

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

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2023

Работа выполнена на кафедре физики конденсированного состояния и наноразмерных систем Института естественных наук и математики ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

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

Официальные оппоненты: **Лушников Сергей Германович**, доктор физико-математических наук, ФГБУН Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук, г. Санкт-Петербург, главный научный сотрудник лаборатории физики сегнетоэлектричества и магнетизма отделения физики диэлектриков и полупроводников;

Рыбняц Андрей Николаевич, доктор физико-математических наук, ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», г. Ростов-на-Дону, главный научный сотрудник отделения сегнетопьезоматериалов, приборов и устройств Научно-исследовательский институт физики;

Пугачев Алексей Маркович, кандидат физико-математических наук, ФГБУН Институт автоматизации и электрометрии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, старший научный сотрудник лаборатории спектроскопии конденсированных сред.

Защита состоится «13» октября 2023 г. в 15:00 ч на заседании диссертационного совета **УрФУ 1.3.02.06** по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?id=12&rid=5025>

Автореферат разослан « » 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Ищенко Алексей Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень разработанности темы исследования.

Исследование эволюции доменной структуры сегнетоэлектриков является важной фундаментальной задачей физики конденсированного состояния. В настоящее время хорошо известно, что движение доменных стенок (ДС) 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 ДС, 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.

Цель работы - 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.

Для реализации поставленной цели были сформулированы следующие **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 работы заключается в следующем:

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 проведенных исследований.

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.

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 пьезоэлектриче-

ского отклика и сканирующей электронной микроскопии 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.

Положения, выносимые на защиту:

1. Отсутствие существенных смещений границ супердоменов в керамике с крупными зернами 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 зерен 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.

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 Electrocereamics 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 Ferroelectric – International Symposium on Integrated Functionalities – Piezoresponse Force Microscopy Workshop (ISAF-ISIF-PFM2021, virtual conference, 2021 г.), 10) XXV Международном симпозиуме «Нанофизика и нанoeлектроника» (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 изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ и входящих в международные базы цитирования Scopus и Web of Science, а также 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.

Структура и объем диссертации

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы научно-квалификационной работы, сформулированы цели, задачи и основные положения, выносимые на защиту, описаны объекты, методология и методы исследования, показаны актуальность и новизна полученных результатов и приведены сведения об их апробации и достоверности, предоставлена информация о публикациях и личном вкладе автора, структуре и объеме работы.

Первая глава является обзорной. В ней представлена информация об основных понятиях и определениях, используемых в физике сегнетоэлектриков, а также о структуре и основных свойствах исследуемой в работе керамики титаната бария. Детально описаны современные представления о кинетике доменной структуры и теоретические модели переключения поляризации в сегнетоэлектрической керамике и формирования доменной структуры при фазовом переходе. Представлена информация о современных методах визуализации доменных структур на поверхности и в объеме сегнетоэлектриков.

Вторая глава является методической и содержит параметры образцов, описание экспериментальных установок и использованных методик.

Исследовалась керамика титаната бария (BaTiO_3 , ВТО), синтезированная методом двухступенчатого твердофазного синтеза в Сианьском транспортном университете (Сиань, Китай) и монокристаллы ВТО, вырезанные перпендикулярно (001) оси, выращенные CrysTec GmbH (Германия). Для проведения исследований поверхность образцов полировали с последовательным уменьшением алмазного абразива до минимального размера 0,25 мкм. На финальной стадии поверхность полировали коллоидным раствором силики, что приводило к образованию неглубокого рельефа травления. Образцы после механохимической полировки были последовательно очищены ацетоном и изопропиловым спиртом и подвергались термической деполяризации при температуре 200°C в течение 1 часа, со скоростью нагрева 2°C/мин. Изображения поверхности образцов были получены с помощью оптического микроскопа VX-61 (Olympus, Япония) в отраженном свете. Визуализацию доменной структуры на поверхности с высоким пространственным разрешением проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Merlin (Carl Zeiss, Германия) и сканирующих зондовых микроскопов (СЗМ) Ntegra Aura (NT-MDT, Россия) и MFP-3D (Asylum Research, США). Анализ изменения доменной структуры осуществлялся на основе данных, полученных методом силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика СМПО до и после приложения импульсов электрического поля (Рисунок 1).

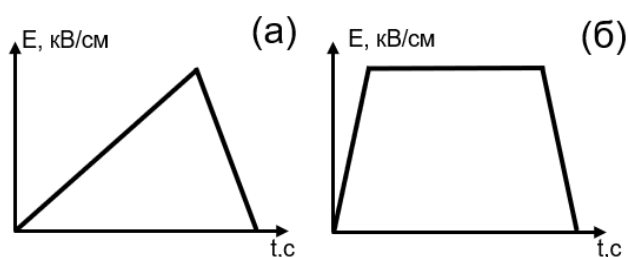


Рисунок 1. Форма импульсов напряжения, используемых для переключения поляризации. (а) растущего поля, (б) постоянного поля.

Исследование локального переключения поляризации осуществлялось с помощью проводящего зонда СЗМ и визуализации методом СМПО доменной структуры после каждого шага переключения поляризации. Полевые зависимости скорости движения ДС были определены из анализа, полученных СМПО-изображений. Скорость рассчитывалась как производная от зависимости эффективного радиуса домена от длительности импульса напряжения. Электрическое поле от зонда СЗМ оценивалось по модели «точечного заряда» с поправкой на различную емкость зонда. Емкость зонда с учетом взаимодействия между металлической сферой и образцом оценивали по формуле [4]:

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

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

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

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 [4].

Нагрев и охлаждение образцов для исследования изменения доменной структуры при фазовом переходе и измерения температурной зависимости диэлектрических и пьезоэлектрических свойств (методами диэлектрической спектроскопии и оптической интерферометрии, соответственно) осуществлялись при помощи температурного столика зондового микроскопа и термостолика Linkam THMS600 (Linkam Scientific Instruments, Великобритания). Контроль температуры поверхности керамики в процессе измерений осуществлялся при помощи микро-термопары.

В ходе исследования была разработана улучшенная методика измерения величины пьезоэлектрического отклика при помощи силовой микроскопии 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, создаваемого зондом 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).

