояние, выполненных в квазистатическом режиме, подходы к латеральным калибровкам в литературе значительно различаются. Например, наиболее полный обзор охватывает более 30 методов количественной оценки латерального сигнала [113]. Наиболее практичные методы калибровки не должны использовать специальные калибровочные образцы/устройства и исключать длительные процедуры. Калибровка должна осуществляться «на лету», что предполагает возможность калибровки зонда непосредственно до или после сканирования. Действительно, длительное сканирование шероховатой или грязной поверхности может значительно повлиять на срок службы зонда и его латеральную оптическую чувствительность (OLS) соответственно. Самый простой способ, хорошо соответствующий этому критерию, основан на квазистатическом измерении латеральных силовых кривых [114]. В качестве модельного материала использовался монокристалл одноосного сегнетоэлектрика ниобата лития LiNbO_3 .

Измерение латеральных силовых кривых осуществляется при сканировании области образца размером 10-50 нм поперек оси кантилевера в стандартном контактном режиме атомно-силовой микроскопии. При сканировании должен происходить торсионный изгиб (кручение) кантилевера. Измерения латеральных силовых кривых выполнялись на прямом и обратном проходе. Результат

экспериментально полученной латеральной силовой кривой представлен на Рисунке 2.10.

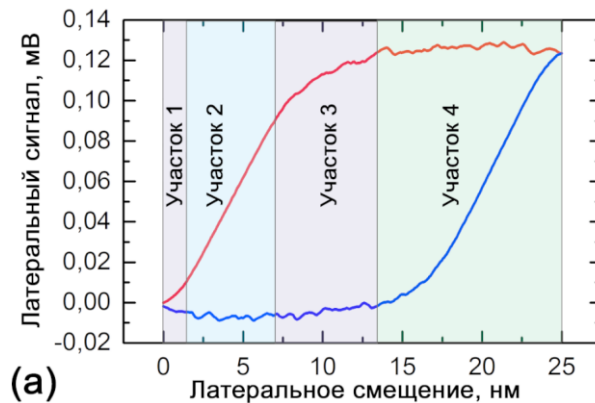


Рисунок 2.10 – Латеральные силовые кривые, измеренные на поверхности кристалла ниобата лития на прямом (красный) и обратном (синий) проходе. Для прямого прохода приведены области с различным поведением сигнала: участок 1 – нелинейное «заземление», участок 2 – линейное «заземление», участок 3 – нелинейное скольжение, участок 4 – скольжение при нормальном сканировании.

Изменение латерального сигнала при сканировании условно можно разделить на четыре участка. Первый участок нелинейности наблюдается только для измерения на микроскопе MFP-3D, тогда как измерения с теми же кантилеверами на NTEGRA показывают линейное поведение латерального сигнала в этой области. Таким образом, мы заключаем, что нелинейность в этой области вызвана техническими причинами и, вероятно, связана с особенностями движения сканера или латерального приема сигнала (встроенные в микроскопы фильтры). На втором участке движения зонд находится в сцепке с поверхностью, что определяется наличием силы трения покоя. Таким образом, латеральное движение кантилевера приводит к его кручению, что может быть использовано для калибровки латеральной чувствительности кантилевера. Третья область обусловлена переходным режимом сцепки-скольжения, когда увеличение скорости движения зонда приводит к увеличению трения и, соответственно, угла кручения кантилевера.

Далее были измерены зависимости латеральной силы от скорости движения зонда и кривые силы нормальной нагрузки, приложенной к кантилеверу.

Показано, что чувствительность кантилевера, извлекаемая из латеральных силовых кривых, не зависит от скорости движения зонда и слабо зависит от приложенной к зонду силы (Рисунок 2.11). Расчетная относительная ошибка составила около 10%.

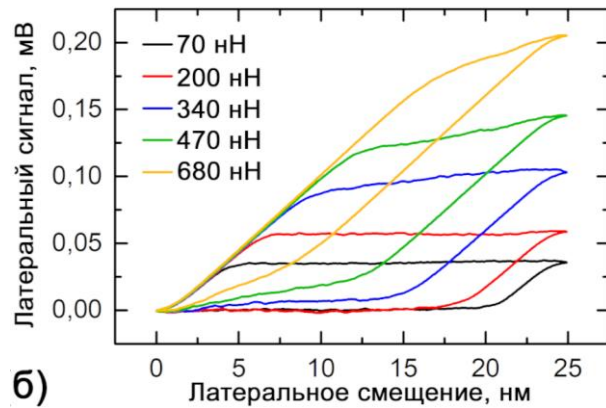


Рисунок 2.11 – Латеральные силовые кривые, полученные при различной приложенной к зонду силе.

Для детального изучения квазистатической калибровки и возможных нелинейностей было выполнено моделирование методом конечных элементов кручения зонда АСМ с геометрией, близкой к реальной (Рисунок 2.12а). К кантилеверу прикладывались две силы: нормальная сила, приложенная к кантилеверу под углом 12 градусов к оси Z (в соответствии с экспериментальной установкой), и латеральная сила, действующая на кантилевер вдоль оси X . Результирующее изменение геометрии кантилевера показано на Рисунке 2.12а. В отличие от эксперимента, нелинейность кручения кантилевера в используемой модели не наблюдалась (Рисунок 2.12б). Линейная угловая зависимость смещения кантилевера была получена вплоть до нескольких пм, соответствующих типичным амплитудам смещения поверхности в СМПО-измерениях (вставка на Рисунке 2.12б). Моделируемое изменение отношения смещения латеральной поверхности к углу кручения при увеличении нормальной силы было незначительным (менее 1 %).

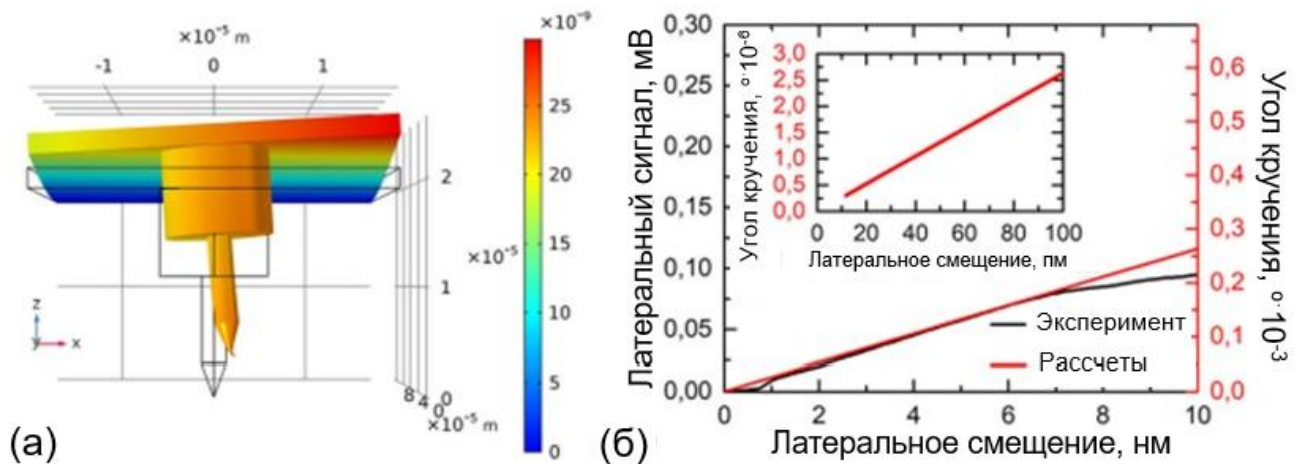


Рисунок 2.12 – Моделирование МКЭ латерального смещения кантилевера: (а) график деформации (деформация наконечника в 250 раз больше реальной деформации, показанной на цветной шкале), (б) зависимость латеральной силы, действующей на кантилевер, от смещения.

Наблюдаемое экспериментально большое изменение латерального коэффициента можно объяснить вкладом нелинейностей из областей 1 и 3. Действительно, зависимость в области 2 совершенно линейна только при достаточной протяженности этой области. Меньшее приложенное усилие имеет тенденцию к увеличению нелинейности кривых, расширяющихся до интересующей области, участка 2 на Рисунке 10а. Это должно привести к переоценке коэффициента латеральной чувствительности. Таким образом, более правильная калибровка латерального смещения должна быть выполнена для более высоких приложенных сил с более длинной линейной областью (участок 2 на рисунке 2.10а). При выборе достаточной силы прижима, уменьшающей протяженность областей нелинейности и увеличивающей линейный участок, рассчитанная относительная погрешность составила менее 5%, что близко к погрешности типичной калибровки вертикального СМПО-сигнала, определяемой по кривым нагрузки-разгрузки. Важно также отметить, что при малых смещениях поверхности (до нескольких сотен пм), зонд стабильно остаётся в зажатом контакте с поверхностью, и явление проскальзывания зонда отсутствует.

2.3. Краткие выводы

На основе обзора используемых экспериментальных установок и методик можно сделать следующие краткие выводы:

1. Для исследования эволюции доменной структуры при приложении электрического поля и фазовых переходах использовались образцы керамики ВТО. В качестве модельного материала при локальном переключении использовались монокристаллические образцы ВТО, вырезанные перпендикулярно (001) оси.

2. Для исследования макроскопических свойств керамик были использованы методы диэлектрической спектроскопии и оптической интерферометрии.

3. Метод конечных элементов был использован для анализа механической деформации кантилевера и расчета пространственного распределения полярной компоненты электрического поля вблизи точки контакта зонд – образец при локальном переключении.

4. Использование методов силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика позволило исследовать с нанометровым разрешением доменную структуру и локальный пьезоэлектрический отклик в отдельных зернах керамики титаната бария при фазовом переходе и переключении под действием электрического поля.

5. Предложенный математический подход обработки изображений позволяет разделить вертикальный и латеральный отклик. Однако он достаточно сложен так как требует измерения при двух положениях образца вместо одного и точного совмещения полученных изображений.

6. Режим измерений с лазерным пятном расположенным вблизи центра кантилевера ($\psi = 0,59$) позволяет получать истинный вертикальный сигнал за счет эффективного подавления вклада отклика в плоскости, вызванного прогибом кантилевера.

7. Метод, основанный на измерении латеральном силовых кривых, позволяет откалибровать латеральный отклик. Чувствительность кантилевера, извлекаемая из латеральных силовых кривых, не зависит от скорости движения зонда и слабо зависит от приложенной к зонду силы.

Глава 3. Исследование эволюции доменной структуры при переключении поляризации в керамике титаната бария в однородном электрическом поле

3.1. Изменение исходной доменной структуры после приложения одинарного импульса электрического поля

Исходная доменная структура состояла из «супердоменов» полос с системой двойников внутри полосы (Рисунок 3.1а) [13]. Визуализация с высоким разрешением при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) выявила несколько характерных типов доменной структуры внутри супердоменов: (1) рыба кость (herringbone, h), (2) зигзагообразная структура (zigzag, z) и (3) водяной знак (watermark, w), в соответствии с классификацией Arlt [13]. Пример изображений различных типов доменов представлен на Рисунке 3.1б. Следует отметить, что контраст СЭМ не позволял выявить 180-градусные доменные стенки, поэтому были обнаружены только области «watermark» с различной внутренней структурой двойников.

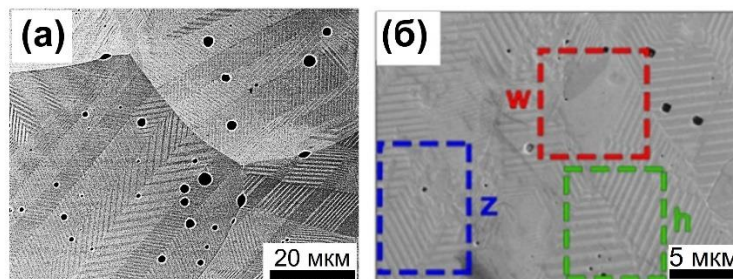


Рисунок 3.1 – Изображения доменной структуры, наблюдаемые с помощью контраста обратно-рассеянных электронов СЭМ. Области с доменными структурами типов watermark (w), herringbone (h) and zigzag (z) обозначены соответствующими символами.

На Рисунке 3.2б–г представлены СМПО изображения исходной доменной структуры на тройной границе зерен в керамике со средним размером зерен около 150 мкм (Рисунок 3.2а), полученные измерением разных компонент деформации: (б) u_x и (г) u_y - компоненты деформации в плоскости, (д) u_z - компонента деформации вне плоскости. Супердомены шириной 10-50 мкм состоят из доменов шириной 0,5-5 мкм, разделенных 90-градусными доменными стенками. Супердомены имеют произвольную форму.

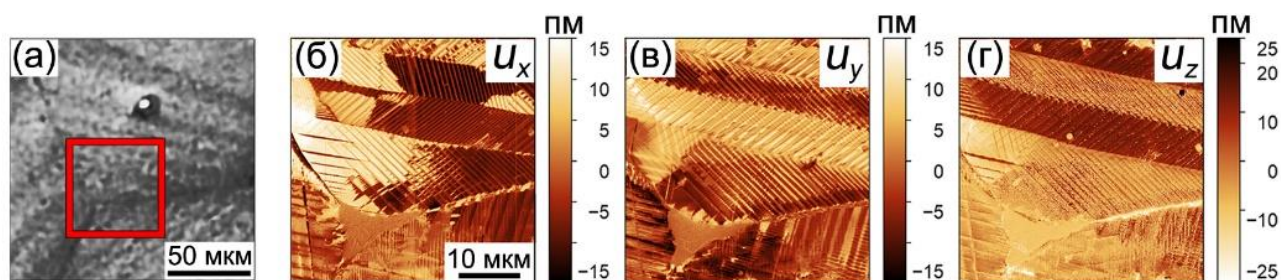


Рисунок 3.2 – Типичные исходные доменные структуры в керамике: (а) Оптическое изображение. СМПО-изображения, полученные для различных компонент вектора смещения: (б) u_x , (в) u_y и (г) u_z .

Доменная структура была визуализирована в фиксированной области до и после приложения импульса электрического поля. Переключение поляризации производилось одиночным импульсом растущего поля длительностью 120 с и амплитудой 3 кВ/мм (Рисунок 2.2а) в образце с электродами из серебряной пасты.

На Рисунке 3.3 представлены СМПО-изображения доменной структуры в области на границе двух зерен до и после приложения однородного электрического поля.

