На правах рукописи

ТУРЫГИН Антон Павлович

ЭВОЛЮЦИЯ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ ПРИ ЛОКАЛЬНОМ ПЕРЕКЛЮЧЕНИИ ПОЛЯРИЗАЦИИ И ЭФФЕКТЫ САМООРГАНИЗАЦИИ

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2019

Работа выполнена на кафедре компьютерной физики и в лаборатории сегнетоэлектриков отдела оптоэлектроники и полупроводниковой техники НИИ физики и прикладной математики Института естественных наук ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

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

Официальные оппоненты: **Миронов Виктор Леонидович,**
доктор физико-математических наук,
Институт физики микроструктур РАН – филиал ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики Российской академии наук», г. Нижний Новгород,
ведущий научный сотрудник отдела магнитных наноструктур;

Рыбянец Андрей Николаевич,
кандидат физико-математических наук,
ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»,
г. Ростов-на-Дону, главный научный сотрудник,
заведующий отделением сегнетопьезоматериалов, приборов и устройств НИИ физики

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Защита состоится «24» мая 2019 г. в 17ч 00 мин на заседании диссертационного совета **Д 212.285.02** на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» 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», http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=288515

Автореферат разослан « » 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Ищенко Алексей Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень её проработанности

Процесс переключения поляризации под действием внешнего электрического поля в сегнетоэлектриках, сопровождаемый изменением доменной структуры, может быть рассмотрен как аналог фазового перехода первого рода. Исследование кинетики фазовых переходов в физике конденсированного состояния представляет значительный интерес для изучения общих закономерностей кинетики фазовых превращений.

Исследование эволюции доменной структуры является важной фундаментальной задачей физики сегнетоэлектриков. В частности, значительный интерес представляет исследование роста доменов в полярном направлении (“прямое прорастание”), сопровождаемое формированием заряженных доменных стенок. Следует отметить, что экспериментальное изучение этого процесса затруднено необходимостью визуализации доменов в объеме с высоким пространственным разрешением. В результате к настоящему времени одна из основных стадий эволюции доменной структуры при переключении поляризации сравнительно слабо изучена.

Наличие доменных стенок в сегнетоэлектриках оказывает существенное влияние на диэлектрические, пьезоэлектрические и нелинейно-оптические свойства [1]. Поэтому исследования кинетики доменной структуры представляют значительный интерес для развития методов микро- и нанодоменной инженерии [2]. Основной целью доменной инженерии является изменение характеристик сегнетоэлектриков важных для применения путем создания стабильных доменных структур с необходимыми параметрами для улучшения характеристик устройств за счет пространственной модуляции пьезоэлектрических, электрооптических, фоторефрактивных и нелинейно- оптических свойств. Особый интерес представляет создание преобразователей частоты лазерного излучения на основе кристаллов с периодическими доменными структурами и устройств хранения данных со сверхвысокой плотностью записи [3].

Одним из методов исследования и создания нанодоменных структур с высоким пространственным разрешением является сканирующая зондовая микроскопия. Локальное переключение поляризации с помощью зонда сканирующего зондового микроскопа, позволяет изучать доменную структуру с высоким пространственным разрешением в отдельных зернах керамики [4], а также исследовать прямое прорастание доменов и формирование самоорганизованных нанодоменных структур на неполярном срезе монокристаллов сегнетоэлектриков.

В качестве объекта исследований в работе использованы монокристаллы семейства одноосного сегнетоэлектрика ниобата лития $LiNbO_3$. Этот кристалл является наиболее широко используемыми нелинейно-оптическим материалом. Кроме того, высокая однородность кристаллов и сравнительно простая доменная структура, которая может быть визуализирована с высоким пространственным разрешением различными методами, позволяет использовать его как модельный материал. Также была исследована доменная структура и особенности локального переключения в бессвинцовых сегнетоэлектрических керамиках: $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.90}Zr_{0.10}O_3$ (BCZT), $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ (BFO-100x%Sm) и $(K_{0.5}Na_{0.5})_{1-2x}Sr_xNbO_3$ (KNN-100x%Sr), которые рассматриваются в настоящее время как наиболее вероятные кандидаты для замены наиболее распространенной пьезокерамики титаната-цирконата свинца в связи с её токсичностью [5].

Таким образом, проводимые исследования имеют важное фундаментальное и прикладное значение.

Цель работы заключается в исследовании особенностей формирования доменной структуры на неполярном срезе одноосного сегнетоэлектрика ниобата лития и в отдельных зернах бессвинцовых пьезокерамик при локальном переключении поляризации проводящим зондом сканирующего микроскопа.

Основные задачи:

1) Исследовать рост доменов в полярном направлении и их форму, а также взаимодействие изолированных доменов при локальном переключении на неполярных срезах CLN и MgO:LN.
2) Исследовать формирование самоорганизованной доменной структуры на неполярных срезах CLN при сканировании зондом с приложением напряжения и заземленным зондом без приложения напряжения.
3) Провести компьютерное моделирование формирования самоорганизованной доменной структуры при переключении на неполярном срезе с учетом электростатического взаимодействия изолированных доменов.
4) Исследовать влияние легирования на исходную доменную структуру бессвинцовых пьезокерамик BFO:Sm и KNN:Sr.
5) Исследовать особенности локального переключения поляризации и релаксации индуцированной доменной структуры в отдельных зернах бессвинцовых пьезокерамик KNN:Sr и BCZT.

Объекты исследования. В качестве объекта исследований в работе использованы монокристаллы одноосного сегнетоэлектрика ниобата лития $LiNbO_3$ (LN) конгруэнтного состава (CLN) и легированного 5% оксида магния (MgO:LN). Исследовалось прямое прорастание доменов и формирование самоорганизованных доменных структур в результате локального переключения поляризации на неполярных X и Y срезах. Исходная доменная структура, локальное переключение поляризации и релаксация индуцированной доменной структуры изучались в бессвинцовых пьезокерамиках BFO, KNN и BCZT.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1) Впервые с высоким пространственным разрешением проведено исследование роста доменов в полярном направлении (прямое прорастание) и предложена оригинальная модель для описания процесса за счет генерации ступеней на доменной стенке и движения взаимодействующих заряженных кинков.
2) При локальном переключении поляризации на неполярных срезах монокристаллов MgO:LN выявлено три режима чередования длин образующихся доменов: однородный, прерывистый квазипериодический и хаотический.
3) Обнаружено формирование самоорганизованной доменной структуры на неполярных срезах CLN при сканировании зондом СЗМ с приложением напряжения. Измерена полевая зависимость длины доменов и периода структуры, выявлены режимы кратного увеличения периода структуры - удвоения и учетверения.
4) Впервые обнаружено формирование самоорганизованной доменной структуры на неполярных срезах CLN при сканировании заземленным зондом СЗМ без приложения напряжения вблизи ранее переключённого домена.

5) Проведено моделирование формирования квазирегулярных рядов изолированных доменов на неполярном срезе LN с учетом электростатического взаимодействия доменов с заряженными доменными стенками.
6) Выявленное увеличение диэлектрической проницаемости с ростом степени легирования в KNN:Sr отнесено за счет увеличения концентрации проводящих заряженных доменных стенок, являющихся проводящими включениями в диэлектрической матрице, что создает эффект релаксации Максвелла-Вагнера.
7) Анализ зависимостей радиуса домена от длительности и амплитуды импульса при локальном переключении в отдельных зернах бессвинцовых пьезокерамик, позволил определить поля активации и поля смещения, характеризующие движение доменных стенок.

Теоретическая значимость:

1) Предложена оригинальная модель для объяснения роста домена в полярном направлении (прямого прорастания) - одной из стадий эволюции доменной структуры при переключении поляризации.
2) Предложена и апробирована модель для объяснения эффекта переключения поляризации проводящим заземленным зондом без приложения напряжения, с учетом ранее поверхностного инжектированного заряда.
3) Проведено моделирование формирования квазирегулярных рядов доменов на неполярном срезе с учетом взаимодействия изолированных доменов с заряженными доменными стенками, и выявлены режимы чередования длин доменов, аналогичные экспериментальным результатам.

Практическая значимость:

1) Закономерности роста и взаимодействия изолированных доменов представляют интерес для развития технологий создания регулярных доменных структур.
2) Формирование квазирегулярных доменных структур при сканировании зондом на неполярном срезе может быть использовано для развития инженерии доменных стенок и создания субмикронных периодических доменных структур.
3) Зависимость диэлектрической проницаемости от параметров доменной структуры позволит улучшать диэлектрические и пьезоэлектрические свойства керамик.

Положения, выносимые на защиту:

1) Прямое прорастание изолированного домена при локальном переключении на неполярных срезах LN и его аномально большая длина обусловлены генерацией ступеней вблизи зонда и движением взаимодействующих заряженных кинков в полярном направлении.
2) Чередование длин изолированных доменов, образующихся при локальном переключении поляризации на неполярных срезах LN, обусловлено электростатическим взаимодействием доменов с заряженными доменными стенками.
3) Формирование самоорганизованной доменной структуры на неполярных срезах LN при сканировании заземленным зондом СЗМ без приложения напряжения обусловлено влиянием заряда, инжектированного ранее при создании исходного домена.

4) Формирование самоорганизованной доменной структуры при сканировании поверхности неполярного среза LN обусловлено взаимодействием между изолированными клиновидными доменами с заряженными доменными стенками.
5) Значительное увеличение диэлектрической проницаемости с ростом степени легирования в пьезокерамике KNN:Sr обусловлено увеличением концентрации проводящих заряженных доменных стенок, играющих роль проводящих включений в диэлектрической матрице.
6) Кинетика доменных стенок при локальном переключении поляризации в отдельных зернах исследованных пьезокерамик KNN:Sr, BFO:Sm, BCZT, подчиняется активационному закону с учетом поля смещения..

Методология и методы. Подробные экспериментальные исследования доменной структуры проводились с использованием современного высокоточного аналитического оборудования. Визуализация доменной структуры была осуществлена с помощью силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика. Доменная структура после селективного травления была визуализирована при помощи сканирующей электронной микроскопии и сканирующей зондовой микроскопии. Расчёты пространственного распределения электрического поля проводились с использованием программных пакетов Wolfram Mathematica и COMSOL Multiphysics 5.0.

