



Удовенко Станислав Александрович

**Влияние электрического поля на фазовые переходы в
твердых растворах антисегнетоэлектрик-
сегнетоэлектрик**

1.3.5. Физическая электроника

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико - математических наук

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Научный руководитель: **Вахрушев Сергей Борисович,**
доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник

Официальные оппоненты: **Голосовский Игорь Викторович,**
доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики» им. Б. П. Константинова национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
г. Гатчина

Стукова Елена Владимировна,
доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры физики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Амурский государственный университет»
г. Благовещенск

Ведущая организация федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА — Российский технологический университет», г. Москва.

Защита состоится 27 декабря 2022 года в 16:00 на заседании диссертационного совета У.1.3.5.11 Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

(195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29, корпус 2, аудитория 347).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте <https://www.spbstu.ru/> Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого».

Автореферат разослан _____

дата

Ученый секретарь
диссертационного совета У.1.3.5.11,
к. ф.-м. н, доцент



Соловьев Константин Вячеславович

Общая характеристика работы

Актуальность

В последние годы растет интерес к антисегнетоэлектрическим материалам. Антисегнетоэлектрики, в частности, цирконат свинца и твердые растворы на его основе (цирконат-титанат свинца) (ЦТС , $\text{PbZr}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$) с малым содержанием титаната свинца, являются самыми известными антисегнетоэлектриками, представляют интерес при создании быстрых устройств хранения электрической энергии конденсаторного типа и систем охлаждения электрокалорического типа [1]. В обоих случаях применение этих материалов связано с приложением к ним электрического поля, и принципиально важным оказывается понимание механизма воздействия поля на структуру и фазовые переходы в таких материалах. Поведение антисегнетоэлектриков в области больших полей, приводящих к разрушению антисегнетоэлектрического состояния, E_{Tr} (область двойных петель гистерезиса) достаточно хорошо изучено, однако работы, посвященные исследованию структуры и свойств антисегнетоэлектриков в полях много меньше E_{Tr} , практически отсутствуют.

Еще одной важной особенностью антисегнетоэлектриков является существование в них антифазных доменов, на границе которых происходит "сбой" фазы волны антиполярных смещений ионов. Сам факт существования таких доменов не вызывает сомнений, однако лишь недавно было экспериментально продемонстрировано существование так называемых антифазных доменных границ в чистом цирконате свинца [2; 3]. Антифазные доменные границы в антисегнетоэлектрике представляют собой плоские доменные стенки шириной несколько нанометров, имеющие ненулевую поляризацию. Эти объекты представляют принципиальный интерес как основа для энергонезависимых запоминающих устройств со сверхвысокой плотностью записи информации. Однако к началу работы над диссертацией вопрос об управлении такими границами или хотя бы о возможности создания упорядоченной системы ориентированных антифазных доменных границ оставался нерешенным. В опубликованных ранее работах отсутствовала информация о процессе формирования антифазных доменов и доменных границ и влиянии на них электрического поля. В то же время такая информация является необходимым предусловием для выработки подхода к управлению антифазными доменными границами.

Таким образом, задача понимания механизмов влияния умеренных электрических полей на фазовые переходы в антисегнетоэлектриках, в частности, в цирконате титанате свинца с малым содержанием титана, а также выявления возможности управления антисегнетоэлектрической доменной конфигурацией является, несомненно, актуальной. Актуальность связана как с теоретической значимостью для достижения понимания особенностей антисегнетоэлектрических фазовых переходов под действием внешних факторов и создания теоретических моделей, так и с перспективами использования антисегнетоэлектрических материалов в современной электронике.

Цель и задачи работы

Целью настоящей работы является выявление влияния умеренных электрических полей (много меньше поля разрушения антисегнетоэлектрического состояния) на фазовые переходы в цирконате-титанате свинца с содержанием титана до 6% и возможности управления доменной структурой антисегнетоэлектрической фазы.

Для достижения цели работы было необходимо решить следующие задачи:

- Получить зависимость температуры перехода из сегнетоэлектрической в антисегнетоэлектрическую фазу от ориентации поля по отношению к направлению поляризации в сегнетоэлектрической фазе из анализа температурных зависимостей интенсивности сверхструктурных отражений и расщепления фундаментальных рефлексов.

- Проследить процесс формирования доменной структуры сегнетоэлектрической и антисегнетоэлектрической фаз при охлаждении в отсутствие внешнего электрического поля и в приложенном поле.

- Провести анализ диффузного рассеяния на полярных антифазных доменных границах с целью определения их размеров.

- Выявить возможное влияние электрических полей на последовательность фазовых переходов и формирование доменной структуры и антифазных доменных границ в антисегнетоэлектрической фазе.

- Используя метод неупругого рассеяния синхротронного излучения, получить информацию о поведении антисегнетоэлектрической мягкой фононной моды из анализа результатов измерений критической динамики в сегнетоэлектрической фазе в образцах, монодоменизированных электрическим полем.

- Разработать экспериментальную ячейку образца для исследования рассеяния рентгеновского (синхротронного) излучения в условиях приложения электрического поля к образцу в широком интервале температур.

Научная новизна

Все основные результаты, полученные в рамках данной работы, являются новыми.

- Впервые в системах с "возвратным" фазовым переходом из полярной сегнетоэлектрической фазы в неполярную антисегнетоэлектрическую фазу выявлена зависимость температуры фазового перехода от ориентации доменов СЭ фазы и обнаружена широкая температурная область сосуществования фаз.

- Впервые на основании исследования диффузного рассеяния синхротронного излучения продемонстрировано существование в антисегнетоэлектрической фазе антифазных доменных границ и определены их параметры.

- Впервые продемонстрирована возможность создания в антисегнетоэлектрической фазе системы ориентированных антифазных доменных границ путем охлаждения из параэлектрической фазы в приложенном электрическом поле.

- Впервые показано, что в цирконате-титанате свинца в сегнетоэлектрической фазе сохраняется антисегнетоэлектрическая мягкая мода, локализованная в

области антисегнетоэлектрического приведенного волнового вектора $\vec{q}_\Sigma = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$.

- Впервые были разработаны и изготовлены миниатюрные ячейки образца для исследования рассеяния рентгеновского (синхротронного) излучения в приложенных электрических полях в широком интервале температур.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость:

- Установленная зависимость температуры перехода от приложенного электрического поля при возвратном фазовом переходе из полярной в неполярную фазу должна являться общей для всех соединений, претерпевающих такой переход, и должна учитываться при анализе данных всеми научными группами, работающими в данном направлении.

- Экспериментальное обнаружение антифазных доменных границ и определение их средних по ансамблю параметров крайне важно для понимания деталей нанонеоднородной мезоскопической структуры антисегнетоэлектрической фазы, в частности, наблюдаемой в атомной силовой микроскопии.