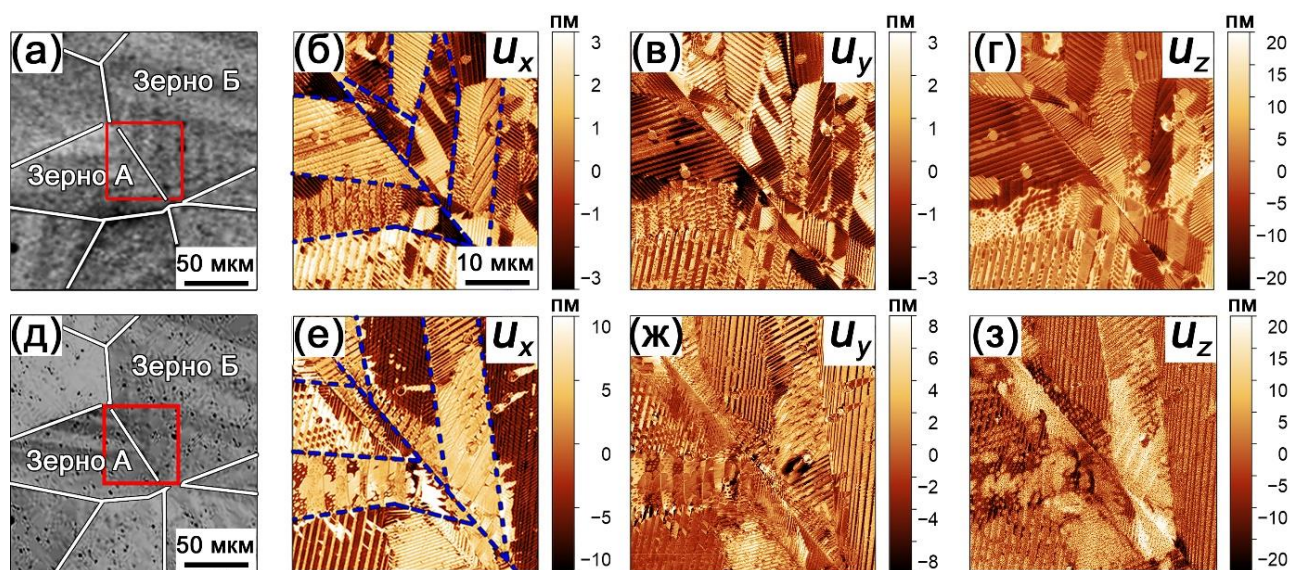


Рисунок 3.3 – СМПО изображения доменной структуры: (а-г) до и (д-з) после приложения поля: (а, д) оптическая микроскопия, (б, е) u_x , (в, ж) u_y and (г, з) u_z компоненты вектора пьезоэлектрического отклика. Красным выделена область, в которой снимались СМПО изображения. Синяя линия показывает границы супердоменов.

После приложения импульса поля границы супердоменов в зерне А сохраняли свое положение, а в зерне Б существенно смещались (Рисунок 3.3г,е-з). При этом доменная структура внутри супердоменов перестраивалась в результате движения сегнетоэластических и сегнетоэлектрических доменных стенок. После переключения поляризации домены со 180° доменными стенками существенно изменялись (Рисунок 3.3е-з), а средний период доменов внутри супердоменов сохранялся.

Анализ гистограмм пьезоэлектрического отклика для различных компонент вектора деформации выявил значительное изменение распределения отклика после приложения импульса (Рисунок 3.4). Пики гистограмм становились значительно более узкими. Компонента u_x по-прежнему имела два четко различимых пика (Рисунок 3.4а,г), а в компоненте u_y два пика (Рисунок 3.4б) сливались в широкий пик (Рисунок 3.4д). Наблюдаемые изменения в компонентах пьезоэлектрического отклика зависели от исходной конфигурации доменов и ориентации зерен. Появление компоненты пьезоотклика в плоскости говорит о том, что при переключении поляризации в зёрнах формировались сегнетоэластические домены, что согласуется с данными рентгеноструктурного анализа, указывающими на то, что при переключении поляризации в многоосных сегнетоэлектриках поворачивается вектор поляризации [115]. Перераспределение интенсивностей в компоненте u_z между пиками, соответствующими двум усредненным состояниям поляризации (Рисунок 3.4в,з), свидетельствует о формировании предпочтительной ориентации поляризации вне плоскости под действием поля. Уменьшение интенсивности пика вблизи 1 пм (Рисунок 3.4в,з) также говорит о переориентации вектора поляризации в отдельных доменах в направлении приложения электрического поля.

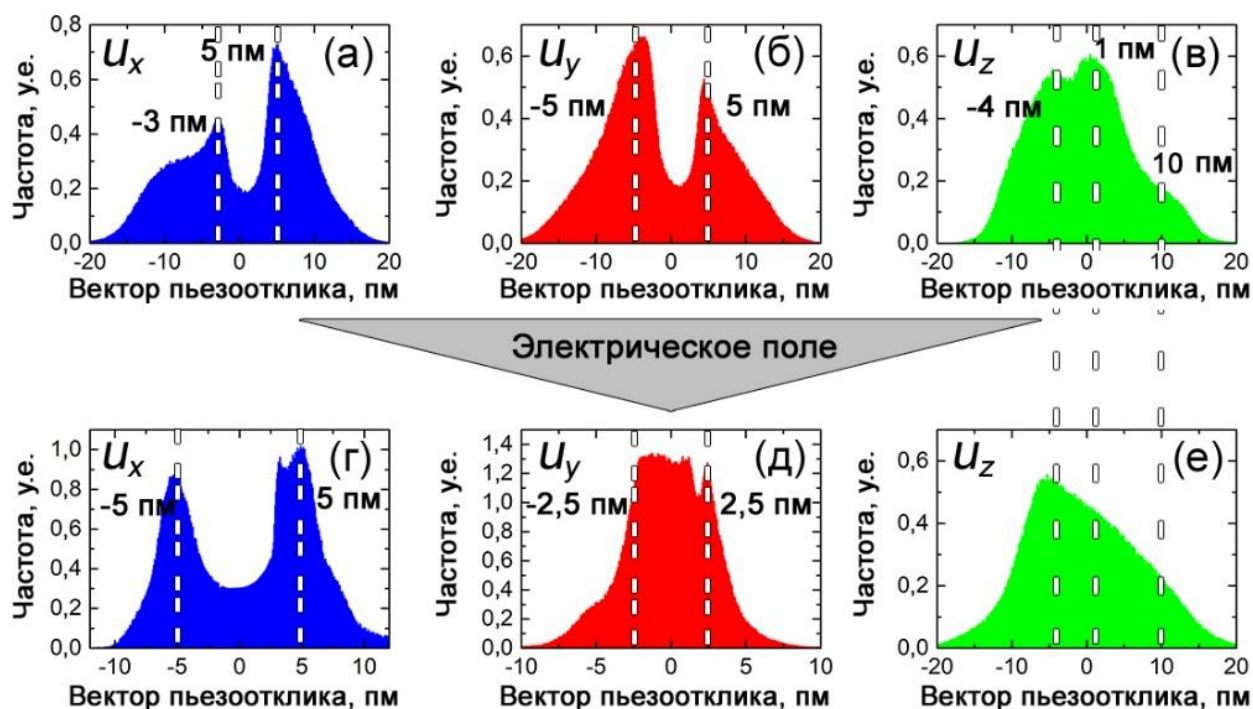


Рисунок 3.4 – Гистограммы распределения пьезоэлектрического отклика (а-в) до и (г-е) после приложения электрического поля.

Как упоминалось ранее, границы супердоменов сохраняли положение после приложения поля. Для анализа изменения направления вектора поляризации на Рисунке 9 отмечены направления вектора деформации внутри супердоменов, вычисленные как среднее значение компонент u_x , u_y , u_z . Видно, что в зерне А компоненты поляризации, ориентированные в плоскости, не изменяли ориентации, а в зерне Б они значительно перестраивались и часть супердоменов сливалась. Наблюдаемое различие можно объяснить влиянием исходной ориентации поляризации, которая в зерне А направлена ортогонально плоскости подложки. Переориентация поляризации в супердоменах с преобладанием компоненты, направленной «вне плоскости» и сонаправленной с полем, не требует полной перестройки доменной структуры внутри супердоменов, и тем самым исключает образование новых доменов, ориентированных «в плоскости». Такое поведение супердоменов является примером коллективной динамики доменных границ в поле.

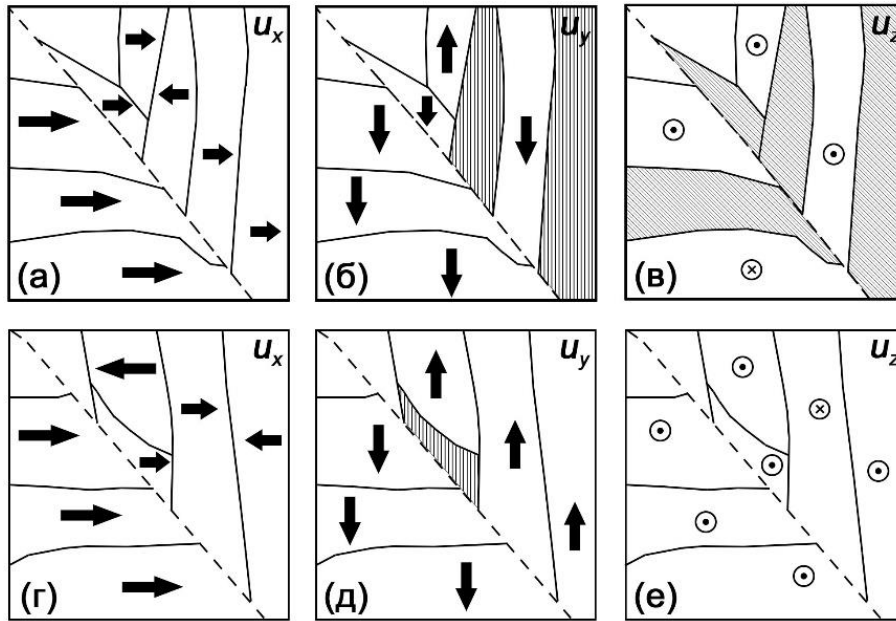


Рисунок 3.5 – Результат обработки СМПО изображений, приведенных на Рисунке 3.3. Стрелками обозначено направление компонент вектора пьезоэлектрического отклика в супердоменах. Заштрихована область с близкой к нулю средней величиной пьезоэлектрического отклика. Сплошные линии – границы доменов, пунктирная линия - граница зерна.

3.2. Изменение доменной структуры после приложения серии импульсов электрического поля

Эволюцию доменной структуры при переключении поляризации в результате приложения серии прямоугольных импульсов поля с увеличением амплитуды длительностью 1с (Рисунок 2.2б) исследовали *ex-situ*.

После каждого импульса удалялся электрод из серебряной пасты и проводилась визуализация доменной структуры методом СМПО. Исходная доменная структура, образовавшаяся в результате термодеполяризации (Рисунок 3.6а,ж), представляла собой сложную систему доменов.

Можно выделить три основных стадии эволюции доменной структуры:

1. в полях $> 3,6$ кВ/см наблюдалось изменение ориентации двойников, под действием механических напряжений, приводящих к деформации керамики и возникающих вследствие обратного пьезоэлектрического эффекта (Рисунок 3.6б,з);

2. в поле 4,2 кВ/см (Рисунок 3.6в,и) наблюдалось движение 180-градусных доменных стенок, которое сопровождается движением не-180-градусные стенки для необходимости компенсации возникающих механических напряжений. Полученная структура, напоминающая равновесную доменную структуру в монокристаллах, состоящую из распределенных *c*- и *a*-доменов (выделена на Рисунке 3.6в);

3. в полях > 4 кВ/см продолжалось движение не-180-градусных доменных стенок, приводящее к уменьшению ширины двойников (Рисунок 3.6г-е, ж-м).

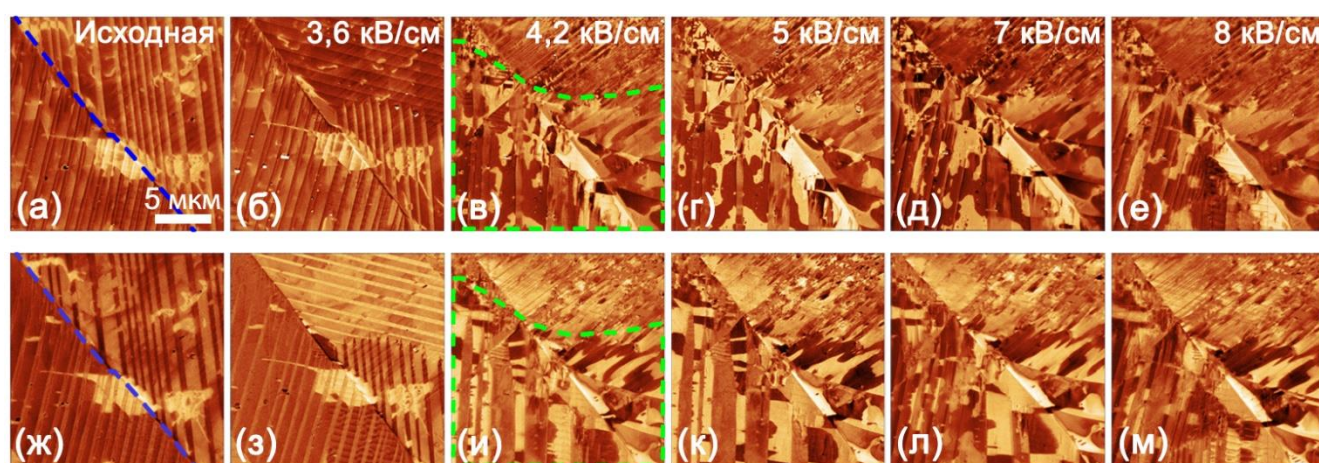


Рисунок 3.6 – СМПО-изображения эволюции доменной структуры в керамике под действием серии импульсов электрического поля с растущей амплитудой. (б) Вертикальный и (г) латеральный пьезоэлектрический отклик. Синяя линия - граница зерна.

Движение 180-градусных доменных стенок при переключении поляризации ранее было предположено в керамике на основе ВТО, на основании результатов данных рентгеновской дифракции [116,117]. В керамике, где зерна испытывают всестороннее сжатие 180-градусное переключение поляризации является более выгодным поскольку, при этом механическая энергия системы практически не изменяется. Наблюдаемый значительный вклад движения не-180-градусных доменных стенок, также может быть связан с тем, что в поверхностном слое керамики согласно макроскопическим исследованиям при помощи рентгеновской дифракции, наблюдаются большие механические напряжения.

