



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 538.911:53.092

Научная специальность ВАК - 1.3.8. Физика конденсированного состояния

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12864>

Влияние внешних воздействий на активацию доменных границ сегнетоэлектрических перовскитов

Д. В. Кузенко✉

ФГБНУ «Научно-исследовательский институт «Реактивэлектрон»,
ул. Бакинских Комиссаров, 17а, Донецк 283049, Российская Федерация

Аннотация

Цель статьи: В статье поставлена задача установить закономерности влияния внешних воздействий (тепловых и электрических) на активацию доменных границ в сегнетоэлектрических материалах кислородно-октаэдрического типа со структурой перовскита, которые имеют широкое применение в устройствах электронной техники. Одной из проблем при этом является устойчивость доменных границ по отношению к внешним воздействиям. Исходя из этого, целью статьи является определение энергии активации необратимого движения доменных границ при переключении поляризации сегнетоэлектрика электрическим полем в широком интервале температур.

Экспериментальная часть: Определено значение критической энергии W_{\max} взаимодействия сегнетоэлектрических доменов с внешним электрическим полем, необходимой для необратимого изменения доменной структуры сегнетоэлектрика в различных тепловых условиях. Для этого проведен анализ петель диэлектрического гистерезиса $P(E)$ образцов, полученных при различных температурах. В качестве объектов исследования выбраны сегнетоэлектрические материалы со структурой перовскита кислородно-октаэдрического типа: сверхрешетка $\text{BaZrO}_3/\text{BaTiO}_3$, пленки $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$, керамика $(\text{Pb}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.275}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.1}\text{Ti}_{0.375}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$ и керамика $\text{Pb}_{0.88}\text{Ba}_{0.06}\text{Sr}_{0.06}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.37}\text{Zr}_{0.375}\text{Ti}_{0.255}\text{O}_3$.

Выводы: Определены температурные зависимости критической энергии W_{\max} взаимодействия сегнетоэлектрических доменов с внешним электрическим полем, необходимой для необратимого изменения доменной структуры сегнетоэлектрика. Обосновано предположение, что энергия W_{\max} имеет смысл энергии активации доменной структуры сегнетоэлектрика при переключении поляризации электрическим полем, необходимой для необратимого изменения его доменной структуры. Установлено, что критическая энергия W_{\max} снижается по линейному закону с ростом температуры в широком интервале температур, лежащем ниже точки Кюри. Полученные результаты имеют научную и практическую ценность, т. к. позволяют определять условия устойчивости доменной структуры сегнетоэлектрика к внешним воздействиям и расширяют возможности применения метода Сойера–Тауэра для определения энергий активации необратимого изменения доменной сегнетоэлектрической структуры.

Ключевые слова: сегнетоэлектрические перовскиты, доменные границы, петля диэлектрического гистерезиса, энергия активации, переполяризация, цирконат бария, титанат бария, цирконат-титанат свинца, магнониобат свинца

Источник финансирования: Исследование является частью выполнения государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации «Активационные механизмы фазовых переходов в сегнетоэлектрических материалах» (FREU-2023-0001).

Для цитирования: Кузенко Д. В. Влияние внешних воздействий на активацию доменных границ сегнетоэлектрических перовскитов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(2): 251–259. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12864>

For citation: Kuzenko D. V. Influence of external influences on the activation of domain walls of ferroelectric perovskites. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(2): 251–259. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12864>

✉ Кузенко Данил Владимирович, e-mail: danil.kuzenko.84@yandex.ru
© Кузенко Д. В., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Для практических применений в электронной технике и фундаментальных исследований в физике и химии твердого тела особый интерес представляют сегнетоэлектрические перовскиты – неорганические кристаллические материалы, структура которых содержит внутренние поверхности раздела фаз с различным направлением вектора электрического поляризации – доменные границы. Наличие доменных границ для сегнетоэлектриков определяет особо большие значения относительной диэлектрической проницаемости (10^3 – 10^4), а также дает вклад в диэлектрические потери.

Изучение доменных структур возможно прямыми (микроскопия) и косвенными методами (диэлектрическая спектроскопия). Применение последнего позволяет по зависимостям комплексной диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрика от величины внешних воздействий (температура, давление, электрическое поле) определять условия стабильности и активации его доменной структуры, а также оценивать значения энергии активации доменных границ [1]. Другим методом непрямого исследования доменной структуры является измерение петель диэлектрического гистерезиса $P(E)$ при различных внешних воздействиях (температурных, механических, электрических). Определение энергии доменных стенок возможно также и из первых принципов, что сделано авторами работы [2] для оценки структуры и энергии нескольких типов доменных границ для двух прототипных тетрагональных сегнетоэлектрических перовскитов: PbTiO_3 и BaTiO_3 , включая зарядно-нейтральные 90° доменные границы типа Изинга и Изинга–Блоха, а также 180° доменные стенки различной ориентации.

Так как реальные сегнетоэлектрики содержат различные дефекты структуры, то процесс зарождения и движения доменных границ происходит при взаимодействии со «стопорной» системой дефектов его кристаллической структуры [3], что сказывается на подвижности доменных границ при их взаимодействии с дефектами решетки [4]. Хотя зарождение и рост сегнетоэлектрического домена обратной поляризации управляется внешним электрическим полем, на этот процесс оказывает влияние и термическая активация [5]. Таким образом, анализ температурной эволюции петель диэлектрического гистерезиса позволяет получить данные о энергии взаимодействия доменной и дефект-

ной структур и характере ее изменения с температурой.

