

**Особенности динамического пьезоэлектрического отклика и
локальная доменная структура в кристаллах PZN-PT**

И.Л. Кислова¹, Д.А. Киселев², А.Л. Холкин^{3,4}, А.В. Солнышкин¹, О.А. Мухин¹,
Г.Г. Колков¹

¹ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

170002, Россия, Тверская обл., Тверь, Садовый пер., 35

²ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет
«МИСИС»

119049, Россия, Москва, Ленинский просп., д. 4, стр. 1

³Департамент физики, Институт материаловедения Авейру
3810-193, Португалия, Авейру, Кампус университета Сантьяго

⁴Институт физики твердого тела, Латвийский университет
LV-1063, Латвия, Рига, ул. Кенгарага, 8

inkis@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.171

Аннотация: В работе проведено исследование распределения поляризации по объему кристаллов $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ направлений [001] и [111] методом динамического пьезоэлектрического отклика. Установлено, что величина пьезоэлектрического коэффициента у образцов обоих направлений одинакова. Доменная структура исследуемых кристаллов визуализирована методом силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика. Показано, что на поверхности у исходных монокристаллов указанных направлений существует мелкоразмерная от 50 до 500 нм лабиринтоподобная доменная структура, свойственная сегнетоэлектрикам-релаксорам. На глубине 50 мкм от поверхности кристаллов наблюдается более крупная доменная структура с характерным размером доменов микронного масштаба. Для определения средней толщины слоя с неоднородным распределением поляризации была использована теоретическая модель, которая аналитически описывает возможности динамического пьезоэлектрического метода для исследования приповерхностного слоя сегнетоэлектрических материалов. Проведенные теоретические расчеты показали, что данный метод позволяет получать точные данные о толщине слоя и его состоянии поляризации. Экспериментально установлено, что в монокристалле $0,955\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0,045\text{PbTiO}_3$ направления [001] вторичный пьезоэлектрический эффект вносит вклад в общий пьезоэлектрический отклик гораздо больше, чем для направления [111] из-за большой величины пьезоэлектрического коэффициента.

Ключевые слова: релаксоры, пьезоэлектрический эффект, поляризация, силовая микроскопия пьезоотклика, доменная структура.

1. Введение

Разупорядоченные перовскитоподобные соединения с размытым фазовым переходом – релаксоры – давно являются объектом пристального внимания и представляют немалый интерес с точки зрения фундаментальной науки, а также благодаря тому, что многие из них обладают уникальными физическими свойствами и вследствие этого являются перспективными технологическими материалами [1-5]. Монокристаллы на основе $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PZN – PT) со

структурой перовскита относятся к классу релаксорных сегнетоэлектриков.

Наибольший практический интерес представляют монокристаллы, ориентированные вдоль направлений с ориентацией [001] и [111]. Образцы с ориентацией [001] обладают наиболее ярко выраженными пьезоэлектрическими свойствами [3]. Исследованию диэлектрических свойств монокристаллов $PZN-PT$ посвящено достаточно большое число работ, наибольший интерес из которых представляют, к примеру, работы авторов [4-12].

2. Постановка задачи

Несомненный интерес представляет исследование пьезоэлектрического отклика кристалла $PZN-PT$, регистрируемого динамическим откликом, на воздействие модулированных тепловых потоков, поскольку именно такое исследование может дать информацию о характере распределения поляризации в кристалле.

Целью данной работы являлся анализ пьезоэлектрического отклика в монокристаллах $0,955PZN-0,045PT$ (или $PZN-4,5PT$) и выявление его закономерностей, связанных с локальными особенностями доменной структуры.

3. Образцы и методы исследования

Кристаллы $PZN-PT$ выращивались методом кристаллизации из расплава. В этом процессе использовалось оксидное сырье высокой чистоты Pb_3O_4 , ZnO , Nb_2O_5 и TiO_2 в соответствии с желаемым молярным соотношением, но с избытком Pb_3O_4 . Смешанные порошки загружали в платиновый тигель, который герметизируют для минимизации потерь оксида свинца при нагреве вследствие его высокой испаряемости. Процесс кристаллизации происходил при медленном охлаждении ($1-5^\circ\text{C}/\text{ч}$) после выдерживания расплава при температуре ($1100-1200^\circ\text{C}$) в течение нескольких часов.

В качестве объектов исследования использованы монокристаллические плоскопараллельные пластины $PZN-4,5PT$, ориентированные вдоль направления [001] и [111]. Толщина пластин составила 1,2 мм. Для исследования электрофизических свойств на противоположные поверхности пластин наносились электроды с использованием серебряной пасты.

Пьезоэлектрический эффект исследован динамическим методом с использованием модуляции теплового потока импульсами прямоугольной формы. В качестве источника облучения использовался лазер с длиной

волны излучения, равной 980 нм, и мощностью $W_0 = 220$ мВт.

Локальная доменная структура в приповерхностной области образцов исследована методом силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМП) на сканирующем зондовом микроскопе PicoScan (Agilent, США) с использованием кантилеверов марки NCHR (Nanoworld, Швейцария).