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

Апробация результатов. Основные результаты были представлены на 16 всероссийских и международных конференциях и симпозиумах: 1) Int. Conference "Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials" (Ekaterinburg, 2014); 2) 12th Int. Symposium on Ferroic Domains (Nanjing, China, 2014); 3) 13th European Meeting on Ferroelectricity (Porto, Portugal, 2015); 4-5) Int. Workshop “Modern Nanotechnologies” (Ekaterinburg, 2015, 2016); 6) Joint RCBJSF-IWRF Conference (Matsue, Japan, 2016); 7) 13th Int. Symposium on Ferroic Domains and Micro- to Nanoscopic Structures (Vancouver, Canada, 2016); 8) Int. Conference on Technologically Advanced Materials and Asian Meeting on Ferroelectricity (New Delhi, India, 2016); 9) XXI Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (Казань, 2017); 10-11) Int. Conference “Scanning Probe Microscopy 2017, 2018” (Ekaterinburg); 12) Joint IEEE Int. Symposium on Application of Ferroelectrics (Atlanta, USA, 2017); 13) 14th Int. Meeting on Ferroelectricity (San Antonio, USA); 14) XXII международном симпозиуме «Нанофизика и наноэлектро-ника» (Нижний Новгород, 2018); 15) Russia/CIS/Baltic/Japan symposia on ferroelectrics (2018, Санкт-Петербург); 16) European Conference on Applications of Polar Dielectrics (Moscow, 2018).

Публикации и личный вклад автора.

Основные результаты исследований опубликованы в 44 печатных работах, в том числе в 9 статьях в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК и в 35 тезисах международных и всероссийских конференций.

Диссертационная работа выполнена в лаборатории сегнетоэлектриков отдела оптоэлектроники и полупроводниковой техники Института естественных наук с использованием оборудования Уральского ЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ в рамках исследований, проводимых при частичной поддержке РФФИ (гранты 10-02-00627-а, 13-02-01391-а) и Российского научного фонда (грант 14-12-00826).

Основные результаты работы были получены лично автором. Выбор направления исследований, обсуждение результатов и формулировка задач проводились совместно с научным руководителем профессором В.Я. Шуром. Эксперименты по исследованию исходной доменной структуры и локальному переключению поляризации проводились совместно с к.ф.-м.н. Д.О. Аликиным и к.ф.-м.н. М.М. Нерадовским. Компьютерное моделирование проводилось совместно с М.С. Кособоковым. Исследование параметров доменной структуры, анализ и обработка результатов, проводились лично автором. Визуализация ДС методом сканирующей электронной микроскопии проводилась совместно с к.ф.-м.н. Д.О. Аликиным, измерение диэлектрической проницаемости проводилось совместно с м.н.с. А.А. Есиным.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, заключения, списков сокращений и условных обозначений и цитируемой литературы. Общий объем работы составляет 126 страниц, включая 73 рисунка, 4 таблицы, список сокращений и условных обозначений и список литературы из 136 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, 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 сегнетоэлектриков, современные представления о переключении поляризации, кинетике доменной структуры и методах визуализации сегнетоэлектрических доменов. Подробно рассмотрено использование различных методов сканирующей зондовой микроскопии при исследовании сегнетоэлектриков. Приведены основные физические параметры и особенности доменной структуры (ДС) исследованных материалов: LN, MgO:LN, BCZT, KNN:Sr, BFO:Sm.

Отмечено, что ранее не проводились исследования эволюции доменной структуры в результате локального переключения поляризации на неполярном срезе одноосных сегнетоэлектриков с высоким пространственным разрешением.

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

Исследовалось формирование изолированных доменов с использованием проводящего зонда СЗМ на неполярных поверхностях - X и Y срезах монокристаллических

пластин CLN и MgO:LN. Образцы X и Y срезов CLN были вырезаны из пластин CLN (Yamaju Ceramics, Япония). Были подготовлены две серии образцов: толщиной около 20 мкм и толщиной около 400 мкм. Для изготовления тонких образцов на нижнюю поверхность магнетронным распылением наносился электрод из Cr. Этой стороной образец приклеивался к металлическому диску проводящим эпоксидным клеем. Верхняя сторона образца шлифовалась и полировалась до толщины около 20 мкм. Образцы (15x10 мм^2) MgO:LN были отрезаны от пластины толщиной 1 мм с шероховатостью поверхности около 1 нм (Yamaju Ceramics, Япония). Керамики CBZT были предоставлены университетом Авейру, Португалия. Керамики BFO:Sm и KNN:Sr были предоставлены институтом Josef Stefan, Словения. Образцы приклеивались к проводящей подложке серебряной пастой.

Локальное переключение поляризации и визуализация статической доменной структуры производились с помощью сканирующих зондовых микроскопов NTEGRA Aura (НТ-МДТ, Россия) и MFP-3D (Asylum Research, США) с использованием зондов с платиновым покрытием и радиусом закругления 10-40 нм. Переключающие импульсы амплитудой 30–250 В и длительностью 0,01–100 с генерировались при помощи платы сбора данных NI-6251 (National Instruments, США) и высоковольтного усилителя Trek-677B (TREK, США). После переключающего импульса зонд оставался в контакте с поверхностью образца или поднимался до выключения напряжения. Диэлектрическая проницаемость измерялась с помощью импедансного моста RLC 7600 (IET Labs Inc. США). Визуализация ДС, выявленной химическим травлением в смеси плавиковой (HF) и азотной (HNO_3) кислот, производилась при помощи сканирующего зондового микроскопа NTEGRA Aura (НТ-МДТ, Россия) и сканирующего электронного микроскопа Auriga CrossBeam (Carl Zeiss, Germany).

Моделирование пространственного распределения электрических полей при локальном переключении проводилось в программных пакетах Wolfram Mathematica 11 и Comsol Multiphysics 5.0.

Третья глава посвящена исследованию прорастания доменов в полярном направлении на неполярных срезах ниобата лития.

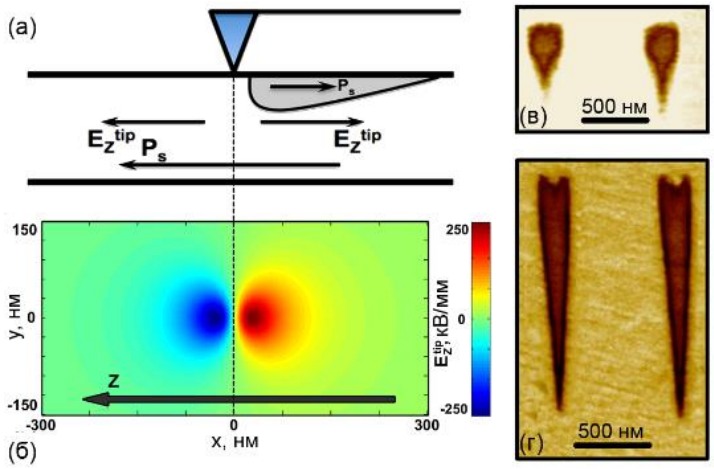

Рисунок 1 (а) Схема локального переключения поляризации на неполярном срезе. (б) Результаты расчета пространственного распределения полярной компоненты поля, создаваемого зондом СЗМ. СМПО изображения доменов на (в) X- и (г) Y-срезах CLN толщиной 20 мкм.

Рост доменов при локальном переключении на неполярном срезе. Локальное переключение поляризации на X- и Y- неполярных срезах монокристаллов ниобата лития позволило исследовать рост доменов в полярном направлении (прямое прорастание) с высоким пространственным разрешением.

При локальном переключении поляризации на неполярном срезе одноосного сегнетоэлектрика, в отличие от полярного среза, домен формируется под действием латеральной ком-

поненты электрического поля, создаваемого зондом СЗМ (Рисунок 1а). Переключение приводит к образованию домена только с одной стороны от зонда, где поле направлено противоположно направлению поляризации. Рассчитанное асимметричное пространственное распределение полярной компоненты электрического поля представлено на Рисунок 1б [6].

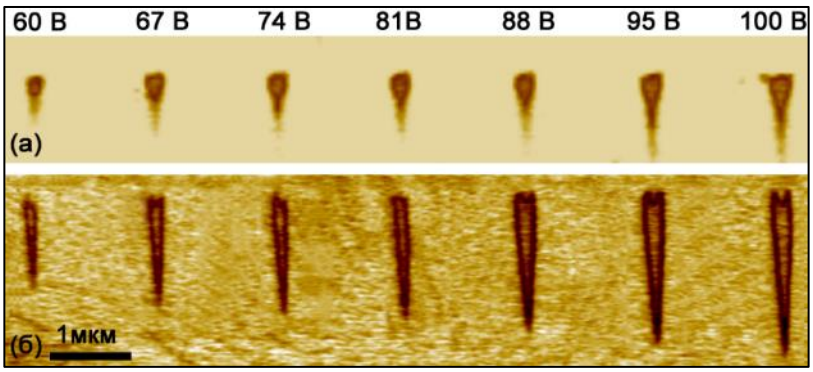

Рисунок 2 Домены, полученные при локальном переключении одиночными импульсами (длительность 1 с) с различной амплитудой в CLN толщиной 20 мкм. (а) X-срез, (б) Y-срез.

При локальном переключении образуются клиновидные домены, вытянутые в полярном направлении Рисунок 1(в,г). Ширина основания доменов близка к вычисленной из пространственного распределения полярной компоненты поля [6], но длина доменов во много раз превышает расчетные значения и сильно различается на X и Y срезах (Рисунок 2). Если после окончания переключающего импульса зонд оставался в контакте с образцом, то наблюдался эффект обратного переключения [7], что приводило к различию длины доменов на разных срезах. Отношение длины к ширине домена составляло около шести на X-срезе и до 15 на Y-срезе. Выявлена линейная зависимость длины доменов от амплитуды переключающего импульса (Рисунок 3а) и логарифмическая зависимость - от длительности импульса Рисунок 3б). Зависимости аналогичного вида были получены ранее для доменов, полученных при локальном переключении на полярном срезе [8]. Проведенные эксперименты позволили обнаружить неожиданно большие длины доменов до 30 мкм на Y-срезе в MgO: LN, тогда как при локальном переключении поле локализовано вблизи зонда, и пренебрежимо мало на расстоянии более 1 мкм.