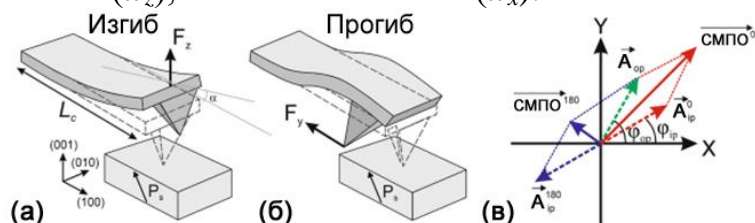


Рисунок 2. Смещение вклада изгиба и прогиба кантилевера при измерении вертикального СМПО-сигнала. Схема движения кантилевера для (а) изгиба и (б) прогиба, показывающая вклад кантилевера в вертикальный сигнал (1) вне плоскости и (2) в плоскости. (с) Векторное представление различных вкладов в вертикальный СМПО-сигнал в пространстве X-Y синхронного усилителя.

Смещение u_z приводит к изгибу кантилевера, а u_x – к прогибу (Рисунок 2). 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 2в. В тексте диссертации представлен разработанный математический подход, позволяющий разделить два этих вклада. Он заключается в сложении и вычитании X и Y компонент СМПО-изображений, полученных для ориентаций образца 0° и 180° , что позволяет разделить и построить вклад изгиба и прогиба кантилевера в виде отдельных 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_x . Чувствительность кантилевера была изучена в зависимости от положения лазерного пятна на кантилевере ($\psi = L/L_c$, Рисунок 3б,в).

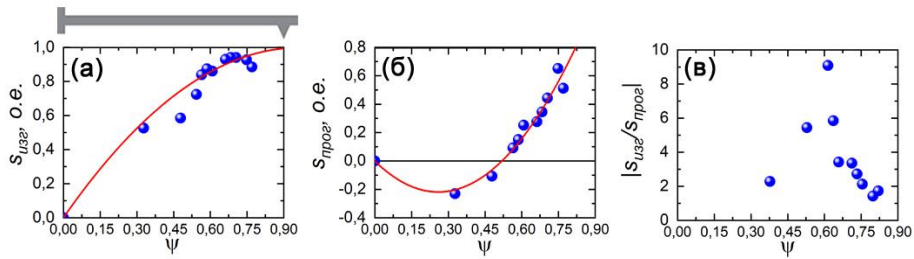


Рисунок 3. Зависимости чувствительностей кантилевера к (а) изгибу и (б) прогибу, (в) соотношение между чувствительностями в зависимости от положения лазера на кантилевере. Точки – эксперимент, линии – аппроксимация.

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_p (Рисунок 3г).

На Рисунке 4 представлены изображения доменной структуры керамики титаната бария, полученные в одной области при разных положениях лазера на кантилевере. При $\psi = 0,86$ (Рисунок 4а) наблюдается изменение фазы при вращении образца на 180 относительно кантилевера, вызванное высокой чувствительностью системы регистрации к прогибу кантилевера. В случае $\psi = 0,59$ (Рисунок 4а) наблюдается эффективное подавление вклада отклика в плоскости (Рисунок 4в), вызванное прогибом кантилевера. Таким образом, режим измерений с лазерным пятном расположенным вблизи центра кантилевера позволяет получать истинный вертикальный сигнал.

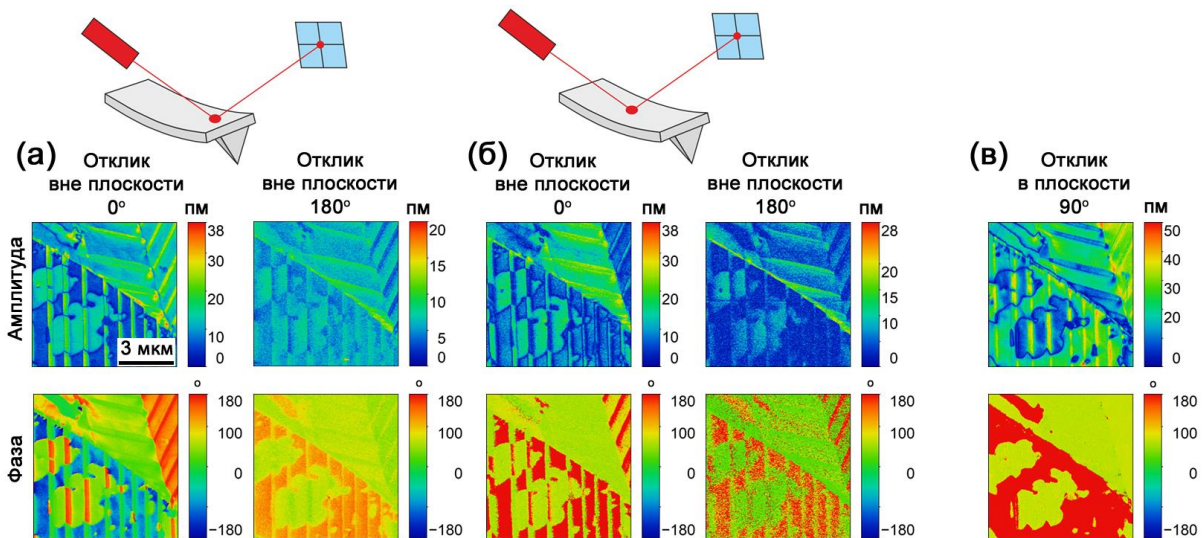


Рисунок 4. СМПО-изображения в одной области при разных положениях лазера на кантилевере. (а) вблизи свободного конца кантилевера, $\psi = 0,86$, (б,в) вблизи середины кантилевера, $\psi = 0,59$. Снижение сигнала амплитуды связано с деградацией зонда после сканирования большой площади.

Чистый вертикальный сигнал был откалиброван стандартным методом вертикальных силовых кривых с поправкой на влияние проскальзывания и динамику кантилевера. Общепринятый подход для латеральной калибровки кантилевера до сих пор отсутствует. В работе был использован метод, основанный на измерении силовых кривых, но при латеральном смещении зонда в контакте с поверхностью. В качестве модельного материала использовался монокристалл одноосного сегнетоэлектрика ниобата лития LiNbO_3 . Используемый метод калибровки допускает возможность проведения непосредственно до или после измерений СМПО. Измерение латеральных силовых кривых осуществляется при сканировании области образца размером 10-50 нм перпендикулярно оси кантилевера в стандартном контактном режиме

атомно-силовой микроскопии (Рисунок 5а). В начале движения зонд находится в сцепке с поверхностью, что определяется наличием силы трения покоя (Рисунок 5а). Таким образом, латеральное движение кантилевера приводит к его кручению, что может быть использовано для калибровки латеральной чувствительности кантилевера. Показано, что чувствительность кантилевера, извлекаемая из латеральных силовых кривых, не зависит от скорости движения зонда и слабо зависит от приложенной к зонду силы (Рисунок 5б). 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.