Несмотря на многочисленные исследования сегнетоэлектрических перовскитов и сегодня проводятся работы по изучению структуры доменов, доменных стенок и дефектов в этих материалах, а также эволюции этих структур под действием электрических полей [6]. Обнаружено, что существенную роль в стабильности доменной структуры перовскитов играют точечные дефекты кристаллической решетки, в частности, кислородные вакансии. Для сегнетоэлектрика BaTiO_3 энергия активации движения таких вакансий имеет значение 0.91 эВ [7].

Дислокации в сегнетоэлектриках также вызывают закрепление доменных стенок и зарождение сегнетоэлектрических доменов, что существенно влияет на электромеханические свойства сегнетоэлектриков. Так, например, для определения роли дислокаций в сегнетоэлектриках методом конечных элементов проведен анализ движущей силы доменных стенок и их взаимодействия с дислокациями [8]. И установлено, что игольчатый домен, зародившийся из ядра дислокации, вызывает закрепление доменных границ, а взаимодействие доменной стенки с игольчатым доменом приводит к нелинейной зависимости критического электрического поля, необходимого для прорыва доменных границ через дислокации, от вектора Бюргерса [8].

Исходя из этого, представляется актуальным исследовать влияние внешних воздействий на активацию доменных границ сегнетоэлектриков со структурой перовскита. Для этого в работе проанализированы и обобщены результаты исследования петель диэлектрического гистерезиса $P(E)$ нескольких сегнетоэлектрических перовскитов при различных температурах [9–12] из которых определены энергии взаимодействия сегнетоэлектрических доменов с внешним электрическим полем в различных температурных и электрических условиях.

2. Методическая часть

Для определения критической энергии, необходимой для необратимого изменения доменной структуры сегнетоэлектрика при переключении его поляризации электрическим полем, в этой статье на основе наших предыдущих исследований [13, 14] анализируется зависимость $W(E)$, полученная из данных по измерению сегнетоэлектрического гистерезиса $P(E)$ согласно формуле:

$$W = -P \cdot E, \quad (1)$$

где P – значение поляризации сегнетоэлектрика, соответствующее электрическому полю E , определенное из петли диэлектрического гистерезиса $P(E)$.

Зависимости $P(E)$ для нескольких сегнетоэлектрических материалов со структурой перовскита в виде пленок, керамики, монокристаллов, сверхрешетки получены при различных температурах. Для этого использованы экспериментальные данные, представленные в работах [9–12], а именно:

1) Сегнетоэлектрическая сверхрешетка (многослойная структура эпитаксиальных слоев) цирконата бария/титаната бария $\text{BaZrO}_3/\text{BaTiO}_3$ (BZ/BT) с сопоставимыми размерами элементарных ячеек состоит из 32 повторяющихся слоев BZ и BT с толщиной отдельных слоев BZ – 6.65 нм, а слоев BT – 6.67 нм, нанесенных методом импульсного лазерного осаждения на подложку из монокристаллического MgO. Для исследования петель диэлектрического гистерезиса при температурах 523, 633, 658 К использовалась модифицированная схема Сойера-Тауэра с компенсацией проводимости и частотой внешнего электрического поля 10 кГц [9].

2) Пленки цирконата-титаната свинца $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ получены спеканием и кристаллизацией прекурсора гель-раствора при 923 К в течение 10 мин. Петли гистерезиса поляризации $P(E)$ получены на частоте электрического поля 100 Гц в интервале температур 293–343 К [10].

3) К е р а м и к а $\text{Pb}_{0.88}\text{Ba}_{0.06}\text{Sr}_{0.06}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.37}\text{Zr}_{0.375}\text{Ti}_{0.255}\text{O}_3$ (модифицированная керамика магнониобата-цирконата-титаната свинца PMN–PZT) была приготовлена традиционным методом твердофазной реакции при температуре спекания 1533 К. Петли гистерезиса поляризации $P(E)$ были получены на частоте 1 Гц в диапазоне температур от 298 до 433 К [11].

4) Керамические образцы модифицированной керамики цирконата-титаната свинца PZT $(\text{Pb}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.275}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.1}\text{Ti}_{0.375}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3)$ приготовлены методом твердофазной реакции при температуре спекания 1343 К. Петли гистерезиса поляризации $P(E)$ измерялись с помощью схемы Сойера-Тауэра в диапазоне температур от 300 до 433 К с частотой 1 Гц [12].

3. Результаты и обсуждение

Форма петли диэлектрического гистерезиса во многом определяется доменной структурой

сегнетоэлектрика. И, как отмечено Смоленским и соавторами [15], изменение направления спонтанной поляризации происходит при переключении поляризации не скачком во всем домене, а путем движения доменных стенок. Доменные стенки закреплены на центрах пиннинга, которыми в реальных кристаллах являются различные дефекты кристаллической решетки, с которыми доменные стенки взаимодействуют при своем движении [16]. В слабом периодическом электрическом поле доменные стенки совершают обратимые колебания относительно стационарного положения. Если величина электрического поля превысит некоторое критическое значение E_{cr} , которое меньше коэрцитивного поля E_c , то происходит отрыв доменных границ от стопоров, вследствие чего их движение примет необратимый характер. Электрическое поле E_{cr} характеризуется тем, что его воздействие на сегнетоэлектрик приводит к изменению формы отдельных линий рентгенограммы, что является проявлением изменения доменной структуры сегнетоэлектрика [13]. Значение критического поля E_{cr} можно также определить из зависимости $P(E)$ [14]. Для этого необходимо определить полевую зависимость $W(E)$ энергии W из формулы (1). В феноменологической теории сегнетоэлектриков выражение (1) является дополнительной энергией в полном термодинамическом потенциале во внешнем электрическом поле:

$$\Phi = U - T \cdot S + p \cdot V - P \cdot E, \quad (2)$$

где U – внутренняя энергия, T , p , V – термодинамические параметры (температура, давление и объём), S – энтропия, P – поляризация сегнетоэлектрика в электрическом поле E [15].