- Наблюдение мягкой антисегнетоэлектрической моды в сегнетоэлектрической фазе важно для развития микроскопической теории фазовых переходов в цирконате-титанате свинца.

Практическая значимость:

- Выявленная возможность создания системы ориентированных полярных доменных границ нанометрового размера открывает перспективы разработки ферропамяти на доменных стенках со сверхвысокой плотностью записи информации.

- Разработанные ячейки образца могут применяться на синхротронных источниках и лабораторных дифрактометрах. В настоящее время они применяются в Европейском центре синхротронных исследований ESRF (Франция) и на синхротронном источнике SPring-8 (Япония).

Положения, выносимые на защиту:

- В твердых растворах цирконата-титаната с содержанием титаната свинца 2,4% (ЦТС2,4) при переходе из сегнетоэлектрической в антисегнетоэлектрическую фазу в приложенном электрическом поле температура перехода зависит от взаимной ориентации поляризации в сегнетоэлектрической фазе и приложенного поля, что приводит к возникновению двух последовательных переходов и формированию широкой области сосуществования сегнетоэлектрической и антисегнетоэлектрической фаз.

- В ЦТС2,4 в антисегнетоэлектрической фазе формируются полярные антифазные доменные границы шириной порядка 4 нм, которые могут быть выстроены в заданном направлении при охлаждении в приложенном электрическом поле.

• В промежуточной сегнетоэлектрической фазе в ЦТС_{2,4} сохраняется антисегнетоэлектрическая мягкая мода, проявляющаяся в виде выраженного минимума на дисперсионной кривой в окрестности $\vec{q}_\Sigma = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$.

Методы исследования

В рамках диссертации использованы следующие методы исследования:

- Брэгговская дифракция синхротронного излучения;
- Диффузное рассеяние синхротронного излучения;
- Неупругое рассеяние синхротронного излучения.

Особенности применения указанных методов к задачам исследования подробно рассматриваются во второй главе диссертации.

Достоверность результатов

Достоверность полученных результатов обеспечена применением современных высокоточных экспериментальных методик, таких как рассеяние синхротронного излучения (СИ), в частности брэгговская дифракция СИ, диффузное рассеяние СИ, неупругое рассеяние СИ, проведением экспериментов на оборудовании мирового уровня (международные синхротронные источники ESRF, SPring-8), воспроизводимостью результатов, полученных в рамках нескольких экспериментов, на разных образцах, а также использованием современных методов обработки и анализа экспериментальных данных.

Апробация работы

Основные результаты, приводимые в диссертации, докладывались на российских и международных конференциях:

1. Международная Онлайн-конференция "Исследование сегнетоэлектрических материалов российскими учеными. Столетие открытия сегнетоэлектричества" (УрФУ, Екатеринбург, Россия 2020).
2. Fundamental Physics of ferroelectrics (США, Флорида, Тампа, 2019).
3. European students paper competition ESPC-2019 (Россия, СПб, 2019).
4. Международная онлайн-конференция E-MRS Spring meeting 2019.
5. I Школа «Нейтронные исследования конденсированного состояния» (Россия, СПб, 2018).
6. Юбилейная XV Курчатовская междисциплинарная молодежная научная школа 2017 (Россия, Москва, 2017).

Список публикаций по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано 9 работ, из которых: 4 — статьи в изданиях, входящих в базы Scopus, Web of science и перечень ВАК, 3 — в сборниках материалов конференций, входящих в список РИНЦ, 2 патента. Публикации приведены списком в конце работы.

Личный вклад автора

Все результаты, представленные в диссертации, получены автором лично или при его непосредственном участии. Автор диссертации лично подготовил все исследуемые образцы, участвовал в экспериментах на синхротронных источниках, выполнял обработку экспериментальных данных, участвовал в обсуждении и интерпретации экспериментальных данных.

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка публикаций по теме диссертации, списка литературы. Работа содержит 92 страницы, 50 рисунков. Список используемой литературы включает 61 позицию.

Краткое содержание диссертации

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, сформулированы цель, задачи, научная новизна, теоретическая и практическая и значимость работы, приводятся положения, выносимые на защиту, указаны методы исследования, обоснована достоверность результатов, приведены сведения об апробации результатов работы, личный вклад автора.

В первой главе дан обзор литературных данных по теме диссертации. Описаны первые материалы, в которых были зафиксированы антисегнетоэлектрические свойства. Рассмотрены первые теоретические модели антисегнетоэлектричества. Описан твердый раствор цирконата-титаната свинца, его структура и свойства. Приведена фазовая диаграмма в координатах состав – температура. Описаны особенности кристаллической структуры в различных фазах. В заключении первой главы рассмотрен вопрос о доменной структуре, доменных стенках, в частности, антифазных полярных доменных стенках.

Во второй главе содержатся сведения об исследуемых образцах, специализированных ячейках образца для проведения экспериментов по рассеянию рентгеновского (синхротронного) излучения в условиях приложения внешнего электрического поля, экспериментальных методиках.

Измерения проводились на монокристаллах цирконата-титаната свинца с содержанием титана свинца 2,4%. Образцы имели форму иголок размером $1000 \times 40 \times 40$ мкм с длинной осью в направлении $[1\ 0\ 1]$.

В рамках работы была выполнена серия экспериментов по рассеянию рентгеновского и синхротронного излучения в режимах нагрева и охлаждения в приложенных электрических полях. С этой целью были разработаны и изготовлены ячейки образца, позволяющие проводить измерения рассеяния рентгеновского (синхротронного) излучения в электрические полях до 10 кВ/см в интервале температур от комнатной до 700К. На Рисунке 1 показана конструкция ячейки образца, разработанная для проведения экспериментов в рамках данной работы. Конструкция, описанная ниже, была разработана для экспериментов на синхротронных источниках. Данная конструкция позволяла нагревать образец путем обдува образца, либо контактно через нижний электрод. В диссертации также описан вариант ячейки образца, адаптированной для экспериментов на лабораторном дифрактометре. Конструкция ячейки образца, изображенная на Рисунке 1, включала медные электроды (1,2), изолятор из синтетического корунда (3). Образец (5) нижним концом жестко крепился к электроду (2), верхний конец образца при помощи гибкой золотой проволоки (4) соединялся с электродом (1). Соединения электродов с образцом осуществлялось при помощи серебряной пасты. Такой полужесткий способ монтажа образца предотвращал образование механических напряжений и разрушение образца

вследствие температурного расширения. Ячейка устанавливалась на стандартный гониометрический столик дифрактометра (6). Проводами (7) электроды ячейки соединялись с источником высокого напряжения, создававшего электрическое поле в образце.