3.3. Краткие выводы

На основе результатов, полученных при исследовании эволюции доменной структуры при переключении поляризации в керамике титаната бария в однородном электрическом поле сделаны следующие выводы:

1. Исходная доменная структура состояла из «супердоменов»: полос с системой двойников внутри полосы, пересекаемых 180° доменными стенками.
2. При приложении импульса электрического поля доменная структура внутри супердоменов перестраивалась в результате движения сегнетоэластических и сегнетоэлектрических доменных стенок.
3. После переключения поляризации домены со 180° доменными стенками существенно изменялись, а средний период двойников внутри супердоменов сохранялся.
4. Переориентация поляризации в супердоменах с преобладанием компоненты, направленной «вне плоскости» и сонаправленной с полем, не требует полной перестройки доменной структуры внутри супердоменов, и тем самым исключает образование новых доменов, ориентированных «в плоскости».
5. Выделены три основных стадии эволюции доменной структуры: (1) изменение ориентации двойников, под действием механических напряжений, приводящих к деформации керамики и возникающих вследствие обратного пьезоэлектрического эффекта; (2) движение 180 -градусных доменных стенок, которое сопровождается движением не- 180 -градусных стенок для необходимости компенсации возникающих механических напряжений; (3) движение не- 180 -градусных доменных стенок, приводящее к уменьшению ширины двойников.

Глава 4. Исследование локального переключения поляризации в монокристаллах и керамике титаната бария, находящихся в тетрагональной фазе

4.1. Исходная доменная структура и локальное переключение поляризации в монокристалле

Исходная доменная структура на поверхности (001)-кристаллов ВТО представляет собой систему a - и c -доменов [118]. Спонтанная поляризация в c -доменах перпендикулярна поверхности, а в a -доменах - ориентирована в плоскости. Доменные стенки неразрывно соединяются между c - и a -доменами (Рисунок 4.1).

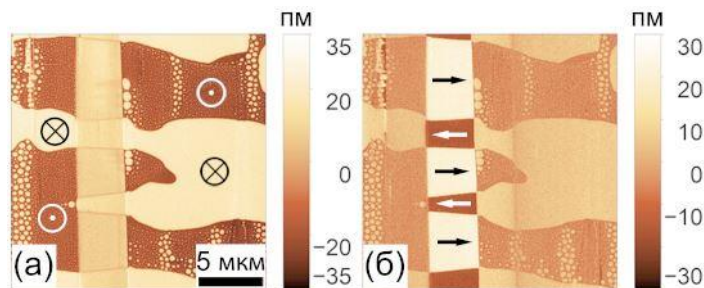


Рисунок 4.1 – СМПО-изображения исходной доменной структуры: (а) отклик вне плоскости, (б) отклик в плоскости.

В кристалле существуют области крупных c^+ -доменов, которые покрыты изолированными круглыми микро- и нано- c^- -доменами размером ~ 70 нм и ~ 350 нм (Рисунок 4.2а).

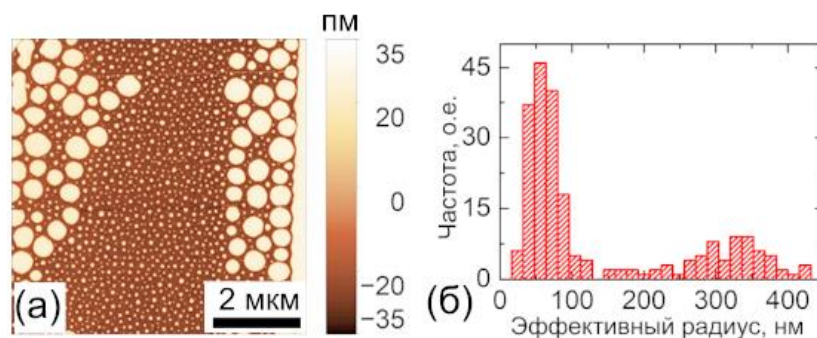


Рисунок 4.2 – (а) СМПО-изображение исходной доменной структуры: c^+ -доменная область, покрытая изолированными круглыми микро- и нано- доменами и (б) гистограмма их распределения по размерам

Такая доменная структура наблюдается на обеих полярных поверхностях (Рисунок 4.3). Формирование данного типа доменной структуры может быть объяснено воздействием пьезоэлектрического поля, возникающего при охлаждении кристалла после синтеза [119,120].

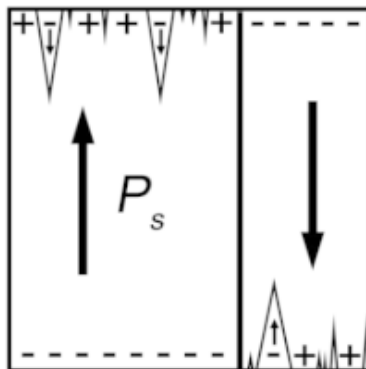


Рисунок 4.3 – Схематическое изображение доменной структуры.

При локальном переключении поляризации формировались только 180-градусные доменные стенки. Выявлены следующие сценарии роста домена:

1. В c^+ -доменах наблюдался изотропный рост домена за счёт бокового движения доменных стенок, характерный для одноосных монокристаллов (Рисунок 4.4а) [121]. Следует отметить, что при увеличении размера домена усиливается влияние роста за счет слияния с существующими изолированными наноразмерными c -доменами (Рисунок 4.2а).

2. В c^- -доменах локальное переключение поляризации в точке не позволило создать стабильный домен, поскольку наблюдается полное обратное переключение. Стабильный домен удавалось создавать только переключением при сканировании зондом с приложенным постоянным напряжением (Рисунок 4.4б). Наблюдаемое уменьшение размеров домена после нескольких визуализаций сканированием (Рисунок 4.4в) вызвано частичным обратным переключением под действием остаточного деполяризующего поля. Сканирование при визуализации ускоряет обратное переключение. Следует отметить, что обнаруженный эффект наблюдался ранее в монокристаллах ВТО [122] и был отнесен за счет наличия поверхностных слоев пространственного заряда [123].

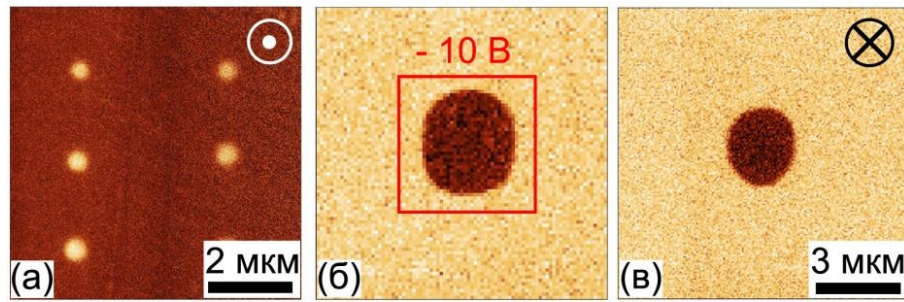


Рисунок 4.4 – СМПО-изображения после локального переключения поляризации в монокристалле: переключение (а) c^+ -домена и c^- -домена (б) первый скан и (в) второй скан. Точки приложения электрического поля отмечены красным.

3. В a -доменах при локальном переключении образуются домены клиновидной формы с заряженными доменными стенками (Рисунок 4.5), как и при локальном переключении на неполярных срезах в одноосных сегнетоэлектриках [124]. Рост клиновидного домена (удлинение) происходит в полярном направлении [001]. Направление прямого прорастания клиновидного домена зависит от ориентации поляризации в исходном домене (Рисунок 4.5в,г). При приложении отрицательного напряжения наблюдалось не только появление домена в точке приложения напряжения и его рост в полярном направлении, но и формирование выступов на соседней доменной стенке, растущих по направлению к точке приложения напряжения (Рисунок 4.5д). Появление клиновидных выступов, растущих от стенки исходного домена к точке приложения напряжения вызвано потерей устойчивости формы, когда отклонение заряженной доменной стенки от полярного направления превышает критическое значение [125].

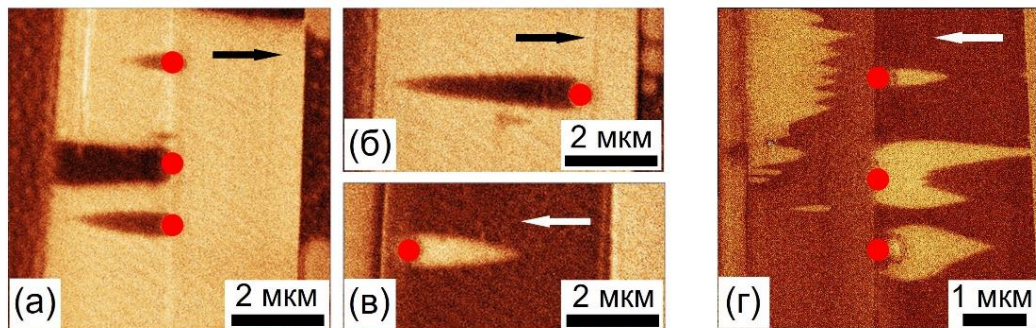


Рисунок 4.5 – СМПО-изображения после локального переключения поляризации в монокристалле: переключение (а,б) a^+ - домена, (в,г) a^- - домен. Места приложения электрического поля отмечены красными точками.

Зависимость эффективного радиуса доменов от напряжения (Рисунок 4.6б) соответствует уравнению (3):

$$R(V_{tip}) = a \sqrt{v_{tip}^{2/3} - \frac{R_{tip}^2}{a^2}}, \quad (4.1)$$

$$\text{где } a = \sqrt[3]{\frac{CR_{tip}}{2\pi\varepsilon_0(1+\varepsilon)E_{th}}}.$$

Для малых круглых доменов наблюдалась традиционная логарифмическая зависимость эффективного радиуса от длительности импульса, однако для роста домена с эффективным радиусом более 130 нм зависимость становилась линейной (Рисунок 4.6б на вставке). Изменение типа зависимости обусловлено переходом от стохастического образования ступеней для малых доменов к генерации макроступеней при слиянии с изолированными нанодоменами. Следует отметить, что полученный критический радиус близок к среднему периоду исходной нанодоменной структуры [126].

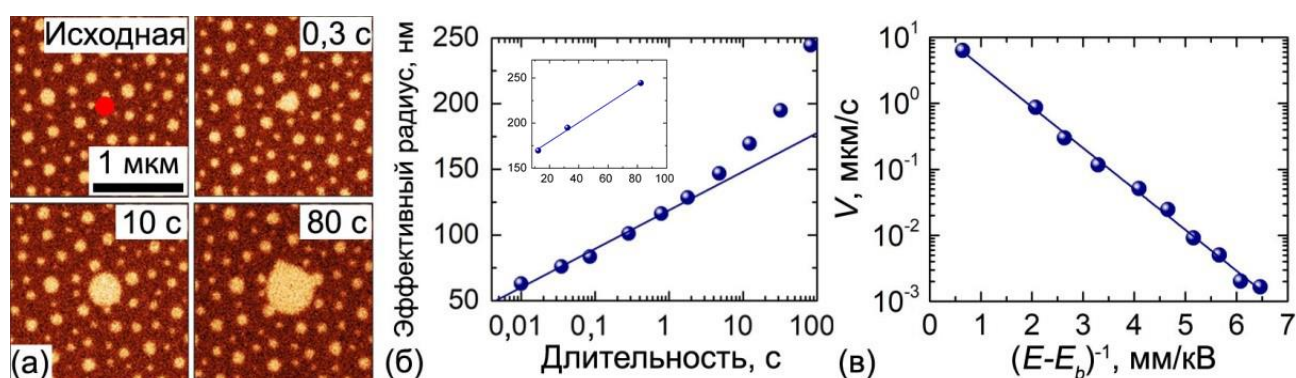


Рисунок 4.6 – (а) СМПО-изображения после локального переключения s^+ -домена в монокристалле; красная точка - место приложения поля, (б) зависимость радиуса домена от длительности импульса для $U = 10$ В, (в) полевая зависимость скорости доменных стенок.

Из зависимости радиуса домена от длительности импульса была определена полевая зависимость скорости доменных стенок по методике, описанной в главе 2. Далее эти зависимости были аппроксимированы активационным законом движения доменных стенок [127] (Рисунок 4.6в).

$$v(E) = v_{\infty} \cdot \exp\left(\frac{-E_{ac}}{E - E_b}\right), \quad (4.2)$$

где E_{ac} – поле активации, E_b – поле смещения, v_∞ – максимальная скорость стенки.

4.2. Локальное переключение поляризации в керамике

В керамике зёрна ориентированы произвольным образом, и эволюция доменной структуры зависит от исходной ориентации спонтанной поляризации в отдельных зёрнах. Боковой рост c -доменов наблюдался в зёрнах, где спонтанная поляризация была ориентирована преимущественно вне плоскости. Если ориентация поляризации в домене сильно отклоняется от направления перпендикулярного поверхности, то форма домена становится удлинённой. При переключении в доменах с поляризацией, ориентированной предпочтительно в плоскости, формируются клиновидные домены, аналогично случаю переключения поляризации в a -доменах монокристалла.

Следует отметить, что в керамике отсутствует эффект изменения зависимости размера от длительности, наблюдавшийся в монокристаллах, что свидетельствует об отсутствии изолированных нанодоменов в исходной доменной структуре.

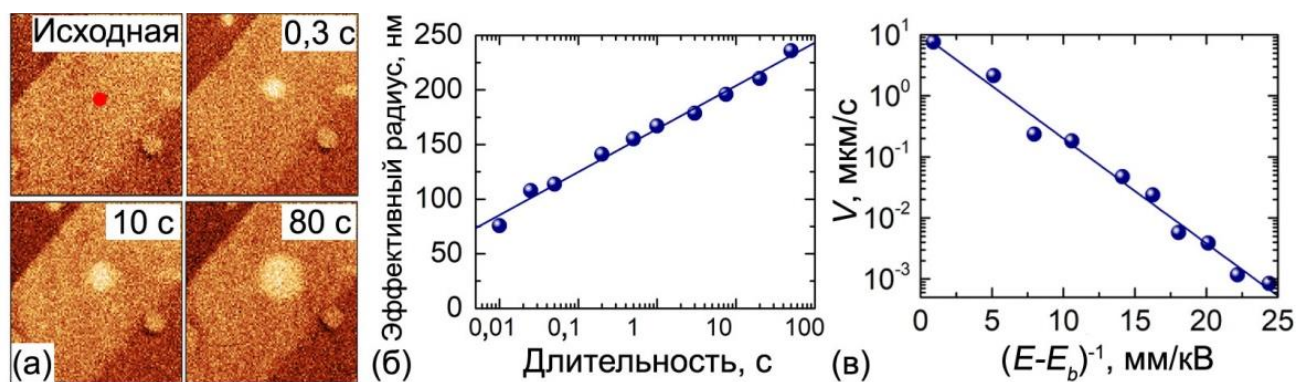


Рисунок 4.7 – Локальное переключение в индивидуальном зерне керамики: (а) СМПО-изображения роста домена; красная точка указывает место приложения поля; (б) зависимость радиуса домена от длительности импульса при $U = 10$ В, (в) полевая зависимость скорости доменных стенок.

