

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования
«Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

На правах рукописи

Подпись аспиранта

Удовенко Станислав Александрович

ФИО аспиранта

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

наименование темы научно-квалификационной работы (заглавными буквами)

_04 (01.04.04) Физическая электроника

отрасль науки (шифр и наименование научной специальности)

03.06.01 Физика и астрономия

наименование направленности (шифр и наименование направления)

Академическая степень **Исследователь. Преподаватель-исследователь**

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

Научный руководитель: д. ф.-м. н., проф, зав. лаб. Нейтронных
исследований ФТИ Иоффе
Вахрушев Сергей Борисович

ученая степень, ученое звание, должность, ФИО полностью

Санкт-Петербург, 2022

Научный доклад выполнен в Высшей инженерно-физической школе Института электроники и телекоммуникаций федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Научный руководитель: д. ф.-м. н., проф, зав. лаб. Нейтронных исследований ФТИ Иоффе
Вахрушев Сергей Борисович
ученая степень, ученое звание, должность, ФИО полностью

Рецензент: д. ф.-м. н., внс, ПИЯФ, Голосовский Игорь Викторович
ученая степень, ученое звание, должность, ФИО полностью

Содержание

1	Общая характеристика работы	4
1.1	Объекты и методы исследования	7
2	Глава 3. Экспериментальные результаты	9
2.1	Последовательность ФП и доменная структура ЦТС2.4 в отсут- ствии электрического поля	9
2.1.1	Параэлектрическая фаза	9
2.1.2	Сегнетоэлектрическая фаза	10
2.1.3	Антисегнетоэлектрическая фаза	14
2.2	Последовательность ФП и доменная структура ЦТС2.4 в прило- женном электрическом поле	16
2.2.1	Параэлектрическая фаза	16
2.2.2	Сегнетоэлектрическая фаза	16
2.2.3	Антисегнетоэлектрическая фаза	18
3	Заключение	20

1 Общая характеристика работы

Актуальность

Твердый раствор цирконата-титаната свинца $PbZr_xTi_{(1-x)}O_3$ (ЦТС) исследуется более 50 лет. Состав в области морфотропной фазовой границы ($x \approx 0.5$) обладает практически рекордными электромеханическими свойствами и занимает около половины рынка пьезоэлектрических материалов. ЦТС с составом в области морфотропной фазовой границы является классическим сегнетоэлектриком. В последние годы растет интерес к антисегнетоэлектрическим материалам, в частности к ЦТС с содержанием титана меньше 6%. Такие материалы используются при создании устройств запасаения электрической энергии конденсаторного типа, электромеханических преобразователей (MEMS-устройств) ([1]).

Несмотря на их активное использование остается ряд вопросов, в частности:

- (1) – микроскопическая природа промежуточной фазы, через которую происходит переход в АСЭ состояние; формирование антифазных доменов в АСЭ фазе,
- (2) – влияние электрического поля на фазовые переходы и доменную структуру промежуточной и АСЭ фаз. В работе [2] методом электронной микроскопии высокого разрешения было экспериментально показано, что в неполярной АСЭ фазе возникают полярные антифазные доменные границы (АДГ). АДГ имеют размеры порядка единиц нанометров (до 10 постоянных ячейки) и перспективны при создании энергонезависимой памяти со сверхвысокой плотностью записи. Однако вопрос о возможности управления конфигурацией полярных АДГ оставался нерешенным. В работе [3] было показано что, в условиях создания механических напряжений в антисегнетоэлектрических пленках можно создать регулярную доменную структуру, однако она создается на этапе выращивания

пленкт и изменить её или переключить не представлялось возможным.

Цель работы

Целью настоящей работы было выявление влияния умеренных электрических полей ($E \ll E_-$) на последовательность фазовых переходов в ЦТС с содержанием титана до 6% и возможности управления доменной структурой АСЭ фазы.

Задачи

Для выполнения цели работы было необходимо решить следующие задачи:

- Проследить температурную зависимость интенсивностей сверхструктурных отражений M , Σ типов с целью установления температурных границ фаз, в случае возникновения областей сосуществования фаз оценить их концентрацию.
- Проанализировать картину расщеплений фундаментальных брегговских отражений.
- Проследить картину диффузного рассеяния на полярных АФГ, оценить размеры АФГ.
- Выявить возможное влияние электрических полей на последовательность ФПЮ а также на формирование доменной структуры в СЭ, АСЭ фазах.
- Совершенствовать экспериментальную методику исследования рассеяния рентгеновского (синхротронного) излучения в условиях приложения электрического поля.

Научная новизна

Практически все результаты, полученные в рамках данной работы являются новыми.

