УДК 537.226.4 *Оригинальная статья*

Эффект импринта в тонких сферолитовых пленках цирконата-титаната свинца

С.В. Сенкевич[1,2], В.П. Пронин[2], И.В. Рыжов[2], М.В. Старицын[3], А.Р. Дункабаш[4], Е.Ю. Каптелов[1], И.П. Пронин[1]

[1]ФГБУН «Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН»
194021, Россия, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26
[2]ФГБУ ВО «Российский государственный педагогический университет им. А И. Герцена»
191186, Россия, Санкт-Петербург, Наб. реки Мойки, 48
[3]ФГУП Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» им. И.В. Горынина НИЦ «Курчатовский институт»
191015, Россия, Санкт-Петербург, ул. Шпалерная, 49
[4]ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна»
191186, Россия, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18
SenkevichSV@mail.ioffe.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2026.18.133

Аннотация: Проведены исследования микроструктуры и импринта (внутреннего поля) в сферолитовых тонких пленках цирконата-титаната свинца, сформированных двухстадийным методом высокочастотного магнетронного осаждения на подложке *Pt*/TiO_2/SiO_2/*S*i при различных температурах кристаллизации фазы перовскита (T_{ann} = 580-650°C). Пленки подвергались воздействию температуры, приложению сильного внешнего поля и длительному старению. Исследование микроструктуры методами растровой электронной микроскопии показало, что увеличение T_{ann} приводило к резкому (в 5-10 раз) увеличению скорости поворота кристаллической решетки, которая связана с рекристаллизацией фазы перовскита, сопровождавшейся увеличением ее плотности. Обнаружено, что величина и ориентация внутреннего поля в пленках, определенного из петель диэлектрического гистерезиса, зависели от «фазового» состояния пленок. Длительное старение (~ 10^8 с) слабо сказывалось на внутреннем поле в «рыхлой» фазе. В «плотной» фазе старение приводило к сильному изменению величины и направления вектора внутреннего поля. Предполагается, что наблюдаемые изменения обусловлены сильной изгибной деформацией кристаллической решетки и, как следствие, направленной диффузией заряженных кислородных вакансий в сторону верхнего интерфейса пленок. В работе обсуждается роль электронной подсистемы и заряженных кислородных вакансий в формировании импринта (внутреннего поля) и перераспределения зарядов по толщине пленок в результате внешних воздействий и времени.

Ключевые слова: высокочастотное магнетронное осаждение, тонкие пленки цирконата-титаната свинца, сферолитовая микроструктура, кислородные вакансии, эффект Горского.

Сенкевич Станислав Викторович – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН», ФГБУ ВО «Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена»
Пронин Владимир Петрович – д.ф.-м.н., профессор кафедры теоретической физики и астрономии, ФГБУ ВО «Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена»
Рыжов Игорь Викторович – к.ф.-м.н., доцент кафедры теоретической физики и астрономии, ФГБУ ВО «Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена»

© С.В. Сенкевич, В.П. Пронин, И.В. Рыжов, М.В. Старицын, А.Р. Дункабаш, Е.Ю. Каптелов, И.П. Пронин, 2026

Старицын Михаил Владимирович – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, ФГУП Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» им. И.В. Горынина НИЦ «Курчатовский институт»
Дункабаш Анифе Ридвановна – ассистент кафедры физики, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна»
Каптелов Евгений Юрьевич – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН»
Пронин Игорь Петрович – д.ф.-м.н., старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник, ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН»

Original paper

Imprint effect in spherulitic lead zirconate titanate thin films

S.V. Senkevich[1,2], V.P. Pronin[2], I.V. Ryzhov[2], M.V. Staritsyn[3], A.R. Dunkabash[4], E.Yu. Kaptelov[1], I.P. Pronin[1]
[1]*Ioffe Institute, Saint Petersburg, Russia*
[2]*Herzen State Pedagogical University of Russia, Saint Petersburg, Russia*
[3]*NRC Kurchatov Institute, CRISM Prometey, Saint Petersburg, Russia*
[4]*Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Saint Petersburg, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2026.18.133

Abstract: We investigated the microstructure and imprint (internal field) of spherulitic lead zirconate titanate thin films formed via a two-stage radio frequency magnetron sputtering process on $Pt/TiO_2/SiO_2/Si$ substrates at various perovskite phase crystallization temperatures (T_{ann} = 580–650°C). The films were subjected to a thermal treatment and application of a strong external field, and prolonged aging. Microstructural analysis using scanning electron microscopy revealed that increasing T_{ann} led to a sharp increase (by a factor of 5-10) in the crystal lattice rotation rate; this effect is attributed to the recrystallization of the perovskite phase, accompanied by an increase in its density. It was found that the magnitude and orientation of the internal field in the films, determined from dielectric hysteresis loops, depended on the «phase» state of the films. Long-term aging (~ 10^8 s) had little effect on the internal field in the loose phase. In the dense phase, aging led to a significant change in the magnitude and direction of the internal field vector. The observed changes are attributed to strong bending deformation of the crystal lattice and the resulting directed diffusion of charged oxygen vacancies toward the upper film interface. The study discusses the role of the electronic subsystem and charged oxygen vacancies in the formation of the imprint (internal field) and in charge redistribution across the film thickness under the influence of external factors and the passage of time.