Параметры, характеризующие движение доменных стенок E_{ac} , E_b и v_∞ в монокристалле и в зернах керамики с различной ориентацией кристаллографических осей приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Параметры движения доменных стенок и вертикальный пьезоэлектрический отклик в зернах керамики с различной ориентацией кристаллографических осей.

	V_{∞} , мкм/с	E_{ac} , кВ/см	E_b , кВ/см	Вертикальный пьезоотклик, пм/В
Монокристалл	15	14,0	-1,40	4,8
Зерно 1	13	3,5	-0,25	4
Зерно 2	22	5,2	-0,41	1
Зерно 3	10	4,0	-0,28	2
Зерно 4	14	5,1	-0,45	2
Зерно 5	15	3,3	-0,30	1,5

Сравнение параметров движения доменных стенок в керамике и монокристалле показало, что в монокристалле поле активации существенно меньше, чем в керамике, в то время как значения максимальной скорости доменных стенок в монокристалле и керамике близки. Этот факт можно отнести за счет меньшего размера зерен по сравнению с толщиной исследованных монокристаллических образцов, что делает возможным рост сквозных доменов с нейтральными стенками в керамике, тогда как в монокристаллах домены чаще всего конической формы с заряженными доменными стенками.

Вертикальный пьезоэлектрический отклик может быть использован для определения степени отклонения ориентации зерен от направления нормали к поверхности, которое уменьшает величину вертикальной компоненты вектора поляризации [128]. Тот факт, что эксперименты не выявили существенной корреляции между вертикальным пьезоэлектрическим откликом и параметрами движения доменных стенок (Таблица 1), можно отнести за счет большой экспериментальной погрешности измерения поля активации, вызванной взаимодействием доменных стенок с дефектами и неоднородностями состава. Также в керамике было значительно меньше поле смещения.

4.3. Краткие выводы

Исходная доменная структура и эволюция доменов при локальном переключении поляризации были изучены с помощью силовой микроскопии пьезоотклика. На основе полученных результатов сделаны следующие основные выводы :

1. При переключении в *c*-доменах в монокристалле наблюдались образование и рост доменов круглой формы, в то время как в *a*-доменах образуются домены иглообразной формы с заряженными доменными стенками.

2. Самопроизвольное обратное переключение, приводящее к быстрой релаксации больших доменов, возникающих при сканировании отрицательным напряжением в кристалле ВТО, вызвано наличием большого поля смещения.

3. Более низкие значения полей активации и смещения в керамике, по сравнению с кристаллом, можно объяснить меньшей толщиной зерен, что делает возможным рост сквозных доменов в керамике и конических доменов с заряженными стенками в кристалле.

4. Не было обнаружено значительной корреляции между пьезоэлектрическим откликом, указывающим на ориентацию зерен, и параметрами движения доменной стенки.

5. Наблюдаемая высокая экспериментальная погрешность определения параметров доменных стенок обусловлена особенностями взаимодействия доменных границ с дефектами, неоднородностями локального состава и исходной доменной структуры в объеме зерен.

Глава 5. Исследование эволюции доменной структуры при сегнетоэлектрическом фазовом переходе без поля и при приложении электрического поля

5.1. Формирование доменной структуры при сегнетоэлектрическом фазовом переходе без электрического поля.

Были проведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(T)$, а также пьезоэлектрического (d_{33}) и электрострикционного (M_{33}) отклика. Зависимость $\varepsilon'(T)$ имела выраженный пик на 125°C , показывающий фазовый переход тетрагональная фаза-кубическая фаза, который хорошо описывался законом Кюри-Вейсса (Рисунок 5.1). Видно, что положение максимума диэлектрической проницаемости хорошо совпадает с пиком электрострикционного отклика, так как оба они описывают отклик материала на поляризацию в электрическом поле. В то же самое время пьезокоэффициент близок к нулю при нагреве выше температуры Кюри, что вызвано термической деполяризацией образца.

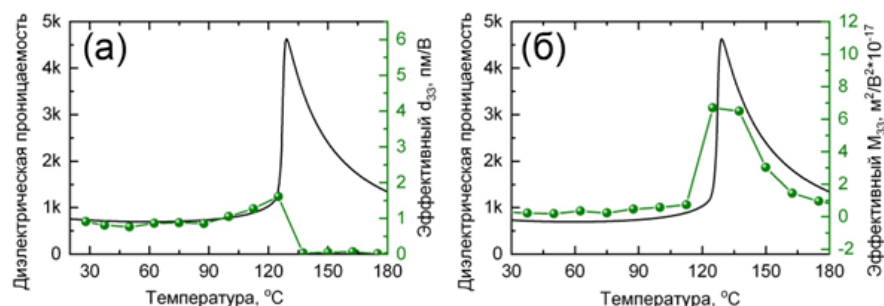


Рисунок 6.1 – Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и отклика: (а) пьезоэлектрического и (б) электрострикционного.

Температурные зависимости диэлектрического и пьезоэлектрического откликов сравнивалось с изменением доменной структуры и электромеханического отклика при нагреве образца. Анализ доменной структуры и локального пьезоэлектрического отклика был проведён внутри отдельного зерна (Рисунок 5.2 и 5.3) и вблизи границы зёрен (Рисунок 5.4 и 5.5). При комнатной температуре доменная структура внутри зерна в керамике представляла собой

систему двойников, разделённых не-180-градусными доменными стенками, пересеченных 180-градусными доменными стенками (Рисунок 5.2 и 5.3).

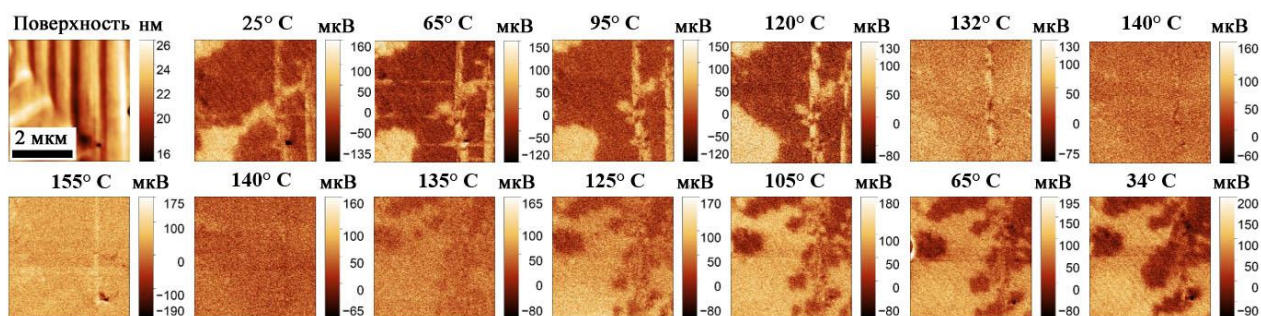


Рисунок 5.2 – СМПО изображения рельефа и изменения распределения вертикального СМПО-отклика при нагреве и охлаждении.

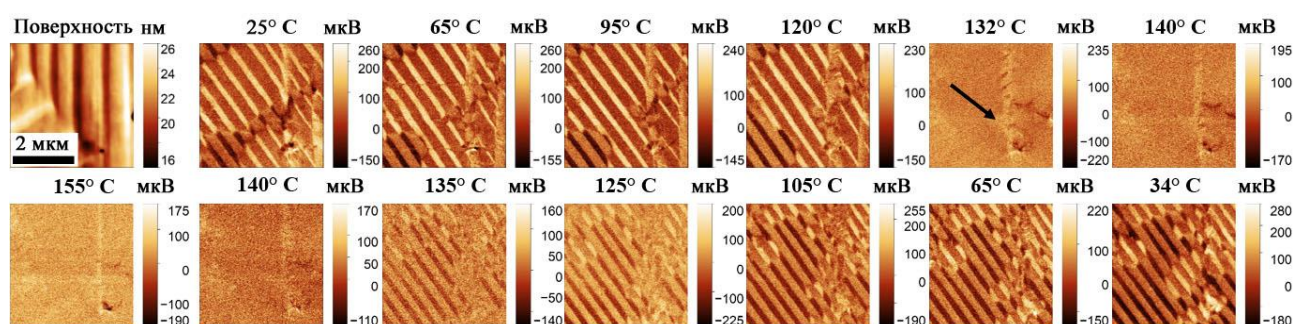


Рисунок 5.3 – СМПО изображения рельефа и изменения распределения латерального СМПО-отклика при нагреве и охлаждении.

Поведение доменной структуры при нагреве хорошо соответствует наблюдаемым изменениям пьезоэлектрического коэффициента и диэлектрической проницаемости.

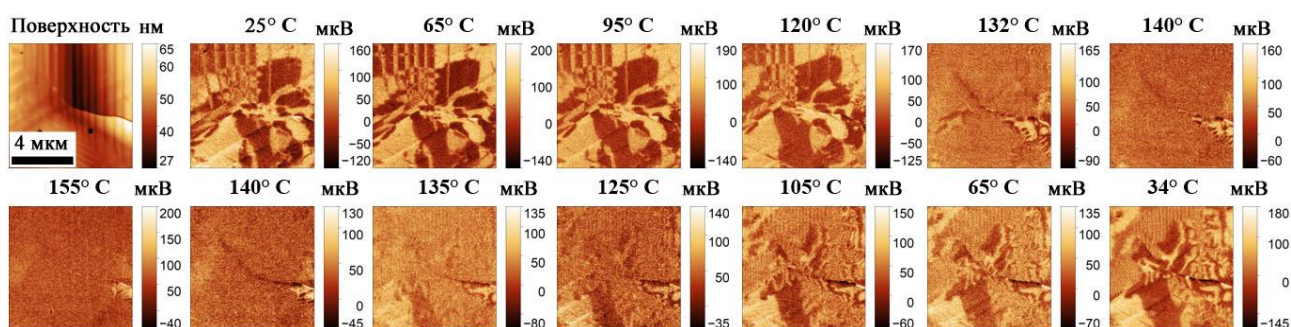


Рисунок 5.4 – СМПО изображения рельефа и изменения распределения вертикального СМПО-отклика при нагреве и охлаждении в области тройной границы зерен.

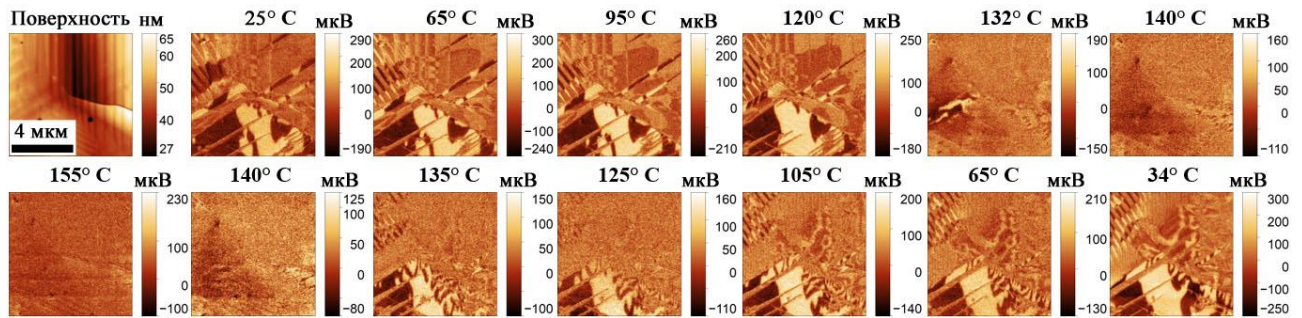


Рисунок 5.5 – Изображения рельефа и изменения распределения латерального СМПО-отклика при нагреве и охлаждении в области тройной границы зерен.

При достижении температуры 125°C , соответствующей пику диэлектрической проницаемости СМПО сигнал резко падает почти во всей области сканирования, что также подтверждается характерной эволюцией гистограммы СМПО отклика – два пика, соответствующие преимущественному направления спонтанной поляризации вне плоскости сливаются в один, соответствующий максимуму шума (Рисунок 5.6).

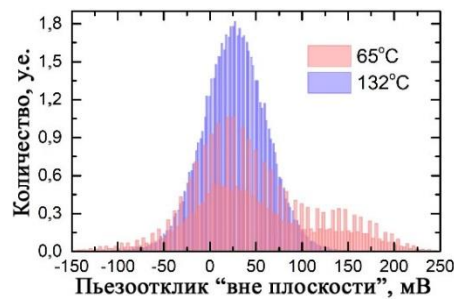


Рисунок 5.6 – Гистограммы распределения пьезоотклика при 65°C и 130°C .

Система двойников, видимых в изображениях, полученных при регистрации латерального сигнала СМПО, также полностью исчезает при 130°C (Рисунок 5.3). Полярная фаза остаётся только в области трещины в области скана (на Рисунке 5.3 отмечена стрелкой), что может быть вызвано остаточными механическими напряжениями. При понижении температуры доменная структура возникает несколько выше температуры Кюри при 135°C . Домены появляются преимущественно в местах локализации доменных стенок до переключения поляризации.

Для объяснения указанных эффектов был проведен анализ интенсивности СМПО сигнала (СМПО контраста) при нагреве выше температуры Кюри. Хотя контраст, связанный с различным знаком пьезокоэффициента в соседних доменах

пропадает с нагревом, слабый контраст остаётся до 155°C (максимальная температура). Разница фаз для сигнала СМПО при дальнейшем повышении температуры отсутствует (Рисунок 5.7), однако возникает контраст в амплитуде. Наблюдаемое значение фазы – около 30 градусов, показывает, что преобладающий вклад в электромеханический сигнал даёт электростатическая сила. При охлаждении, однако, ситуация меняется. Значительная разность фаз между двумя полярными областями возникает при температуре 135°C (Рисунок 5.8). При охлаждении разность фаз растёт, достигая 70° при комнатной температуре.