Поляризация сегнетоэлектриков обусловлена действием нескольких механизмов [17], однако основной вклад дает доменный механизм поляризации. Поэтому в дальнейшем вкладом других механизмов поляризации будем пренебрегать.

Процесс переключения поляризации может сопровождаться либо ростом существующих доменов, вектор поляризации в которых противоположен приложенному полю, посредством движения доменных стенок, либо зарождением и ростом новых доменов с противоположным направлением вектора поляризации [15]. В условиях постоянства термодинамических параметров T , p , V изменение полного термодинамического потенциала во внешнем электрическом поле будет обусловлено процессами переключения поляризации. При этом спонтанная поляризация

в пределах каждого из доменов остается постоянной, а основной вклад в макроскопическую поляризацию сегнетоэлектрика обуславливает перестройка его доменной структуры, которая во многом и определяет параметры сегнетоэлектрического гистерезиса. Исходя из этих соображений, величина W преимущественно определяется энергией взаимодействия сегнетоэлектрических доменов с внешним электрическим полем. На примере классического сегнетоэлектрика BaTiO_3 (керамического и монокристаллического) на рис. 1 показана зависимость $P(E)$, взятая из монографии [18], и зависимость $W(E)$, полученная в данной работе. При этом на зависимости $W(E)$ выделяются две максимальные точки $W_{\max-}$ и $W_{\max+}$, соответствующие внешним критическим электрическим полям $-E_{cr}$ и E_{cr} . Как было отмечено выше, в критическом поле E_{cr} происходит перестройка доменной структуры сегнетоэлектрика [13, 14]. Это означает, что энергия W_{\max} является критической энергией взаимодействия сегнетоэлектрических доменов с внешним электрическим полем, при которой начинаются необратимые изменения доменной структуры сегнетоэлектрика при внешнем электрическом воздействии на него. В этой работе размерность энергии W определена в джоулях на один моль вещества (Дж/моль), исходя из того, что размерности поляризации P – Кл/см² и напряженности электрического поля E – В/см. Переход размерности энергии W от Дж/см³ к Дж/моль происходит путем умножения на молярный объем

V_m ($V_m = M/\rho$, где M – молярная масса, г/моль; ρ – плотность, г/см³).

В данной статье проведен анализ зависимостей $W(E)$, полученных из экспериментальных зависимостей $P(E)$ сегнетоэлектрических материалов со структурой перовскита, измеренных при различных температурах [9–12].

Для сегнетоэлектрической сверхрешетки $\text{BaZrO}_3/\text{BaTiO}_3$ [9] зависимости энергии взаимодействия сегнетоэлектрических доменов с внешним электрическим полем $W(E)$ при температурах 523, 633 и 658 К показаны на рис. 2. При этом зависимость $W_{\max}(T)$ аппроксимируется линейной зависимостью при температурах на 20 К ниже температуры Кюри:

$$W_{\max} = -a_T \cdot T + b_T \quad (3)$$

где a_T и b_T – коэффициенты, T – температура. Для $W_{\max-}$: $a_T \approx 0.07$ Дж/моль·К, $b_T \approx 48.6$ Дж/моль. Для $W_{\max+}$: $a_T \approx 0.24$ Дж/моль·К, $b_T \approx 158.9$ Дж/моль.

Причиной различных значений $W_{\max-}$ и $W_{\max+}$ при $T = 523$ К для сверхрешетки $\text{BaZrO}_3/\text{BaTiO}_3$ (рис. 2б) является асимметрия петли диэлектрического гистерезиса, возникшая из-за наличия внутреннего электрического поля в образце.

Анализируя зависимость максимальных значений токов переключения от напряженности приложенного поля, Сидоркин А. С. с соавторами [9] установили, что полная кривая переключения имеет два участка. Начальный, так называемый «активационный» участок или участок «слабых» полей, где указанная зависимость тока

