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

Ушаков Андрей Дмитриевич

Исследование эволюции доменной структуры при переключении поляризации кристаллов семейства многоосного релаксорного сегнетоэлектрика магнониобата-титаната свинца

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

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

Оглавление

Введение		4
Глава 1. Ли	итературный обзор	. 13
1.1 Основ	вные свойства сегнетоэлектриков	. 13
1.1.1	Доменная структура сегнетоэлектриков	. 15
1.1.2	Исходная ДС	. 16
1.1.3	Типы доменных стенок	. 17
1.2 Релак	сорные сегнетоэлектрики (релаксоры)	. 26
1.2.1	Свойства релаксоров	. 26
1.2.2	Основные свойства кристаллов семейства PMN-PT	. 30
1.3 Метод	ц выращивания кристаллов PMN-PT по Бриджмену и Стокбаргеру	. 37
1.4 Метод	ды исследования эволюции доменной структуры	. 39
1.4.1	Оптическая визуализация	. 39
1.4.2	Сканирующая зондовая микроскопия	. 40
1.5 Интер	оферометрический метод измерения пьезоэлектрических деформаций	. 43
1.6 Измер	рение петли диэлектрического гистерезиса и тока переключения	. 44
1.6.1	Анализ токов переключения	. 48
1.6.2	Краткие выводы	. 50
Глава 2. Ис	сследуемые образцы, экспериментальные установки и методики	. 52
2.1 Иссле	едуемые образцы	. 52
2.2 Экспе	риментальные установки и методики	. 53
2.2.1	Монодоменизация	. 53
2.2.2	Измерение диэлектрической проницаемости	. 55
2.2.3	Визуализация кинетики доменной структуры и одновремен	ное
измерение т	гоков переключения и петель гистерезиса	. 56
2.2.4	Сканирующая зондовая микроскопия	. 58
2.2.5	Интерферометрический дилатометр	. 58
2.2.6	Интерференционная профилометрия	. 60
2.2.7	Обработка оптических изображений	. 60

Глава 3. Исследование эволюции доменной структуры в образцах T-PMN-PT	62
3.1 Визуализация эволюции доменной структуры при переключении поляриза в постоянном поле	
3.2 Расчёт «оптического» тока	66
3.3 Анализ формы тока переключения	68
3.4 Краткие выводы	
Глава 4. Исследование эволюции доменной структуры в образцах R-PMN-PT	
4.1 Визуализация эволюции доменной структуры при переключении поляриза	щии
в постоянном поле	
4.2 Анализ оптического тока и формы тока переключения	77
4.3 Особенности переключения поляризации при различных температурах	79
4.4 Температурная стабильность созданной доменной структуры	82
4.5 Краткие выводы	83
Глава 5. Исследование эволюции доменной структуры в образцах R001-PIN-PMN-PT	85
5.1 Визуализация эволюции доменной структуры при переключении поляриза в переменном поле	
5.2 Анализ токов переключения и оптических изображений	90
5.3 Влияние доменной структуры на пьезоэлектрический коэффициент	92
5.4 Краткие выводы	94
Глава 6. Исследование эволюции доменной структуры в образцах R001-PMN-PT	
6.1 Визуализация исходной доменной структуры при переключении поляризац переменном поле	
6.2 Визуализация эволюции доменной структуры при переключении поляриза в постоянном поле	
6.3 Анализ формы тока переключения	98
6.4 Краткие выводы	99
Заключение	100
Список условных обозначений и сокращений	102
Список использованных источников	
Список публикаций по теме лиссертации	121

Введение

Актуальность темы исследования

В настоящее время из пьезоэлектрических материалов изготавливается большинство электромеханических устройств: преобразователи, исполнительные механизмы. Они широко используются для неразрушающего контроля, медицинской диагностики и терапии, связи и подводной акустики. свойства пьезоэлектрических Электромеханические материалов являются определяющими факторами для работы этих устройств. Следовательно, для развития электромеханических устройств всегда необходимы пьезоэлектрические материалы с теми или иными улучшенными характеристиками, что требует использования современных экспериментальных и теоретических подходов [1].

Сегнетоэлектрики, являясь одновременно и пьезоэлектриками, обладают спонтанной поляризацией, направление которой может быть изменено приложением внешнего электрического поля. Этот процесс осуществляется за счет образования и роста доменов [2].

За последние два десятилетия кристаллы релаксорного сегнетоэлектрика магнониобата-титаната свинца (1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xPbTiO₃ (PMN-PT) привлекли большое внимание научного сообщества, благодаря рекордным пьезоэлектрическим коэффициентам (d₃₃ > 2000 пм/B) [3]. Успехи в производстве крупногабаритных монокристаллов PMN-PT диаметром более 4 дюймов способствовали их применению для изготовления пьезоэлектрических двигателей и приводов, ультразвуковых преобразователей и медицинских диагностических приборов [1].

Недавно был показан метод значительного увеличения пьезоэлектрических свойств кристаллов PMN-PT ромбоэдрической фазы, вырезанных перпендикулярно [001]. В качестве метода доменной инженерии предлагалось переключение переменным полем, что позволяло повышать эффективность электромеханического преобразования [4]. Было предположено, что улучшение пьезоэлектрических характеристик связано с увеличением размера доменов. Также релаксорные сегнетоэлектрики рассматриваются как потенциальные материалы для

преобразования частоты оптического излучения в режиме квазифазового синхронизма [5].

Одной важнейших прикладных задач является создание кристаллах стабильных сегнетоэлектрических структур доменных заданной геометрии. Обычно такие структуры создают приложением неоднородного электрического поля с помощью соответствующей структуры электродов. Однако, недостаточное исследование особенностей эволюции доменной структуры при переключении поляризации в кристаллах РМN-РТ различных фаз затрудняет решение этих проблем.

Актуальность задач настоящей работы подтверждается поддержкой исследований в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ, а также Российским фондом фундаментальных исследований.

Степень разработанности темы исследования. В 1950-х годах группой Г. А. Смоленского из Физико-технического института им. А. Ф. Иоффе велись активные исследования новых сегнетоэлектрических материалов и были опубликованы первые работы по сложным перовскитам с общей формулой Рb(B1, B2)О3, где В1 – низковалентный катион $(Mg^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+})$, а B2 – высоковалентный $(Nb^{5+}, Ta^{5+}, W^{6+})$ [6]. Позже, Л. Э. Кросс данную группу материалов назвал релаксорами [7] из-за релаксационных процессов с аномально широким спектром времён релаксации [8]. Из всей группы сложных перовскитов, обнаруженных группой Смоленского [12] и обладавших необычными диэлектрическими свойствами, наиболее интересным оказался магнониобат свинца $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN) за счёт аномально высоких значений диэлектрической проницаемости при комнатной температуре диэлектрическим максимумом возле 273 К [9]. В конце 1990-х годов Парк и Шраут доложили, что добавление титаната свинца увеличивало температуру максимума диэлектрической проницаемости PMN до температуры выше комнатной, при этом электромеханические деформации > 0.6% [10,11]. Ha показывали протяжении более 20 лет ведутся всесторонние исследования PMN-PT и родственных материалов с целью выявления механизмов, ответственных за рекордные значения

пьезоэлектрических и электрострикционных коэффициентов [1,12]. В 2018 году была впервые показана возможность увеличения пьезоэлектрического коэффициента за счёт переключения переменным полем [13], что привело к возникновению особого интереса к данному вопросу [4,13–19].

На данный момент исследования PMN-PT и родственных материалов ведутся в ряде университетов Китая, США, Кореи, Японии, Великобритании и других стран. В России подобные исследования ведутся в Уральском федеральном университете, Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе, Южном федеральном университете, Федеральном научно-исследовательском центре "Кристаллография и фотоника" РАН.

В Уральском федеральном университете д. ф.-м. н., профессором В. Я. Шуром сформирована экспериментальная и теоретическая научная школа в области сегнетоэлектричества, обладающая уникальной комбинированной методикой регистрации оптических изображений эволюции доменной структуры и тока переключения при переключении поляризации, накоплен большой опыт изучения различных сегнетоэлектриков, методов их исследования.

Цель работы — экспериментальное исследование эволюции доменной структуры при переключении поляризации кристаллов семейства многоосного релаксорного сегнетоэлектрика магнониобата-титаната свинца (PMN-PT).

Для реализации поставленной цели были сформулированы следующие **основные задачи**:

- 1) особенности исследовать эволюшии доменной структуры при PMN-PT переключении поляризации кристаллах В различных В кристаллографических фазах при приложении поля вдоль полярных и неполярных осей с использованием in situ оптической визуализации;
- 2) провести сравнительный анализ токов переключения и особенностей эволюции доменной структуры, наблюдаемых оптически при переключении поляризации;

3) исследовать изображения статической доменной структуры, полученные методами оптической микроскопии и силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика, с целью выявления основных типов доменов и особенностей их структуры.

Научная новизна

- Для исследования эволюции доменной структуры в кристаллах семейства PMN-PT использована комбинированная методика *in situ* оптической визуализации и регистрации тока переключения.
- При переключении поляризации вдоль полярных осей в монодоменных образцах РМN-РТ тетрагональной и ромбоэдрической фаз выявлены конкурирующие процессы эволюции доменной структуры: (1) рост *а*-доменов, (2) образование нейтральных и заряженных доменных стенок на пересечении *а*-доменов и (3) рост *с*-доменов неправильной формы.
- Формирование «двойных» и «тройных» петель диэлектрического гистерезиса в PMN-PT в ромбоэдрической фазе в температурных диапазонах, соответствующих релаксорной фазе, при переключении электрическим полем, направленным вдоль [111], объяснено за счёт влияния деполяризующих полей, создаваемых связанными зарядами на фазовых границах неполярных включений.
- Показано. что увеличение пьезоэлектрического коэффициента при переключении поляризации переменным полем, приложенным вдоль [001] направления в PIN-PMN-PT в ромбоэдрической фазе, обусловлено постепенным уменьшением вмороженной доменной доли структуры при многократном 71-градусном переключении.

Практическая и теоретическая значимость работы

Выявлены особенности эволюции доменной структуры PMN-PT тетрагональной и ромбоэдрической фаз при переключении поляризации вдоль полярных осей. Проведенное исследование дополняет существующие экспериментальные и теоретические данные о возможности 180-градусного переключения в кристаллах миллиметровой толщины для создания периодической доменной структуры с целью преобразования частоты оптического излучения.

Достигнуто рекордное значение пьезоэлектрического коэффициента d_{33} для кристаллов PIN-PMN-PT ромбоэдрической фазы в результате переключения поляризации переменным полем ($d_{33} = 2830 \text{ пм/B}$), что обусловлено постепенным уменьшением доли вмороженной доменной структуры при многократном 71-градусном переключении. Полученные результаты открывают перспективы для контролируемого создания доменных структур, необходимых при создании высокоэффективных электромеханических преобразователей.

Положения, выносимые на защиту:

- 1. Переключение поляризации монокристалла PMN-PT тетрагональной или ромбоэдрической фазы происходит за счёт образования и роста a-доменов, формирования доменных структур с заряженными доменными стенками на пересечениях a-доменов, и роста c-доменов.
- 2. Резкое увеличение тока переключения при переключении поляризации в РМN-РТ в ромбоэдрической фазе, вырезанных перпендикулярно [111], обусловлена локальным ускорением границ *с*—доменов при слиянии.
- 3. Наличие двойных и тройных петель диэлектрического гистерезиса в релаксорной фазе 0,72PMN-0,28PT обусловлено влиянием неоднородных деполяризующих полей, создаваемых связанными зарядами, локализованными на границах неполярных включений.
- 4. Значительное увеличение пьезоэлектрического коэффициента в PIN-PMN-PT ромбоэдрической фазы в результате переключения поляризации переменным полем, приложенным вдоль [001], обусловлено постепенным уменьшением доли вмороженной доменной структуры при многократном 71-градусном переключении.
- 5. Формирование доменной структуры, характерной для моноклинной фазы, в 0,69PMN-0,31PT в ромбоэдрической фазе в результате многократного переключения поляризации прямоугольными импульсами постоянного поля, приложенным вдоль [001], обусловлено индуцированным электрическим полем фазовым переходом.

Объекты исследования. В качестве объекта исследований в работе использованы монокристаллы многоосного релаксорного сегнетоэлектрика

магнониобата-титаната свинца (I-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xPbTiO₃ (PMN-PT) составов, соответствующих тетрагональной, ромбоэдрической фазам, а также монокристаллы магноиндониобата-титаната свинца Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃–Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃–PbTiO₃ (PIN-PMN-PT). Исследовались особенности эволюции доменной структуры при переключении поляризации и при температурной обработке.

Методология и методы исследования. Экспериментальное исследование свойств кристаллов семейства РМN-РТ и их доменной структуры проводилось с аналитического оборудования. использованием современного Исследование эволюции доменной структуры проводилось оптической \mathbf{c} помощью поляризационной микроскопии, совмещённой с устройством одновременной записи тока переключения. Визуализация доменной структуры на поверхности образцов осуществлялась с помощью силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением поверенных и калиброванных средств измерений, использованием современных методик и оборудования, применением современных и независимых методов обработки экспериментальных данных, воспроизводимостью результатов измерений, согласием с результатами других авторов и непротиворечивостью известным физическим моделям. Достоверность расчетов подтверждается обоснованностью допущений, а также согласованностью с экспериментальными результатами.

Апробация результатов. Основные результаты были представлены автором лично на двенадцати российских и международных конференциях и симпозиумах:

1) International Workshop "Modern Nanotechnologies" (Екатеринбург, 2016);

2) International Doctoral Students Conference (Ханчжоу, Китай, 2017); 3) XXI Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (ВКС – XXI) (Казань, 2017), 4) International Conference Scanning Probe Microscopy (Екатеринбург, 2017);

5) Joint International Conference ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM (Хиросима, Япония, 2018); 6) 14th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposia on Ferroelectricity (Санкт-Петербург, 2018); 7) European Conference on Applications of Polar Dielectrics (Москва, 2018) – получена награда за лучший постерный доклад; 8) V Международная Молодежная

Научная конференция Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2018 (Екатеринбург, 2018); 9) International Conference "Scanning Probe Microscopy 2018" (Екатеринбург, 2018); 10) Joint ISAF-ICE-EMF-IWPM-PFM meeting (Лозанна, Швейцария, 2019) награда финалиста конкурса на лучшую студенческую работу; 11) Joint International Conference "SPM-2019-RCWDFM" (Екатеринбург, 2019) — получена награда за лучший устный доклад среди молодых учёных; 12) Международная Онлайнконференция «Исследование сегнетоэлектрических материалов российскими учеными. Столетие открытия сегнетоэлектричества» (Екатеринбург, 2020).

Публикации и личный вклад автора. Основные результаты исследования опубликованы в 23 печатных работах, в том числе в девяти статьях в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ и входящих в международные базы цитирования Scopus и Web of Science, и в 14 тезисах Всероссийских и международных конференций.

Диссертационная работа выполнена в отделе оптоэлектроники и полупроводниковой техники Института естественных наук и математики с использованием оборудования Уральского центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» ИЕНиМ УрФУ в рамках исследований, проводимых при частичной поддержке РФФИ (грант 17-52-80116 БРИКС_а). Текст диссертации написан лично автором.

Пластины кристаллов были получены от научного коллектива под руководством профессора Ч. Сю из Сианьского транспортного университета, Китай. Механическая обработка пластин проводилась инженером Уральского центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» Д. П. Грешняковым и м.н.с. отдела оптоэлектроники и полупроводниковой техники Е. Д. Грешняковым.

Лично автором были получены и проанализированы результаты оптических наблюдений *in situ* эволюции доменной структуры при переключении поляризации исследованных образцов и соответствующих токов переключения, проведены температурные измерения диэлектрической проницаемости образцов, их пьезоэлектрических коэффициентов. Исследование доменных структур на

микроуровне методом сканирующей микроскопии пьезоэлектрического отклика проводились совместно с с.н.с. Д. О. Аликиным и м.н.с. А. П. Турыгиным. Выбор направления исследований, обсуждение результатов и формулировка задач проводились совместно с научным руководителем, профессором, д. ф.-м. н. В. Я. Шуром, с.н.с. А. Р. Ахматхановым и м.н.с. А. А. Есиным. Автор принимал непосредственное участие в подготовке публикаций и докладов для международных и российских конференций по теме работы.

Автор получил грант от сообщества инженеров электроники и электротехники (IEEE) на поездку и представил доклад об успехах исследований на международной совмещённой конференции ISAF-ICE-EMF-IWPM-PFM, посвящённой исследованию сегнетоэлектрических, электрокерамических и диэлектрических материалов (Лозанна, Швейцария, 2019). Достижения автора были отмечены стипендией Губернатора Свердловской области (2018 год).

Благодарности. В заключение хочу поблагодарить всех, кто оказывал мне помощь и поддержку во время работы над диссертацией.

В первую очередь хочу поблагодарить своего научного руководителя, профессора Владимира Яковлевича Шура, за возможность проведения исследовательской работы в лаборатории и коллективе мирового уровня, а также за множество полезных споров, предложений, вопросов во время регулярных обсуждений научных работ.

Особую благодарность хочу выразить Ахматханову А. Р., Аликину Д. О., Батурину И. С., Есину А. А. за помощь в освоении исследовательских методик, проведении экспериментов, а также за их активное участие в обсуждении полученных экспериментальных результатов. Хочу сказать также спасибо моим коллегам и друзьям Чуваковой М. А., Грешнякову Е. Д., Нураевой А. С., Слаутину Б. Н., и многим другим, кто продолжает свой путь к науке вместе со мной.

Спасибо Румянцеву Е. Л. за активное участие в обсуждении полученных результатов.

Хочу поблагодарить Шур А. Г., Пелегову Е. В., Майорову Я. А., Пелегова Д. В., Пряхину В. И. за помощь в подготовке документов и решении различных административных вопросов.

Огромную благодарность хочу выразить моим родителям, Дмитрию Вилорьевичу и Татьяне Георгиевне, за их любовь и поддержку. Огромное спасибо моей жене Екатерине за понимание и веру в меня.

Спасибо Уральскому федеральному университету и Институту естественных наук и математики за предоставленную возможность не только получать знания, но и применять их на практике.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка использованных источников. Общий объем работы составляет 124 страницы, включая 76 рисунков, 6 таблиц, список литературы из 174 наименований.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Основные свойства сегнетоэлектриков

В 2020 году отмечалось 100 лет со дня открытия Джозефом Валашеком сегнетоэлектричества [20]. Валашек провел экспериментальное исследование сегнетовой соли (тартрат натрия-калия), которая, как тогда было известно, обладает пьезоэлектрическим эффектом [21]. Исследования Валашека были обоснованы предыдущими наблюдениями аномального отклика сегнетовой соли на приложение механических и электрических полей: генерация пьезоэлектрического заряда отличалась от обыкновенной линейной зависимости от приложенной силы, а диэлектрические свойства изменялись в зависимости от приложенного напряжения. Подтверждение постоянной поляризации и эффекта гистерезиса при переключении, которые являются определяющими характеристиками сегнетоэлектриков, было представлено на собрании Американского физического общества в апреле 1920 года. В 1921 г. в журнале «Physical Review» была представлена статья с изложением уникальных свойств сегнетовой соли и их аналогии с ферромагнетиками [20].

Существуют 32 кристаллографических класса (точечных групп), 11 из которых характеризуются наличием центра симметрии (Рисунок 1.1) [2]. Кристаллы, относящиеся к оставшемуся 21 кристаллографическому классу, вследствие отсутствия центра симметрии обладают одной или несколькими выделенными осями. Один из указанных классов, 432, хотя и ацентричен, обладает элементами симметрии, нивелирующими *пьезоэлектрический эффект* — возникновение поляризации кристалла под действием механических напряжений. Кристаллы 10 классов (1, 2, m, mm2, 4, 4mm, 3, 3m, 6, 6mm) из оставшихся 20 имеют полярные оси, в положительном и отрицательном направлении которых свойства кристаллов различны. Такие кристаллы называют полярными, так как они спонтанно поляризованы. Спонтанная поляризация P_S зависит от температуры: при изменении температуры на гранях, перпендикулярных полярной оси, могут быть обнаружены электрические заряды. Такое явление называется *пироэлектричеством*.

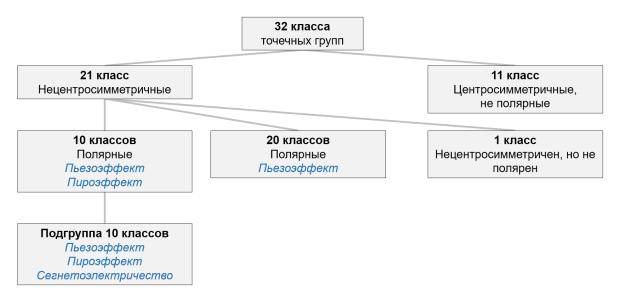


Рисунок 1.1 — Классификация кристаллов с указанием классов, обладающими пьезоэлектрическими, пироэлектрическими и сегнетоэлектрическими эффектами [22]

Сегнетоэлектриками (СЭ) называют кристаллы, которые при температурах ниже точки Кюри (T_c) и при отсутствии внешнего электрического поля обладают P_s в одном из минимум двух направлений, а при приложении электрического поля эти направления могут быть переориентированы (переключены) на противоположные или смежные (Рисунок 1.2). Выше T_c такие кристаллы перестают быть сегнетоэлектриками и становятся диэлектриками. Сегнетоэлектрическая, или полярная, фаза Φ_C (ниже T_c) является низкосимметричной, а параэлектрическая, или неполярная, Φ_Π (выше T_c) — высокосимметричной. При этом, при переходе через T_C фаза Φ_C получается из Φ_Π за счёт слабого искажения последней: ионы, смещаясь на десятые или сотые доли ангстрем, вызывают нарушения симметрии Φ_Π .

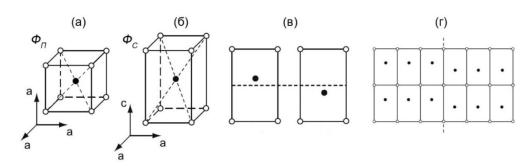


Рисунок 1.2 — Элементарные ячейки (а) высокосимметричной (кубической) неполярной фазы $\Phi\Pi$ и (б) низкосимметричной (тетрагональной) фазы Φ С. (в) Два

варианта энергетически выгодных положений центральных ионов тетрагональной ячейки. (г) Схема доменной стенки [23]

Различают одноосные сегнетоэлектрики. Одноосные И многоосные сегнетоэлектрики обладают P_s , которая может быть ориентирована лишь в двух направлениях вдоль одной полярной оси (примеры: сегнетова соль NaKC₄H₄O₆·4H₂O, дигидрофосфат калия KH_2PO_4 , ниобат лития $LiNbO_3$). Многоосные же быть поляризованы вдоль нескольких осей и, следовательно, обладают значительно более сложной доменной структурой (примеры: титанат бария ВаТіО3, титанат свинца $PbTiO_3$, цирконат-титанат свинца $Pb(Ti_xZr_{1-x})O_3$). Многоосные сегнетоэлектрики демонстрируют также и сегнетоэластические свойства – при наличии спонтанной поляризации наблюдается и спонтанная деформация [24], т. е. поляризация кристалла может быть изменена не только приложением электрического поля, но и за счёт воздействия механических напряжений.

1.1.1 Доменная структура сегнетоэлектриков

Пространственно связанные области с одинаковым направлением P_s в сегнетоэлектриках называются *доменами*. Домены с разными направлениями P_s разделены *доменными стенками* — областями, внутри которых вектор P_s меняет своё направление. Конфигурация и толщина доменных стенок зависят от различных факторов. Конфигурация доменных стенок определяется исходя из минимума механических и электрических напряженностей, что ограничивает ориентации стенок. Доменная структура (ДС) — система доменов, распределённых по объёму кристалла и имеющих различную ориентацию вектора спонтанной поляризации.

Было показано, что доменные стенки могут быть охарактеризованы одним из следующих типов поведения вектора P_S : (1) стенка Изинга; (2) стенка Блоха; (3) стенка Нееля; (4) смешанные типы (Изинга-Блоха, Изинга-Нееля, Изинга-Блоха-Нееля) (Рисунок 1.3) [25]. Обычно толщина доменных стенок составляет лишь несколько постоянных решетки [26], однако, данная величина не постоянна для

данного материала и зависит от температуры, ориентации стенки относительно полярных осей, давления и т. д.

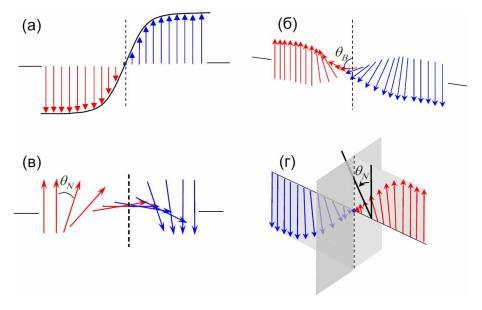


Рисунок 1.3 — Типы поведения вектора P_S стенок: (а) Изинга, (б) Блоха, (в) Нееля, (г) смешанный тип Изинга-Нееля. Смешанный тип Изинга-Блоха отличается от (г) плоскостью поворота вектора поляризации [25].

1.1.2 Исходная ДС

При исследовании свойств сегнетоэлектрических материалов отдельное внимание уделяется вопросу влияния исходной доменной структуры (ИДС) на процесс переключения поляризации. ИДС в сегнетоэлектриках образуется после выращивания и при охлаждении при переходе в сегнетоэлектрическое состояние без приложенного внешнего электрического поля. Определяющим особенности ИДС фактором является зародышеобразование при температуре фазового перехода. К особенностям ИДС следует отнести следующие факты:

- 1) более высокий диэлектрический отклик образцов с ИДС по сравнению с монодоменными образцами;
- 2) оптическая визуализация ИДС может быть невозможна, что связано с высокой плотностью доменов различных конфигураций, разделённых как нейтральными, так и заряженными стенками;
- 3) ИДС может значительно затруднить переключение поляризации с помощью внешнего поля из-за присутствия «замороженных» доменов [27], закреплённых

экранирующими зарядами или механическими напряжённостями заряженных доменных стенок;

4) ИДС в образце может быть получена искусственным путём за счёт нагрева выше температуры фазового перехода и последующего охлаждения. При охлаждении в поле образец будет обладать более простой доменной структурой, которую возможно наблюдать оптически. Методы монодоменизации, — переключения поляризации всего объёма кристалла в одном направлении, — как правило, основаны на протоколе охлаждения в поле, ввиду вероятности повреждения или разрушения образца при переключении при комнатной температуре (RT).

1.1.3 Типы доменных стенок

Большинство сегнетоэлектриков – материалы с широкой запрещенной зоной, т. е. они содержат лишь незначительное количество собственных свободных носителей, которые не могут быстро скомпенсировать поляризационный заряд. Поэтому электростатические силы «заставляют» доменные стенки приобретать ориентацию, которая минимизирует – в идеале до нуля – полный поляризационный заряд. Это происходит либо в случае, если проекция поляризации на плоскость доменной стенки равна нулю (как в случае антипараллельной 180-градусной границы, (Рисунок 1.4а), либо когда вектор поляризации сохраняет непрерывность по всей доменной границе, т.е. когда нормальная составляющая поляризация относительно доменной границы не меняется. Последнее означает, что поляризационный заряд, «выглядывающий» из одного домена, практически полностью компенсируется поляризационным зарядом на поверхности смежного домена (Рисунок 1.46). доменной стенки Нейтральность называется условием электростатической либо совместимости, условием электронейтральности. Данное условие соблюдается в подавляющем количестве случаев наблюдения доменных стенок в собственных сегнетоэлектриках. Стенки, подчиняющиеся данному называются нейтральными доменными стенками, иные являются заряженными (Рисунок 1.4в) [23,28].

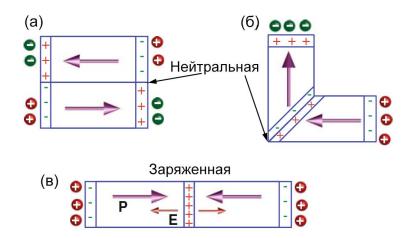


Рисунок 1.4 —Вектор спонтанной поляризации P (пурпурная стрелка) представляет собой переключаемую часть ионного смещения, которая приводит к появлению поляризационного заряда (обозначенного красным «+» и зеленым «—») на полярных поверхностях каждого домена. Этот заряд обычно компенсируется подвижными заряженными частицами, собранными из внешней среды (обозначены \oplus и \ominus). (а) Два антипараллельных домена, разделенных электрически нейтральной 180-градусной доменной стенкой. (б) Два домена, разделенных нейтральной 90-градусной сегнетоэластической доменной стенкой, где поляризационный заряд полностью скомпенсирован. (в) Заряженная доменная стенка типа "голова-к-голове", создающая деполяризующее поле E_{dep} (оранжевая стрелка) [29].