Два основных вклада в СМПО-отклик в сегнетоэлектриках с высокими значениями пьезокоэффициентов это пьезокоэффициент и электростатическая сила [107]. Очевидно, что при комнатной температуре доминирует пьезоэлектрический отклик: разность фаз в двух соседних доменах составляет 112°, что близко к ожидаемым 180°. Уменьшение разности фаз связано с влиянием электростатической силы, обладающей отличной от 0 и 180° фазой [107]. Повышение температуры приводит, во-первых, к удалению поверхностного экранирующего поляризации слоя, и, во-вторых, к росту поляризации, сопровождающемуся увеличением заряда на поверхности. Хотя при комнатных условиях этот заряд частично экранируется адсорбцией воды, углеводородов и других газов, тем не менее ожидается увеличение поверхностного заряда. Увеличение вклада от электростатической силы в общий электромеханический отклик согласуется с уменьшением разности фаз между соседними доменами.

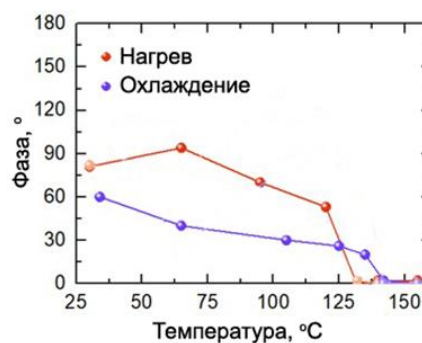


Рисунок 5.7 – Зависимости изменения разности фаз в противоположно ориентированных доменах от температуры.

Поляризация исчезает при сегнетоэлектрическом фазовом переходе. Наличие контрастов выше температуры Кюри может быть вызвано: 1) экранирующими зарядами, которые вносит вклад в СМПО отклик за счёт электростатической силы, или 2) наличием остаточного полярного состояния. В пользу последнего утверждения, могут быть приведены следующие аргументы: 1) пьезоэлектрический отклик и электростатическая сила имеют противоположный знак. Поэтому исчезновение полярного состояния и пьезоэлектрической компоненты отклика должно привести к инверсии контраста, что не наблюдается на эксперименте. 2) Сигнал электростатической силы обычно обладает фазовым сдвигом относительно возбуждающего напряжения, который не должен изменяться с температурой, то есть фаза электромеханического сигнала должна стабилизироваться после прохождения T_c , что наблюдается при нагреве. Однако при охлаждении выше T_c существует вполне определённая разность фаз, которая увеличивается с понижением температуры (Рисунок 5.7), 3) СМПО отклик выше T_c наблюдался и для латерального сигнала (Рисунок 5.3), хотя электростатическая сила обычно не проявляется в латеральных колебаниях зонда.

На основании этих трёх аргументов можно сделать заключение о том, что наблюдаемый выше T_c контраст СМПО сигнала связан с пьезоэлектрическим эффектом от остаточных областей полярной фазы. Можно также сделать следующие замечания относительно условий, приводящих к стабилизации полярной фазы выше T_c . Во-первых, сегнетоэластические стенки исчезают вблизи температуры Кюри $\sim 125^\circ\text{C}$, в то время как полярные включения остаются. Таким образом, существование поляризации выше номинальной T_c не связано с механической подсистемой и остаточными механическими напряжениями. Во-вторых, существует эффект памяти, при котором исходное состояние доменной структуры восстанавливается после цикла нагрева выше T_c и последующего охлаждения. Этот эффект вызван наличием в парафазе медленно релаксирующего поля объемного экранирования, пространственное распределение которого соответствует исходной доменной структуре. Следует отметить, что эффект

памяти может быть искажен переключением под действием возникающего при охлаждении пироэлектрического поля.

Исследование распределения поляризации выше T_c вблизи границы зерна качественно повторяло изложенные выше результаты (Рисунок 5.4, Рисунок 5.5). В области границы зерна кластеры полярной фазы имели более высокий СМПО отклик, который сохранялся до более высокой температуры, что обусловлено повышенной концентрацией дефектов вблизи границ зерен.

Полученные результаты качественно повторяют известные данные макроскопических измерений [129], фиксирующих наличие полярных включений выше T_c , а также локальные измерения, показывающие существование наноразмерных полярных кластеров в титанате бария [130]. Они также дают новое понимание о причинах сохранения полярных доменов выше T_c .

5.2. Формирование доменной структуры при сегнетоэлектрическом фазовом переходе с приложением электрического поля.

Исследование эволюции доменной структуры при сегнетоэлектрическом фазовом переходе было проведено методом СМПО в одной и той же области до и после нагрева до 200°C и последующего охлаждения без поля и в постоянном электрическом поле 1 кВ/см с различными скоростями охлаждения: 3°C/мин , 10°C/мин , 50°C/мин (Рисунок 5.8).

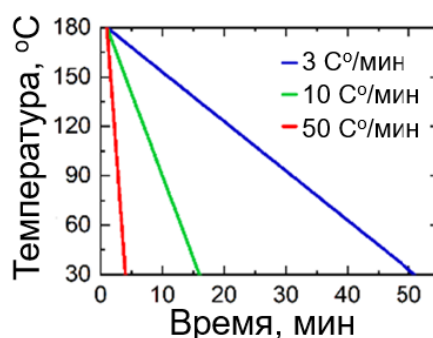


Рисунок 5.8 – Зависимости температуры образца от времени при различных скоростях охлаждения.

СМПО-изображения доменной структуры после термической деполяризации и различных обработок представлены на Рисунке 5.9.

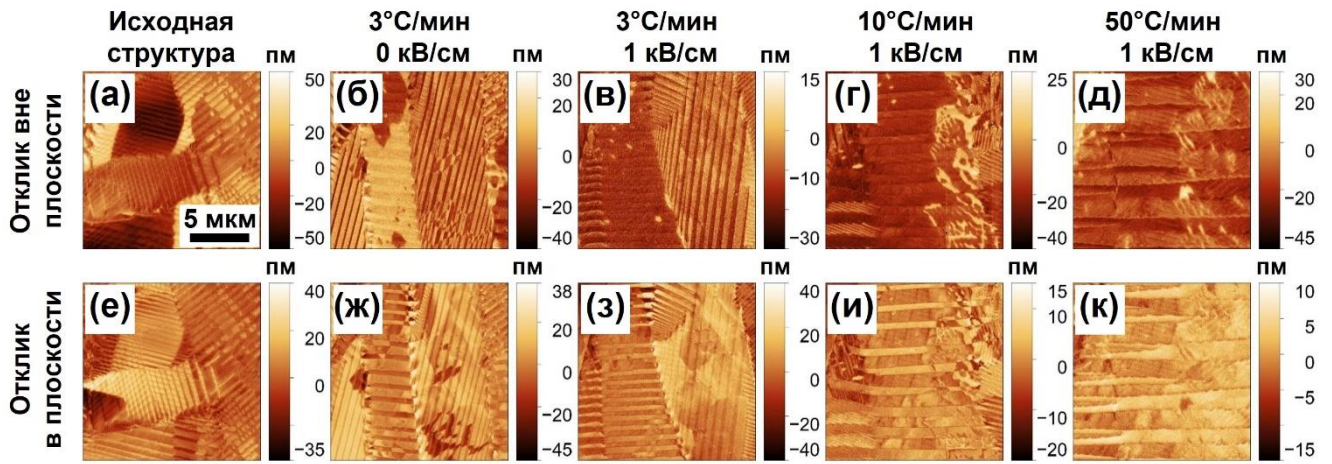


Рисунок 5.9 – СМПО-изображения одной и той же области образца после обработки в разных условиях. Пьезоэлектрический отклик (а-д) вне плоскости и (е-к) в плоскости.

Для дальнейшего анализа изображений были построены гистограммы пьезоэлектрического отклика для сигналов вне плоскости и в плоскости, где по оси x отложены значения отклика, а по оси y количество пикселей на изображении с значением пьезоотклика, входящем в заданный интервал (Рисунок 5.10).

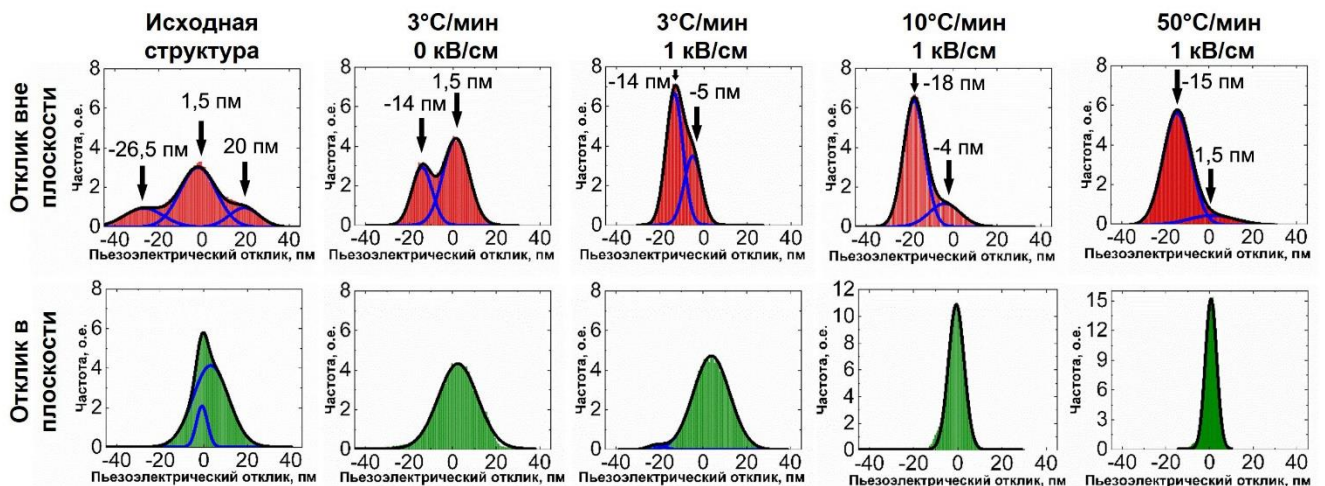


Рисунок 5.10 – Гистограммы пьезоотклика (а-д) «вне плоскости» и (е-к) «в плоскости», полученные путем анализа соответствующих изображений с Рисунка 18 и подгонки гистограмм с наложением функций Гаусса (синие и черные кривые).

Гистограммы были нормированы по оси на площадь и аппроксимированы суперпозицией трёх функций Гаусса, две из которых определяют состояния с

различным направлением спонтанной поляризации, а третья – состояние с пьезоэлектрическим откликом близким к уровню шумов системы [131]. Значения пьезоотклика в каждом максимуме и полной ширины на половине максимума (FWHM) были извлечены с помощью аппроксимации (таблица 1). Средний пьезоотклик был рассчитан усреднением всех гистограмм, нормализован на частоту и представлен на Рисунке 5.11. Значения представляют собой усредненный собственный пьезоотклик, возникающий за счет поляризуемости решетки материала и не включающий вклады движения доменных стенок.

Доменная структура после термической деполяризации образца представляет собой смесь сегнетоэлектрических и сегнетоэластических доменов микро- и наноразмера, объединённых в супердомены (Рисунок 5.9а,е). В гистограмме пьезоэлектрического отклика присутствует три хорошо выраженных пика, что указывает на произвольную ориентацию поляризации в зерне (Рисунок 5.10а).

Нагрев до 200°C и последующее охлаждение с о скоростью 3°C/мин без приложения поля приводит к уменьшению размеров доменов с 180-градусными доменными стенками и изменению структуры двойников (Рисунок 5.9б,ж). На гистограмме распределения отклика вне плоскости наблюдается два пика (Рисунок 5.10б), соответствующие одному направлению поляризации и состоянию без пьезоотклика, то есть наблюдается явление самопроизвольной поляризации керамики. Самопроизвольная поляризация может быть вызвана пироэлектрическим полем, возникающим при охлаждении [132], или наличием температурного градиента в системе [133].

При нагреве до 200°C и последующем медленном охлаждении (3°C/мин) при приложении постоянного поля 1 кВ/см (Рисунок 5.9в,з) наблюдается перестройка доменной структуры, соответствующая переключению поляризации в направлении приложенного поля. Эта перестройка проявляется в наличии пика, соответствующего преимущественной ориентации вектора поляризации, а также значительно меньшего по величине пика, отвечающего за состояние без пьезоотклика, который может быть отнесён за счёт ориентации зёрен, в которых

переключение поляризации в направлении поля сложно реализуемо (Рисунок 5.10в,з). На гистограмме отсутствует пьезоотклик, соответствующий поляризации направленной противоположно приложенному полю.

Таблица 2. Параметры функций Гаусса, полученные в результате аппроксимации гистограмм пьезоэлектрического отклика вне плоскости и в плоскости, представленных на Рисунке 5.10.

		Исходная структура	3°С/мин, 0 кВ/см	3°С/мин, 1 кВ/см	10°С/мин, 1 кВ/см	50°С/мин, 1 кВ/см
Отклик вне плоскости						
Пьезоотклик, пм/В	Пик 1	3,9	-2,8	-2,7	-0,8	-2,9
	Пик 2	-0,3	0,3	-1,0	-3,6	0,3
	Пик 3	-5,3				
Амплитуда, о.е.	Пик 1	1	3	6	1	6
	Пик 2	3	4	3	6	1
	Пик 3	1				
FWHM, пм/В	Пик 1	3,3	2,2	1,8	3,4	3,0
	Пик 2	3,9	2,8	1,9	2,3	5,0
	Пик 3	4,2				
Средний пьезоотклик, пм/В	Вся гистограмма	-0,7	-0,8	-2,1	-3,0	-2,6
Отклик в плоскости						
Амплитуда, о.е.	Пик 1	-0,2	0,5	0,8	-0,1	0,1
	Пик 2	0,6		-4,3		
FWHM, пм/В	Пик 1	2	4	5	10	16
	Пик 2	4		1		
Средний пьезоотклик, пм/В	Пик 1	1,2	4,3	4	1,7	1,2
	Пик 2	0,01		1,8		

Амплитуда о.е.	Вся гистограмма	0,5	0,3	0,7	-0,2	0,1
-------------------	--------------------	-----	-----	-----	------	-----

Увеличение скорости охлаждения до $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ при приложении поля приводило к спонтанному образованию макродоменов (Рисунок 5.9г,и) с соответствующим увеличением средней ширины двойников от 0,8 мкм до 1,7 мкм. Дальнейшее увеличение скорости охлаждения до $50^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ сопровождается увеличением периода доменов до 2,5 мкм (Рисунок 5.10д,к). Кроме того, наблюдалось уширение пиков гистограммы пьезоотклика «вне плоскости» (Рисунок 5.10д) и сужение пика гистограммы пьезоотклика в плоскости (Рисунок 5.10к), что было отнесено за счет увеличения среднего размера сегнетоэлектрических доменов (Рисунок 5.9д,к).

