

УДК 537.226

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ДЕФЕКТОВ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ МЕТОДОМ ТЕМПЕРАТУРНОЙ АКТИВАЦИИ–РЕЛАКСАЦИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

© 2024 г. Д. В. Кузенко\*

Научно-исследовательский институт “Реактивэлектрон”, Донецк, 283087 Россия

\*e-mail: danil.kuzenko.84@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.10.2023 г.

После доработки 20.01.2024 г.

Принята к публикации 20.01.2024 г.

В статье предложен метод температурной активации–релаксации диэлектрической проницаемости для определения энергии активации дефектов в сегнетоэлектриках на примере образцов цирконата–титаната свинца  $Pb(Zr,Ti)O_3$ . Этот метод базируется на анализе релаксации диэлектрической проницаемости после отжига и анализе температурной активации диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрика  $Pb(Zr,Ti)O_3$ . Установлено равенство энергии активации, соответствующей процессу миграции кислородных вакансий, и тепловой энергии распада доменной структуры, что было подтверждено исследованиями поверхности образцов методом растровой электронной микроскопии. При достижении этой температуры происходил отрыв поверхности доменных стенок от кислородных вакансий, являющихся центрами закрепления (пиннинга). Это проявлялось на морфологии образцов в изменении упорядочения доменов, выходящих на поверхность образца, что приводило к необратимому уменьшению диэлектрической его проницаемости. Для полученных энергий активации установлен физический процесс активации движения доменных стенок, что определяется их закреплением на дефектах структуры (кислородных вакансиях). Предположительно, необратимый распад доменной структуры происходит при смещениях доменных стенок на расстояния, превышающие параметр элементарной решетки сегнетоэлектрика. Предложенный метод может быть частью комплексного исследования, который включает применение электрофизических, рентгеноструктурных методов, измерения методами микроскопии, а также определение дефектной структуры сегнетоэлектрического материала.

**Ключевые слова:** сегнетоэлектрик, дефекты, вакансии, энергия активации, релаксация, диэлектрическая проницаемость, электронная микроскопия, доменная структура.

**DOI:** 10.31857/S1028096024050055, **EDN:** FUKBJV

### ВВЕДЕНИЕ

Сегнетоэлектрики являются одним из классов функциональных материалов, на основе которых создают датчики усилий и параметров движения, средства измерения расстояния и инерционных свойств тел, преобразователи электрических и магнитных величин [1], исполнительные устройства и системы для микроперемещений [2]. В последние годы также активно развивается индустрия энергонезависимой памяти на сегнетоэлектрических материалах [3].

Особенностью сегнетоэлектриков является наличие электрических доменов, областей с однородным направлением спонтанной поляризации, которая может быть переориентирована

внешним электрическим полем [4]. Доменные стенки разделяют домены с разным направлением поляризации, а их подвижность определяет стабильность свойств сегнетоэлектриков и вносит вклад в диэлектрические и упругие свойства сегнетоэлектриков [5, 6].

Одним из наиболее часто применяемых на практике сегнетоэлектриком является цирконат-титанат свинца  $Pb(Zr,Ti)O_3$ , кристаллы которого имеют структуру перовскита [7]. Для кислородсодержащих перовскитов характерным является образование некоторого числа кислородных вакансий [8], которые склонны к упорядочению [9] и могут поглощаться доменными стенками [10]. В целом взаимодействие кислород-

ных вакансий с доменными стенками является объектом многих исследований [11, 12].

Во многом стабильность доменной структуры зависит от распределения дефектов, которые являются центрами закрепления для доменных стенок и решающую роль здесь играют кислородные вакансии [13]. Установлено, что подвижные примеси и вакансии могут сформировать фрагменты цепей или кластеры и диффундировать к границам доменов, что приводит к закреплению границ при охлаждении [14].

Кроме того, управление дефектным состоянием поверхности сегнетоэлектрика открывает новые возможности для создания функциональных устройств [15, 16]. Это требует определения спектра энергий дефектных состояний, в том числе и значение ширины запрещенной зоны сегнетоэлектрика. Так, например, для этого применяют метод спектроскопии диффузного отражения [17, 18]. Однако важным является и определение энергии глубоких уровней внутри запрещенной зоны, к которым относятся в частности и уровни залегания энергии кислородных вакансий. Для этого, например, применяют метод переходной спектроскопии глубоких уровней (DLTS) [19] и метод релаксационной спектроскопии [20].