Keywords: radio frequency magnetron sputtering, lead zirconate titanate thin films, spherulitic microstructure, oxygen vacancies, Gorsky effect.

Stanislav V. Senkevich– Ph. D., Senior Researcher, Ioffe Institute, ORCID: 0000-0002-4503-1412
Vladimir P. Pronin – Dr. Sc., Professor, The Herzen State Pedagogical University of Russia, ORCID: 0000-0003-0997-1113
Igor V. Ryzhov – PhD, Associate Professor, The Herzen State Pedagogical University of Russia, ORCID: 0000-0002-9878-4338
Mikhail V. Staritsyn – Ph. D., Senior Researcher, NRC Kurchatov Institute, CRISM Prometey, ORCID: 0000-0002-0088-4577
Anife R. Dunkabash – Assistant, Department of Physics, Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, ORCID: 0000-0003-0202-1502
Evgeny Y. Kaptelov – Ph. D., Senior Researcher, Ioffe Institute, ORCID: 0000-0002-7423-6943
Igor P. Pronin – Dr. Sc., Leading Researcher, Ioffe Institute, ORCID: 0000-0003-3749-8706

Поступила в редакцию/received: 21.07.2026; после рецензирования/revised: 20.08.2026; принята/accepted: 26.08.2026.

1. Введение

Одним из физических явлений, оказывающим существенное влияние на функциональные свойства тонких сегнетоэлектрических пленок,

является импринт, под которым понимается наличие в пленке внутреннего электрического поля. Это поле проявляется в виде смещения петель диэлектрического гистерезиса ($P-V$ кривых) или вольт-фарадных ($C-V$ кривых) характеристик вдоль оси абсцисс [1]. При использовании сегнетоэлектрических пленок в элементах неразрушающей памяти наличие такого поля является паразитным явлением, поскольку для переключения поляризации в плоском тонкопленочном сегнетоэлектрическом конденсаторе требуется приложение внешнего поля различных величин. При наличии сильного внутреннего поля переключающего поля может не хватить для переориентации поляризации в направлении, противоположном внутреннему полю, что будет означать выход из строя элементов памяти. Судя по непрекращающимся публикациям, однозначное понимание природы импринта в тонкопленочных сегнетоэлектриках к настоящему времени отсутствует. Это требует проведения дальнейших исследований, востребованных в приложениях тонких пленок цирконата-титаната свинца (ЦТС), феррита висмута, оксидов гафния-циркония, перспективных в элементах памяти [2-4].

С явлением импринта связывают формирование в свежеприготовленных пленках униполярности, которую с начала 90-х годов прошлого века стало принятым называть самополяризацией (self-polarization) [5-7]. Если при использовании сегнетоэлектрических пленок в элементах неразрушаемой памяти импринт – явление нежелательное, то для устройств микроэлектромеханики (МЭМС) импринт и самополяризация оказываются полезным явлением, поскольку пропадает необходимость в проведении поляризационной процедуры и повышается устойчивость макроскопического полярного состояния к внешним воздействиям (электрическим полям, механическим напряжениям, температуре) [8, 9].

Анализ ранее проведенных исследований природы внутреннего поля сводится к действию двух условно различных физических механизмов:

- градиента механических напряжений по толщине пленки;
- коллективного поляризующего действия имеющихся в тонкой пленке зарядов или потенциалов.

В первом случае имеется в виду флексоэлектрический (механоэлектрический) эффект, который вызван взаимным перемещением катионов и анионов в пределах элементарной ячейки в тонкой пленке под действием изгибного механического напряжения [10, 11]. Причиной появления механического изгиба в системе «тонкая пленка ЦТС – кремниевая подложка» может быть различие в температурных коэффициентах линейного расширения ЦТС и кремния [12]. Еще больший механический изгиб наблюдался в сферолитовых пленках ЦТС,

отличающихся большими (в несколько десятков микрометров) размерами сферолитовых блоков [13]. Во втором случае механизм формирования внутреннего поля и самополяризации связывается, в основном, с действием объемного заряда, локализованного на интерфейсах или в объеме тонкопленочного сегнетоэлектрика [7, 9, 10] или с неоднородным распределением зарядов и их диффузией по ее толщине [14].

Целью настоящего исследования являлось изучение импринта в тонких пленках ЦТС, отличающихся сферолитовой микроструктурой, при воздействии температуры, сильных переменных электрических полей и в процессе длительного старения.

2. Объекты и методы исследования

Тонкие пленки ЦТС изготавливались двухстадийным методом ВЧ магнетронного распыления керамической мишени [13]. На первой стадии осаждение пленок проводилось при температуре разогрева подложки плазмой (~ 120°C), на второй – для кристаллизации фазы перовскита отжигались на воздухе в течение 1 часа при температурах в диапазоне T_{ann} = 580-650°C. Состав распыляемой керамической мишени соответствовал области морфотропной фазовой границы $PbZr_{0.54}Ti_{0.46}O_3$ +10% мол. PbO. Подложкой служила платинированная пластина кремния ($Pt / TiO_2 / SiO_2 / Si$). Толщина пленок составляла ~1000 нм. Для изучения электрофизических свойств на свободной поверхности пленок формировались контактные площадки из платины размером 200×200 мкм с образованием массива тонкопленочных $Pt / ЦТС / Pt$ конденсаторов.