Нарушение условия электростатической совместимости, т. е. отклонение доменной стенки от своей нейтральной ориентации, создает ненулевой суммарный связанный заряд, который является результатом сходящейся или расходящейся спонтанной поляризации. С математической точки зрения объемная плотность этого связанного заряда, назовем его поляризационным зарядом ρ_P , равна [29]:

$$\nabla \cdot \mathbf{P} = -\rho_P \tag{1.1}$$

Стоит учесть, что здесь используется определение электрического смещения ${m D} = \varepsilon_0 \varepsilon {m E} + {m P}$, где ${m E}$ – электрическое поле, ${m P}$ – сегнетоэлектрическая часть поляризации.

Более удобным определением поверхностной плотности поляризационного заряда σ_P является приращение компонент поляризации по нормали к доменной стенке:

$$\Delta \mathbf{P} \cdot \mathbf{n} = -\sigma_{P} \tag{1.2}$$

где $\Delta P = P_2 - P_1$ — разность между поляризациями смежных доменов, n — нормаль к плоскости доменной стенки (Рисунок 1.5a). Следовательно, основное различие между нейтральными (Рисунок 1.5б) и заряженными (Рисунок 1.5в) доменными стенками заключается в изменении их поляризационной компоненты по нормали к доменной стенке. Таким образом, если $\Delta P \cdot n = 0$, то стенка является нейтральной, а если $\Delta P \cdot n \neq 0$ — заряженной.

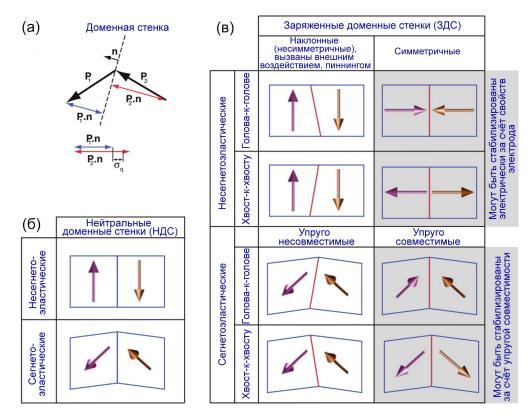


Рисунок 1.5 — Базовая классификация нейтральных и заряженных доменных стенок. (а) Графическое представление поляризационного заряда, создаваемого расходимостью поляризации на сегнетоэлектрической доменной стенке. Разница между нормальными компонентами поляризации P_1 ·n и P_2 ·n, где n - вектор нормали доменной стенки, представляет собой поверхностную плотность заряда σ_P , которая дает основное различие между нейтральными и заряженными доменными стенками.

- (б) Сегнетоэластические и несегнетоэластические нейтральные доменные стенки.
- (в) Сегнетоэластические и несегнетоэластические заряженные доменные стенки

Также следует различать сегнетоэластические и несегнетоэластические доменные стенки (Рисунок 1.6в). Спонтанное ионное смещение в сегнетоэлектриках является источником спонтанной деформации *e*, которая обычно идентична в доменах одноосных сегнетоэлектриков с противоположным направлением вектора спонтанной поляризации, но различна в многоосных сегнетоэлектриках. Два домена с различными сегнетоэластическими спонтанными деформациями e(1) и e(2) создают механически совместимую ЗДС без напряжений, если [30]:

$$\left(e_{ij}^{(1)} - e_{ij}^{(2)}\right) s_i s_j = 0, \tag{1.3}$$

где *s* – любой вектор, лежащий в плоскости ЗДС (Рисунок 1.6). Условие (1.3) указывает, что два разных сегнетоэластических домена должны сходиться на поверхностях с нулевым взаимным рассогласованием решеток, в противном случае система будет наделена повышенной энергией упругой деформации из-за растяжения или сжатия между соседними доменами.

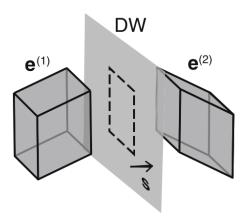


Рисунок 1.6 — Два домена с разными сегнетоэластическими спонтанными деформациями $e^{(1)}$ и $e^{(2)}$ стремятся создать свободную от напряжений сегнетоэластическую доменную стенку в плоскости векторов s, удовлетворяющих условию (1.3). Проекции обоих доменов на плоскость s имеют нулевое рассогласование решеток.

В то время, как ориентация несегнетоэластической ЗДС контролируется электростатическими силами, сегнетоэластическая ЗДС строго подчиняется условию механической совместимости смежных доменов. Поэтому условие механической совместимости представляет собой очень важный фактор в стабилизации ЗДС. Таким образом, если $(e_{ij}^{(1)}-e_{ij}^{(2)})s_is_j=0$, то стенка является механически совместимой, а если $(e_{ij}^{(1)}-e_{ij}^{(2)})s_is_j\neq 0$ — механически несовместимой. Экспериментальные изображения ЗДС в различных материалах изображены на Рисунке 1.7.

Однако не все доменные стенки являются сегнетоэластическими. Несегнетоэластические стенки (например, 180-градусные стенки в перовскитах) всегда удовлетворяют условию механической совместимости и, следовательно, такие ЗДС не могут быть механически стабилизированы. Принадлежность доменных стенок к сегнетоэластическому типу можно определить следующим образом: несегнетоэластические ЗДС показывают идентичную деформацию в смежных доменах ($\Delta e = 0$), в то время как сегнетоэластические обладают различной деформацией ($\Delta e \neq 0$).

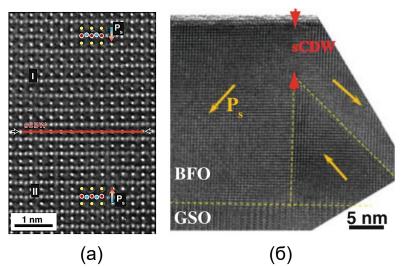


Рисунок 1.7 — Изображения (а) симметричной несегнетоэластической заряженной доменной стенки (обозначена красной линией) типа «голова-к-голове» в ультратонкой пленке $Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$, зажатой между слоями $SrTiO_3$, [31] и (б) симметричной сегнетоэластической заряженной доменной стенки типа «хвост-к-хвосту» (обозначена красными стрелками) в пленке $BiFeO_3$ на подложке $GdScO_3$ (GSO) полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии [32].

На примере многоосных кристаллов титаната бария ВаТіО₃ (ВТ) можно рассмотреть различные варианты механически совместимых и электрически нейтральных доменных стенок в трех сегнетоэлектрических фазах (Рисунок 1.8) [33]. комнатной температуре данный материал находится стабильной тетрагональной фазе, вектор спонтанной поляризации в которой может быть направлен вдоль одной из трёх осей 4-го порядка, т. е. смежные домены могут обладать вектором спонтанной поляризации, направленным под углом 180° или 90° друг к другу. При этом, если домен обладает вектором поляризации, направленным вдоль оси, перпендикулярной основной плоскости образца, то он обозначается как с-домен. Если же вектор поляризации ориентирован в плоскости образца – то он обозначается как a-домен. В орторомбической фазе вектора P_s может быть ориентированы вдоль 6 различных осей, и, соответственно, доменные стенки могут быть 180-, 120- и 60-градусными. В ромбоэдрической фазе вектор P_s может быть ориентирован вдоль одной из 4 осей. В таком случае доменные стенки могут быть 180-, 109- и 71-градусными. Форма доменов в таком случае зависит от особенностей кристаллической структуры материала.

Стоит добавить, что указанные выше конфигурации доменных стенок хорошо Ландау-Гинзбурга-Девоншира [34] теорией через описываются свободной энергии шестого порядка по параметру порядка (поляризации), однако данные о существовании моноклинной фазы с не наблюдавшимися ранее параметрами доменных стенок и кристаллической решётки в кристаллах цирконатата-титаната свинца, представленные в работе [35], потребовали дополнить теорию. Впоследствии было показано, что модифицированная теория восьмого порядка допускает три типа равновесных фаз (M_A, M_B, M_C) , в которых поляризация ограничена не осью симметрии, а плоскостью симметрии (Рисунок 1.9). Одна из этих фаз полностью описывала наблюдавшуюся моноклинную фазу и предсказывала существование границ перехода между моноклинной, тетрагональной ромбоэдрической фазами.

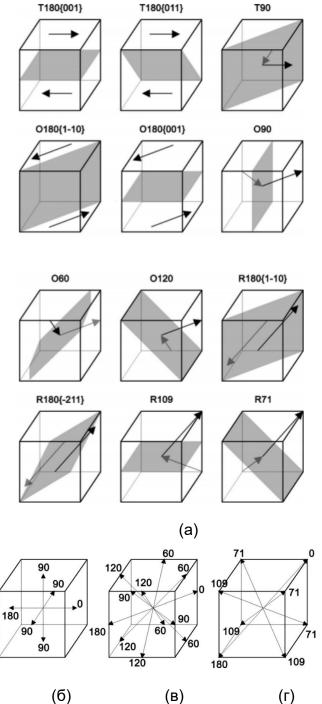


Рисунок 1.8 – (а) Набор механически совместимых и электрически нейтральных доменных стенок в трех сегнетоэлектрических фазах BaTiO₃: (б) Т – тетрагональная, (в) О – орторомбическая, (г) R – ромбоэдрическая). В случае 180°-доменов, где ориентация не определяется симметрией, отображаются стенки с наиболее важными кристаллографическими ориентациями [33]

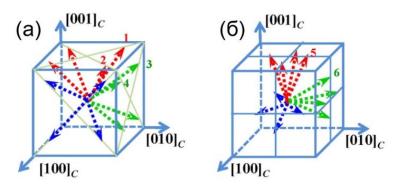


Рисунок 1.9 — Схема возможных векторов P_S в моноклинных (а) M_A и (б) M_C фазах. Указаны 12 из 24 возможных направлений, остальные противоположны указанным.

Возвращаясь к ЗДС, их классификация основана на симметрии: они могут быть наклонными (несимметричными) или зеркально-симметричными относительно направления вектора спонтанной поляризации (Рисунок 1.5в). Нейтральные стенки становятся заряженными в случае, если они отклоняются от своей нейтральной ориентации из-за неоднородных электрических или упругих полей, закрепления дефектов или эффекта зажатия подложкой. Такие заряженные стенки образуются, по крайней мере временно, при каждом переключении поляризации на 180°, поскольку доменные стенки на зародышах доменов неизбежно отклоняются от нейтральной ориентации (Рисунок 1.10) [36–38]. Симметричные ЗДС представляют собой наиболее интересную категорию, потому что их можно стабилизировать без какихлибо внешних сил или закрепления дефектов, оставив их «сильно» заряженными [28].

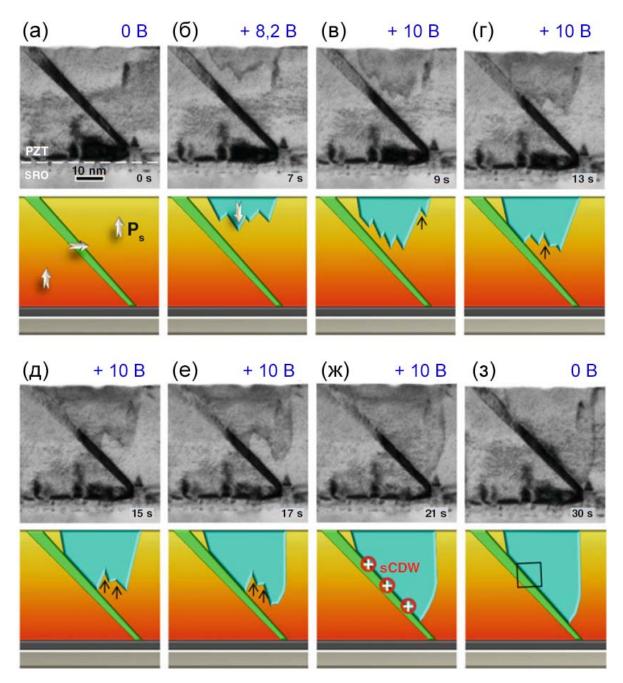


Рисунок 1.10 — Основные типы ЗДС в хронологической последовательности изображений, полученных с помощью просвечивающего электронного микроскопа, показывающих эволюцию домена при зародышеобразовании в пленке $Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ [38]. Зародыш обозначен голубым цветом, белые стрелки указывают направление вектора спонтанной поляризации.

1.2 Релаксорные сегнетоэлектрики (релаксоры)

1.2.1 Свойства релаксоров

В 1950-х годах группой Г. А. Смоленского из Физико-технического института им. А. Ф. Иоффе велись активные исследования новых сегнетоэлектрических материалов. В 1954 году ими были опубликованы первые работы по твердым растворам станната-титаната бария $Ba(Ti, Sn)O_3$ и цирконата-титаната бария $Ba(Ti, Zr)O_3$, в которых было обнаружено необычное поведение диэлектрической проницаемости: при фазовом переходе наблюдался широкий размытый пик, значительно отличающийся от острого пика, характерного для более простых сегнетоэлектриков типа $BaTiO_3$ (BT). Наличие размытого фазового перехода ($P\Phi\Pi$) было подтверждено для сложных перовскитов с общей формулой $Pb(B1, B2)O_3$, где B1 – низковалентный катион (Mg^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+}), а B2 – высоковалентный (Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+}) [6].

В работе Л. Э. Кросса 1987 года данная группа материалов была позднее названа *релаксорными сегнетоэлектриками* (так же *релаксорами*) [7]. Указанные соединения были так названы из-за релаксационных процессов с аномально широким спектром времён релаксации [8]. При этом выделялись (а) обычный сегнетоэлектрик, (б) сегнетоэлектрик с РФП, (в) релаксорный сегнетоэлектрик (Рисунок 1.11).

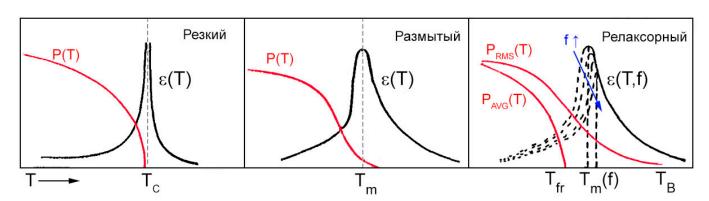


Рисунок 1.11 — Типы сегнетоэлектрических фазовых переходов: (а) обычный сегнетоэлектрический, (б) сегнетоэлектрик с размытым фазовым переходом, (в) релаксорный сегнетоэлектрик [39].

Чтобы понять отличия, следует рассмотреть отличительные свойства релаксоров по сравнению с обычными сегнетоэлектриками (Рисунок 1.12):

- 1) Релаксоры характеризуются узкой петлёй гистерезиса (низкое значение остаточной поляризации) из-за наличия полярных нанообластей в неполярной матрице [7], которые могут быть ориентированы внешним электрическим полем, но после выключения ориентируются по среднему направлению. Обычные СЭ обладают «раскрытой» петлёй гистерезиса с высоким значением остаточной поляризации.
- 2) Обусловленные приложением поля поляризация насыщения и остаточная поляризация релаксора уменьшаются постепенно и сохраняются при переходе через T_m , что так же обусловлено наличием полярных нанообластей выше T_m . Обычные СЭ показывают резкий скачок P_S при ФП I рода, т. к. выше T_C полярных областей не существует.
- 3) Температурная зависимость диэлектрической проницаемости релаксоров имеет широкий максимум и значительную частотную дисперсию пика по температуре, в отличие от острого максимума сегнетоэлектриков. Такое поведение было объяснено за счёт микрогетерогенности состава (пространственных флуктуаций соотношения Mg:Nb), приведшего к локальным различиям температуры фазового перехода. Таким образом, существует широкий температурный диапазон существования смеси полярной и неполярной фаз.
- 4) Релаксоры показывают значительное отклонение температурной зависимости диэлектрической проницаемости от закона Кюри-Вейсса, которому подчиняются обычные СЭ [40].
- 5) Релаксоры не претерпевают структурного сегнетоэлектрического фазового перехода при T_m и не имеют оптической анизотропии при $T < T_m$. Фазовые переходы сегнетоэлектриков могут быть первого и второго рода и им соответствуют макроскопические изменения симметрии при T_C . Поэтому сегнетоэлектрики имеют сильную оптическую анизотропию при $T < T_C$.

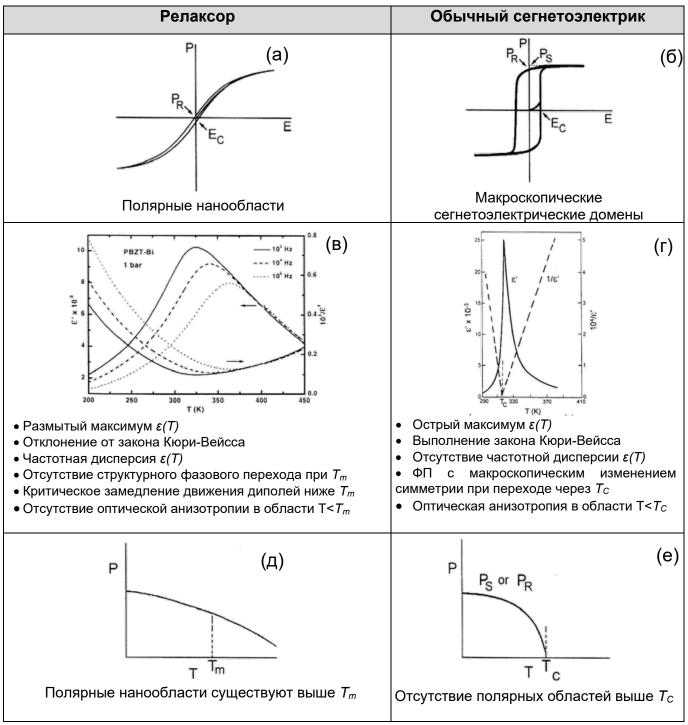


Рисунок 1.12 — Сравнение свойств релаксора (а,в,д) и обычного сегнетоэлектрика (б,г,е) [7].

Хотя существование полярных нанообластей и было экспериментально подтверждено [41], существует множество теорий о причинах их возникновения и эволюции. Теории могут быть разделены на две группы. Модели первой группы предполагают множество локальных фазовых переходов, т.е. в кристалле существуют полярные объёмы, встроенные в неполярную кубическую матрицу (Рисунок 1.13а)

[42–45]. В моделях второй группы предполагается одновременный переход по всему объёму кристалла, который состоит из доменов нанометрового масштаба и обладающих низкой симметрией (Рисунок 1.13б). При этом не предполагается наличие объёмов кубической симметрии [46,47]. Ниже температуры Кюри такая система разбивается на домены малого размера (аналог полярных нанообластей) вместо формирования состояния с дальним упорядочением. Другие исследователи связывают размытый фазовый переход с микроструктурной неоднородностью, что приводит к различным температурам сегнетоэлектрического перехода и уширению пика в диэлектрическом отклике [1].

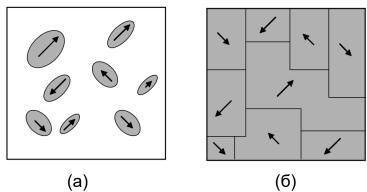


Рисунок 1.13 — Схематическое изображение полярных нанобластей в релаксорах согласно различным моделям [3]. Светлые области соответствуют кубической симметрии, тёмные — полярной фазе.

Для релаксорных сегнетоэлектриков можно выделить следующие фазы по температурным диапазонам:

- 1) параэлектрическая неполярная фаза при $T > T_B$, где T_B температура Бёрнса [15], ниже которой появляются полярные нанообласти;
- 2) релаксорная фаза в промежутке $T_f < T < T_B$, где T_f температура «замерзания» полярных областей. В материале одновременно существуют как полярные, так и неполярные области. При понижении температуры от T_B к T_f происходит переход от неполярной матрицы с включениями полярных областей к полярной матрице с включениями неполярных областей;

3) сегнетоэлектрическая фаза при $T < T_f$. В данном состоянии существуют только полярные области.

1.2.2 Основные свойства кристаллов семейства PMN-PT

Из всей группы сложных перовскитов, обнаруженных группой Смоленского [12] и обладавших необычными диэлектрическими свойствами, наиболее интересным оказался магнониобат свинца $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN) за счёт аномально высоких проницаемости при комнатной температуре значений диэлектрической диэлектрическим максимумом возле 273 К [9]. PMN сохранял в среднем кубическую (m3m) симметрию вплоть до 5 K и, следовательно, не был пьезоэлектрическим. обнаружено, что он проявляет сильный безгистерезисный электрострикционный эффект, главным образом, из-за высокой поляризуемости релаксорного состояния [48]. Позже было обнаружено, что диэлектрическую проницаемость PMN возможно увеличить путем легирования другим перовскитом, титанатом свинца (PbTiO₃, PT), имеющим ниже $T_C = 490$ °C тетрагональную симметрию с пространственной группой Р4тт. Добавление РТ увеличивало температуру максимума диэлектрической проницаемости PMN до температуры выше комнатной. Кроме того, было обнаружено, что электрострикционные коэффициенты полученного твердого раствора (1-x)Pb $(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-x$ PbTiO₃ увеличиваются с повышением содержания РТ, причем деформация остается преимущественно электрострикционной вплоть до 13% РТ [10,11].

Также было обнаружено, что при дальнейшем увеличении доли титаната свинца в РМN-РТ, наблюдается более «классическое» сегнетоэлектрическое поведение. При переключении образцов с достаточно большим содержанием РТ, было обнаружено, что РМN-РТ принял ромбоэдрическую (3m) сегнетоэлектрическую фазу и, как следствие, стал пьезоэлектрическим. Фазовая диаграмма для РМN-РТ была впоследствии составлена на основе измерений керамики в 1989 году [9,49], выявив морфотропную фазовую границу между ромбоэдрической 3m и тетрагональной 4mm фазами (Рисунок 1.14).

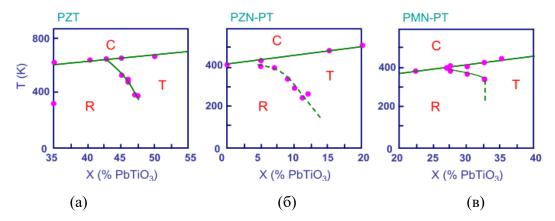


Рисунок 1.14 — Фазовые диаграммы (a) PZT, (б) PZN-PT и (в) PMN-PT [50].

В 1997 впервые было показано, что PMN-PT ромбоэдрической фазы, переключенный приложением поля вдоль [001], обладает пьезоэлектрическим коэффициентом в пять раз превышающим лучшую пьезоэлектрическую керамику на основе цирконата-титаната свинца (PZT): 2500 пм/В у PMN-PT против 500 пм/В у PZT (Рисунок 1.15а) [10]. Диэлектрическая проницаемость при этом достигала максимума также вблизи МФГ и составила 35000 у деполяризованного PMN-0,30PT (Рисунок 1.15б) [49]. Для сравнения, пьезоэлектрические коэффициенты и константы электромеханической связи некоторых пьезоэлектрических и сегнетоэлектрических материалов указаны в таблице 1.1.

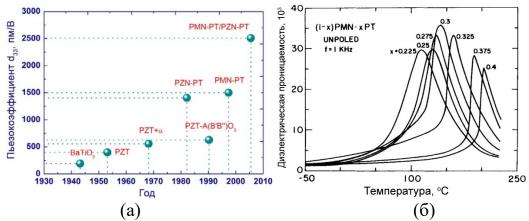


Рисунок 1.15 — (а) Увеличение пьезокоэффициента d_{33} со временем за счёт развития пьезоэлектрических перовскитоподобных материалов [1].(б) Температурные зависимости диэлектрической проницаемости керамических образцов PMN-PT с разной долей x титаната свинца.

Таблица 1.1 – Пьезоэлектрические коэффициенты и константы электромеханической связи некоторых пьезоэлектрических и сегнетоэлектрических материалов.

Материал	Группа точечной	Пьезокоэффициент,	Коэффициент
_	симметрии	пм/В	электромех. связи, %
Альфа-кварц [51]	32	$d_{11} = 2.31$	$k_{11} = 10$
		$d_{14} = 0,727$	
BaTiO ₃ [52]	6mm	$d_{31} = -79$	$k_{31} = 21, k_{33} = 50$
		$d_{33} = 191$	
BaTiO ₃ [53]	4mm	$d_{31} = -32,5$	$k_{31} = 32, k_{33} = 55$
		$d_{33} = 90$	
LiNBO ₃ [54]	3m	$d_{31} = -0.85$	$k_{31} = 2, k_{33} = 17$
		$d_{33} = 6$	
LiTaO ₃ [54]	3m	$d_{31} = -3$	$k_{31} = 7, k_{33} = 14$
		$d_{433} = 5,7$	
Pb(Zr _{0,52} Ti _{0,48})O ₃ [55]	6m	$d_{31} = -93,5$	$k_{31} = 31, k_{33} = 67$
		$d_{33} = 223$	
PMN-33PT [56]	4mm	$d_{31} = -1330$	$k_{31} = 59, k_{33} = 94$
		$d_{33} = 2820$	

Позже было показано, что МФГ – не граница, а область на фазовой диаграмме [57]. Считалось, что исключительные пьезоэлектрические свойства этих монокристаллов являются результатом сосуществования сегнетоэлектрических ромбоэдрической и тетрагональной фаз [58] или индуцированного электрическим полем фазового перехода между этими двумя фазами [59]. Однако дальнейшие исследования показали, что в области МФГ также присутствуют моноклинная и орторомбическая фазы, которые проявляются как сосуществующие доменные структуры соответствующих фаз, характеризующиеся наличием поля смещения в зависимости от состава и температуры [60,61].

Моноклинная фаза была впервые обнаружена в керамике PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃ при 250 K [35]. Известно, температурах ниже ЧТО пространственная тетрагональной фазы P4mm с полярной осью вдоль <001>, в ромбоэдрической фазе пространственная группа -R3m, a полярные <1111>. оси лежат вдоль Пространственная группа моноклинной фазы *Ст* подгруппой *Р4тт* и *R3m*. Полярная ось лежит в а-с плоскости моноклинной фазы, близкой к псевдокубическому направлению <111> [35]. Фазовая диаграмма системы PZT была дополнена: при x > 0.45 показано наличие границы между моноклинной и ромбоэдрической фазами, а также выявлена область сосуществования моноклинной и тетрагональной фаз

(Рисунок 1.16а) [62]. Было предположено, что сверхвысокий электромеханический отклик в керамике РZT с составами в области МФГ напрямую связан с существованием низкосимметричных моноклинных фаз в диапазоне x = 0,46-0,51 [63,64].

Моноклинная фаза, сосуществующая с ромбоэдрической и тетрагональной фазами, также наблюдалась и в монокристаллах PMN-0,33PT при комнатной температуре [65]. В 2002 г. фазовая диаграмма была дополнена и для PMN-PT (Рисунок 1.166) [66]: область МФГ, отделяющая ромбоэдрическую фазу от тетрагональной, находится в диапазоне x = 0,30-0,38, в котором существует моноклинная фаза. Существование моноклинной фазы также рассматривается как основная причина выдающихся пьезоэлектрических свойств монокристаллов PMN-PT, поскольку вектор спонтанной поляризации в этой фазе может непрерывно вращаться под действием внешнего электрического поля переключения [67–70].

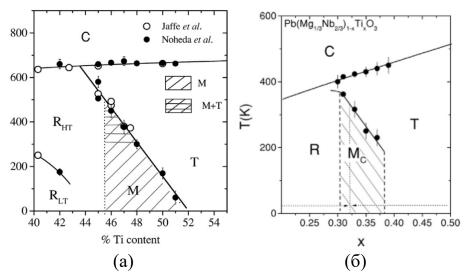


Рисунок 1.16 — Дополненная фазовая диаграмма монокристаллов (а) PZT, (б) PMN-PT [66]. Диагональной штриховкой отмечена область наличия моноклинной фазы, диагональной и горизонтальной — область сосуществования моноклинной и тетрагональной.

Стоит отметить, что фазовые диаграммы, представленные разными исследовательскими группами, согласуются не полностью, в особенности вблизи МФГ [9,66,71,72]. Кроме того, на фазовой диаграмме невозможно отобразить многие

сложные явления [1]. Таким образом, фазовая диаграмма релаксорной системы описывает только макроструктуру с точки зрения симметрии доменных структур или состава материалов и показывает условия равновесия между двумя термодинамически различными фазами [1].

Фазовая диаграмма тройной системы PIN-PMN-PT указана на рисунке 1.17. Пьезоэлектрические свойства кристаллов PIN-PMN-PT в ромбоэдрической фазе сопоставимы с кристаллами PMN-PT. Особый интерес представляет температура сегнетоэлектрического фазового перехода, порядка 125°C, что на 30°C выше, чем у аналогичных кристаллов 0,71PMN-0,29PT. Было обнаружено, что наряду с более температурой диэлектрического максимума кристаллы PIN-PMN-PT обладают более высоким коэрцитивным полем, более стабильными диэлектрическими и пьезоэлектрическими свойствами и гораздо более широким температурным диапазоном использования по сравнению с кристаллами PMN-PT. Эти факты делают кристаллы PIN-PMN-PT перспективными кандидатами для более широкого круга практических применений [73].