В настоящем исследовании предложен метод температурной активации–релаксации диэлектрической проницаемости для определения энергии активации дефектов в сегнетоэлектриках на примере образцов цирконата–титаната свинца  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ . Этот метод базируется на анализе релаксации диэлектрической проницаемости после отжига [21] и анализе температурной активации диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрика  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  [22].

## МЕТОДИКА

Для исследований были получены образцы в виде дисков диаметром 9 мм и толщиной 1 мм по керамической технологии: синтез при температуре 1253 К (в течение 2 ч), спекание при температуре 1593 К (2 ч). Образцы представляли собой твердый раствор  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ , состав которого соответствовал морфотропной области фазовой диаграммы (смешанное состояние тетрагональной и ромбоэдрической фаз).

Для поляризации образцов и проведения электрофизических измерений на поверхности методом вжигания наносили серебряные электроды. Были измерены: емкость  $C$ , тангенс угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$ , пьезоэлектрический

модуль  $d_{33}$ , температура Кюри  $T_C$  (по максимуму температурной зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon(T)$ ).

Для проведения рентгеноструктурных исследований (дифрактометр ДРОН-3, излучение  $\text{CuK}_\alpha$ , напряжение на источнике 40 кВ) с предварительно поляризованных образцов были стравлены металлические электроды в кислоте  $\text{HNO}_3$ . Исследования поверхности проводили на растровом электронном микроскопе SELMI РЭМ-106И ( $U = 30$  кВ), для чего поверхность образцов полировали алмазной пастой, протравливали раствором  $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (1 : 5 : 34) и покрывали углеродной пленкой толщиной до 100 нм (ВУП-4).

Эксперимент состоял из двух частей: определения энергии активации процесса термической деполяризации образцов из температурной зависимости диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрика и измерения релаксации диэлектрической проницаемости после отжига образцов.

В первой части эксперимента проводили измерение температурной зависимости диэлектрической проницаемости образцов  $\epsilon(T)$  и построение зависимости логарифма диэлектрической проницаемости от обратной температуры  $\ln\epsilon(1/T)$ , из которой определяли энергии активации процесса термической деполяризации образцов.

Во второй части эксперимента предварительно поляризованные образцы в закороченном состоянии отжигали в течение 10 мин при постоянной температуре (353, 373, 473, 543, 553, 603 К); после отжига охлаждали до комнатной температуры за 1 мин. На протяжении суток измеряли емкость образцов  $C$  через постоянные интервалы времени и строили график релаксации диэлектрической проницаемости во времени  $\epsilon(t)$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В сегнетоэлектриках диэлектрическая проницаемость является структурно чувствительным параметром и зависит от его дефектного состояния. Одним из способов изучения дефектов структуры сегнетоэлектрика является определение энергетического спектра залегания его дефектных уровней методом активации–релаксации диэлектрической проницаемости, состоящий из двух этапов.

На первом этапе для этого проводят измерение температурной зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon(T)$  и построение зависимости  $\ln\epsilon(1/T)$ , которую разбивают на  $i$  линейных участков с дальнейшей их аппроксимацией линейным уравнением, и определение из него энергии

активации  $U_i$  для  $i$ -го процесса согласно уравнению:  $\varepsilon_i(T) = a_{\text{exp}}(-U_i/kT)$ , где  $\varepsilon_i(T)$  – значение диэлектрической проницаемости на  $i$ -м участке зависимости  $\varepsilon(T)$ ;  $k$  – постоянная Больцмана в эВ/К;  $T$  – температура в К (рис. 1). Далее для каждого значения энергии активации определяют физический механизм активации дефектных уровней структуры сегнетоэлектрика. Так, для сегнетоэлектрика  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  было определено, что процессу отрыва доменных стенок от кислородных вакансий соответствует энергия активации порядка 0.1 эВ, а процессу миграции кислородных вакансий – порядка 1 эВ [22].