В третьей главе приведены экспериментальные результаты, полученные в рамках диссертации. В основном тексте диссертации сначала описываются результаты для случая отсутствия электрического поля, затем в приложенном поле напряженностью 5кВ/см в направлении $[1\ 0\ 1]$. Здесь сразу проводится сравнение этих двух случаев.

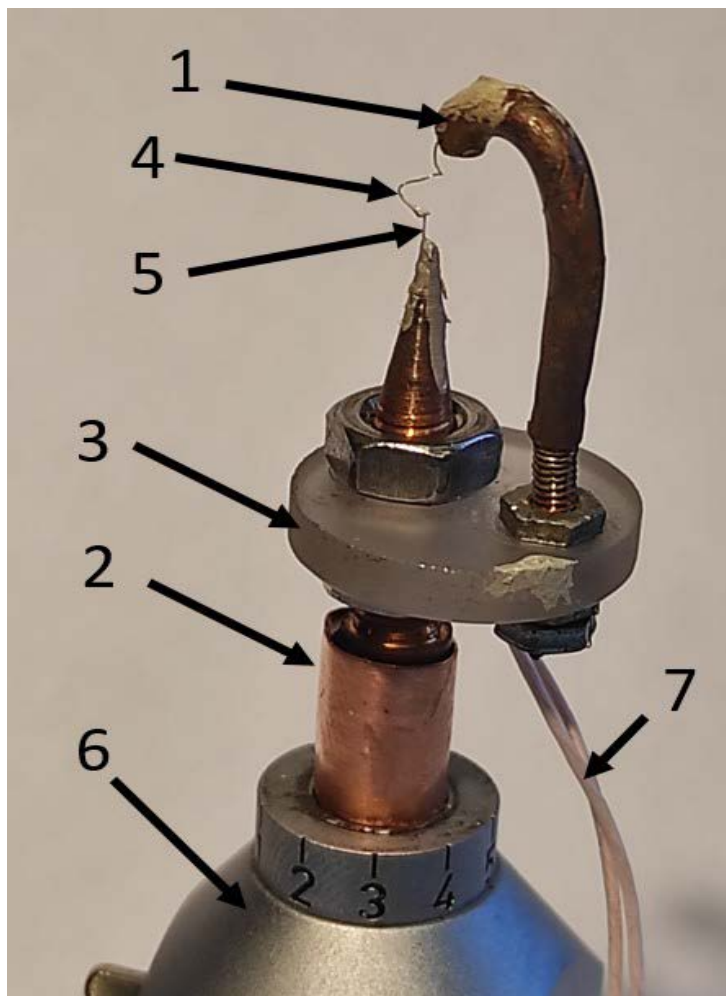


Рисунок 1 — Экспериментальная ячейка образца для приложения электрического поля с установленным образцом. 1,2 — электроды, 3 — изолятор, 4 — гибкий электрод, 5 — образец, 6 — гониометрический столик, 7 — провода.

При высоких температурах ЦТС_{2,4} имеет кубическую перовскитоподобную структуру, пространственная группа $R\bar{3}m$ (параэлектрическая фаза, (ПЭ)). При охлаждении ниже ≈ 520 К ЦТС_{2,4} испытывает фазовый переход (ФП) в промежуточную сегнетоэлектрическую фазу (СЭ), обладающую искаженной (за счет сопряженного параметра порядка) ромбоэдрической симметрией (в дальнейшем мы будем называть эту фазу ромбоэдрической). Эта фаза, характеризуемая сосуществованием двух параметров

порядка: (а) – поляризации \vec{P} , направленной вдоль одной из восьми пространственных диагоналей куба, и (б) – антиферродисторсионным параметром порядка η_M , описываемым звездой волнового вектора $\vec{q}_M = (\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 0)$, обусловленным конденсацией смешанной мягкой моды, связанной с поворотами кислородных октаэдров и антипараллельными смещениями ионов свинца [4]. При этом возникают сверхструктурные отражения М-типа $\{h + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2}, l\}$, интенсивность которых пропорциональна η_M^2 и может использоваться для определения температуры перехода и температурной зависимости М-параметра порядка. В результате перехода в сегнетоэлектрическую фазу возникают деформации ячейки, величина которых пропорциональна квадрату поляризации, что приводит к "расщеплению" брэгговских отражений.

Дальнейшее охлаждение до $\approx 420\text{K}$ ведет к переходу в антисегнетоэлектрическую (АСЭ) орторомбическую фазу, пространственная группа $Pbam$. При этом возникают антисегнетоэлектрический антиферродисторсионный параметр порядка, соответствующий волновому вектору $\vec{q}_{AFE_AFD} = \{\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2}\}$, и антисегнетоэлектрический параметр порядка. Последний может быть соотнесен с одним из двенадцати волновых векторов $\vec{q}_{AFE} = \{\frac{1}{4}; \frac{1}{4}; 0\}$ и псевдовектором \vec{A} , здесь и далее обозначающим смещения ионов свинца в АСЭ фазе [5]. Вектор \vec{A} перпендикулярен волновому вектору \vec{q}_{AFE} и лежит в одной кубической плоскости с ним. При этом две компоненты псевдовектора \vec{A} имеют одинаковые абсолютные значения, третья равна нулю [5]. В дифракционных экспериментах упомянутые выше модуляции приводят к появлению сверхструктурных отражений Σ -типа, интенсивность которых пропорциональна η_{AFE}^2 . Следует отметить, что при инвертировании направлений \vec{q}_{AFE} и/или \vec{A} новые макроскопические доменные состояния не возникают, соответственно, на эксперименте возможно наблюдение шести антисегнетоэлектрических доменных состояний.

Рисунок 2 (а), (в), (д) демонстрирует температурную эволюцию расщепления брэгговского пика (1 -3 -2) и интенсивностей М - и Σ - сверхструктурных отражений в режимах охлаждения без поля, и Рисунок 2 (б), (г), (е) — в электрическом поле 5 кВ/см, приложенном в направлении [1 0 1]. Пик (1 -3 -2) является пиком общего типа и оказывается расщепленным на несколько компонент с различными межплоскостными расстояниями как в сегнетоэлектрической, так и в антисегнетоэлектрической фазе. Из Рисунка 2 (а) хорошо видно, что в нулевом поле происходит изменение симметрии ячейки при 500 К и при 420 К. Небольшие хвосты пиков ромбоэдрической фазы ниже 420 К указывают на существование двухфазной области, в которой наряду с орторомбической фазой сохраняются остатки ромбоэдрической структуры. Эти выводы хорошо согласуются с результатами исследования поведения М - и Σ - сверхструктурных отражений. Можно видеть, что пики возникают и исчезают

скачком (рост интенсивности М-отражений, наблюдаемый при приближении к 500 К со стороны высоких температур, может быть объяснен вкладом диффузного рассеяния). Концентрация ромбоэдрической фазы ниже 420 К составляет не более 5%.