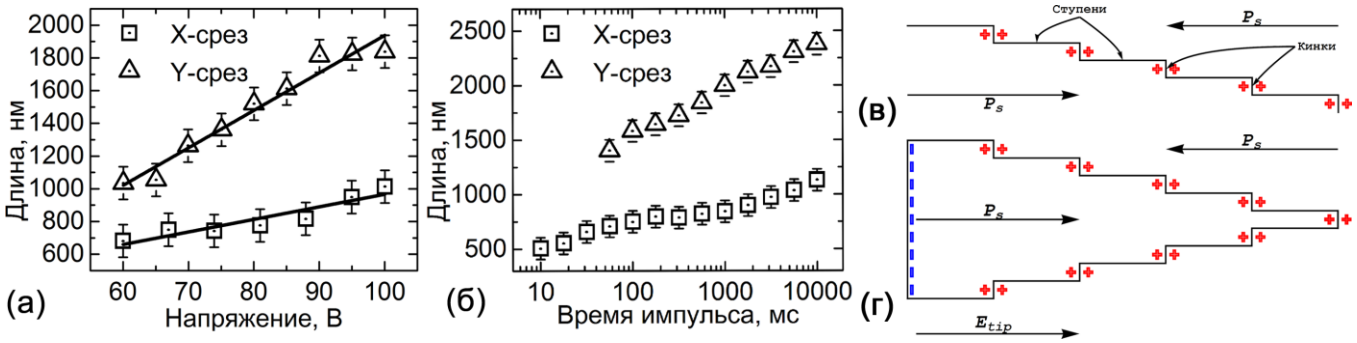

Рисунок 3 Зависимости длины доменов: (а) от амплитуды переключающего импульса, (б) от длительности переключающего импульса на X- и Y-срезах CLN толщиной 20 мкм. (в) Схематичное представление наклонной заряженной доменной стенки в одноосном сегнетоэлектрике. (г) Схема роста домена на неполярном срезе.

Для объяснения формирования аномально длинных доменов использовался кинетический подход [9], согласно которому образование клиновидных доменов обусловлено генерацией элементарных ступеней и движением заряженных кинков (концов ступеней) в полярном направлении (Рисунок 3в). При этом поле, создаваемое зон-

дом, приводит к генерации ступеней, а движение кинков обусловлено полем, создаваемым зарядами соседних кинков (Рисунок 3г). Предложенный механизм позволил объяснить рост домена в областях, далеких от зонда. Соотношение длины домена и ширины основания определяется длиной ступеней (расстоянием между соседними кинками).

В терминах предлагаемого кинетического подхода выявленное различие между формой и длиной доменов на различных неполярных срезах было отнесено за счет различной кинетики роста доменов.

Четвёртая глава посвящена исследованию взаимодействия изолированных доменов на неполярном срезе.

Влияние влажности на размеры доменов.

Экспериментально было изучено взаимодействие изолированных доменов на Y-срезе MgO:LN. Были проанализированы ряды изолированных доменов, созданные при различных параметрах записи (напряжение и расстояние между точками приложения поля) и различных условиях (относительная влажность). Ранее было показано, что повышение влажности приводит к образованию на поверхности образца проводящего слоя, который способствует внешнему экранированию переключающего поля и облегчает обратное переключение [8]. Увеличение относительной влажности до 40% приводит к полному обратному переключению (исчезновению переключенных доменов) после окончания импульса (Рисунок 4а-в).

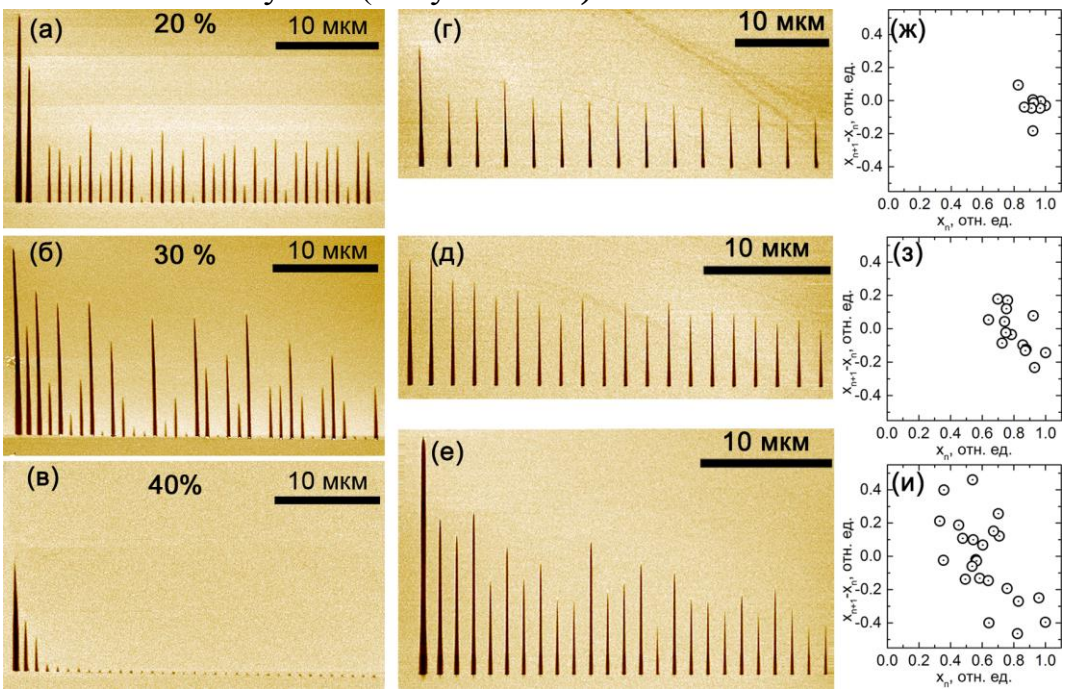

Рисунок 4 (а-в) СМПО изображения рядов доменов, созданных при различной относительной влажности. Расстояние между точками приложения напряжения 1 мкм. Ряды доменов и графики разности нормированных длин соседних n + 1 и n доменов $x_{n+1} - x_n$ по сравнению с нормированной длиной n-го домена x_n для различных расстояний между точками приложения напряжения: (г, ж) 3 мкм; (д, з) 1.7 мкм; (е, и) 1.28 мкм. U_{sw}=100 В, t_{sw}=500 мс, RH=20%, Y-срез MgO:LN толщиной 1 мм.

Влияние расстояния между точками переключения на размеры доменов

Анализ взаимодействия доменов позволил выявить три режима чередования длин доменов в ряду: (1) равномерный (Рисунок 4г), (2) квазипериодический, представляющий собой удвоение периода (Рисунок 4д) и (3) хаотический (Рисунок 4е).

Подобные изменения размеров доменов были обнаружены ранее при переключении поляризации на полярных срезах LN [10]. Плавное уменьшение длины домена в ряду обусловлено влиянием заряда, инжектируемого в первые точки приложения напряжения, что препятствует дальнейшему росту доменов.

Для выявления различных режимов была построена зависимость нормированной разности длин двух соседних доменов от длины одного из них: $x_{n+1} - x_n = q(x_n)$, где x_{n+1} и x_n - длины предыдущего и последующего доменов, соответственно, q - эмпирическая функция, вид которой зависит от взаимодействия доменов.

Для однородного режима, реализуемого при больших расстояниях между точками приложения напряжения и низких напряжениях, функция $q(x_n)$ почти постоянна, что приводит к плотному распределению точек на графике (Рисунок 4г). Для квазипериодического режима длинные предыдущие домены подавляют рост новых, а короткие домены облегчают его, что приводит к вытягиванию облака экспериментальных точек (Рисунок 4д). Высокое напряжение или небольшое расстояние между точками приложения напряжения приводят к хаотическому режиму и широкому распределению точек на графике (Рисунок 4е).

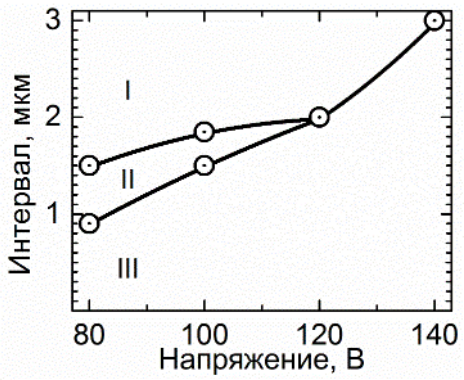

Рисунок 5 Фазовая диаграмма режимов чередования длин доменов в ряду как функция напряжения на зонде и интервала между точками приложения напряжения. Показаны области различных режимов: (I) однородный, (II) прерывистый квазипериодический, (III) хаотический.

Фазовая диаграмма

Создание рядов доменов при различных амплитудах импульсов и расстояниях между точками приложения напряжения (расстояние между доменами) позволило получить фазовую диаграмму (Рисунок 5), которая качественно подобна результатам, полученным на полярных срезах [10]. Существенное различие в расстояниях и амплитуде напряжения, обусловлено различием в экранировании деполяризующих полей на поверхности и в объеме.

Пятая глава посвящена исследованию формирования самоорганизованных доменных структур на неполярном срезе ниобата лития.

Формирование самоорганизованной структуры в CLN при сканировании с полем

Исследовалось формирование самоорганизованной доменной структуры при приложении прямоугольного импульса напряжения к проводящему зонду СЗМ в процессе сканирования (Рисунок 6а).

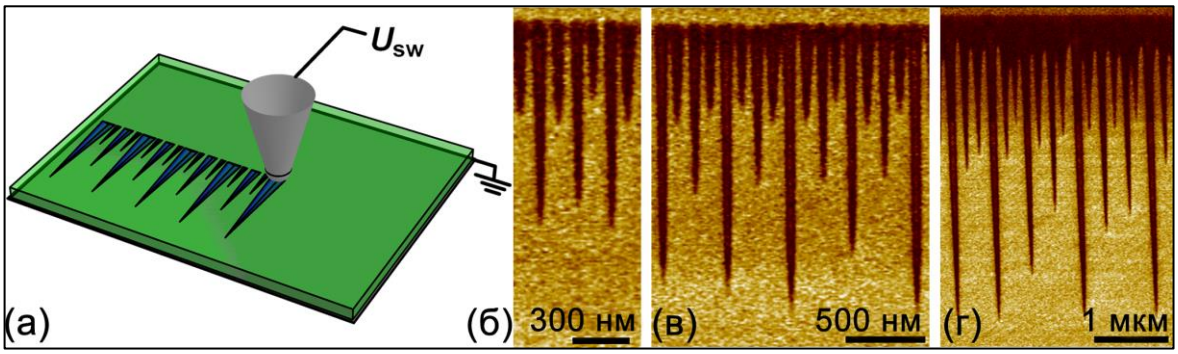

Рисунок 6 (а) Схема переключения при сканировании. Режимы чередования длин доменов: (б) удвоение периода, U_{sw} = 100 В, (в) учетверение периода, U_{sw} = 100 В, (г) хаотический режим, U_{sw} = 150 В. X-срез CLN, толщина 400 мкм, *v*=1 мкм/с, RH= 30%.