Активационные процессы, соответствующие линейным участкам 1–3 (рис. 1б), происходят в сегнетоэлектрической фазе, а процесс, соответствующий участку 4, в параэлектрической фазе. На рис. 2 показаны энергии активации  $U_1$ ,  $U_2$  и  $U_3$ , определенные по соответствующим аппроксимированным линейным участкам.

Каждому из трех процессов отвечает определенный физический механизм движения доменной стенки. Так, при энергии активации  $U_1$  происходит осциляция доменной стенки около положения равновесия и смещения доменной стенки при таких температурах в слабом электрическом поле не приводит к ее отрыву от кислородных вакансий, которые являются центрами закрепления (пиннинга). Это равносильно тому, что смещение доменной стенки  $u$  меньше параметра элементарной ячейки  $a$  ( $U_1: u < a$ ). Далее, с ростом температуры возрастает как амплитуда колебания доменной стенки, так и амплитуда колебания кислородных вакансий. Это приводит к срыву до-

менной стенки с кислородных вакансий, и перемещение доменной стенки становится сравнимо с параметром элементарной ячейки ( $U_2: u = a$ ). При достижении энергии теплового нагрева образца, сравнимого с энергией связи кислородных вакансий с решеткой перовскита, происходит их миграция в объеме образца и смещение доменной стенки становится больше  $a$  ( $U_3: u > a$ ). Это приводит к необратимому изменению доменной структуры сегнетоэлектрика, что подтверждено методом электронной микроскопии (рис. 3). Как видно на изображениях морфологии образца, поверхность неполяризованного образца имеет неоднородные светлые и темные области, что связано с доменами, имеющими разное направление поляризации. При химическом травлении поверхности домены с различной ориентацией поляризации в результате электрохимического взаимодействия имеют различную скорость травления. В результате чего протравленная поверхность имеет рельеф, соответствующий распределению поляризации на поверхности образца.

Вторым этапом метода активации–релаксации диэлектрической проницаемости является нагревание сегнетоэлектрика до определенной температуры  $T$  с последующей закалкой до комнатной температуры, после чего проводится измерение релаксации диэлектрической проницаемости к равновесному состоянию в течение нескольких часов  $\varepsilon(t)$ . В логарифмическом масштабе времени зависимости  $\varepsilon(t)$  имеют линейный вид ( $\varepsilon(t) = -A \ln t + B$ ). На примере сегнетоэлектрика  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  показано, что отжиг при температуре ниже определенной температуры деполяризации  $T_d < T_c$  приводит к восстановлению диэлектри-