Картина, наблюдаемая при охлаждении в электрическом поле, существенно отличается от описанной выше. Электрическое поле, как следует из Рисунка 2 (б), (г), практически не влияет на переход из ПЭ в СЭ фазу.

Можно видеть, что при дальнейшем охлаждении в районе 400 К на Рисунке 2 (б) возникает пик орторомбической структуры, при этом интенсивные пики ромбоэдрической структуры сохраняются. Количественно происходящие процессы хорошо видны на Рисунке 2 (г), (е). Из него видно, что переход в АСЭ фазу происходит в две стадии, как это отмечалось выше. На первом этапе переход наступает приблизительно в 20% объема образца, на что указывает падение примерно на 20% интенсивности сверхструктурного отражения М-типа при 400К (Рисунок (2в)), с одновременным возрастанием до $\approx 20\%$ от максимального значения интенсивности Σ -отражений (Рисунок (2е)). На втором этапе при температуре ≈ 350 К образец полностью переходит в АСЭ фазу. Проведенный нами анализ температурной эволюции доменных расщеплений брэгговских отражений продемонстрировал, что при 400К происходит переход в сегнетоэлектрических доменах, поляризация в которых направлена перпендикулярно полю, а при 350 К – в сегнетоэлектрических доменах с положительной проекцией поляризации на направление поля. Для понимания природы обнаруженного эффекта следует рассмотреть энергию сегнетоэлектрического состояния в приложенном электрическом поле. Переход из ПЭ в СЭ фазу приводит к формированию восьми эквивалентных сегнетоэлектрических доменных состояний с направлениями поляризации:

$$([1\ 1\ 1], [-1\ -1\ -1]), ([-1\ 1\ 1], [1\ -1\ -1]), \\ ([1\ -1\ 1], [-1\ 1\ -1]), ([1\ 1\ -1], [-1\ -1\ 1]). \quad (1)$$

В первом приближении свободная энергия сегнетоэлектрических доменов в электрическом поле может быть представлена как

$$F_{FE} = F_0 - \vec{P}\vec{E}, \quad (2)$$

здесь F_0 — энергия сегнетоэлектрического домена в отсутствие электрического поля, \vec{P} — поляризация домена, \vec{E} — электрическое поле. В соответствии с (2) два домена с положительной проекцией поляризации на поле $[1\ 1\ 1]$, $[1\ -1\ 1]$ будут иметь наименьшую энергию. Домены с отрицательной проекцией поляризации на поле $([-1\ -1\ -1]$ и $[-1\ 1\ -1])$ будут иметь наибольшую энергию. Четыре домена $[1\ 1\ -1]$, $[-1\ -1\ 1]$, $[1\ -1\ -1]$, $[-1\ 1\ 1]$ с поляризацией, перпендикулярной полю, будут иметь промежуточное значение энергии. В температурном интервале устойчивости СЭ фазы, энергия СЭ фазы меньше, чем энергия АСЭ фазы. При фазовом переходе между СЭ и АСЭ, энергии СЭ и АСЭ фаз становятся равными. В отсутствие электрического поля ФП во всех восьми эквивалентных СЭ состояниях происходит одновременно. В случае охлаждения в электрическом поле фазовый переход в первую очередь наступает в СЭ доменах с наибольшей энергией т.е. $[-1\ -1\ -1]$, $[-1\ 1\ -1]$, затем в доменах с промежуточным значением энергии $[1\ 1\ -1]$,

$[-1 -1 1]$, $[1 -1 -1]$, $[-1 1 1]$. Наиболее "живучими" являются домены с положительной проекцией поляризации на поле $[1 1 1]$, $[1 -1 1]$. В нашем эксперименте мы наблюдали только два фазовых перехода в поле. Мы предполагаем, что в нашем эксперименте концентрация доменов с наивысшей энергией была пренебрежимо мала.

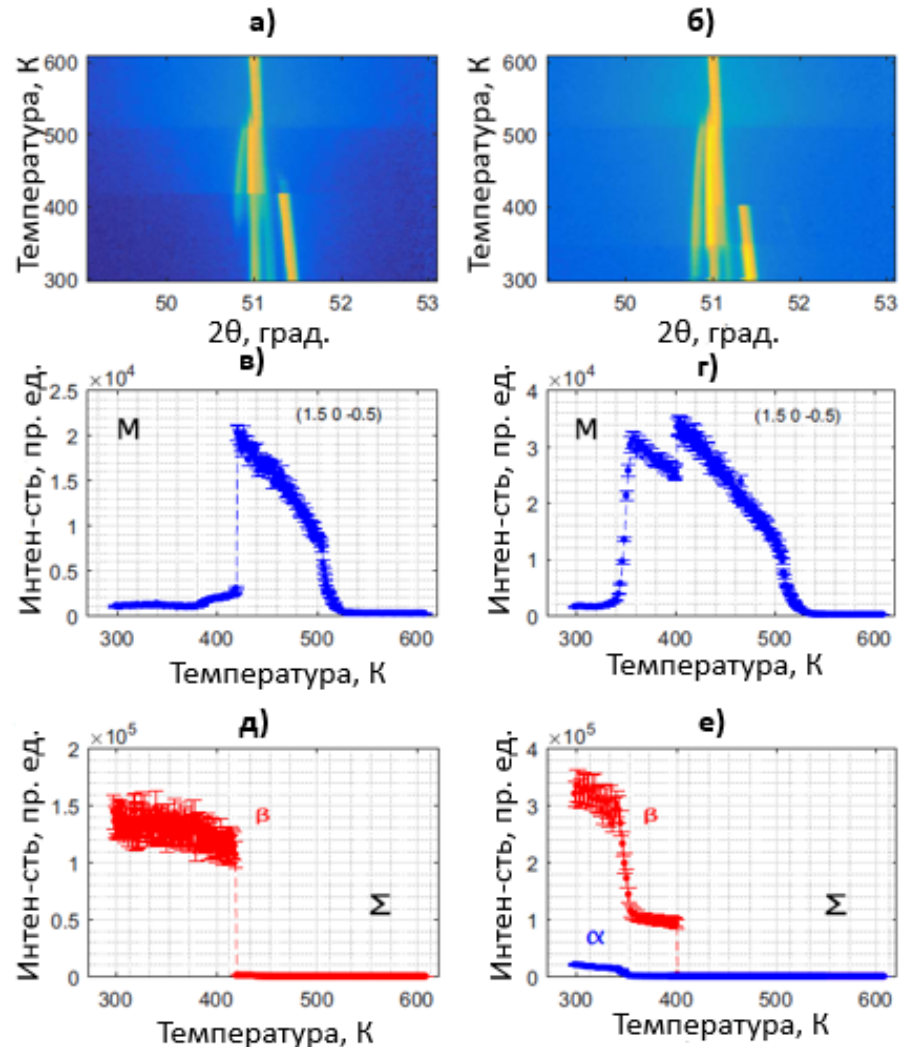


Рисунок 2 — Температурная эволюция: (а) и (б) — расщепления брэгговского отражения (1-3-2) (в индексах кубической ячейки), (в) и (г) — интенсивности сверхструктурного отражения (1.5 0 -0.5) М-типа и (д) и (е) сверхструктурных отражения ((0.25 0 -1.75) — красная линия, (-0.25 0 -1.75) — синяя линия) Σ -типа с волновыми векторами различных ориентаций по отношению к полю. Графики а, в, д были получены в режиме охлаждения в нулевом электрическом поле, а графики б, г и е — в режиме охлаждения в электрическом поле 5кВ/см в направлении $[101]$. Кривые α и β соответствуют различным АСЭ доменным состояниям.