Кристаллическая структура и фазовое состояние контролировались оптически и с помощью рентгеноструктурного фазового анализа (Дрон-3). Для получения картин дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ) использовался растровый электронный микроскоп (РЭМ) Lyra 3 (Tescan), Состав пленок определялся методом электронно-зондового рентгеновского микроанализа с использованием энергодисперсионной приставки (X-Max 50). Энергия зондирующего электронного пучка составляла 12 кэВ.

Величина и направление внутреннего поля E_{in} определялись по сдвигу петель диэлектрического гистерезиса ($P-V$) вдоль оси абсцисс, полученных по модифицированной схеме Сойера-Тауэра. Частота подаваемого напряжения составляла 1 кГц.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

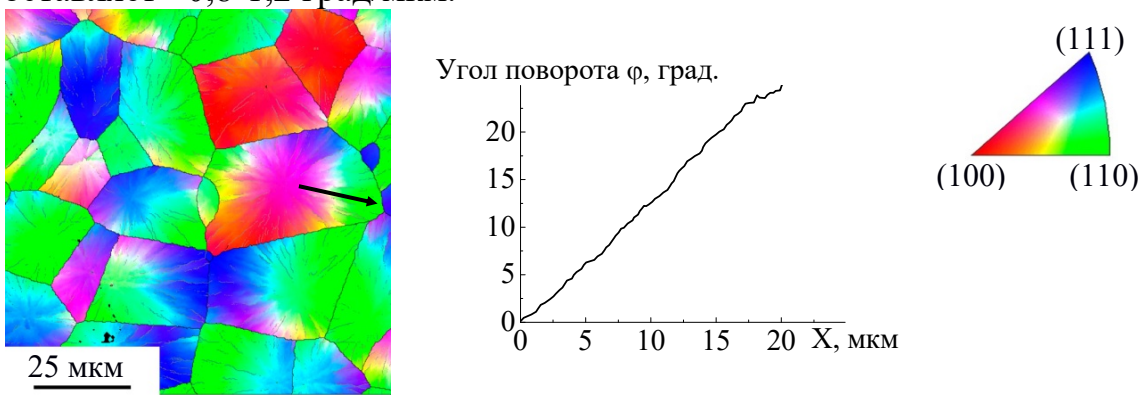
Данные оптической микроскопии и рентгеноструктурного анализа показали, что все сформированные в работе пленки были однофазными и поликристаллическими. В Таблице 1 приведены данные об элементном

соотношении атомов свинца и суммы атомов циркония и титана $Pb/(Zr+Ti)$ в зависимости от T_{ann}. Видно, что с ростом T_{ann} избыток свинца в виде нановключений его оксида, обычно располагающийся на границах верхнего и нижнего интерфейсов пленки, а также в межкристаллитном пространстве [15], существенно снижается. Такие изменения связаны с аномально высокой летучестью паров оксида свинца при повышенных температурах.

Таблица 1. Элементное соотношение атомов свинца, циркония и титана в пленках ЦТС, сформированных при различных температурах (усреднение по 10 измерениям).

T_{ann}, °C	580	600	620	650
$Pb/(Zr+Ti)$, отн. ед.	1,10	1,07	1,07	1,03

Карты ДОРЭ свидетельствуют о блочном характере исследуемых пленок ЦТС, в которых линейный размер сферолитовых блоков с радиально-лучистой микроструктурой достигал 15-25 микрометров (см. рис. 1 а). Различная ростовая ориентация блоков, цветовой окрас которых соответствует треугольнику цветокодирования (см. рис. 1 в), говорила о поликристаллической структуре пленок. График, представленный на рис. 1 б, отражает угол поворота φ ростовой оси (кристаллической решетки) в радиальном направлении. Расчет скорости этого поворота $|grad\varphi|$ для пленок, приготовленных при T_{ann} = 600-650°C, показал, что она составляет ~0,8-1,2 град/мкм.



а б в

Рис. 1. Карта ДОРЭ тонкой сферолитовой пленки ЦТС (T_{ann} = 650°C) (а), изменение угла ростовой оси в радиальном направлении (б) и треугольник цветокодирования (в).

В пленке, сформированной при T_{ann} = 580°C, было обнаружено, что скорость поворота решетки была значительно меньше ~0,1-0,2 град/мкм. Было предположено, что в этой области температур происходит рекристаллизация фазы перовскита – из «рыхлой» в «плотную» модификацию, которая ранее наблюдалась в ряде работ [16, 17].

Величина изгибной деформации ε, рассчитанная по формуле [13, 18]:

$$\varepsilon = |grad\varphi| \times (t/2),$$

где t – толщина пленки, составила ~0,7-1% .

На рис. 2 представлены $P-V$ петли пленок, которые проходили дополнительную термообработку нагреванием до температуры Кюри. Величина E_{in} определялась по сдвигу петель при приложении переменного напряжения амплитудой 10 и 40 В (см. рис. 2). На рис. 3 представлены $P-V$ петли тех же образцов, которые были подвергнуты длительному старению ~ 10^8 с при приложении переменного напряжения амплитудой 20 и 40 В.