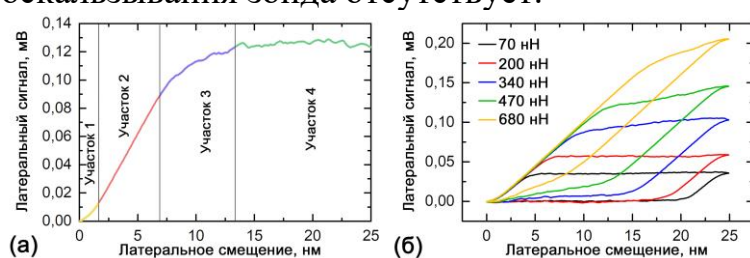


Рисунок 5. Латеральные силовые кривые, измеренные на поверхности кристалла ниобата лития. (а) Силовая кривая: участок 1 – нелинейный участок фиксации, участок 2 – линейный участок фиксации, участок 3 – нелинейный участок скольжения, участок 4 – скольжение при сканировании; (б) Силовые кривые, полученные при различной приложенной к зонду силе.

Третья глава посвящена исследованию эволюции доменной структуры при переключении поляризации в керамике титаната бария в однородном поле.

Изменения доменной структуры после приложения внешнего электрического поля.

Пьезоэлектрические свойства керамики титаната бария демонстрируют сильную зависимость от размера сегнетоэлектрических доменов и плотности ДС, которые в свою очередь определяются размером зерен [5]. В зернах размером больше критического размера $g = 4,7$ мкм [5] исходная доменная структура представляет собой систему широких полос с одинаковой ориентацией сегнетоэластических доменов (двойников) с не-180-градусными ДС, пересекаемых 180-градусными ДС («супердоменов») [6] (Рисунок 6).

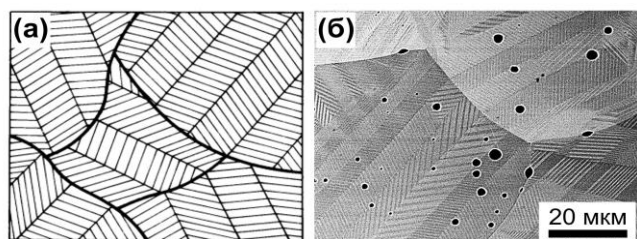


Рисунок 6 - (а) Схема и (б) СЭМ-изображение доменной структуры в керамике.

На Рисунке 7б–г представлены СМПО изображения исходной доменной структуры на тройной границе зерен в керамике со средним размером зерен около 150 мкм (Рисунок 7а), 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 ДС. Супердомены имеют произвольную форму.

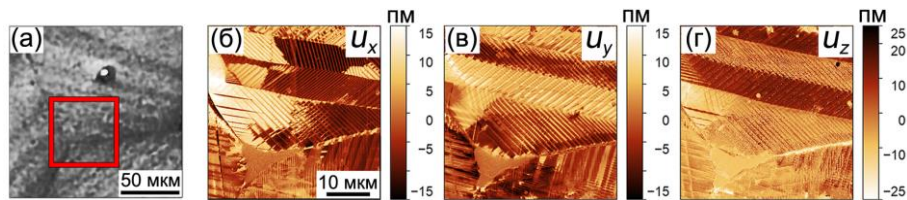


Рисунок 7. Типичные исходные доменные структуры в керамике: (а) Оптическое изображение. СМПО-изображения, полученные для различных компонент вектора смещения: (б) u_x , (в) u_y и (г) u_z .

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 1а) в образце с электродами из серебряной пасты.

На Рисунке 8 представлены СМПО-изображения доменной структуры в области на границе двух зерен до и после приложения однородного электрического поля. После приложения импульса поля границы супердоменов в зерне А сохраняли свое положение, а в зерне Б существенно сместились (Рисунок 8б-г,е-з). При этом доменная структура внутри супердоменов перестраивалась в результате движения сегнетоэластических и сегнетоэлектрических ДС. После переключения поляризации домены со 180° ДС существенно изменялись (Рисунок 8е-з), а средний период доменов внутри супердоменов сохранялся.

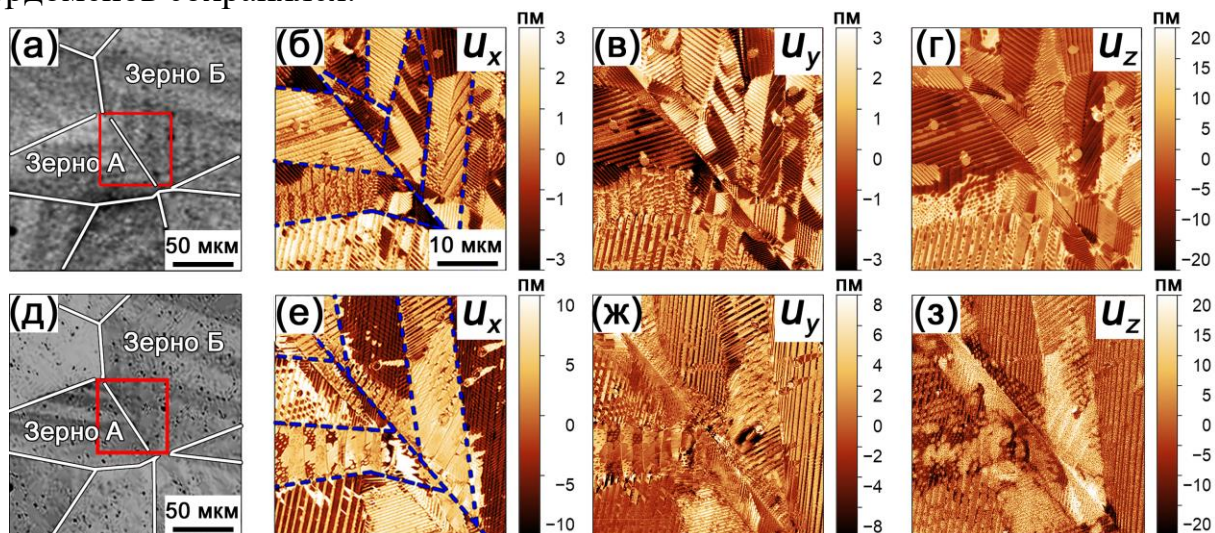


Рисунок 8. СМПО изображения доменной структуры: (а)-(г) до и (д)-(з) после приложения поля: (а), (д) оптическая микроскопия, (б), (е) u_x , (в), (ж) u_y and (г), (з) u_z компоненты вектора пьезоэлектрического отклика. Красным выделена область, в которой снимались СМПО изображения. Синяя линия показывает границы супердоменов.