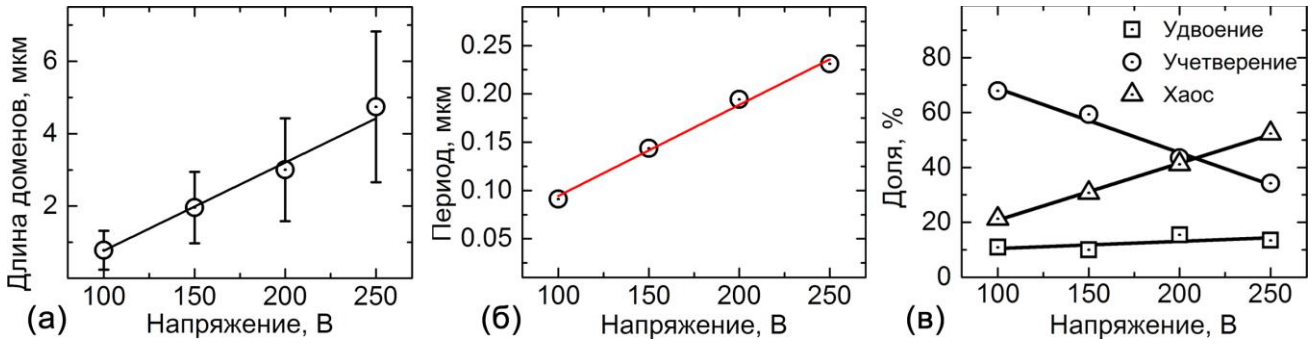

Рисунок 7 Зависимость параметров доменной структуры от напряжения: (а) средняя длина доменов, (б) средний период структуры. (в) Зависимость доли различных режимов в ряду от напряжения. X-срез CLN толщиной 400 мкм, *v*=1 мкм/с, RH=30%.

В результате сканирования формировались ряды иглообразных доменов с упорядоченным чередованием длины (Рисунок 6б-г). Выявлена линейная зависимость средней длины и среднего периода доменов в ряду от амплитуды переключающего импульса (Рисунок 7а,б). В отличие от экспериментов, описанных в третьей главе, не было обнаружено существенного различия размеров и периода доменов при переключении на X и Y срезах, что может быть связано с особенностями подготовки тонких образцов.

Анализ экспериментальных данных позволил выявить несколько режимов распределения длин доменов в ряду: удвоение и учетверение периода, и хаотическое поведение (Рисунок 6б-г). Домены в ряду можно разделить по длине на три группы: короткие (S), средние (M) и длинные (L). Режиму удвоения периода соответствует чередование доменов двух длин (Рисунок 6б), а режиму учетверения периода - последовательность из четырех доменов: L-S-M-S (Рисунок 6в). В хаотическом режиме длины доменов в ряду распределены неупорядоченно (Рисунок 6г).

Различные режимы реализуются в одном ряду. С увеличением напряжения доля режима учетверения линейно падает, доля хаотического режима линейно увеличивается, а доля режима удвоения остается практически неизменной (Рисунок 7в).

Формирование самоорганизованной структуры при сканировании без приложения напряжения в CLN.

Исследовался обнаруженный нами новый эффект - формирование самоорганизованной доменной структуры на неполярном X и Y срезе CLN при сканировании зондом без приложения напряжения вблизи ранее переключенного домена. Для этого одиночным прямоугольным импульсом формировался изолированный клинообразный домен. После окончания импульса использовалось два варианта переключения: (1) заземленный зонд перемещался в контакте с поверхностью от точки приложения напряжения (Рисунок 8а,б), (2) зонд без контакта с поверхностью перемещался на расстояние около 40 мкм, после этого возвращался обратно к точке приложения напряжения в контакте с поверхностью (Рисунок 9а-в).

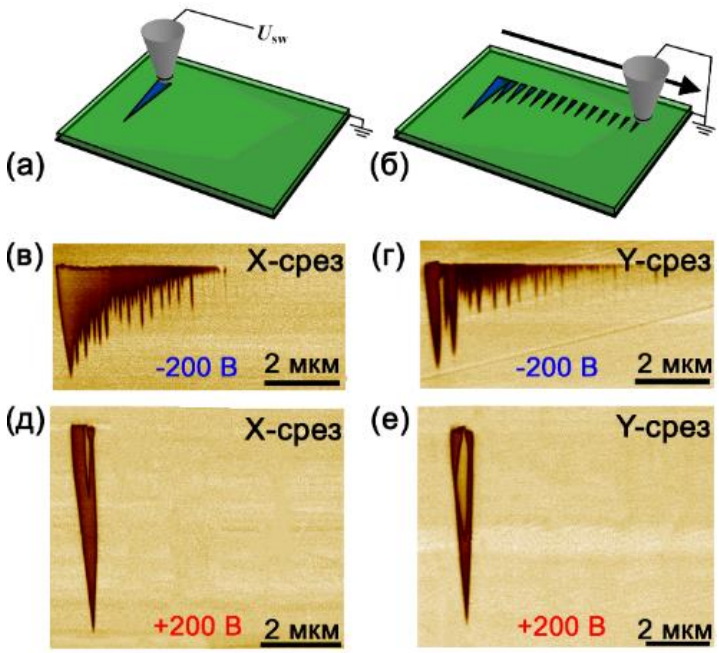

Рисунок 8 (а) Приложение одиночного импульса, (б) движение заземленного зонда от точки приложения напряжения. СМПО изображения доменной структуры на неполярном срезе: (в), (д) X-срез CLN; (г), (е) Y-срез CLN. U_{sw} ±200 В, t_{sw}=10 с, v=1 мкм/с, RH <5%, толщина образцов 400 мкм.

Для первого варианта переключения отрицательным импульсом в точке приложения напряжения образовывался клиновидный домен, вытянутый вдоль полярного направления. Вдоль траектории движения зонда формировалась самоорганизованная доменная структура на расстоянии до десяти микрон от точки приложения напряжения (Рисунок 8в,г). Для положительного импульса образуется только клиновидный домен с частичным обратным переключением, а доменная структура не формируется (Рисунок 8д,е). Одинаковая ориентация клиновидных доменов после обоих импульсов позволяет сделать вывод, что после отрицательного импульса домен формируется в результате обратного переключения [7].

При использовании второго варианта переключения (Рисунок 9а-в), также происходило формирование самоорганизованной доменной структуры после приложения отрицательного импульса (Рисунок 9г). Доменная структура начинала формироваться на расстоянии примерно 10 мкм от точки приложения напряжения. Средний период структуры составлял около 100 нм (Рисунок 9д,е).

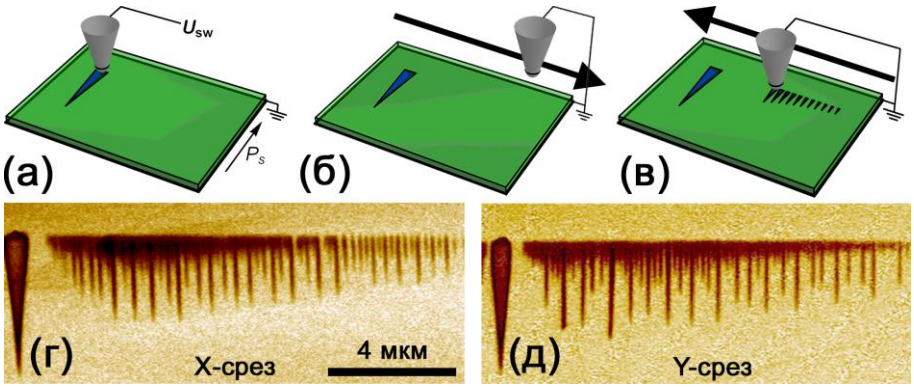

Рисунок 9 (а) Приложение одиночного переключающего импульса, (б) движение отведенного зонда от точки приложения напряжения, (в) движение заземленного зонда в контакте с поверхностью к точке приложения напряжения. (г, д) СМПО изображения доменной структуры на X и Y срезах CLN. U_{sw} -200 В, t_{sw}=10 с, v=1 мкм/с, RH <5%, толщина образцов 400 мкм.

Анализ рядов доменов позволил выявить различные режимы чередования длин доменов: (I) однородный, (II) удвоение, (III) учетверение периода и (IV) хаотическое поведение (Рисунок 10). При приближении к точке приложения напряжения происходит последовательная смена режимов от однородного до хаотического.

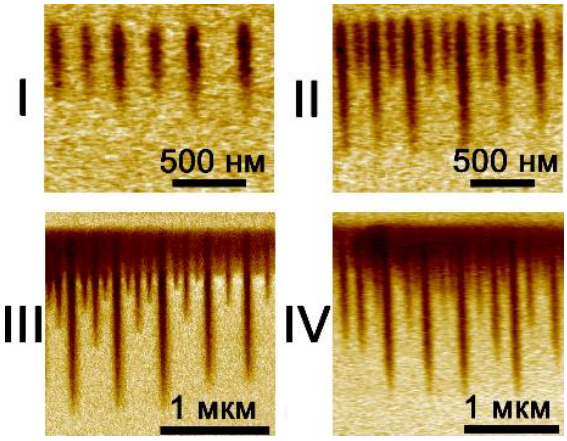

Рисунок 10 Различные типы доменных рядов: I - однородное переключение, II- удвоение периода, III - четырехкратное увеличение периода, IV - хаотическое поведение.

Формирование самоорганизованной доменной структуры можно объяснить действием электрического поля, создаваемого за счёт: (1) экранирования остаточных связанных зарядов на доменных стенках заземленным зондом и (2) инжектированных зарядов, локализованных на глубоких ловушках. Значительное расстояние, на котором происходит образование доменной структуры (более 10 мкм) от точки приложения напряжения, позволяет исключить экранирование связанных зарядов.

Для того, чтобы выявить роль инжектированного заряда в самоорганизованном переключении поляризации, с помощью СМЗК был измерен поверхностный потенциал вблизи ранее переключенного домена (Рисунок 11а). Установлено, что инжектированный заряд распространялся на десятки микрон от точки приложения напряжения. Время релаксации в точке максимума поверхностного потенциала, составляло около 170 мин (Рисунок 11б).