- Впервые исследованы структурные перестройки, сопровождающие фазовые переходы в ЦТС с содержанием ЦС 2.4% в приложенных электрических полях напряженностью до 5 кВ/см в интервале температур от комнатной до 600К. При этом было установлено, что приложение электрического поля напряженностью до 5 кВ/см в кристаллографическом направлении $[1\ 0\ 1]$ приводит к расщеплению фазового перехода на несколько этапов, определяемых взаимной ориентацией поляризации сегнетоэлектрических доменов и электрического поля.
- На основании анализа температурной эволюции АСЭ сверхструктурных отражений было выявлено влияние умеренных ЭП на АСЭ доменную структуру.
- Впервые в ЦТС было обнаружено диффузное рассеяние на полярных антифазных доменных границах в АСЭ фазе и показано, что охлаждение в электрическом поле приводит к формированию ориентированной системы АДГ.
- Впервые была разработана и собрана специализированная ячейка образца для приложения к образцу электрических полей в экспериментах на синхротронных источниках.
- Научная и практическая значимость работы

Выявленное влияние электрического поля на механизм управления доменной структуры низкотемпературной фазы позволило отработать экспериментальную методику, подтвердившую возможность использования антифазных доменных стенок в качестве среды хранения информации с высокой плотностью записи. Данная наработка может быть использована на этапе разработке устройств электронной памяти в современной вычислительной техники. Разработанная ячейка образца может быть использована другими исследователями при проведении дифракционных экспериментов.

1.1 Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования были использованы монокристаллы ЦТС с содержанием титана 2.4%. Образцы имели форму иголок размерами 50*50*1000 мкм, с длинной осью в направлении [101]. Образцы вырезались из монокристаллов нерегулярной формы, шлифовались с использованием алмазной пасты и протравливались в кипящей разбавленной соляной кислоте для удаления нарушенного поверхностного слоя. Отсутствие повреждений структуры контролировалось путем измерения ширины Брэгговских отражений. Для проведения рентгеноструктурных измерений в электрических полях была изготовлена ячейка образца (рис. 1).

Конструкция ячейки включала: изолятор из синтетического корунда - 1, гибкие проводники в термостойкой изоляции - 2, медные электроды - 3. Синтетический корунд (лейкосапфир) был выбран в качестве изолятора по причине его хороших электроизоляционных свойств, устойчивости к высоким температурам, высокой механической прочности. В качестве проводников использовались тонкие медные провода на которые были нанизаны трубки из керамики,

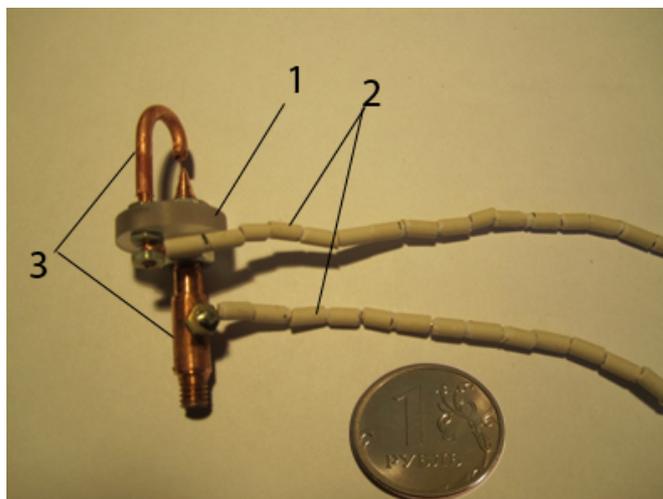


Рис. 1: Ячейка образца для синхротронных экспериментов

что обеспечивало электризацию частей экспериментальной установки от высокого напряжения, подаваемого на электроды образца. Нагрев образца осуществлялся двумя способами: обдувом образца струей газа необходимой температуры, или путем контактного нагрева (нижний электрод использовался в качестве горячего пальца под вакуумным колпаком). Ячейка обеспечивала проведение измерений в интервале полей до 10кВ/см и температур 700К

Основными экспериментальными методиками были:

- дифракция рентгеновского излучения
- диффузное рассеяние синхротронного излучения (СИ)

2 Глава 3. Экспериментальные результаты

2.1 Последовательность ФП и доменная структура ЦТС2.4 в отсутствии электрического поля

2.1.1 Параэлектрическая фаза

ЦТС с концентрацией титана 2,4% при охлаждении претерпевает 2 ФП : из параэлектрической в сегнетоэлектрическую ромбоэдрическую, затем из сегнетоэлектрической ромбоэдрической в антисегнетоэлектрическую орторомбическую. На рис.2 показан срез обратного пространства плоскостью $H0L$ при температуре 600К.

