

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

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2021

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

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

Официальные оппоненты: **Лушников Сергей Германович**,
доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук, г. Санкт-Петербург, главный научный сотрудник – заведующий лабораторией физики сегнетоэлектричества и магнетизма отделения физики диэлектриков и полупроводников;

Раевский Игорь Павлович,
доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», г. Ростов-на-Дону, заведующий лабораторией мультиферроиков Научно-исследовательского института физики;

Коротков Леонид Николаевич,
доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный технический университет», г. Воронеж, профессор кафедры физики твердого тела

Защита состоится «26» ноября 2021 г. в 17 ч 00 мин на заседании диссертационного совета **УрФУ 1.3.02.06** по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=2896>

Автореферат разослан «___» _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Ищенко Алексей Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень её разработанности

В настоящее время из пьезоэлектрических материалов изготавливается большинство электромеханических устройств: преобразователи, датчики и исполнительные механизмы. Они широко используются для неразрушающего контроля, медицинской диагностики и терапии, связи и подводной акустики. Электромеханические свойства пьезоэлектрических 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 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) привлекли большое внимание научного сообщества, благодаря рекордным пьезоэлектрическим коэффициентам ($d_{33} > 2000$ пм/В) [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 из важнейших прикладных задач является создание в сегнетоэлектрических кристаллах стабильных доменных структур 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 PMN-PT 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.

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) исследовать особенности эволюции доменной структуры при переключении поляризации в кристаллах PMN-PT в различных фазах при приложении поля вдоль полярных и неполярных осей с использованием *in situ* оптической визуализации;

2) провести сравнительный анализ токов переключения и соответствующих последовательностей мгновенных оптических изображений доменной структуры 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 формирования.

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 монокристаллических образцах PMN-PT тетрагональной и ромбоэдрической фаз выявлены конкурирующие процессы эволюции доменной структуры: (1) рост *a*-доменов, (2) образование нейтральных и заряженных доменных стенок на пересечении *a*-доменов и (3) рост *c*-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 доли замороженной доменной структуры при многократном 71-градусном переключении.

Практическая и теоретическая значимость работы

Выявлены особенности кинетики доменной структуры в PMN-PT тетрагональной и ромбоэдрической фаз при переключении поляризации вдоль полярных осей. Достигнуто рекордное значение пьезоэлектрического коэффициента d_{33} для кристаллов PIN-PMN-PT ромбоэдрической фазы в результате переключения поляризации переменным полем ($d_{33} = 2830 \pm 30$ пм/В), что обусловлено постепенным уменьшением доли замороженной 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 фаз происходит за счёт образования и роста *a*-доменов, формирования доменных структур с заряженными доменными стенками на пересечениях *a*-доменов, и роста *c*-доменов.

2. Немонотонная форма тока переключения при переключении поляризации в PMN-PT в ромбоэдрической фазе, вырезанных перпендикулярно [111], обусловлена локальным ускорением границ *c*-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 замороженной 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 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) составов, соответствующих тетрагональной, ромбоэдрической фазам, а также монокристаллы магноиндониобата-титаната свинца $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$ (PIN-PMN-PT). Исследовались особенности эволюции доменной структуры при переключении поляризации и при температурной обработке.

Методология и методы исследования. Экспериментальное исследование свойств кристаллов семейства PMN-PT и их доменной структуры проводилось с использованием современного аналитического оборудования. Исследование эволюции доменной структуры проводилось с помощью оптической 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); 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); 11) Joint International Conference “SPM-2019-RCWDFM” (Екатеринбург, 2019); 12) Международная Онлайн-конференция «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 WoS) и в 14 тезисах Всероссийских и международных конференций).

Диссертационная работа выполнена на кафедре физики конденсированного состояния и наноразмерных систем Института естественных наук с использованием оборудования Уральского центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» ИЕНиМ УрФУ в рамках исследований, проводимых при частичной поддержке РФФИ (грант 17-52-80116 БРИКС_a).

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.

Основные результаты работы были получены лично автором или при его активном участии. Выбор направления исследований, обсуждение результатов и формулировка задач проводились совместно с научным руководителем, профессором В. Я. Шуром, с.н.с. А. Р. Ахматхановым и м.н.с. А. А. Есиным. Эксперименты по переключению поляризации, исследование параметров доменной структуры, анализ и обработка результатов проводились лично автором. 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. Автор принимал непосредственное участие в подготовке публикаций и докладов для международных и российских конференций по теме работы.

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы научно-квалификационной работы, сформулированы основные цели и задачи работы, определен объект исследований,

показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Кратко изложены основные научные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения об апробации работы, личном вкладе автора, структуре и объеме диссертации.

Первая глава является обзорной. В ней представлены основные свойства пьезоэлектриков, сегнетоэлектриков и релаксорных сегнетоэлектриков, описаны различные типы доменных структур и стенок многоосных сегнетоэлектриков. Приведены основные физические параметры исследуемого материала – магнониобата-титаната свинца. Отмечено, что ранее не проводились *in situ* исследования эволюции доменной структуры при переключении.

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

Исследовались монокристаллы PMN-PT и PIN-PMN-PT. Основные параметры образцов приведены в таблице 1. Кристаллы были выращены с помощью модифицированной техники Бриджмена в Сианьском Транспортном Университете, Сиань, Китай [6]. Образцы были ориентированы с помощью метода рентгеновской дифракции [6] и отожжены.

Таблица 1 – Параметры исследованных образцов

Образцы	Состав	Фаза при 25°C	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)

Состав кристаллов T001-PMN-PT, R111-PMN-PT и R001-PMN-PT был верифицирован в результате исследования диэлектрической проницаемости (Рис. 1). Из температуры максимума диэлектрической проницаемости T_m было определено содержание титаната свинца по эмпирической формуле $x = (T_m + 12^\circ\text{C}) / 527^\circ\text{C}$ [7]. Состав кристаллов R001-PIN-PMN-PT определялся с помощью рентгеновского микроанализатора [8].

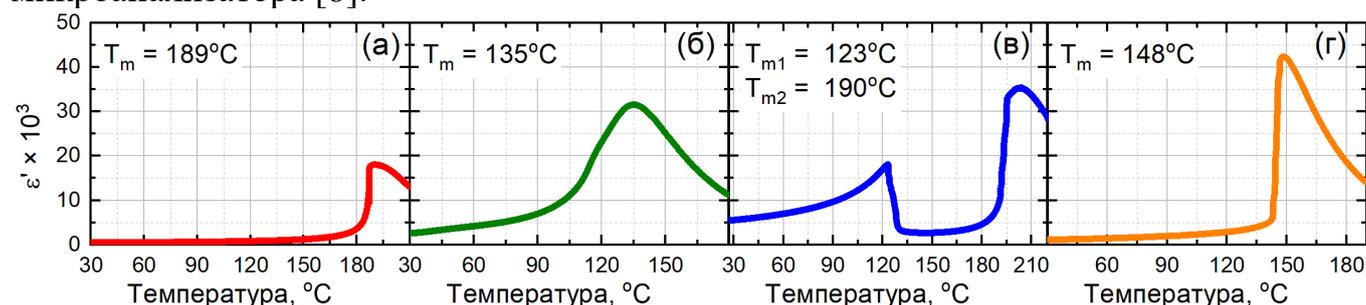


Рисунок 1 – Температурные зависимости диэлектрической проницаемости при нагреве для монокристаллов: (а) T001-PMN-PT, (б) R111-PMN-PT, (в) R001-PIN-PMN-PT, (г) R001-PMN-PT

Исследование эволюции доменной структуры производилось с помощью оптической микроскопии на основе поляризационного микроскопа LMA10 (Zeiss AG, Германия). Использование высокоскоростной камеры Mini UX100 (Photron Ltd., Япония) с разрешением 1280×1024 пикселей позволило визуализировать кинетику доменов с высоким разрешением по времени. Одновременно производилась запись тока переключения при помощи операционного усилителя и платы сбора данных NI-6251 (National Instruments, США). Для исследования доменной кинетики при

изменении температуры использовался термостатик THMS600 (Linkam, Великобритания), для исследований при комнатной температуре – ячейка с жидкими электродами. Переключающие импульсы амплитудой до 2 кВ и длительностью 0,01–100 с генерировались при помощи платы сбора данных и усиливались высоковольтным усилителем Trek-677B (Trek Inc., США). Для обработки оптических изображений использовался пакет программного обеспечения Fiji ImageJ и следующие операции: (1) вычитание первого кадра; (2) контрастирование; (3) бинаризация; (4) быстрое преобразование Фурье; (5) размытие по Гауссу; (6) выделение границ ДС алгоритмом Кэнни; (7) сложение изображений границ ДС.