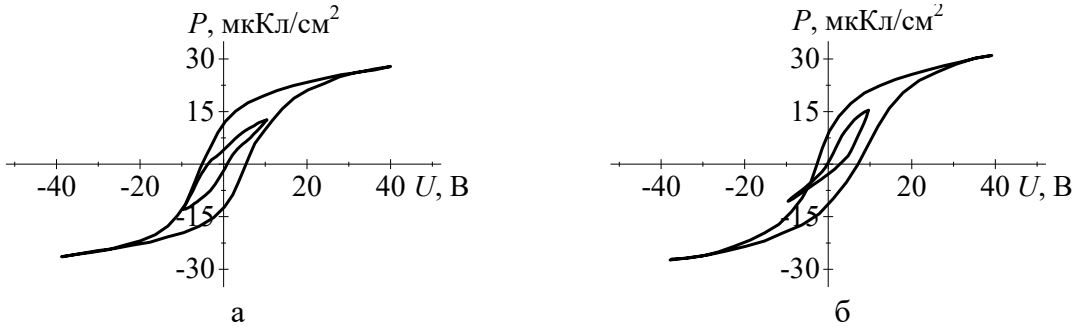


Рис. 2. Характерные петли диэлектрического гистерезиса в плёнках ЦТС, сформированных при T_{ann} (а –580°С, б – 620°С) после нагрева до температуры Кюри.

Изменение величины E_{in} в тонких пленках после термообработки, а также после длительного старения с ростом T_{ann}, представлены на рис. 4 а, б и рис. 4 в, г, соответственно. Анализ данных, представленных на рис. 4, свидетельствует о том, что процесс старения и изменение величины внутреннего поля происходят для этих пленок по-разному. В «рыхлой» пленке старение мало сказывается на величине E_{in} как в приложении слабого, величиной 100 или 200 кВ/см (см. рис. 4 а и 4 в), так и сильного поля величиной 400 кВ/см (см. рис. 4 б и 4 г). В то же время, в «плотных» пленках в слабом поле происходит изменение направления и величины внутреннего поля (см. рис. 4 в), а в сильном поле эта величина оказывается вблизи нуля (см. рис. 4 г).

Для объяснения наблюдаемых эффектов воспользуемся известными представлениями о природе внутреннего поля (импринта) и процессах диффузии атомов или вакансий, вызванной изгибной деформацией тонкой пленки, при длительном старении. Будем полагать, что внутреннее поле определяется объемным зарядом, включающим в себя электронную подсистему и положительно заряженные кислородные вакансии, определенным образом распределенные по толщине тонкой пленки. Для «рыхлой» пленки (сформированной при T_{ann} = 580°С) предполагается, что после нагрева тонкопленочного $Pt/ЦТС/Pt$ конденсатора до температуры Кюри, распределение заряженных кислородных вакансий будет равномерным по толщине пленки, а большая часть свободных электронов локализуется на глубоких ловушках вблизи нижнего интерфейса и

меньшая часть – вблизи верхнего интерфейса.

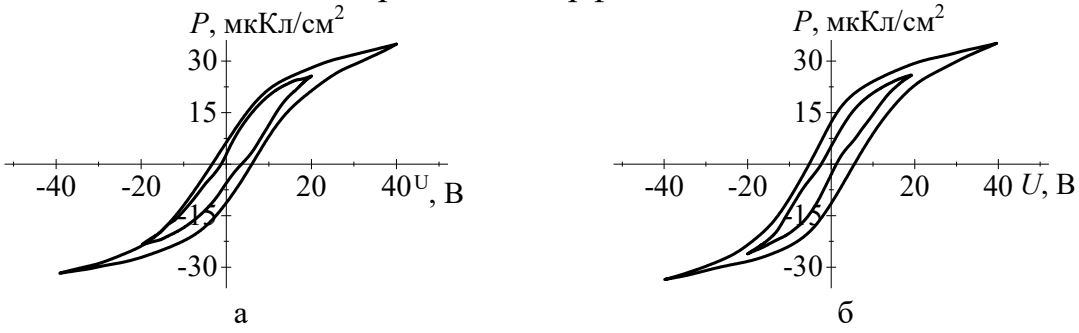


Рис. 3. Петли диэлектрического гистерезиса, для плёнок ЦТС, сформированных при температурах: а – 580°С, б – 620°С после длительного старения.