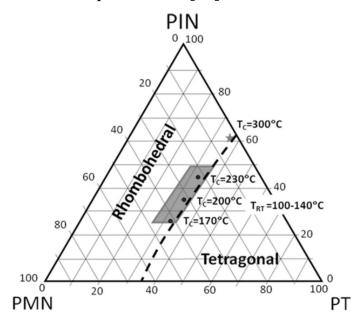


Рисунок 1.17 — Фазовая диаграмма тройной системы PIN-PMN-PT.

Такие характеристики монокристаллов семейства PMN–PT, как коэрцитивное поле и величина остаточной спонтанной поляризации в значительной степени зависят от состава кристаллов и их кристаллографической ориентации. Было показано, что

коэрцитивное поле и остаточная поляризация увеличиваются с увеличением доли титаната свинца, наибольшее коэрцитивное поле и остаточная поляризация наблюдаются полярном направлении. Например, коэрцитивные поля PMN-0,38PT монокристаллов составляют 8 кВ/см [001]тетрагональных направлении, 7 кВ/см в [011] и 4 кВ/см в [111], соответственно. Остаточные поляризации составляют 34, 22 и 19 мкКл/см² в направлениях [001], [011] и [111], соответственно [74]. Кроме того, в монокристаллах РМN–РТ в ромбоэдрической фазе были обнаружены тройные петли диэлектрического гистерезиса, объяснённые за счёт перехода от индуцированного электрическим полем метастабильного состояния с макродоменами к микродоменному состоянию (Рисунок 1.18) [75].

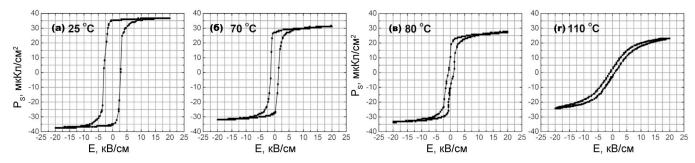


Рисунок 1.18 — Петли диэлектрического гистерезиса монокристалла PMN-0,24PT, вырезанного перпендикулярно [111], при различных температурах: 25° C (a), 70° C (б), 80° C (в), 110° C (г) [75].

Тройные петли также наблюдались в монокристаллах PMN-PT и PZN-PT в ромбоэдрической фазе и были объяснены за счёт индуцированных электрическим полем фазовых переходов между моноклинной/орторомбической и тетрагональной фазами [76,77]. Фазовые переходы, индуцированные электрическим полем, также сказываются и на деформации образцов: релаксоры на основе титаната-свинца в ромбоэдрической фазе и вырезанные перпендикулярно [001] направлению показывают нелинейную зависимость деформации от приложенного электрического поля (Рисунок 1.19а). При приложении поля до некоторого порогового значения наблюдается линейная зависимость деформации пьезоэлектрическим коэффициентом (~ 2500 пм/В) (Рисунок 1.19б, шаг 1). При

превышении порогового значения происходит скачкообразный фазовый переход из ромбоэдрической фазы в тетрагональную, что сопровождается изменением угла наклона зависимости деформации от поля (Рисунок 1.19а). Это было подтверждено *in situ* измерениями с помощью рентгеновской дифракции [78]. При этом может быть достигнута так называемая «ультравысокая» деформация 1,6% в электрическом поле около 120 кВ/см.

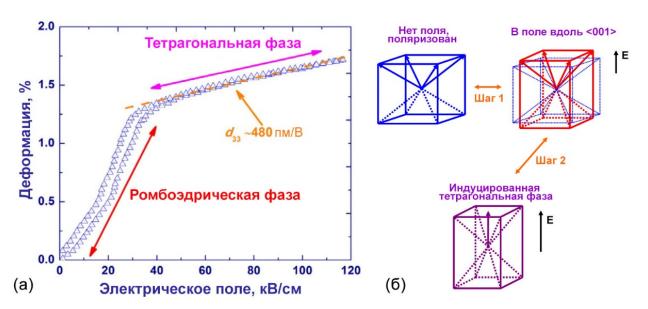


Рисунок 1.19 – (а) Характерная для кристаллов релаксоров на основе титаната-свинца в ромбоэдрической фазе зависимость деформации от приложенного вдоль [001] электрического поля на примере PZN-0,08PT. (б) Схематические диаграммы доменных конфигураций при приложении поля вдоль [001] (шаг 1 – пьезоэлектрический эффект, шаг 2 – индуцированный полем фазовый переход) [1,79,80].

Также для кристаллов семейства магнониобата-титаната свинца характерная значительная ориентационная анизотропия пьезоэлектрического коэффициента, константы упругой податливости, диэлектрической проницаемости, коэффициента электромеханической связи (Рисунок 1.20) [81]. Так, максимальная разница в величине пьезокоэффициента может составить 2 порядка. Кристаллы, находящиеся в различных фазах, обладают также и различными ориентационными зависимостями

указанных параметров [82,83]. Эти отличия показаны на рисунке 1.21 на примере коэффициента пьезоэлектрического коэффициента [83].

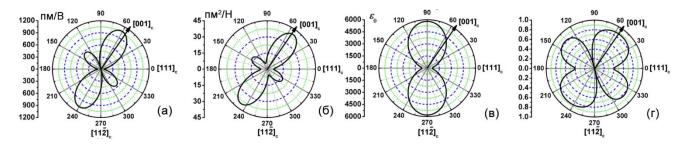


Рисунок 1.20 — Ориентационные зависимости (а) пьезоэлектрического коэффициента, (б) константы упругой податливости, (в) диэлектрической проницаемости, (г) коэффициента электромеханической связи для монодоменного кристалла PIN-PMN-PT в ромбоэдрической фазе [81].

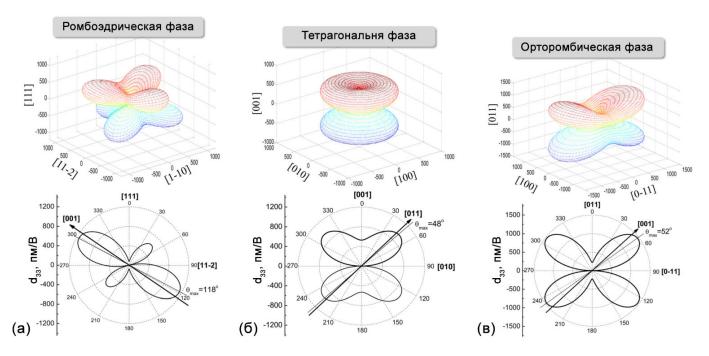


Рисунок 1.21 — Ориентационная зависимость пьезоэлектрического коэффициента d_{33} для монодоменных кристаллов PIN-PMN-PT в (а) ромбоэдрической, (б) орторомбической и (в) тетрагональной фазах.

1.3 Метод выращивания кристаллов РМN-РТ по Бриджмену и Стокбаргеру

Несмотря на то, что кристаллы PMN были получены ещё в 1960-е года, в течение ещё почти 40 лет вёлся поиск эффективных и экономически выгодных

методик выращивания кристаллов-релаксоров на основе титаната свинца. Размеры кристаллов, получавшиеся с помощью различных методик, варьировались от миллиметров до сантиметров по площади [84–86], либо были слишком затратны по соотношению времени выращивания к размерам полезной части були [87], либо имели серьёзные структурные дефекты [88–90].

В 1997 году для выращивания монокристаллов РМN-РТ был впервые использован модифицированный метод Бриджмена-Стокбаргера [91-93], который заключается в нагреве смеси порошков поликристаллических материалов выше его температуры плавления и медленное охлаждение с одного конца, где находится затравочный кристалл. Тигель с затравкой, находящейся в расплаве, контролируемо медленно опускается в трубчатой электропечи. Конец тигля при этом постепенно выходит из печи наружу. На дне тигля начинается кристаллизация и с со скоростью движения тигля продвигается вверх. Для получения монокристалла необходимо подобрать соответствующую скорость спуска. Монокристалл той кристаллографической ориентации, что и затравка, постепенно формируется по всей длине охлаждающей части печи (Рисунок 1.22). Процесс может осуществляться в горизонтальной или вертикальной ориентации и обычно включает вращающийся тигель. Хотя метод и позволяет получать монокристаллические слитки больших размеров, однако не обеспечивает изотропию свойств по всему объёму кристалла [73,94,95].

Различие между методом Бриджмена [96] и модифицированным методом Бриджмена-Стокбаргера [97] заключается в следующем: техника Бриджмена использует неконтролируемый градиент, создаваемый на выходе из печи, — буля охлаждается при комнатной температуре; техника Бриджмена-Стокбаргера дополняется перегородкой, разделяющей печь на две части — с температурой выше и ниже точки кристаллизации. Модификация методики за счёт этого позволяет контролировать градиент температуры на границе раздела расплав-кристалл.

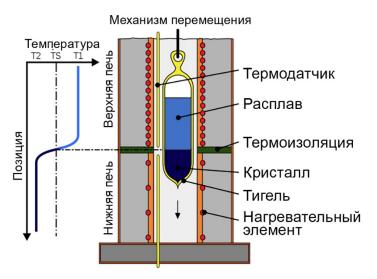


Рисунок 1.22 — Схема печи для выращивания кристаллов с использованием модифицированного метода Бриджмена-Стокбаргера [98].

Монокристаллы РМN-РТ выращиваются непосредственно из расплава при высокой температуре в изолированном платиновом тигле. При выращивании кристаллов используется затравочный монокристалл РМN-РТ. В качестве исходных материалов используются сырые порошки РbO, MgO, Nb₂O₅ и TiO₂ с чистотой более 99,99%. Температура в печи во время роста поддерживается на уровне 1380°С, что на 100°С выше, чем температура плавления. После выдержки в течение 10 часов тигель опускается со скоростью 0,1–1,0 мм/ч, а градиент температуры контролируется на уровне около 40–100°С/см на границе раздела твердое тело-жидкость. В конце роста кристаллов температура печи снижается до комнатной температуры. Таким методом были получены монокристаллы РМN-РТ диаметром 50 мм и высотой 80 мм [98]. Легко растущим направлением является [111], но в настоящее время монокристаллы РМN-РТ также можно выращивать вдоль [001], [011], что выгоднее для практического применения.

1.4 Методы исследования эволюции доменной структуры

1.4.1 Оптическая визуализация

На данный момент оптическая визуализация — один из самых эффективных методов непосредственного наблюдения доменной структуры сегнетоэлектриков.

Это обосновано тем, что оптические методы являются бесконтактными и неразрушающими, позволяют проводить исследования быстро протекающих процессов за счёт использования высокоскоростной фото- и видеотехники, наблюдать за эволюцией доменной структуры в широком температурном диапазоне.

В зависимости от свойств сегнетоэлектрика, могут использоваться различные режимы визуализации доменной структуры: в проходящем или отражённом свете, при разных углах поворота пары поляризатор-анализатор, при разных настройках схемы освещения и контрастирования исследуемых образцов.

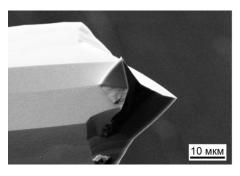
Такие явления, как электрооптический эффект, оптическая активность и двулучепреломление, являются факторами, обуславливающими контраст доменов или доменных стенок [99,100].

В многоосных сегнетоэлектриках основным фактором, обеспечивающим контраст доменных стенок, является двулучепреломление [100]. В доменах, разделённых не-180-градусной стенкой, индикатрисы показателей преломления будут направлены по-разному, что скажется и на оптической различимости при наблюдении в скрещенных поляризаторах за счёт различных положений погасания. Однако, из-за инвариантности оптической индикатрисы доменов, разделённых 180-градусной стенкой, данное явление в большинстве случаев не может быть использовано для визуализации антипараллельных доменов.

1.4.2 Сканирующая зондовая микроскопия

Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) объединяет в себе группу методов исследования локальных характеристик материалов, основанных на сканировании поверхности образцов с использованием особых датчиков – зондов (Рисунок 1.23).

История методов СЗМ начинается в начале 1980-х годов, когда Биннигом и Рорером был сконструирован сканирующий туннельный микроскоп, принцип работы которого был основан на туннельном эффекте — преодолении электронами узкого потенциального барьера между остриём зонда и образцом, находящимся под воздействием внешнего электрического поля [101]. За данное изобретение они были удостоены Нобелевской премии по физике.



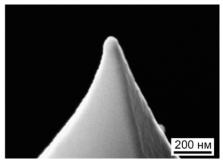


Рисунок 1.23 — Изображения зондов для ACM, снятые с помощью растровой электронной микроскопии.

Как модификация сканирующего туннельного микроскопа в 1986 году Биннигом, Куэйтом и Гербером был создан атомно-силовой микроскоп (АСМ). Для регистрации изменения положения зонда была предложена схема детектирования отклонения луча лазера от поверхности упругой консоли (кантилевера) с зондом на конце с помощью четырёхсекционного фотодетектора. Такая методика реализована в большинстве современных атомно-силовых микроскопов. Альтернативой является использование интерферометрической схемы детектирования смещения кантилевера [102], чувствительность которой лучше, чем 0.1Å, а применение оптоволокна позволяет встроить микроскоп в крио- или высоковакуумную камеру [103]. Образцы могут быть исследованы в воздухе, жидкости или в вакууме.

ACM может быть использован для картирования рельефа поверхности, в том числе — для визуализации сегнетоэластической доменной структуры в многоосных сегнетоэлектриках.

В настоящее время один из популярнейших способов исследования локальных сегнето- и пьезоэлектрических свойств материалов — силовая микроскопия пьезоэлектрического отклика (СМПО), мода атомно-силового микроскопа. Основой данного метода является обратный пьезоэлектрический эффект.

Для СМПО необходимы зондовые датчики, изготовленные с применением проводящих материалов, т. к. зонд в данной схеме выполняет роль верхнего электрода. Схема АСМ микроскопа в моде СМПО указана на рисунке 1.24а. В роли нижнего электрода используется металлическая подложка, к которой крепится образец. На зонд при помощи генератора сигналов подаётся периодическое

напряжение. Вследствие обратного пьезоэффекта поверхность пьезоэлектрически активного материала начинает испытывать колебания, которые передаются на зонд, находящийся в контакте с поверхностью. Четырёхсекционный фотодетектор регистрирует вертикальные и латеральные компоненты отклика (Рисунок 1.246). За счёт использования селективного усилителя, сравнивающего опорный сигнал генератора с полученным от фотодетектора на одной частоте, получается определить разность фаз между ними, а также амплитуду сигнала. Амплитуда M вертикального сигнала будет соответствовать проекции вектора спонтанной поляризации на ось, перпендикулярную поверхности образца, а амплитуда латерального сигнала — на ось, лежащую в плоскости поверхности исследуемого образца (Рисунок 1.24в). Фаза θ , в свою очередь, показывает соответствующую информацию об отклонении вектора P_S на некоторый угол φ от поверхности (Рисунок 1.24в).

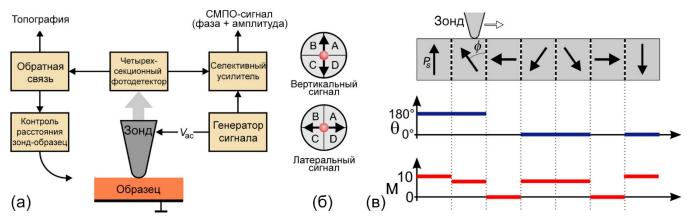


Рисунок 1.24 — (а) Принципиальная схема АСМ-микроскопа в моде СМПО. (б) Возможные компоненты отклика зонда, регистрируемые четырёхсекционным фотодетектором. (в) Сигналы фазы θ и амплитуды M в зависимости от угла наклона φ вектора спонтанной поляризации P_S относительно сканируемой поверхности различных доменов [104].

Однако, вышеизложенные положения характерны лишь для идеальной системы, в то время как в реальной ситуации существуют различные нежелательные эффекты, в значительной степени влияющие на сигналы амплитуды и фазы, такие как: поле смещения, электростатический эффект, продольный изгиб зонда [104–106]. Хотя и существуют различные методики нивелирования паразитических эффектов,

СМПО-сигналы не абсолютны в своих значениях, но могут быть использованы для качественного сравнения параметров электромеханического отклика между различными доменами, т. к. относительная разница между сигналами постоянна.

1.5 Интерферометрический метод измерения пьезоэлектрических деформаций

Для обнаружения деформаций, вызванных электрическим полем, можно использовать различные методы, включая: (1) резонансные, (2) емкостные, (3) индуктивные, (4) тензометрические и (5) интерферометрические методы [107]. Однако, для измерения сверхмалых деформаций (от долей ангстрема) подходит лишь последний, интерферометрический метод. Интерферометрия — это совокупность методов и средств измерений (интерферометров), основанных на явлении интерференции волн. Интерференция волн — явление взаимного усиления или гашения колебаний при наложении двух или многих взаимно когерентных волн [108,109].

Для детектирования смещений поверхности образца, возникающих при приложении к нему электрического поля, было предложено использовать схему интерферометра Майкельсона-Морли (Рисунок 1.25) [110]. Луч света из источника когерентного излучения S делится разделителем луча BS на два, распространяющиеся в направлениях, перпендикулярных плоским зеркалам MI и M2. Отразившись, лучи возвращаются к разделителю BS, где складываются и проходят по выходной ветви интерферометра. На экране xy, установленном на пути выходной ветви, можно наблюдать результат интерференции этих лучей.

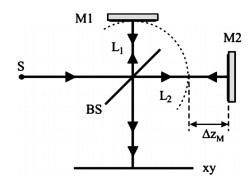


Рисунок 1.25 — Принципиальная схема интерферометра Майкельсона.

Для луча монохроматического излучения с длиной волны λ, интерферирующего с опорным лучом, интенсивность интерференционной картины в точке детектирования равна [110]:

$$I = \frac{1}{2}(I_{max} + I_{min}) + \frac{1}{2}(I_{max} - I_{min})\sin\left(\frac{4\cdot\pi\cdot\Delta d}{\lambda}\right),\tag{1.4}$$

где Δd — разница длин оптического пути обоих лучей, I_{max} и I_{min} — максимальная и минимальная интенсивности света в центральной точке интерференционной картины. Изменение Δd приводит к изменению интенсивности интерференционного света, которое может быть зарегистрировано различными методами и переведено в абсолютное смещение. Для детектирования малых смещений необходимо удерживать интенсивность I на среднем уровне (I_{avg}) , при котором можно принять изменение интенсивности линейным (sin(x) = x), а уравнение сводится к виду:

$$I = \frac{1}{2} \left(I_{max} + I_{min} \right) + \frac{1}{2} \left(I_{max} - I_{min} \right) \left(\frac{4 \cdot \pi \cdot \Delta d}{\lambda} \right). \tag{1.5}$$

Была продемонстрирована возможность измерения смещений поверхности пьезоэлектрических образцов порядка 10^{-3} Å при дополнении схемы системой обратной связи и селективным усилителем [110]. Модифицированная схема данного интерферометра использовалась при регистрации гравитационных волн [111] и обладала рекордными значениями регистрируемых деформаций: 10^{-22} .

1.6 Измерение петли диэлектрического гистерезиса и тока переключения

Ток переключения — интегральная характеристика процесса переключения поляризации в сегнетоэлектриках. Изначально, в 1930 году, Сойером и Тауэром была предложена методика измерения петли диэлектрического гистерезиса за счёт измерения переключаемого заряда в зависимости от приложенного знакопеременного импульса напряжения U_{ex} [112], для чего использовали схему, указанную на рисунке 1.26.

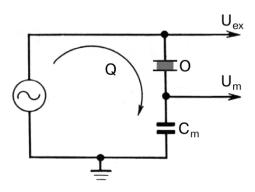


Рисунок 1.26 – (a) Схема Сойера-Тауэра для измерения петель диэлектрического гистерезиса.

Сегнетоэлектрический кристалл O в данной схеме играет роль конденсатора, на обкладках которого измеряется заряд. При переключении поляризации сегнетоэлектрика на его электродах происходит перераспределение зарядов, которые должны быть скомпенсированы зарядами экранирования из внешней цепи, что сопровождается протеканием тока переключения. Последовательно с образцом подключается измерительный конденсатор C_m , на котором измеряется разность потенциалов U_m при переключении. Таким образом измеряется зависимость переключенного заряда Q от напряжения U_{ex} между электродами образца, которая также может рассматриваться как зависимость величины спонтанной поляризации образца P_s от внешнего поля E, т. к. указанные величины связаны между собой простыми соотношениями. Спонтанная поляризация сегнетоэлектрического образца будет при этом связана с полным зарядом переключения следующим образом:

$$P_S = \frac{Q}{2A},\tag{1.6}$$

где A — площадь электродов.

Из полученной петли гистерезиса определяются основные характеристики переключения поляризации сегнетоэлектрика (Рисунок 1.27): поляризация насыщения P_{sat} — максимально достижимое значение поляризации при определенных параметрах прикладываемого поля, остаточная поляризация P_R — значение поляризации при нулевом значении внешнего поля, коэрцитивное поле E_c — значение внешнего электрического поля, соответствующее переключению половины поляризации образца (при P=0). P_r может отличаться от P_{sat} из-за обратного

переключения, вызванного деполяризующим полем, направленным противоположно вектору спонтанной поляризации нового домена [100]. Также для некоторых сегнетоэлектрических образцов характерна ситуация, когда коэрцитивные поля положительного (E_c^+) и отрицательного (E_c^-) частей импульса различны. Тогда говорят о такой величине, как поле смещения E_{bias} , которое равно среднему арифметическому от суммы E_c^+ и E_c^- . Данная величина характеризует внутреннее электрическое поле в образце, которое действует наряду с приложенным внешним полем и смещает петлю диэлектрического гистерезиса вдоль оси электрического поля. Стоит помнить, что измеряемая петля гистерезиса может отличаться от реальной ввиду внутренних механизмов сегнетоэлектрика (к примеру, наличие выбранных вмороженных доменных структур) или неверно параметров переключения (слишком высокая частота внешнего электрического поля приведёт к запаздыванию перестройки доменной структуры от переключающего импульса).

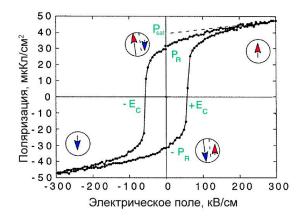


Рисунок 1.27 — Сегнетоэлектрическая петля гистерезиса [113].

Позже, в 1949 году, Мерцем при исследовании переключения в кристаллах титаната бария была предложена ставшая стандартной методика измерения тока переключения [114]. Схема Мерца аналогична схеме Сойера-Тауэра за исключением замены конденсатора C_m на сопротивление R_m (Рисунок 1.28). Как результат, регистрируемое падение напряжения на R_m пропорционально току переключения j:

$$j = \frac{U_m}{R_m},\tag{1.7}$$

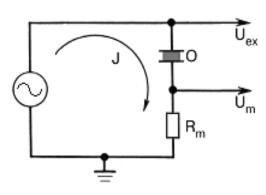


Рисунок 1.28 – Схема Мерца для измерения тока переключения.

Необходимо отметить, что обе представленные схемы могут использоваться для получения и петли диэлектричеческого гистерезиса, и тока переключения, т. к. зависимости переключаемого заряда Q и тока j от времени t связаны соотношением:

$$Q(t) = \int_0^t j(t')dt'.$$
 (1.8)

Тем не менее, данные схемы имеют недостаток: возникновение нежелательной отрицательной обратной связи при значительном падении напряжения на R_m или C_m , что, в свою очередь, приводит и к падению напряжения на переключаемом образце. Подобная ситуация в значительной степени осложняет анализ регистрируемых данных.

Решением такой проблемы является дополнение описанных схем операционным усилителем, что было предложено Глассом в 1969 году (Рисунок 1.29) [115]. За счёт поддержания минимальной разности потенциалов на входах операционного усилителя падение напряжения на измерительных элементах пренебрежимо мало. При этом способ расчёта регистрируемых величин не меняется.

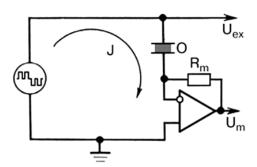


Рисунок 1.29 – Схема Мерца для измерения тока переключения, дополненная операционным усилителем в режиме отрицательной обратной связи [115].

1.6.1 Анализ токов переключения

Основные этапы эволюции доменной структуры могут быть описаны с помощью анализа токов переключения.

Независимо друг от друга, Колмогоровым и Аврами была разработана статистическая теория (К-А) описания процесса кристаллизации металлов [116,117]. Основными исходными положениями теории К-А является бесконечность среды, в которой происходит процесс роста, стохастичность пространственная зародышеобразования, постоянность выпуклой формы изолированных объёмов новой фазы, постоянство движущей силы процесса (в случае переключения поляризации сегнетоэлектриков – постоянство электрического поля). В модели используются два режима зародышеобразования: (1) α -модель, при которой зародыше образование происходит в течение всего процесса с вероятностью $\alpha(t)$, и (2) eta-модель, при которой растут зародыши, появившиеся лишь в самом начале процесса с некоторой плотностью β .

Данная теория, ввиду аналогичности процесса сегнетоэлектрического переключения и фазового перехода первого рода [118], в 1971 была применена Ишибаши и Такаги для анализа формы токов переключения сегнетоэлектриков [119], где они показали, что:

$$j(s) = -2P_S A \frac{dq(t)}{dt} \tag{1.9}$$

где A — площадь, q(t) — зависимость от времени доли убывающей материнской фазы.

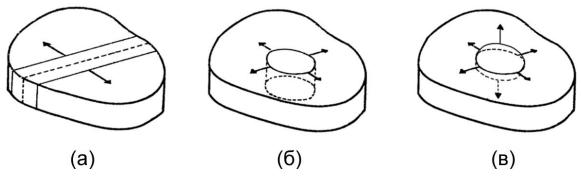


Рисунок 1.30 – (a) Одномерная, (б) двумерная, (в) трёхмерная размерности роста в теории K-A.

При этом в подходе Ишибаши и Такаги размерность роста (Рисунок 1.30) не ограничивалась целочисленными значениями, как это постулировалось в теории К-А, а рассматривалась как результат синхронного протекания процессов различной размерности. Однако, представленные выше подходы не учитывают ограниченность объёма переключения: достижение растущим доменом границы переключения приводит к прекращению роста в этом направлению. Аппроксимация токов переключения, полученных экспериментальных путём, методами Колмогорова-Аврами или Ишибаши показана на рисунке 1.31а, б.

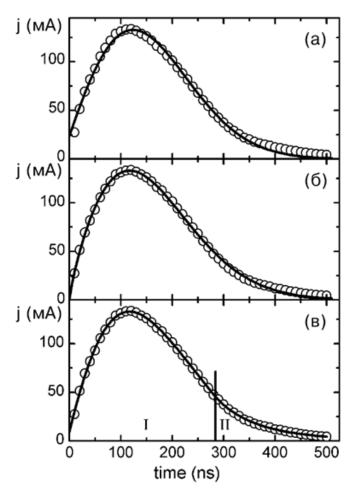


Рисунок 1.31 - Аппроксимация тока переключения в тонких пленках цирконататитаната свинца с помощью (а) модели Колмогорова-Аврами; (n = 2), (б) модели Ишибаши (n = 1.8); (в) модели К-А с учётом ограниченности объёма переклбчения (β -модель, $n = 2 \rightarrow 1$) [120].

Впоследствии была предложена модификация теории Колмогорова-Аврами (МКА), учитывающая эту особенность [120]. Для случая переключения в постоянном поле, выражение зависимости тока переключения от времени можно записать как:

$$j(t) = 2P_{s}An \frac{t^{n}}{t_{0\alpha}^{n+1}} \left\{ 1 - \left[1 + \frac{1}{(n+1)} \right] \frac{t}{t_{m}} \right\} \cdot exp \left[-\left(\frac{t}{t_{0\alpha}} \right)^{n+1} \left(1 - \frac{t}{t_{m}} \right) \right],$$
для α -модели; (1.10)

$$j(t) = 2P_{S}An\frac{t^{n-1}}{t_{0B}^{n}} \left\{ 1 - \left[1 + \frac{1}{n} \right] \frac{t}{t_{m}} \right\} \cdot exp \left[-\left(\frac{t}{t_{0B}} \right)^{n} \left(1 - \frac{t}{t_{m}} \right) \right], \qquad \text{для } \beta\text{-модели},$$
 (1.11)

где $t_0\alpha$ и $t_0\beta$ — характерные времена соответствующих процессов, t_m — постоянная времени, учитывающая достижение растущими доменами края переключаемой области. Предложенный подход был успешно подтвержден на численной модели и экспериментальными данными в модельных кристаллах (Рисунок 1.31в).