Нами было исследовано влияние электрического поля на фазовые переходы в монокристалле ЦТС2,4. Не было обнаружено заметных изменений перехода из ПЭ в СЭ фазу. При переходе из СЭ в неполярную АСЭ фазу была выявлена зависимость температуры фазового перехода СЭ-АСЭ от ориентации поляризации в доменах СЭ фазы по отношению к электрическому полю. В результате переход "расщепляется" по температуре. Сначала происходит ФП в доменах с

поляризацией, перпендикулярной полю, объем которых в нашем случае составлял около 20% общего объема засвечиваемой части образца. Температура перехода оказывается пониженной по сравнению с температурой перехода в нулевом поле почти на 20К. Для детального понимания природы этого изменения требуется учет деталей структуры матрицы диэлектрической проницаемости и/или нелинейных по полю вкладов в свободную энергию. При дальнейшем понижении температуры происходит переход в основном объеме образца, занятом доменами с положительной проекцией \vec{P} на \vec{E} . Причина такой зависимости температуры перехода от ориентации поляризации в доменах поясняется выше.

Анализ эволюции доменной структуры в различных фазах важен для понимания природы изменения температуры перехода из СЭ в АСЭ фазу под действием электрического поля. Отдельной задачей является выявление влияния электрического поля на доменную структуру и формирование антифазных доменных границ в АСЭ фазе. Доменное расщепление фундаментальных отражений в орторомбической фазе оказывается достаточно сложным и в принципе не может быть использовано для выявления параметров антифазных доменных границ (АДГ). Для решения вопроса о доменной структуре АСЭ фазы нами было подробно проанализировано поведение сверхструктурных отражений Σ -типа и диффузного рассеяния в их окрестностях.

На Рисунке 3 представлены срезы обратного пространства плоскостью (H0L) в отсутствие поля (в) и в приложенном поле (г) в АСЭ фазе при 400 К. На вставках приведено увеличенное изображение области рассеяния в окрестности узла (0 0 - 2), содержащей четыре сверхструктурных отражения Σ -типа, обозначенных буквами α , β , γ и δ , схематическое расположение этих отражений изображено на Рисунке 3 (а) и (б). Индексация приведена в координатах кубической ячейки. На Рисунке 3 (д) и (е) показаны одномерные сечения, проходящие через точки α и β .

Обращает на себя внимание наличие узких линий диффузного рассеяния, проходящих через сверхструктурные отражения и направленных вдоль \vec{q}_{AFE} . Эти линии обусловлены рассеянием на антифазных доменных границах, что более подробно будет рассмотрено ниже.

Для понимания связи приведенных результатов с доменной структурой АСЭ фазы необходимо рассмотреть структуру АСЭ параметра порядка. АСЭ параметр порядка может быть соотнесен с одним из двенадцати волновых векторов $\vec{q}_{AFE} = \{\frac{1}{4}; \frac{1}{4}; 0\}$ и псевдовектором \vec{A} , обозначающим направление смещений ионов свинца. \vec{A} перпендикулярен волновому вектору и лежит в одной плоскости с ним. При этом две компоненты псевдовектора \vec{A} имеют одинаковые абсолютные значения, третья равна нулю. При инвертировании направлений \vec{q}_{AFE} и/или \vec{A} , новые макроскопические доменные состояния не возникают, соответственно, в дифракционном эксперименте возможно наблюдение шести АСЭ доменных состояний (в дальнейшем будем использовать термин домен), характеризующихся волновыми векторами:

$$\alpha: q_{AFE} = \left(-\frac{1}{4} \ 0 \ \frac{1}{4}\right); \beta: q_{AFE} = \left(\frac{1}{4} \ 0 \ \frac{1}{4}\right);$$

$$\gamma: q_{AFE} = \left(-\frac{1}{4} \ 0 \ -\frac{1}{4}\right), \delta: q_{AFE} = \left(\frac{1}{4} \ 0 \ -\frac{1}{4}\right).$$

Интенсивность сверхструктурных отражений определяется произведением квадрата параметра порядка η_{AFE} (очевидно одинакового для всех доменов) на концентрацию соответствующих АСЭ доменов. Таким образом, сравнение интенсивностей Σ -сверхструктурных отражений позволяет оценить концентрацию доменов.