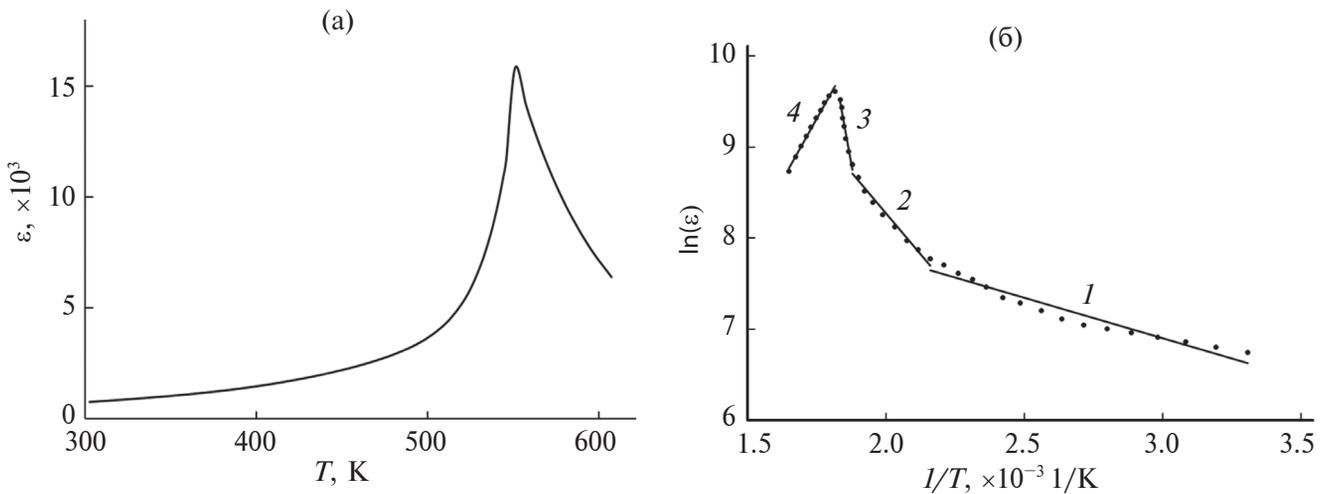
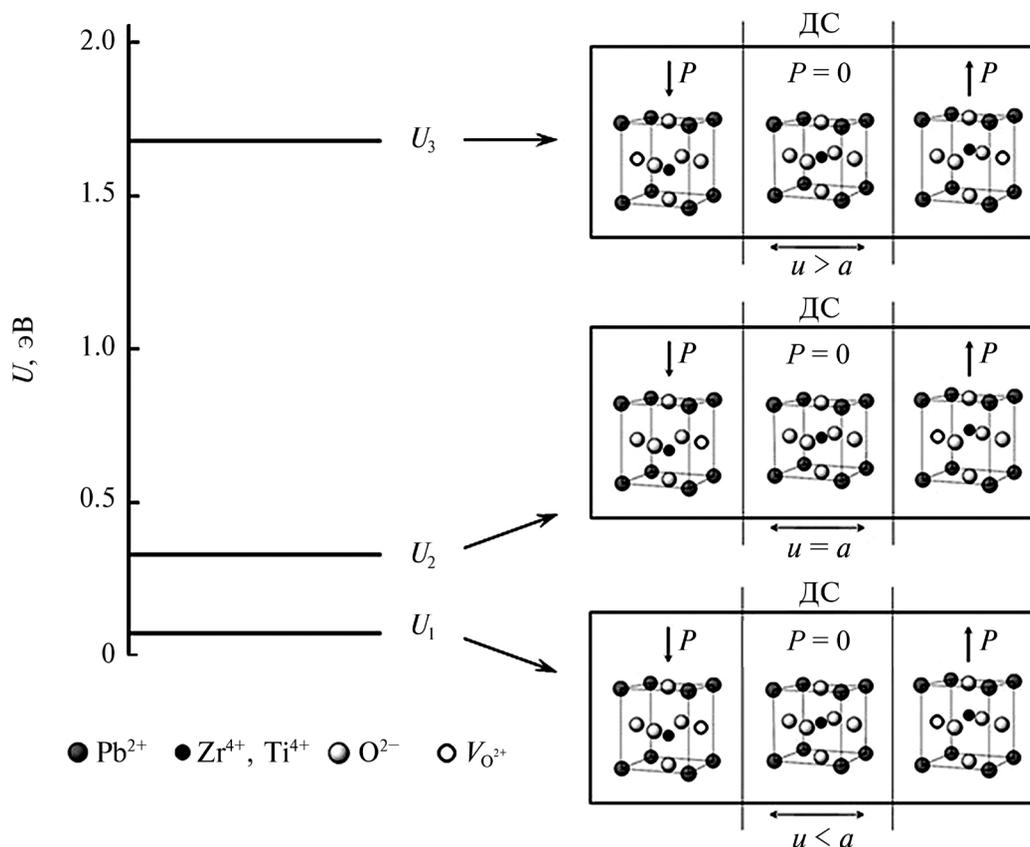
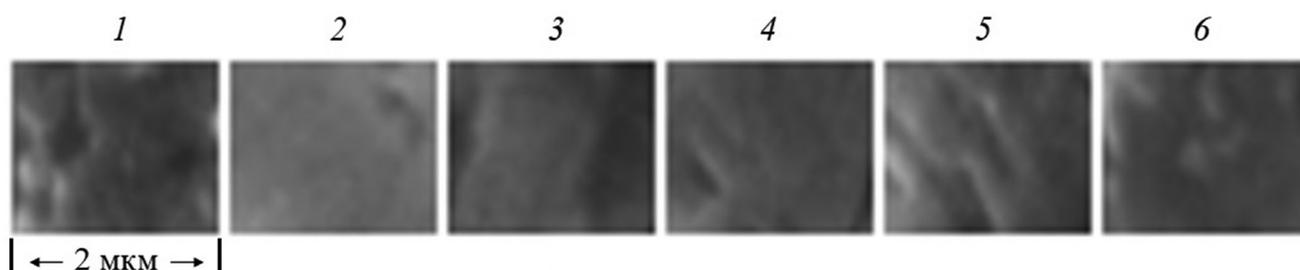


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры  $\varepsilon(T)$  (а) и логарифма диэлектрической проницаемости от обратной температуры  $\ln\varepsilon(1/T)$  (б) для образцов  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ ; 1–4 – участки графика, аппроксимированные линейной зависимостью.