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

Статическая доменная структура на поверхности образца визуализировалась с помощью сканирующей микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМПО). Оптические наблюдения производились на оптических поляризационных микроскопах VX51 и VX61 (Olympus, Япония).

Визуализация методом СМПО производилась сканирующим зондовым микроскопом Asylum MFP 3D (Oxford Instruments, Великобритания). Между проводящим зондом и нижним электродом прикладывалось переменное электрическое напряжение амплитудой 750 мВ, частотой от 200 до 250 кГц. Использовались зондовые датчики HA_NC (ScanSens, Германия) с покрытием W_2C , радиусом закругления острия 35 нм, резонансной частотой ~235 кГц.

Кристаллы T001-PMN-PT и R001-PIN-PMN-PT нагревались до 600–750°C в течение 3 часов, отжигались в течение 10 часов при постоянной температуре, а затем охлаждались до комнатной температуры (RT). Кристаллы R111-PMN-PT и R001 PMN PT нагревались до 200°C в течение 40 минут, отжигались в течение 10 минут при постоянной температуре и охлаждались до RT.

На полярные поверхности наносились сплошные электроды из серебряной пасты. В образцах T001-PMN-PT монодоменное состояние было получено охлаждением в постоянном поле: образцы нагревались без поля до 160°C со скоростью 5°C/мин, и охлаждались в поле 700 В/мм со скоростью 1°C/мин. Образцы R111-PMN-PT переключались при RT, либо при охлаждении с 200°C полем 300 В/мм. Монодоменность образцов контролировалось поляризационной микроскопией. Для переключения образцов R001-PIN-PMN-PT постоянным полем использовался трапециевидный импульс амплитудой 1 кВ/мм, продолжительностью 10 мин, длительностью нарастания и убывания 10 секунд, а для переключения переменным полем – последовательность двенадцати треугольных импульсов переменного знака, амплитудой $0.7 \div 1$ кВ/мм,

Третья глава посвящена исследованию особенностей кинетики доменной структуры в пластинах T001-PMN-PT.

Эволюция доменной структуры. Для переключения поляризации использовался биполярный трапециевидный импульс 600 В/мм (Рис. 2). «Прямое» переключение происходило при положительной части импульса, а «обратное» – при отрицательной. На мгновенных оптических изображениях ДС были выявлены области различной формы с тремя типами оптических контрастов: (1) узкие полосы,

ориентированные вдоль направлений $[100]$ и $[010]$, (2) широкие полосы вдоль направлений $[110]$ и $[1\bar{1}0]$ и (3) области неправильной формы (Рис. 3).

Узкие полосы на поверхностях образца, появляющиеся при прямом и обратном переключении в растущем поле, представляют собой a -домены со стенками, ориентированными вдоль плоскостей $\{011\}$.

Процесс прорастания a -доменов в объеме исследовался на примере $a1$ и $a2$ доменов (Рис. 4). Рост $a1$ -домена начинался из положения, отмеченного пунктирной линией (Рис. 4а,д). Доменная граница $a1$ -домена в объеме имела неправильную форму и двигалась через образец в направлениях $\langle 011 \rangle$ со скоростью до 7 мм/с (Рис. 4б-в, е-ж). Аналогичные измерения $a2$ -домена позволили оценить скорость бокового роста около 15 мм/с (Рис. 4г,з). Наблюдался пиннинг на дефектах кристалла.

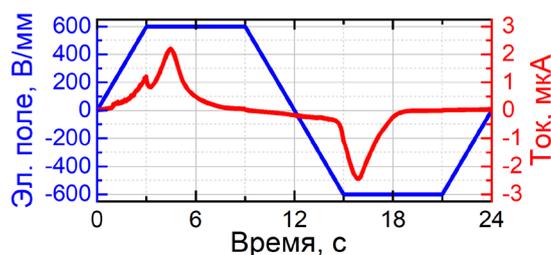


Рисунок 1 – Приложенный импульс электрического поля и соответствующий ток переключения.

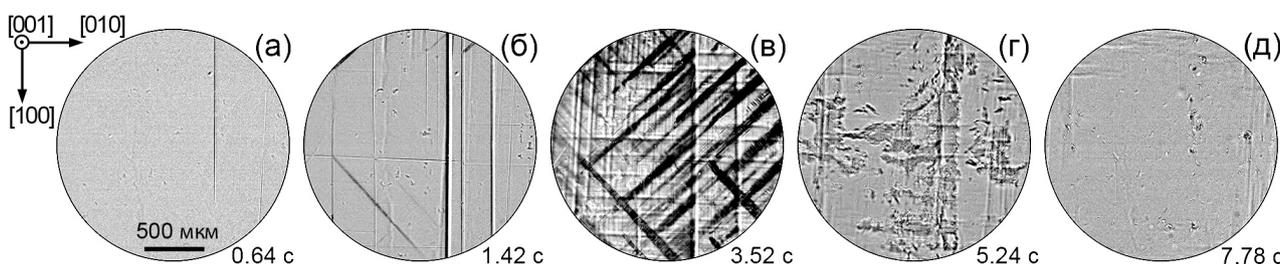


Рисунок 3 – Последовательности мгновенных изображений доменных структур при прямом переключении поляризации.

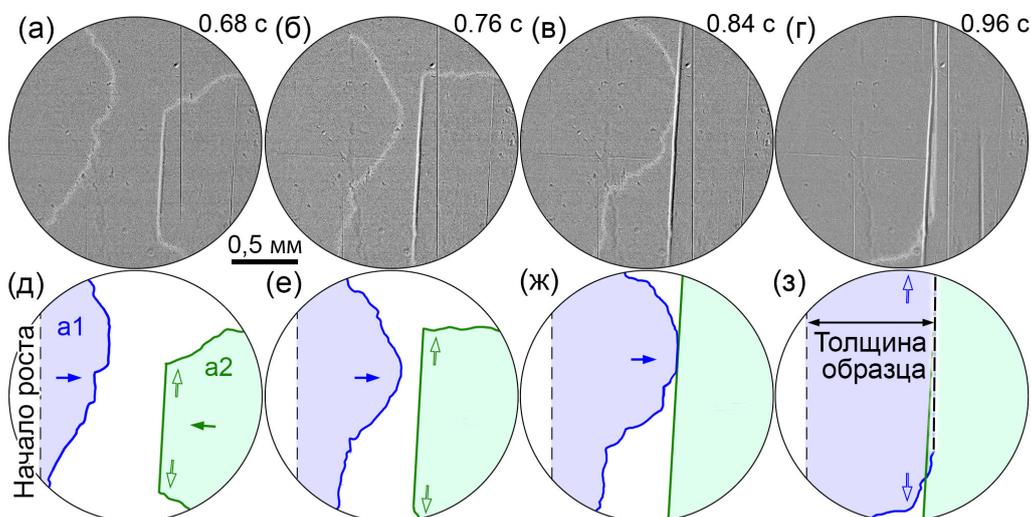


Рисунок 4 – Мгновенные изображения a -доменов в растущем поле при прямом переключении, (д-з) соответствующие схемы и проекции на плоскость (001) .

Второй тип областей – широкие полосы, состоящие из тонких (ширина менее 2 мкм) и коротких (длина менее 80 мкм) иглообразных доменов с доменными стенками, ориентированными вдоль (110) и $(1\bar{1}0)$ плоскостей, и образовавшимися на пересечениях a -доменов. Полосы ориентированы вдоль кристаллографических осей $\langle 111 \rangle$, а их ширина равна диагонали пересечений a -доменов на поверхности (Рис. 5а). Доменная структура в них представляет собой пересечение a -доменов в четырехугольном призматическом объеме (Рис. 5б, в).