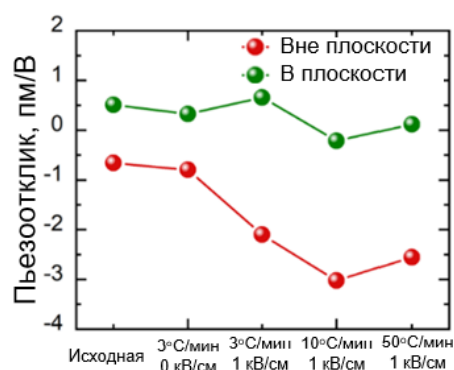


Рисунок 5.11 – Средние пьезоотклики вне плоскости и в плоскости, извлеченные путем анализа соответствующих изображений с Рисунка 5.11.

Среднее значение пьезоотклика (Таблица 1, Рисунок 5.11) в керамике при быстром охлаждении ($10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ и $50^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) увеличивается вместе с уширением гистограммы (Рисунок 5.10г,д и Рисунок 5.10и,к соответственно).

Показано, что перестройка доменной структуры и величина усредненного пьезоэлектрического отклика существенно зависят от скорости охлаждения. Низкие скорости охлаждения обеспечивают лучшую компенсацию механических напряжений и деполяризующего поля, что стимулирует уменьшение размеров доменов и приводит к формированию 180-градусной нанодоменной структуры. При быстром охлаждении компенсация механических напряжений невозможна из-за: (1) ограниченной скорости двойникования в керамике и, (2) неизбежного

температурного градиента в направлении «вне плоскости», что приводит к образованию больших сегнетоэластических доменов с преобладающей ориентацией спонтанной поляризации вдоль направления поля.

5.3. Краткие выводы.

На основе результатов, полученных при исследовании формирования доменной структуры при сегнетоэлектрическом фазовом переходе, можно сделать следующие краткие выводы:

1. Наблюдаемый выше температуры сегнетоэлектрического фазового перехода контраст СМПО-сигнала связан с пьезоэлектрическим эффектом от остаточных областей полярной фазы.

2. Существование полярной фазы выше номинальной T_c обусловлено влиянием полей, создаваемых зарядами объемного экранирования, локализованными на макроскопических дефектах и границах зерен.

3. После цикла нагрева-охлаждения возможно восстановление исходного состояния доменной структуры (эффект памяти), вызванное наличием в парафазе медленно релаксирующего поля объемного экранирования, пространственное распределение которого соответствует исходной доменной структуре.

4. Эффект памяти может быть искажен переключением под действием возникающего при охлаждении пироэлектрического поля.

5. Эффективная ориентация поляризации в керамике при медленном охлаждении в однородном электрическом поле обусловлена выполнением условий для компенсации возникающих механических напряжений и пироэлектрических полей.

Заключение

Проведенные исследования эволюции доменной структуры при переключении поляризации и сегнетоэлектрическом фазовом переходе в керамике титаната бария позволили сделать следующие основные выводы:

1. Разработана улучшенная экспериментальная методика количественной оценки величины смещения поверхности под действием электрического поля зонда атомно-силового микроскопа.

2. Исходная доменная структура в отдельных зернах керамики, полученная после термической деполяризации, состоит из супердоменов с двойниками различной ориентации и 180-градусными доменными стенками. В однородном электрическом поле изменяется только двойниковая структура внутри супердоменов.

3. При локальном переключении в монокристаллах с исходной доменной структурой в *c*-доменах наблюдалось изменение зависимости от времени радиуса домена, вызванное слиянием растущего домена с нанодоменами, возникшими при охлаждении после фазового перехода.

4. Значения полей активации и смещения, полученные в результате анализа зависимости от времени размера *c*-домена при локальном переключении в керамике значительно меньше, чем в монокристалле.

5. Впервые выявленное существование доменной структуры и локального пьезоотклика в керамике при температуре выше фазового перехода, более чем на 30°C, подтверждает частичное сохранение полярного состояния.

Перспективы дальнейшей разработки темы:

Разработанные в результате выполнения диссертационной работы подходы и методы будут применены для дальнейшего исследования эволюции доменной структуры при переключении поляризации и фазовых переходах в широком классе сегнетоэлектрических керамик, а также будут использованы для развития методов управления доменной структурой сегнетоэлектрических керамик с целью улучшения их диэлектрических и электромеханических характеристик.

Список условных обозначений и сокращений

ВТО	– титанат бария
E_{ex}	– внешнее электрическое поле
P_s	– спонтанная поляризация
ε'	– диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектрика
g	– размер зерна
P_r	– остаточная поляризация
СЗМ	– сканирующая зондовая микроскопия
E_C^+	– коэрцитивное поле
E_C^-	– коэрцитивное поле
P_{Sat}	– насыщение поляризации
P_{max}	– максимальное измеренное значение поляризации
E_B	– поле смещения
C_m	– измерительная емкость
R_m	– измерительное сопротивление
j	– ток переключения
U_{sw}	– приложенное напряжение
A	– площадь электрода
ΔP	– изменение поляризации
t	– время
Q_s	– полный переключенный заряд
d	– толщина сегнетоэлектрического конденсатора
СМПО	– силовая микроскопия пьезоэлектрического отклика
θ	– фаза СМПО
R	– амплитуда СМПО
C_t	– емкость зонда
R_{tip}	– радиус зонда
$E_{th.3D}$	– пороговое поле
E_{loc}	– локальное электрическое поле

E_{rd}	– остаточное деполяризующее поле
E_{bulk}	– поле объемного экранирования
(R)	– неэффективность экранирования
t_s	– время переключения
τ_{scr}	– время экранирования
PZT	– цирконат-титанат свинца
XRD	– рентгенодифракционный анализ
$E_{ex.scr}$	– поле внешнего экранирования
E_{dep}	– деполяризующее поле
E_b	– поля объемного экранирования.
$ Z $	– импеданс системы
h	– толщина образца,
ϵ_0	– электрическая постоянная
f	– частота
R_{tip}	– радиус зонда
C_t	- емкость зонда
E_{tip}	– поле приложенное зондом
U_{sw}	- приложенное напряжение
$\delta=1$ нм	— расстояние между зондом и образцом
r	— расстояние от зонда
dT/dt	– скорость охлаждения
СЗМ	– сканирующий зондовый микроскоп
α	– угол
ψ	– параметр
u_z	– компонента деформации вне плоскости
u_x	– компонента деформации в плоскости
u_y	– компонента деформации в плоскости
L	– длина кантилевера
L_c	– расстояние до кантилевера
Z	– ось

X	– ось
Z	– зигзагообразная структура (zigzag)
h	– рыба кость (herringbone)
w	– водяной знак (watermark)
T_C	– температура Кюри
E_{ac}	– поле активации
E_b	– внутреннее поле смещения
v_∞	– максимальная скорость стенки
ω	– частота модулирующего напряжения
d_{33}	– компонента пьезоэлектрического тензора
E_{pyr}	– пьезоэлектрическое поле
U_{mod}	– амплитуда модулирующего напряжения
СЭМ	– сканирующая электронная микроскопия
M_{33}	– электрострикционный отклик

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Damjanovic, D., Contribution of the irreversible displacement of domain walls to the piezoelectric effect in barium titanate and lead zirconate titanate ceramics / D. Damjanovic, M. Demartin // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1997. – Vol. 9. – № 23. – P. 4943–4953.
2. Arlt, G., The role of domain walls on the dielectric, elastic and piezoelectric properties of ferroelectric ceramics / G. Arlt // *Ferroelectrics*. – 1987. – Vol. 76. – № 1. – P. 451–458.
3. Wada, S., Enhanced piezoelectric properties of barium titanate single crystals with different engineered-domain sizes / S. Wada et al. // *J. Appl. Phys.* – 2005. – Vol. 98. – № 1. – 014109.
4. Wull, B., Barium titanate: a new ferroelectric / B. Wull // *Nature*. – 1946. – Vol. 157. – № 3998. – P. 808–808.
5. von Hippel, A., High dielectric constant ceramics / A. von Hippel et al. // *Ind Eng Chem*. – 1946. – Vol. 38. – № 11. – P. 1097–1109.
6. Philippot, G., Supercritical fluid technology: a reliable process for high quality BaTiO₃ based nanomaterials / G. Philippot et al. // *Advanced Powder Technology*. – 2014. – Vol. 25. – № 5. – P. 1415–1429.
7. Borodina, V. V., Effect of mechanical stresses on the domain structure of barium titanate single crystals / V.V. Borodina, S.O. Kramarov // *Russian Technological Journal. RTU MIREA*. – 2020. – Vol. 8. – № 4. – P. 66–78.
8. Хиппель, А.Р. Диэлектрики и волны / А.Р. Хиппель // Москва: Издательство Иностранной Литературы, Ред. Литературы по вопросам техники. – 1960. – 439 с.
9. Waser, R. Polar Oxides: properties, characterization, and imaging / R. Waser, U. Böttger, S. Tiedke, // Weinheim: John Wiley & Sons. – 2006.
10. Damjanovic, D., Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics / D. Damjanovic // *Reports on Progress in Physics*. – 1998. – Vol. 61. – № 9. – P. 1267–1324.

11. Buessem, W. R. Phenomenological theory of high permittivity in fine-grained barium titanate / W. R. Buessem, L. E. Cross, A. K. Goswami // Journal of the American Ceramic Society. – 1966. – Vol. 49. – № 1. – P. 33–36.
12. Pohanka, R. C. Effect of internal stress on strength of BaTiO₃ / // Journal of the American Ceramic Society – 1976. – Vol. 59. – № 1. – P. 71–74.
13. Arlt, G., Twinning in ferroelectric and ferroelastic ceramics: stress relief / G. Arlt // J. Mater. Sci. – 1990. – Vol. 25. – № 6. – P. 2655–2666.
14. Sawyer, C.B. Rochelle salt as a dielectric / C.B Sawyer, C.H. Tower // Physical Review. 1930. – Vol. 35. – № 3. – P. 269–273.
15. Merz, W.J. Domain formation and domain wall motions in ferroelectric BaTiO₃ single crystals / W.J. Merz // Physical Review. – 1954. – Vol. 95. – № 3. – P. 690–698.
16. Merz, W.J. Switching time in ferroelectric BaTiO₃ and its dependence on crystal thickness / W.J. Merz // J. Appl. Phys. – 1956. – Vol. 27. – № 8. – P. 938–943.
17. Glass A.M. Investigation of the electrical properties of Sr_{1-x}Ba_xNb₂O₆ with special reference to pyroelectric detection / A.M. Glass // Journal of Applied Physics. – 1969. – Vol. 40. – № 12. – P. 4699-4713.
18. Merz W.J. The electric and optical behavior of BaTiO₃ single-domain crystals / W.J. Merz // Physical Review. – 1949. – Vol. 76. – № 8. – P. 1221-1225.
19. Dolbilov, M.A. Abnormal Domain Growth in Lithium Niobate with Surface Layer Modified by Proton Exchange / M.A. Dolbilov et al. // Ferroelectrics. – 2010. – Vol. 398. – № 1. – P. 108–114.
20. Shur, V.Ya. Nano- and micro-domain engineering in normal and relaxor ferroelectrics / V.Ya. Shur // Handbook of advanced dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials. Elsevier. – 2008. – P. 622–669.
21. Valasek, J. Piezo-Electric Activity of Rochelle Salt under Various Conditions / J. Valasek // Physical Review. – 1922. – Vol. 19. – № 5. – P. 478–491.
22. Shur, V.Ya. Correlated Nucleation and Self-Organized Kinetics of Ferroelectric Domains / V.Ya. Shur // Nucleation Theory and Applications. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. – 2005. – P. 178–214.

23. Scrymgeour, D.A. Phenomenological theory of a single domain wall in uniaxial trigonal ferroelectrics: Lithium niobate and lithium tantalate / D.A. Scrymgeour et al. // *Phys. Rev. B Condens. Matter. Mater. Phys.* – 2005. – Vol. 71. – № 18. – P. 1–13.
24. Shur, V.Ya. Domain engineering in lithium niobate and lithium tantalate: domain wall motion / V.Ya Shur. // *Ferroelectrics.* – 2006. – Vol. 340. – № 1. – P. 3–16.
25. Akhmatkhanov, A.R. Barkhausen pulses caused by domain merging in congruent lithium niobate / A.R. Akhmatkhanov et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2020. – Vol. 117. – № 2. – P. 022903.
26. Kipenko, I.A. The input of Barkhausen pulses to the switching current in congruent lithium niobate / I.A. Kipenko et al. // *Ferroelectrics.* – 2021. – Vol. 574. – № 1. – P. 156–163.
27. Baturin, I.S. Characterization of bulk screening in single crystals of lithium niobate and lithium tantalate family / I.S. Baturin et al. // *Ferroelectrics.* – 2008. – Vol. 374. – № 1. – P. 1–13.
28. Kreher, K. V. M. Fridkin: Ferroelectric Semiconductors. Consultants Bureau, a Division of Plenum Publishing Corporation, New York 1980. 318 Seiten mit 167 Bildern und 12 Tabellen, Literaturverzeichnis. Preis US \$ 69.50 / K. Kreher // *Kristall und Technik.* – 1980. – Vol. 15. – № 12. P. 1392.
29. Miller, R.C. Some experiments on the motion of 180° domain walls in BaTiO₃ / R.C. Miller // *Physical Review.* – 1958. – Vol. 111. – № 3. – P. 736–739.
30. Pan, W. Field-induced strain in single-crystal BaTiO₃ / W. Pan et al. // *Journal of the American Ceramic Society.* – 1988. – Vol. 71. – № 6. – P. C-302-C-305.
31. Jiang, B. Direct observation of two 90° steps of 180° domain switching in BaTiO₃ single crystal under an antiparallel electric field / B. Jiang et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – Vol. 93. – № 15. – P. 152905.
32. Li, Y.W. The effect of domain patterns on 180° domain switching in BaTiO₃ crystals during antiparallel electric field loading/ Y.W. Li, F.X. Li // *Appl. Phys. Lett.* – 2014. – Vol. 104. – № 4. – P. 042908.