4. Результаты и их обсуждение

В исходном состоянии образцы кристалла $PZN-4,5PT$ не обнаруживали пьезоэлектрический отклик. Это свидетельствует о том, что образцы, не подвергавшиеся внешнему воздействию, не обладали макроскопической поляризацией ввиду их полидоменности. После воздействия электрическим полем, напряженность которого значительно превышает коэрцитивное, появлялось устойчивое поляризованное состояние, что привело к возникновению ярко выраженного пьезоэлектрического отклика. На рис.1 приведены формы пьезоэлектрических откликов, полученных при различных частотах модуляции теплового потока для среза (111).

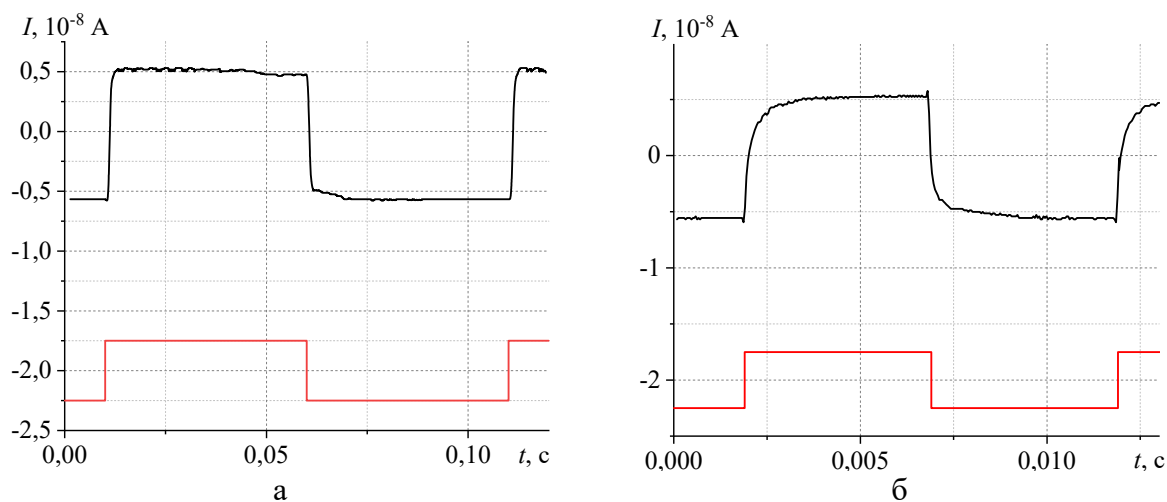


Рис. 1. Кинетика пьезоэлектрического тока (верхние кривые) образца кристалла $PZN-4,5PT$ среза (111) при воздействии модулированного теплового потока с частотами модуляции 10 Гц (а) и 100 Гц (б). Нижние кривые на рисунках – сигнал, воспроизводящий форму теплового потока. Температура измерений комнатная.

Как видно из представленных на рис. 1 осциллограмм, форма пьезоэлектрического сигнала является нарастающей как в начальный момент воздействия теплового потока, так и по его окончании, т.е. характеризуется не прямоугольной формой, а сглаженной с монотонным нарастанием. Особо ярко это проявляется на частотах 100 Гц (см. рис. 1 б) и выше. Это может свидетельствовать о том, что вблизи поверхности существует слой с сильно неоднородным распределением поляризации.

Пироэлектрическая активность этого слоя намного меньше пироэлектрической активности основного объема образца. В этом слое макроскопическая поляризация уменьшается с приближением к поверхности. Если бы поляризация была однородной, то форма сигнала воспроизводила бы форму теплового потока, а именно: была бы прямоугольной. Необходимо отметить, что описанное выше поведение пироэлектрического отклика в целом характерно и для противоположной поверхности образца.

На рис. 2 приведены формы пироэлектрических откликов, полученных при различных частотах модуляции теплового потока для образца среза (001).