Анализ гистограмм пьезоэлектрического отклика для различных компонент вектора деформации выявил значительное изменение распределения отклика после приложения импульса (Рисунок 9). Пики гистограмм становились значительно более узкими. Компонента u_x по-прежнему имела два четко различимых пика (Рисунок 9а,г), а в компоненте u_y два пика (Рисунок 9б) сливались в широкий пик (Рисунок 9д). 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 [7]. Перераспределение интенсивностей в компоненте u_z между пиками, соответствующими двум усредненным состояниям поляризации (Рисунок 9в,з), свидетельствует о формировании предпочтительной ориентации поляризации «вне плоскости» под действием поля. Уменьшение интенсивности пика вблизи 1 пм (Рисунок 9в,з) также говорит о переориентации вектора поляризации в отдельных доменах в направлении приложения электрического поля.

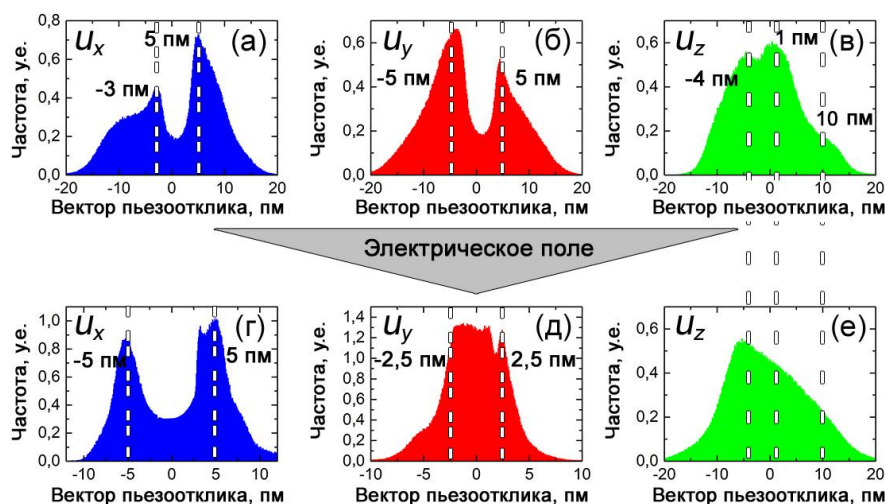


Рисунок 9. Гистограммы распределения пьезоэлектрического отклика (а-в) до и (г-е) после приложения электрического поля.

Как упоминалось ранее, границы супердоменов сохраняли положение после приложения поля. Для анализа изменения направления вектора поляризации на Рисунок 10 отмечены направления вектора деформации внутри супердоменов, вычисленные как среднее значение компонент u_x , u_y , u_z .

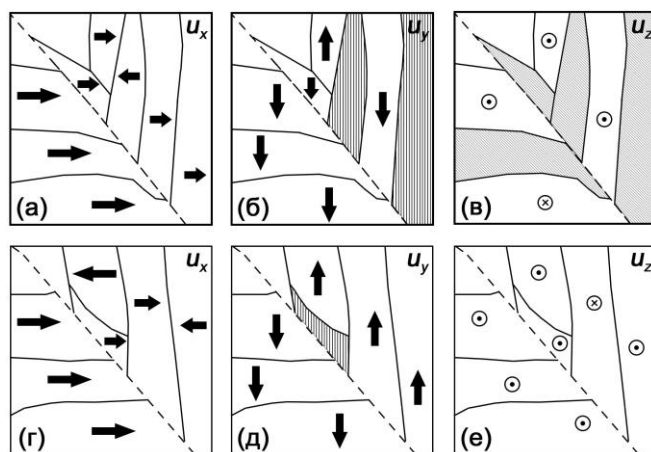


Рисунок 10. Результат обработки СМПО изображений, приведенных на Рисунок 7. Стрелками обозначено направление компонент вектора пьезоэлектрического отклика в супердоменах. Заштрихована область с близкой к нулю средней величиной пьезоэлектрического отклика. Сплошные линии – границы доменов, пунктирная линия - граница зерна.

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.

Эволюцию доменной структуры при переключении поляризации в результате приложения серии прямоугольных импульсов поля с увеличением амплитуды длительностью 1с (Рисунок 1б) 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 11а,ж), представляла собой сложную систему доменов.

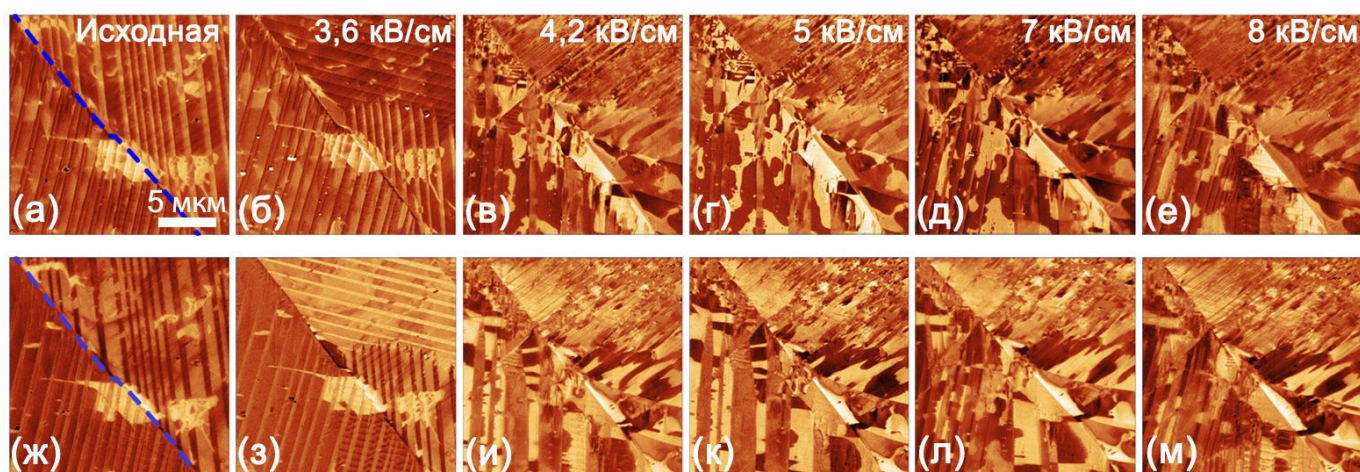


Рисунок 11 – СМПО изображения эволюции доменной структуры в керамике под действием серии импульсов электрического поля с растущей амплитудой. (а-е) Вертикальный и (ж-м) латеральный пьезоэлектрический отклик. Пунктирная линия - граница зерна.