1.6.2 Краткие выводы

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

- 1. PMN-PT и родственные материалы являются релаксорными сегнетоэлектриками с уникальными пьезоэлектрическими свойствами.
- 2. Отсутствуют результаты систематических *in situ* исследований эволюции доменной структуры в ромбоэдрической и тетрагональной фазах PMN-PT, связывающие доменную структуру с величиной пьезоэлектрического коэффициента.
- 3. При исследовании кинетики доменной структуры PMN-PT и родственных материалов основное внимание уделяется анализу формы петель гистерезиса, при этом форма тока переключения не берётся во внимание.
- 4. Для объяснения свойств релаксоров предложено много различных подходов. Нами используется предположение о том, что релаксорная фаза гетерофазная система, состоящая из изолированных сегнетоэлектрических областей нанометровых размеров, находящихся в неполярной матрице.
- 5. Современные методы выращивания кристаллов PMN-PT позволяют получать пластины диаметром более 10 см, что достаточно для широкого спектра практических применений, что, в свою очередь, увеличивает интерес к исследованию данного материала.

- 6. Сканирующая зондовая микроскопия в режиме микроскопии пьезоэлектрического отклика позволяет определить направление вектора пьезоэлектрического отклика и вектора спонтанной поляризации на поверхности многоосных сегнетоэлектриков, что необходимо при изучении их доменной структуры.
- 7. Интерферометр Майкельсона-Морли позволяет детектировать смещения образцов порядка $10^{-3}\,\text{Å}$ и, как следствие, определять пьезоэлектрический коэффициент при дополнении схемы системой обратной связи и селективным усилителем.

Глава 2. Исследуемые образцы, экспериментальные установки и методики

2.1 Исследуемые образцы

В качестве объекта исследований были выбраны монокристаллы магнониобата свинца, легированные титанатом свинца, (1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xPbTiO₃ и магнониобата свинца, легированного титанатом свинца и индониобатом свинца, Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ (PIN-PMN-PT). Названия образцов, используемые в тексте, состав, фаза образцов при комнатной температуре (RT), ориентация среза приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Параметры исследованных образцов

Образцы	Состав	Фаза при RT	Срез
T001-PMN-PT	0,61PMN-0,39PT	Тетрагональная	(001)
R111-PMN-PT	0,72PMN-0,28PT	Ромбоэдрическая	(111)
R001-PIN-PMN-PT	PIN-PMN-0,29PT	Ромбоэдрическая	(001)
R001-PMN-PT	0,69PMN-0,31PT	Ромбоэдрическая	(001)

Кристаллы были выращены в Международном центре исследований диэлектриков Сианьского Транспортного Университета помощью модифицированной техники Бриджмена-Стокбаргера [121] в рамках сотрудничества по проекту РФФИ «Физические основы доменной инженерии в пьезоэлектрических монокристаллах семейства PMN-PT и бессвинцовой пьезокерамике» №17-52-80116. Образцы были ориентированы с помощью метода рентгеновской дифракции и вырезаны перпендикулярно выбранным направлениям [122]. Пластинки, толщиной от 500 до 1500 мкм, были отполированы до оптического качества и распилены на прямоугольные образцы площадью от 5 до 25 мм². Резка и полировка образцов производилась в Уральском центре коллективного пользования «Современные нанотехнологии» УрФУ. Перед проведением каждого измерения образцы очищались с помощью ацетона и изопропилового спирта. Отжиг образцов производился с целью уменьшения механических напряжений, возникших в результате роста кристалла и последующей механической обработки (резки, шлифовки и полировки) и уменьшения вероятности возникновения трещин во время переключения поляризации [123].

Кристаллы Т001-РМN-РТ и R001-PIN-PMN-РТ нагревались до 600—750°С в течение 3 часов, отжигались в течение 10 часов при постоянной температуре, а затем охлаждались до комнатной температуры (RT). Кристаллы R111-PMN-РТ и R001-PMN-РТ нагревались до 200°С в течение 40 минут, отжигались в течение 10 минут при постоянной температуре и охлаждались до RT. В диапазоне от T_m+10 К до T_m-10 К кристаллы охлаждались со скоростью 0,2°С/мин. При таком медленном охлаждении остаточное механическое напряжение, формирующееся при сегнетоэлектрическом фазовом переходе, может быть скомпенсировано, что приводит к значительному уменьшению концентрации не-180-градусных доменных границ [123].

2.2 Экспериментальные установки и методики

2.2.1 Монодоменизация

Термины «монодоменизация» и «монодоменное состояние» в контексте применения к многоосным сегнетоэлектрикам и к кристаллам семейства РМN-РТ, в частности, подразумевают доменную структуру с одним преобладающим направлением вектора спонтанной поляризации. То есть образец после процедуры монодоменизации не обладает истинно монодоменным состоянием ввиду наличия некоторого количества сегнетоэластических-сегнетоэлектрических доменов, образовавшихся из-за механических напряжений и дефектов [124].

Образцы Т001-РМN-РТ были монодоменизированы с помощью методики охлаждения в поле. К образцам, нагретым до 220°С со скоростью 5°С/мин, прикладывалось прямоугольные однополярные импульсы электрического поля величиной 2–4 кВ/см. Затем производилось охлаждение со скоростью 1-2°С/мин, после чего поле уменьшалось до нуля со скоростью 0,1 кВ·см⁻¹·с⁻¹. Оптические изображения доменной структуры монокристалла Т001-РМN-РТ до и после

монодоменизации, полученные в проходящем свете при скрещенных поляризаторах, приведены на рисунке 2.1.

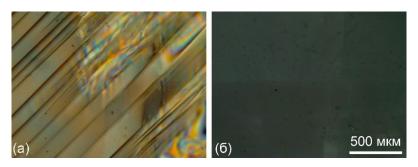


Рисунок 2.1 – Оптические изображения доменной структуры образца T001-PMN-PT (а) до и (б) после монодоменизации.

Образцы R111-PMN-PT монодоменизировались при RT с помощью трапециевидного импульса электрического поля величиной 250 В/мм и длительностью 2 с. Оптические изображения доменной структуры монокристалла R-PMN-PT, полученные в проходящем свете при скрещенных поляризаторах сразу после монодоменизации и спустя 40 дней, приведены на рисунке 2.2.

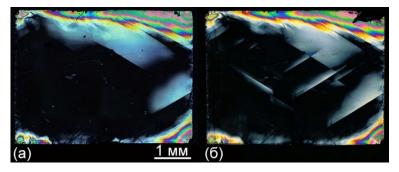


Рисунок 2.2 — Оптические изображения доменной структуры образца R-PMN-PT, полученные в проходящем свете при скрещенных поляризаторах (а) сразу после монодоменизации и (б) спустя 40 дней.

Термическая деполяризация осуществлялась за счёт нагрева образца с нанесёнными и электрически замкнутыми электродами до температуры $(T_m + 50^{\circ}C)$.

2.2.2 Измерение диэлектрической проницаемости

Измерения диэлектрической проницаемости образцов PMN-PT производилось с помощью использования прецизионного измерителя иммитанса QuadTech RLC 7600 (IET Labs Inc., США). Для измерений импеданса |Z| и фазы θ использовался синусоидальный сигнал напряжением $V_{RMS} = 1$ В с дискретным набором частот (1, 10, 100 кГц) в температурном диапазоне от RT до 250°C. Для контролируемых нагрева и охлаждения использовалась высокотемпературная ячейка с возможностью приложению поля THMSE600 (Linkam Scientific Instruments, Великобритания). На основные поверхности кристаллов наносились электроды из серебряной пасты. Диэлектрическая проницаемость ε ' была рассчитана из значений импеданса |Z| и фазы θ для каждого зарегистрированного значения температуры по следующей формуле:

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

где h — толщина образца, ε_{θ} — электрическая постоянная, равная $8.85 \cdot 10^{-12} \, \Phi/\text{м}$, f — частота, A — площадь электрода.

Состав и фаза кристаллов PMN-PT косвенно определяются по температурной зависимости диэлектрической проницаемости. Основанная на исследованиях соотношения между температурой и составом кристаллов PMN-PT была предложена следующая эмпирическая формула определения фазового состава [125]:

$$x = \frac{T_m + 12^{\circ}C}{527^{\circ}C} \quad (x < 0.457), \tag{2.2}$$

где x — содержание титаната свинца, T_m — температура максимума диэлектрической проницаемости.

На основе измерений температурной зависимости диэлектрической проницаемости монодоменных образцов Т001-РМN-РТ (Рисунок 2.3а), R111-РМN-РТ (Рисунок 2.3б), R001-РМN-РТ (Рисунок 2.3г) из значений температуры, соответствующей максимуму диэлектрической проницаемости, по эмпирической формуле (2.2) была оценена доля титаната свинца (Таблица 2.1).

Состав образца R001-PIN-PMN-PT был охарактеризован за счёт сравнения температурной зависимости диэлектрической проницаемости (Рисунок 2.3в) с измеренными ранее в работе [95] научной группы из Сианьского транспортного университета. Наблюдались два максимума диэлектрической проницаемости, первый из которых был объяснён за счёт перехода из ромбоэдрической фазы в тетрагональную, а второй – за счёт перехода из тетрагональной в кубическую [95].

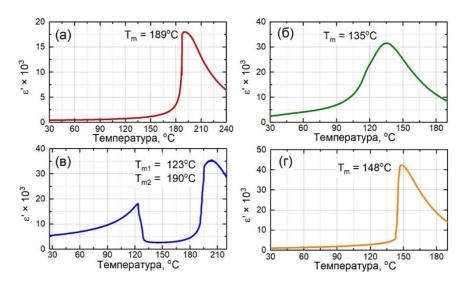


Рисунок 2.3 — Температурная зависимость диэлектрической проницаемости при нагреве кристаллов (а) Т001-РМN-РТ, (б) R-РМN-РТ, (в) R001-РМN-РТ, (г) R001-РМN-РТ.

2.2.3 Визуализация кинетики доменной структуры и одновременное измерение токов переключения и петель гистерезиса

Одновременная оптическая визуализация эволюции доменной структуры и запись тока переключения производилась с помощью установки переключения поляризации, состоящей из поляризационного микроскопа LMA10 (Zeiss AG, Германия) в сочетании с закреплённой на окуляре высокоскоростной КМОП-камерой Mini UX100 (Photron Ltd., Япония), платы генерации и сбора данных NI 6251 (National Instruments, США), высоковольтного усилителя напряжения 677В (Trek Inc., США), блока измерения тока переключения. Схема установки указана на рисунке 2.3. В блоке измерения используется схема Мерца, дополненная операционным усилителем AD8610. В качестве резистора обратной связи используется набор прецизионных

сопротивлений для выбора необходимого коэффициента усиления обратной связи. Частота регистрации данных платой сбора данных достигала 300 кГц. Измерение петель диэлектрического гистерезиса проводилось при приложении знакопеременных импульсов электрического поля треугольной формы с частотой от 0,01 до 10 Гц.

Для приложения электрического поля к образцу использовалась ячейка с жидкими электродами на основе чашки Петри: образец приклеивался одной стороной к нижней поверхности чашки Петри с отверстием по центру. Размер отверстия ограничивал зону переключения на верхней поверхности. Отверстие заполняли электролитом (раствор хлорида лития), нижняя поверхность кристалла равномерно контактировала с электролитом (Рисунок 2.4). Также в качестве электрода использовался напылённый слой оксида индия-олова, наносившийся на поверхности образцов методом ионно-плазменного распыления.

Оптические изображения доменной структуры регистрировались в проходящем свете, в режиме светлого поля с освещением, настроенным по Кёлеру [126]. Частота регистрации изображений варьировалась от 5 мГц до 5 кГц. Визуализация статической доменной структуры образцов производилась с помощью оптических микроскопов ВХ51 и ВХ61 (Olympus Optical Co., Ltd., Япония) в проходящем свете в режиме светлого поля, тёмного поля, со скрещенными поляризаторами.

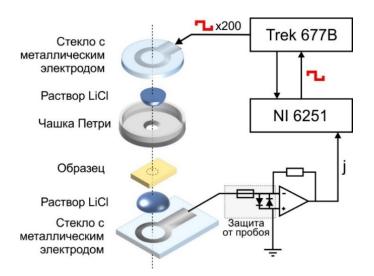


Рисунок 2.4 — Схема используемой установки для переключения поляризации в образцах PMN-PT.

2.2.4 Сканирующая зондовая микроскопия

Визуализация локальных пьезоэлектрических свойств проводилась с помощью сканирующей зондовой микроскопии в режиме сканирующей микроскопии пьезоэлектрического отклика. Исследования проводились на оборудовании Уральского центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» Уральского федерального университета с использованием сканирующих зондовых микроскопов NTEGRA Aura (NT-MDT, Россия) и MFP-3D (Asylum Research, США) (Рисунок 2.5). Использовались зонды HA_NC (ScanSens, Германия) с покрытием из карбида вольфрама и радиусом закругления менее 35 нм.

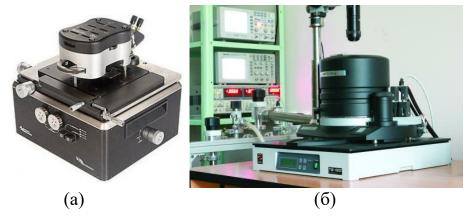


Рисунок 2.5 – Сканирующие зондовые микроскопы (a) MFP-3D, (б) NTEGRA Aura.

2.2.5 Интерферометрический дилатометр

Принципы детектирования смещения за счёт измерения интенсивности интерференционной картины, описанные в разделе 1.5, могут быть использованы для создания усовершенствованного прецизионного дилатометра — прибора для измерения изменения размеров тела, вызванных внешним воздействием.

При подаче малого периодического возбуждающего напряжения на образец, такого, что смещение образца Δd не вызывает изменения интенсивности больше, чем на четверть длины волны излучения ($\lambda/4$), имеется возможность использования селективного усилителя для более точного детектирования амплитуды и фазы колебаний поверхности образца. Это становится возможным за счёт линейной зависимости интенсивности центрального пятна интерференционной картины от смещения вблизи так называемой точки $\pi/2$ [107,110,127]. Это точка — среднее

значение интенсивности центрального пятна интерференционной картины, при которой изменение интенсивности света будет максимальным для того же смещения.

Описанная схема модифицированного интерферометра Майкельсона-Морли позволяет детектировать смещения поверхности образца на заданной частоте до 10^{-3} Å [107,110,127].

Нашим исследовательским коллективом в рамках работы по совместному российско-израильскому гранту РФФИ № 15-52-06006 "Интегрированные микроэлектромеханические системы (МЭМС) на основе электрострикционного эффекта в оксиде церия, легированном Gd" была собрана подобная лазерная интерференционная установка.

В установке используется одномодовый стабилизированный твердотельный лазер LCM-S-111-20-NP25 (Лазер-Компакт, Россия) с длиной волны излучения 532 SR830 селективный (Stanford Research Inc., США), усилитель HM, многофункциональная плата сбора данных NI USB-6261 и генератор сигналов Agilent 33210А. В качестве системы обратной связи используются пьезоактю 20 Р-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 2.6. Минимальные смещения, детектируемые данной установкой, составили $10^{-2} \div 10^{-4}$ Å [128–133].

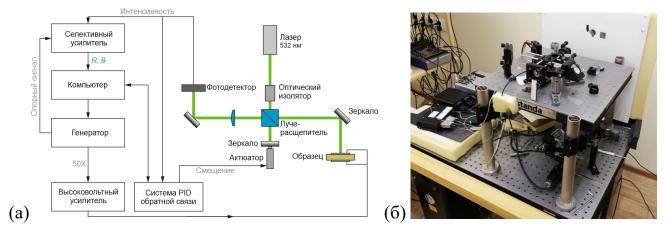


Рисунок 2.6 – (a) Схема и (б) фотография лазерной интерференционной установки (дилатометра) для измерения смещений.

2.2.6 Интерференционная профилометрия

Исследование поверхности образцов R111-PMN-PT во время и после переключения проводилось с применением оптического профилометра Wyko NT100 (Veeco, США). Принцип работы основан на фазовой интерферометрии, используется схема интерферометра Миро [134]. Анализ интерференционной картины производится с использованием метода фазового сдвига [135], обеспеченного зеркалом, смещаемым пьезоактюатором. Компьютерная обработка полученных интерферограмм позволяет получить псевдотрёхмерную карту высот поверхности исследуемого образца. Разрешающая способность по вертикали составляет 0.1 нм, по горизонтали — 1 мкм. Схема профилометра указана на рисунке 2.7.

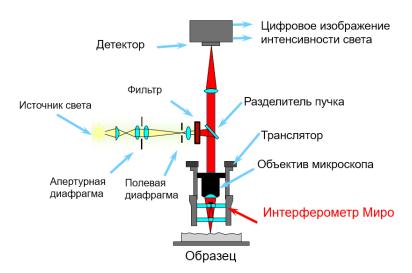


Рисунок 2.7 – Схема оптического интерференционного профилометра.

2.2.7 Обработка оптических изображений

Анализ и обработка оптических изображений доменной структуры производился при помощи пакета программного обеспечения Fiji ImageJ [136,137]. Использовались следующие операции:

- (1) <u>вычитание первого кадра из каждого кадра серии</u> (разница интенсивности между соответствующими пикселями) позволяло выявить слабоконтрастные до этого особенности доменной структуры;
- (2) контрастирование (оптимизация шкалы распределения интенсивности кадра);

- (3) бинаризация (разделение шкалы распределения интенсивности по двум значениям интенсивности);
- (4) <u>быстрое преобразование Фурье</u> с возможностью редактирования спектра мощности позволяло выявить полезные или подавить нежелательные периодические особенности изображения;
- (5) размытие по Гауссу низкочастотный фильтр;
- (6) <u>алгоритм Кэнни</u> [138] использовался для выявления положения границ между доменными структурами;
- (7) сложение изображений границ доменных структур использовалось для получения кинетической карты [139–141]. Кодирование полученного таким образом изображения через цвет, зависимый от времени, или и его соотнесение с током переключения помогало проводить быстрое сравнение оптически наблюдаемых особенностей эволюции доменной структуры с особенностями формы тока переключения.

Измерение изменения площадей доменов разных типов на последовательности полученных изображений использовалось для расчёта «оптического тока» [142], что также позволяло соотносить эволюцию доменной структуры с формой тока переключения.

Глава 3. Исследование эволюции доменной структуры в образцах T-PMN-PT

Исследовались особенности эволюции доменной структуры при переключении за счёт *in situ* визуализации кинетики доменной структуры и соотнесения оптических контрастов с возможными типами доменов. Одновременно регистрировались оптические изображения мгновенных доменных конфигураций и ток переключения.

3.1 Визуализация эволюции доменной структуры при переключении поляризации в постоянном поле

Для переключения поляризации использовался биполярный трапециевидный импульс электрического поля амплитудой 600 В/мм со скоростью нарастания поля 200 В·мм⁻¹·с⁻¹ (Рисунок 3.1). Низкая скорость нарастания поля была обсуловлена вероятностью образования трещин и разрушения кристалла. Тем не менее, основная часть заряда переключения (> 80%) была зарегистрирована при постоянном поле. «Прямое» переключение происходило при положительной части импульса, а «обратное» — при отрицательной. На мгновенных оптических изображениях доменной структуры были выявлены области различной формы с тремя типами оптических контрастов [143]: (1) узкие полосы, ориентированные вдоль направлений [100] и [010], (2) широкие полосы вдоль направлений [110] и [110] и (3) области неправильной формы (Рисунок 3.2).

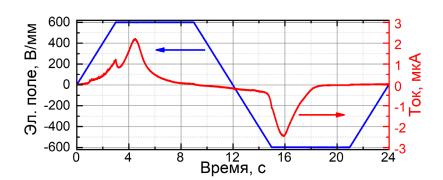


Рисунок 3.1 – Приложенный импульс электрического поля и соответствующий ток переключения.

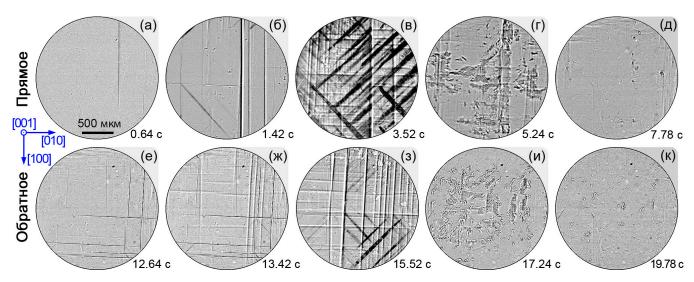


Рисунок 3.2 — Последовательности мгновенных изображений доменных структур при (а-д) прямом и (е-к) обратном переключении поляризации.

Первый ТИП контраста возникал на начальном этапе переключения поляризации. Резкие и размытые линии, соответствующие этому контрасту (Рисунок 3.26, ж), указывают на то, что часть из них находится на верхней (сфокусированной) стороне образца, а часть – на нижней. Детальный анализ показал, что этот контраст соответствует а-доменам, ориентированными вдоль плоскостей $\{011\}$. Процесс прорастания *а*-доменов показан на примере *a1* и *a2* доменов (Рисунок 3.3). Рост а1-домена начинался из положения, отмеченного пунктирной линией (Рисунок 3.3а, д). Доменная граница а1-домена в объёме имела неправильную форму и двигалась через образец в направлении [011] со скоростью до 7 мм/с (Рисунок 3.3б-в, е-ж). Изменение формы движущейся стенки можно объяснить за счет пиннинга – взаимодействия стенки с дефектами кристалла [144]. Аналогичные измерения a2-домена позволили оценить скорость бокового роста: около 15 мм/c(Рисунок 3.3г, з). Следует отметить, что ширина видимой проекции a-доменов на плоскость (001) равна толщине образца, что указывает на 90-градусную доменную стенку.

Второй тип областей — широкие полосы на пересечениях a-доменов, состоящие из тонких (ширина менее 2 мкм) и коротких (длина менее 80 мкм) иглообразных доменов с доменными стенками, ориентированными вдоль (110) и ($\overline{1}$ 10) плоскостей.

Полосы ориентированы вдоль кристаллографических направлений $\langle 111 \rangle$, а их ширина равна диагонали пересечений *а*-доменов на поверхности (Рисунок 3.4a).

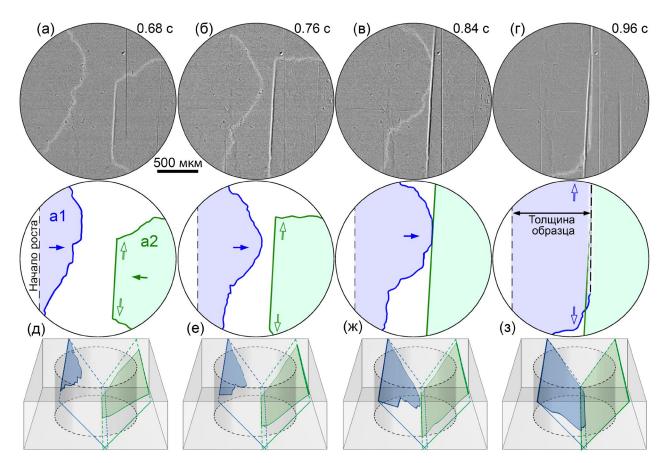


Рисунок 3.3 - (a-г) Мгновенные изображения a-доменов в растущем поле при прямом переключении, (д-з) соответствующие схемы и проекции на плоскость (001).

Предполагая электрическую нейтральность и механическую совместимость доменных стенок, можно говорить, что доменная структура внутри таких полос представляет собой пересечение *а*-доменов в четырехугольном призматическом объеме с образованием заряженных доменных стенок (ЗДС) (Рисунок 3.46, в). В некоторых случаях наблюдались группы иглообразных доменов, ориентированных вдоль направлений (111) (Рисунок 3.4г, д). Этот тип структуры был отнесён к заряженным доменным стенкам типа «голова-к-голове» или «хвост-к-хвосту» [29].

Области неправильной формы возникают при формировании c-доменов, аналогично ситуации, наблюдаемой в кристаллах цирконата-титаната свинца тетрагональной фазы [145].

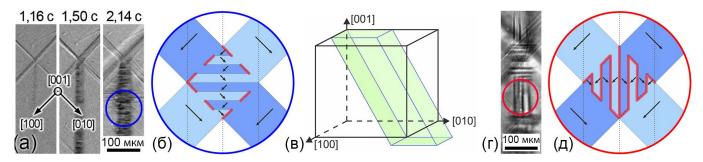


Рисунок 3.4 – (а) Оптические изображения формирования ЗДС на пересечении a-доменов. (б) Схема ЗДС на (а). Стрелки указывают направления вектора спонтанной поляризации. (в) Призматический объем пересечения a-доменов. (г) Область пересечения с доменными стенками, ориентированными в плоскости ($\overline{1}10$). (д) Схема ЗДС на (г). ЗДС отмечены на (б) и (д) красными линиям.

Образование c-доменов начинается на полярной поверхности с плотностью около 12 мм^{-2} . Переключение поляризации происходит преимущественно путем роста и слияния c-доменов неправильной формы. Неправильная форма доменных стенок указывает на отсутствие эффекта стабильности формы для c-доменов в PMN-PT в тетрагональной фазе [146]. Средняя скорость бокового движения стенок c-доменов составила около 50 мкм/c.

Были выявлены три конкурирующих процесса эволюции доменной структуры: (1) образование и рост a-доменов (Рисунок 3.5а), (2) образование ЗДС на пересечениях a-доменов (Рисунок 3.5б, в), (3) образование и рост c-доменов неправильной формы (Рисунок 3.5г-е).

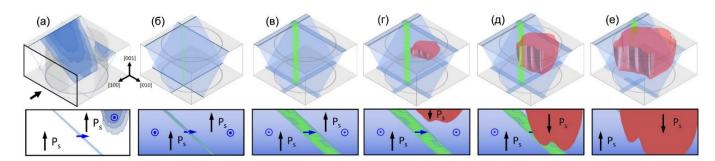


Рисунок 3.5 — Этапы эволюции доменной структуры тетрагонального PMN-PT при приложении поля вдоль [001]. Синим цветом обозначены \boldsymbol{a} -домены, зелёным — 3ДС, красным — \boldsymbol{c} -домены.

3.2 Расчёт «оптического» тока

Ток переключения (Рисунок 3.2) имеет сложную форму. При прямом переключении в токе имеются два пика разной интенсивности, при этом первый соответствует переходу от растущего поля к постоянному. Отсутствие этого пика при обратном переключении можно объяснить влиянием поля смещения E_{bias} [147].

Для сопоставления кинетики ДС с особенностями тока переключения был рассчитан «оптический ток» (см. раздел 2.2.7) [142,148]:

$$j_{\text{опт}}(t) = 2P_{s} \cdot \left| \frac{dS_{c}}{dt} \right| + P_{s} \cdot \left| \frac{dS_{a}}{dt} \right| + i_{3\text{ДC}}, \tag{3.1}$$

где S_c , S_a — площади на поверхности образца, занятые c-доменами и a-доменами, соответственно, P_s — величина спонтанной поляризация, $i_{3\mathcal{A}C}$ — вклад ЗДС в ток переключения:

$$i_{3ДС} = C \frac{dU_{ex}}{dt} \tag{3.2}$$

где, C – ёмкость образца, U_{ex} – приложенное напряжение.

Ранее в монокристаллах ниобата лития было показано, что образование заряженных доменных стенок приводит к значительному увеличению диэлектрической проницаемости образца [149]. Увеличение числа пересечений *а*-доменов и соответствующее увеличение площади заряженных доменных стенок приводит к увеличению диэлектрической проницаемости образца и, соответственно, емкости образца, что, в свою очередь, приводит к увеличению емкостного вклада в ток переключения:

$$i_{3\text{ДC}} = k \cdot A_{3\text{ДC}} \cdot \frac{dU_{ex}}{dt},$$
 (3.3)

где $A_{3ДC}$ – площадь ЗДС, k – вклад ЗДС в диэлектрическую проницаемость образца.

Площади, занимаемые каждым типом доменной структуры, были отмечены и рассчитаны (Рисунок 3.6а-в) [143,148]. Полученные зависимости от времени представлены на рисунке 3.6г, д. Измеренный оптический ток при прямом переключении был аппроксимирован, выражением (1) с одним свободным параметром k. Параметры A_c , A_a и $A_{3ДC}$ были получены из анализа кадров записи кинетики доменной структуры, и сравнены с током переключения (Рисунок 3.7).

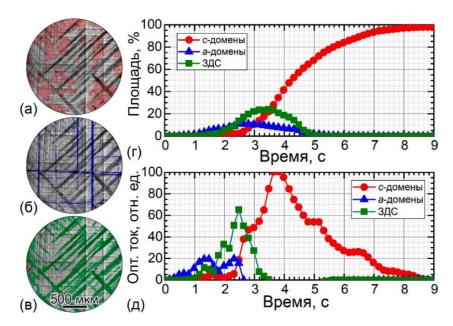


Рисунок 3.6 — Примеры оптических изображений видеозаписи кинетики доменной структуры с тремя выделенными типами доменов: (а) c-домены, (б) a-домены и (в) ЗДС. Измеренные зависимости от времени индивидуальных (г) площадей и (д) вкладов в оптический ток.