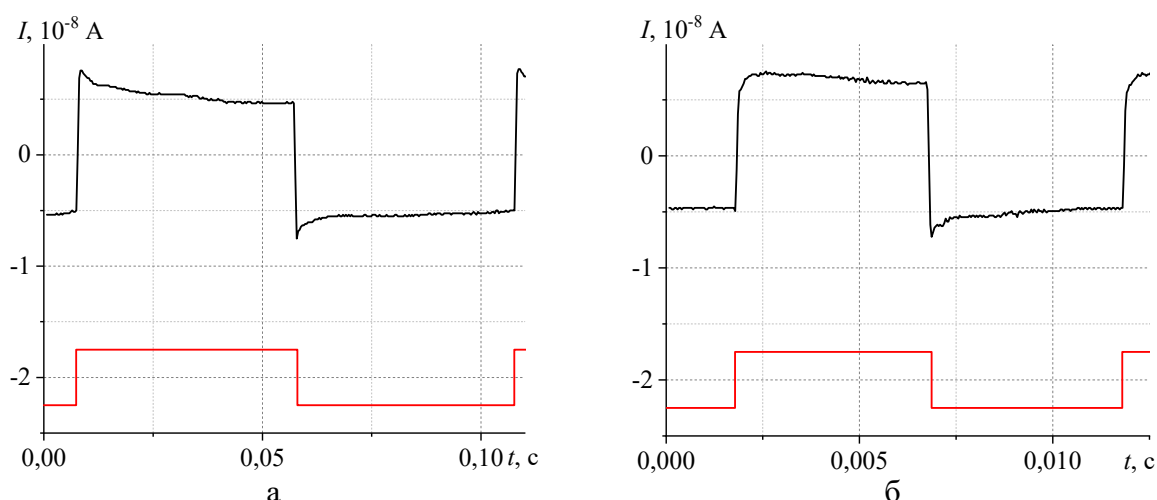


Рис. 2. Кинетика пироэлектрического тока (верхние кривые) образца кристалла $PZN-4,5PT$ среза (001) при воздействии модулированного теплового потока с частотами модуляции 10 Гц (а) и 100 Гц (б). Нижние кривые на рисунках – сигнал, воспроизводящий форму теплового потока. Температура измерений комнатная.

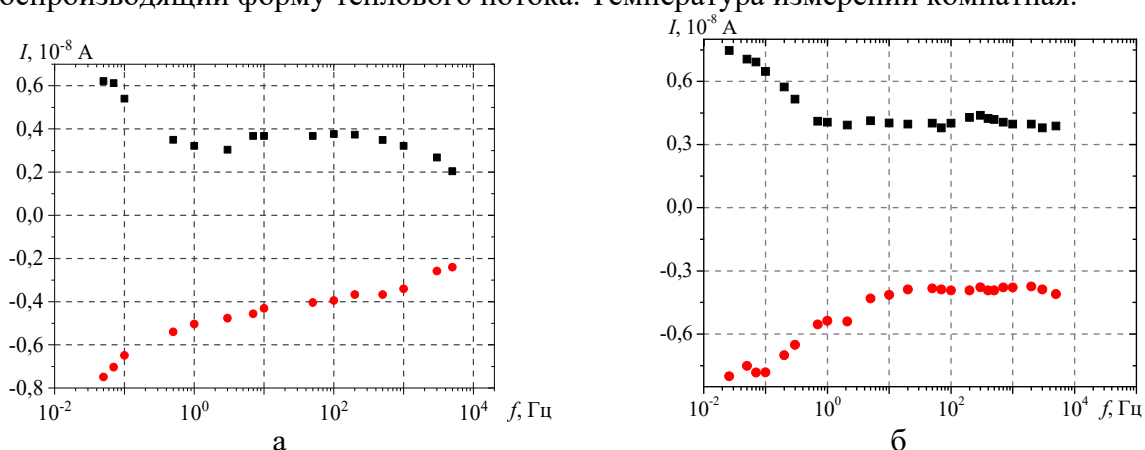


Рис. 3. Зависимость амплитудного значения пироэлектрического отклика монокристаллической пластины $PZN-4,5PT$ среза (111) (а) и (001) (б).

Необходимо отметить, что на низких частотах модуляции форма сигнала является спадающей. Однако, на всех частотах модуляции

пироэлектрический отклик имеет ярко выраженный начальный выброс пиротока. Наличие данного сигнала может свидетельствовать о том, что в приповерхностной области исследуемого образца существует слой, поляризация которого больше, чем в остальной прогреваемой области кристалла. Таким образом, воздействие постоянного поляризующего электрического поля на образец среза (001) приводит к формированию приповерхностных слоев, обладающих повышенной пироэлектрической активностью.

На основе осциллограмм пироэлектрического тока, регистрируемого динамическим методом, построены частотные зависимости его амплитудного значения (см. рис. 3). Эти частотные зависимости позволяют оценить распределение поляризации по толщине образца. Частота модуляции теплового потока f в данном случае варьировалась в пределах $0,03 - 5 \cdot 10^3$ Гц. Верхняя кривая на рис. 3 построена на основе амплитудных значений пироэлектрического отклика для импульса затемнения, нижняя – для светового импульса.