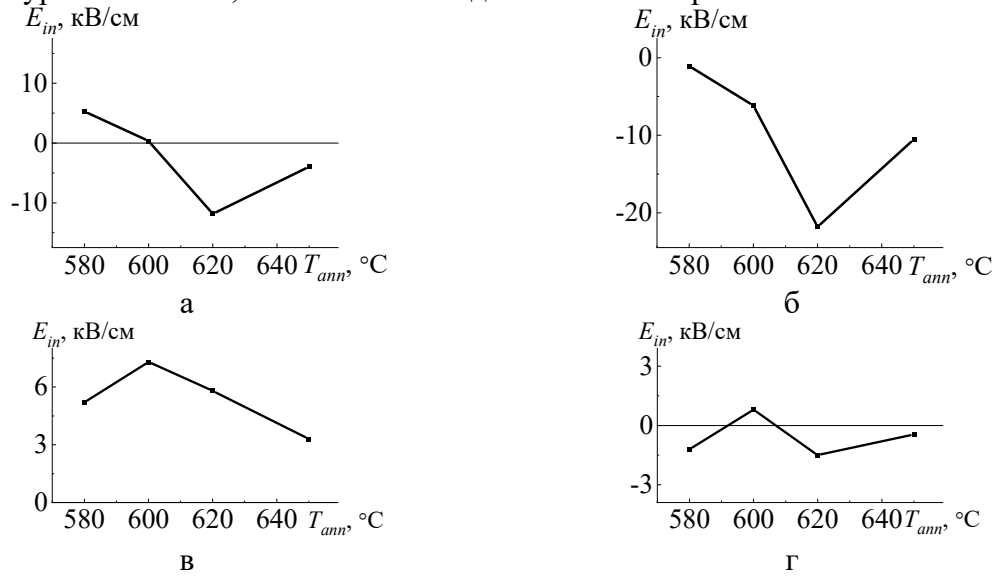


Рис. 4. Изменение величины E_{in} в тонких пленках ЦТС в зависимости от T_{ann} до (а, б) и после (в, г) длительного старения. E_{in} получены при приложении напряжения амплитудой 10 В (а), 20 В (в) и 40 В (б, г).

Такая ситуация схематично изображена на рис. 5 а. Интегральное внутреннее поле в этом случае будет направлено в сторону нижнего электрода, которое является ненулевой суммой векторов поля, изображенных стрелками на рис. 5 а. Предполагается, что приложение сильного переменного поля амплитудой 400 кВ/см будет приводить к опустошению глубоких ловушек и равномерному распределению электронов по толщине пленки. При этом интегральная величина E_{in} будет близкой к нулю (см. рис. 5 б). Таким образом, представленная на рис. 5 схема качественно отражает результат измерения E_{in} в «рыхлой» пленке до и после старения.

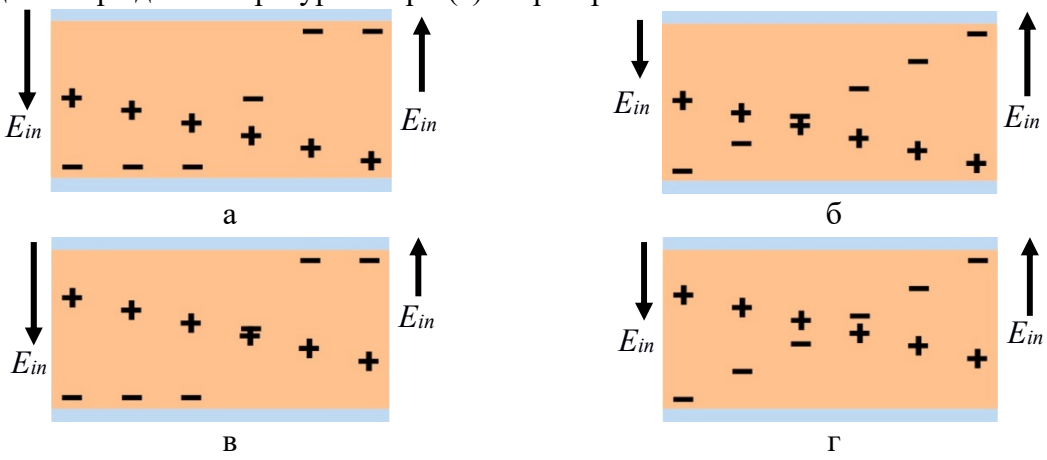
Несколько иное распределение зарядов в пленке предполагается для пленок, сформированных при больших T_{ann}. Это может быть связано с изменением механизма роста фазы перовскита и перераспределением избыточного оксида свинца по толщине [19], который, как мы

предполагаем, играет важную роль в формировании объемного заряда. Рис. 6 а отражает аналогичное рис. 5 а распределение электронной подсистемы, но иное распределение заряженных кислородных вакансий, преимущественно расположенных в нижней части пленки. Такая схема приводит к появлению интегрального внутреннего поля, ориентированного в сторону верхнего электрода. Приложение сильного поля приводит перераспределению электронной подсистемы и к увеличению E_{in}, что схематично отражено на рис. 6 б.



а б

Рис. 5. Схематическое распределение электронов и заряженных кислородных вакансий в «рыхлой» тонкой пленке после высокотемпературного нагрева *Pt* / *ЦТС* / *Pt* конденсатора до температуры Кюри (а) и при приложении сильного внешнего поля (б).



а б

в г

Рис. 6. Схематическое распределения электронов и заряженных кислородных вакансий в плотных тонких пленках, после высокотемпературного нагрева *Pt* / ЦТС / *Pt* конденсатора до температуры Кюри (а), при приложении сильного внешнего поля (б), в результате длительного старения (в) и при приложении сильного внешнего поля (г).