Аппроксимация показала, что малый пик тока, совпадающий с моментом времени, когда прекращался рост внешнего напряжения, соответствовал $i_{3\mathcal{A}C}$. Небольшое смещение основного максимума оптического тока можно объяснить переключением поляризации за пределами области, покрытой электродом. Полученное значение k было равно $(0,15\pm0,001)\,\mathrm{mk}\Phi/\mathrm{cm}^2$, что соответствует увеличению диэлектрической проницаемости на два порядка. Полученный эффект оказался на порядок выше, чем в монокристаллах ниобата лития [149].

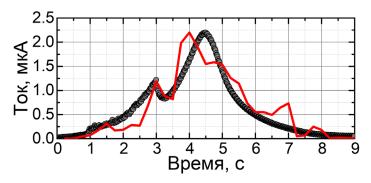


Рисунок 3.7 – Сравнение тока переключения (серые точки) и оптического тока (красная кривая).

3.3 Анализ формы тока переключения

Форма тока переключения была проанализирована с помощью подхода Колмогорова-Аврами, модифицированного для конечного объема (раздел 1.6.1) [120]. Процесс переключения поляризации был разделен на две части с учетом геометрической катастрофы в момент t_{cat} , соответствующий изменению модели и размерности роста с α (2D) на β (1D). Ток переключения аппроксимировался выражением:

$$j(t) = \begin{cases} 2P_{S}A\frac{3}{t_{0\alpha}}\left(\frac{t-t_{st}}{t_{0\alpha}}\right)^{2}exp\left(-\left(\frac{t-t_{st}}{t_{0\alpha}}\right)^{3}\left(1-\frac{t}{t_{m}}\right)\right), \text{для } t \leq t_{\text{cat}} \\ 2P_{S}A\frac{1}{t_{0\beta}}exp\left(\frac{-(t-t_{st})}{t_{0\beta}}\right), & \text{для } t \geq t_{\text{cat}} \end{cases}$$
(3.4)

где $P_S=40\,$ мкКл/см $^2-$ спонтанная поляризация, $t_{0\beta}$ и $t_{0\alpha}-$ характерные времена, $t_{st}-$ время начала переключения, t_m учитывает ограничение площади, и A- площадь электрода.

Аппроксимация (Рисунок 3.8) показала, что при прямом переключении, начиная с 4 секунды, преобладает рост и слияние c-доменов, что согласуется с данными оптического тока (Рисунок 3.7д). Характерные времена α (2D) и β (1D) процессов составили 1,6 с и 1 с, соответственно.

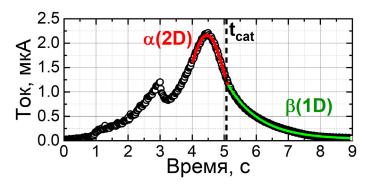


Рисунок 3.8 — Ток переключения, аппроксимированный в рамках подхода Колмогорова-Аврами, модифицированного для переключения поляризации в конечных средах.

3.4 Краткие выводы

На основе результатов, полученных при исследовании особенностей кинетики доменной структуры в пластинах T001-PMN-PT можно сделать следующие краткие выводы:

- 1. Детальный анализ мгновенных изображений структур доменных структур, полученных при прямом и обратном переключениях, позволил выявить три конкурирующих процесса эволюции: (1) образование и рост макроскопических *а*доменов, (2) образование доменных структур с нейтральными и заряженными доменными стенками на пересечениях *а*-доменов и (3) образование и рост *с*-доменов неправильной формы. Оценена скорость роста *а*-доменов: в направлениях <011> 4-7 мм/с, в направлениях <010> 15 мм/с.
- 2. Сопоставление формы тока переключения и эволюции доменной структуры показало, что основной пик тока переключения обусловлен ростом c-доменов, при этом увеличение доли заряженных доменных стенок приводило к увеличению диэлектрической проницаемости образца на два порядка. Анализ формы тока переключения с использованием модифицированного подхода Колмогорова-Аврами позволил выявить изменение модели и размерности роста доменов с $\alpha(2D)$ на $\beta(1D)$, обусловленное переключением в конечном объеме.
- 3. Неэквивалентность прямого и обратного переключения поляризации объяснена за счёт условий переключения в зажатом объёме для прямого переключения, вызывающем более высокую концентрацию *а*-доменов.

Глава 4. Исследование эволюции доменной структуры в образцах R-PMN-PT.

4.1 Визуализация эволюции доменной структуры при переключении поляризации в постоянном поле

Монокристаллы R111-PMN-PT имеют восемь возможных направлений вектора спонтанной поляризации [150]. Далее будут использоваться обозначения: $c\uparrow$, $c\downarrow$, $a_1\uparrow$, $a_1\downarrow$ и т. д., аналогично обозначениям для тетрагональной фазы, различая c- и a-домены относительно их ориентации к плоскости (111) (Таблица 4.1, Рисунок 4.1а). Проекции этих векторов на плоскость (111) представлены на рисунке 4.1б. Карта пересечений вероятных доменных стенок с плоскостью (111) указана на рисунке 4.1в.

Таблица 4.1 – Обозначения направлений спонтанной поляризации для ромбоэдрической ячейки в случае [111] - ориентированного образца.

Направ-	Обозна-	Направ-	Обозна-	Направ-	Обозна-
ление P_S	чение	ление P_S	чение	ление P_S	чение
[111]	$c\uparrow$	$[11\overline{1}]$	$a_1 \uparrow$	[111]	$a_1 \uparrow$
[111]	$c \downarrow$	[111]	$a_2\uparrow$	[111]	$a_2\uparrow$
		[111]	$a_3\uparrow$	$[\overline{1}1\overline{1}]$	$a_3\uparrow$

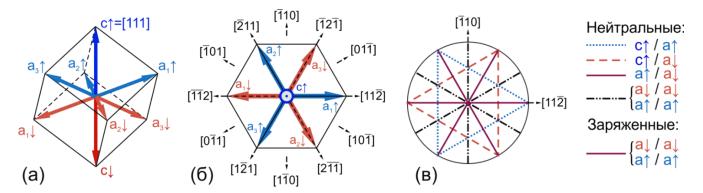


Рисунок 4.1 – (a) Направления вектора спонтанной поляризации, (б) и их проекции на плоскость (111) для ромбоэдрической ячейки. (c) Пересечения вероятных доменных стенок с плоскостью (111).

Обозначения плоскостей возможны заряженных и электрически нейтральных механически совместимых не-180-градусных доменных стенок указаны в таблице 4.2 [29,150].

Таблица 4.2 – Обозначения плоскостей возможных не-180-градусных доменных стенок для ромбоэдрической ячейки в случае образца, вырезанного перпендикулярно направлению [111].

			_			
Пара	Нейтральная	Заряж.		Пара	Нейтральная	Заряж.
доменов	доменная	доменная		доменов	доменная	доменная
	стенка	стенка			стенка	стенка
$c\uparrow/a_{I}\uparrow \\ c\downarrow/a_{I}\downarrow$	(110)	(001)		$a_1 \uparrow / a_2 \uparrow$ $a_1 \downarrow / a_2 \downarrow$	(010)	$(10\overline{1})$
$c\uparrow/a_2\uparrow \\ c\downarrow/a_2\downarrow$	(011)	(100)		$a_1 \uparrow / a_3 \uparrow$ $a_1 \downarrow / a_3 \downarrow$	(100)	$(0\overline{1}1)$
$c\uparrow/a_3\uparrow\\c\downarrow/a_3\downarrow$	(101)	(010)		$\begin{array}{c} a_2 \uparrow / a_3 \uparrow \\ a_2 \downarrow / a_3 \downarrow \end{array}$	(001)	$(1\overline{1}0)$
$c\uparrow/a_1\downarrow \\ c\downarrow/a_1\uparrow$	(001)	(110)		$\begin{array}{c c} a_1 \downarrow / a_2 \uparrow \\ a_2 \downarrow / a_1 \uparrow \end{array}$	$(10\overline{1})$	(010)
$c\uparrow/a_2\downarrow \\ c\downarrow/a_2\uparrow$	(100)	(011)		$\begin{array}{c c} a_1 \downarrow / a_3 \uparrow \\ a_3 \downarrow / a_1 \uparrow \end{array}$	(011)	(100)
$c\uparrow/a_3\downarrow \\ c\downarrow/a_3\uparrow$	(010)	(101)		$\begin{array}{c c} a_2 \downarrow / a_3 \uparrow \\ a_3 \downarrow / a_2 \uparrow \end{array}$	(110)	(001)

Для переключения поляризации использовался трапециевидный импульс электрического поля амплитудой 280 В/мм длительностью 1 с (Рисунок 4.2a). Ток переключения имеет гладкую форму с несколькими экстремумами (Рисунок 4.2б).

Анализ мгновенных оптических изображений доменных структур, полученных при переключении поляризации (Рисунок 4.2в-е), позволил выявить три типа доменных структур [151]. Изображения доменной структуры образца после процедуры монодоменизации содержали контрасты двух типов доменных границ: первый соответствовал границам полосовых доменов шириной до 100 мкм, ориентированных вдоль направлений [011], [101] и [110] (Рисунок 4.2в), второй – полосовым доменам шириной несколько микрометров, вытянутым вдоль направлений [112], [121] и [211] (Рисунок 4.2г). Было показано, что приложение

электрического поля приводит к эволюции обоих контрастов и формированию тёмной плотной доменной структуры (ПДС), покрывающей всю область переключения (Рисунок 4.2д). Преобладание ПДС делало невозможным наблюдение кинетики доменной структуры. Стоит отметить, что термин «плотная» означает не «чрезвычайно плотная», а введен для разделения и обозначения типов доменной структуры. Область с третьим ярким контрастом начинала расти от края электрода (Рисунок 4.2е) и занимала всю область, покрытую электродом. Первый и второй контрасты возникали вновь при уменьшении поля и сохранялись после завершения импульса, т. е. структура становилась подобной указанной на рисунке 4.2в.

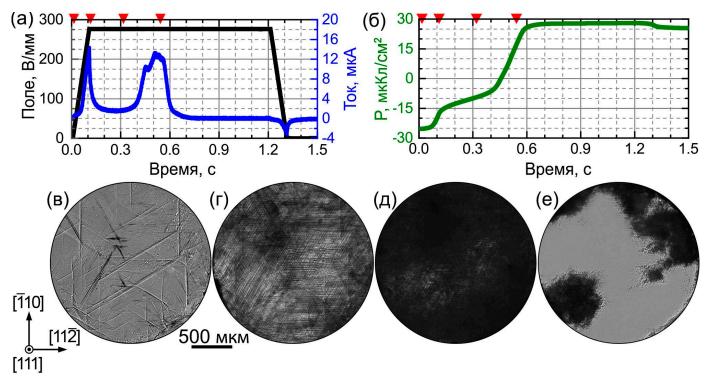


Рисунок 4.2 – Зависимости от времени (а) приложенного электрического поля и тока переключения, (б) поляризации. Оптические изображения мгновенных доменных структур при переключении поляризации на (в) 3, (г) 108, (д) 318, (е) 545 мс от начала импульса. Неполяризованный проходящий свет.

Первый тип доменной структуры можно рассмотреть на примере монодоменного образца (раздел 2.2.1): оптическое изображение образца толщиной 0,75 мм в скрещенных поляризаторах показало, что домен шириной 1050 мкм,

ориентированный вдоль [101], пересекается с верхней и нижней полярными поверхностям в виде узких полос (Рисунок 4.3а). Угол наклона этого домена 35,5° к плоскости (111) соответствует 71° доменной стенке. В изображении сигнала СМПО (Рисунок 4.36) наблюдается топографии характерная ДЛЯ сегнетоэластического переключения узкая «ступенька» [152]; на изображении сигнала амплитуды (Рисунок 4.3в) полоса показывает более слабый сигнал по сравнению с окружающей областью, что указывает на меньшую проекцию вектора спонтанной поляризации исследуемого домена на вертикальную ось; сигнал фазы домена слабо отличается от окружающей области, что говорит о совпадающей по знаку фазе. (Рисунок 4.3г). Учитывая вышеприведённые результаты измерений и предполагая электронейтральность стенки, можно заключить, что первый контраст соответствует узким *а*↑-доменам между большими $c\uparrow$ -доменами. Схема расположения доменов в плоскости $[10\overline{1}]$ приведена на рисунке 4.3д.

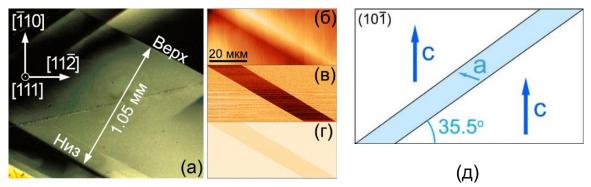


Рисунок 4.3 - a-домены. (а) Оптическое изображение. СМПО-изображения: (а) топография, (б) амплитуда, (в) фаза. (г) Оптическое изображение в проходящем свете со скрещенными поляризаторами. (д) Схема расположения доменов в плоскости $(10\overline{1})$.

Было выявлено, что второй тип доменной структуры, тёмные узкие полосовые домены, формируются возле пересечений двух $a\uparrow$ -доменов в объёме $c\uparrow$ -домена. Соответственно, рост новых $a\uparrow$ -доменов при приложении поля приводит к увеличению плотности тёмных узких полосовых доменов (Рисунок 4.4а-в).

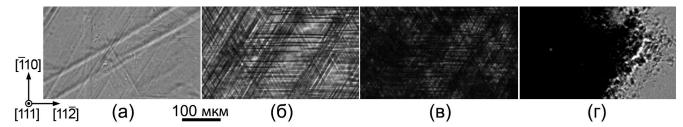


Рисунок 4.4 — Оптические изображения эволюции ПДС на (a) 3, (б) 108, (в) 318, (г) 545 мс после начала импульса.

Стоит заметить, что ПДС при отсутствии электрического поля имеет меньшую плотность, чем в поле, что дает возможность детально исследовать ПДС. Низкая интенсивность подобных доменов объясняется использованием объектива с низкой числовой апертурой (NA = 0,15), что не позволяет собрать свет, рассеянный на исследуемых доменах (Рисунок 4.5а). Использование объектива с большим увеличением (40X), высокой числовой апертурой NA = 0,75 и открытой апертурной диафрагмой позволило получить детальное оптическое изображение доменов, составляющих ПДС (Рисунок 4.56): видно, что игольчатые домены, рассеивающие проходящий свет, лежат на разной глубине и имеют три характерные ориентации в плоскости (111): $[11\overline{2}]$, $[1\overline{21}]$ и $[\overline{2}11]$. Эти ориентации могут быть визуализированы также на задней фокальной плоскости оптического микроскопа (Рисунок 4.5в) или с помощью быстрого преобразования Фурье оптического изображения ПДС (Рисунок 4.5г).

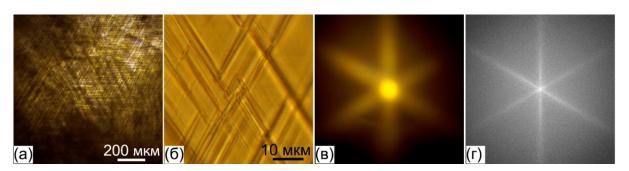


Рисунок 4.5 — Оптические изображения ПДС после частичного переключения, полученные (a, б) на образце и (в) на задней фокальной плоскости. (г) Спектр мощности быстрого преобразование Фурье изображения (a).

Исследование поверхности пересечения двух $a\uparrow$ -доменов (Рисунок 4.6а-д) с помощью 2D-векторной СМПО [105] позволило определить ориентации пьезоотклика и вектора P_s . В образцах с известной ориентацией полярных осей были измерены вертикальный и латеральный СМПО-сигналы (Рисунок 4.6а-г). Комбинированные 2D-СМПО амплитуда и фаза θ_{2D} были рассчитаны как:

$$A_{2D} = Abs(S_{vert} + iS_{lat}), (4.1)$$

$$\theta_{2D} = Arg(S_{vert} + iS_{lat}), \tag{4.2}$$

где S_{vert} и S_{lat} — сигналы, расчитанные как $S = M \times cos \ \theta, S \in (-1, 1)$.

Комбинированное цветное 2D-СМПО изображение (Рисунок 4.6е), которое представляет направление и величину векторов пьезоотклика в доменах, было закодировано цветами (ключ-схема и соответствующие направления вектора P_S представлены на рисунке 4.6ж, 3). Выявлено, что (1) тёмные узкие полосовые домены, исходя из условия электронейтральности и механической совместимости, соответствуют $a\downarrow$ -доменам в объёме $a\uparrow$ -доменов и имеют вертикальные доменные стенки (01 Π), (Π) и (1 Π); (2) на пересечении двух $a\uparrow$ -доменов имеются $c\downarrow$ -домены микронного размера, которые могут играть роль зародышей при дальнейшем переключении. Интерпретация исследованной доменной структуры в объёме показана на рисунке 4.6и.

Третий тип доменной структуры, светлые области, не имеет чёткой границы. Измерение топографии частично переключенного образца с помощью интерференционного профилометра показало, что светлые области выше, чем ПДС (Рисунок 4.7а, б). Сравнение профилометрических изображений топографии образца в монодоменном состоянии (Рисунок 4.7в) и после полного переключения (Рисунок 4.7г) показало, что области с третьим оптическим контрастом имеют высокий плато-подобный профиль. Эти факты указывают на то, что третий контраст соответствует *с*-доменам, имеющим противоположное направление вектора спонтанной поляризации, т. к. положение их кристаллических решёток симметрично эквивалентно.

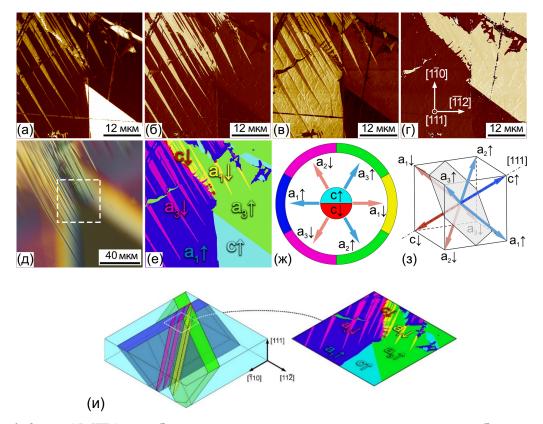


Рисунок 4.6 - СМПО-изображения пересечения а-доменов в области образца, отмеченной на (е): сигналы (а,б) вертикальные и (в,г) латеральные, (а,в) амплитуды и (б,г) фазы. (е) Схематическое изображение доменной структуры с цветовым ориентации поляризации. (3) Ориентация кодированием векторов псевдокубической решётке (**ж**) соответствующая цветовая ключ-схема. Направление сканирования – вдоль $[11\overline{2}]$. (и) Схематическое изображение исследованной доменной структуры в объёме

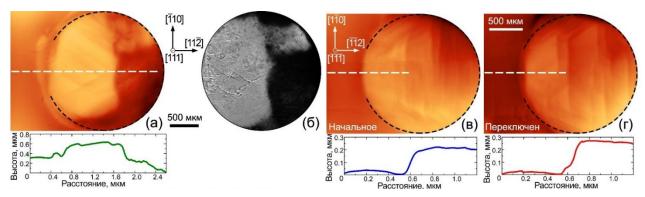


Рисунок 4.7 – (а) профилометрическое и (б) оптическое изображения статической доменной структуры на поверхности (111) на стадии вытеснения ПДС. Профилометрические изображения ДС (в) до и (г) после полного переключения.

Таким образом, можно выделить стадии эволюции доменной структуры при переключении поляризации в R111-PMN-PT и соотнести с петлей гистерезиса. Приложение поля из начального состояния, представляющего собой совокупность $c\uparrow$ -доменов с небольшим числом $a\uparrow$ -доменов и их пересечений (Рисунок 4.8а), приводит к (1) росту $a\uparrow$ -доменов (Рисунок 4.8б), (2) пересечению $a\uparrow$ -доменов с формированием $a\downarrow$ -доменов (Рисунок 4.8в), (3) рост переключенных $c\downarrow$ -доменов (Рисунок 4.8г); (4) частичное обратное переключение за счёт $a\downarrow$ -доменов после выключения поля (Рисунок 4.8д).

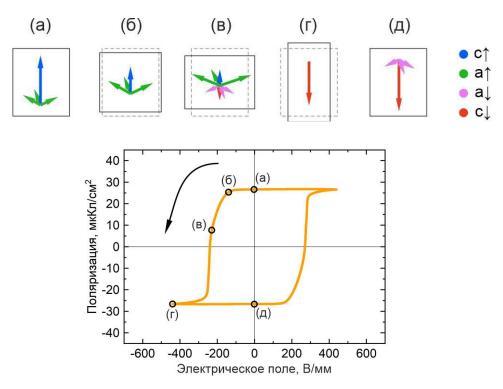


Рисунок 4.8 — Стадии эволюции доменной структуры в R-PMN-PT, отмеченные на петле гистерезиса.

4.2 Анализ оптического тока и формы тока переключения.

Ток переключения, соответствующий стадии вытеснения ПДС (от 0,40 до 0,64 с), имеет немонотонный характер с небольшим числом локальных экстремумов (Рисунок 4.9а-в). Набор мгновенных оптических изображений доменной структуры для указанного выше промежутка времени был обработан для получения оптического тока [142] и кинетической карты [139–141], что позволило детально охарактеризовать

процесс переключения и выявить связь между отдельными событиями переключения и оптически наблюдаемыми изменениями доменной структуры.

Для получения оптического тока к каждому кадру из набора оптических изображений доменной структуры были применены следующие операции: (1) размытие по Гауссу ($\sigma = 15$ пикселей); (2) бинаризация по среднему значению распределения интенсивности. Полученные бинаризованные изображения характеризовали площадь $c\downarrow$ -домена в данный момент времени. Оптический ток был рассчитан из мгновенных последовательных изображений доменной структуры как разность площадей, занимаемых $c\downarrow$ -доменами:

$$j_{opt} = \frac{A_n - A_{n-1}}{\Delta t_n},\tag{4.3}$$

где A_n — площадь $c \downarrow$ -домена на изображении n, Δt_n — фиксированный временной интервал между последовательными изображениями. Видно, что форма оптического тока подобна току переключения (Рисунок 4.9а, б). Расхождение токов в начале этапа (интервал времени 0,40-0,45 с) было связано с невозможностью обнаружения изменений внутри ПДС.

Алгоритм Кэнни применялся для разметки позиций и расчёта длины границ между областями ПДС и растущим $c\downarrow$ -доменом. Наложение полученных изображений с цвето-временным кодированием привело к построению кинетической карты (Рисунок 4.9 г). Сравнение полученных результатов выявило корреляцию между изменением площади доменной структуры и особенностями тока переключения. Значение скорости движения границы v_n вычислялось как отношение между значением оптического тока $j_{opt.n}$ и средней длиной границы (Рисунок 4.9 в):

$$v_n = \frac{2 \cdot j_{opt}}{l_n + l_{n+1}} \tag{4.4}$$

Видно, что скорость движения границы была неоднородной. Средняя скорость во временном диапазоне 0,46—0,56 составляла около 3 мм/с, а максимальная локальная скорость, оцененная по смещению фрагмента границы, превышала 40 мм/с. Пик тока во временном интервале 0,44—0,46 с соответствовал заметному увеличению скорости бокового движения границы $c\downarrow$ -доменной области (Рисунок 4.9 в) при слиянии $c\downarrow$ -доменов (Рисунок 4.9 д-ж). Необходимо отметить, что локальное ускорение

движения границы было аналогично ранее полученному ускорению доменной стенки после слияния изолированных доменов в кристаллах ниобата лития и титанил фосфата калия [139,153].

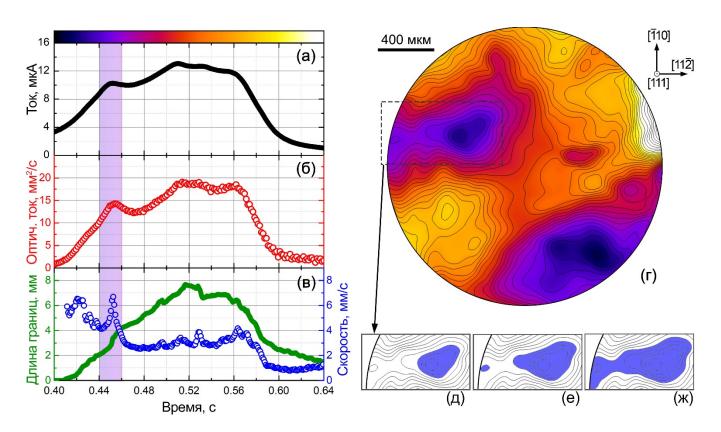


Рисунок 4.9 — (a) Ток переключения, (б) оптический ток, (в) длина и скорость границ $c\downarrow$ -доменной области. (г) Кинетическая карта эволюции ДС. (д, е, ж) Фрагменты кинетическое карты, соответствующие ускорению бокового движения границы $c\downarrow$ -доменной области при слиянии.

4.3 Особенности переключения поляризации при различных температурах

Для исследования особенностей эволюции ДС и петель гистерезиса в однородном поле использовался знакопеременный трапециевидный импульс. Положительная часть импульса использовалась для монодоменизации, а отрицательная — для переключения поляризации. Использовались прозрачные напылённые электроды из оксида индия-олова (ITO). На одну поверхность образца были напылены круглые электроды диаметром 0,8 мм, на обратную — сплошной

электрод. Для одновременных нагрева, оптической визуализации и приложения поля использовалась высокотемпературная ячейка THMS600.

С помощью оптических наблюдений показано, что в диапазоне температур от RT до 100°C переключение поляризации происходит по описанной в разделе 4.2 последовательности (Рисунок 4.10а-г), характерной для сегнетоэлектрической фазы. В температурном диапазоне 100 ÷ 110°C наблюдалось 180° переключение без формирования сегнетоэластических доменов (Рисунок 4.10д-з) [154]. При дальнейшем увеличении температуры до 120°C оптический контраст доменов значительно снизился, наблюдался эффект обратного переключения после выключения импульса поля, что было объяснено за счёт распада макродоменной структуры на микродоменную [75].

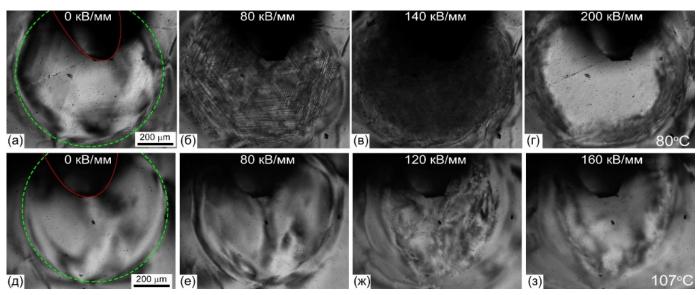


Рисунок 4.10 — Оптические изображения доменной структуры в скрещенных поляризаторах при переключении поляризации в растущем поле (а-г) 80°С и (д-з) 107°С. Зелёным контуром выделены границы напылённого электрода из ІТО, красным — прижимного электрода.

Оптические наблюдения согласуются с результатами исследования эволюции формы петель диэлектрического гистерезиса: в диапазоне температур от RT до 100°C наблюдались петли стандартной формы (Рисунок 4.11а, б).

В 100 120°C наблюдалось аномальное диапазоне OT ДО изменение диэлектрической проницаемости (Рисунок 4.12а), были выявлены тройные петли с заметными смещением и расщеплением пиков тока переключения (Рисунок 4.11а, в; Рисунок 4.12б), что обусловлено переходом от макродоменной структуры к микродоменной [75]. Переход от тройных петель к двойным при температурах от 120 до 160°C был объяснён за счёт возникновения деполяризующих полей, создаваемых связанными зарядами на границах неполярных включений в релаксорной фазе [155]. При этом значения остаточной поляризации уменьшаются до нуля. Таким образом, можно говорить о постепенном переходе от индуцированной электрическим полем сегнетоэлектрической фазы (< 100°C) к релаксорной с неполярными включениями (> 120°C), сопровождаемым постепенным превращением макро доменной структуры в микро доменную (в диапазоне 100 ÷ 120°C).