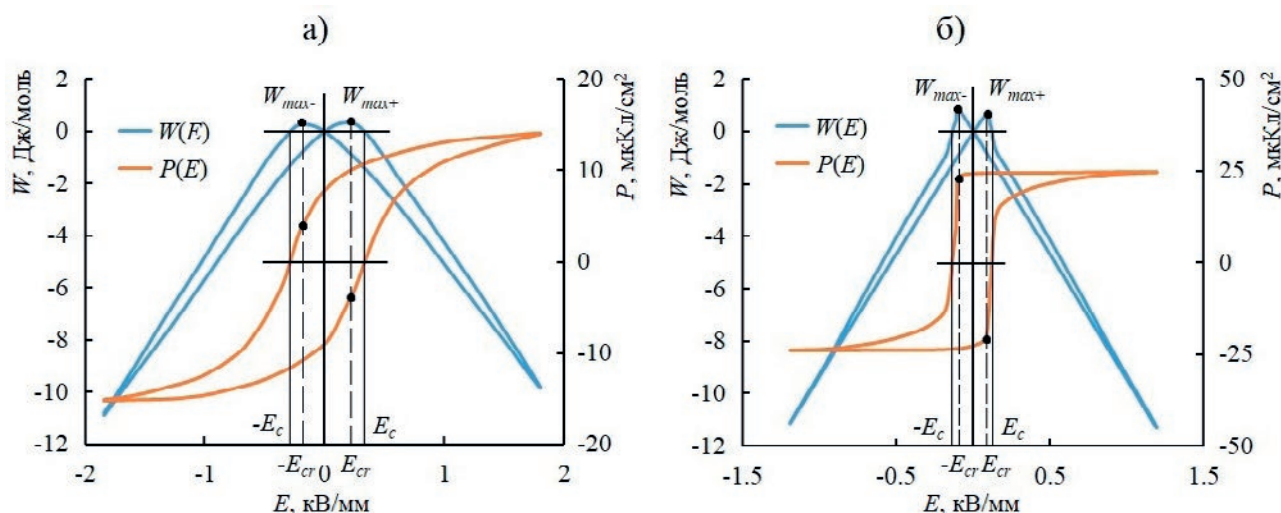


Рис. 1. Полевая зависимость энергии взаимодействия сегнетоэлектрических доменов с внешним электрическим полем $W(E)$ и петля диэлектрического гистерезиса $P(E)$ сегнетоэлектрика BaTiO_3 в виде керамики (а) и виде монокристалла (б). E_c – коэрцитивное поле, E_{cr} – критическое поле. Из экспериментальных данных $P(E)$ [18]

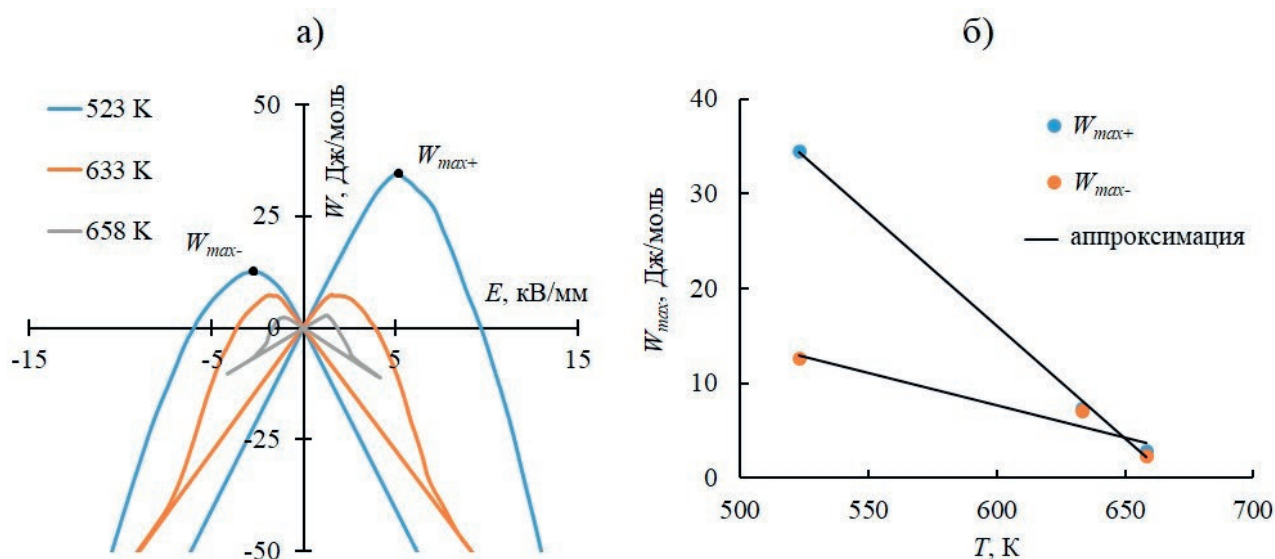


Рис. 2. Зависимости $W(E)$ для сверхрешетки $\text{BaZrO}_3/\text{BaTiO}_3$ при различных температурах (а) и температурные зависимости $W_{\max+}$ и $W_{\max-}$ (б), полученные с использованием экспериментальных данных из работы [9]

переключения от приложенного поля близка к экспоненциальной, и последующий линейный участок, то есть участок «сильных» полей, или участок «скольжения», где зависимость максимального тока переключения пропорциональна полю $i_{\max} \approx \mu P E s / d$ (P – поляризация, μ – подвижность доменных стенок, s – площадь верхнего электрода, d – толщина образца). Граница между областями активационного и неактивационного режимов переключения, так называемое пороговое или критическое поле E_{th} , определяемое токами переключения как поле, соответствующее переходу экспоненциальной зависимости в линейную, примерно соответствует коэрцитивному полю, определяемому петлей диэлектрического гистерезиса [9].

Результаты нашей работы позволяют предположить, что критическое поле E_{th} , определенное авторами [9], будет соответствовать максимальному значению энергии взаимодействия сегнетоэлектрических доменов с внешним электрическим полем W_{\max} (рис. 2а) и соответствующему ему критическому полю E_{cr} (рис. 1). Тогда уменьшение по линейному закону (3) значения энергии W_{\max} с ростом температуры T можно связать с ростом подвижности доменных стенок μ вследствие снижения энергии активации движения доменных стенок, которое обусловлено ослаблением взаимодействия доменных стенок с кристаллической решеткой и дефектным окружением, а также уменьшением спонтанной поляризации по мере приближения к температуре Кюри T_c . При переключении поляризации

образца также происходит зарождение доменов противоположного знака, причем преимущественно на границах раздела (границах зерен, поверхности образца). Но их последующий рост также определяется подвижностью доменных стенок, что преимущественно и обуславливает процесс переключения поляризации.