**Рис. 2.** Энергии активации для температурно-активационных процессов в сегнетоэлектрической фазе, соответствующие линейно аппроксимированным участкам  $\ln \epsilon(1/T)$ , и смещения доменных стенок (схематически), закрепленных на кислородных вакансиях  $V_{O^{2+}}$ . ДС – доменная стенка,  $P$  – поляризация,  $u$  – смещение доменной стенки,  $a$  – параметр элементарной ячейки.

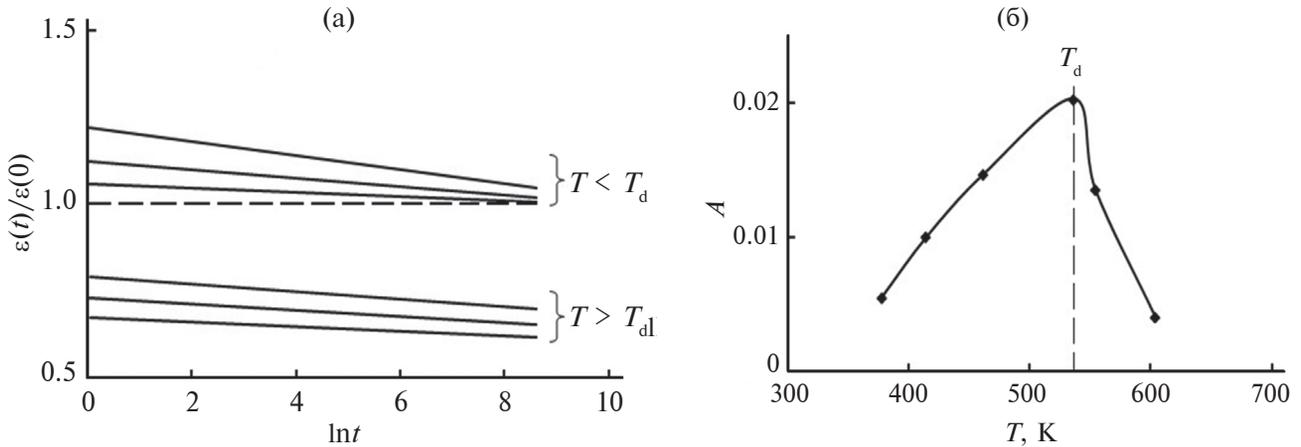


**Рис. 3.** Морфология поверхности неполяризованного (1), поляризованного (2) и отожженного при температуре 373 (3), 473 (4), 536 (5, соответствует  $T_d$ ), 552 К (6, полностью деполаризованный образец) после поляризации образца  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ , полученная в режиме на отражение при комнатной температуре.

ческой проницаемости до значения до отжига. А отжиг при температурах выше температуры  $T_d$  приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости [21]. Для образцов состава  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$   $T_d = 536$  К,  $T_C = 552$  К. Анализ температурной зависимости коэффициента А, характеризующего скорость релаксации диэлектрической проницаемости после закалки к равновесному состоянию, показал наличие максимума  $\epsilon$  при температуре  $T_d$ , что объясняется увеличением подвижности домен-

ной структуры при приближении к точке Кюри  $T_C$  (рис. 4).

Сопоставление энергии активации, соответствующей процессу миграции кислородных вакансий, с тепловой энергией, отвечающей температуре  $T_d$ , показало их равенство. Это означает, что процесс необратимого изменения диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрика  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  является следствием активации его дефектов, которые являются центрами пиннинга для доменных стенок.



**Рис. 4.** Релаксация диэлектрической проницаемости после отжига образцов  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$  (а) и температурная зависимость скорости релаксации диэлектрической проницаемости (б).  $T_d < T_C$  – температура деполяризации.