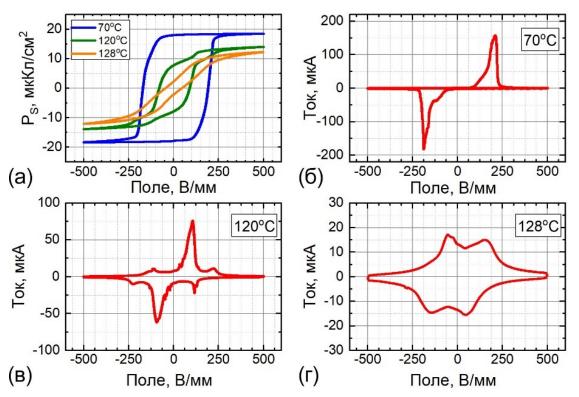


Рисунок 4.11 - (a) Петли диэлектрического гистерезиса. Полевые зависимости тока переключения при (б) 70° C, (в) 120° C и (г) 128° C.

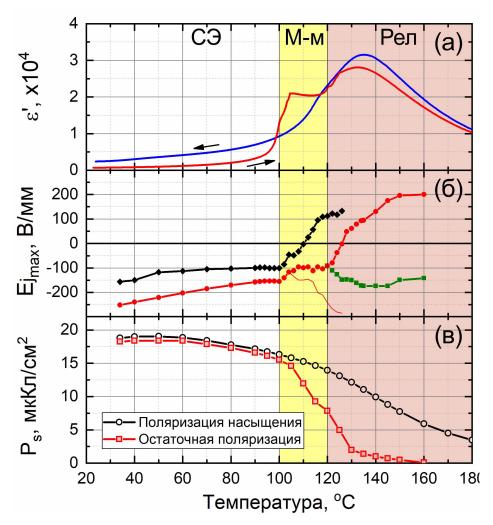


Рисунок 4.12 — Температурные зависимости (а) диэлектрической проницаемости, (б) поля, соответствующего максиму тока переключения, (в) остаточной поляризации и поляризации насыщения. Выделены температурные диапазоны, соответствующие сегнетоэлектрической фазе (СЭ), области перехода от макродоменной к микродоменной структуре (М-м) и релаксорной фазы (Рел).

4.4 Температурная стабильность созданной доменной структуры

На одну поверхность термически деполяризованного образца были напылены круглые электроды из ITO диаметром 0,8 мм, на другую – сплошной электрод. Объём под электродами был монодоменизирован при RT приложением трапециевидного импульса поля амплитудой 300 В/мм.

Образцы нагревались до 170°С и охлаждались без поля со скоростью 5 °С/мин (Рисунок 4.14). При нагревании до 98°С исчезал оптический контраст, связанный с наличием ДС под электродами (Рисунок 4.14б). Контраст под краями электрода

уменьшался с ростом температуры, а при температуре, близкой к $T_m = 135$ °C, кристалл становился оптически однородным и прозрачным. Слабый контраст появлялся при охлаждении до комнатной температуры без поля. Наблюдаемый эффект может быть объяснён за счёт динамического поведения полярных нанообластей, описанного для чистого релаксора магнониобата свинца [156]. Так, анизотропия показателя преломления при двулучепреломлении Δn , как мера индуцированной в релаксорной фазе поляризации, при нагреве без поля близка к нулю, а при нагреве в поле (т. е. при созданном ранее поляризованном состоянии) уменьшается с некоторого значения до нуля.

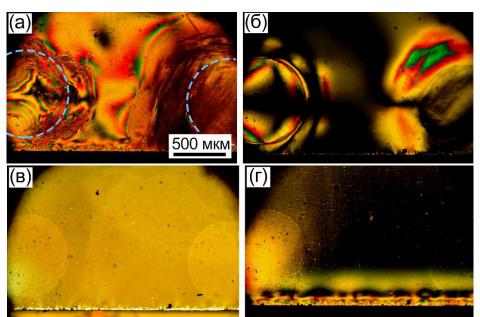


Рисунок 4.14 — Оптические изображения основных стадий эволюции ДС при нагреве без поля на примере двух переключенных объёмов при (а) 25, (б) 119, (в) 170°С (контраст улучшен относительно других кадров), и (г) после охлаждения до 25°С.

4.5 Краткие выводы

На основе результатов исследования эволюции доменной структуры при переключении и температурной обработке в образцах R111-PMN-PT можно сделать следующие краткие выводы:

1. Выделены стадии эволюции доменной структуры: приложение поля к образцу с изначальным состоянием, представляющего собой совокупность $c\uparrow$ -

доменов с небольшим числом $a\uparrow$ -доменов и их пересечений, приводит к росту и пересечению $a\uparrow$ -доменов с формированием $a\downarrow$ -доменов, росту $c\downarrow$ -доменов. Наблюдалось частичное обратное переключение за счёт $a\downarrow$ -доменов после выключения поля, что объясняется условиями переключения в зажатом объёме.

- 2. Сравнительный анализ оптического тока, кинетической карты и тока переключения позволил связать сложную форму тока переключения с увеличением скорости движения границ $c\downarrow$ -доменов при их слиянии.
- 3. Выявлено аномальное изменение диэлектрической проницаемости и наличие «тройной» петли диэлектрического гистерезиса при нагреве поляризованного образца в диапазоне температур от 100 до 120°C, обусловленное переходом от макродоменной структуры к микродоменной.
- 4. Переход от «тройных» петель к «двойным» в диапазоне температур от 120 до 160°С был объяснен за счёт возникновения деполяризующих полей, создаваемых связанными зарядами на границах неполярных включений в релаксорной фазе.
- 5. Поведение переключенных областей при нагреве до 170°C было объяснено за счёт динамического поведения полярных нанообластей.

Глава 5. Исследование эволюции доменной структуры в образцах R001-PIN-PMN-PT

5.1 Визуализация эволюции доменной структуры при переключении поляризации в переменном поле

Кристаллы семейства РМN-РТ, в том числе PIN-РМN-РТ, находящиеся в ромбоэдрической фазе при комнатной температуре и вырезанные перпендикулярно [001], обладают рекордными значениями пьезоэлектрического коэффициента d₃₃ при переключении постоянным полем. Недавно предложенная методика переключения переменным полем позволила повысить пьезокоэффициент на 25% по отношению к результату, получаемому после переключения постоянным полем [13]. Однако, публикации по этой тематике были сосредоточены на анализе доменной структуры лишь до и после переключения [4,13–19,157].

Показано, что переключение постоянным полем (ППоП) амплитудой 1 кВ/мм, и длительностью 10 минут вызывает только изменения интенсивности прошедшего света при нарастании и уменьшении поля (Рисунок 5.1).

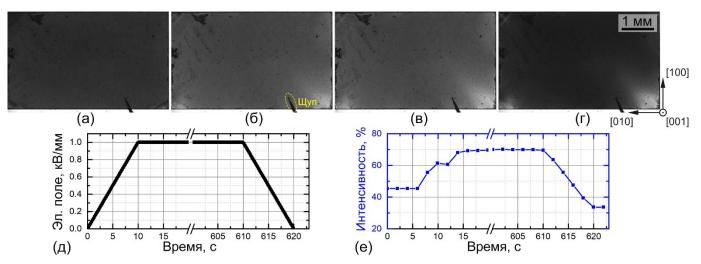


Рисунок 5.1 - (a-г) Оптические изображения доменной структуры во время ППоП спустя: (a) 2; (б) 15; (в) 610; (г) 620 с момента начала импульса. Соответствующие зависимости от времени (д) электрического поля и (е) интенсивности прошедшего света.

Это явление может быть объяснено за счёт слияния полярных нанообластей в субмикронные домены с преобладающим направлением спонтанной поляризации увеличении поля И появления 71°-доменных стенок высокой светорассеивающей способностью при уменьшении поля за счёт обратного переключения из-за действия локальных полей механического напряжения. Такое поведение доменной структуры было ранее предсказано с помощью моделирования фазового поля в PMN-PT подобной конфигурации [4]. Таким образом, обработка образца с помощью ППоП позволила сформировать частично поляризованное состояние, при котором пьезокоэффициент d_{33} увеличился на три порядка (с 5 пм/В до 1730 пм/В).

Для переключения переменным полем (ППеП) использовалась последовательность треугольных знакопеременных импульсов электрического поля с числом импульсов от 12 до 40 амплитудой $0.7 \div 1 \text{ кB/мм}$ и частотами 0.1, 0.5 и 1 Гц. Количество последовательных импульсов было ограничено, чтобы минимизировать вероятность образования трещин и разрушения образца.

Было выявлено, что первый импульс электрического поля приводит к изменению доменной структуры аналогичному наблюдаемому при ППоП. При переходе от частично поляризованного доменного состояния к *поляризованному переменным полем* при переключении последующими импульсами выделены две сосуществующие доменные структуры.

Первый — переплетённые узкие крестообразные домены [4], ориентированные вдоль [100] и [010] направлений и расположенные на различной глубине (Рисунок 5.2). Измеренный пьезоэлектрический коэффициент в области таких подобных доменов был заметно ниже ($d_{33 \text{ КДС}} = 1030 \text{ пм/B}$), чем у образцов, обработанных ППоП ($d_{33 \text{ ППОП}} = 1830 \text{ пм/B}$). Предполагается, что этот тип доменов можно рассматривать как индикатор механических напряжений ввиду присутствия доменов этого типа в зонах зарождения и распространения трещин: края кристаллов, зоны контакта линзовидных доменов разной кристаллографической ориентации (Рисунок 5.3). Домены этого типа были отнесены к категориям вмороженных (ВДС)

[158,159] и доменов с заряженными стенками [29,160]. Следовательно, ВДС нежелательны для применений в области пьезоэлектрических преобразований.

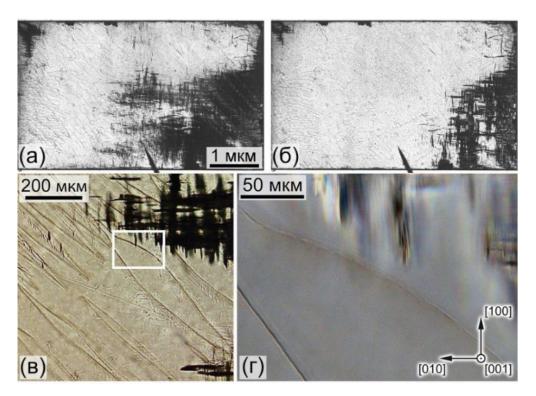


Рисунок 5.2 – Оптические изображения образца, переключенного переменным полем после (a) 4 и (б) 12 импульсов. (в, г) Примеры линзовидной и вмороженной доменных структур.

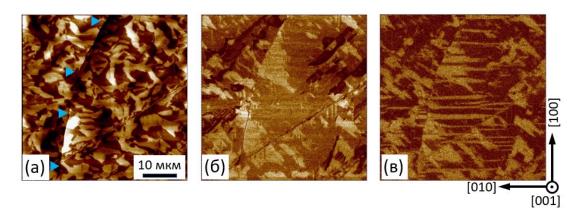


Рисунок 5.3 — СМПО изображения поверхности образца после ППеП: (a) топография, (б) амплитуда вертикального отклика; (в) смешанный сигнал амплитуды и фазы $(M \times cos \ \theta)$ латерального отклика. Голубые маркеры указывают на трещину, образовавшуюся в результате ППеП.

Второй тип доменной структуры – линзовидные домены (ЛДС), состоящие из доменов с контрастными стенками, ориентированными вдоль [110] и [$\bar{1}10$] направлений (Рисунок 5.4). Показано, что ЛДС играет основную роль при переключении поляризации: в переключенном переменным полем образце приложение растущего поля вызывает зарождение и рост узких (микрометровой ширины) игловидных доменов, ориентированных вдоль направлений [110] и [110] при Е = 210 В/мм. При Е = 225 В/мм домены, становятся линзовидными и сливаются (Рисунок 5.5). Была построена кинетическая карта, представляющая набор с ЛДС последовательных положений границ время одного импульса, закодированный цветом, зависимым от времени, и соотнесена с током переключения (Рисунок 5.6).

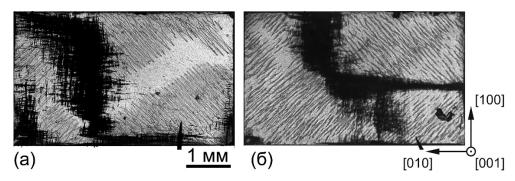


Рисунок 5.4 — Оптические изображения линзовидных доменов, растущих одновременно вдоль [110] и [$\overline{1}$ 10] направлений.

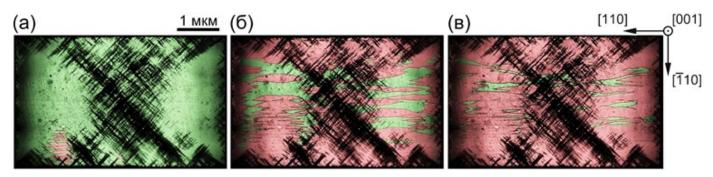


Рисунок 5.5 — Оптические изображения ЛДС под действием нарастающего электрического поля при переключении переменным полем: (а) 256, (б) 332, (в) 374 В/мм. Красным цветом обозначены домены с предполагаемым вектором спонтанной поляризации вдоль [111], а зеленым — вдоль [111].

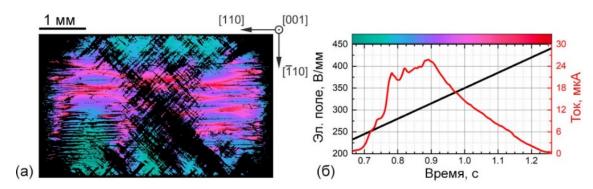


Рисунок 5.6 – (a) Кинетическая карта с цвето-временной кодировкой (визуальная интерпретация движения стенок линзовидных доменов) и (б) соответствующие временные зависимости приложенного электрического поля и тока переключения.

После частичного переключения был получен набор оптических изображений линзовидных доменов на разной глубине (Рисунок 5.7). Видно, что положение доменных стенок вертикальное с небольшими различиями по глубине кристалла. Это указывает на слоистую структуру этих доменов — в плоскости (001) они разделены 109-градусными доменными стенками [4].

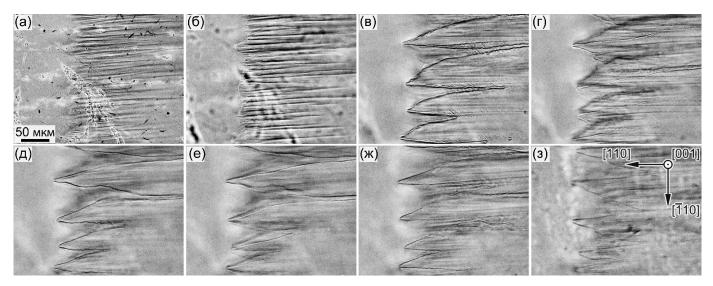


Рисунок 5.7 — Оптические изображения статической доменной структуры на разной глубине, мм: (а) поверхность; (б) 0,10; (в) 0,30; (г) 0,43; (д) 0,55; (е) 0,60; (ж) 0,75; (з) 0,90.

Таким образом, можно сделать вывод, что переключение поляризации переменным полем вдоль [001] направления в образцах PIN-PMN-PT ромбоэдрической фазы проходит по следующим этапам: приложение электрического

поля к исходной ламинарной структуре со 109-градусными доменными стенками (Рисунок 5.8а) приводит к росту тонких линзовидных доменов (Рисунок 5.8б-в), расширению и слиянию линзовидных доменов и уменьшению доля крестообразной доменной структуры (Рисунок 5.8г-д). После завершения переключения формируется слоистая доменная структура с вертикальной компонентой вектора спонтанной поляризации, противоположной исходному состоянию (Рисунок 5.8е). Сообщалось, что толщина слоёв составляет около 1 мкм [4,19].

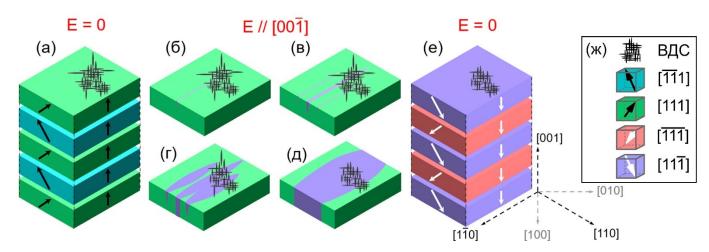


Рисунок 5.8 – (а-е) Схематическое изображение эволюции доменной структуры при переключении поляризации электрическим полем, приложенным вдоль [001]. На (б д) показан только первый слой. Цветовой ключ показан на вставке (ж).

5.2 Анализ токов переключения и оптических изображений

Анализ записанной последовательности мгновенных оптических изображений доменной структуры показал, что зависимость площади ВДС от времени экспоненциально убывала с увеличением числа импульсов (Рисунок 5.9):

$$F(t) = F_{\infty} + \Delta F \cdot e^{-\frac{n_p \cdot t_p}{\tau_A}}, \tag{5.1}$$

где F_{∞} - предельное значение доли площади ВДС, ΔF - доля площади ВДС, исчезающей в результате ППеП, n_p - номер импульса, t_p - длительность импульса, а τ_A - постоянная времени релаксации.

Анализ токов переключения позволил выявить, что зависимость от времени модуля поля E_j , соответствующего максимуму тока для прямого и обратного переключения, также экспоненциально убывает с увеличением числа импульсов:

$$E_j(t) = E_{\infty} + \Delta E \cdot e^{-\frac{n_p \cdot t_p}{\tau_j}}, \qquad (5.2)$$

где E_{∞} — предельное значение максимального тока, измеренного для последнего импульса, ΔE — уменьшающееся из-за ППоП значение модуля поля, соответствующего максимуму тока, τ_i — постоянная времени релаксации.

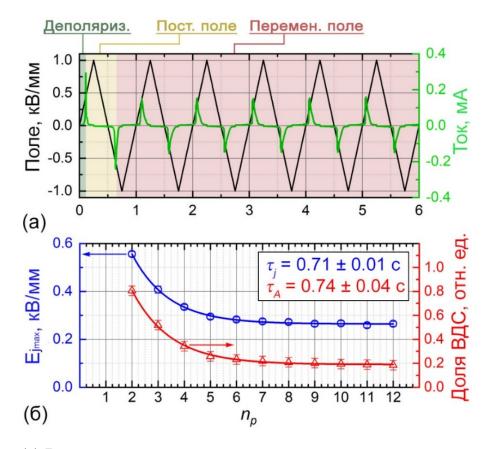


Рисунок 5.9 – (а) Временные зависимости электрического поля и тока переключения. (б) Экспоненциальные зависимости поля, соответствующего максимуму тока переключения, и доли площади ВДС от номера импульса. Цветными областями на (д) указаны названия доменных состояний.

Полученное подобие времён релаксации площади ВДС τ_A и поля максимума тока переключения τ_i (Таблица 5.1) позволило предложить измерение тока

переключения в качестве методики минимизации количества импульсов с целью достижения высокого d_{33} и предотвращения растрескивания образца [161].

Таблица 5.1 — Времена релаксации, рассчитанные из экспоненциальных временных зависимостей доли площади ВДС и E_j .

Номер образца	t_p , c	τ_j , c	$ au_A,\mathrm{c}$
1	0.5	0.71	0.74
2	0.5	0.75	0.77
3	0.5	1.29	1.21
4	1.0	2.00	2.16

5.3 Влияние доменной структуры на пьезоэлектрический коэффициент

Взаимодействие ВДС и ЛДС было предложено в качестве ключевого механизма улучшения пьезоэлектрических свойств путем переключения переменным полем. Было показано, что рост ЛДС в каждом импульсе частично удаляет ВДС (Рисунок 5.7). Остаточные участки ВДС наблюдаются даже после 40 импульсов переключения.

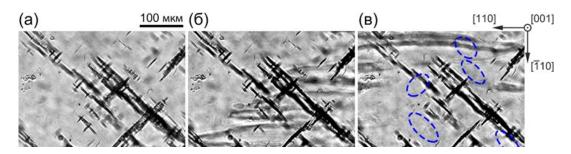


Рисунок 5.10 — Оптические изображения примера удаления ВДС за счёт роста ЛДС при (a) 255, (б) 279, (в) 338 В/мм. Синими эллипсами обозначены удалённые домены.

Образцы, переключенные постоянным полем, имели усредненный пьезоэлектрический коэффициент (1730 ± 200) пм/В (Рисунок 5.10a). Было показано, что уменьшение доли ВДС в образцах, переключённых переменным полем, приводит к увеличению пьезоэлектрического коэффициента (Рисунок 5.96-е). Усредненный пьезоэлектрический коэффициент образцов, переключенных переменным полем, составил (2530 ± 250) пм/В, максимальное значение составило (2830 ± 30) пм/В, что

на данный является рекордным значением среди монокристаллов PIN-PMN-PT в ромбоэдрической фазе, вырезанных перпендикулярно [001] (Таблица 5.2, Рисунок 5.11).

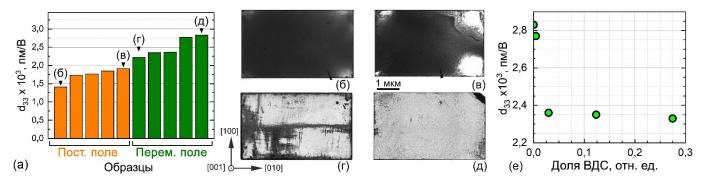


Рисунок 5.11 – (a) Пьезоэлектрические коэффициенты образцов, переключённых постоянным и переменным полем. (б-д) Оптические изображения доменной структуры образцов, указанных на (a). (e) Зависимость пьезокоэффициента от доли

Таблица 5.2 — Максимальные пьезоэлектрические коэффициенты, достигнутые различными научными группами в монокристаллах PIN-PMN-PT в ромбоэдрической фазе, вырезанных перпендикулярно [001]

Образец	<i>d</i> ₃₃ , пм/В
PIN-PMN-0.29PT [17]	1412
PIN-PMN-PT (часть C) [73]	1510
Mn:PIN-PMN-0.27PT (ППеП) [162]	1750
0.28PIN-0.40PMN-0.32PT [163]	1924
PIN-PMN-PT (образец 8, 0.2 кВ/см) [164]	2155
0.28PIN-0.40PMN-0.32PT [165]	2200
0.16PIN-0.51PMN-0.33PT [166]	2200
0.19PIN-0.46PMN-0.35PT [167]	2650
0.27PIN-0.40PMN-0.33PT [168]	2742
PIN-PMN-0.29PT (Данная работа)	2830

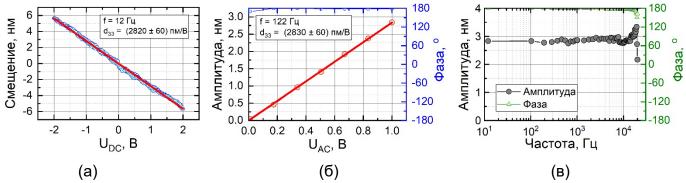


Рисунок 5.12 — Интерферометрические измерения: (а) зависимость смещения от постоянного напряжения, измеренная на частоте 12 Гц; (б) амплитуда на зависимости переменного напряжения, измеренная при 122 Гц; (в) зависимость амплитуды от частоты, измеренная с использованием сигнала возбуждения 1 В.

5.4 Краткие выводы

На основе результатов исследования эволюции доменной структуры в образцах R001-PIN-PMN-PT при переключении поляризации можно сделать следующие краткие выводы:

- 1. В переключении поляризации участвуют два типа доменной структуры: линзообразные домены, рост которых соответствует 71-градусному переключению, и вмороженные домены, обладающие заряженными доменными стенками.
- 2. Впервые показано, что увеличение пьезоэлектрического коэффициента при переключении поляризации в монокристаллах PIN-PMN-PT ромбоэдрической фазы, переменным полем, приложенным вдоль [001], обусловлено уменьшением доли вмороженной доменной структуры за счёт циклического 71-градусного переключения. Достигнуто рекордное значение $d_{33} = (2830 \pm 30)$ пм/В.
- 3. Показано, что вмороженная доменная структура уменьшает пьезоэлектрический коэффициент, и была отнесена к нежелательной для пьезоэлектрического применения.
- 4. Обнаруженная корреляция между полем, соответствующим максимуму тока переключения, и долей площади вмороженной доменной структуры позволила предложить методику оптимизации параметров переключения переменным полем.

Глава 6. Исследование эволюции доменной структуры в образцах R001-PMN-PT

6.1 Визуализация исходной доменной структуры при переключении поляризации в переменном поле

R001-PMN-PT была Статическая исходная структура В доменная визуализирована с помощью оптической микроскопии и СМПО. Показано, что исходная ДС состоит из однородно распределенных доменов микронных размеров (Рисунок 6.1а). СМПО изображение топографии выявило корреляцию рельефа с доменной структурой (Рисунок 6.16-г) [169–171], что указывает на слабое химическое травление определённого типа доменов [172], произошедшее при механохимической полировке. Анализ СМПО изображений амплитуды вертикального и латерального сигналов (Рисунок 6.1в, г) позволил обнаружить две пересекающиеся структуры нерегулярных доменов: (1) удлиненные домены шириной около 3-5 мкм неправильной формы, характерной для доменов со 180-градусными доменным стенками и (2) продолговатые иглообразные домены шириной около 2 мкм с характерными 71-градусными стенками [150].

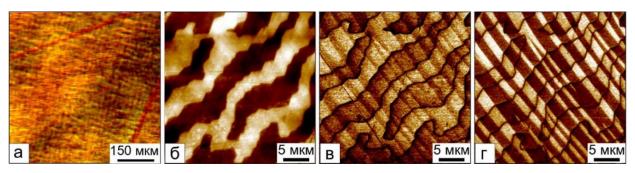


Рисунок 6.1 – Исходная доменная структура, визуализированная после механохимического полирования с помощью (а) оптической микроскопии, (б-г) СМПО. СМПО: (б) топография, амплитуды пьезоотклика (в) вертикального и (г) латерального сигналов.

6.2 Визуализация эволюции доменной структуры при переключении поляризации в постоянном поле

Этапы эволюции доменной структуры при переключении переменным полем соответствовали описанным для образца R001-PIN-PMN-PT (раздел 5.2) за исключением меньших коэрцитивных полей (300 В/мм у R001-PIN-PMN-PT, 100 В/мм у R001-PMN-PT).

С целью изучения эволюции ДС при приложении постоянного электрического поля прикладывались прямоугольные импульсы амплитудой E_s в диапазоне от 80 до 170 В/мм, длительностью $t_p = 500$ мс (Рисунок 6.2). Использовался импульс предварительного переключения амплитудой E_{pre} перед приложением основных импульсов.

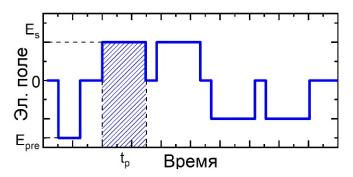


Рисунок 6.2 – Импульс электрического поля, использованного для переключения поляризации

Было выявлено, что переключение начинается с быстрого роста узких (микрометровой ширины) игловидных доменов, ориентированных вдоль направлений [110] и [110] доменов от края электрода со скоростью около 25 мм/с при $E_s = 115$ В/мм (Рисунок 6.3а, г). Рост этих доменов был отнесён к 71-градусному переключению [173]. По достижении непереключаемой области, вмороженной доменной структуры, игловидные домены уширяются (Рисунок 6.3б, д) и сливаются (Рисунок 6.3в, е). Стоит заметить, что доля вмороженной доменной структуры, в противовес переключению в образцах R001-PIN-PMN-PT (раздел 5.2), не уменьшается с ростом количества переключений. При обратном переключении

процесс переключения происходит в три раза быстрее и по тому же сценарию, что было связано с влиянием поля смещения [147].

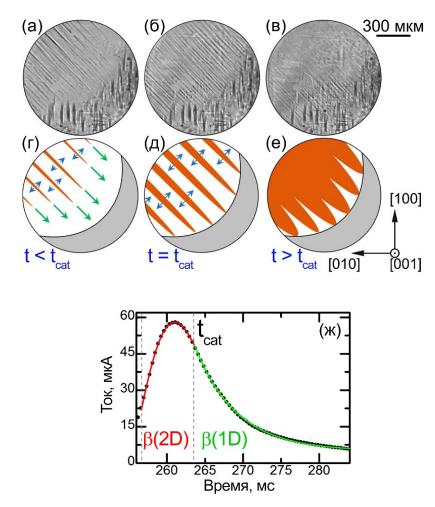


Рисунок 6.3 — Мгновенные оптические изображения доменных структур, полученные при переключении поляризации в поле 115 В/мм спустя (а) 258, (б) 260, (в) 275 мс после начала импульса и (г-е) соответствующие схемы эволюции доменной структуры. Серым цветом обозначена область непереключаемой вмороженной доменной структуры. (ж) Измеренный ток прямого переключения, аппроксимирован по формуле (6.1). $E_S = 115$ В/мм.

Визуализация доменной структуры, сформировавшейся после переключения, была выполнена с помощью СМПО: исходная ДС распалась на тонкие полосовые домены шириной около 100 нм (Рисунок 6.4). Заметен эффект отклонения направлений доменных стенок от характерных для ромбоэдрической фазы, что было

объяснено за счёт формирования моноклинной фазы, индуцированной электрическим полем [16], ввиду близости состава к области МФГ.