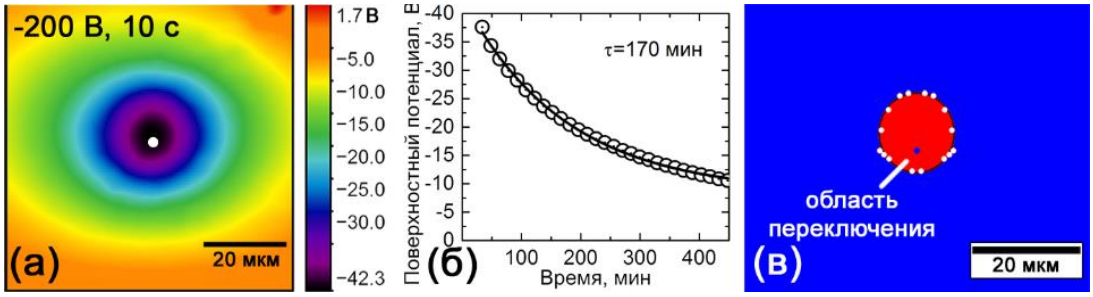

Рисунок 11 (а) Распределение поверхностного потенциала после отрицательного импульса, (б) Релаксация потенциала. (с) Область, где возможно переключение (красный) с экспериментальными точками (белый), точка приложения напряжения (синий). X-срез CLN толщиной 400 мкм.

Результаты СМЗК подтвердили, что инжектированные заряды играют решающую роль в формировании самоорганизованной квазипериодической структуры. Была проведена серия экспериментов для того, чтобы выявить область, в которой формируется самоорганизованная структура. Зонд перемещался к точке приложения напряжения с различными смещениями вдоль полярной оси. Все эксперименты проводились на расстоянии > 100 мкм друг от друга, чтобы избежать взаимодействия доменов. Были отмечены координаты точек, в которых начинала формироваться доменная структура (Рисунок 11в). Экспериментальные точки были аппроксимированы с помощью уравнения эллипса, соответствующего пространственному распределению поверхностного потенциала, с размерами полуосей около 10 мкм. Значение поверхностного потенциала на краю эллипса U_{th} = -30.1±6.7 В соответствует пороговому значению напряжения, необходимому для переключения поляризации.

Моделирование роста самоорганизованной структуры.

Было проведено моделирование для объяснения формирования самоорганизованной структуры игловидных доменов на неполярных срезах LN при сканировании

заземленным зондом после локального приложения напряжения. В рамках предложенной модели, формирование доменов происходит под действием электрического поля, создаваемого заземленным зондом, экранирующим ранее инжектированный заряд. Был проведен расчет поля, создаваемого заземленным зондом (Рисунок 12), и деполяризующего поля изолированного клинообразного домена.

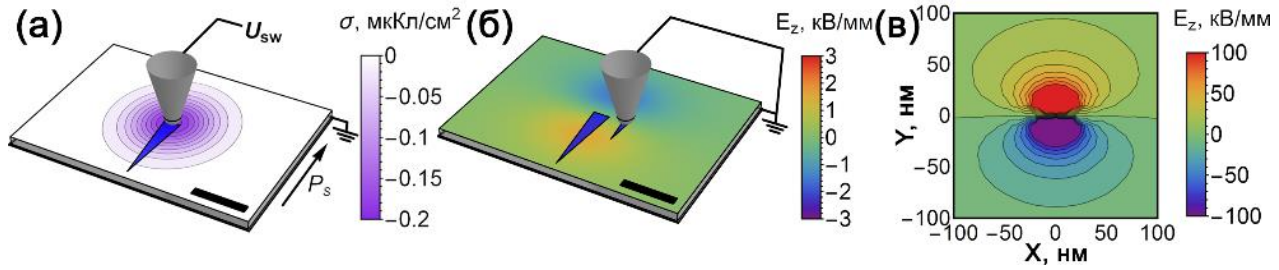

Рисунок 12 Схематическое изображение переключения поляризации зондом без внешнего электрического поля, совмещенное с результатами моделирования: пространственное распределение (а) инжектированного заряда, (б) полярной компоненты электрического поля, создаваемого заземленным зондом. (в) Увеличенная область в окрестности зонда. Шкала 20 мкм. Радиус зонда 35 нм.

Кинетика роста самоорганизованной структуры не связана непосредственно с переключением заземленным зондом. Длины появляющихся доменов в ряду зависят от расстояния и размеров соседних доменов. При формировании самоорганизованной доменной структуры новый домен зарождается и растет в поле, создаваемом зондом и всеми ранее сформировавшимися доменами. В результате электростатического взаимодействия ЗДС наблюдается квазирегулярное упорядочение длин доменов в ряду.

Локальное электрическое поле, под действием которого происходит переключение, состоит из нескольких компонент:

$$E_{sw}(r,t) = E_{inj}(r,t) + E_{tip}(r,t) + E_{dep}(r,t), \quad (2)$$

где $E_{inj}(r,t)$ – поле, создаваемое инжектированными зарядами, $E_{tip}(r,t)$ – поле, создаваемое заземленным зондом за счет наведенных зарядов, $E_{dep}(r,t)$ – деполяризующее поле, создаваемое заряженными доменными стенками.

Экспериментально измеренный поверхностный потенциал был аппроксимирован функцией Гаусса при помощи метода конечных элементов (FEM) с использованием программного обеспечения COMSOL Multiphysics (Рисунок 12а).

$$\rho(x,y) = \frac{Q_0}{2\pi * \sigma_x * \sigma_y} e^{-\frac{x^2}{\sigma_x^2} - \frac{y^2}{\sigma_y^2}} \quad (3)$$

где Q_0 = - 1.44 пКл, σ_x = 10.7 мкм, σ_y = 11.5 мкм параметры подгонки.

Была рассчитана полярная компонента поля E_{tip}, создаваемого зондом, находящимся на различном расстоянии от центра инжектированного заряда (Рисунок 13б).

При моделировании рассматривалась форма домена в виде клина, выявленная с помощью СЭМ (Рисунок 13а). Электрическое поле, создаваемое основанием домена, расположенным вблизи зонда, не учитывалось, поскольку предполагалось его полное экранирование. Было рассчитано деполяризующее поле для доменов различной длины ***l*** (0.33 мкм, 0.66 мкм, 1.0 мкм) с соотношением ширины к длине (1:20) (Рисунок 14а,б).

Было вычислено деполяризующее поле для всех возможных комбинаций трех соседних доменов в ряду для режима учетверения (L-S-M, S-M-S, M-S-L, и S-L-S) с

периодом 100 нм (Рисунок 13в). Так как для каждой комбинации известна длина следующего домена в ряду, это позволило установить полевую зависимость длины домена, вычислив значение $\boldsymbol{E_{sw}}$ для соответствующих комбинаций. Расчет производился для $\boldsymbol{E_{tip}}$=50 кВ/мм, что соответствует полю на расстоянии 10 мкм от центра инжектированного заряда. Принималось во внимание, что $\boldsymbol{E_{inj}}$ мало по сравнению с остальными компонентами поля (Рисунок 12б). Зависимость длины нового домена ***l(E)*** от полярной компоненты переключающего поля имеет вид:

$$l(E) = a(E_{tip} - E_{dep}^{a} - E_{th}) \tag{4}$$

где a - параметр, $E_{dep}^{a}(l,x) = \sum_{i=1}^{i} E_{dep}(l_i, x_i)$ деполяризующее поле, созданное тремя соседними доменами, $\boldsymbol{E_{th}}$ - пороговое поле возникновения домена.

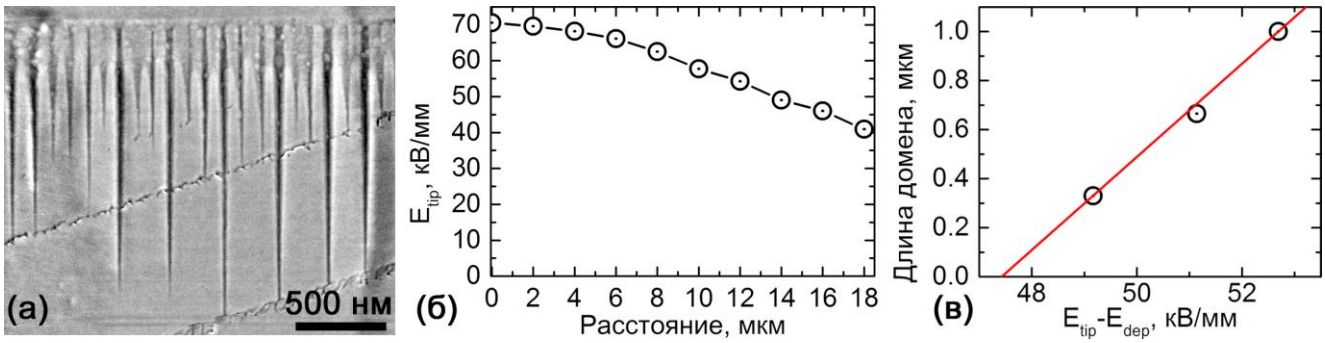

Рисунок 13 (а) СЭМ изображение доменной структуры на Y срезе CLN после селективного химического травления. Результаты моделирования. (б) Зависимость усредненного поля, созданного заземленным зондом, от расстояния до центра инжектированного заряда, (в) полевая зависимость длины домена, аппроксимированная (4).

Используя пространственное распределение деполяризующего поля, создаваемого изолированными доменами, была вычислена интерполяционная функция ***E(l, x)*** (Рисунок 14в) для деполяризующего поля изолированного домена, где ***x*** – расстояние от его центра. E_{dep}^{a} использовалось для расчета длины нового домена и изменения длины доменов в ряду.

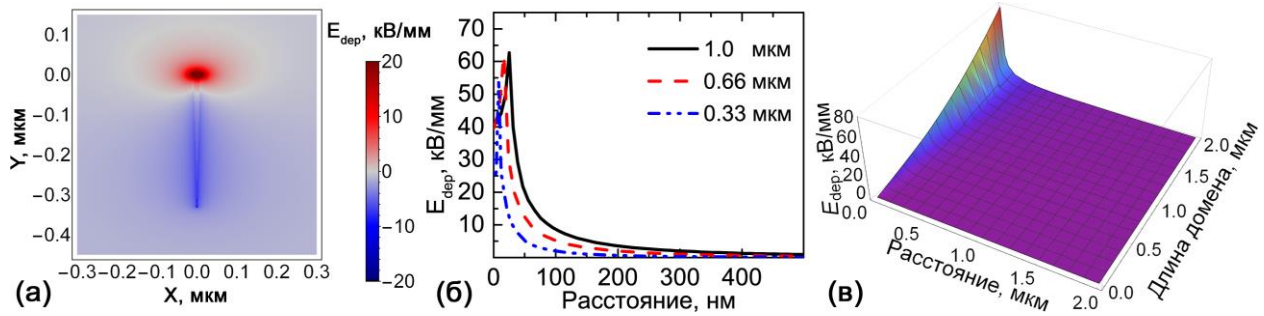

Рисунок 14 Результаты расчета. (а) Пространственное распределение деполяризующего поля изолированного домена длиной 0.33 мкм. (б) Зависимость деполяризующего поля от расстояния до центра домена. (в) Интерполяция зависимости деполяризующего поля от длины домена и от расстояния до центра домена.