33. Yin, J. Polarization reversal study using ultrasound / J. Yin, W. Cao // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – Vol. 79. – № 27. – P. 4556–4558.
34. Berlincourt, D. Domain processes in lead titanate zirconate and barium titanate ceramics / D. Berlincourt, H. Krueger // *J. Appl. Phys.* – 1959. – Vol. 30. – № 11. – P. 1804–1810.
35. Uchida, N. Electrostriction in Perovskite-Type Ferroelectric Ceramics / N. Uchida, T. Ikeda // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1967. – Vol. 6. – № 9. – P. 1079–1088.
36. Uchida, N. Temperature and bias characteristics of $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$ families ceramics / N. Uchida, T. Ikeda // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1965. – Vol. 4. – № 11. – P. 867–880.
37. Tsurumi, T. 90° Domain Reorientation and Electric-Field-Induced Strain of Tetragonal Lead Zirconate Titanate Ceramics / T. Tsurumi et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1997. – Vol. 36. – № 1. – P. 5970–5975.
38. Achuthan, A. Effect of residual stresses on domain switching in ferroelectric ceramic materials / A. Achuthan, C.-T. Sun // *Smart Structures and Materials 2004: Active Materials: Behavior and Mechanics.* – 2004. – Vol. 5387. – P. 379.
39. Li, S. 90° -Domain reversal in $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics / S. Li et al. // *Ferroelectrics Letters Section.* – 1993. – Vol. 16. – № 1. – P. 7–19.
40. Kamel, T.M. Double-peak switching current in soft ferroelectric lead zirconate titanate / T.M. Kamel, G. de With // *J. Appl. Phys.* – 2007. – Vol. 102. – № 4. – P. 044118.
41. Daniels, J.E. Two-step polarization reversal in biased ferroelectrics / J.E. Daniels et al. // *J. Appl. Phys.* – 2014. – Vol. 115. – № 22. – P. 224104.
42. Fancher, C.M. The contribution of 180° domain wall motion to dielectric properties quantified from in situ X-ray diffraction / C.M. Fancher et al. // *Acta Mater.* – 2017. – Vol. 126. – P. 36–43.
43. Gorfman, S. Simultaneous resonant x-ray diffraction measurement of polarization inversion and lattice strain in polycrystalline ferroelectrics / S. Gorfman et al. // *Sci. Rep.* – 2016. – Vol. 6. – № 1. – P. 20829.

44. Arlt, G. Switching and dielectric nonlinearity of ferroelectric ceramics / G. Arlt // *Ferroelectrics*. – 1996. – Vol. 189. – № 1. – P. 91–101.
45. Arlt, G. A model for switching and hysteresis in ferroelectric ceramics / G. Arlt // *Integrated Ferroelectrics*. – 1997. – Vol. 16. – № 1–4. – P. 229–236.
46. Keve, E.T. Phase identification and domain structure in PLZT ceramics / E.T. Keve, K.L. Bye // *J Appl Phys*. – 1975. – Vol. 46. – № 2. – P. 810–818.
47. Yamada, A. Poling field dependence of ferroelectric domains in tetragonal lead zirconate titanate ceramics / A. Yamada et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1996. – Vol. 35. – № 1. – P. 5232–5235.
48. Ogawa, T. Poling field dependence of ferroelectric properties and crystal orientation in rhombohedral lead zirconate titanate ceramics / T. Ogawa, K. Nakamura // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1998. – Vol. 37. – № 1. – P. 5241–5245.
49. Kruger, G. Domain wall motion concept to describe ferroelectric rhombohedral PLZT ceramics / G. Kruger // *Ferroelectrics*. – 1976. – Vol. 11. – № 1. – P. 417–422.
50. Schmidt, N.A. Coercive force and 90° domain wall motion in ferroelectric PLZT ceramics with square hysteresis loops / N.A. Schmidt // *Ferroelectrics*. – 1981. – Vol. 31. – № 1. – P. 105–111.
51. Gerthsen, P. Coercive field in fine-grained PLZT ceramics / P. Gerthsen, G. Kruger // *Ferroelectrics*. – 1976. – Vol. 11. – № 1. – P. 489–492.
52. Schultheiß, J. Revealing the sequence of switching mechanisms in polycrystalline ferroelectric/ferroelastic materials / J. Schultheiß et al. // *Acta Mater.* – 2018. – Vol. 157. – P. 355–363.
53. Kholkin, A.L. Nanoscale characterization of polycrystalline ferroelectric materials for piezoelectric applications / A.L. Kholkin et al. // *J. Electroceram.* – 2007. – Vol. 19. – № 1. – P. 83–96.
54. Pertsev, N.A. Quasi-one-dimensional domain walls in ferroelectric ceramics: Evidence from domain dynamics and wall roughness measurements / N.A. Pertsev et al. // *J. Appl. Phys.* – 2011. – Vol. 110. – № 5. – P. 052001.

55. Cho, Y. Nanodomain manipulation for ultrahigh density ferroelectric data storage / Y. Cho et al. // *Nanotechnology*. – 2006. – Vol. 17. – № 7. – P. S137–S141.
56. Rodriguez, B.J. Domain growth kinetics in lithium niobate single crystals studied by piezoresponse force microscopy / B.J. Rodriguez et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 86. – № 1.
57. Mele, E.J. Screening of a point charge by an anisotropic medium: Anamorphoses in the method of images / E.J. Mele // *Am. J. Phys.* – 2001. – Vol. 69. – № 5. – P. 557–562.
58. Starkov, A. Theoretical model of SPM-tip electrostatic field accounting for dead layer and domain wall / A. Starkov, I. Starkov // *Proc. 2012 21st IEEE Int. Symp. Appl. Ferroelectr.* – 2012. – P. 1-4.
59. Terabe, K. Microscale to nanoscale ferroelectric domain and surface engineering of a near-stoichiometric LiNbO₃ crystal / K. Terabe et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – Vol. 82. – № 3. – P. 433–435.
60. Alikin, D.O. Tip-induced domain growth on the non-polar cuts of lithium niobate single-crystals / D.O. Alikin et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2015. – Vol. 106. – № 18. – 182902.
61. Ievlev, A. Symmetry breaking and electrical frustration during tip-induced polarization switching in the nonpolar cut of lithium niobate single crystals / A. Ievlev et al. // *ACS Nano*. – 2015. – Vol. 9. – № 1. – P. 769–777.
62. Lilienblum, M. Determination of the effective coercive field of ferroelectrics by piezoresponse force microscopy / M. Lilienblum, E. Soergel // *J. Appl. Phys.* – 2011. – Vol. 110. – № 5. – P. 052012.
63. Gruverman, A. Imaging and control of domain structures in ferroelectric thin films via scanning force microscopy / A. Gruverman, O. Auciello, H. Tokumoto // *Annual Review of Materials Science*. – 1998. – Vol. 28. – № 1. – P. 101–123.
64. Rodriguez, B.J. Domain growth kinetics in lithium niobate single crystals studied by piezoresponse force microscopy / B.J. Rodriguez et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 86. – № 1. – P. 012906.

65. Lilienblum, M. Anomalous domain inversion in LiNbO_3 single crystals investigated by scanning probe microscopy / M. Lilienblum, E. Soergel // *J. Appl. Phys.* – 2011. – Vol. 110. – № 5. – P. 052018.
66. Kalinin, S.V. Spatial resolution, information limit, and contrast transfer in piezoresponse force microscopy / S.V. Kalinin et al. // *Nanotechnology.* – 2006. – Vol. 17. – № 14. – P. 3400–3411.
67. Tybell, T. Domain Wall Creep in Epitaxial / T. Tybell et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – Vol. 89. – № 9. – P. 097601.
68. Agronin, A. Dynamics of ferroelectric domain growth in the field of atomic force microscope / A. Agronin et al. // *J. Appl. Phys.* – 2006. – Vol. 99. – № 10. – P. 104102.
69. Rodriguez, B.J. Web-like domain structure formation in barium titanate single crystals / B.J. Rodriguez, L.M Eng., A. Gruverman // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – Vol. 97. – № 4. – P. 042902.
70. Molotskii M. Generation of ferroelectric domains in atomic force microscope / M. Molotskii // *J. Appl. Phys.* – 2003. – Vol. 93. – № 10. – P. 6234–6237.
71. Molotskii, M. Ferroelectric Domain Breakdown / M. Molotskii, Y. Rosenwaks, G. Rosenman // *Annu. Rev. Mater. Res.* – 2007. – Vol. 37. – № 1. – P. 271–296.
72. Bdikin, I.K. Ferroelectric domain structure of $\text{PbZr}_{0.35}\text{Ti}_{0.65}\text{O}_3$ single crystals by piezoresponse force microscopy / I.K. Bdikin et al. // *J. Appl. Phys.* – 2011. – Vol. 110. – № 5. – P. 052003.
73. Rosenwaks, Y. Ferroelectric domain engineering using atomic force microscopy tip arrays in the domain breakdown regime / Y. Rosenwaks et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 86. – № 1. – P. 012909.
74. Tayebi, N. Nanopencil as a wear-tolerant probe for ultrahigh density data storage / N. Tayebi et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – Vol. 93. – № 10. – P. 103112.
75. Liu, X. Thermal stability of LiTaO_3 domains engineered by scanning force microscopy / X. Liu, K. Kitamura, K. Terabe // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – Vol. 89. – № 14. – P. 142906.

76. Gruverman, A.L. Scanning force microscopy studies of domain structure in BaTiO₃ single crystals / A.L. Gruverman, J. Hatano, H.T. Tokumoto // Jpn. J. Appl. Phys. – 1997. – Vol. 36. – № 4R. – P. 2207.
77. Abplanalp, M. Mapping the domain distribution at ferroelectric surfaces by scanning force microscopy / M. Abplanalp, L.M. Eng, P. Günter // Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. – 1998. – Vol. 66. – № 7. – P. S231–S234.
78. Molotskii, M.I. Decay of ferroelectric domains formed in the field of an atomic force microscope / M.I. Molotskii, M.M. Shvebelman // J. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 97. – № 8. – P. 084111.
79. Turygin, A. P. Characterization of domain structure and domain wall kinetics in lead-free Sr²⁺ doped K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ piezoelectric ceramics by piezoresponse force microscopy / A.P. Turygin et al. // Ferroelectrics. – 2017. – Vol. 508. – № 1. – P. 77–86.
80. Turygin, A.P. Domain structures and local switching in lead-free piezoceramics Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.90}Zr_{0.10}O₃ / A.P. Turygin et al. // J. Appl. Phys. – 2015. – Vol. 118. – № 7. – P. 072002.
81. Alikin, D.O. The effect of phase assemblages, grain boundaries and domain structure on the local switching behavior of rare-earth modified bismuth ferrite ceramics / D.O. Alikin et al. // Acta Mater. – 2017. – Vol. 125. – P. 265–273.
82. Baturin, I.S. Characterization of bulk screening in single crystals of lithium niobate and lithium tantalate family / I.S. Baturin et al. // Ferroelectrics. – 2008. – Vol. 374. – № 1. – P. 1–13.
83. Miller, R.C. Mechanism for the Sidewise Motion of 180° Domain Walls in Barium Titanate / R.C. Miller, G. Weinreich // Physical Review. – 1960. – Vol. 117. – № 6. – P. 1460–1466.
84. Shur, V.Ya. Correlated Nucleation and self-organized kinetics of ferroelectric domains / V.Ya. Shur // Nucleation Theory and Applications. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. – 2005. – P. 178–214.

85. Shur, V.Ya. Kinetics of ferroelectric domains: Application of general approach to LiNbO_3 and LiTaO_3 / V.Ya. Shur // *Frontiers of ferroelectricity*. Boston, MA: Springer US. – P. 199–210.
86. Shur, V.Ya. Kinetics of ferroelectric domain structure: Retardation effects / V.Ya. Shur, E.L. Romyantsev // *Ferroelectrics*. – 1997. – Vol. 191. – № 1. – P. 319–333.
87. Shur, V.Ya. Fast polarization reversal process : evolution of ferroelectric domain structure in thin films / V.Y. Shur // *Ferroelectric thin films: synthesis and basic properties : Ferroelectricity and related phenomena* / eds. C. Paz de Araujo, J.F. Scott, G.W. Taylor. – Amsterdam: Gordon and Breach, 1996. – Vol. 10. – Chapter 6. – P. 580.
88. Lines, M.E. Principles and applications of ferroelectrics and related materials / M.E. Lines, A.M. Glass, G. Burns // *Phys. Today*. – 1978. – Vol. 31. – № 9. – P. 56–58.
89. Batchko, R.G. Backswitch poling in lithium niobate for high-fidelity domain patterning and efficient blue light generation / R.G. Batchko et al. // *Applied Physics Letters*. – 1999. – Vol. 75. – № 12. – P. 1673.
90. Shur, V.Ya. Complex study of bulk screening processes in single crystals of lithium niobate and lithium tantalate family / V.Ya. Shur et al. // *Physics of the Solid State*. – 2010. – Vol. 52. – № 10. – P. 2147–2153.
91. Li, J. Simple, high- resolution interferometer for the measurement of frequency-dependent complex piezoelectric responses in ferroelectric ceramics / J. Li, P. Moses, D. Viehland // *Review of Scientific Instruments*. – 1995. – Vol. 66. – № 1. P. 215–221.
92. Zhang, Q.M Laser interferometer for the study of piezoelectric and electrostrictive strains / Q.M. Zhang, W.Y. Pan, L.E. Cross // *J. Appl. Phys.* – 1988. – Vol. 63. – № 8. – P. 2492–2496.
93. Yimnirun, R. A single-beam interferometer with sub-angstrom displacement resolution for electrostriction measurements / R. Yimnirun et al. // *Meas. Sci. Technol.* – 2003. – Vol. 14. – № 6. – P. 766–772.

94. Sogr, A.A. Observation of the domain structure of ferroelectrics with the scanning electron microscope / A.A. Sogr, I.B. Kopylova // *Ferroelectrics*. – 1997. – Vol. 191. – № 1. – P. 193–198.
95. Potnis, P.R. A review of domain modelling and domain imaging techniques in ferroelectric crystals / P.R. Potnis, N.T. Tsou, J.E. Huber // *Materials*. – 2010. – Vol. 4. – № 2. – P. 417–447.
96. Sogr, A.A. The domain contrast and polarization reversal of TGS crystals by scanning electron microscopy in EBIC mode / A.A. Sogr, I.B. Kopylova // *Ferroelectrics*. – 1995. – Vol. 172. – № 1. – P. 217–220.
97. Reichmann, A. In situ mechanical compression of polycrystalline BaTiO₃ in the ESEM / A. Reichmann et al. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2014. – Vol. 34. – № 10. – P. 2211–2215.
98. Soergel, E. Piezoresponse force microscopy (PFM) / E. Soergel // *J. Phys. D Appl. Phys.* – 2011. – Vol. 44. – № 46. – 464003.
99. Jungk, T. Quantitative analysis of ferroelectric domain imaging with piezoresponse force microscopy / T. Jungk, Á. Hoffmann, E. Soergel // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – Vol. 89. – № 16. – P.163507.
100. Balke, N. Quantification of surface displacements and electromechanical phenomena via dynamic atomic force microscopy / N. Balke et al. // *Nanotechnology*. Institute of Physics Publishing – 2016. – Vol. 27. – № 42. – 425707.
101. Alikin, D.O. Calibration of the in-plane PFM response by the lateral force curves / D.O. Alikin et al. // *Ferroelectrics*. – 2020. – Vol. 559. – № 1. – P. 15–21.
102. Mele, E.J. Screening of a point charge by an anisotropic medium: Anamorphoses in the method of images / E.J. Mele // *Am. J. Phys.* – 2001. – Vol. 69. – № 5. – P. 557–562.
103. Rodriguez, B.J. Domain growth kinetics in lithium niobate single crystals studied by piezoresponse force microscopy / B.J. Rodriguez et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 86. – № 1. – 012906.