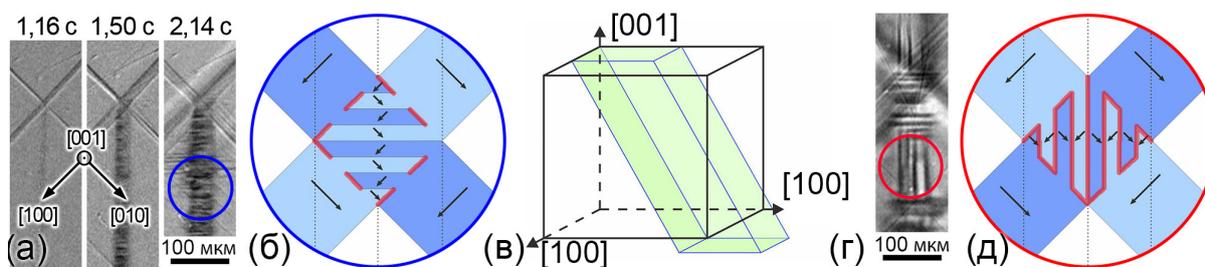


Рисунок 5 – (а) Мгновенные изображения формирования ЗДС на пересечении *a*-доменов. (б) Схема ЗДС на (а). Стрелки указывают направления P_s . (в) Призматический объем пересечения *a*-доменов. (г) Область пересечения с доменными стенками, ориентированными в плоскости $(1\bar{1}0)$. (д) Схема ЗДС на (г). ЗДС отмечены на (б) и (д) красными линиями.

В некоторых случаях наблюдались группы иглообразных доменов, ориентированных вдоль направлений $\langle 111 \rangle$ (Рис. 5г). Этот тип структуры был отнесён к заряженным доменным стенкам (ЗДС) типа «голова-к-голове» или «хвост-к-хвосту» (Рис. 5д).

Области неправильной формы возникают при формировании *c*-доменов, аналогично кристаллам цирконата-титаната свинца тетрагональной фазы [9]. 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. Средняя скорость бокового движения стенок *c*-доменов составила около 50 мкм/с .

Были выявлены три этапа эволюции доменной структуры: (1) образование и рост *a*-доменов (Рис. 6а), (2) образование ЗДС на пересечениях *a*-доменов (Рис. 6б, в), (3) образование и рост *c*-доменов неправильной формы (Рис. 6г-е).

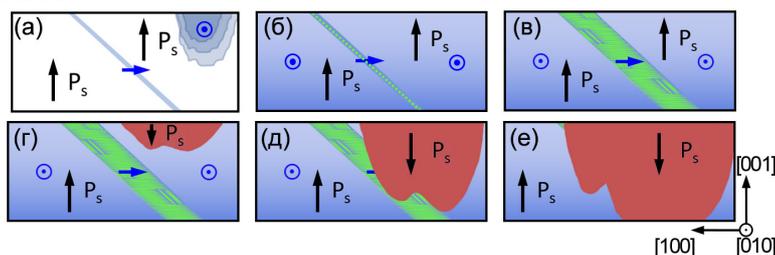


Рисунок 2 – Этапы эволюции доменной структуры тетрагонального РМН-РТ при приложении поля вдоль $[001]$. Синим цветом обозначены *a*-домены, зелёным – ЗДС, красным – *c*-домены.

Анализ тока переключения.

Ток переключения (Рис. 7) 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} [10].

Для сопоставления кинетики ДС с особенностями тока переключения был рассчитан «оптический ток»:

$$j_{opt}(t) = 2P_s \cdot \left| \frac{dS_c}{dt} \right| + P_s \cdot \left| \frac{dS_a}{dt} \right| + A \cdot S_{ЗДС}, \quad (1)$$

где S_c , S_a , $S_{ЗДС}$ – площади на поверхности образца, занятые *c*-доменами, *a*-доменами и ЗДС, соответственно, P_s – спонтанная поляризация, A – коэффициент. Измеренный оптический ток при прямом переключении был аппроксимирован, выражением (1) и сравнён с током переключения (Рис. 7). Показано, что увеличение площади, занимаемого ЗДС, приводит к увеличению диэлектрической проницаемости образца.

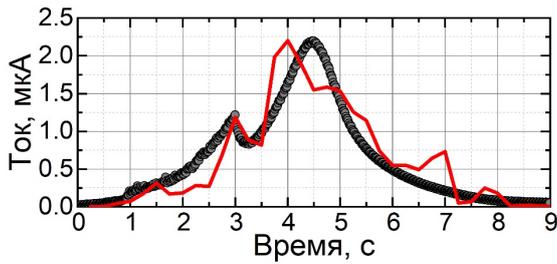


Рисунок 3 – Сравнение тока переключения (серые точки) и оптического тока (красная кривая).

Данный эффект ранее наблюдался в ниобате лития [11]. Смещение основного максимума оптического тока может быть вызвано переключением поляризации за пределами электрода.

Форма тока переключения была проанализирована с помощью подхода Колмогорова-Аврами, модифицированного для конечного объема (МКА) [12]. Процесс переключения поляризации был разделен на две

части с учетом геометрической катастрофы в момент t_{cat} , соответствующей изменению модели и размерности роста с $\alpha(2D)$ на $\beta(1D)$. В α -модели количество доменов увеличивается при переключении, а в β -модели растут домены, возникшие в начале переключения. Ток переключения аппроксимировался выражением:

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

где $P_s = 40$ мкКл/см² – 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 показала (Рис. 8), что при прямом переключении, начиная с 4 секунды, преобладает рост и слияние c -доменов. Характерные времена $\alpha(2D)$ и $\beta(1D)$ процессов составили 1,6 с и 1 с, соответственно.

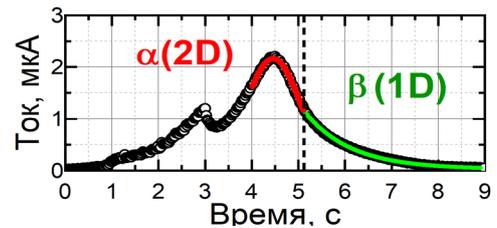


Рисунок 4 – Ток переключения, аппроксимированный в рамках подхода МКА.

Четвёртая глава посвящена исследованию эволюции доменной структуры в образцах R111-PMN-PT.

Эволюция доменной структуры. Монокристаллы R111-PMN-PT имеют восемь возможных направлений вектора спонтанной поляризации. 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 $[111]$ оси (Рис. 9а). Проекция этих векторов на плоскость (111) представлены на рисунке 9б. Карта пересечений вероятных доменных стенок с плоскостью (111) указана на рисунке 9в.

Для переключения поляризации образца использовался трапециевидный импульс электрического поля амплитудой 250 В/мм длительностью 500 мс (Рис. 10). Ток переключения имеет монотонную форму с 2 максимумами (Рис. 10д).

Анализ мгновенных оптических изображений доменных структур, полученных при переключении поляризации (Рисунок 10а-г), позволил выявить три типа доменных структур: (1) широкие полосовые домены, вытянутые в направлениях $[01\bar{1}]$, $[\bar{1}01]$ и $[1\bar{1}0]$; (2) тёмные узкие полосовые домены, вытянутые вдоль $[11\bar{2}]$,

$[\bar{1}2\bar{1}]$ и $[\bar{2}1\bar{1}]$; (3) тёмная область неправильной формы; (4) светлая область неправильной формы.

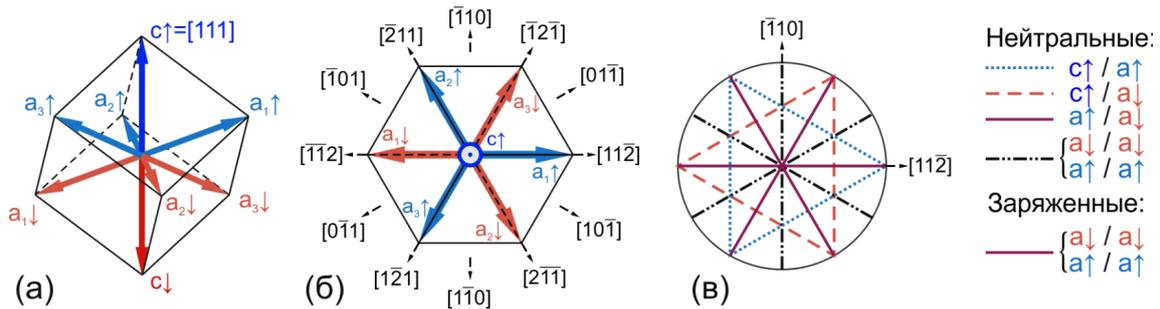


Рисунок 9 – (а) Направления поляризации и (б) и их проекции на плоскость (111) для $[111]$ - ориентированной ромбоэдрической ячейки. (в) Пересечения вероятных доменных стенок с плоскостью (111).