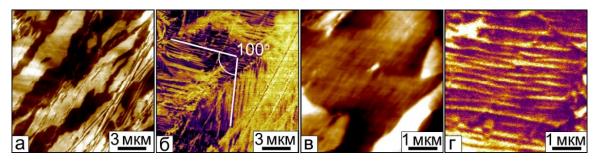


Рисунок 6.4 – СМПО изображение ДС после переключения поляризации: (а, в) топография, (б, г) амплитуда. На (б) заметно отклонение стенок от кристаллографических направлений характерных для доменов ромбоэдрической фазы.

6.3 Анализ формы тока переключения

Ток переключения обладал гладкой формой с максимумом, что соответствует непрерывному движению доменов (Рисунок 6.3ж).

Токи переключения j(t) при различных значениях E_s был аппроксимирован по формуле К-А для β -модели (рост уже существующих доменов) с учетом геометрической катастрофы, соответствующей изменению размерности роста с $\beta(2D)$ на $\beta(1D)$ (Рисунок 6.3ж) [169]:

$$j(t) = \begin{cases} \frac{4\pi r^2 P_S}{t_{0\beta(2D)}} \left(\frac{t - t_{st}}{t_{0\beta(2D)}}\right) \cdot exp\left(\frac{-(t - t_{st})}{t_{0\beta(2D)}}\right)^2 + j_0, \text{ для } t < t_{\text{cat}} \\ \frac{2\pi r^2 P_S}{t_{0\beta(1D)}} \cdot exp\left(\frac{-(t - t_{st})}{t_{0\beta(1D)}}\right) + j_0, & \text{для } t > t_{\text{cat}} \end{cases}$$
(6.1)

где $P_s = 16$ мкКл/см² – спонтанная поляризация [174], r = 0.7 мм – радиус электрода, $t_{0\beta}(2D)$ и $t_{0\beta}(1D)$ – характерные времена соответствующих стадий, t_{st} – время начала переключения, t_{cat} – время катастрофы. Таким образом, результаты оптических наблюдений полностью совпадают с результатами анализа формы тока переключения (Рисунок 6.3).

Показано, что полевая зависимость характерного времени обеих стадий ($\beta(2D)$ и $\beta(1D)$) подчиняется закону активации (Рисунок 6.4):

$$t_{0\beta}(E_{ex}) = t_{\infty} \cdot \exp\left(\frac{E_{ac}}{E_{ex}}\right) \tag{6.2}$$

где E_{ac} — поле активации, равное (1040 ± 50) В/мм, t_{∞} — предельное значение времени переключения, соответствующее бесконечно большому полю переключения E_{ex} .

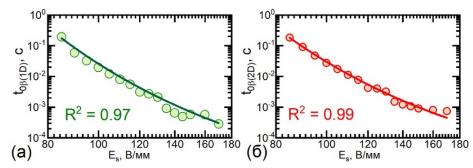


Рисунок 6.4 – Полевые зависимости характерных времён (a) β (2D) и (б) β (1D) стадий, аппроксимированные уравнением (6.2).

6.4 Краткие выводы

На основе результатов исследования эволюции доменной структуры при переключении образцов R001-PMN-PT можно сделать следующие краткие выводы:

- 1. Выявлены составляющие исходной доменной структуры образцов R001-PMN-PT ромбоэдрической фазы, исследованной с помощью СМПО: удлиненные домены шириной около 3-5 мкм неправильной формы и продолговатые иглообразные домены шириной около 2 мкм. Выявлена корреляция рельефа с доменной структурой за счёт травления при механохимической полировке.
- 2. При переключении поляризации в постоянном поле наблюдался рост иглообразных доменов, отнесённый к 71-градусному переключению.
- 3. Анализ формы тока переключения с использованием модифицированного подхода Колмогорова-Аврами позволил выявить изменение размерности роста доменов, обусловленное переключением в конечном объеме, а также активационную полевую зависимость характерных времён переключения с полем активации (1040 ± 50) В/мм.
- 4. Выявлено формирование структуры узких нанодоменов, характерных для моноклинной фазы, после переключения поляризации.

Заключение

Впервые с использованием *in situ* оптической визуализации и одновременной регистрации тока переключения систематически исследована эволюция доменной структуры при переключении поляризации в монокристаллах PMN-PT различных составов и фаз при приложении электрического поля вдоль полярных и неполярных осей:

- 1) При переключении поляризации вдоль полярных осей в монодоменных образцах РМN-РТ тетрагональной и ромбоэдрической фаз выявлены три конкурирующих процесса эволюции доменной структуры: (1) рост *а*-доменов, (2) образование нейтральных и заряженных доменных стенок на пересечении *а*-доменов и (3) рост *с*-доменов.
- 2) Показано, что в РМN-РТ тетрагональной фазы основной пик тока переключения обусловлен ростом *с*-доменов. Анализ тока переключения с использованием модифицированного подхода Колмогорова-Аврами позволил выявить изменение размерности роста доменов, обусловленное переключением в конечном объеме.
- 3) Формирование «двойных» и «тройных» петель диэлектрического гистерезиса в релаксорной фазе в пластинах PMN-PT ромбоэдрической фазы при переключении электрическим полем, направленным вдоль [111], объяснено влиянием деполяризующих полей, создаваемых связанными зарядами на фазовых границах.
- 4) На примере PIN-PMN-PT ромбоэдрической фазы показано, что увеличение пьезоэлектрического коэффициента при обработке переменным электрическим полем обусловлено уменьшением доли вмороженной доменной структуры при многократном переключении за счет роста линзовидных доменов. Обработка переменным полем позволила достигнуть рекордное значение пьезоэлектрического коэффициента d_{33} для кристаллов PIN-PMN-PT ромбоэдрической фазы ($d_{33} = 2830 \text{ пм/B}$). Обнаруженная корреляция между полем, соответствующим максимуму тока переключения, и долей вмороженной доменной структуры

позволила предложить методику оптимизации параметров обработки переменным полем.

5) В образцах РМN-РТ ромбоэдрической фазы, вырезанных перпендикулярно [001], при переключении поляризации выявлено формирование структуры полосовых нанодоменов, характерной для моноклинной фазы. Выявлена активационная полевая зависимость характерных времен переключения с полем активации около 1 кВ/мм.

Перспективы дальнейшей разработки темы

Наибольший интерес представляет дальнейшее изучение эволюции доменной структуры в объёме кристаллов семейства PMN-PT различных фаз при воздействии электрического поля для совершенствования методов доменной инженерии с целью повышения пьезоэлектрического коэффициента и создания регулярной доменной структуры.

Список условных обозначений и сокращений

α – вероятность зародышеобразования в α-модели теории К-А

 β — плотность зародышей в β -модели теории K-A

 λ — длина волны излучения

 Δd — разница длин оптического пути лучей интерферометра

 Δt_n — фиксированный временной интервал между последовательными изображениями

 Δn — анизотропия показателя преломления при двулучепреломлении

 θ — фаза сигнала

 au_{j} , au_{A} — постоянные времени релаксации, оценённые из экспоненциальных временных зависимостей доли площади ВДС и E_{j}

A — площадь электродов

C — линейная емкость

 d_{ii} — пьезоэлектрический коэффициент

 ε_0 — электрическая постоянная

 ε ' — действительная часть диэлектрической проницаемости

е – спонтанная деформация

Е – напряженность электрического поля

 E_{ac} — поле активации

 E_b — поле смещения

 E_c^+, E_c^- — коэрцитивные поля (пересечение с осью E)

 E_{ex} — внешнее электрическое поле

 E_{j} — модуль электрического поля, соответствующего максимуму тока для прямого и обратного переключения

 E_{th} — пороговое напряжение переключения поляризации

f — частота

F(t) — доля площади ВДС

h — толщина образца

 $i_{3ДC}$ – вклад ЗДС в ток переключения

ITO – оксид индия-олова

I – интенсивность интерференционной картины в точке детектирования

 I_{max}, I_{min} — максимальная и минимальная интенсивности света в центральной точке интерференционной картины

j(t) — временная зависимость тока переключения

 $j_{opt.}$ — оптический ток

k – вклад ЗДС в диэлектрическую проницаемость образца

 l_n — длина доменной границы в момент времени n

M — амплитуда сигнала

 M_{A} — моноклинная фаза A-типа

 M_B — моноклинная фаза В-типа

 M_C — моноклинная фаза С-типа

NA – числовая апертура объектива

 n_p — номер импульса

 P_S — вектор спонтанной поляризации

РТ – титанат свинца

PMN-PT – магнониобат-титанат свинца

PIN-PMN-PT- индониобат-магнониобат титанат свинца

Q – переключенный заряд

q(t) — доля не переключенного объема от времени

r – радиус электрода

R — измерительное сопротивление

RT – комнатная температура

 S_c , S_a — площади на поверхности образца, занятые c-доменами и a-доменами

 $S_{vert} u S_{lat}$ — вертикальный и латеральный СМПО сигналы

 T_{B} — температура Бёрнса (появления полярных нанообластей)

 T_C — температура Кюри сегнетоэлектрика

 T_m — температура диэлектрического максимума

 T_f — температура «замерзания» полярных областей

 t_{∞} — предельное значение времени переключения, соответствующее бесконечно большому полю переключения

 t_{0a} , $t_{0\beta}$ – характерные времена α и β -процессов в теории K-A

 t_{cat} — время геометрической катастрофы в теории К-А, модифицированной для переключения в объёме

 t_m — постоянная времени, учитывающая достижение растущими доменами края переключаемой области

 t_p — длительность импульса

 t_{st} — время начала переключения

 U_{ex} – внешнее напряжение

Z – импеданс

АСМ – атомно-силовой микроскоп

ВДС – вмороженная доменная

ДГ – доменная граница

ДС – доменная структура

ЗДС - заряженные доменные стенки

К-А – теория Колмогорова-Аврами

ИДС – исходная доменная структура

ПДС – плотная доменная структура

 $M\Phi\Gamma$ — морфотропная фазовая граница

ППеП – переключение переменным полем

ППоП – переключение постоянным полем

СМПО – силовая микроскопия пьезоэлектрического отклика

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

Список использованных источников

- 1. Sun E. Relaxor-based ferroelectric single crystals: Growth, domain engineering, characterization and applications / E. Sun, W. Cao // Progress in Materials Science. 2014. Vol. 65. P. 124-210.
- 2. Лайнс М.Е. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / М.Е. Лайнс, А.М. Гласс. М.: Мир, 1981. 736 р.
- 3. Bokov A.A. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure / A.A. Bokov, Z.-G. Ye // Journal of Materials Science. 2006. Vol. 41. № 1. P. 31-52.
- 4. Transparent ferroelectric crystals with ultrahigh piezoelectricity / C. Qiu [et al.] // Nature. 2020. Vol. 577. № 7790. P. 350-354.
- 5. Spectral and thermal properties of quasi phase-matching second-harmonic-generation in Nd³⁺:Sr_{0.6}Ba_{0.4}(NbO₃)₂ multiself-frequency-converter nonlinear crystals / J.J. Romero [et al.] // Journal of Applied Physics. 2003. Vol. 93. № 5. P. 3111-3113.
- Smolenskii G.A. Dielectric Polarization of a Number of Complex Compounds / G.A.
 Smolenskii, A.I. Agranovskaya // Soviet Physics Solid State. 1960. Vol. 1. –
 P. 1429-1437.
- Cross E.L. Relaxor ferroelectrics / E.L. Cross // Ferroelectrics. 1987. Vol. 76. № 1.
 P. 241-267.
- 8. Kirillov V. V. Relaxation polarization of PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ (PMN) A ferroelectric with a diffused phase transition / V. V. Kirillov, V.A. Isupov // Ferroelectrics. 1973. Vol. 5. P. 3-9.
- 9. Morphotropic phase boundary in Pb(Mg1/3Nb2/3)O3-PbTiO3 system / S.W. Choi [et al.] // Materials Letters. 1989. Vol. 8. № 6-7. P. 253-255.
- Park S.-E.E. Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals / S.-E.E. Park, T.R. Shrout // Journal of Applied Physics. 1997. Vol. 82. № 4. P. 1804-1811.
- 11. Ye Z.-G. High-Performance Piezoelectric Single Crystals of Complex Perovskite Solid Solutions / Z.-G. Ye // MRS Bulletin. 2009. Vol. 34. № 4. P. 277-283.

- 12. The origin of ultrahigh piezoelectricity in relaxor-ferroelectric solid solution crystals / F. Li [et al.] // Nature Communications. 2016. Vol. 7. № 1. P. 13807.
- 13. Piezoelectric performance enhancement of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.25PbTiO₃ crystals by alternating current polarization for ultrasonic transducer / J. Xu [et al.] // Applied Physics Letters. 2018. Vol. 112. № 18. P. 182901.
- 14. The performance enhancement and temperature dependence of piezoelectric properties for Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.30PbTiO₃ single crystal by alternating current polarization / Z. Zhang [et al.] // Journal of Applied Physics. 2019. Vol. 125. № 3. P. 34104.
- 15. Effect of poling temperature on piezoelectric and dielectric properties of 0.7Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.3PbTiO₃ single crystals under alternating current poling / H. Wan [et al.] // Applied Physics Letters. 2019. Vol. 114. № 17. P. 172901.
- 16. Dielectric and piezoelectric properties of 0.7 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.3PbTiO₃ single crystal poled using alternating current / W.Y. Chang [et al.] // Materials Research Letters. 2018. Vol. 6. № 10. P. 537-544.
- 17. Thickness dependence of dielectric and piezoelectric properties for alternating current electric-field-poled relaxor-PbTiO₃ crystals / C. Qiu [et al.] // Journal of Applied Physics. − 2019. − Vol. 125. − № 1. − P. 14102.
- 18. Effect of low-frequency alternating current poling on 5-mm-thick $0.7Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-0.3PbTiO3$ single crystals / C. Luo [et al.] // Applied Physics Letters. -2019. -Vol. 115. -Nolone 19. -P. 192904.
- 19. Alternating current poling on sliver-mode rhombohedral Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ single crystals / H. Wan [et al.] // Acta Materialia. 2021. Vol. 208. P. 116759.
- 20. Valasek J. Piezo-electric and allied phenomena in Rochelle salt / J. Valasek // Physical Review. 1921. Vol. 17. № 4. P. 475-481.
- 21. Curie J. Development by Pressure of Polar Electricity in Hemihedral Crystals with Inclined Faces / J. Curie, P. Curie // Bulletin de la Société minéralogique de France. 1880. Vol. 3. № 4. P. 90-93.
- 22. Fulay P. Ferroelectrics, Piezoelectrics, and Pyroelectrics / P. Fulay, J.-K. Lee // Electronic, Magnetic, and Optical Materials. CRC Press, 2016. P. 317-380.

- 23. Tagantsev A.K. Domains in Ferroic Crystals and Thin Films / A.K. Tagantsev, L.E. Cross, J. Fousek. New York, NY: Springer New York, 2010. XIII, 822 p.
- 24. Инденбом В.Л. Сегнетоэластики и история развития теории двойникования и теории сегнетоэлектричества / В.Л. Инденбом // Известия АН СССР. Серия физическая. 1979. Т. 43. № 8. С. 1631-1640.
- 25. Mixed Bloch-Néel-Ising character of 180° ferroelectric domain walls / D. Lee [et al.] // Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics. 2009. Vol. 80. № 6. P. 2-5.
- 26. Direct observation of continuous electric dipole rotation in flux-closure domains in ferroelectric Pb(Zr, Ti)O3 / C.L. Jia [et al.] // Science. 2011. Vol. 331. № 6023. P. 1420-1423.
- 27. Shur V.Ya. Fatigue effect in ferroelectric crystals: Growth of the frozen domains / V.Ya. Shur, A.R. Akhmatkhanov, I.S. Baturin // Journal of Applied Physics. 2012. Vol. 111. № 12.
- 28. Seidel J. Topological Structures in Ferroic Materials. Domain Walls, Vortices and Skyrmions: Springer Series in Materials Science. Vol. 228 / J. Seidel; ed. J. Seidel. Cham: Springer International Publishing, 2016. XII, 241 p.
- 29. Charged Domain Walls in Ferroelectrics / T. Sluka [et al.] // Topological Structures in Ferroic Materials: Domain Walls, Vortices and Skyrmions / ed. J. Seidel. Cham: Springer International Publishing, 2016. P. 103-138.
- 30. Fousek J. The Orientation of Domain Walls in Twinned Ferroelectric Crystals / J. Fousek, V. Janovec // Journal of Applied Physics. 1969. Vol. 40. № 1. P. 135-142.
- 31. Atomic-scale study of electric dipoles near charged and uncharged domain walls in ferroelectric films / C.L. Jia [et al.] // Nature Materials. 2008. Vol. 7. P. 57-61.
- 32. A multiferroic on the brink: Uncovering the nuances of strain-induced transitions in BiFeO3 / D. Sando [et al.] // Applied Physics Reviews. 2016. Vol. 3. P. 11106.
- 33. Marton P. Domain walls of ferroelectric BaTiO3 within the Ginzburg-Landau-Devonshire phenomenological model / P. Marton, I. Rychetsky, J. Hlinka // Physical

- Review B Condensed Matter and Materials Physics. 2010. Vol. 81. № 14. P. 144125.
- 34. Devonshire A.F. Theory of ferroelectrics / A.F. Devonshire // Advances in Physics. 1954. Vol. 3. № 10. P. 85-130.
- 35. A monoclinic ferroelectric phase in the Pb(Zr1-xTix)O3 solid solution / B. Noheda [et al.] // Applied Physics Letters. 1999. Vol. 74. № 14. P. 2059-2061.
- 36. Revealing the role of defects in ferroelectric switching with atomic resolution / P. Gao [et al.] // Nature Communications. 2011. Vol. 2. P. 591.
- 37. Tunable Metallic Conductance in Ferroelectric Nanodomains / P. Maksymovych [et al.] // Nano Letters. 2012. Vol. 12. P. 209-213.
- 38. Atomic-scale mechanisms of ferroelastic domain-wall-mediated ferroelectric switching / P. Gao [et al.] // Nature Communications. 2013. Vol. 4. № 2791. P. 1-9.
- 39. Cross L.E. Relaxor ferroelectrics: An overview / L.E. Cross // Ferroelectrics. 1994. Vol. 151. P. 305-320.
- 40. Relaxing with relaxors: A review of relaxor ferroelectrics / R.A. Cowley [et al.] // Advances in Physics. -2011. Vol. 60. No. 2. P. 229-327.
- 41. Synchrotron X-ray scattering study of lead magnoniobate relaxor ferroelectric crystals
 / S. Vakhrushev [et al.] // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1996. Vol. 57.
 № 10. P. 1517-1523.
- 42. Glinchuk M.D. A random field theory based model for ferroelectric relaxors / M.D. Glinchuk, R. Farhi // Journal of Physics Condensed Matter. 1996. Vol. 8. № 37. P. 6985-6996.
- 43. Bokov A.A. Kinetics of a broad phase transition in crystals with frozen-in disorder / A.A. Bokov // Physics of the Solid State. 1994. Vol. 36. P. 19-23.
- 44. Timonin P.N. Griffiths' phase in dilute ferroelectrics / P.N. Timonin // Ferroelectrics. 1997. Vol. 199. P. 69-81.
- 45. Bokov A.A. Influence of disorder in crystal structure on ferroelectric phase transitions / A.A. Bokov // Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 1997. – Vol. 84. – № 5. – P. 994-1002.

- 46. Westphal V. Diffuse phase transitions and random-field-induced domain states of the "relaxor" ferroelectric Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ / V. Westphal, W. Kleemann, M.D. Glinchuk // Physical Review Letters. − 1992. − Vol. 68. − № 6. − P. 847-850.
- 47. Ishchuk V.M. Was it necessary to introduce the notion "relaxor ferroelectrics"? The problem of phase transitions in (Pb,Li_{1/2}-La_{1/2})(Zr,Ti)O₃, (Pb,La)(Zr,Ti)O₃, Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃, Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃. And related materials. 1. Model conceptions / V.M. Ishchuk // Ferroelectrics. 2001. Vol. 255. P. 73-109.
- 48. Electrostrictive behavior of lead magnesium niobate based ceramic dielectrics / S.J. Jang [et al.] // Ferroelectrics. 1980. Vol. 27. P. 31-34.
- 49. Dielectric and pyroelectric properties in the Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ system / S.W. Choi [et al.] // Ferroelectrics. 1989. Vol. 100. P. 29-38.
- 50. Noheda B. Structure and high-piezoelectricity in lead oxide solid solutions / B. Noheda // Current Opinion in Solid State and Materials Science. 2002. Vol. 6. P. 27-34.
- 51. Bechmann R. Elastic and Piezoelectric Constants of Alpha-Quartz / R. Bechmann // Physical Review. 1958. Vol. 110. № 5. P. 1060-1061.
- 52. Bechmann R. Elastic, Piezoelectric, and Dielectric Constants of Polarized Barium Titanate Ceramics and Some Applications of the Piezoelectric Equations / R. Bechmann // The Journal of the Acoustical Society of America. − 1956. − Vol. 28. − № 3. − P. 347-350.
- 53. Dielectric, elastic, piezoelectric, electro-optic, and elasto-optic tensors of BaTiO₃ crystals / M. Zgonik [et al.] // Physical Review B. 1994. Vol. 50. № 9. P. 5941-5949.
- 54. Smith R.T. Temperature Dependence of the Elastic, Piezoelectric, and Dielectric Constants of Lithium Tantalate and Lithium Niobate / R.T. Smith, F.S. Welsh // Journal of Applied Physics. − 1971. − Vol. 42. − № 6. − P. 2219-2230.
- 55. Jaffe B. Piezoelectric ceramics / B. Jaffe, W.R. Cook, H.L. Jaffe. Academic Press, 1971. 317 p.
- 56. Zhang R. Elastic, piezoelectric, and dielectric properties of multidomain 0.67Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.33PbTiO₃ single crystals / R. Zhang, B. Jiang, W. Cao //

- Journal of Applied Physics. 2001. Vol. 90. № 7. P. 3471-3475.
- 57. Ye Z.G. Morphotropic domain structures and phase transitions in relaxor-based piezo-/ferroelectric $(1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ -xPbTiO₃single crystals / Z.G. Ye, M. Dong // Journal of Applied Physics. -2000. Vol. 87. No. 5. P. 2312-2319.
- 58. In situ observation of domains in 0.9Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.1PbTiO₃ single crystals / U. Belegundu [et al.] // Ferroelectrics. 1999. Vol. 221. P. 67-71.
- 59. Mishra S.K. Effect of phase coexistence at morphotropic phase boundary on the properties of Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ ceramics / S.K. Mishra, D. Pandey, A.P. Singh // Applied Physics Letters. − 1996. − Vol. 69. − № 12. − P. 1707-1709.
- 60. Ko J.H. Field-induced effects in the relaxor ferroelectric Pb[(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.91}Ti_{0.09}]O₃ studied by micro-Brillouin scattering / J.H. Ko, S. Kojima // Applied Physics Letters. 2002. Vol. 81. № 6. P. 1077-1079.
- 61. Feng Z. Bias field effects on the dielectric properties of 0.67Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.33PbTiO₃ single crystals with different orientations / Z. Feng, X. Zhao, H. Luo // Solid State Communications. 2004. Vol. 130. № 9. P. 591-596.
- 62. Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskite PbZr_{1-x}Ti_xO₃ / B. Noheda [et al.] // Physical Review B. 2000. Vol. 63. P. 14103.
- 63. Origin of the high piezoelectric response in PbZr_{1-x}Ti_xO₃ / R. Guo [et al.] // Physical Review Letters. 2000. Vol. 84. № 23. P. 5423-5426.
- 64. Noheda B. Bridging phases at the morphotropic boundaries of lead oxide solid solutions / B. Noheda, D.E. Cox // Phase Transitions. 2006. Vol. 79. P. 5-20.
- 65. Third ferroelectric phase in PMNT single crystals near the morphotropic phase boundary composition / G. Xu [et al.] // Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics. 2001. Vol. 64. № 2. P. 020102.
- 66. Phase diagram of the ferroelectric relaxor (1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xPbTiO₃ / B. Noheda [et al.] // Physical Review B. 2002. Vol. 66. № 5. P. 54104.
- 67. Singh A.K. Evolution of short-range to long-range monoclinic order of MB type with decreasing temperature in 0.75Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.25PbTiO₃ / A.K. Singh, D. Pandey,
 O. Zaharko // Journal of Applied Physics. 2006. Vol. 99. № 7. P. 076105.

- 68. Davis M. Electric-field-, temperature-, and stress-induced phase transitions in relaxor ferroelectric single crystals / M. Davis, D. Damjanovic, N. Setter // Physical Review B
 Condensed Matter and Materials Physics. 2006. Vol. 73. P. 014115.
- 69. Kutnjak Z. Electric field induced critical points and polarization rotations in relaxor ferroelectrics / Z. Kutnjak, R. Blinc, Y. Ishibashi // Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics. − 2007. − Vol. 76. − № 10. − P. 104102.
- 70. Phase transformations in poled PZN-4.5%PT single crystal revealed by combined property measurements and high-resolution diffraction technique / W.S. Chang [et al.] // Journal of Applied Physics. 2008. Vol. 104. № 5. P. 054102.
- 71. Singh A.K. Evidence for MB and MC phases in the morphotropic phase boundary region of (1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xPbTiO₃: A Rietveld study / A.K. Singh, D. Pandey // Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics. − 2003. − Vol. 67. − № 6. − P. 641021.
- 72. Singh A.K. Powder neutron diffraction study of phase transitions in and a phase diagram of (1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xPbTiO₃ / A.K. Singh, D. Pandey, O. Zaharko // Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics. 2006. Vol. 74. № 2. P. 024101.
- 73. Characterization of $Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O_3-Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$ ferroelectric crystal with enhanced phase transition temperatures / S. Zhang [et al.] // Journal of Applied Physics. -2008. -Vol. 104. $-N_2 6$. -P. 64106.
- 74. Crystal orientation dependence of dielectric and piezoelectric properties of tetragonal Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-38%PbTiO₃ single crystal / H. Cao [et al.] // Materials Research Bulletin. − 2002. − Vol. 37. − № 13. − P. 2135-2143.
- 75. Triple-like hysteresis loop and microdomain-macrodomain transformation in the relaxor-based 0.76Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.24PbTiO₃ single crystal / X. Zhao [et al.] // Materials Research Bulletin. 2004. Vol. 39. № 2. P. 223-230.
- 76. Triple-like hysteresis loop and electric field-induced tetragonal-orthorhombic phase transition in the 0.62Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.38PbTiO₃ single crystal / X. Zhao [et al.] // Physica Status Solidi (A) Applied Research. 2003. Vol. 198. P. 38-40.

- 77. Electric field effect on polarization and depolarization behavior of the ⟨0 0 1⟩ oriented relaxor-based 0.7Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.3PbTiO₃ single crystal / X. Zhao [et al.] // Physica B: Condensed Matter. 2003. Vol. 339. № 2-3. P. 68-73.
- 78. In situ x-ray diffraction study of an electric field induced phase transition in the single crystal relaxor ferroelectric, 92%Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-8%PbTiO₃ / M.K. Durbin [et al.] // Applied Physics Letters. 1999. Vol. 74. № 19. P. 2848-2850.
- 79. Park S.-E. Relaxor based ferroelectric single crystals for electro-mechanical actuators / S.-E. Park, T.R. Shrout // Materials Research Innovations. 1997. Vol. 1. № 1. P. 20-25.
- 80. Cross L.E. Domain and phase change contributions to response in high strain piezoelectric actuators / L.E. Cross // AIP Conference Proceedings. 2000. Vol. 535. № 2000. P. 1-15.
- 81. Complete set of material properties of single domain $0.24Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ - $0.49Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $0.27PbTiO_3$ single crystal and the orientation effects / E. Sun [et al.] // Applied Physics Letters. -2011.-Vol.~99.-N gardam 3.-P.~32901.
- 82. Zhang S. High performance ferroelectric relaxor-PbTiO₃ single crystals: Status and perspective / S. Zhang, F. Li // Journal of Applied Physics. 2012. Vol. 111. № 3. P. 31301.
- 83. Critical property in relaxor-PbTiO₃ single crystals Shear piezoelectric response / F. Li [et al.] // Advanced Functional Materials. 2011. Vol. 21. № 11. P. 2118-2128.
- 84. Dielectric behavior of single crystals near the (1–x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xPbTiO₃ morphotropic phase boundary / T.R. Shrout [et al.] // Ferroelectrics Letters Section. 1990. Vol. 12. № 3. P. 63-69.
- 85. Colla E. V. Dielectric properties of (PMN)_(1-x)(PT)_x single crystals for various electrical and thermal histories / E. V. Colla, N.K. Yushin, D. Viehland // Journal of Applied Physics. − 1998. − Vol. 83. − № 6. − P. 3298-3304.
- 86. Dong M. High-temperature solution growth and characterization of the piezo-/ferroelectric (1–x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xPbTiO₃ [PMNT] single crystals / M. Dong, Z.-G. Ye // Journal of Crystal Growth. 2000. Vol. 209. P. 81-90.