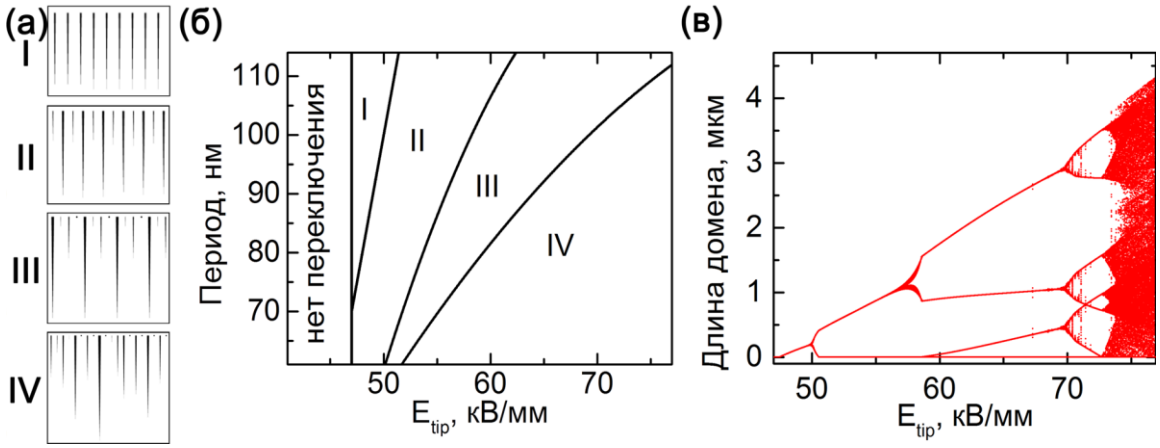

Рисунок 15 Результаты моделирования. (а) Ряды доменов. (б) Фазовая диаграмма типов массивов как функция электрического поля и интервала между доменами. Различные режимы: I - однородное переключение, II - удвоение периода, III - учетверение периода, IV - хаотическое поведение. (в) Бифуркационная диаграмма для периода 100 нм.

Моделирование рядов доменов позволило получить все экспериментально наблюдаемые режимы (Рисунок 15а). Была построена фазовая диаграмма зависимости режима от поля и периода между доменами (Рисунок 15б). С помощью полученных данных была построена бифуркационная диаграмма для фиксированного периода структуры (Рисунок 15в). На диаграмме можно видеть режимы удвоения, учетверения и хаотического поведения при соответствующих значениях E_{tip}.

Шестая глава посвящена исследованию визуализации доменной структуры и локального переключения в отдельных зернах сегнетоэлектрической керамики.

Влияние легирования на исходную доменную структуру

Исследовалась исходная доменная структура в сегнетоэлектрических керамиках BFO, легированной Sm и в KNN, легированной Sr. Исследование керамики BFO методом СМПО показали, что известное изменение фазового состава с увеличением степени легирования Sm [11] сопровождается изменением формы доменов (Рисунок 16) от полосовой к неправильной. Кластеры полярной фазы являются преимущественно полидоменными. Размер доменов уменьшается с увеличением степени легирования от 400-600 нм для BFO-8%Sm до 50-200 нм для BFO-12%Sm.

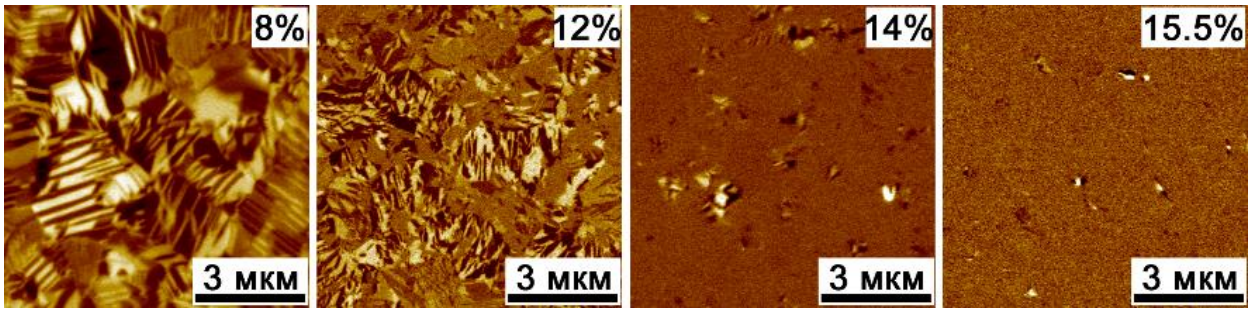

Рисунок 16 СМПО изображения доменной структуры керамики BFO с различной степенью легирования Sm.

Увеличение степени легирования Sr керамики KNN приводило к уменьшению среднего размера доменов и зерен (Рисунок 17). Анализ СМПО изображений позволил выявить изменение от квазипериодических полосовых доменных структур типа “рыбья кость”, “водяной знак” и “зигзаг” в крупных зернах при легировании менее 1 % Sr [12] к монодоменным зернам при легировании более 6 % Sr.

С помощью СМПО было выявлено увеличение доли вторичной несегнетоэлектрической фазы [13] при увеличении степени легирования (Рисунок 17).

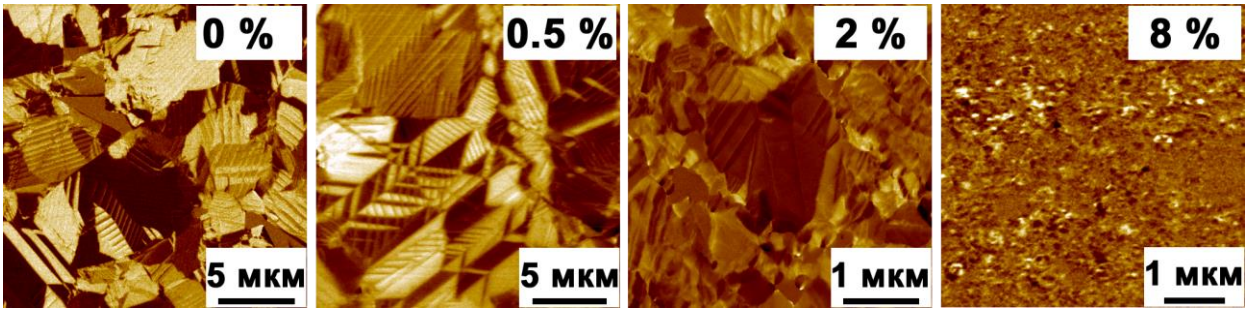

Рисунок 17 СМПО изображения керамики KNN с различной степенью легирования Sr.

Средний размер доменов определялся из СМПО изображений с использованием автокорреляционной функции [14]. При уменьшении размеров зерен уменьшался средний размер доменов и доля квазипериодических доменов.

Роль заряженных доменных стенок в диэлектрической релаксации в KNN

Известно, что заряженные доменные стенки (ЗДС) обладают аномальными характеристиками, в частности, их электропроводность на несколько порядков больше, чем в объеме сегнетоэлектрика и нейтральных стенок [15]. Недавно было экспериментально показано, что большая часть доменных стенок является заряженными [16]. Нами на примере керамики KNN с различным содержанием Sr рассмотрено влияние ЗДС на диэлектрические характеристики. Поэтому исследовалась связь между увеличением диэлектрической проницаемости в легированных керамиках и концентрацией доменных стенок в керамиках KNN с содержанием Sr ниже 2% с полидоменными зернами и достаточно большими доменами. Концентрация стенок определялась с помощью анализа СМПО изображений в предположении, что ширина доменной стенки равна 1 нм, и концентрация однородна в объеме образца (Рисунок 18а,б). С ростом степени легирования увеличивались концентрация доменных стенок и низкочастотная диэлектрическая проницаемость (f=10 Гц) (Рисунок 18в).

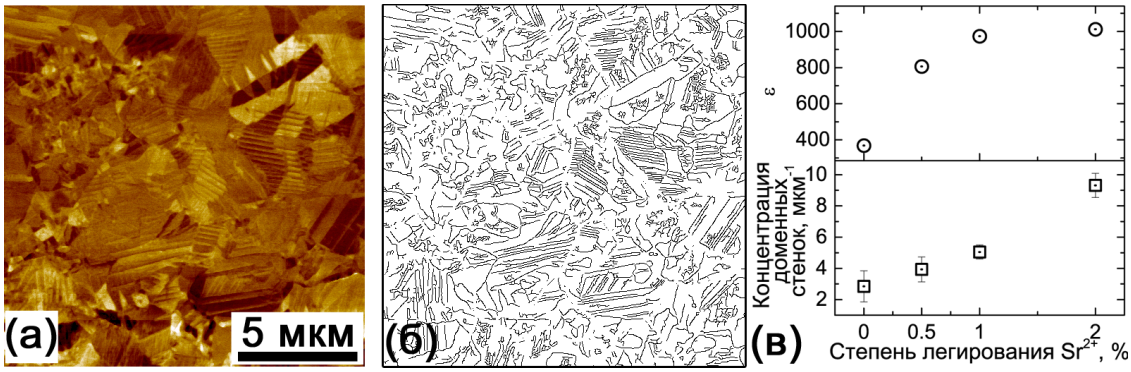

Рисунок 18 (а) СМПО изображение латеральной компоненты пьезоэлектрического отклика. (б) Доменные стенки, выявленные при помощи анализа СМПО изображения (границы зерен исключены). (в) Зависимость диэлектрической проницаемости и концентрации доменных стенок от степени легирования.