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 11б,з);
2. В поле 4,2 кВ/см (Рисунок 11в,и) наблюдалось движение 180-градусных доменных стенок, которое сопровождается движением не-180-градусные стенки для необходимости компенсации возникающих механических напряжений.
3. В полях > 4 кВ/см продолжалось движение не-180-градусных доменных стенок, приводящее к уменьшению ширины двойников (Рисунок 11г-е, к-м). Движение 180-градусных доменных стенок при переключении поляризации ранее было предположено в керамике на основе ВТО, на основании результатов данных рентгеновской дифракции [8,9]. 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.

Четвертая глава посвящена исследованию локального переключения поляризации с помощью зонда сканирующего зондового микроскопа в монокристаллах и керамике титаната бария, находящихся в тетрагональной фазе.

Исходная доменная структура и локальное переключение поляризации в монокристалле

Исходная доменная структура на поверхности (001)-кристаллов ВТО представляет собой систему *a*- и *c*-доменов [10]. Спонтанная поляризация в *c*-доменах перпендикулярна поверхности, а в *a*-доменах - ориентирована в плоскости (Рисунок 12а и 12б соответственно). В кристалле существуют области крупных c^+ -доменов, которые покрыты изолированными круглыми микро- и нано- c^- -доменами радиусом ~ 70 нм и ~ 350 нм и (Рисунок 12в). Такая доменная структура наблюдается на обеих полярных поверхностях (Рисунок 12г). Формирование такой доменной структуры может быть объяснено воздействием пирозлектрического поля, возникающего при охлаждении кристалла после синтеза [11,12].

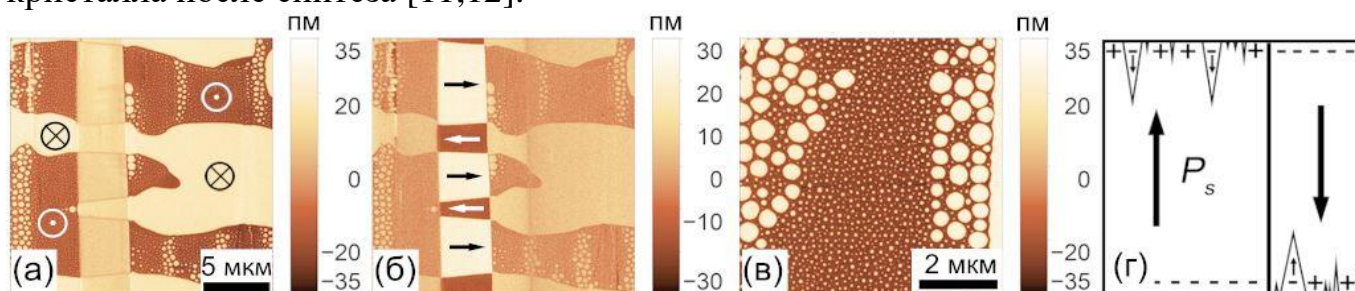


Рисунок 12. СМПО-изображения исходной доменной структуры (001) - кристалла титаната бария: (а, в) отклик вне плоскости, (б) отклик в плоскости, (в) c^+ -доменная область, покрытая изолированными круглыми микро- и нано- доменами, (г) схематическое изображение доменной структуры.

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

- 1) В c^+ -доменах наблюдался изотропный рост домена за счёт бокового движения доменных стенок, характерный для одноосных монокристаллов (Рисунок 13а) [13]. Следует отметить, что при увеличении размера домена усиливается влияние роста за счет слияния с существующими изолированными наноразмерными c^- -доменами (Рисунок 15а).
- 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 13б). Наблюдаемое уменьшение размеров домена после нескольких визуализаций сканированием (Рисунок 13в) 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 [14] и был отнесен за счет наличия поверхностных слоев пространственного заряда [15].

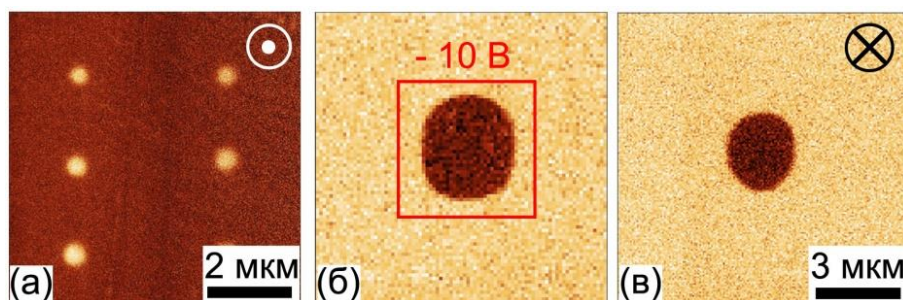


Рисунок 13. СМПО-изображения после локального переключения поляризации в монокристалле: переключение (а) с+-домена и с-домена (б) первый скан и (в) второй скан. Красный квадрат обозначает область сканирования.

3) В a -доменах при локальном переключении образуются домены клиновидной формы с заряженными доменными стенками (Рисунок 14), как и при локальном переключении на неполярных срезах в одноосных сегнетоэлектриках [16]. Рост клиновидного домена (удлинение) происходит в полярном направлении [001]. Направление прямого прорастания клиновидного домена зависит от ориентации поляризации в исходном домене (Рисунок 14). 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 14г). 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 [17].

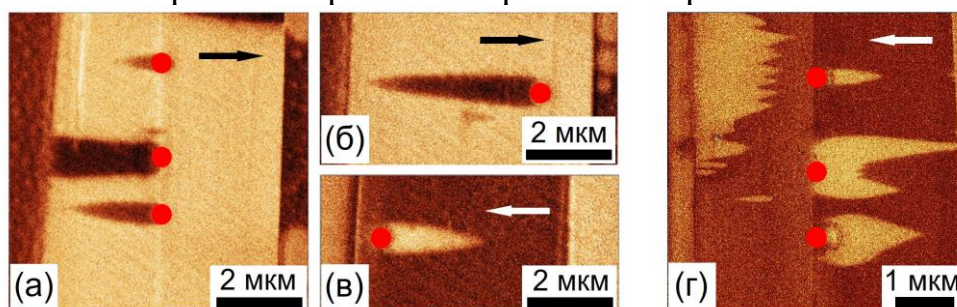


Рисунок 14. СМПО-изображения после локального переключения поляризации в монокристалле: переключение (а,б) a^+ -домена, (в,г) a^- - домен. Места приложения электрического поля отмечены красными точками.