При низкой частоте модуляции 0,03 Гц амплитуда максимальна и достигает значений $0,8 \cdot 10^{-8}$ А для среза (111) и $0,7 \cdot 10^{-8}$ А для среза (001). Видно, что образец среза (001) поляризовался более однородно. На обоих образцах с повышением частоты модуляции приблизительно на два порядка, до 5-10 Гц, амплитудное значение пироэлектрического тока монотонно убывает и принимает значение в два раза меньше, чем на низкой частоте модуляции. Это свидетельствует о том, что выполняется так называемый закон «двойки», который характерен для динамических пироэлектрических откликов, регистрируемых в режиме короткого замыкания. Такое поведение наблюдается вследствие перехода от режима одиночных импульсов (низкие частоты модуляции теплового потока) к режиму регулярного нагрева (достаточно высокие частоты модуляции теплового потока). В режиме одиночного импульса длительность теплового воздействия такова, что тепловой поток полностью прогревает образец и тепловая волна выходит за пределы образца в прилегающую к тыльной поверхности образца среду, т.е. глубина проникновения тепловой волны превышает толщину образца. При этом ближе к окончанию импульса температура образца перестает изменяться и пироэлектрический ток стремится к нулю (спад пиротока в конце импульса света или затемнения). При регулярном нагреве (режиме) частота модуляции такова, что поглощенный тепловой поток не выходит за пределы образца, т.е. глубина проникновения тепловой волны меньше толщины образца. Если распределение поляризации в образце является однородным, то в режиме регулярного нагрева (в данном случае при $f > 5$ Гц) должна отсутствовать частотная зависимость амплитудного значения пироэлектрического

отклика. В образце среза (111) (см. рис. 3 а) на частотах выше 10^3 Гц наблюдается выраженное уменьшение амплитуды пиротока. Это подтверждает наличие сформированных приповерхностных слоев с макроскопической поляризацией, значение которой меньше, чем в объеме образца.

Для количественного анализа пирозлектрических свойств монокристаллических пластин $PZN-4,5PT$ использована формула для расчета среднего по толщине пирозлектрического коэффициента γ :

$$\gamma = \frac{2I c_1 l}{\eta W}, \quad (1)$$

где I – амплитуда пирозлектрического тока, $c_1 = 714 \cdot 10^3$ Дж·м⁻³·К⁻¹ соответствует теплоемкости единицы объема кристалла, l – толщина образца, $\eta = 0,5$ – коэффициент поглощения электрода, $W = 110$ мВт – мощность падающего на образец теплового потока.

Для образца среза (001) величина пирокоэффициента равна $(1,07 \pm 0,02) \cdot 10^{-4}$ Кл/(м²·К), для среза (111) $(1,14 \pm 0,02) \cdot 10^{-4}$ Кл/(м²·К). Ожидалось, что величина пирокоэффициента для среза (001) будет примерно в 2 раза меньше, чем для среза (111). Но, так как пирокоэффициенты практически совпадают, то это можно связать с тем, что для среза (001) вторичный пироэффект вносит вклад в пироотклик гораздо больше, чем для среза (111) из-за большой величины пьезокоэффициента.

Известно, что полный пирокоэффициент, измеряемый при постоянных механических напряжениях γ_i^σ , т.е. при условии, что кристалл может свободно изменять свою форму и объем, можно представить в виде [13]:

$$\gamma_i^\sigma = \gamma_i^u + d_{ijk}^T c_{jklm} \alpha_{lm}^\sigma, \quad (2)$$

где γ_i^u – пирозлектрический коэффициент, измеряемый при постоянной деформации, т.е. в случае, когда форма и объем кристалла не изменяются (кристалл зажат по объему и форме), d_{ijk} – пьезоэлектрические модули; c_{jklm} – коэффициенты жесткости кристалла, α_{lm}^σ – коэффициенты теплового расширения. Пьезокоэффициент был рассчитан по формуле:

$$d'_{qim} = C_{qi} C_{lj} C_{mk} d_{ijk}, \quad (3)$$

где C_{qi}, C_{lj}, C_{mk} – направляющие косинусы матриц перехода от одной системы координат (ориентации) в другую. Для среза (111) он оказался равным $d'_{333} = 750$ пКл/Н, а для среза (001) $d'_{333} = 2000$ пКл/Н.

С целью определения средней толщины слоя с неоднородным распределением поляризации (в пределе с нулевой макроскопической

поляризацией) использована модель, рассмотренная в работе [14], где аналитически описаны возможности динамического пьезоэлектрического метода для исследования приповерхностного слоя. Рассматривается прямоугольная пьезоэлектрически активная пластинка толщиной l , находящаяся под периодическим воздействием тепловых импульсов прямоугольной формы. Образец разбивается на два параллельных друг другу слоя с различной поляризацией (см. рис. 4).

На рис. 4 введены обозначения: P и P' – средние значения макроскопической поляризации в слоях, b – толщина облучаемого слоя; направление облучения указано пунктирными стрелками. Предположив, что образец короткозамкнут:

$$\int_0^l E(x)dx = 0, \quad (4)$$

его сопротивление достаточно велико ($RC \gg \tau_1$), а диэлектрическая проницаемость для обеих частей одинакова и не зависит от малых вариаций температуры, получим следующее выражение для пьезоэлектрического тока:

$$I = S \frac{dP}{dT} = -S\gamma \left[\int_0^1 \frac{\partial \Theta(x,t)}{\partial t} dx + (\xi - 1) \int_0^\delta \frac{\partial \Theta(x,t)}{\partial t} dx \right], \quad (5)$$

где S – площадь пластины, $\Theta(x,t)$ – изменение температуры, вызванное модулированным тепловым потоком, $\xi = P'/P$, $\delta = b/l$, $x = z/l$, z – действительная координата по толщине образца.