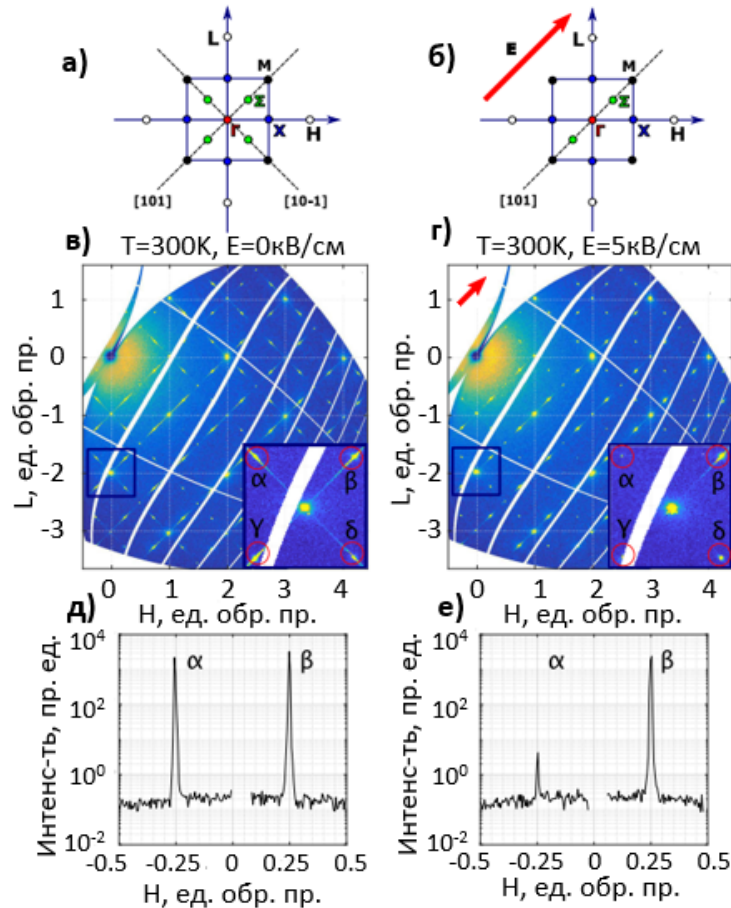


Рисунок 3 — Схема расположения исследуемых точек обратного пространства в отсутствие электрического поля (а), в приложенном электрическом поле (б); срезы обратного пространства плоскостью (HOL) при температуре 300 К в отсутствие электрического поля (в), в приложенном электрическом поле (г). На вставках показано отражение (0 0 -2) и ближайшие сверхструктурные отражения Σ -типа, а также диффузное рассеяние; одномерные профили интенсивности рассеяния, построенные вдоль направления α - β в отсутствие электрического поля (д), в приложенном электрическом поле (е). Направление поля указано стрелкой.

Из Рисунков 3 (в) и (д) хорошо видно, что в случае перехода в АСЭ фазу в отсутствие электрического поля интенсивности отражений, соответствующих различным антисегнетоэлектрическим доменам, приблизительно одинаковы. Нами были также измерены сверхструктурные отражения в других плоскостях рассеяния и показано, что они имеют примерно такую же интенсивность, как приведенные на рисунке пики. Этот результат указывает, что все доменные состояния имеют приблизительно одинаковую заселенность.

Как видно из Рисунка 3 (г) и (е), при охлаждении в электрическом поле, приложенном в направлении $[1\ 0\ 1]$, картина дифракции заметно отличается от картины в нулевом поле. Интенсивность сверхструктурного отражения β (отражение γ попало в «мертвую» зону детектора) осталась неизменной, в то время как интенсивности отражений α и δ упали более чем на порядок. Представленные на Рисунке 3 отражения относятся к двум различным доменам: отражения (α и δ) соответствуют \vec{q}_{AFE} , перпендикулярному полю и, соответственно, псевдовектору смещений \vec{A} , параллельному полю, в то время как отражения (β и γ) – вектору \vec{q}_{AFE} , параллельному полю, и псевдовектору смещений \vec{A} , перпендикулярному полю. На Рисунке 2 (е) приведена температурная зависимость интенсивности отражений α и β . Видно, что при первом фазовом переходе при 400К возникают только домены с \vec{A} , перпендикулярным электрическому полю. При втором переходе ($T \approx 340K$) возникают также домены других типов. На основе анализа интенсивностей отражений Σ -типа в различных плоскостях рассеяния нами было показано, что при комнатной температуре суммарная концентрация доменов с нулевой проекцией \vec{A} на \vec{E} составила менее 10%.

Чтобы понять, каким образом электрическое поле может влиять на доменную структуру неполярной АСЭ фазы, следует рассмотреть вклады в свободную энергию ΔF от членов, связывающих индуцированную полем поляризацию с АСЭ параметром порядка:

$$\begin{aligned} \Delta F = & \mu_1(P_1^2 A_1^2 + P_2^2 A_2^2 + P_3^2 A_3^2) + \\ & + \mu_2[P_1^2(A_2^2 + A_3^2) + P_2^2(A_1^2 + A_3^2) + P_3^2(A_2^2 + A_1^2) + \\ & + \mu_3(P_1 P_2 A_1 A_2 + P_1 P_3 A_1 A_3 + P_3 P_2 A_3 A_2)], \end{aligned} \quad (3)$$

где P_1, P_2, P_3 — компоненты поляризации в декартовой системе координат, A_1, A_2, A_3 — компоненты псевдовектора \vec{A} , лежащего в плоскости смещений ионов свинца, нормального к направлениям смещений, μ_1, μ_2, μ_3 — феноменологические коэффициенты. Следует отметить, что поляризация в АСЭ фазе определяется как произведение вектора электрического поля на тензор диэлектрической проницаемости. Поскольку численные значения μ_1, μ_2, μ_3 неизвестны, невозможно количественно промоделировать ситуацию, при которой охлаждение в электрическом поле в направлении $[1\ 0\ 1]$ делает одно из доменных состояний, в частности (A0-A) в АСЭ фазе, преимущественным (обладающим минимальной энергией).

Для получения качественного ответа на вопрос о принципиальной возможности выбора электрическим полем одного доменного состояния сравним энергии состояний (A0A) и (A0-A). Из выражения (3) следует:

$$\frac{\Delta F_{A0A}}{A^2} = \mu_1(P_1^2 + P_3^2) + \mu_2(P_1^2 + 2P_2^2 + P_3^2) + \mu_3 P_1 P_3, \quad (4)$$

$$\frac{\Delta F_{(A0-A)}}{A^2} = \mu_1(P_1^2 + P_3^2) + \mu_2(P_1^2 + 2P_2^2 + P_3^2) - \mu_3 P_1 P_3. \quad (5)$$

Как и можно было ожидать исходя из общего вида выражения (3), влияние поля на реализуемое доменное состояние определяется членом $\mu_3(P_1 P_2 A_1 A_2 + P_1 P_3 A_1 A_3 + P_3 P_2 A_3 A_2)$. В диссертации представлен детальный анализ выражений (4), (5) с учетом вида тензора диэлектрической проницаемости в

орторомбической фазе и показано, что при условии $\mu_3 \gg 0$ единственным энергетически выгодным доменным состоянием является состояние с псевдовектором $\vec{A} = (A_0 - A)$, соответствующее вектору $\vec{q}_{AFE} = \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0\right)$.

Сопоставляя приведенные выше данные, необходимо отметить, что нам удалось экспериментально продемонстрировать, что охлаждение монокристалла ЦТС_{2,4} в электрическом поле, приложенном в направлении $[1\ 1\ 0]$, приводит к преимущественному образованию антисегнетоэлектрических доменных состояний с псевдовектором антисегнетоэлектрических смещений \vec{A} , ориентированным перпендикулярно приложенному полю. Проведенный теоретический анализ показал, что обнаруженный эффект обусловлен взаимодействием антисегнетоэлектрического параметра порядка с индуцированной полем поляризацией. Можно ожидать, что формирование ориентированной системы антисегнетоэлектрических доменов в приложенном электрическом поле должно наблюдаться во многих антисегнетоэлектрических соединениях типа цирконата свинца.