Зависимость эффективного радиуса доменов от напряжения (Рисунок 15б) соответствует уравнению (3):

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

$$\text{где } a = \sqrt[3]{\frac{CR_{tip}}{2\pi\epsilon_0(1+\epsilon)E_{th}}}$$

Для малых круглых доменов наблюдалась традиционная логарифмическая зависимость эффективного радиуса от длительности импульса, однако для роста домена с эффективным радиусом более 130 мкм зависимость становилась линейной (Рисунок 15б 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.

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 [18] (Рисунок 15в).

$$v(E) = v_{\infty} \cdot \exp\left(\frac{-E_{ac}}{E-E_b}\right), \quad (4)$$

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

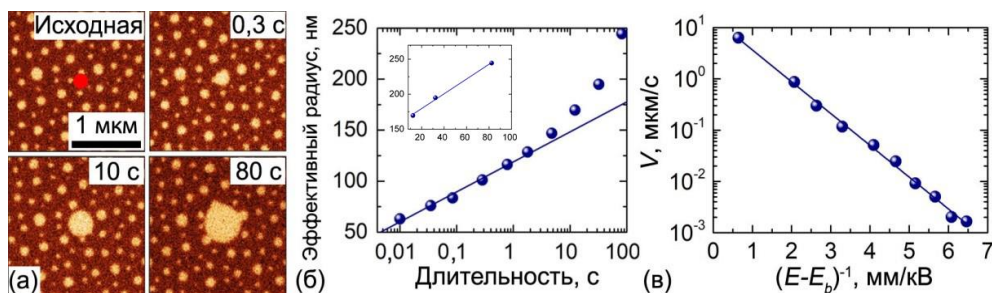


Рисунок 15. (а) СМПО-изображения после локального переключения с+-домена в монокристалле; красная точка указывает место приложения электрического поля, (б) зависимость радиуса домена от длительности импульса для $U = 10$ В, (в) полевая зависимость скорости ДС.

Локальное переключение поляризации в керамике

В керамике зёрна ориентированы произвольно, и эволюция доменной структуры зависит от исходной ориентации спонтанной поляризации в отдельных зёрнах. Боковой рост с-доменов наблюдался в зёрнах, где спонтанная поляризация была ориентирована преимущественно вне плоскости (Рисунок 16а). 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 игольчатые домены, аналогично случаю переключения поляризации в а-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.

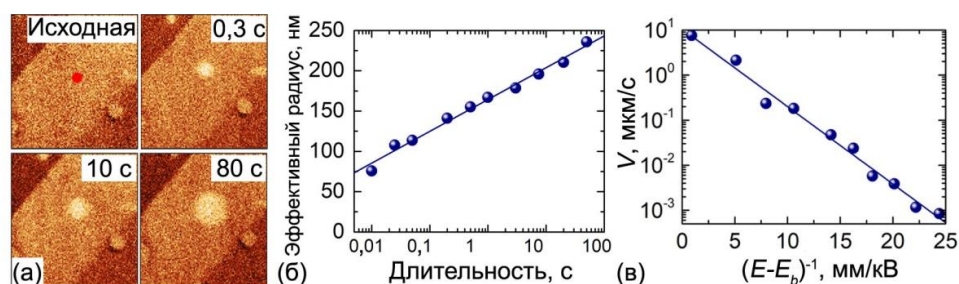


Рисунок 16. Локальное переключение в индивидуальном зерне керамики: (а) СМПО-изображения роста домена; красная точка указывает место приложения поля; (б) зависимость радиуса домена от длительности импульса при $U = 10$ В, (в) полевая зависимость скорости ДС.

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 [19]. 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.

Пятая глава посвящена исследованию эволюции доменной структуры при сегнетоэлектрическом фазовом переходе без поля и при приложении электрического поля.

Формирование доменной структуры при сегнетоэлектрическом фазовом переходе без электрического поля.

На Рисунке 17 приведены 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. 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.

Температурные зависимости диэлектрического и пьезоэлектрического откликов сравнивались с изменением доменной структуры и электромеханического отклика при нагреве образца. Анализ доменной структуры и локального пьезоэлектрического отклика был проведён внутри отдельного зерна (Рисунок 18). При комнатной температуре доменная структура представляла собой структуру двойников, разделённых не-180-градусными ДС, пересекаемых 180-градусными ДС (Рисунок 18).

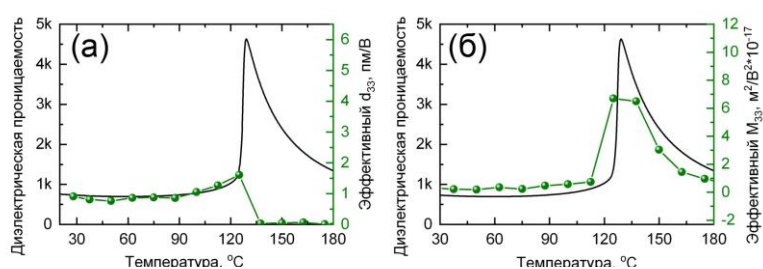


Рисунок 17. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и отклика: (а) пьезоэлектрического и (б) электрострикционного.

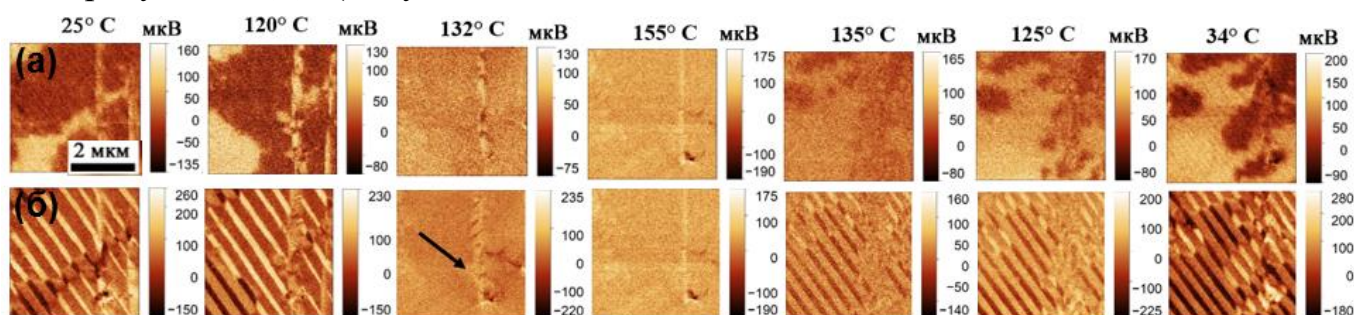


Рисунок 18. Изображения изменения распределения: (а) вертикального и (б) латерального СМПО-отклика при нагреве и охлаждении.