Для пленочных образцов $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ [10] зависимости $W(E)$ в интервале температур 293–343 К показаны на рис. 3а. В этом случае зависимости $W_{\max+}(T)$ и $W_{\max-}(T)$, представленные на рис. 3б, также удовлетворительно аппроксимируются соотношением (3). Для $W_{\max-}$: $a_T \approx 0.29$ Дж/моль·К, $b_T \approx 134.9$ Дж/моль. Для $W_{\max+}$: $a_T \approx 0.19$ Дж/моль·К, $b_T \approx 98.1$ Дж/моль.

Зависимости $W(E)$ для керамики $\text{Pb}_{0.88}\text{Ba}_{0.06}\text{Sr}_{0.06}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.37}\text{Zr}_{0.375}\text{Ti}_{0.255}\text{O}_3$, построенные по данным работы [11], показаны на рис. 4а, а зависимости $W_{\max+}(T)$ и $W_{\max-}(T)$, которые практически совпадают, изображены на рис. 4б. На них можно выделить два участка. Первый соответствует интервалу температур 298–409 К; а второй – 409–433 К. На обоих участках зависимости $W_{\max+}(T)$ и $W_{\max-}(T)$ близки к линейным и могут быть аппроксимированы выражением (3). Наилучшей аппроксимации соответствуют следующие параметры. На первом участке: $a_T \approx 0.04$ Дж/моль·К, $b_T \approx 15.7$ Дж/моль. На втором участке: $a_T \approx 0.003$ Дж/моль·К, $b_T \approx 1.2$ Дж/моль.

Как видно из рис. 4б, зависимости $W_{\max+}(T)$ и $W_{\max-}(T)$ имеют два линейных участка, переход между которыми происходит при температуре 409 К. Авторами статьи [11] определено, что на-

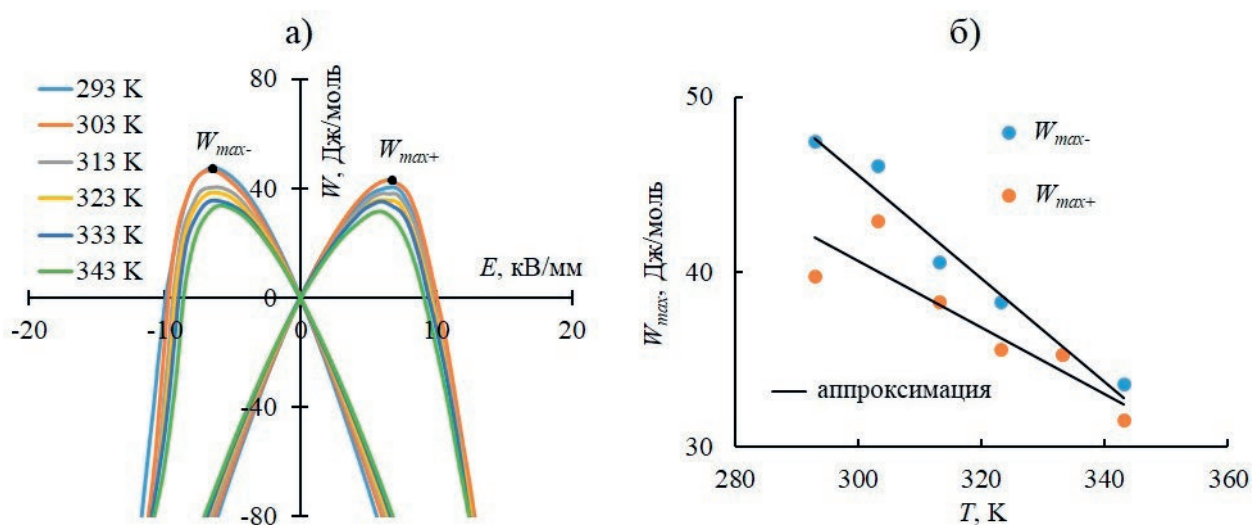


Рис. 3. Зависимости $W(E)$ тонких пленок $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ при различных температурах (а) и температурные зависимости $W_{\max+}$ и $W_{\max-}$ (б), полученные с использованием экспериментальных данных из работы [10]