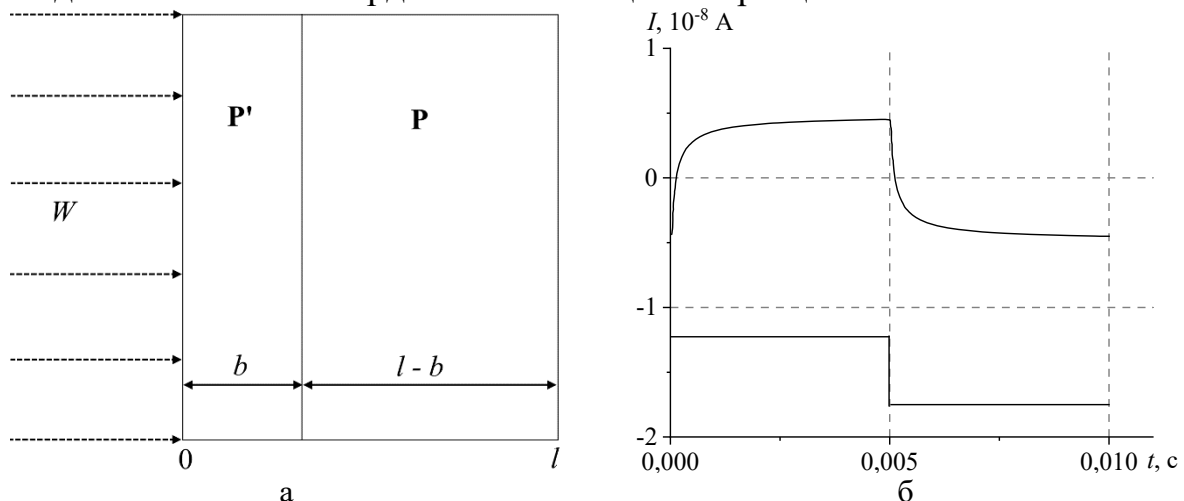


Рис. 4. Модель двухслойной пьезоэлектрической пластины (а) и результаты расчета (б) кинетики пьезоэлектрического тока – верхняя кривая, нижняя кривая соответствует форме модуляции теплового потока. Расчет выполнен при частоте модуляции 100 Гц.

Расчет зависимости пьезоэлектрического тока от времени $I(t)$, при воздействии теплового потока на поверхность образца выполнен с помощью программы MathCAD. Расчетные зависимости кинетики пьезоэлектрического тока для образцов $PZN-4,5PT$ хорошо согласуются с экспериментальными данными. В качестве примера на рис. 4 б приведены

результаты расчета временной зависимости пьезоэлектрического тока для образца среза (111). Хорошее согласие с экспериментом для этого образца получено при условии наличия приповерхностного слоя с нулевой макроскопической поляризацией в слое толщиной 15 мкм, т.е. $P' = 0$ и $b = 15$ мкм. Слой с нулевой макроскопической поляризацией в приповерхностной области может быть образован разветвленной доменной структурой с клинообразными доменами.

Исследования приповерхностной доменной структуры в образцах $PZN-4,5PT$ методом СМП подтверждает высказанное выше предположение. На рис. 5 показано изменение исходной сегнетоэлектрической доменной структуры $PZN-4,5PT$ для направлений [111] и [001] в зависимости от глубины от поверхности после ее полировки алмазной и коллоидной пастами. Установлено, что мягкая полировка не приводит к нарушению доменной структуры и наблюдаются только внутренние изменения размеров доменов.

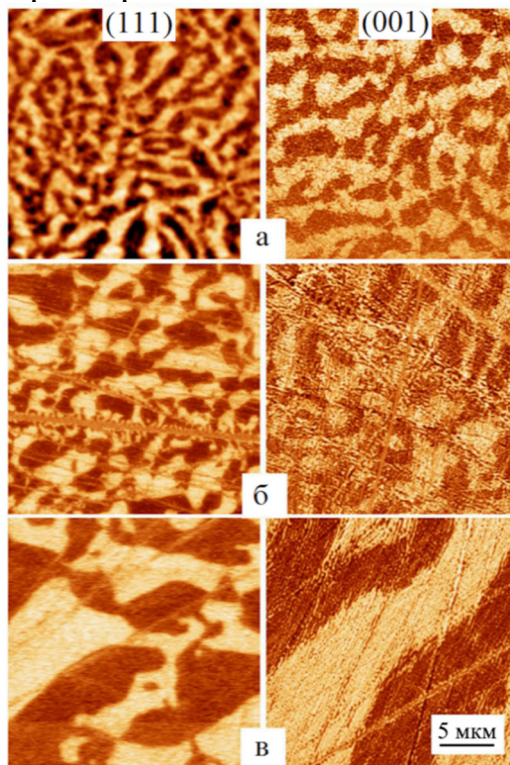


Рис. 5. Изображения поверхности монокристалла $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - 4,5\%PbTiO_3$, полученные методом пьезоэлектрической силовой микроскопии: левый столбец (111) – ориентированный образец, правый (001) – ориентированный образец при различной глубине полировки. (а) – исходная поверхность образца, (б) – сошлифованная на глубину 25 мкм и (в) на 50 мкм от исходной поверхности. Размер сканирования для всех изображений составляет 25×25 мкм².