Поведение доменной структуры при нагреве хорошо соответствует наблюдаемым изменениям пьезоэлектрического коэффициента и диэлектрической проницаемости. При достижении температуры 125°C, соответствующей пику диэлектрической проницаемости СМПО сигнал резко падает почти во всей области сканирования.

Система двойников, видимых в латеральном сигнале СМПО, также полностью исчезает при 132°C (Рисунок 18б). Полярная фаза остаётся в области трещины в области скана (на Рисунке 18б отмечена стрелкой). При понижении температуры доменная структура возникает выше температуры Кюри при 135°C. Домены появляются преимущественно в местах локализации ДС 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). Фазовый контраст при дальнейшем повышении температуры уменьшается (Рисунок 18), а амплитудный контраст увеличивается. При охлаждении, однако, ситуация меняется. Измеряемая разность фаз между двумя полярными областями возникает при температуре 135°C (Рисунок 19). При дальнейшем охлаждении разность фаз растёт, достигая 70° при комнатной температуре (Рисунок 19). Два основных вклада в СМПО-отклик в сегнетоэлектриках с высокими значениями пьезокоэффициентов – это собственно пьезокоэффициент и электростатическая сила [20].

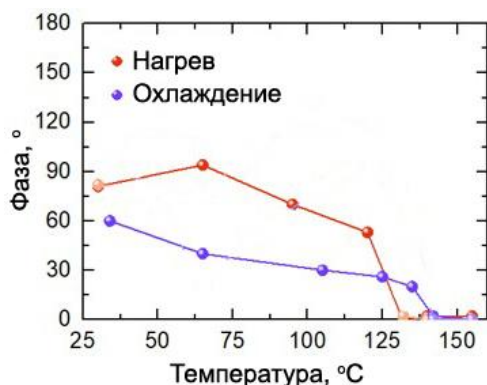


Рисунок 19 - Температурная зависимость изменения разности фаз в противоположно ориентированных доменах.

Уменьшение разности фаз связано с влиянием электростатической силы, обладающей отличной от 0 и 180° фазой. 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, в общей массе существование поляризации выше номинальной T_c не связано с механической подсистемой и остаточными механическими напряжениями.

Во-вторых, существует эффект памяти, при котором после цикла нагрева-охлаждения восстанавливается исходное состояние доменной структуры. 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.

Полученные результаты качественно повторяют известные данные макроскопических измерений [21], фиксирующих наличие полярных включений выше T_c , а также недавние локальные измерения, показывающие существование наноразмерных полярных кластеров в титанате бария [22]. Они также дают новое понимание о причинах сохранения полярных доменов выше T_c .

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: $3^\circ\text{C}/\text{мин}$, $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, $50^\circ\text{C}/\text{мин}$ (Рисунок 20).

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 21). 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 [23].

Доменная структура после термической деполяризации образца представляет собой смесь сегнетоэлектрических и сегнетоэластических доменов микро- и наноразмера, объединённых в супердомены (Рисунок 20а,е). В гистограмме пьезоэлектрического отклика присутствует три хорошо выраженных пика, что указывает на произвольную ориентацию поляризации в зерне (Рисунок 21а).

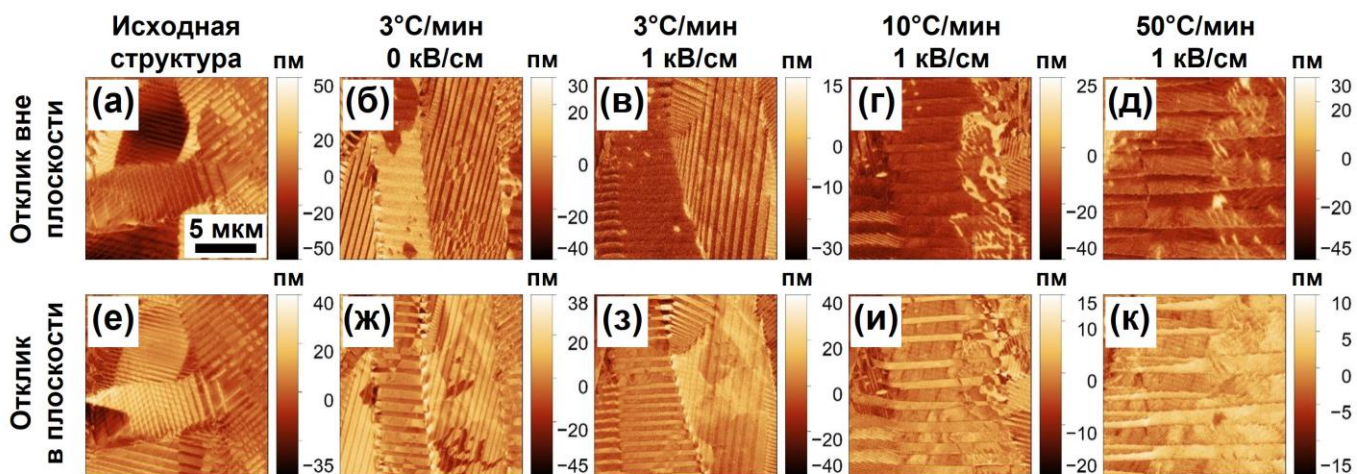


Рисунок 20. СМПО-изображения одной и той же области образца после обработки в разных условиях. Пьезоэлектрический отклик (а-д) вне плоскости и (е-к) в плоскости.

Нагрев до 200°C и последующее охлаждение со скоростью $3^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ без приложения поля приводит к уменьшению размеров доменов с 180 -градусными доменными стенками и изменению структуры двойников (Рисунок 20б,ж). На гистограмме распределения отклика вне плоскости наблюдается два пика (Рисунок 21б), 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 [24], или наличием температурного градиента в системе [25].

При нагреве до 200°C и последующем охлаждении со скоростью $3^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ при приложении постоянного поля $1\text{ кВ}/\text{см}$ (Рисунок 20в,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 21в,з). На гистограмме отсутствует пьезоотклик, соответствующий поляризации направленной противоположно приложенному полю.

Увеличение скорости охлаждения до $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ при приложении поля приводило к спонтанному образованию макродоменов (Рисунок 20г,и) с соответствующим увеличением средней ширины двойников от $0,8\text{ мкм}$ до $1,7\text{ мкм}$. Дальнейшее увеличение скорости охлаждения до $50^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ сопровождается увеличением периода доменов до $2,5\text{ мкм}$ (Рисунок 20д,к). Кроме того, наблюдалось уширение пиков гистограммы пьезоотклика «вне плоскости» (Рисунок 21д) и сужение пика гистограммы пьезоотклика в плоскости (Рисунок 21к), что было отнесено за счёт увеличения среднего размера сегнетоэлектрических доменов (Рисунок 21д,к).