Начальная доменная структура состоит из широких и узких полосовых доменов, которые растут при приложении поля (Рис. 10а,б) и формируют тёмную плотную доменную структуру (ПДС), указанную на рисунке 10г. Преобладание ПДС делало невозможным оптическое наблюдение кинетики доменной структуры (Рис. 10д). Далее, возникающая светлая область полностью вытесняет ПДС (Рис.10е). Широкие и узкие полосовые домены появляются вновь после выключения поля.

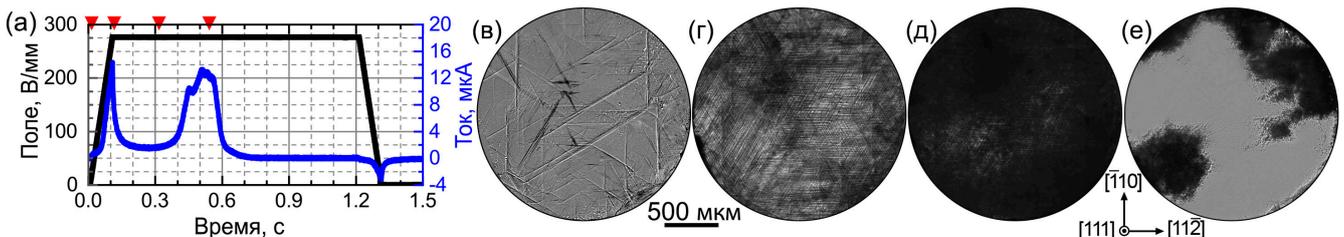


Рисунок 10 – (а) Импульс поля и ток переключения и (в-е) оптические изображения мгновенных доменных структур при переключении поляризации на (а) 3, (б) 108, (в) 318, (г) 545 мс. Неполаризованный проходящий свет.

Анализ топографии, амплитуды и фазы СМПО изображений (Рис. 11) позволил утверждать, что широкие полосовые домены представляют собой a -домены в c -доменной структуре с той же вертикальной компонентой P_s . Угол наклона доменных стенок к плоскости (111) – $54,5^\circ$ характерен для 71° доменной стенки (Рис. 11а).

Тёмные узкие полосовые домены являются a -доменами в объёме a -доменов с противоположной вертикальной компонентой P_s . Увеличение плотности этих доменов при приложении поля приводит к созданию ПДС (Рис. 12). Исследование поверхности пересечения a -доменов (Рис. 13) с помощью 2D-векторной СМПО [13] позволило определить ориентации пьезоотклика и вектора P_s .

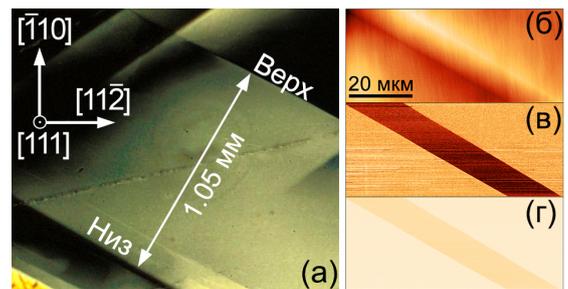


Рисунок 5 – a -домены. СМПО-изображения: (а) топография, (б) амплитуда, (в) фаза. (г) Оптическое изображение в проходящем свете со скрещенными поляризаторами.

В образцах с известной ориентацией полярных осей были измерены вертикальный и латеральный СМПО-сигналы (Рис. 15а-г) Показано, что: (1) $a\downarrow$ -домены в области пересечения двух $a\uparrow$ -доменов имеют вертикальные доменные стенки $(01\bar{1})$, $(\bar{1}01)$ и $(1\bar{1}0)$; (2) на пересечении двух $a\uparrow$ -доменов имеются $c\downarrow$ -домены микронного размера, которые могут играть роль зародышей при дальнейшем переключении.

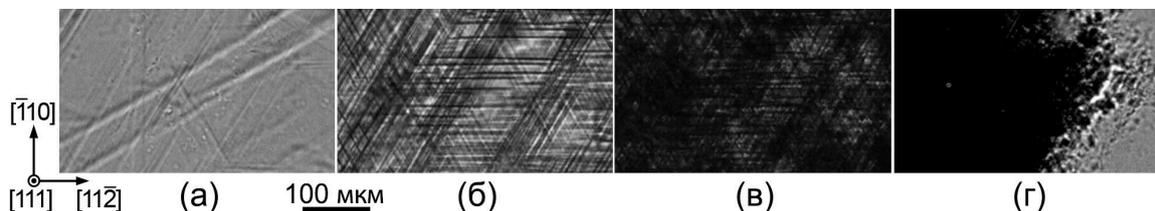


Рисунок 6 – Оптические изображения эволюции ПДС на (а) 3, (б) 108, (в) 318, (г) 545 мс после начала импульса (Рис. 10).

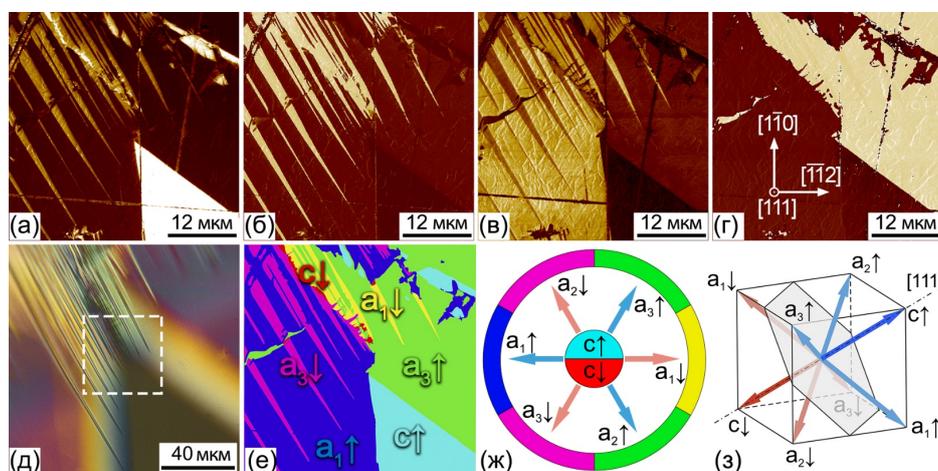


Рисунок 13 – СМПО-изображения пересечения a -доменов в области образца, отмеченной на (е): сигналы (а,б) вертикальные и (в,г) латеральные, (а,в) амплитуды и (б,г) фазы. (е) Схематическое изображение доменной структуры с цветовым кодированием ориентации поляризации. (з) Ориентация векторов P_s в псевдокубической решётке и (ж) соответствующий цветовой ключ. Направление сканирования – вдоль $[11\bar{2}]$.

Светлая область неправильной формы представляет собой $c\downarrow$ -доменную структуру. Измерение топографии с помощью интерференционного профилометра показало, что светлые области выше, чем ПДС (Рис. 14). Следовательно, этот тип структуры представляет собой c -доменную структуру с противоположным направлением P_s относительно исходной.

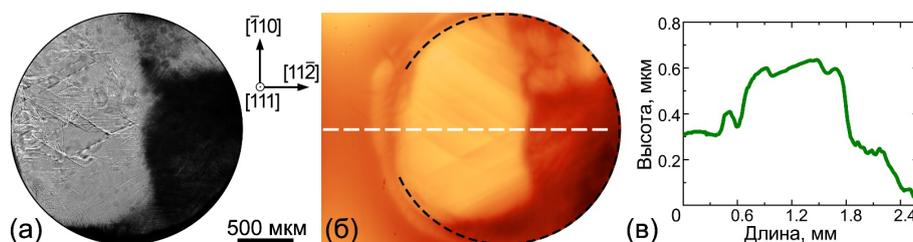


Рисунок 14 – (а) Оптическое и (б) профилометрическое изображения статической доменной структуры на поверхности (111) на стадии вытеснения ПДС. (в) Топографический профиль, помеченный на (б) белой штриховой линией.