Как следует из данных исследований, вблизи поверхности образцов существует мелкогазмерная доменная структура с шириной доменов меньше 1 мкм, приблизительно 50 – 500 нм. При этом данная структура по

своей форме является лабиринтоподобной. Видно, что размер домена увеличивается с глубиной для обеих ориентаций кристалла, но лабиринтоподобная форма, которая является признаком релаксора, сохраняется. Результаты, приведенные выше, показывают, что в образцах *PZN-4,5PT* существует периодическая доменная структура, которая разветвляется с приближением к поверхности образца. Это означает, что на поверхности образца происходит уменьшение периода доменной структуры. Такое ветвление доменов можно связать с появлением доменов противоположной поляризации для компенсации деполяризующего поля в приповерхностном слое образца.

5. Заключение

Установлено, что вблизи поверхности образцов *PZN-4,5PT*, имеющими плоскости срезов как (111), так и (001), существует мелкоразмерная лабиринтоподобная доменная структура 180°-ых доменов с противоположно направленной поляризацией. Итогом является близкое к нулю значение макроскопической поляризации приповерхностного слоя. Необходимо отметить, что подобная ветвящаяся доменная структура наблюдается в исходных образцах, т.е. не подвергавшихся воздействию внешних электрических полей. При приложении поляризующих электрических полей появляется значительный пьезоэлектрический отклик, различающийся по форме для образцов с плоскостями срезов (001) и (111). Это свидетельствует о том, что под действием электрического поля изменение доменной структуры в этих направлениях имеет различный характер. Образцы *PZN-4,5PT* среза (001) поляризуются практически однородно, о чем свидетельствует форма пьезоэлектрического отклика, являющаяся близкой к прямоугольной, и неизменность амплитуды пиротока в области частот 10-10⁴ Гц. Тогда как образцы среза (111) характеризуются неоднородностью поляризации, которая особенно заметна для приповерхностных слоев, несмотря на действие электрических полей, превышающих коэрцитивное. В этих образцах не происходит монодоменизации приповерхностных областей и лабиринтоподобная доменная структура сохраняется. Именно этим объясняется уменьшение амплитудного значения пиротока, регистрируемого на высоких частотах модуляции теплового потока для образца среза (111).

Величины пьезокоэффициентов у кристаллов *PZN-4,5PT* обоих срезов практически совпадают. Это можно связать с тем, что для среза (001) вторичный пьезоэффект вносит вклад в пьезоотклик гораздо больше, чем для среза (111) из-за большой величины пьезокоэффициента.

Исследование пьезоэлектрического эффекта и расчет кинетики пьезоэлектрического

тока выполнены Солнышкиным А.В. (ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь) при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-22-00224, <https://rscf.ru/project/23-22-00224/>). Исследования доменной структуры методом СМП выполнены Киселевым Д.А. (ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», г. Москва) при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (проект № FSME-2024-0001).

Библиографический список:

1. **Iwata, M.** Temperature dependence of the aging effect of permittivity in $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$ and BaTiO_3 single crystals / M. Iwata, K. Saitoh, R. Kotani et al. // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2023. – V. 62. – № SM. – P. SM1001-1-SM1001-6. DOI: 10.35848/1347-4065/acdf69.
2. **Kholkin, A.L.** Review of ferroelectric domain imaging by piezoresponse force microscopy / A.L. Kholkin, S.V. Kalinin, A. Roelofs et al. // *Scanning Probe Microscopy*. – 2007. – V. 1. – I. 1. – P. 173-214. DOI: 10.1007/978-0-387-28668-6_7.
3. **Rajan, K.K.** Dielectric and piezoelectric properties of [001] and [011]-poled relaxor ferroelectric PZN-PT and PMN-PT single crystals / K.K. Rajan, M. Shanthi, W.S. Chang et al. // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2007. – V. 133. – I. 1. – P. 110-116. DOI: 10.1016/j.sna.2006.03.036.
4. **Wang, H.** Humidity effects on domain structure and polarization switching of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--}x\%\text{PbTiO}_3$ (PZN- $x\%$ PT) single crystals / H. Wang, K. Zeng // *Materials*. – 2021. – V. 14. – I. 9. – Art. № 2447. – 8 p. DOI: 10.3390/ma14092447.
5. **Chen, Y.** $\text{Pb}(\text{Er}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{--Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$ single crystals with high curie temperature / Y. Chen, Z. Xi, F. Guo et al. // *Crystals*. – 2020. – V. 10. – I. 1. – Art. № 22. – 8 p. DOI: 10.3390/cryst10010022.
6. **Wang, R.X.** Evolution of polar nano-regions under electric field around ferroelectric transition temperature and its contribution to piezoelectric property in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--}0.30\text{PbTiO}_3$ crystal / R.X. Wang, J. Zhang, L.M. Zheng et al. // *Ceramics International*. – 2018. – V. 44. – I. 15. – P. 18084-18089. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.07.012.
7. **Lim, L.C.** Characterization of flux-grown PZN-PT single crystals for high-performance piezo devices / L.C. Lim, K.K. Rajan, J. Jin // *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*. – 2008. – V. 54. – I. 12. – P. 2474-2478. DOI: 10.1109/TUFFC.2007.562.
8. **Srimathy, B.** Effect of donor dopants on the properties of flux grown PZN-PT single crystals / B. Srimathy, J. Kumar // *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. – 2021. – V. 127. – I. 1. – Art. № 447. – 7 p. DOI: 10.1007/s00339-021-04609-3.
9. **Zhang, Y.** Electric field and frequency dependent scaling behavior of dynamic hysteresis in relaxor-based ferroelectric $0.71\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--}0.29\text{PbTiO}_3$ single crystal / Y. Zhang, B. Long, Y. Wen et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 775. – I. 1. – P. 435-440. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.10.123.
10. **Yin, J.** Observation and analysis of domain configurations in domain engineered PZN-PT single crystals / J. Yin, W. Cao // *Ferroelectrics*. – 2001. – V. 251. – I. 1. – P. 93-100. DOI: 10.1080/00150190108008505.
11. **Wang, H.** Characterization of domain structure and imprint of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--}4.5\%\text{PbTiO}_3$ (PZN-4.5%PT) single crystals by using PFM and SS-PFM techniques / H. Wang, K. Zeng // *Ceramics International*. – 2020. – V. 46. – I. 4. – P. 4274-4279. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.10.148.
12. **Li, H.** Enhanced piezoelectricity of Sm-doped $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$ single crystals by regulating local disorder polarization / H. Li, W. Liao, B. Sun et al. // *SSRN Electronic Journal*. – 2022. – 22 p. DOI: 10.2139/ssrn.4132120.
13. **Богомолов, А.А.** Пироэлектрический эффект в сегнетоэлектриках: учебное пособие / А.А. Богомолов. – Тверь: Тверской государственный университет, 2004. – 107 с.
14. **Солнышкин, А.В.** Пироэлектрический и фотовольтаический эффекты в неоднородных сегнетоэлектрических структурах: дис. ... доктора физ.-мат. наук: 01.04.07: защищена 16.03.2012; утв. 11.12.2012 / Солнышкин Александр Валентинович. – Тверь: Тверской государственный университет, 2012. – 338 с.

References:

1. Iwata M., Saitoh K., Kotani R. et al. Temperature dependence of the aging effect of permittivity in $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$ and BaTiO_3 single crystals, *Japanese Journal of Applied Physics*, 2023, vol. 62, no. SM, pp. SM1001-1-SM1001-6. DOI: 10.35848/1347-4065/acdf69.

2. Kholkin A.L., Kalinin S.V., Roelofs A. et al. Review of ferroelectric domain imaging by piezoresponse force microscopy, *Scanning Probe Microscopy*, 2007, vol. 1, issue 1, pp. 173–214. DOI: 10.1007/978-0-387-28668-6_7.
3. Rajan K.K., Shanthi M., Chang W.S. et al. Dielectric and piezoelectric properties of [001] and [011]-poled relaxor ferroelectric PZN–PT and PMN–PT single crystals, *Sensors and Actuators A: Physical*, 2007, vol. 133, issue 1, pp. 110–116. DOI: 10.1016/j.sna.2006.03.036.
4. Wang H., Zeng K. Humidity effects on domain structure and polarization switching of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\%\text{PbTiO}_3$ (PZN- $x\%\text{PT}$) single crystals, *Materials*, 2021, vol. 14, issue 9, art. № 24476 8 p. DOI: 10.3390/ma14092447.
5. Chen Y., Xi Z., Guo F. et al. $\text{Pb}(\text{Er}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ – $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ – PbTiO_3 single crystals with high curie temperature, *Crystals*, 2020, vol. 10, issue 1, art. no. 22, 8 p. DOI: 10.3390/cryst10010022.
6. Wang R.X., Zhang J., Zheng L.M. et al. Evolution of polar nano-regions under electric field around ferroelectric transition temperature and its contribution to piezoelectric property in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.30PbTiO_3 crystal, *Ceramics International*, 2018, vol. 44, issue 15, pp. 18084–18089. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.07.012.
7. Lim L.C., Rajan K.K., Jin J. Characterization of flux-grown PZN-PT single crystals for high-performance piezo devices, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 2008, vol. 54, issue 12, pp. 2474–2478. DOI: 10.1109/TUFFC.2007.562.
8. Srimathy B., Kumar J. Effect of donor dopants on the properties of flux grown PZN-PT single crystals, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 2021, vol. 127, issue 1, art. no. 447, 7 p. DOI: 10.1007/s00339-021-04609-3.
9. Zhang Y., Long B., Wen Y. et al. Electric field and frequency dependent scaling behavior of dynamic hysteresis in relaxor-based ferroelectric $0.71\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ – 0.29PbTiO_3 single crystal, *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, vol. 775, issue 1, pp. 435–440. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.10.123.
10. Yin J., Cao W. Observation and analysis of domain configurations in domain engineered PZN-PT single crystals, *Ferroelectrics*, 2001, vol. 251, issue 1, pp. 93–100. DOI: 10.1080/00150190108008505.
11. Wang H., Zeng K. Characterization of domain structure and imprint of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $4.5\%\text{PbTiO}_3$ (PZN- $4.5\%\text{PT}$) single crystals by using PFM and SS-PFM techniques, *Ceramics International*, 2020, vol. 46, issue 4, pp. 4274–4279. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.10.148.
12. Li H., Liao W., Sun B. et al. Enhanced Piezoelectricity of Sm-doped $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 single crystals by regulating local disorder polarization, *SSRN Electronic Journal*, 2022, 22 p. DOI: 10.2139/ssrn.4132120.
13. Bogomolov A.A. Пироэлектрический эффект в сегнетоэлектриках: учебное пособие [Pyroelectric effect in ferroelectrics: a tutorial]. Tver, Tver State University Publ., 2004. 107 p. (In Russian).
14. Solnyshkin A.V. Пироэлектрический и фотоэлектрический эффекты в неоднородных сегнетоэлектрических структурах [Pyroelectric and photovoltaic effects in inhomogeneous ferroelectric structures], Dr. phys.-math. sci. diss.: 01.04.07. Tver, Tver State University Publ., 2012, 338 p. (In Russian).