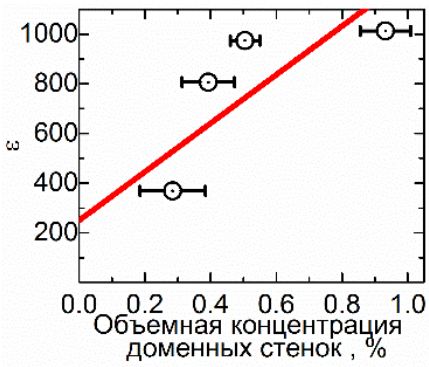

Рисунок 19 Экспериментальные данные и теоретическая зависимость (5) диэлектрической проницаемости от объемной доли доменных стенок

Наблюдаемое увеличение диэлектрической проницаемости было отнесено за счет роста концентрации ЗДС, как проводящих включений в диэлектрической матрице, что создает эффект релаксации Максвелла-Вагнера. Предполагалось, что доля ЗДС не зависела от степени легирования. Было показано, что концентрация границ зерен, как альтернативных проводящих неоднородностей, значительно меньше, чем ЗДС, поэтому их вклад не учитывался. ЗДС рассматривались как проводящие эллипсоиды с соотношением сторон *n* равным отношению между средним размером зерна и толщиной доменной стенки. Значение диэлектрической проницаемости ЗДС было выбрано равным диэлектрическая проницаемость параэлектрической фазы KNN [17]. При таком рассмотрении модель Максвелла – Вагнера – Силларса [18] приводящую к возникновению к дисперсии Дебаевского типа:

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_1 + \frac{\varepsilon_1 nq}{1+\omega^2\tau^2}, \qquad (5)$$

где ε_1 диэлектрическая проницаемость материала, $\tau = \varepsilon_1 \cdot n/4\pi\sigma_2$ – время релаксации, σ_2 – проводимость доменных стенок, q – объемная доля доменных стенок.

Аппроксимация экспериментальных данных (Рисунок 19) позволила получить значение эффективной проводимости ЗДС ($\sigma = 2\ 10^{-7}$ Ом$^{-1}$см$^{-1}$), которое всего на два порядка выше объемной [19], однако высокая концентрация ЗДС может приводить к значительному изменению диэлектрической проницаемости. Необходимо отметить, что существующие методики не позволяют измерить реальные значения разброса проводимости доменных стенок. Таким образом предложенная упрощенная модель качественно описывает рост диэлектрической проницаемости с увеличением концентрации стенок.

Локальное переключение поляризации в отдельном зерне

Для измерения зависимости размера домена от длительности приложения поля проводилась запись одиночных доменов проводящим зондом СЗМ с приложением переключающих импульсов в одной и той же точке с визуализацией доменной структуры после каждого импульса (Рисунок 20а).

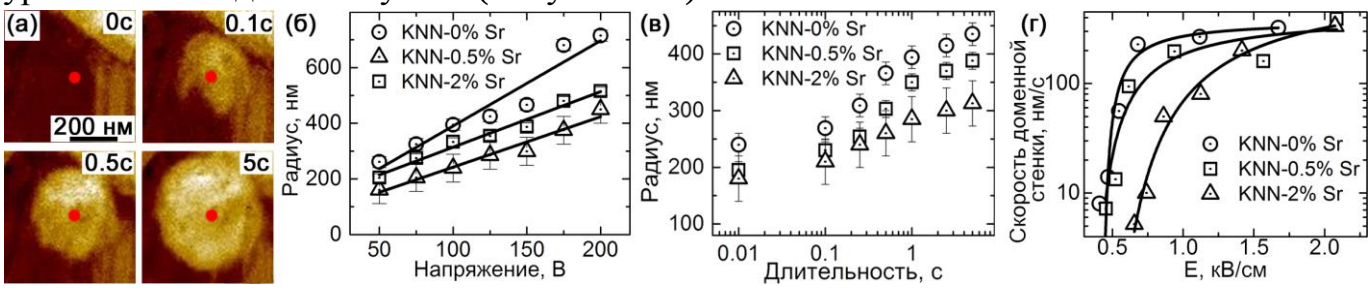

Рисунок 20 (а) СМПО изображения при локальном переключении в KNN-2% Sr до переключения и после серии импульсов длительностью: 0.15, 0.5 и 5 с, приложенной к одной точке поверхности, Зависимости эффективного радиуса домена от: (б) амплитуды и (в) длительности импульса. Зависимость скорости движения доменной стенки от среднего значения поля на стенке, аппроксимированная выражением (6).

Эффективный радиус домена рассчитывался как $R_{eff} = \sqrt{A/\pi}$, где A – площадь домена. Локальное переключение поляризации в KNN со степенью легирования более 2% не приводило к изменениям доменной структуры, что обусловлено полным обратным переключением образующихся доменов [20].

Эффективный радиус доменов в KNN с 0-2% Sr линейно растет с увеличением амплитуды приложенного импульса, а с увеличением длительности –логарифмическому закону (Рисунок 20б,в), что типично сегнетоэлектрических материалов [4]. Скорость доменной стенки была рассчитана как производная зависимости радиуса домена от длительности импульса. Поле от зонда было рассчитано с помощью модели точечного заряда с поправкой, учитывающей емкость зонда [21]. Было рассчитано электрическое поле на доменной стенке (на расстоянии $r = R_{eff}$) для различных моментов времени. Полевая зависимость скорости стенки (Рисунок 20г) была аппроксимирована выражением [22]:

$$v(E) = v_0 exp\left(-\frac{E_{ac}}{E-E_b}\right), \quad (6)$$

где E_{ac} – поле активации для движения стенки, E_b – поле смещения, v_0 – максимальная скорость движения доменной стенки.

Таблица 1 – Параметры локального переключения в керамика: E_{ac} – поле активации, E_b – поле смещения.

Образец	E_{ac}, кВ/см	E_b, кВ/см
KNN	0.2±0.1	0.3±0.1
KNN-0.5% Sr	0.6±0.4	0.3±0.1
KNN-2% Sr	1.7±0.8	0.3±0.1
BFO-12%Sm	3.0±0.8	-0.2±0.3
BCZT	0.6±0.1	0.03±0.1

Видно, что увеличение степени легирования Sr приводит к резкому увеличению поля активации, а поле смещения не зависит от легирования (Табл. 1). Увеличение поля активации было отнесено за счет уменьшения времени объемного экранирования [23], что может быть вызвано увеличением объемной проводимости за счет увеличения концентрации дефектов и ростом концентрации границ зерен и доменных стенок. Границы зерен затрудняют движение доменных стенок, что приводит к отсутствию стабильного переключения в высоколегированных керамиках. В керамиках BFO-12%Sm и BCZT были рассчитаны аналогичные параметры.

Релаксация индуцированной доменной структуры в CBZT

Процесс самопроизвольного обратного переключения - релаксации записанной доменной структуры был исследован в BCZT. Квадратная доменная структура (Рисунок 21) была создана сканированием области 3x3 мкм^2 с приложением напряжения +10В. После этого внутри этой области была создана меньшая квадратная область размером 1.5x1.5 мкм^2 с приложением напряжения -10В. Полученная структура визуализировались каждые 15 мин. Площадь структуры значительно уменьшалась до полного исчезновения через несколько часов (Рисунок 21).

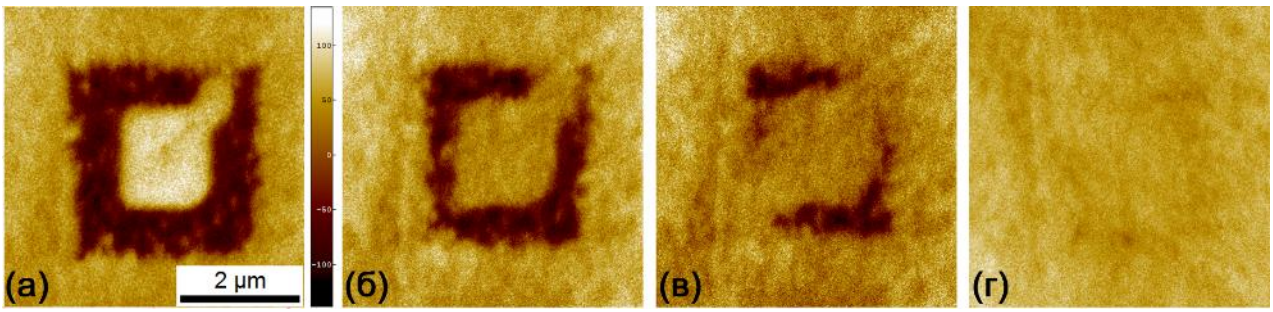

Рисунок 21 Уменьшение созданной доменной структуры от времени. СМПО изображения через: (а) 2 мин, (б) 95 мин, (в) 168 мин, и (г) 294 мин после переключения.

Процесс релаксации доменной структуры был рассмотрен как результат эволюции доменной структуры под действием поля обратного переключения E_{bs}, которое соответствует значению остаточного деполяризующего поля E_{rd}, экспоненциально уменьшающегося из-за объемного экранирования [9]:

$$E_{bs}(t) = E_{rd}(t)e^{-t/\tau} \tag{7}$$

где τ – характерное время объемного экранирования

Если внешняя и внутренняя границы квадратной доменной структуры независимо двигаются навстречу друг другу, то площадь переключенной области зависит от времени как (Рисунок 22):

$$S(t) = L(t)^2 - l(t)^2, \tag{8}$$

где $L(t)$ и $l(t)$ – линейные размеры внешнего и внутреннего квадратов.

С учетом линейной зависимости скорости движения стенки от поля [9]:

$$v(E,t) = \mu\left(E_{rd}e^{-t/\tau} - E_{th}\right) \tag{9}$$

где μ – подвижность доменной стенки, E_{th} – пороговое поле

В таком случае изменение площади структуры от времени можно записать в виде:

$$\frac{d(\Delta S(t)/S(0))}{dt} = \frac{4\mu}{\Delta L}\left(E_{rd}e^{-t/\tau} - E_{th}\right), \tag{10}$$

где $\Delta S = S(0) - S(t)$, $\Delta L = L(0) - l(0)$.

Аппроксимация экспериментальных данных (Рисунок 21) выражением (10) позволила извлечь время релаксации τ = 220 мин.