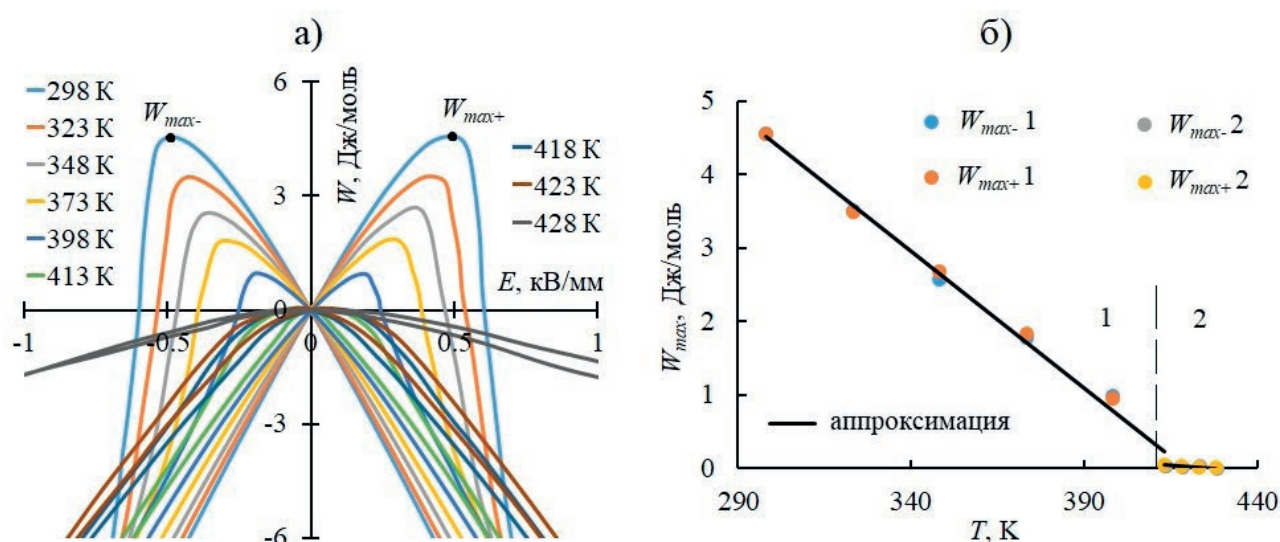


Рис. 4. Зависимости $W(E)$ керамики $\text{Pb}_{0.88}\text{Ba}_{0.06}\text{Sr}_{0.06}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.37}\text{Zr}_{0.375}\text{Ti}_{0.255}\text{O}_3$ при различных температурах (а) и температурные зависимости $W_{\max+}$ и $W_{\max-}$ (б), полученные с использованием экспериментальных данных из работы [11]

чина с этой температуры гистерезисная зависимость $P(E)$ имеет вид двойной петли. Эта температура практически совпадает с температурой T_{nr} (нижний индекс «nr» обозначает переход из нормального в релаксорное сегнетоэлектрическое состояние при $T_{nr} = 409 \text{ K}$ [11]), при которой сегнетоэлектрические макродомены распадаются на микродомены – полярные микрообласти, присущие сегнетоэлектрикам-релаксорам. Такой процесс является характерным для релаксорных сегнетоэлектриков [19, 20]. Вопросы образования различных типов доменных структур

в этих материалах и влияния на них внешних воздействий в настоящее время является актуальной задачей и требует дальнейших исследований [21, 22].

Как отмечено выше, в области температур 298–409 K (участок 1 на рис. 4б) гистерезисная зависимость $P(E)$ имеет вид присущий классическим сегнетоэлектрикам. Можно предположить, что ниже температуры 409 K переключение поляризации в керамике $\text{Pb}_{0.88}\text{Ba}_{0.06}\text{Sr}_{0.06}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.37}\text{Zr}_{0.375}\text{Ti}_{0.255}\text{O}_3$ происходит по общим для сегнетоэлектриков законам.

Тогда величина W_{\max} также будет иметь смысл энергии взаимодействия сегнетоэлектрических доменов с электрическим полем. При переходе исследуемого образца в релаксорное состояние в области температур 409–433 К (участок 2 на рис. 4б), соответствующих размытому сегнетоэлектрическому фазовому переходу первого рода [15], часть энергии электрического поля затрачивается на индуцирование полярного состояния, о чем свидетельствуют двойные петли диэлектрического гистерезиса, и величина W_{\max} теряет смысл энергии взаимодействия сегнетоэлектрических доменов с электрическим полем.

Анализ зависимостей $W_{\max+}(T)$ и $W_{\max-}(T)$ (рис. 5), полученных из петель диэлектрического гистерезиса для керамики $\text{Pb}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.275}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.1}\text{Ti}_{0.375}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$ [12], показал, что они могут быть удовлетворительно аппроксимированы формулой (3). Для $W_{\max-}$: $a_T \sim 0.019$ Дж/моль·К, $b_T \gg 8.7$ Дж/моль. Для $W_{\max+}$: $a_T \sim 0.021$ Дж/моль·К, $b_T \sim 9.5$ Дж/моль.

Анализируя полученные результаты, можно заметить, что значения $W_{\max-}$ и $W_{\max+}$ для образцов одного состава могут как отличаться друг от друга (рис. 2б, рис. 3б), так и практически совпадать (рис. 4б, рис. 5б). Как отмечено выше, для сверхрешетки $\text{BaZrO}_3/\text{BaTiO}_3$ такое отличие объясняется асимметрией петли диэлектрического гистерезиса в результате наличия внутреннего поля межслоевой поляризации. Для тонких пленок $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ эта асимметрия свидетельствует о наличии в ней внутреннего смещающего поля [23]. В случае же керамических объемных

образцов такая асимметрия отсутствует (рис. 4б) или незначительна (рис. 5б).

Другой вопрос, который заслуживает внимания, это причина различных значений W_{\max} и разной скорости их убывания a_T с повышением температуры для разных материалов. Так, для сверхрешетки $\text{BaZrO}_3/\text{BaTiO}_3$ и тонких пленок $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ значения W_{\max} достигают 30–50 Дж/моль, а $a_T \sim 0.2\text{--}0.3$ Дж/моль·К. В тоже время для исследованных образцов модифицированных керамик PZT и PMN–PZT W_{\max} и a_T имеют значения на порядок меньшие: $W_{\max} = 3\text{--}5$ Дж/моль и $a_T = 0.02\text{--}0.03$ Дж/моль·К. По-видимому, это связано с тем, что значение коэрцитивного поля для тонкопленочных и объемных образцов также различаются на порядок ($E_c \sim 10$ кВ/мм и $E_c \sim 1$ кВ/мм соответственно), в то время как значения спонтанных поляризаций для четырех анализируемых образцов различаются не столь существенно и находятся в пределах значений от 20 до 35 мкКл/см² согласно данным [9–12].