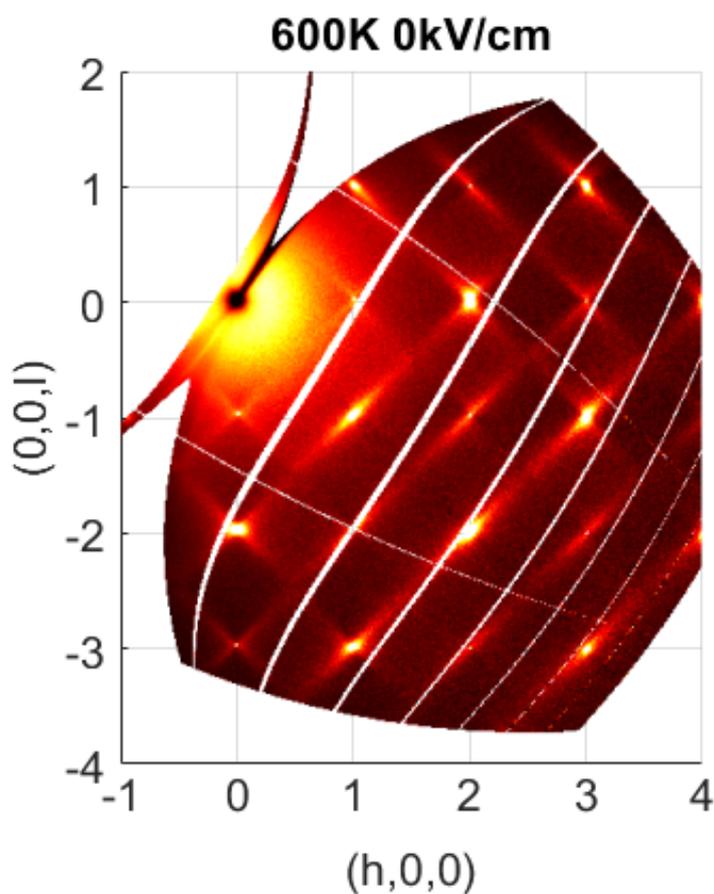


Рис. 2: Срез обратного пространства плоскостью $H0L$ в параэлектрической фазе при температуре 600К

В параэлектрической фазе наблюдается интенсивное диффузное рассеяние вблизи брегговских отражений с целочисленными индексами. Аналогичную форму имело распределение диффузного рассеяния в параэлектрической фазе в чистом цирконате свинца [4]. Ярко выраженные полосы диффузного рассеяния, распространяющиеся от фундаментальных брегговских отражений в направлениях Γ -M могут быть соотнесены с низколежащими плоскими фононными дисперсионными кривыми, доминирующую роль в которых играют смещения свинца. Относительно слабые полосы диффузного рассеяния $q_{0.5} 0.5$ связаны с модой, ответственной за повороты кислородных октаэдров.

2.1.2 Сегнетоэлектрическая фаза

Как было отмечено ранее в параэлектрической фазе ЦТС2.4 кубическую структуру $Rm\bar{3}m$ с постоянной решетки 4.12\AA . При переходе в промежуточную сегнетоэлектрическую фазу возникают сверхструктурные отражения в окрестности M-точки. В рамках данной работы мы не рассматриваем структуру сверхструктурного отражения M-типа, а используем только его интегральную интенсивность. Как было показано в работе [5] возникновение сверхструктурных отражений M-типа связано с конденсацией мягких мод, в свою очередь связанных с поворотами кислородных октаэдров и антипараллельными смещениями ионов свинца.

На рис.3 показан срез обратного пространства плоскостью $H0L$ при температуре 500K.

Как видно из рис.3 интенсивность диффузного рассеяния в сегнетоэлектрической фазе заметно уменьшается. В тоже время в M-точках обратного пространства возникают сверхструктурные отражения с координатами $(h+1/2, k+1/2, l)$.