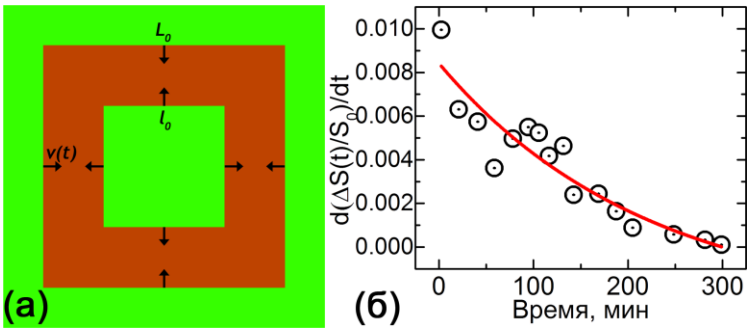

Рисунок 22 (а) Схематическое изображение доменной структуры. (б) Зависимость нормированной площади структуры от времени. Экспериментальные точки аппроксимированы уравнением (10).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

Проведенные систематические исследования закономерностей формирования микро- и нанодоменной структуры при локальном переключении на неполярном срезе в монокристаллах конгруэнтного ниобата лития и ниобата лития, легированного 5% оксидом магния и бессвинцовых пьезокерамик BFO:Sm, KNN:Sr и BCZT, позволили сделать следующие **основные выводы**:

1) Впервые исследован рост доменов в полярном направлении с высоким пространственным разрешением и предложена оригинальная модель роста за счет генерации ступеней и движения заряженных кинков.
2) Исследован рост изолированных доменов при локальном переключении поляризации на неполярных срезах MgO:LN. Выявлено три основных режима чередования длин доменов: однородный, квазипериодический и хаотический.
3) Обнаружено формирование самоорганизованной доменной структуры на неполярных срезах CLN при сканировании зондом СЗМ с приложением напряжения. Выявлены режимы кратного увеличения периода структур.
4) Впервые обнаружено формирование самоорганизованной доменной структуры при сканировании заземленным зондом СЗМ без приложения напряжения. Выявлены режимы чередования длин доменов: однородный, с удвоением и с учетверением периода, и хаотический.
5) Предложена модель взаимодействия доменов с заряженными доменными стенками на неполярном срезе. Моделирование позволило получить все наблюдаемые режимы и построить фазовую диаграмму режимов от поля и интервала между доменами.
6) Показано, что значительное увеличение диэлектрической проницаемости с ростом степени легирования в пьезокерамике KNN:Sr можно отнести за счет увеличения концентрации заряженных доменных стенок, играющих роль проводящих включений в диэлектрической матрице.
7) Исследования локального переключения поляризации в отдельных зернах пьезокерамик KNN:Sr, BFO:Sm, BCZT показали, что кинетика доменных стенок подчиняется активационному закону с учетом поля смещения.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Pertsev, N. A. Theory of the banded domain structure in coarse-grained ferroelectric ceramics / N. A. Pertsev, G. Arlt // Ferroelectrics. – 1992. Vol. 132. –№ 1. – P. 27–40.
2. Shur, V. Ya. Micro- and nano-domain engineering in lithium niobate / V. Ya. Shur, A. R. Akhmatkhanov, I. S. Baturin // Appl. Phys. Rev. – 2015. – Vol. 2. – P. 040604
3. Aoki, T. High-density ferroelectric recording using a hard disk drive-type data storage system / T. Aoki, Y. Hiranaga, Y. Cho // J. Appl. Phys. – 2016. – Vol. 119. – № 18. – P. 184101.
4. Local polarization dynamics in ferroelectric materials / S. V. Kalinin et al. // Reports Prog. Phys. – 2010. – Vol. 73. – № 5. – P. 056502.
5. Lead-free piezoceramics – Where to move on? / C.-H. Hong et al. // J. Mater. – 2016. – Vol. 2. – № 1. – P. 1–24.
6. Pertsev, N. A. Subsurface nanodomains with in-plane polarization in uniaxial ferroelectrics via scanning force microscopy / N. A. Pertsev, A. L. Kholkin // Phys. Rev. B. – 2013. – Vol. 88. – № 17. – P. 1–6.

7. Symmetry breaking and electrical frustration during tip-induced polarization switching in the non-polar cut of lithium niobate single crystals / A. V. Ievlev et al. // ACS Nano. – 2015. – Vol. 9. – № 1. – P. 769–777.
8. Influence of adsorbed surface layer on domain growth in the field produced by conductive tip of scanning probe microscope in lithium niobate / V. Ya. Shur. et al. // J. Appl. Phys. – 2011. – Vol. 110. – № 5. – P. 052017.
9. Shur, V. Ya. Kinetics of ferroelectric domains: Application of general approach to $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ / V. Ya. Shur // J. Mater. Sci. – 2006. – Vol. 41. – P. 199–210.
10. Intermittency, quasiperiodicity and chaos in probe-induced ferroelectric domain switching / A. V. Ievlev et al. // Nat. Phys. – 2014. –Vol. 10. – № 1. – P. 59–66.
11. Dual strain mechanisms in a lead-free morphotropic phase boundary ferroelectric / J. Walker et al. // Sci. Rep. – 2016. –Vol. 6 – P. 19630.
12. Domain structure of potassium-sodium niobate ceramics before and after poling / Qin Y. et al. // J. Am. Ceram. Soc. – 2015. – Vol. 98 – № 3. – P. 1027–1033.
13. The influence of different niobium pentoxide precursors on the solid-state synthesis of potassium sodium niobate / J. Hreščak et al. // J. Eur. Ceram. Soc. – 2013. – Vol. 33. – № 15–16. – P. 3065–3075.
14. Shvartsman, V. V. Polar nanodomains and local ferroelectric phenomena in relaxor lead lanthanum zirconate titanate ceramics / V. V. Shvartsman, A. L. Kholkin // Appl. Phys. Lett. – 2005. – Vol. 86. – № 20. – P. 202907.
15. Static conductivity of charged domain walls in uniaxial ferroelectric semiconductors / E. A. Eliseev et al. // Phys. Rev. B. – 2011. – Vol. 83 – № 23. – P. 1–8.
16. Experimental evidence of charged domain walls in lead-free ferroelectric ceramics: light-driven nanodomain switching / F. Rubio-Marcos et al. // Nanoscale. – 2018. – Vol. 10. – № 2. – P. 705–715.
17. Strontium Doped $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ Based Piezoceramics / B. Malic et al. // Ferroelectrics. – 2005. – Vol. 314. – № 1. – P. 149–156.
18. Sillars, R. W. The properties of a dielectric containing semiconducting particles of various shapes / R. W. Sillars // J. Inst. Electr. Eng. – 1937. – Vol. 80. – P. 378–394.
19. Impedance analysis and conduction mechanisms of lead free potassium sodium niobate (KNN) single crystals and polycrystals: A comparison study / M. A. Rafiq et al. // Cryst. Growth Des. – 2015. – Vol. 15. – № 3. – P. 1289–1294.
20. Shur, V. Ya. Kinetics of polarization reversal in normal and relaxor ferroelectrics: Relaxation effects / V. Ya. Shur // Phase Transitions. – 1998. – Vol. 65. – № 1–4. – P. 49–72.
21. Dynamics of ferroelectric domain growth in the field of atomic force microscope / A. Agronin et al. // J. Appl. Phys. – 2006. – Vol. 99. – № 10. – P. 104102.
22. Merz, W. J. Domain formation and domain wall motions in ferroelectric $BaTiO_3$ single crystals / W. J. Merz // Phys. Rev. – 1954. – Vol. 95. – № 3. – P. 690–698.
23. Characterization of Bulk Screening in Single Crystals of Lithium Niobate and Lithium Tantalate Family / I. S. Baturin et al. // Ferroelectrics. – 2008. – Vol. 374. – № 1. – P. 1–13.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:

1. Shur V.Ya. Self-assembled domain structures: From micro- to nanoscale / V.Ya. Shur, A.R. Akhmatkhanov, A.I. Lobov, **A.P. Turygin** // J. Adv. Dielectr. – 2015. – Vol.5. – P. 1550015. (Web of Science)
2. Tip-induced domain growth on the non-polar cuts of lithium niobate single-crystals / D.O. Alikin, A.V. Ievlev, **A.P. Turygin**, A.I. Lobov, S.V. Kalinin, V.Ya. Shur // Appl. Phys. Lett. – 2015. – Vol. 106. – № 18. – P. 182902. (Web of Science)
3. Domain structures and local switching in lead-free piezoceramics $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.90}Zr_{0.10}O_3$ / **A.P. Turygin**, M. M. Neradovskiy, N. A. Naumova, D. V. Zayats, I. Coondoo, A. L. Kholkin and V. Ya. Shur // J. Appl. Phys. – 2015 – Vol. 118. – №7 –P. 072002. (Web of Science)
4. The effect of phase assemblages, grain boundaries and domain structure on the local switching behavior of rare-earth modified bismuth ferrite ceramics / D.O. Alikin, **A.P. Turygin**, J. Walker, A. Bencan, B.

Malic, T. Rojac, V.Ya. Shur, A.L. Kholkin // Acta Materialia. – 2017. – Vol. 125. – P. 265-273. (Web of Science)
5. Ferroelectric domain structure and local piezoelectric properties of lead-free $(Ka_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ and $BiFeO_3$-based piezoelectric ceramics / D. Alikin, **A. Turygin**, A. Kholkin, V. Shur // Materials – 2017 – Vol. 10. – № 1. – P. 47. (Web of Science)
6. Dielectric relaxation and charged domain walls in $(K,Na)NbO_3$-based ferroelectric ceramics / A.A. Esin, D.O. Alikin, **A.P. Turygin**, A.S. Abramov, J. Hrescak, J. Walker, T. Rojac, A. Bencan, B. Malic, A.L. Kholkin, V.Ya. Shur // J. Appl. Phys. – 2017. Vol. 121. – № 7. – P. 074101. (Web of Science)
7. Characterization of domain structure and domain wall kinetics in lead-free Sr^{2+} doped $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ piezoelectric ceramics by piezoresponse force microscopy / **A.P. Turygin**, D.O. Alikin, A.S. Abramov, J. Hrescak, J. Walker, A. Bencan, T. Rojac, B. Malic, A. L. Kholkin, V.Ya. Shur // Ferroelectrics. – 2017– Vol. 508. –№ 1. – P. 77–86. (Web of Science)
8. The Formation of Self-Organized Domain Structures at Non-Polar Cuts of Lithium Niobate as a Result of Local Switching by an SPM Tip / **A.P. Turygin**, D.O. Alikin, Yu.M. Alikin, V.Ya. Shur // Materials. – 2017. – Vol. 10. – № 10. – P. 1143. (Web of Science)
9. Self-organized formation of quasi-regular ferroelectric domain structure on the non-polar cuts by grounded AFM tip / **A.P. Turygin**, D.O. Alikin, M.S. Kosobokov, A.V. Ievlev, V.Ya. Shur // ACS Appl. Mat. Int. – 2018. – Vol. 10. – № 42. – P. 36211–36217. (Web of Science)