Original paper

Features of the dynamic pyroelectric response and the local domain structure in PZN-PT crystals

I.L. Kislova¹, D.A. Kiselev², A.L. Kholkin^{3,4}, A.V. Solnyshkin¹, O.A. Mukhin¹, G.G. Kolkov¹

¹Tver State University, Tver, Russia

²National University of Science and Technology MISIS, Moscow, Russia

³Department of Physics, Aveiro Institute of Materials, Aveiro, Portugal

⁴Institute of Solid-State Physics, University of Latvia, Riga, Latvia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.171

Abstract: In this work, the polarization distribution over the volume of $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ crystals of the directions [001] and [111] was studied by the method of dynamic pyroelectric response. It is established that the value of the pyroelectric coefficient in the samples of both directions is the same. The domain structure of the studied crystals was visualized by piezoresponse force microscopy. It is shown that on the surface of the initial single crystals of these directions there is a small-sized labyrinth-like domain structure from 50 to 500 nm, characteristic of ferroelectric relaxors. At a depth of 50 microns from the crystal surface, a larger domain structure with a characteristic micron-scale domain size is observed. To determine the average thickness of a layer with an inhomogeneous polarization distribution, a theoretical model was used that analytically describes the possibilities of a dynamic pyroelectric method for studying the near-surface layer of ferroelectric materials. Theoretical

calculations have shown that this method allows us to obtain accurate data on the thickness of the layer and its polarization state. It has been experimentally established that in a single crystal $0.955\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.045\text{PbTiO}_3$ of the direction [001], the secondary pyroelectric effect contributes to the overall pyroelectric response much more than for the direction [111] due to the large value of the piezoelectric coefficient.

Keywords: relaxors, pyroelectric effect, polarization, piezoelectric force microscopy, domain structure.

Кислова Инна Леонидовна – к.ф.-м.н., доцент кафедры физики конденсированного состояния ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Киселев Дмитрий Александрович – к.ф.-м.н., заведующий лабораторией физики оксидных сегнетоэлектриков кафедры материаловедения полупроводников и диэлектриков ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Холкин Андрей Леонидович – к.ф.-м.н., научный сотрудник, департамент физики, Институт материаловедения Авейру; научный сотрудник, Институт физики твердого тела, Латвийский университет

Солнышкин Александр Валентинович – д.ф.-м.н., профессор кафедры физики конденсированного состояния ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Мухин Олег Алексеевич – студент физико-технического факультета ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Колков Георгий Геннадьевич – студент физико-технического факультета ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Inna L. Kislova – Ph. D., Docent, Applied Physic Department, Tver State University

Dmitry A. Kiselev – Ph. D, Head of the Laboratory of Physics of Oxide Ferroelectrics of the Department of Materials Science of Semiconductors and Dielectrics, National University of Science and Technology MISIS

Andrei L. Kholkin – Ph. D., Researcher, Department of Physics, Aveiro Institute of Materials; Researcher, Institute of Solid-State Physics, University of Latvia

Alexander V. Solnyshkin – Dr. Sc., Full Professor, Condensed Matter Physics Department, Tver State University

Oleg A. Muhin – student of Faculty of Physics and Technology, Tver State University

Georgij G. Kolkov – student of Faculty of Physics and Technology, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 26.08.2024; после рецензирования/revised: 17.09.2024; принята/accepted 18.09.2024.