Выше было отмечено, что наряду с острыми сверхструктурными отражениями Σ -типа, наблюдаются линии диффузного рассеяния. Двумерный срез дифракционной картины не позволяет получить однозначный ответ о виде рассеивающего объекта. Для прояснения природы наблюдаемого рассеяния было построено трехмерное распределение интенсивности в области, содержащей четыре сверхструктурных отражения. Показано, что рассматриваемое диффузное рассеяние имеет вид узкого стержня, что позволяет однозначно связать его с плоскими рассеивающими объектами, ориентированными перпендикулярно направлению распространения волны антисегнетоэлектрических смещений. Указанные объекты, очевидно, можно соотнести с антифазными доменными стенками. Из Рисунка 3 можно видеть, что, как и следует ожидать, все четыре стержня имеют приблизительно равные интенсивности, что указывает на одинаковую концентрацию всех АДГ. В то же время при охлаждении в электрическом поле диффузное рассеяние вокруг точек α и γ исчезает полностью. При этом, как было отмечено, интенсивность самих сверхструктурных рефлексов падает чуть больше чем в десять раз, т.е. они остаются хорошо наблюдаемыми. Это позволило нам использовать форму линии α -отражения как функцию разрешения для однозначного определения параметров диффузного рассеяния вокруг β -пика. В результате нами были определены размеры АДГ, которые составили: толщина $4 \pm 0,2$ нм; ширина 40 ± 4 нм.

Критическая динамика. Ранее в работе [6] было показано, что в чистом цирконате свинца фазовый переход из параэлектрической фазы в антисегнетоэлектрическую индуцируется смешанной мягкой модой, возникающей в результате флексоэлектрического взаимодействия между поперечными акустической и оптической фононными дисперсионными ветвями. В тоже время вопрос о сохранении такого рода мягкой моды, релевантной переходу в АСЭ фазу, в промежуточной СЭ фазе в твердых растворах ЦТС оставался открытым. Измерения фононных резонансов в направлении $[\zeta; \zeta; 0]$ (в кубических координатах) в промежуточной фазе в полидоменном образце не могут дать

корректных результатов ввиду того, что вектора $\vec{q} = \{\zeta; 0; \zeta\}$, эквивалентные в кубической системе координат, разделяются на неэквивалентные группы с различными проекциями \vec{q} и, соответственно, векторов поляризации на направление электрического поля. При этом, в случае равномерной заселенности СЭ доменов фоновые резонансы будут представлять собой суперпозицию вкладов фононов разных поляризаций.

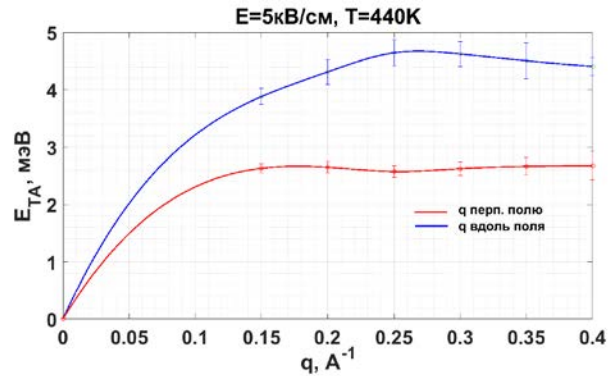


Рисунок 4 — Дисперсионные кривые поперечных акустических фононов с волновыми векторами вдоль направлений $\{1\ 0\ 1\}$ в системе координат кубической ячейки при 440К, в СЭ фазе в приложенном поле, красные точки соответствуют фононам с векторами поляризации, перпендикулярными направлению поля, синие – вдоль поля; линии – соединяющие точки сплайны.

Как отмечено выше, охлаждение в электрическом поле, приложенном в направлении $[1\ 0\ 1]$, приводит к формированию состояния, в котором доминирующими являются домены с поляризацией вдоль направлений $[1\ 1\ 1]$ и $[1-1\ 1]$ (здесь и далее использована кубическая система координат), занимающие порядка 80% объема образца. Нами были прослежены дисперсионные кривые для поперечных акустических фононных ветвей с волновыми векторами $\vec{q}_1 = (\zeta; 0; \zeta)$ (вектора смещений \vec{e}_1 перпендикулярны электрической поляризации \vec{P}) и $\vec{q}_2 = (\zeta; 0; -\zeta)$ (вектора смещений \vec{e}_2 имеют положительную проекцию на направление электрической поляризации). Было показано, что при переходе в СЭ фазу дисперсионная кривая ТА фононов с $\vec{q} = \{\zeta; 0; \zeta\}$ действительно расщепляется на две (Рисунок 4), в зависимости от ориентации вектора смещений по отношению к поляризации. Фононы с \vec{q}_1 ($\vec{e}_1 \perp \vec{P}$) имеют значительно более низкую частоту, чем фононы с \vec{q}_2 ($\vec{e}_2 \parallel \vec{P}$). Сравнение результатов для температур 550 К (приведено в диссертации) и 440 К (Рисунок 4) указывает на то, что фононы с векторами смещения, перпендикулярными электрической поляризации, действительно являются мягкими, то есть их частота понижается при приближении к температуре перехода в АСЭ фазу. Более того, на дисперсионной кривой в области \vec{q}_{AFE} проявляется заметный минимум, подтверждающий неустойчивость относительно антисегнетоэлектрических смещений.

Таким образом, проведенный анализ критической динамики показывает, что, несмотря на первородный характер перехода из СЭ в АСЭ фазу, в СЭ фазе сохраняется мягкая мода, релевантная АСЭ переходу. Этот результат мог быть

получен только благодаря проведению измерения в состоянии образца, близком к монокристаллическому, полученному благодаря охлаждению в электрическом поле.

В заключении диссертации приводятся основные результаты работы.

Основные результаты проведенного исследования состоят в следующем:

- На основе экспериментов по рассеянию синхротронного излучения было выявлено влияние электрического поля напряженностью много меньше поля разрушения антисегнетоэлектрической фазы на фазовые переходы в монокристаллах твердого раствора цирконата-титаната свинца с содержанием титаната свинца 2,4%.

- Путем комплексного анализа доменного расщепления фундаментальных брэгговских отражений и температурных зависимостей интенсивностей сверхструктурных пиков было установлено, что при охлаждении в электрическом поле фазовый переход из сегнетоэлектрической в антисегнетоэлектрическую фазу происходит в две стадии. Вначале фазовый переход происходит приблизительно в 20% исследуемого объема образца. Первыми исчезают сегнетоэлектрические домены с поляризацией, перпендикулярной направлению поля. Это происходит при температуре 400К. Сегнетоэлектрические домены с положительной проекцией поляризации на направление поля, занимающие остальные 80% исследуемого объема образца, исчезают при 350К.