Старение «плотных» пленок происходит сходным образом, что отражено на рис. 4 в и 4 г. Их отличие от «рыхлой» пленки заключается в том, что процесс рекристаллизации в них прошел, и в них величина изгибной деформации оказывается в 5-10 раз больше, чем в пленке, не прошедшей рекристаллизацию. В такой деформированной кристаллической решетке можно ожидать диффузию атомов в направлении градиента деформации или движения вакансий в противоположную сторону, как схематически изображено на рис. 7. Подобный эффект направленной диффузии атомов был открыт и исследован в [20], затем использован в [21] для оценки диффузии вакансий. В [22] было предложено распространить данный подход на

направленную диффузию заряженных кислородных вакансий, рис. 7, в соответствии с которым можно ожидать диффузию заряженных кислородных вакансий в сторону верхнего интерфейса пленки. Результат этого процесса схематически отражен на рис. 6 в, в соответствии с чем изменяется ориентация вектора внутреннего поля. Приложение сильного поля проводит к опустошению глубоких ловушек и существенному уменьшению величины E_{in} (см. рис. 6 г).

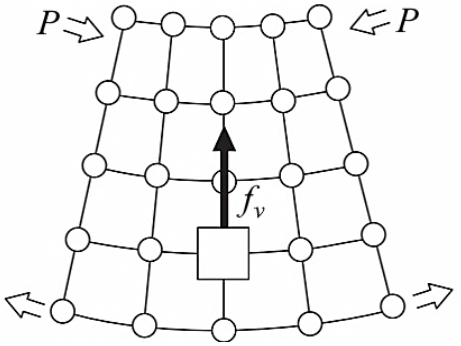


Рис. 7. Схематическое изображение движения вакансии (показано черной стрелкой) в кристаллической решетке в условиях градиента механических напряжений.

4. Заключение

Проведены исследования микроструктуры и импринта (внутреннего поля) в сферолитовых тонких пленок ЦТС, сформированных при различных температурах T_{ann}, которые затем дополнительно нагревались до температуры Кюри, подвергались приложению сильного внешнего поля и длительного старения. Обнаружено, что увеличение T_{ann} приводило к резкому увеличению скорости поворота кристаллической решетки. Предполагается, что это связано с рекристаллизации фазы перовскита - из «рыхлой» в более «плотную» ее модификацию. Выявлено, что в зависимости от T_{ann} (и от плотности) направление и величина импринта E_{in} в пленках различались. В плотных пленках длительное старение приводило к уменьшению и переориентации внутреннего поля в противоположном направлении. Качественное объяснение наблюдаемым изменениям проведено в рамках представления об объемном заряде, сформированном неоднородно распределенными по толщине тонкой пленки электронами, локализованными на глубоких ловушках, и положительно заряженными кислородными вакансиями. Предполагается, что наблюдаемые изменения E_{in} при старении обусловлены проявлением эффекта Горского, вызванного изгибной деформацией кристаллической решетки и направленной диффузией заряженных кислородных вакансий в сторону верхнего интерфейса пленок ЦТС.

Работа выполнена при поддержке внутреннего гранта РГПУ им. А.И. Герцена (проект № ВН-84).

Библиографический список:

1. **Warren, W.L.** Voltage shifts and imprint in ferroelectric capacitors / W.L. Warren, D., Dimos, G.E. Pike et al. // Applied Physical Letters. – 1995. – V. 67. – I. 6. – P. 866-868. DOI: 10.1063/1.115531.
2. **Akkopru-Akgun, B.** Tuning Nb solubility, electrical properties, and imprint through PbO stoichiometry in PZT films / B. Akkopru-Akgun, S. Trolier-McKinstry // Materials. – 2023. – V. 16. – I. 11. – Art. № 3970. – 17 p. DOI: 10.3390/ma16113970.
3. **Shen, G.Y.** Tuning self-polarization of epitaxial $BiFeO_3$ thin films through Interface effects / G.Y. Shen, L.W. Zhu, Z.G. Wang et al. // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2024. – V. 16. – I. 50. – P. 70038-70046. DOI: 10.1021/acsami.4c14995.
4. **Xie, M.** Role of domain walls on imprint and fatigue in HfO_2-based ferroelectrics / M. Xie, H. Yu, B. Zhang et al. // Physical Review B. – 2025. – V. 111. – I. 18. – Art. № 184108. – 7 p. DOI: 10.1103/PhysRevB.111.184108.
5. **Foster, N.F.** The deposition and piezoelectric characteristics of sputtered lithium niobate films / N.F. Foster // Journal of Applied Physics. – 1969. – V. 40. – I. 1. – P. 420-423. DOI: 10.1063/1.1657074.
6. **Sviridov, E.** Ferroelectric film self-polarization / E. Sviridov, I. Sem, V. Alyoshin et al. // MRS Online Proceedings Library. – 1994. – V. 361. – I. 1. – P. 141-146. DOI: 10.1557/PROC-361-141.
7. **Frey, J.** Self-polarization and texture of wet chemically derived lead zirconate titanate thin films / J. Frey, F. Schlenkrich, A. Schönecker // Integrated Ferroelectrics. – 2001. – V. 35. – I. 1-4. – P. 105-113. DOI: 10.1080/10584580108016892.
8. **Kholkin, A.L.** Self-polarization effect in $Pb(Zr,Ti)O_3$ thin films / A.L. Kholkin, K.G. Brooks, D.V. Taylor et al. // Integrated Ferroelectrics. – 1998. – V. 22. – I. 1-4. – P. 525-533. DOI: 10.1080/10584589808208071.
9. **Pronin, I.P.** Self-polarization and migratory polarization in thin-film ferroelectric capacitor / I.P. Pronin, E.Y. Kaptelov, E.A. Tarakanov at al. // Integrated Ferroelectrics. – 2002. – V. 49. – I. 1. – P. 285-294. DOI: 10.1080/10584580215468.
10. **Бурсиан, Э.В.** Поляризация сегнетоэлектрической пластины изгибом / Э.В. Бурсиан, О.И. Зайковский, К.В. Макаров // Известия АН СССР, серия физическая. – 1969. – Т. 33. – Вып. 7. – С. 1098-1101.
11. **Yudin, P.V.** Fundamentals of flexoelectricity in solids / P.V. Yudin, A.K. Tagantsev // Nanotechnology. – 2013. – V. 24. – I. 43. – Art. № 432001. – 36 p. DOI: 10.1088/0957-4484/24/43/432001.
12. **Bruchhaus, R.** Optimized PZT thin films for pyroelectric IR detector arrays / R. Bruchhaus, D. Pitzer, M. Schreiter, W. Wersing // Journal of Electroceramics. – 1999. – V. 3. – I. 2. – P. 151-162. DOI: 10.1023/A:1009995126986.
13. **Старицын, М.В.** Особенности микроструктуры и свойств тонких сферолитовых пленок ЦТС, сформированных двухстадийным методом высокочастотного магнетронного осаждения / М.В. Старицын, Д.А. Киселев, В.П. Пронин и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 196-206. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.196.
14. **Hiboux, S.** Origin of voltage offset and built-in polarization in in-situ sputter deposited PZT thin films / S. Hiboux, P. Muralt // Integrated Ferroelectrics. – 2001. – V. 36. – I. 1-4. – P. 83-92. DOI: 10.1080/10584580108015530.
15. **Афанасьев, В.П.** Особенности поведения конденсаторных структур на основе пленок цирконата-титаната свинца с избытком оксида свинца / В.П. Афанасьев, Г.Н. Мосина, А.А. Петров и др. // Письма в журнал технической физики. – 2001. – Т. 27. – Вып. 11. – С. 56-63.
16. **Krupanidhi, S.B.** Resent advances in the deposition of ferroelectric thin films / S.B. Krupanidhi // Integrated Ferroelectrics. – 1992. – V. 1. – I. 2-4. – P. 161-180. DOI: 10.1080/10584589208215709.
17. **Пронин, В.П.** Особенности формирования перовскитовой фазы в тонких поликристаллических пленках $Pb(Zr,Ti)O_3$ / В.П. Пронин, С.В. Сенкевич, Е.Ю. Каптелов, И.П. Пронин // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2010. – № 9. – С. 5-9.
18. **Kolosov, V.Yu.** Transmission electron microscopy studies of the specific structure of crystals formed by phase transition in iron oxide amorphous films / V.Yu. Kolosov, A.R. Thölén // Acta Materialia. – 2000 – V. 48. – I. 8. – P. 1829-1840. DOI: 10.1016/S1359-6454(99)00471-1.
19. **Осипов, В.В.** Внутреннее поле и самополяризация в тонких пленках цирконата-титаната свинца / В.В. Осипов, Д.А. Киселев и др. // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57. – Вып. 9. – С. 1748-1754.
20. **Gorsky, W.S.** Theorie des elastischen Nachwirkung in ungeordneten Mischkristallen (elastische Nachwirkung zweiter Art) / W.S. Gorsky // Physikalische Zeitschrift Der Sowjetunion. – 1935. – V. 8. – P. 457-471.
21. **Косевич, А.М.** Как течет кристалл / А.М. Косевич // Успехи физических наук. – 1974. – Т. 114. – Вып. 11. – С. 509-532. DOI: 10.3367/UFNr.0114.197411e.0509.
22. **Pronin, I.P.** Formation mechanisms and the orientation of self-polarization in PZT polycrystalline thin films / I.P. Pronin, S.A. Kukushkin, V.V. Spirin et al. // Materials Physics and Mechanics. – 2017. – V. 30. – I. 1. – P. 20-34.

References:

1. Warren W.L., Dimos D., Pike G.E. et al. Voltage shifts and imprint in ferroelectric capacitors, *Applied Physical Letters,* 1995, vol. 67, issue 6, pp. 866-868. DOI: 10.1063/1.115531.
2. Akkopru-Akgun B. Trolier-McKinstry S. Tuning Nb solubility, electrical properties, and imprint through PbO stoichiometry in PZT films, *Materials*, 2023, vol. 16, issue 11, art. no. 3970, 17 p. DOI: 10.3390/ma16113970.
3. Shen G.Y., Zhu L.W., Wang Z.G. et al. Tuning self-polarization of epitaxial $BiFeO_3$ thin films through Interface effects, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, vol. 16, issue 50, pp. 70038-70046. DOI: 10.1021/acsami.4c14995.
4. Xie M., Yu H., Zhang B. et al. Role of domain walls on imprint and fatigue in HfO_2-based ferroelectrics, *Physical Review B*, 2025, vol. 111, issue 18, art. no. 184108, 7 p. DOI: 10.1103/PhysRevB.111.184108.
5. Foster N.F. The deposition and piezoelectric characteristics of sputtered lithium niobate films, *Journal of Applied Physics*, 1969, vol. 40, issue 1, pp. 420-423. DOI: 10.1080/10584580215468.
6. Sviridov E. Sem I., Alyoshin V. et al. Ferroelectric film self-polarization, *MRS Online Proceedings Library,* 1994, vol. 361, issue 1, pp. 141-146. DOI: 10.1557/PROC-361-141.
7. Frey J., Schlenkrich F., Schönecker A. Self-polarization and texture of wet chemically derived lead zirconate titanate thin films, *Integrated Ferroelectrics,* 2001, vol. 35, issue 1-4, pp. 195-113. DOI: 10.1080/10584580108016892.
8. Kholkin A.L. Brooks K.G., Taylor D.V. et al. Self-polarization effect in $Pb(Zr,Ti)O_3$ thin films, *Integrated Ferroelectrics,* 1998, vol. 22, issue 1-4, pp. 525-533. DOI: 10.1080/10584589808208071.
9. Pronin I.P., Kaptelov E.Yu., Tarakanov E.A. et al. Self-polarization and migratory polarization in thin-film ferroelectric capacitor, *Integrated Ferroelectrics,* 2002, vol. 49, issue 1, pp. 285-294. DOI: 10.1080/10584580215468.
10. Bursian E.V., Zaikovski O.I., Makarov K.V. Polyarizatsiya segnetoelektricheskoj plastiny izgibom [Polarization of a ferroelectric plate by bending], *Izvestiya AN SSSR, seriya fizicheskaya* [*Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR. Physical Series]*, 1969, vol. 33, issue 7, pp. 1098-1101. (In Russian).
11. Yudin P.V., Tagantsev A.K. Fundamentals of flexoelectricity in solids, *Nanotechnology,* 2013, vol. 24, issue 43, art. no. 432001, 36 p. DOI: 10.1088/0957-4484/24/43/432001.
12. Bruchhaus R., Pitzer D., Schreiter M. et al. Optimized PZT thin films for pyroelectric IR detector arrays, *Journal of Electroceramics,* 1999, vol. 3, issue 2, pp. 151-162. DOI: 10.1023/A:1009995126986.
13. Staritsyn M.V., Kiselev D.A., Pronin V.P. et al. Osobennosti mikrostructury I svoistv tonkych sferolitovych plyonok PZT sformirovannych dvuchstadiinym vysokochastotnym metodom [Peculiarities of the microstructure and properties of thin spherulitic PZT films formed by a two-stage radio-frequency magnetron method], *Fiziko-khimicheskie aspect izuchenya klasterov, nanostructure I nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, vol. 15, pp. 196-206. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.196. (In Russian).
14. Hiboux S., Muralt P. Origin of voltage offset and built-in polarization in in-situ sputter deposited PZT thin films, *Integrated Ferroelectrics,* 2001, vol. 36, issue 1-4, pp. 83-92. DOI: 10.1080/10584580108015530.
15. Afanasjev V.P., Mosina G.N., Petrov A.A. et al. Specific properties of the PZT-based thin-film capacitor structures with excess lead oxide, *Technical Physics Letters,* 2001, vol. 27, issue 6, pp. 467-469. DOI: 10.1134/1.1383827.
16. Krupanidhi S.B. Resent advances in the deposition of ferroelectric thin films, *Integrated Ferroelectrics*, 1992, vol. 1, issue 2-4, pp. 161-180. DOI: 10.1080/10584589208215709.
17. Pronin V.P., Senkevich S.V., Kaptelov E.Yu., Pronin I.P. Features of the formation of a perovskite phase in thin polycrystalline $Pb(Zr,Ti)O_3$ films, *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques.* 2010, vol. 4, issue 5, pp. 703-708. DOI: 10.1134/S1027451010050010.
18. Kolosov V.Yu., Tholen A.R. Transmission electron microscopy studies of the specific structure of crystals formed by phase transition in iron oxide amorphous films, *Acta Materialia,* 2000, vol. 48, issue 8, p. 1829-1840. DOI: 10.1016/S1359-6454(99)00471-1.
19. Osipov V.V., Kiselev D.A. et al. Internal field and self-polarization in lead zirconate titanate thin films, *Physics of the Solid State*, 2015, vol. 57, issue 9, pp. 1793-1799. DOI: 10.1134/S1063783415090267.
20. Gorsky W.S. Theorie des elastischen Nachwirkung in ungeordneten Mischkristallen (elastische Nachwirkung zweiter Art). *Physikalische Zeitschrift Der Sowjetunion*, 1935, vol. 8, p. 457-471.
21. Kosevich A.M. How a crystal flows, *Soviet Physics Uspekhi*, 1975, vol. 17, issue 6, pp. 920-930. DOI: 10.1070/PU1975v017n06ABEH004405.
22. Pronin I.P., Kukushkin S.A., Spirin V.V. et al. Formation mechanisms and the orientation of self-polarization in PZT polycrystalline thin films, *Materials Physics and Mechanics*, 2017, vol. 30, issue 1, pp. 20-34.