- 87. Long X. Top-seeded solution growth and characterization of rhombohedral PMN–30PT piezoelectric single crystals / X. Long, Z.-G. Ye // Acta Materialia. 2007. Vol. 55. № 19. P. 6507-6512.
- 88. Solid state grain growth of piezoelectric single crystals / S. Kwon [et al.] // Proceedings of the 2004 IEEE International Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control Joint 50th Anniversary Conference. 2004. P. 153-156.
- 89. Characterization of high T_C Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃–PbZrO₃–PbTiO₃ single crystals fabricated by solid state crystal growth / S. Zhang [et al.] // Applied Physics Letters. 2007. Vol. 90. № 23. P. 232911.
- 90. Elastic, Piezoelectric, and Dielectric Properties of 0.71Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O3-0.29PbTiO₃ Crystals Obtained by Solid-State Crystal Growth / S. Zhang [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. 2008. Vol. 91. № 2. P. 683-686.
- 91. Study of new piezoelectic material-relaxor ferroelectric single crystals / H.-S. Luo [et al.] // Journal of Inorganic Materials. 1997. Vol. 12. № 5. P. 768.
- 92. Growth and characterization of relaxor ferroelectric PMNT single crystals / H. Luo [et al.] // Ferroelectrics. 1999. Vol. 231. P. 97-102.
- 93. Growth, characterization and properties of relaxor ferroelectric PMN-PT single crystals / Z.-W. Yin [et al.] // Ferroelectrics. 1999. Vol. 229. P. 207-216.
- 94. Recent developments and applications of piezoelectric crystals / W. Hackenberger [et al.] // Handbook of Advanced Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Materials Synthesis, Characterization and Applications / ed. Z.-G. Ye. Cambridge, England: Woodhead, 2008. P. 73-100.
- 95. High composition uniformity of 4" of PIN-PMN-PT single crystals grown by the modified Bridgman method / Z. Li [et al.] // Journal of Crystal Growth. 2017. Vol. 468. P. 331-334.
- 96. Bridgman P.W. Certain Physical Properties of Single Crystals of Tungsten, Antimony, Bismuth, Tellurium, Cadmium, Zinc, and Tin / P.W. Bridgman // Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. − 1925. − Vol. 60. − № 6. − P. 305-383.
- 97. Stockbarger D.C. The Production of Large Single Crystals of Lithium Fluoride / D.C.

- Stockbarger // Review of Scientific Instruments. 1936. Vol. 7. P. 133-136.
- 98. Li X. The Growth and Properties of Relaxor-Based Ferroelectric Single Crystals / X. Li, H. Luo // Journal of the American Ceramic Society. 2010. Vol. 93. № 10. P. 2915-2928.
- 99. Lines M.E. Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials / M.E. Lines, A.M. Glass. Oxford University Press, 1977. 680 p.
- 100. Барфут Д. Полярные диэлектрики и их применение / Д. Барфут, Д. Тейлор. Москва: Мир, 1981. 526 с.
- Binnig G. Scanning tunneling microscopy / G. Binnig, H. Rohrer // Surface Science.
 1983. Vol. 126. P. 236-244.
- 102. Atomic force microscopy using optical interferometry / R. Erlandsson [et al.] //
 Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. 1988. –
 Vol. 6. № 2. P. 266-270.
- 103. Rugar D. Improved fiber-optic interferometer for atomic force microscopy / D. Rugar, H.J. Mamin, P. Guethner // Applied Physics Letters. 1989. Vol. 55. № 25. P. 2588-2590.
- 104. Soergel E. Piezoresponse force microscopy (PFM) / E. Soergel // Journal of Physics
 D: Applied Physics. 2011. Vol. 44. № 46. P. 464003.
- 105. Vector Piezoresponse Force Microscopy / S. V. Kalinin [et al.] // Microscopy and Microanalysis. 2006. Vol. 12. № 3. P. 206-220.
- 106. In-plane polarization contribution to the vertical piezoresponse force microscopy signal mediated by the cantilever "buckling" / D.O. Alikin [et al.] // Applied Surface Science. 2021. Vol. 543. P. 148808.
- 107. Li J.-F. Simple, high-resolution interferometer for the measurement of frequency-dependent complex piezoelectric responses in ferroelectric ceramics / J.-F. Li, P. Moses, D. Viehland // Review of Scientific Instruments. 1995. Vol. 66. P. 215-221.
- 108. Борн М. Основы оптики / М. Борн, Э. Вольф. Москва: Наука, 1973. 720 с.
- 109. Ландсберг Г.С. Оптика / Г.С. Ландсберг. 6-е изд. Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2003.-848 с.

- 110. Zhang Q.M. Laser interferometer for the study of piezoelectric and electrostrictive strains / Q.M. Zhang, W.Y. Pan, L.E. Cross // Journal of Applied Physics. 1988. Vol. 63. № 8. P. 2492.
- 111. Observation of Gravitational Waves from a Binary Black Hole Merger / B.P. Abbott [et al.] // Phys. Rev. Lett. 2016. Vol. 116. № 6. P. 61102.
- 112. Sawyer C.B. Rochelle salt as a dielectric / C.B. Sawyer, C.H. Tower // Physical Review. 1930. Vol. 35. P. 269-273.
- 113. Damjanovic D. Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics / D. Damjanovic // Reports on Progress in Physics. 1998. Vol. 61. № 11. P. 1267-1324.
- 114. 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.
- 115. Glass A.M. Investigation of the electrical properties of Sr1-xBa xNb2O6 with special reference to pyroelectric detection / A.M. Glass // Journal of Applied Physics. 1969.
 Vol. 40. № 12. P. 4699-4713.
- 116. Колмогоров А.Н. К статистической теории кристаллизации металлов / А.Н. Колмогоров // Известия Академии Наук СССР. Серия математическая. 1937. Т. 1. N = 3. P. 355-359.
- 117. Avrami M. Kinetics of phase change. I: General theory / M. Avrami // The Journal of Chemical Physics. − 1939. − Vol. 7. − № 12. − P. 1103-1112.
- 118. Nakamura T. Kinematic Theory of Ferroelectric Domain Growth / T. Nakamura //
 Journal of the Physical Society of Japan. 1960. Vol. 15. № 8. P. 1379-1386.
- 119. Ishibashi Y. Note on ferroelectric domain switching. Vol. 31 / Y. Ishibashi, Y. Takagi. 1971.
- 120. Shur V. Kinetics of phase transformations in real finite systems: Application to switching in ferroelectrics / V. Shur, E. Rumyantsev, S. Makarov // Journal of Applied Physics. 1998. Vol. 84. № 1. P. 445.
- 121. Compositional homogeneity and electrical properties of lead magnesium niobate titanate single crystals grown by a modified Bridgman technique / H. Luo [et al.] //

- Japanese Journal of Applied Physics. 2000. Vol. 39. № 9 B. P. 5581-5585.
- 122. Determination of three-dimensional orientations of ferroelectric single crystals by an improved rotating orientation x-ray diffraction method / F. Li [et al.] // Review of Scientific Instruments. 2009. Vol. 80. № 8. P. 85106.
- 123. Thermal annealing and single–domain preparation in tetragonal $Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ — $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ — $PbTiO_3$ crystal for electro–optic and non–linear optical applications / Y. Zhao [et al.] // Journal of Applied Physics. 2018. Vol. 123. No. 8. P. 84104.
- 124. The effect of machining on domain configuration in [001]-oriented Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ single crystals / Y. Zhao [et al.] // Journal of Applied Physics. 2018. Vol. 124. № 17. P. 173103.
- 125. Davis M. Phase transitions, anisotropy and domain engineering: the piezoelectric properties of relaxor-ferroelectric single crystals / M. Davis; École Polytechnique Fédérale de Lausanne. Lausanne, 2006. 360 p.
- 126. Koehler A. New Method of Illumination for Photomicrographical Purposes / A. Koehler // Journal of the Royal Microscopical Society. 1894. Vol. 14. P. 261-262.
- 127. A single-beam interferometer with sub- ngstr m displacement resolution for electrostriction measurements / R. Yimnirun [et al.] // Measurement Science and Technology. 2003. Vol. 14. № 6. P. 766-772.
- 128. Electromechanical measurements of Gd-doped ceria thin films by laser interferometry / A.D. Ushakov [et al.] // KnE Materials Science. 2016. Vol. 1. № 1. P. 177.
- 129. Electromechanical properties of electrostrictive CeO<inf>2</inf>:Gd membranes: Effects of frequency and temperature / A.D. Ushakov [et al.] // Applied Physics Letters. 2017. Vol. 110. № 14.
- 130. Local electromechanical characterization of Pr doped BiFeO3 ceramics / A.S. Abramov [et al.] // Ferroelectrics. 2018. Vol. 525. P. 64-75.
- 131. Electro-chemomechanical Contribution to Mechanical Actuation in Gd-Doped Ceria Membranes / E. Mishuk [et al.] // Advanced Materials Interfaces. – 2019. – Vol. 6. – № 3. – P. 1801592.
- 132. Fracture strength and fatigue endurance in Gd-doped ceria thermal actuators / E.

- Mishuk [et al.] // Sensors and Actuators A: Physical. 2020. Vol. 304. P. 111885.
- 133. Thermal excitation contribution into the electromechanical performance of self-supported Gd-doped ceria membranes / A.D. Ushakov [et al.] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2017. Vol. 256. P. 12008.
- 134. Interferometer [Electronic resource]: Pat. Appl. US2612074A, US: Intl. G01B9/02 / Inventor A.H. Mirau. [Fr]. № 2.612.704; filed 27.03.1950; publ. 30.09.1952; United States, 1952. Mode of access: https://patentimages.storage.googleapis.com/de/f3/c6/82ea6fd09befcd/US2612074.pdf (date of access: 01.05.2021).
- 135. New software algorithm of 3D surface profile measurement based on phase-shift interfering technology / B. Liu [et al.] // Flatness, Roughness, and Discrete Defects Characterization for Computer Disks, Wafers, and Flat Panel Displays II. − 1998. − Vol. 3275. − № April 1998. − P. 9-14.
- 136. Fiji: An open-source platform for biological-image analysis / J. Schindelin [et al.] // Nature Methods. 2012. Vol. 9. № 7. P. 676-682.
- 137. ImageJ2: ImageJ for the next generation of scientific image data / C.T. Rueden [et al.] // BMC Bioinformatics. 2017. Vol. 18. № 1. P. 529.
- 138. Canny J. A Computational Approach to Edge Detection / J. Canny // IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence. 1986. Vol. PAMI-8. № 6. P. 679-698.
- 139. Superfast domain walls in KTP single crystals / V.Y. Shur [et al.] // Applied Physics Letters. 2017. Vol. 111. № 15. P. 152907.
- 140. Abnormal kinetics of domain structure in KTA single crystals / A.R. Akhmatkhanov [et al.] // Applied Physics Letters. 2019. Vol. 115. № 21. P. 212901.
- 141. Dense ferroelectric-ferroelastic domain structures in rhombohedral PMN-28PT single crystals / A.D. Ushakov [et al.] // Applied Physics Letters. 2020. Vol. 116. № 18. P. 182901.
- 142. Polarization reversal in congruent and stoichiometric lithium tantalate / V.Y. Shur [et al.] // Applied Physics Letters. 2001. Vol. 79. № 19. P. 3146-3148.
- 143. Direct observation of the domain kinetics during polarization reversal of tetragonal

- PMN-PT crystal / A.D. Ushakov [et al.] // Applied Physics Letters. -2018. Vol. 113. No. 11. P. 112902.
- 144. Direct observation of pinning and bowing of a single ferroelectric domain wall / T.J. Yang [et al.] // Physical Review Letters. 1999. Vol. 82. № 20. P. 4106-4109.
- 145. Direct observation of asymmetric domain wall motion in a ferroelectric capacitor / J.K. Lee [et al.] // Acta Materialia. 2013. Vol. 61. № 18. P. 6765-6777.
- 146. Shape of isolated domains in lithium tantalate single crystals at elevated temperatures / V.Y. Shur [et al.] // Applied Physics Letters. 2013. Vol. 103. № 24. P. 242903.
- 147. Complex study of bulk screening processes in single crystals of lithium niobate and lithium tantalate family / V.Y. Shur [et al.] // Physics of the Solid State. 2010. Vol. 52. № 10. P. 2147-2153.
- 148. Different domain switching kinetics in tetragonal PMN-PT single crystal studied by in situ observation and current analysis / X. Liu [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. − 2020. − Vol. 40. − № 8. − P. 2922-2928.
- 149. Esin A.A. Dielectric Permittivity Enhancement By Charged Domain Walls Formation In Stoichiometric Lithium Niobate / A.A. Esin, A.R. Akhmatkhanov, V.Y. Shur // KnE Materials Science. – Knowledge E, 2016. – Vol. 2016. – P. 57-63.
- 150. Erhart J. Three dimensional domain structures for domain engineered rhombohedral perovskite ferroelectric crystals / J. Erhart, W. Cao // Ferroelectrics. 2012. Vol. 426. № 1. P. 13-20.
- 151. Direct observation of domain kinetics in rhombohedral PMN-28PT single crystals during polarization reversal / A.D. Ushakov [et al.] // Applied Physics Letters. 2019. Vol. 115. № 10. P. 102903.
- 152. Shu Y.C. Domain patterns and macroscopic behaviour of ferroelectric materials. Vol. 81 / Y.C. Shu, K. Bhattacharya. 2001. 2021-2054 p.
- 153. Esin A.A. Superfast domain wall motion in lithium niobate single crystals. Analogy with crystal growth / A.A. Esin, A.R. Akhmatkhanov, V.Y. Shur // Applied Physics Letters. 2019. Vol. 114. № 19. P. 192902.
- 154. Temperature and electric field treatment of the rhombohedral PMN-PT single crystals

- / X. Liu [et al.] // Ferroelectrics. 2019. Vol. 541. № 1. P. 66-73.
- 155. Polarization reversal in relaxor PZN-PT single crystals / V.A. Shikhova [et al.] // Ferroelectrics. 2010. Vol. 398. № 1. P. 115-126.
- 156. Kleemann W. Dynamic behavior of polar nanodomains in PbMg1/3Nb2/3O3 / W. Kleemann, R. Lindner // Ferroelectrics. 1997. Vol. 199. P. 1-10.
- 157. Alternate current poling and direct current poling for Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ single crystals / Y. Sun [et al.] // Japanese Journal of Applied Physics. 2019. Vol. 58. № SL. P. SLLC06.
- 158. Takae K. Molecular dynamics simulation of orientational glass formation in anisotropic particle systems in three dimensions / K. Takae, A. Onuki // Europhysics Letters. 2012. Vol. 100. № 1. P. 16006.
- 159. Formation and evolution of charged domain walls in congruent lithium niobate / V.Y. Shur [et al.] // Applied Physics Letters. 2000. Vol. 77. № 22. P. 3636.
- 160. Formation of charged ferroelectric domain walls with controlled periodicity / P.S. Bednyakov [et al.] // Scientific Reports. 2015. Vol. 5. № 1. P. 15819.
- 161. Domain structure evolution during alternating current poling and its influence on the piezoelectric properties in [001]-cut rhombohedral PIN-PMN-PT single crystals / A.D. Ushakov [et al.] // Applied Physics Letters. 2021. Vol. 118. № 23. P. 232901.
- 162. Enhanced dielectric and piezoelectric properties of manganese-doped Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃–Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃–PbTiO₃ single crystals by alternating current poling / H. Wan [et al.] // Applied Physics Letters. 2021. Vol. 118. № 10. P. 102904.
- 163. Improved stability for piezoelectric crystals grown in the lead indium niobate–lead magnesium niobate–lead titanate system / J. Tian [et al.] // Applied Physics Letters. 2007. Vol. 91. № 22. P. 222903.
- 164. Electromechanical properties of Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃–Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃–PbTiO₃ single crystals / F. Li [et al.] // Journal of Applied Physics. 2011. Vol. 109. P. 14108.
- 165. Growth and electrical properties of large size Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃–Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃–PbTiO₃ crystals prepared by the vertical Bridgman technique / G. Xu [et al.] // Applied Physics Letters. 2007. Vol. 90. № 3. P. 32901.

- 166. Large Piezoelectric Constant of High-Curie-Temperature Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃—Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃—PbTiO₃ Ternary Single Crystal near Morphotropic Phase Boundary / Y. Hosono [et al.] // Japanese Journal of Applied Physics. 2002. Vol. 41. № 11A. P. L1240-L1242.
- 167. Growth and piezo-/ferroelectric properties of PIN-PMN-PT single crystals / X. Li [et al.] // Journal of Applied Physics. 2012. Vol. 111. № 3. P. 34105.
- 168. Complete set of material constants of Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃–Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃–PbTiO₃ single crystal with morphotropic phase boundary composition / X. Liu [et al.] // Journal of Applied Physics. 2009. Vol. 106. № 7. P. 74112.
- 169. Polarization reversal and domain kinetics in PMN-30PT single crystals / A.R. Akhmatkhanov [et al.] // Ferroelectrics. 2017. Vol. 508. № 1. P. 31-39.
- 170. In situ visualization of domain structure evolution during field cooling in 0.67PMN-0.33PT single crystal / A.D. Ushakov [et al.] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. − 2017. − Vol. 256. − № 1. − P. 12025.
- 171. Investigation of domain structure evolution during zero-field temperature treatment in 0.67PMN-0.33PT single crystals / Q. Hu [et al.] // Ferroelectrics. 2018. Vol. 525. № 1. P. 114-122.
- 172. Hooton J.A. Etch Patterns and Ferroelectric Domains in BaTiO₃ Single Crystals / J.A. Hooton, W.J. Merz // Physical Review. − 1955. − Vol. 98. − № 2. − P. 409-413.
- 173. Anisotropic domain switching in Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.30PbTiO₃ single crystals with rhombohedral structure / Y. Zhou [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. 2018. Vol. 101. № 7. P. 3054-3064.
- 174. Temperature dependence of electric-field-induced domain switching in 0.7Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.3PbTiO₃single crystal / Z. Wang [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. 2012. Vol. 527. P. 101-105.

Список публикаций по теме диссертации

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

- 1. Polarization reversal and domain kinetics in PMN-30PT single crystals / A. R. Akhmatkhanov, E. D. Greshnyakov, A. D. Ushakov, E. M. Vaskina, D. O. Alikin, X. Wei, Z. Xu, Z. Li, S. Wang, Y. Zhuang, Q. Hu, V. Ya. Shur // Ferroelectrics 2017. V. 508. P. 31–39. 0,50 п. л. / 0,08 п. л.
- 2. In situ visualization of domain structure evolution during field cooling in 0,67PMN-0,33PT single crystal / A. D. Ushakov, A. A. Esin, D. S. Chezganov, A. P. Turygin, A. R. Akhmatkhanov, Q. Hu, L. Sun, X. Wei, V. Ya. Shur // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 2017. –V. 256. P. 12025. 0,36 п. л. / 0,06 п. л.
- 3. Investigation of domain structure evolution during zero-field temperature treatment in 0,67PMN-0,33PT single crystals / Q. Hu, A. D. Ushakov, A. A. Esin, E. O. Vlasov, D. S. Chezganov, L. Sun, A. P. Turygin, X. Wei, V. Ya. Shur // Ferroelectrics 2018. V. 525. P. 114–122. 0,55 п. л. / 0,11 п. л.
- 4. Direct observation of the domain kinetics during polarization reversal of tetragonal PMN-PT crystal / A. D. Ushakov, A. A. Esin, A. R. Akhmatkhanov, Q. Hu, X. Liu, Y. Zhao, X. Wei, and V. Ya. Shur // Applied Physics Letters 2018. V. 113. P. 112902. 0,49 п. л. / 0,16 п. л.
- 5. Temperature and electric field treatment of the rhombohedral PMN-PT single crystals / X. Liu, A. D. Ushakov, Y. Zhao, A. A. Esin, A. R. Akhmatkhanov, X. Wei, Z. Xu, M. Khanuja, S. S. Islam, V. Ya. Shur // Ferroelectrics 2019. V. 541. P. 66-73. 0,5 п. л. / 0,17 п. л.
- 6. Direct observation of domain kinetics in rhombohedral PMN-28PT single crystals during polarization reversal / A. D. Ushakov, A. A. Esin, A. R. Akhmatkhanov, Q. Hu, X. Liu, Y. Zhao, A. A. Andreev, X. Wei, V. Ya. Shur // Applied Physics Letters 2019. V. 115. P. 102903. 0,47 п. л. / 0,24 п. л.
- 7. Different domain switching kinetics in tetragonal PMN-PT single crystal studied by in situ observation and current analysis / X. Liu, Y. Zhao, Q. Hu, A. D. Ushakov, P. Luan,

- X. Fu, W. Zhao, Y. Zhuang, A. R. Akhmatkhanov, V. Ya. Shur, Y. Liu, Z. Li, X. Wei, Z. Xu // Journal of the European Ceramic Society 2020. V. 40. P. 2922-2928. 0,83 п. л. / 0,1 п. л.
- 8. Dense ferroelectric-ferroelastic domain structures in rhombohedral PMN-28PT single crystals / A. D. Ushakov, A. P. Turygin, A. R. Akhmatkhanov, D. O. Alikin, Q. Hu, X. Liu, Y. Zhao, Z. Xu, X. Wei, V. Ya. Shur // Applied Physics Letters 2020. V. 116. P. 182901. 0,51 п. л. / 0,26 п. л.
- 9. Domain structure evolution during alternating current poling and its influence on the piezoelectric properties in [001]-cut rhombohedral PIN-PMN-PT single crystals / A.D. Ushakov, Q. Hu, X. Liu, Z. Xu, X. Wei, V. Ya. Shur // Applied Physics Letters 2021. V. 118 P. 232901– 0,57 п. л. / 0,38 п. л.

Тезисы всероссийских и международных конференций:

- 1. Polarization reversal and domain kinetics in PMN-30PT single crystals / V. Ya. Shur, E. D. Greshnyakov, A. D. Ushakov, E. M. Vaskina, A. R. Akhmatkhanov, X. Wei, Z. Xu, Z. Li, S. Wang, Y. Zhuang, Q. Hu // Abstract book of International Workshop "Modern Nanotechnologies" (IWMN 2016), Ekaterinburg, Russia, August 27-29, 2016. P.125. 0,1 п. л. / 0,02 п. л.
- 2. In situ visualization of domain structure evolution during field cooling in 0.63PMN-0.37PT single crystal / **A. D. Ushakov**, A. A. Esin, D. S. Chezganov, A. P. Turigyn, A. R. Akhmatkhanov, Q. Hu, X. Wei, V. Ya. Shur // Abstract book of the International Doctoral Students Conference (IDCS), Zheijiang University, Hangzhou, China, May 22-25, 2017. P. 47. 0,1 п. л. / 0,02 п. л.
- 3. Study of domain structure evolution in 0.63PMN-0.37PT single crystal during field cooling / **A. D. Ushakov**, A. R. Akhmatkhanov, Q. Hu, L. Sun, A. A. Esin, D. S. Chezganov, A. P. Turygin, X. Wei, V. Ya. Shur // Abstract book of the International Conference "Scanning Probe Microscopy 2017", Ekaterinburg, Russia, August 27-30, 2017. P. 238-239. 0,1 п. л. / 0,02 п. л.

- 4. Domain structure evolution in PMN-33PT during field and zero-field temperature treatments, / **A. D. Ushakov**, A. A. Esin, Q. Hu, D. S. Chezganov, E. O. Vlasov, A. P. Turygin, X. Wei, A. R. Akhmatkhanov, V. Ya. Shur // Abstract book of 14th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity, St.Peterburg, Russia, May 14-18, 2018. P. 160. 0,1 п. л. / 0,02 п. л.
- 5. Evolution of the polarized state in rhombohedrical Pb(Mg_{1/3}Nb_{1/3})O₃-PbTiO₃ single crystal at elevated temperature / K. F. Zoteev, D. O. Alikin, A. P. Turygin, P. S. Zelenovskiy, **A. D. Ushakov**, Q. Hu, V. Ya. Shur // Abstract book of 14th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity, St.Peterburg, Russia, May 14-18, 2018. P. 176. 0,1 п. л. / 0,02 п. л.
- 6. Domain structure evolution in PMN-PT single crystal during field cooling / V. Ya. Shur, **A. D. Ushakov**, Q. Hu, L. Sun, A. A. Esin, D. S. Chezganov, A. P. Turygin, X. Wei, A. R. Akhmatkhanov / Abstracts of 2018 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM Joint Conference (IFAAP), Hiroshima, Japan, May 27 June 1, 2018. P018. 0,1 п. л. / 0,02 п. л.
- 7. Domain kinetics during field cooling and polarization reversal in tetragonal PMN-PT single crystals / **A. D. Ushakov**, A. A. Esin, D. S. Chezganov, Q. Hu, A. R. Akhmatkhanov, X. Wei, V. Ya. Shur // Absracts of European Conference on Applications of Polar Dielectrics (ECAPD-2018), Moscow, Russia, June 25-28, 2018. P. 108. 0,1 п. л. / 0,02 п. л.
- 8. Evolution of the polarized state in rhomboedrical 0.74Pb(Mg1/3Nb1/3)O3–0.26PbTiO3 single crystal at elevated temperature / K. F. Zoteev, D. O. Alikin, A. P. Turygin, A. D. Ushakov, Q. Hu, V. Ya. Shur // Тезисы докладов V Международной молодежной научной конференции, посвященной памяти Почетного профессора УрФУ В.С. Кортова «Физика. Технологии. Инновации» (ФТИ-2018), Екатеринбург, 15-19 мая 2018. С. 161 0,1 п. л. / 0,02 п. л.
- 9. Влияние доменной структуры на пьезоэлектрические и диэлектрические свойства релаксорных сегнетоэлектриков / В. А. Аникин, В. А. Шихова, **А. Д. Ушаков**, В. В. Федоровых, А. А. Есин, А. Л. Холкин, В. Я. Шур // Тезисы

- докладов VI Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации» (ФТИ-2019), Екатеринбург, 20-24 мая 2019 г. С. 52-53.-0.1 п. л. /0.02 п. л.
- 10. Electron beam poling of [001]_c-poled PMN-39PT single crystal / D. S. Chezganov, E. O. Vlasov, L. V. Gimadeeva, E. D. Greshnyakov, P. S. Zelenovskiy, **A. D. Ushakov**, M. S. Nebogatikov, Q. Hu, X. Wei, V. Ya. Shur // Abstract book of international conference «Scanning Probe Microscopy 2018», Ekaterinburg, August 26 29, 2018. P. 109. 0,1 п. л. / 0,02 п. л.
- 11. Domain kinetics in [001]-poled PMN-39PT single crystal during polarization reversal / **A. D. Ushakov**, A. A. Esin, A. R. Akmatkhanov, Q. Hu, X. Liu, Y. Zhao, X. Wei, V. Ya. Shur // Abstract book of international conference «Scanning Probe Microscopy 2018», Ekaterinburg, August 26 29, 2018. P. 220 0,1 п. л. / 0,02 п. л.
- 12. Direct observation of the domain kinetics during polarization reversal in (001)-cut tetragonal and (111)-cut rhombohedral PMN-PT single crystals / **A. D. Ushakov**, A. A. Esin, A. R. Akhmatkhanov, Q. Hu, X. Liu, Y. Zhao, X. Wei, V. Ya. Shur // Abstracts of Joint ISAF-ICE-EMF-IWPM-PFM meeting 2019, July 14-19, 2019. Lausanne, Switzerland. P. MoORi1BC.2. 0,1 π. π. / 0,02 π. π.
- 13. Domain structure evolution in (111)-cut rhombohedral PMN-PT single crystals during polarization reversal / **A. D. Ushakov**, A. A. Esin, A. R. Akhmatkhanov, Q. Hu, X. Liu, Y. Zhao, A. A. Andreev, X. Wei, V. Ya. Shur // Book of abstracts of Joint International Conference SPM-2019-RCWDFM, Ekaterinburg, Russia, August 25-28, 2019. P. 93. 0,1 п. л. / 0,02 п. л.
- 14. Анализ температурной зависимости формы петель диэлектрического гистерезиса [111]-ориентированных монокристаллах релаксорного В сегнетоэлектрика PMN-28PT / А. Д. Ушаков, Q. Hu, X. Liu, Y. Zhao, Z. Xu, X. Wei, В.Я. Шур // Сборник тезисов Международной онлайн-конференции «Исследование сегнетоэлектрических материалов российскими учеными. Столетие открытия сегнетоэлектричества» (СЭ-100), Екатеринбург, 17-19 августа 2020. — С. 113-114. — 0,1 п. л. / 0,02 п. л.