- На основе сравнительного анализа интенсивностей сверхструктурных отражений Σ -типа $\{h + \frac{1}{4}, k + \frac{1}{4}, l\}$ нам удалось проследить за эволюцией доменной структуры антисегнетоэлектрической фазы. Было показано, что в отсутствие электрического поля все возможные антисегнетоэлектрические доменные состояния формируются примерно с равной вероятностью. Охлаждение в электрическом поле приводит к формированию только одного доменного состояния с волновым вектором, параллельным полю, и вектором антисегнетоэлектрических смещений ионов свинца \vec{A} , перпендикулярным полю.

- Было обнаружено ранее не описанное диффузное рассеяние на плоских антифазных доменных границах, определены размеры последних. Показано, что при охлаждении в электрическом поле, наряду с формированием упорядоченной системы антисегнетоэлектрических доменов, возникает также система ориентированных доменных границ.

- Разработан феноменологический подход, объясняющий влияние электрического поля на структуру доменов и антифазных доменных границ в неполярной антисегнетоэлектрической фазе.

- Проведен анализ критической динамики в промежуточной сегнетоэлектрической фазе. На его основе было показано, что в случае волновых векторов, направленных вдоль поля, сохраняется мягкая мода в районе антисегнетоэлектрического волнового вектора, релевантная переходу в антисегнетоэлектрическую фазу.

- Разработана экспериментальная ячейка образца для исследования рассеяния рентгеновского (синхротронного) излучения с возможностью приложения электрического поля к образцу в широком интервале температур.

Перспективы дальнейшей разработки темы

- Дальнейшие исследования управления конфигурацией антифазных полярных доменных стенок внешними факторами (электрическим полем) могут быть использованы при создании устройств электронной памяти со сверхвысокой плотностью записи.

- Разработанные ячейки образца в настоящее время применяются в Европейском центре синхротронных исследований и на синхротронном источнике SPring-8 (Япония). Имеются перспективы более широкого использования данных устройств, а также возможно совершенствование их конструкции.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

A1. Udovenko S. A system for simultaneous application of uniaxial strain and electric fields to the crystal sample in wide temperature range for X-Ray scattering experiments / S. Udovenko, A. Filimonov, S. Vakhrushev, D. Chernyshov, B. Loginov, P. Karev // Proceedings of the 2021 International Conference on Electrical Engineering and Photonics.— 2021.— P.146-148.

A2. Удовенко С. А., Вахрушев С. Б., Филимонов А. В., Чернышов Д. Ю. Держатель образца для проведения рентгеноструктурных измерений в широком температурном диапазоне с возможностью одновременного приложения к образцу одноосной деформации растяжения и электрического поля // Патент России № RU203691 U1.— 2021.— Бюл. №11.—2021.

A3. Vakhrushev S. B. Electric field control of antiferroelectric domain pattern / Vakhrus S. B., Andronikova D. A., Bronwald I., Koroleva E. Y., Tagantsev A. K., Chernyshov, D., Filimonov A. V., Udovenko S. A., Rudskoy A. I., Ishakawa D., Baron A. Q., R., Bosak A., Leontiev I. N. // Physical Review B.— 2021.— Vol 103, no. 21.— P. 214108.

A4. Удовенко С. А. Thermonova Configurator // Патент России № RU2019618077. — 2019. — Бюл. №7-2019.

A5. Vakhrushev S. X-Ray scattering by antiphase ferroelectric domain walls in the antiferroelectric phase of the $\text{PbZr}_{0.985}\text{Ti}_{0.015}\text{O}_3$ / S. Vakhrushev, D. Andronikova, D. Chernyshov, A. Filimonov, S. Udovenko, R. Kumar // Internet of things, smart spaces, and next generations networks and systems. — 2018. — P. 683-690.

A6. Удовенко С. А. Методика исследования рассеяния рентгеновского излучения в монокристаллах в широком интервале температур при приложении электрического поля / С. А. Удовенко, Д. Ю. Чернышов, Д. А. Андроникова, А. В. Филимонов, С. Б. Вахрушев // Физика твердого тела. — 2018. — Т. 60, вып.— 5. — С.-960-963.

A7. Удовенко. С. А. Разработка методики проведения дифракционных экспериментов при приложении электрического поля к исследуемому образцу / С.А. Удовенко, Д. А. Андроникова, С. Б. Вахрушев // Физика диэлектриков (диэлектрики—2017). — 2017.—Т. 2.— С.202-204.

A8. С. А. Удовенко. Влияние электрических полей на динамику решетки монокристаллов цирконата-титаната свинца с малыми концентрациями титана / С.А. Удовенко, Д. А. Андроникова, С. Б. Вахрушев // Сборник. Неделя науки СПбПУ. — 2017.— С. 203-205.

A9. Удовенко С. А. Миниатюрная ячейка для приложения электрического поля к образцу при исследованиях рассеяния рентгеновского излучения / С.А. Удовенко, Д. А. Андроникова, С. Б. Вахрушев // Сборник. Неделя науки СПбПУ. — 2016.— С. 251-253.

Список литературы

1. Ahn Ch. W. Antiferroelectric thin-film capacitors with high energy-storage densities, low energy losses, and fast discharge times / Ch. W. Ahn, G. Amarsanaa, S. S. Won, S. A. Chea, D. S, Lee, I. W. Kim // ACS Applied Materials & Interfaces. — 2015.— Vol. 7, no. 48.— P. 26381-26386.

2. Wang Z. Designing antiphase boundaries by atomic control of heterointerfaces / Z. Wang, H. Guo, Sh. Shao// Proceedings of the National Academy of Sciences.— 2018.— Vol. 115, no. 38.— P. 9485-9490.

3. Wei X. Ferroelectric translational antiphase boundaries in nonpolar materials / X. Wei, A. K. Tagantsev, A. Kvasov, K. Roleder, Ch. Jia, N. Setter // Nature communications.— 2014.— Vol. 5, no. 1.— P. 1-8.

4. Vakhrushev S. Mode coupling at around M-point in pzt /S. Vakhrushev, A. Filimonov, K. Petroukhno, A. Rudskoy, S. Udoenko, S. Leontiev, A. Bosak // Materials. — 2022. — Vol. 15, no. 1.—P. 79.

5. Haun M. J. Thermodynamic theory of the lead zirconate-titanate solid solution system, part I: Phenomenology / M. J. Haun, E. Furman, S. J. Jang, L. E. Cross // Ferroelectrics. — 1989.— Vol. 99, no. 1.— P. 13-25.

6. Tagantsev A.K. The origin of antiferroelectricity in PbZrO₃ / A.K. Tagantsev, K. Vaideeswaran, S.B. Vakhrushev, A. V. Filimonov, R. G. Burkovsky, A. Shaganov, D. Andronikova, A. I. Rudskoy, A. Q. R. Baron, H. Uchiyama, D. Chernyshov, A. Bosak, Z. Ujima, , K. Roleder, A. Majchrowski, J. H. Ko, N. Setter // Nature communications.— 2013.— Vol. 4, no. 1.— P. 1-8.