Выделены стадии эволюции доменной структуры при переключении поляризации в R111-PMN-PT из начального состояния, представляющего собой совокупность $c\uparrow$ -доменов с небольшим числом $a\uparrow$ -доменов и их пересечений (Рис. 15а). (1) Рост $a\uparrow$ -доменов (Рис. 15б); (2) пересечение $a\uparrow$ -доменов с образованием $a\downarrow$ -доменов (Рис. 15в); (3) рост переключенных $c\downarrow$ -доменов (Рис. 15г); (4) частичное обратное переключение за счёт $a\downarrow$ -доменов после выключения поля (Рис. 15д).

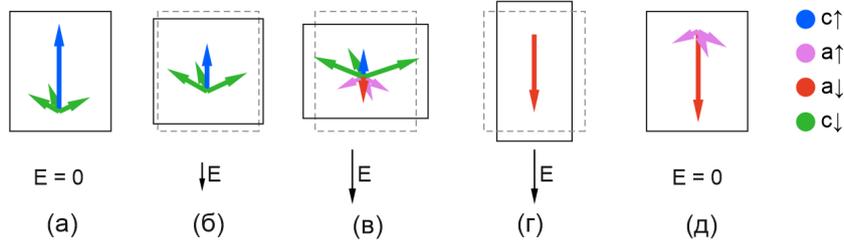


Рисунок 15 – Стадии эволюции доменной структуры в R111-PMN-PT.

Анализ тока переключения и оптического тока. Ток переключения, соответствующий вытеснению ПДС (от 0,40 до 0,64 с), имеет немонотонный характер с небольшим числом локальных пиков (Рис. 16а-в). Оптический ток был рассчитан из мгновенных последовательных изображений доменной структуры как разность площадей, занимаемых $c\downarrow$ -доменами:

$$j_{opt.n} = \frac{A_n - A_{n-1}}{\Delta t_n}, \quad (3)$$

где A_n – площадь $c\downarrow$ -домена на изображении n , Δt_n – фиксированный временной интервал между последовательными изображениями.

Видно, что форма оптического тока (Рис. 16а,б) подобна току переключения. Расхождение токов в начале этапа (интервал времени 0,40 – 0,45 с) было связано с невозможностью обнаружения изменений внутри ПДС.

Анализ кинетической карты (набор последовательных положений границы между $c\downarrow$ -доменной области) (Рис. 16в) показал, что увеличение токов вызвано ускорением бокового движения границы $c\downarrow$ -доменной области (Рис. 16г) при слиянии $c\downarrow$ -доменов (Рис. 16д-ж).

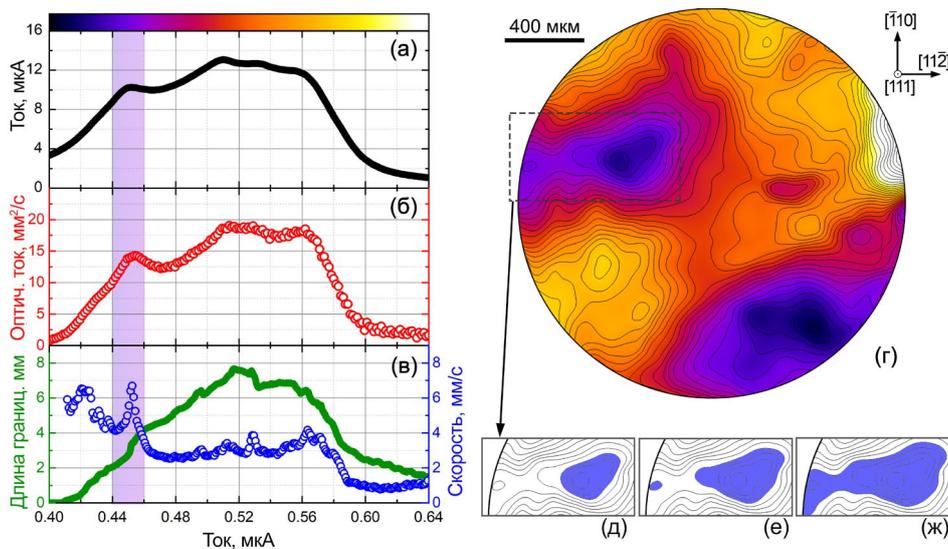


Рисунок 16 – (а) Ток переключения, (б) оптический ток, (в) длина и скорость границ $c\downarrow$ -доменной области. (г) Кинетическая карта эволюции ДС. (д, е, ж) Фрагменты кинетической карты, соответствующие ускорению бокового движения границы $c\downarrow$ -доменной области при слиянии.

Особенности переключения поляризации при различных температурах.

Выявлено аномальное изменение диэлектрической проницаемости (Рис. 17а) и наличие «тройной» петли диэлектрического гистерезиса (Рис. 17б) при нагреве поляризованного образца в диапазоне температур от 100 до 120°C, обусловленное переходом от макродоменной структуры к микродоменной. Происходит также смещение и расщепление положений максимумов пиков тока переключения, и уменьшение поляризации насыщения и остаточной поляризации (Рис. 17а). Ток переключения имеет три пика (Рис. 17в). Переход от «тройных» петель к «двойным» при температурах от 120 до 160°C был отнесен за счёт возникновения деполяризующих полей, создаваемых связанными зарядами на границах неполярных включений в релаксорной фазе [14]. Эволюция формы петель может быть объяснена за счёт постепенного перехода от сегнетоэлектрической фазы (< 100°C) к релаксорной с неполярными включениями (> 120°C), сопровождаемого постепенным превращением макродоменной структуры в микродоменную (в диапазоне 100 ÷ 120°C).

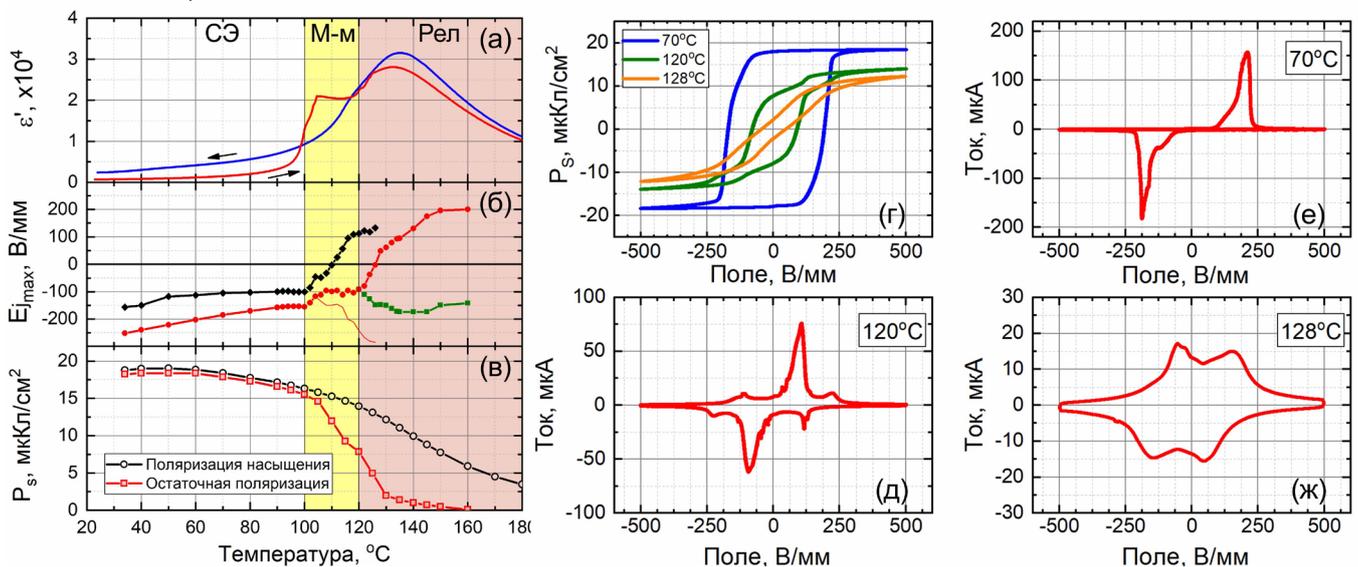


Рисунок 17 – Температурные зависимости (а) диэлектрической проницаемости, (б) поля, соответствующего максимуму тока переключения, (в) остаточной поляризации и поляризации насыщения. (г) Петли диэлектрического гистерезиса. Полевые зависимости тока переключения при (д) 70°C, (е) 120°C и (ж) 128°C. Выделены сегнетоэлектрическая фаза (СЭ), область перехода от макродоменной к микродоменной структуре (М-м) и релаксорная фаза (Рел).