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

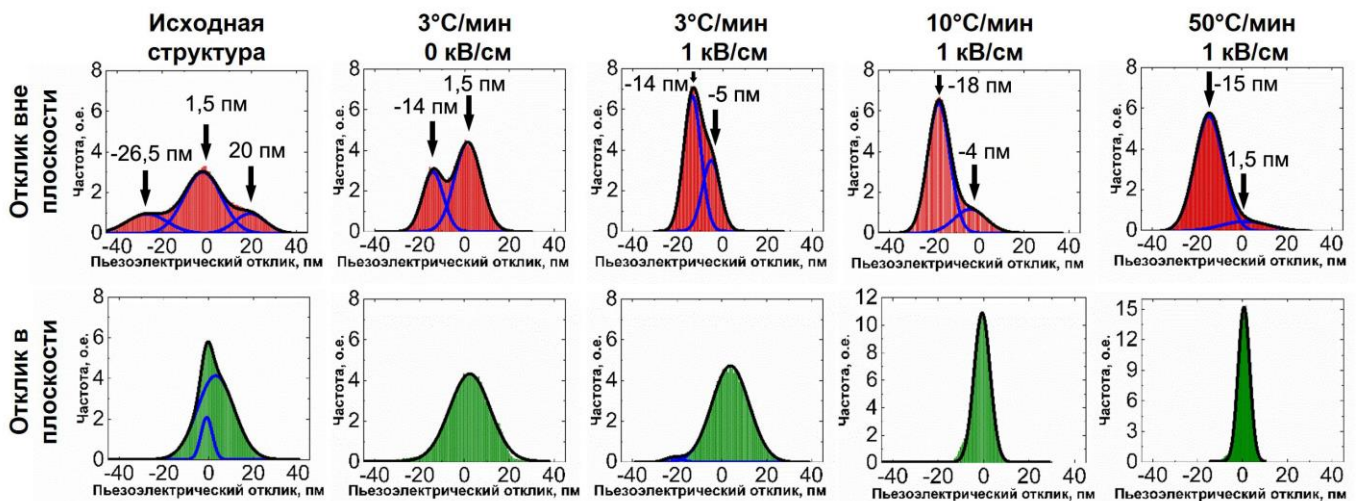


Рисунок 21 Гистограммы пьезоотклика (а-д) «вне плоскости» и (е-к) «в плоскости», полученные путем анализа соответствующих изображений с Рисунка 20 и подгонки гистограмм с наложением функций Гаусса (синие и черные кривые).

. 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.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

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 структуры внутри супердоменов.
3. При локальном переключении в монокристаллах с исходной доменной структурой в с-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 с-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.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

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. – 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. – P. 451–458.
3. Enhanced piezoelectric properties of barium titanate single crystals with different engineered-domain sizes / S. Wada et al. // *J. Appl. Phys.* – 2005. – Vol. 98. – P. 014109.
4. Nanoelectromechanics of piezoresponse force microscopy / S. V. Kalinin, E. Karapetian, M. Kachanov // *Phys. Rev. B*. – 2004. – Vol. 70. – P. 184101.
5. Arlt, G. Twinning in ferroelectric and ferroelastic ceramics - stress relief / G. Arlt // *J. Mater. Sci.* – 1990. – Vol. 25. – P. 2655–2666.
6. Superdomain dynamics in ferroelectric-ferroelastic films: Switching, jamming, and relaxation / J.F. Scott et al. // *Appl. Phys. Rev.* – 2017. – Vol. 4. – P. 041104.
7. Baek, S.H., Reliable polarization switching of BiFeO₃ / Baek S.H., Eom C.B. // *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. – 2012. – Vol. 370. – P. 4872–4889.
8. Simultaneous resonant X-ray diffraction measurement of polarization inversion and lattice strain in polycrystalline ferroelectrics / S. Gorfman et al. // *Sci. Rep.* – 2016. – Vol. 6. – P. 20829.
9. 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.
10. Forsbergh, P. W. Domain structures and phase transitions in barium titanate / P. W. Forsbergh // *Phys. Rev.* – 1949. – Vol. 76. – P. 1187–1201.
11. 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. – P. 082901.
12. As-grown domain structure in lithium tantalate with spatially nonuniform composition / V.I. Pryakhina et al. // *Ferroelectrics*. – 2018. – Vol. 525. – P. 47–53.
13. Domain growth kinetics in lithium niobate single crystals studied by piezoresponse force microscopy / B.J. Rodriguez et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 86. – P. 012906.
14. Chynoweth, A.G. Surface space-charge layers in barium titanate / A.G. Chynoweth // *Phys. Rev.* – 1956. – Vol. 102. – P. 705–714.
15. Savage A., Miller R.C. Asymmetric hysteresis loops and the pyroelectric effect in triglycine sulfate / A. Savage, R.C. Miller // *J. Appl. Phys.* – 1959. – Vol. 30. – P. 1646–1648.
16. 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. – P. 182902.

17. 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. – P. 014105.
18. Gopalan, V. et al. 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. – P. 111–117.
19. Vector piezoresponse force microscopy / S.V. Kalinin et al. // *Microscopy and Microanalysis* – 2006. – Vol. 12. – P. 206–220.
20. Gomez, A. Diminish electrostatic in piezoresponse force microscopy through longer or ultra-stiff tips A. / A. Gomez, T. Puig, X. Obradors // *Appl Surf Sci.* – 2018. – Vol. 439. – P. 577–582.
21. Broken local symmetry in paraelectric BaTiO₃ proved by second harmonic generation / A.M. Pugachev et al. // *Phys Rev Lett.* – 2012. – Vol. 108. – P. 247601.
22. Atomic scale symmetry and polar nanoclusters in the paraelectric phase of ferroelectric materials / A. Bencan et al. // *Nat. Commun.* – 2021. – Vol. 12. – P. 3509.
23. 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. – P. 072004.
24. Polarization reversal induced by heating-cooling cycles in MgO doped lithium niobate crystals / V.Ya. Shur et al. // *J Appl Phys.* – 2013. – Vol. 113. – P. 187211.
25. 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, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

1. 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. – (Scopus, Web of Science).
2. 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. – (Scopus, Web of Science).
3. 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. – (Scopus, Web of Science).
4. 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. – (Scopus, Web of Science).
5. 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. – (Scopus, Web of Science).

Другие публикации:

Результаты работы были также опубликованы в 11 тезисах всероссийских и международных конференций.