Ранее [23] уже были исследованы предпереходные (перед деполяризацией образца) особенности поведения твердых растворов на основе цирконата-титаната свинца. Критическая температура  $T_d$  проявляется на температурных зависимостях как диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(T)$ , так и остаточной поляризации  $P_r(T)$ . В области температур  $T < T_d$  зависимость  $P_r(T)$  подчиняется степенному закону. В интервале температур  $T_d < T < T_C$  этот закон не выполняется. Результаты рентгеновских экспериментов позволили связать такое поведение с обратимым разупорядочением при  $T < T_d$  упорядоченной доменной структуры, образующейся при поляризации пьезокерамики, и с ее необратимым разупорядочением в интервале температур  $T_d < T < T_C$ . Что было связано с появлением внутренних механических напряжений в поликристаллическом сегнетоэлектрике вследствие необратимой деполяризации образцов при температурах  $T_d < T < T_C$ .

На основе результатов работ [21–23] предложена модель активационных процессов, в которой отклик системы на внешнее воздействие представлен суммой активационных процессов с различной энергией активации и на примере сегнетоэлектрика  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  показана возможность такого подхода [24].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Используемый в работе метод активации-релаксации диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрика  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  при нагреве позволил определить энергии активации его дефектных уровней и определить температурные границы устойчивости его доменной структуры. Методом растровой электронной микроскопии определено, что при достижении тепловой энергии,

сравнимой с энергией активации движения кислородных вакансий, происходит необратимый распад доменной структуры, что проявляется в снижении значения диэлектрической проницаемости. Это происходит при температурах отжига ниже температуры перехода в параэлектрическое состояние (температура Кюри). Микроскопический механизм этого активационного процесса предположительно заключается в необратимом смещении доменных стенок на расстояния, превышающие параметр элементарной решетки сегнетоэлектрика.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа финансировалась в рамках фундаментального исследования Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, код научной темы FRRZ-2023-0001.

**Конфликт интересов.** Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джагунов Р.Г., Ерофеев А.А. Пьезокерамические элементы в приборостроении и автоматике. Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1986. 252 с.
2. Бобцов А.А., Бойков В.И., Быстров С.В., Григорьев В.В., Карев П.В. Исполнительные устройства и системы для микроперемещений. СПб: Университет ИТМО, 2017. 34 с.
3. Mikolajick T., Slesazek S., Mulaosmanovic H., Park M.H., Fichtner S., Lomenzo P.D., Hoffmann M., Schroeder U. // J. Appl. Phys. 2021. V. 129. № 10. P. 100901. <https://www.doi.org/10.1063/5.0037617>
4. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. 736 с.
5. Alexander K. Tagantsev, L. Eric Cross, Jan Fousek Domains in Ferroic Crystals and Thin Films. N.Y.: Springer-Verlag, 2010. 821 p. <https://www.doi.org/10.1007/978-1-4419-1417-0>