Температурная стабильность созданной ДС. Образцы нагревались до 170 °С и охлаждались без поля со скоростью 5 °С/мин (Рис. 18). При нагревании до 98 °С исчезал оптический контраст, связанный с наличием ДС под электродами (Рис. 18б). Контраст под краями электрода уменьшался с ростом температуры и при температуре, близкой к $T_m = 135$ °С, кристалл становился оптически однородным и прозрачным. Слабый контраст появлялся при охлаждении до комнатной температуры без поля. Наблюдаемый эффект был отнесён за счёт динамического поведения полярных нанобластей, предложенного для релаксора магнониобата свинца [15].

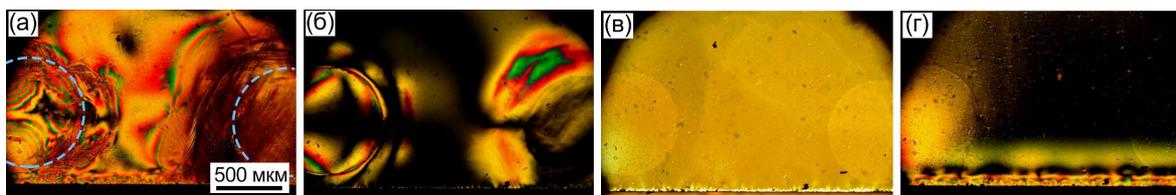


Рисунок 18 – Оптические изображения основных стадий эволюции ДС при нагреве без поля на примере двух переключенных объёмов (обозначены голубым пунктиром) при (а) 25, (б) 119, (в) 170°C, и (г) после охлаждения до 25°C

Пятая глава посвящена исследованию эволюции доменной структуры в (001)-ориентированных кристаллах PIN-PMN-PT ромбоэдрической фазы при поляризации переменным полем.

Эволюция доменной структуры. Кристаллы семейства PMN-PT, находящиеся в ромбоэдрической фазе при комнатной температуре и вырезанные перпендикулярно [001], обладают рекордными значениями пьезоэлектрического коэффициента d_{33} при переключении постоянным полем. Недавно предложенная методика переключения переменным полем позволила повысить пьезокоэффициент на 25% [16].

Показано, что переключение постоянным полем (1 кВ/мм, 10 минут) вызывает только изменения интенсивности прошедшего света при нарастании и уменьшении поля. Это было объяснено за счёт слияния полярных нанообластей в субмикронные домены с преобладающим направлением спонтанной поляризации при увеличении поля и появления 71°-доменных стенок с высокой светорассеивающей способностью при уменьшении поля [4]. Формирование *частично поляризованного* состояния увеличивало пьезокоэффициент на три порядка (с 5 пм/В до 1730 пм/В).

Нами показано, что при переключении переменным полем первый импульс приводит к изменению доменной структуры аналогичному переключению постоянным полем. При переходе от частично поляризованного к *поляризованному переменным полем* доменному состоянию при переключении последующими импульсами выделены две сосуществующие доменные структуры: (1) замороженные домены с заряженными стенками (ВДС) [4] – состоящая из переплетённых узких доменов, ориентированных вдоль [100] и [010] направлений и расположенных на различной глубине (Рис. 19а-г); (2) линзовидная (ЛДС) – состоящая из доменов с контрастными стенками, ориентированными вдоль [110] и $[\bar{1}10]$ направлений (Рис. 19в, г).

Обнаружено, что пьезоэлектрический коэффициент в ВДС значительно ниже (1030 пм/В), чем в частично поляризованном состоянии. Следовательно ВДС была отнесена к категориям замороженных и заряженных доменных структур, нежелательных для пьезоэлектрического применения.

Анализ изображений доменной структуры и тока переключения позволил определить, что экспоненциальная временная зависимость поля, соответствующего максимуму тока переключения, уменьшается с такой же постоянной времени, что и доля площади ВДС (Рис. 19е). Полученное подобие релаксации площади ВДС и поля максимума тока переключения позволило предложить измерение тока переключения для минимизации количества импульсов с целью достижения высокого d_{33} и предотвращения растрескивания образца.

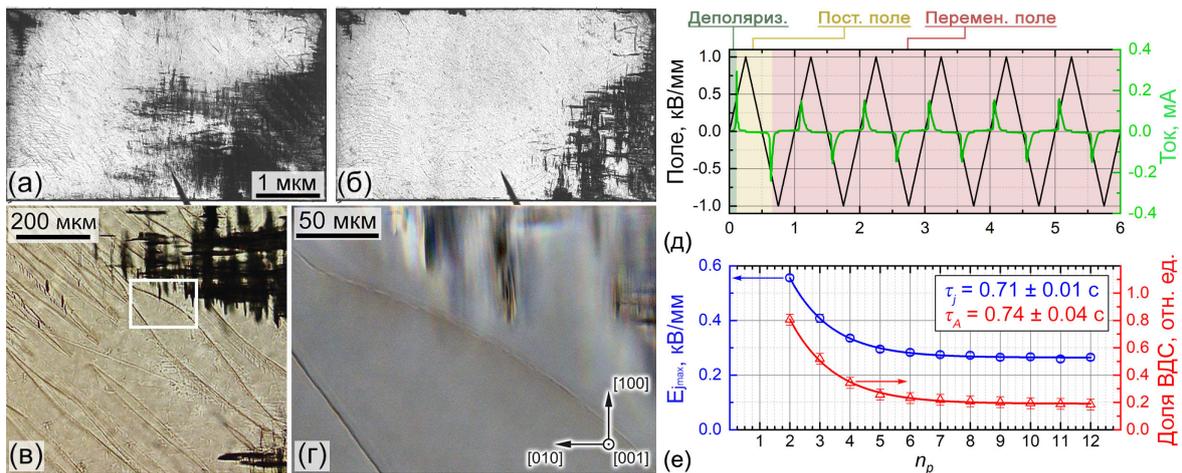


Рисунок 19 – Оптические изображения образца, переключенного переменным полем после (а) 4 и (б) 12 импульсов. (в, г) Примеры линзовидной и крестообразной доменных структур. (д) Временные зависимости электрического поля и тока переключения. (е) Экспоненциальные зависимости поля, соответствующего максимуму тока переключения, и доли площади ВДС от номера импульса.

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 $[\bar{1}10]$ при $E = 210$ В/мм. При $E = 225$ В/мм домены, становятся линзовидными и сливаются (Рис. 20).

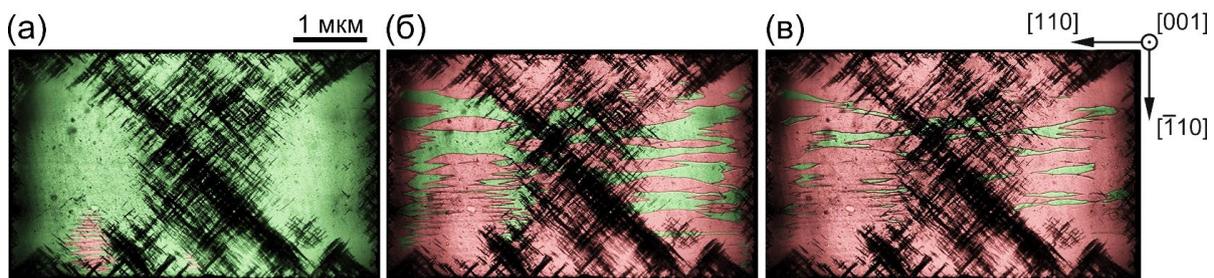


Рисунок 20 – Оптические изображения ЛДС под действием нарастающего электрического поля при переключении переменным полем: (а) 256, (б) 332, (в) 374 В/мм. Красным цветом обозначены домены с предполагаемым вектором спонтанной поляризации вдоль $[111]$, а зеленым – вдоль $[\bar{1}11]$.

Взаимодействие ВДС и ЛДС было предложено нами в качестве ключевого механизма улучшения пьезоэлектрических свойств путем переключения переменным полем. Было показано, что рост ЛДС в каждом импульсе частично удаляет ВДС (Рис. 21а-в). Остаточные участки ВДС наблюдаются даже после 40 импульсов переключения.