Стоит отметить, что рост величины коэрцитивного поля с уменьшением толщины сегнетоэлектрических образцов является экспериментально установленным фактом [24]. А причина такой зависимости находит объяснение в модели поверхностного закрепления доменных стенок и зародышеобразования вблизи электродов [25].

4. Выводы

На основе анализа петель сегнетоэлектрического гистерезиса $P(E)$ определены значения

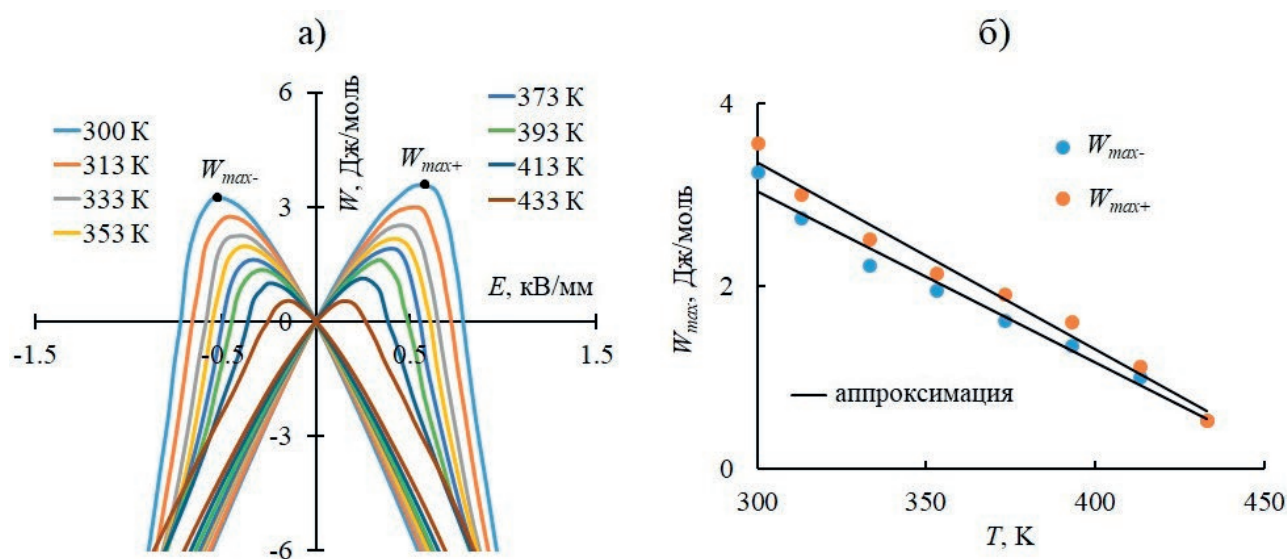


Рис. 5. Зависимости $W(E)$ керамики $\text{Pb}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.275}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.1}\text{Ti}_{0.375}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$ при различных температурах (а) и температурные зависимости $W_{\max+}$ и $W_{\max-}$ (б), полученные с использованием экспериментальных данных из работы [12]

критических энергий W_{\max} взаимодействия сегнетоэлектрических доменов с внешним электрическим полем при различных температурах. В ходе работы выдвинуто обоснованное предположение, что критическая энергия W_{\max} имеет физический смысл энергии активации доменной структуры сегнетоэлектрика при переключении поляризации электрическим полем, необходимой для необратимого изменения его доменной структуры. Установлено, что в условиях полного переключения сегнетоэлектрической поляризации критическая энергия W_{\max} снижается по близкому к линейному закону с ростом температуры от 300 К до температуры, лежащей несколько ниже точки Кюри. Полученные результаты имеют научную и практическую ценность, т. к. позволяют определять условия устойчивости доменной структуры сегнетоэлектрика к внешним условиям и расширяют возможности применения метода Сойера – Тауэра для определения энергий активации необратимого изменения доменной сегнетоэлектрической структуры.