6. Сидоркин А.С. Доменная структура в сегнетоэлектриках и родственных материалах. М.: Физматлит, 2000. 240 с.
7. Приседский В.В. Нестехиометрические сегнетоэлектрики АПВВОЗ. Донецк: Изд-во “Ноулидж” (донецкое отделение), 2011. 267 с.
8. Смоленский Г.А. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л.: Наука. Ленинградское отделение, 1971. 476 с.
9. Дубинин С.Ф., Лошкарев Н.Н., Теплоухов С.Г., Сухоруков Ю.П., Балбахов А.М., Архипов В.Е., Пархоменко В.Д. // ФТТ. 2005. Т. 414. № 7. С. 1236. <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/3886>
10. Li W., Ma J., Chen K., Su D., Zhu J.S. // Europhys. Lett. 2005. V. 72. № 1. P. 131. <https://www.doi.org/10.1209/epl/i2005-10193-0>
11. Xiao Y., Bhattacharya K. Interaction of oxygen vacancies with domain walls and its impact on fatigue in ferroelectric thin films. // Proc. SPIE. Smart Structures and Materials, San Diego, CA, United States. 2004. V. 5387. P. 354. <https://www.doi.org/10.1117/12.539588>
12. Xu T., Shimada T., Araki Y., Wang J., Kitamura T. // Nano Lett. 2015. V. 16. № 1. P. 454. <https://www.doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04113>
13. Paruch P., Kolton A.B., Hong X., Ahn C.H., Giamarchi T. // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. № 21. P. 214115 <https://www.doi.org/10.1103/physrevb.85.214115>
14. Qi Tan, Xu Z., Jie-Fang Li // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 71. P. 1062. <https://www.doi.org/10.1063/1.119728>
15. Balke N., Ramesh R., Yu P. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. № 45. P. 39736. <https://www.doi.org/10.1021/acsami.7b10747>
16. Zhang D., Sando D., Sharma P., Cheng X., Ji F., Govinden V., Weyland M., Nagarajan V., Seidel J. // Nat. Commun. 2020. V. 11. № 349. <https://www.doi.org/10.1038/s41467-019-14250-7>
17. Samanta S., Sankaranarayanan V., Sethupathi K. // Vacuum. 2018. V. 156. № 456. <https://www.doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.08.015>
18. Hosun Lee, Youn Seon Kang, Sang-Jun Cho, Bo Xiao, Hadis Morkoç, Tae Dong Kang, Ghil Soo Lee, Jingbo Li, Su-Huai Wei, Snyder P.G., Evans J.T. // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. P. 094108. <https://www.doi.org/10.1063/1.2128043>
19. Lo V.C., Li K.T. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2006. V. 18. № 5. P. 553. <https://www.doi.org/10.1007/s10854-006-9070-y>
20. Татохин Е.А., Каданцев А.В., Бормонтов А.Е., Задорожний В.Г. // Физика и техника полупроводников. 2010. Т. 44. №. 8. С. 1031. [journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/7187](https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/7187)
21. Kuzenko D.V., Ishchuk V.M., Bazhin A.I., Spiridonov N.A. Long-time aftereffects and relaxation in piezoelectric ceramics // Ferroelectrics. 2015. V. 474. P. 156. <https://www.doi.org/10.1080/00150193.2015.997179>
22. Kuzenko D.V. // J. Adv. Dielectrics. 2022.V. 12. № 3. P. 2250010. <https://www.doi.org/10.1142/S2010135X22500102>
23. Kuzenko D.V. // J. Adv. Dielectrics. 2021. V. 11. № 1. P. 2150006. <https://www.doi.org/10.1142/S2010135X21500065>
24. Кузенко Д.В. // Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки. 2022. № 4. С. 15. [donnu.ru/public/journals/files/Vestnik\\_DonNU\\_A\\_2022\\_N4.pdf](https://donnu.ru/public/journals/files/Vestnik_DonNU_A_2022_N4.pdf)

## Determination of the Activation Energy of Defects in Ferroelectrics by the Method of Temperature Activation—Relaxation of the Dielectric Permittivity

D. V. Kuzenko\*

Federal State Budgetary Scientific Institution “Scientific Research Institute “Reaktivelectron”,  
Donetsk, 283087 Russia

\*e-mail: danil.kuzenko.84@yandex.ru

The article proposes a method of temperature activation—relaxation of the permittivity for determining the activation energy of defects in ferroelectrics using lead zirconate—titanate  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  samples as an example. This method is based on the analysis of relaxation of the permittivity after thermal annealing and the analysis of the temperature activation of the permittivity of the  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  ferroelectric. The equality of the activation energy corresponding to the process of migration of oxygen vacancies and the thermal energy of the decay of the domain structure was established, which was confirmed by studying the surface of the samples by scanning electron microscopy. When this temperature was reached, the surface of the domain walls was detached from oxygen vacancies, which are pinning centers. This manifested itself in photographs of the microstructure as a change in the ordering of the domains emerging on the surface of the sample, which led to an irreversible decrease in the permittivity of the sample. For the obtained activation energies, the physical process of domain wall motion activation is established, which is determined by their pinning on structural defects (oxygen vacancies). It is assumed that the irreversible decay of the domain structure occurs when the domain walls are displaced by distances exceeding the elementary lattice parameter of the ferroelectric. The proposed method can be part of a comprehensive study that includes electrophysical, microscopic and X-ray

**Keywords:** ferroelectric, defects, vacancies, activation energy, relaxation, the dielectric constant, electron microscopy, domain structure.