Установлено, что величина пьезоэлектрического коэффициента обратно пропорциональна доле ВДС (Рис. 22). Образцы, переключенные постоянным полем, имели усредненный пьезоэлектрический коэффициент (1730 ± 200) пм/В (Рис. 22а). Усредненный пьезоэлектрический коэффициент образцов, переключенных переменным полем, составил (2530 ± 250) пм/В, максимальное значение составило (2830 ± 30) пм/В, что на данный момент является рекордным показателем для данного материала.

Было показано, что уменьшение доли ВДС в образцах, переключенных переменным полем, приводит к увеличению пьезоэлектрического коэффициента (Рис. 22б-е). Также стоит отметить, что пьезоэлектрические коэффициенты подобных

образцов имеют один из самых высоких пьезокоэффициентов среди [001]-ориентированных ромбоэдрических кристаллов PIN-PMN-PT.

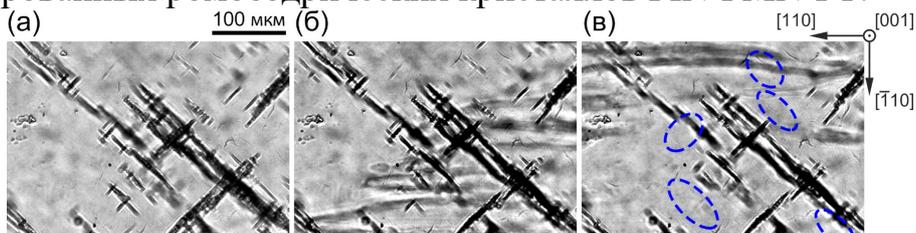


Рисунок 21 – Оптические изображения примера удаления ВДС за счёт роста ЛДС при (а) 255, (б) 279, (в) 338 В/мм. Синими эллипсами обозначены удалённые домены.

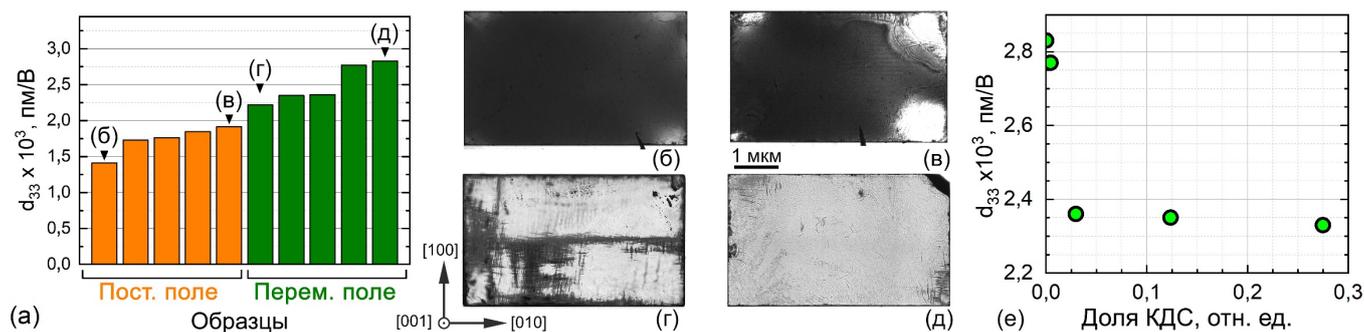


Рисунок 22 – (а) Пьезоэлектрические коэффициенты образцов, переключённых постоянным и переменным полем. (б-д) Оптические изображения доменной структуры образцов, указанных на (а). (е) Зависимость пьезокоэффициента от доли ВДС.

Шестая глава посвящена исследованию эволюции доменной структуры в кристаллах R001-PMN-PT.

Визуализация исходной доменной структуры. Статическая исходная доменная структура в R001-PMN-PT была визуализирована с помощью оптической микроскопии и СМПО. Показано, что исходная ДС состоит из однородно распределённых доменов микронных размеров (Рис. 23а). СМПО изображение топографии выявило корреляцию рельефа с доменной структурой (Рис. 23б, в, г), что указывает на слабое химическое травление доменов определённого типа. Анализ СМПО изображений вертикального и латерального сигналов (Рис. 23в,г) позволил различить две пересекающиеся структуры нерегулярных доменов: (1) удлинённые домены шириной около 3-5 мкм неправильной формы, характерной для доменов со 180-градусными доменными стенками и (2) продолговатые иглообразные домены шириной около 2 мкм с характерными 71-градусными стенками [17].

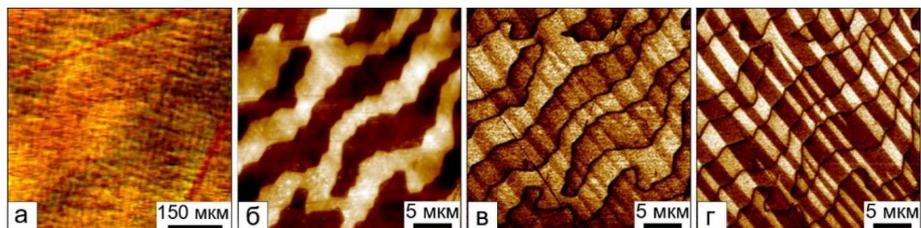


Рисунок 7 – Исходная доменная структура, визуализированная после механохимической полировки, с помощью (а) оптической микроскопии и (б-г) СМПО: (б) топография, (в) вертикальный и (г) латеральный сигналы амплитуды пьезоотклика.

Эволюция доменной структуры. Этапы эволюции доменной структуры при переключении переменным полем соответствовали описанным для образца R001-PIN-PMN-PT .

Была изучена эволюция ДС при приложении постоянного электрического поля с амплитудой в диапазоне от 80 до 170 В/мм (Рис. 24). Прямое переключение начиналось с быстрого роста узких (микрометровой ширины) игловидных доменов, ориентированных вдоль направлений $[110]$ и $[\bar{1}10]$, от края электрода со скоростью около 25 мм/с при $E_s = 115$ В/мм с последующим расширением и слиянием растущих доменов. При обратном переключении процесс переключения происходит в три раза быстрее и по тому же сценарию. Подобная ситуация может быть объяснена влиянием поля смещения.

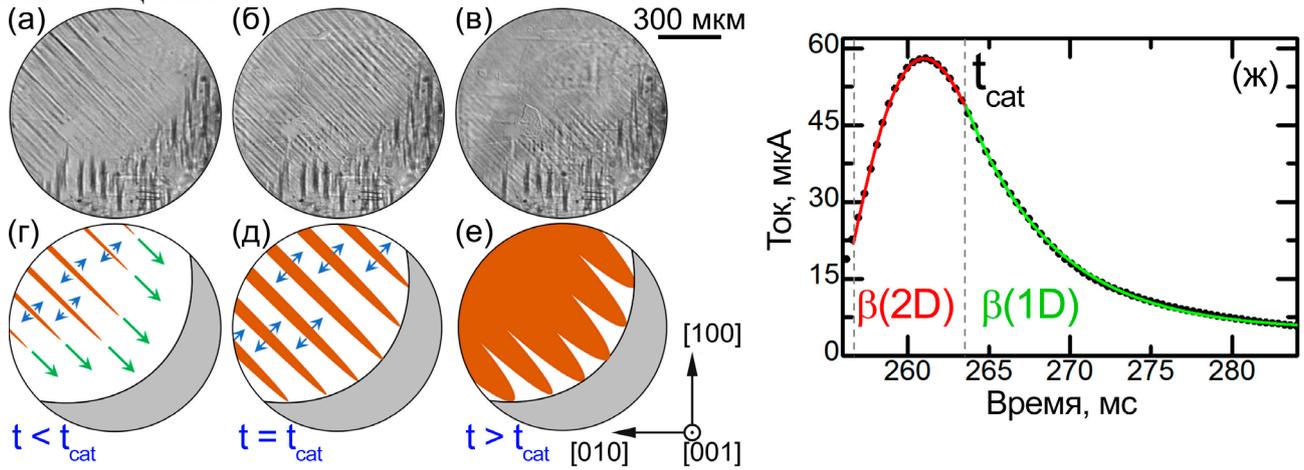


Рисунок 24 – Мгновенные оптические изображения доменных структур, полученные при переключении поляризации в поле 115 В/мм спустя (а) 258, (б) 260, (в) 275 мс после начала импульса и (г-е) соответствующие схемы эволюции доменной структуры. область непереключаемой замороженной доменной структуры. (ж) Измеренный ток прямого переключения, аппроксимирован по формуле (7). $E_s = 115$ В/мм, длительность импульса 500 мс.