104. Van der Zwan, G. Dielectric friction and ionic hydration near boundaries: Image charge effects / G. Van der Zwan, R.M. Mazo // *J. Chem. Phys.* – 1985. – Vol. 82. – № 7. – P. 3344–3349.
105. Bradler, S. Theoretical model for the cantilever motion in contact-resonance atomic force microscopy and its application to phase calibration in piezoresponse force and electrochemical strain microscopy / S. Bradler et al. // *J. Appl. Phys.* 2016. – Vol. 120. – № 16. – P. 165107.
106. Chen, Q.N. Imaging space charge regions in Sm-doped ceria using electrochemical strain microscopy / Q.N. Chen, S.B. Adler, J. Li // *Appl. Phys. – Lett.* 2014. – Vol. 105. – № 20. – P. 201602.
107. Gomez, A. Diminish electrostatic in piezoresponse force microscopy through longer or ultra-stiff tips / A. Gomez, T. Puig, X. Obradors // *Appl. Surf. Sci.* – 2018. – Vol. 439. – P. 577–582.
108. Hong, S. Principle of ferroelectric domain imaging using atomic force microscope / S. Hong et al. // *J. Appl. Phys.* – 2001. – Vol. 89. – № 2. – P. 1377–1386.
109. Kim S. et al. Electrostatic-free piezoresponse force microscopy // *Sci. Rep.* – 2017. – Vol. 7. – № 1. – P. 41657.
110. Seol D. et al. Determination of ferroelectric contributions to electromechanical response by frequency dependent piezoresponse force microscopy // *Sci. Rep.* – 2016. – Vol. 6. – № 1. – P. 30579.
111. Abdollahi A. et al. Converse flexoelectricity yields large piezoresponse force microscopy signals in non-piezoelectric materials // *Nat. Commun.* – 2019. – Vol. 10. – № 1. – P. 1266.
112. Johann, F. Sol-gel derived ferroelectric nanoparticles investigated by piezoresponse force microscopy / F. Johann et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – Vol. 95. – № 20. – P. 202901.
113. Munz, M. Force calibration in lateral force microscopy: a review of the experimental methods / M. Munz // *J. Phys. D Appl. Phys.* – 2010. – Vol. 43. – № 6. – P. 063001.

114. Fujisawa, S. Lateral force curve for atomic force/lateral force microscope calibration / S. Fujisawa et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – Vol. 66. – № 4. – P. 526–528.
115. Baek, S.H. Reliable polarization switching of BiFeO₃ / S.H. Baek, C.B. Eom // *Philosophical transactions of the royal society A: mathematical, physical and engineering sciences.* – 2012. – Vol. 370. – № 1977. – P. 4872–4889.
116. Gorfman, S. Simultaneous resonant x-ray diffraction measurement of polarization inversion and lattice strain in polycrystalline ferroelectrics / S. Gorfman et al. // *Sci. Rep.* – 2016. – Vol. 6. – № 1. – P. 20829.
117. Fancher, C.M. The contribution of 180° domain wall motion to dielectric properties quantified from in situ X-ray diffraction / C.M. Fancher et al. // *Acta Mater.* – 2017. – Vol. 126. – P. 36–43.
118. Forsbergh, P.W. Domain structures and phase transitions in barium titanate / P.W. Forsbergh // *Physical Review.* – 1949. – Vol. 76. – № 8. – P. 1187–1201.
119. Shur, V.Ya. In situ investigation of formation of self-assembled nanodomain structure in lithium niobate after pulse laser irradiation / V.Ya. Shur et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – Vol. 99. – № 8. – P. 082901.
120. Pryakhina, V.I. As-grown domain structure in lithium tantalate with spatially nonuniform composition / V.I. Pryakhina et al. // *Ferroelectrics.* – 2018. – Vol. 525. – № 1. – P. 47–53.
121. Rodriguez, B.J. Domain growth kinetics in lithium niobate single crystals studied by piezoresponse force microscopy / B.J. Rodriguez et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 86. – № 1. – P. 012906.
122. Chynoweth, A.G. Surface space-charge layers in barium titanate / A.G. Chynoweth // *Physical Review.* – 1956. – Vol. 102. – № 3. – P. 705–714.
123. Savage, A. Asymmetric hysteresis loops and the pyroelectric effect in triglycine sulfate / A. Savage, R.C. Miller // *J. Appl. Phys.* – 1959. – Vol. 30. – № 11. – P. 1646–1648.

124. Alikin, D.O. Tip-induced domain growth on the non-polar cuts of lithium niobate single-crystals / D.O. Alikin et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2015. – Vol. 106. – № 18. – P. 182902.
125. Esin, A.A. Tilt control of the charged domain walls in lithium niobate / A.A. Esin, A.R.Akhmatkhanov, V.Ya. Shur // *Appl. Phys. Lett.* – 2019. – Vol. 114. – № 9. – P. 092901.
126. Shur, V.Ya. Light-induced ordering of nanodomains in lithium tantalate as a result of multiple scanning by IR laser irradiation / V.Ya. Shur et al. // *J. Appl. Phys.* – 2023. – Vol. 133. – № 1. – P. 014105.
127. Gopalan, V. Switching kinetics of 180° domains in congruent LiNbO₃ and LiTaO₃ crystals / V. Gopalan, T.E. Mitchell, K.E. Sicakfus // *Solid State Commun.* – 1998. – Vol. 109. – № 2. – P. 111–117.
128. Kalinin S.V. Vector Piezoresponse force microscopy / S.V. Kalinin et al. // *Microscopy and microanalysis.* – 2006. – Vol. 12. – № 03. – P. 206–220.
129. Pugachev, A.M. Broken local symmetry in paraelectric BaTiO₃ proved by second harmonic generation / A.M. Pugachev et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2012. – Vol. 108. – № 24. – P. 247601.
130. Bencan, A. Atomic scale symmetry and polar nanoclusters in the paraelectric phase of ferroelectric materials / A. Bencan et al. // *Nat. Commun.* – 2021. – Vol. 12. – № 1. – P. 3509.
131. Alikin, D.O. Quantitative phase separation in multiferroic Bi_{0.88} Sm_{0.12}FeO₃ ceramics via piezoresponse force microscopy / D.O. Alikin et al. // *J. Appl. Phys.* – 2015. – Vol. 118. – № 7. – P. 072004.
132. Shur, V.Ya. Polarization reversal induced by heating-cooling cycles in MgO doped lithium niobate crystals / V.Ya. Shur et al. // *J. Appl. Phys.* – 2013. – Vol. 113. – № 18. – P. 187211.
133. Alikin, D. Strain-polarization coupling mechanism of enhanced conductivity at the grain boundaries in BiFeO₃ thin films / D. Alikin et al. // *Appl. Mater. Today.* – 2020. – Vol. 20 – P. 100740.

Список публикаций по теме диссертации

Статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами цитирований и рекомендованных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

- A1 Alikin D.O. / Calibration of the in-plane PFM response by the lateral force curves / D.O. Alikin, A.S. Abramov, M.S. Kosobokov, **L.V. Gimadeeva**, K.N. Romanyuk, V. Slabov, V.Ya. Shur, A.L. Kholkin // *Ferroelectrics*. – 2020. – V. 559. – №1. – P. 15-21. – 0,5 п.л./**0,1 п.л.**
- A2 Gimadeeva L.V. / Study of the electric field-induced domain structure transformation in BaTiO₃ ceramics by high resolution methods / **L.V. Gimadeeva**, D.O. Alikin, A.S. Abramov, D.S. Chezganov, Q. Hu, X. Wei, V.Ya. Shur // *Ferroelectrics*. – 2020. – Vol. 559. – №1. – P. 83-92. – 0,7 п.л./**0,2 п.л.**
- A3 Abramov A.S. / Local polarization reversal in barium titanate single crystals and ceramics / A.S. Abramov, **L.V. Gimadeeva**, D.O. Alikin, Q. Hu, X. Wei, V.Ya. Shur // *Ferroelectrics*. – 2021. – V. 574. – №1. – P.1-7. – 0,5 п.л./**0,2 п.л.**
- A4 Alikin D.O. / In-plane polarization contribution to the vertical piezoresponse force microscopy signal mediated by the cantilever “buckling” / D.O. Alikin, **L.V. Gimadeeva**, A.V. Ankudinov, Q. Hu, V.Ya. Shur, A.L. Kholkin // *Applied Surface Science* – 2021. – V. 543. – 148808. – 0,4 п.л./**0,1 п.л.**
- A5 **Gimadeeva L.V.** / The influence of the cooling rate onto efficiency of the poling by field cooling of BaTiO₃ ceramics/ **L.V. Gimadeeva**, Q. Hu, X. Wei, D.O. Alikin, V.Ya. Shur// *Ferroelectrics*. – 2023. – V. 605. – №1. – P. 36-42. – 0,4 п.л./**0,1 п.л.**

Тезисы международных и всероссийских научных конференций:

- Gimadeeva L. / Domain structure of BaTiO₃ ceramics before and after poling / **L. Gimadeeva**, D. Alikin, A. Abramov, Q. Hu, D. Chezganov, X. Wei, V. Shur // Abstract Book of Joint International Conference Scanning Probe Microscopy. Russia-China Workshop on Dielectric and Ferroelectric Materials, Ekaterinburg, Russia, August 25-28, 2019. P. 152. – 0,1 п.л./**0,04 п.л.**

2. Gimadeeva L. / Domain structure evolution during polarization reversal in polycrystalline barium titanate ceramics / **L. Gimadeeva**, D. Alikin, A. Abramov, Q. Hu, D. Chezganov, X. Wei, V. Shur // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития) («LFPM-2019»). Труды Восьмого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума, Ростов-на-Дону, Россия, 25–27 сентября, 2019. С. 161. – 0,1 п.л./**0,05 п.л.**
3. Gimadeeva L.V. / Study of the electric field-induced domain structure transformation in BaTiO₃ ceramics by high resolution methods / **L.V. Gimadeeva**, D.O.Alikin, A.S. Abramov, D.S. Chezganov, Q. Hu, X. Wei, V.Ya. Shur, A.P. Turygin // Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2020. [Электронный ресурс]: тезисы докладов VII Международной молодежной научной конференции, посвященной 100-летию Уральского федерального университета, Екатеринбург, Россия, 18-22 мая, 2020. С. 184. – 0,1 п.л./**0,03 п.л.**
4. Gimadeeva L. / In-plane polarization contribution to the vertical piezoresponse force microscopy signal mediated by the cantilever “buckling” / **L. Gimadeeva**, D. Alikin, A. Ankudinov, A. Kholkin // Book of Abstracts 3rd International Conference on Nanomaterials Science and Mechanical Engineering, University of Aveiro, Portugal, July 7-10, 2020. P. 134. – 0,1 п.л./**0,03 п.л.**
5. Gimadeeva L. / Study of transgranular domain structure in BaTiO₃ ceramics by high resolution methods / **L. Gimadeeva**, D. Alikin, A. Abramov, A. Turygin, Q. Hu, X. Wei, V. Shur // Book of Abstracts Electroceramics XII 2020 Online Conference, Darmstadt, Germany, August 24-28, 2020. P. 267. – 0,1 п.л./**0,05 п.л.**
6. Gimadeeva L.V. / In-plane polarization contribution to the vertical piezoresponse force microscopy signal mediated by the cantilever “buckling” / **L.V. Gimadeeva**, D.O. Alikin, A.V. Ankudinov, Q. Hu, A.L. Kholkin, V.Ya. Shur // Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2021. [Электронный ресурс]: тезисы докладов VIII Международной молодежной научной конференции, Екатеринбург,

- Россия, 17-21 мая, 2021. С. 209. – 0,1 п.л./**0,04 п.л.**
7. Gimadeeva L.V. / In-plane polarization contribution to the vertical piezoresponse force microscopy signal mediated by the cantilever “buckling” / **L.V. Gimadeeva**, D.O. Alikin, A.V. Ankudinov, Q. Hu, A.L. Kholkin, V.Ya. Shur // Book of Abstracts IEEE ISAF-ISIF-PFM 2021, Virtual conference, May 16-21, 2021. P. 1. – 0,1 п.л./**0,04 п.л.**
 8. Гимадеева Л.В. / Исходная доменная структура и кинетика доменов при локальном переключении поляризации в монокристаллах и в керамике титаната бария / **Л.В. Гимадеева**, А.С. Абрамов, Д.О. Аликин, Q. Hu, X. Wei, В.Я. Шур // Нанопизика и наноэлектроника. Труды XXV Международного симпозиума, Нижний Новгород, Россия, 9–12 марта, 2021. С. 293. – 0,1 п.л./**0,05 п.л.**
 9. Гимадеева Л.В. / Эффект сохранения полярного состояния выше температуры фазового перехода в керамике BaTiO₃ / **Л.В. Гимадеева**, Д.О. Аликин, Q. Hu, X. Wei, В.Я. Шур // Программа и сборник тезисов: Международный семинар "Фазовые переходы и неоднородные состояния в оксидах" International Workshop PTISO22, Казань, Россия, 4-8 июля, 2022. С. 73. – 0,1 п.л./**0,04 п.л.**
 10. Гимадеева Л.В. / Сохранение полярного состояния выше температуры фазового перехода в керамике титаната бария / **Л.В. Гимадеева**, Д.О. Аликин, Q. Hu, X. Wei, В.Я. Шур // Сборник тезисов IV семинара «Современные нанотехнологии» (IWMN-2022), Екатеринбург, Россия, 24-27 августа, 2022. С. 145. – 0,1 п.л./**0,05 п.л.**
 11. Gimadeeva L.V. / The effect of the polar state conservation above the Curie temperature in barium titanate ceramics / **L.V. Gimadeeva**, D.O. Alikin, A.D. Ushakov, Q. Hu, X. Wei, V.Ya. Shur // Международный семинар по физике сегнетоэластиков: материалы 10 (15) международного семинара, Воронеж, Россия, 18-21 сентября, 2022. С. 34. – 0,1 п.л./**0,05 п.л.**