Заявленный вклад автора

Автор самостоятельно провел все работы по подготовке публикации.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Kuzenko D. V. Temperature-activation mechanism of the temperature dependence of the dielectric constant of ferroelectric ceramics PZT. *Journal of Advanced Dielectrics*. 2022;12(3): 2250010. <https://doi.org/10.1142/S2010135X22500102>
2. Zhang X., Wang B., Ji Y., ... Nan C.-W. First-principles calculations of domain wall energies of prototypical ferroelectric perovskites. *Acta Materialia*. 2023;242: 118351. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118351>
3. Gridnev S. A., Popov I. I. Kinetics of phase transformation at the Curie point of ferroelectric ceramic $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$. *Ferroelectrics*. 2020;561(1): 127–134. <https://doi.org/10.1080/00150193.2020.1736925>
4. Сидоркин А. С., Нестеренко Л. П., Сидоркин А. А., Матвеев Н. Н. Влияние толщины образца на подвижность доменных стенок в тонких пленках цирконата-титаната свинца и титаната свинца. *Известия РАН. Серия физическая*. 2013;77(8): 1145–1147. <https://doi.org/10.7868/S0367676513080383>
5. Durdiev D., Zaiser M., Wendler F., ... Uranagase M. Determining thermal activation parameters for ferroelectric domain nucleation in BaTiO_3 from molecular dynamics simulations. *Applied Physics Letters*. 2024;124: 132901. <https://doi.org/10.1063/5.0187476>
6. Pramanick A., Prewitt A. D., Forrester J. S., Jones J. L. Domains, domain walls and defects in perovskite ferroelectric oxides: a review of present understanding and recent contributions. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2012;37(4): 243–275. <https://doi.org/10.1080/10408436.2012.686891>
7. Warren W. L., Vanheusden K., Dimos D., Pike G. E., Tuttle B. A. Oxygen vacancy motion in perovskite oxides. *Journal of the American Ceramic Society*. 1996;79(2): 536–538. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08162.x>
8. Zhou X., Liu Z., Xu B.-X. Influence of dislocations on domain walls in perovskite ferroelectrics: phase-field simulation and driving force calculation. *International Journal of Solids and Structures*. 2022;238: 111391. <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2021.111391>
9. Sidorkin A. S., Nesterenko L. P., Gagou Y., ... Popravko N. G. Repolarization of ferroelectric superlattices $\text{BaZrO}_3/\text{BaTiO}_3$. *Scientific Reports*. 2019;9: 18948. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-55475-2>
10. Chen X., Qiao X., Zhang L., ... Geng W. Temperature dependence of ferroelectricity and domain switching behavior in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ ferroelectric thin films. *Ceramics International*. 2019;45: 18030–18036. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.022>
11. Du G., Liang R., Wang L., ... Dong X. Temperature-dependent ferroelectric dynamic hysteresis properties of modified PMN-PZT relaxor ceramics. *Physica Status Solidi – Rapid Research Letters*. 2013;7(6): 438–442. <https://doi.org/10.1002/pssr.201307138>
12. Wen B., Zhang Y., Liu X., Ma L., Wang X. Temperature-dependent ferroelectric hysteresis properties of modified lead zirconate titanate ceramics. *Journal of Materials Science*. 2012;47(10): 4299–4304. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6280-y>
13. Ishchuk V. M., Kuzenko D. V. F-centers mechanism of long-term relaxation in lead zirconate-titanate based piezoelectric ceramics. 2. After-field relaxation. *Journal of Advanced Dielectrics*. 2016;6(3): 1650019. <https://doi.org/10.1142/S2010135X16500193>
14. Kuzenko D. V., Bazhin A. I., Spiridonov N. A. Energy approach to the dependence of the parameters of ferroelectric ceramics $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ on a DC electric field. *Ferroelectrics*. 2021;573(1): 76–86. <https://doi.org/10.1080/00150193.2021.1890465>
15. Смоленский Г. А., Боков В. А., Исупов В. А., Крайник Н. Н., Пасынков Р. Е., Шур М. С. *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики*. Л.: Наука. Ленинградское отделение; 1971. 476 с.
16. Сидоркин А. С. *Доменная структура в сегнетоэлектриках и родственных материалах*. М.: Физматлит; 2000. 239 с.
17. Yan H., Inam F., Viola G., ... Reece M. J. The contribution of electrical conductivity, dielectric permittivity and domain switching in ferroelectric hysteresis loops. *Journal of Advanced Dielectrics*. 2011;1(1): 107–118 <https://doi.org/10.1142/S2010135X11000148>
18. Jaffe B., Cook W. R. Jr., Jaffe H. *Piezoelectric ceramics*. London and New York: Academic Press; 1971. 328 p.

19. Zhang L. L., Huang Y. N. Theory of relaxor-ferroelectricity. *Scientific Reports*. 2020;10: 5060. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-61911-5>
20. Carreras-Casas C., García-Zaldívar O., Peláiz-Barranco A., González-Abreu Y., Calderón-Piñar F., Guerra J. D. S. Relaxor ferroelectric behavior: An approach considering both the dipolar and electrical conductivity contributions. *Journal of Advanced Dielectrics*. 2021;11(3): 2140008. <https://doi.org/10.1142/S2010135X21400087>
21. Sun E., Cao W. Relaxor-based ferroelectric single crystals: growth, domain engineering, characterization and applications. *Progress in Materials Science*. 2014;65: 124–210. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.03.006>
22. Ushakov A. D., Hu Q., Liu X., Xu Z., Wei X., Shur V. Y. Domain structure evolution during alternating current poling and its influence on the piezoelectric properties in [001]-cut rhombohedral PIN-PMN-PT single crystals. *Applied Physics Letters*. 2021;118(23): 232901. <https://doi.org/10.1063/5.0055127>
23. Misirlioglu I. B., Okatan M. B., Alpay S. P. Asymmetric hysteresis loops and smearing of the dielectric anomaly at the transition temperature due to space charges in ferroelectric thin films. *Journal of Applied Physics*. 2010;108(3): 034105. <https://doi.org/10.1063/1.3457348>
24. Сидоркин А. С., Нестеренко Л. П., Рябцев С. В., Сидоркин А. А. Частотная зависимость коэрцитивного поля и внутреннего поля смещения в тонких сегнетоэлектрических пленках. *Физика твердого тела*. 2009;51(7): 1277–1279. EDN: RCRPET. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/2287>
25. Tagantsev A. K. Size effects in polarization switching in ferroelectric thin films. *Integrated Ferroelectrics*. 1997;16: 237–244. <https://doi.org/10.1080/10584589708013046>

Информация об авторах

Кузенко Данил Владимирович, к. ф.-м. н., заведующий отделом функциональных материалов, Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Научно-исследовательский институт «Реактивэлектрон» (Донецк, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3295-9075>
danil.kuzenko.84@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.08.2024; одобрена после рецензирования 19.02.2025; принята к публикации 17.03.2025; опубликована онлайн 25.06.2025.