Ток переключения имеет гладкую форму, соответствующую непрерывному движению доменов (Рис. 24ж). Анализ экспериментальных данных в рамках подхода Колмогорова-Аврами, модифицированного для переключения поляризации в конечных средах (МКА) [12] позволил выявить этапы эволюции доменной структуры.

Ток переключения $j(t)$ был аппроксимирован по формуле МКА для β -модели (рост существующих доменов) с учетом геометрической катастрофы, соответствующей изменению размерности роста с $\beta(2D)$ на $\beta(1D)$:

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

где $P_s = 16$ мкКл/см² - спонтанная поляризация [19], $r = 0,7$ мм - радиус электрода, $t_{0\beta(2D)}$ и $t_{0\beta(1D)}$ - характерные времена переключения соответствующих стадий, t_{st} - время начала переключения, t_{cat} - время катастрофы.

Показано, что полевая зависимость характерного времени обеих стадий ($\beta(2D)$ и $\beta(1D)$) подчиняется закону активации (5) (Рис. 25а,б):

$$t_{0\beta}(E_{ex}) = t_{\infty} \cdot \exp\left(\frac{E_{ac}}{E_{ex}} \right) \quad (5)$$

где E_{ac} – поле активации, равное (1040 ± 50) В/мм, t – предельное значение времени переключения, соответствующее бесконечно большому полю переключения, E_{ex} – амплитуда импульса внешнего электрического поля.

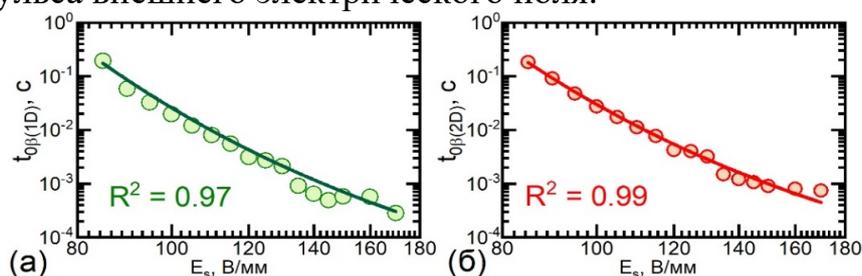


Рисунок 25 – Полевые зависимости характерных времён переключения (а) $\beta(2D)$ и (б) $\beta(1D)$ стадий, аппроксимированные уравнением (8).

Визуализация доменной структуры с помощью СМПО показала, что в результате переключения исходная ДС распалась на тонкие полосовые домены шириной около 100 нм (Рис. 26). Заметен эффект отклонения направлений доменных стенок от характерных для ромбоэдрической фазы, что было объяснено за счёт формирования моноклинной фазы, индуцированной электрическим полем [19], ввиду близости состава к области МФГ

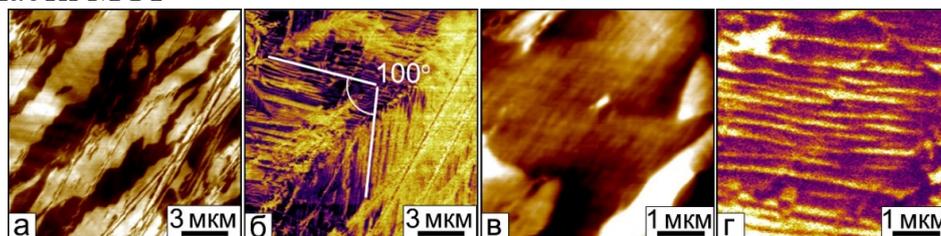


Рисунок 26 – СМПО изображение ДС после переключения поляризации: (а, в) топография, (б, г) амплитуда. На (б) заметно отклонение стенок от кристаллографических направлений характерных для доменов ромбоэдрической фазы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

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 PMN-PT тетрагональной и ромбоэдрической фаз выявлены три конкурирующих процесса эволюции доменной структуры: (1) рост *a*-доменов, (2) образование нейтральных и заряженных доменных стенок на пересечении *a*-доменов и (3) рост *c*-доменов.

2) Показано, что в PMN-PT тетрагональной фазы основной пик тока переключения обусловлен ростом *c*-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 замороженной 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 ($d_{33} = 2830$ пм/В). Обнаруженная корреляция между полем, соответствующим максимуму тока переключения, и долей замороженной доменной структуры позволила предложить методику оптимизации параметров обработки переменным полем.

5) В образцах PMN-PT 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.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

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 с.
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 $\text{Nd}^{3+}:\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}(\text{NbO}_3)_2$ multiself-frequency-converter nonlinear crystals / J.J. Romero [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2003. – Vol. 93. – № 5. – P. 3111-3113.
6. Characterization of $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ ferroelectric crystal with enhanced phase transition temperatures / S. Zhang [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – Vol. 104. – № 6. – P. 64106.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. Shur V. Kinetics of phase transformations in real finite systems: Application to switching in ferroelectrics / V. Shur, E. Rummyantsev, S. Makarov // J. Appl. Phys. – 1998. – Vol. 84. – P. 445.
 13. Vector Piezoresponse Force Microscopy / S. V. Kalinin [et al.] // Microscopy and Microanalysis. – 2006. – Vol. 12. – № 3. – P. 206-220.
 14. Polarization reversal in relaxor PZN-PT single crystals / V.A. Shikhova [et al.] // Ferroelectrics. – 2010. – Vol. 398. – P. 115-126.
 15. Kleemann W. Dynamic behavior of polar nanodomains in $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ / W. Kleemann, R. Lindner // Ferroelectrics. – 1997. – Vol. 199. – P. 1-10.
 16. Piezoelectric performance enhancement of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -0.25 PbTiO_3 crystals by alternating current polarization for ultrasonic transducer / J. Xu [et al.] // Applied Physics Letters. – 2018. – Vol. 112. – № 18. – P. 182901.
 17. Erhart J. Three dimensional domain structures for domain engineered rhombohedral perovskite ferroelectric crystals / J. Erhart, W. Cao // Ferroelectrics. – 2012. – Vol. 426. – P. 13-20.
 18. Temperature dependence of electric-field-induced domain switching in $0.7\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -0.3 PbTiO_3 single crystal / Z. Wang [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2012. – Vol. 527. – P. 101-105.
 19. Dielectric and piezoelectric properties of $0.7\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 single crystal poled using alternating current / W.Y. Chang [et al.] // Materials Research Letters. – 2018. – Vol. 6. – № 10. – P. 537-544.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

1. Akhmatkhanov, A. R. 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. – Vol. 508. – pp. 31–39. – 0,50 п. л. / 0,08 п. л. – (Scopus, Web of Science).
2. **Ushakov, A. D.** 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. – P. 12025. – 0,36 п. л. / 0,06 п. л. – (Scopus, Web of Science).
3. Hu, Q. 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. – Vol. 525. – P. 114–122. – 0,55 п. л. / 0,11 п. л. – (Scopus, Web of Science).
4. **Ushakov, A. D.** 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. – Vol. 113. – P. 112902. – 0,49 п. л. / 0,16 п. л. – (Scopus, Web of Science).
5. Liu, X. 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. – pp. 66-73 – 0,5 п. л. / 0,17 п. л. – (Scopus, Web of Science).
6. **Ushakov, A. D.** 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 – V115 – P. 102903 – 2019 – 0,47 п. л. / 0,24 п. л. – (Scopus, Web of Science).
7. Liu, X. 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 – V40 – pp. 2922-2928 – 0,83 п. л. / 0,1 п. л. – (Scopus, Web of Science).

8. **Ushakov, A. D.** 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* – V. 116 – P. 182901 – 2020 – 0,51 п. л. / 0,26 п. л. – (Scopus, Web of Science).
9. **Ushakov, A. D.** 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* – V. 118 – P. 232901 – 2021 – 0,57 п. л. / 0,38 п. л. – (Scopus).

Результаты работы были также опубликованы в 14 тезисах Всероссийских и международных конференций