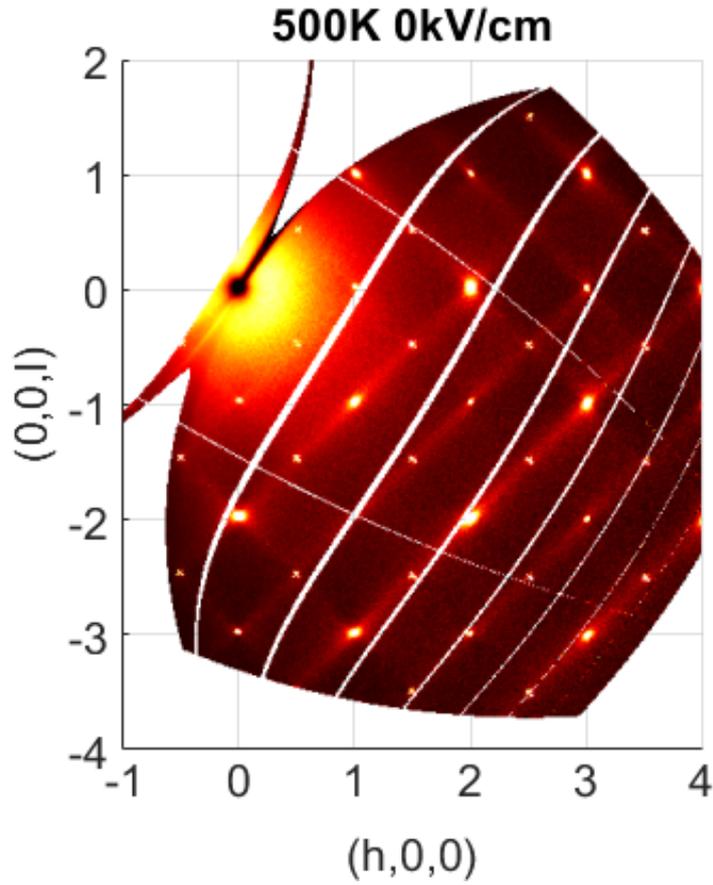


Рис. 3: Срез обратного пространства плоскостью H0L в сегнетоэлектрической фазе при температуре 500K

Интенсивность сверхструктурных отражений м-типа пропорциональна квадрату параметра порядка. [6]:

$$I_M \sim \eta_M^2 \quad (1)$$

Соответственно при сосуществовании нескольких фаз, интенсивность пропорциональна "концентрации" фазы, в данном случае промежуточной сегнетоэлектрической:

$$I \sim C_{FE} \eta_M^2 \quad (2)$$

Выражение для квадрата равновесного параметра порядка в точке фазового перехода можно вычислить дифференцируя разложение свободной энергии по

степеням параметра порядка:

$$F = F_0 + \frac{\alpha}{2}(T - T_c)\eta^2 + \frac{\beta}{4}\eta^4 + \frac{\gamma}{6}\eta^6 \quad (3)$$

$$F' = \eta[\alpha(T - T_c) + \beta\eta^2 + \gamma\eta^4] \quad (4)$$

Решая квадратное уравнение относительно η^2

получаем:

$$\eta_0^2 = \frac{-\beta \pm \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma(T - T_c)}}{2\gamma} \quad (5)$$

Далее мы произвели аппроксимацию температурной зависимости сверхструктурного отражения М-типа выражением (5) для квадрата параметра порядка.

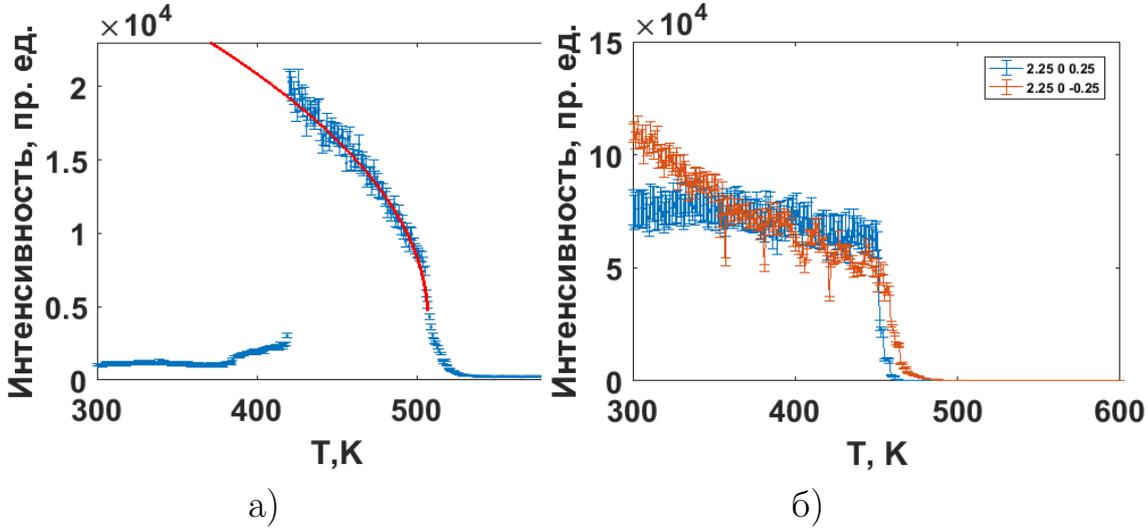


Рис. 4: Температурные зависимости интенсивностей сверхструктурных отражений М -типа (а), Σ -типа (б) в отсутствии электрического поля

Из рис.4, видно, что выражение для квадрата равновесного параметра порядка хорошо описывает рост интенсивности сверхструктурного отражения М типа.

Переход в промежуточную сегнетоэлектрическую фазу сопровождается расщеплением фундаментальных брегговских отражений. На рис. 5 приведена тем-

пературная зависимость расщепления отражения (3 0 -3). Такое расщепление

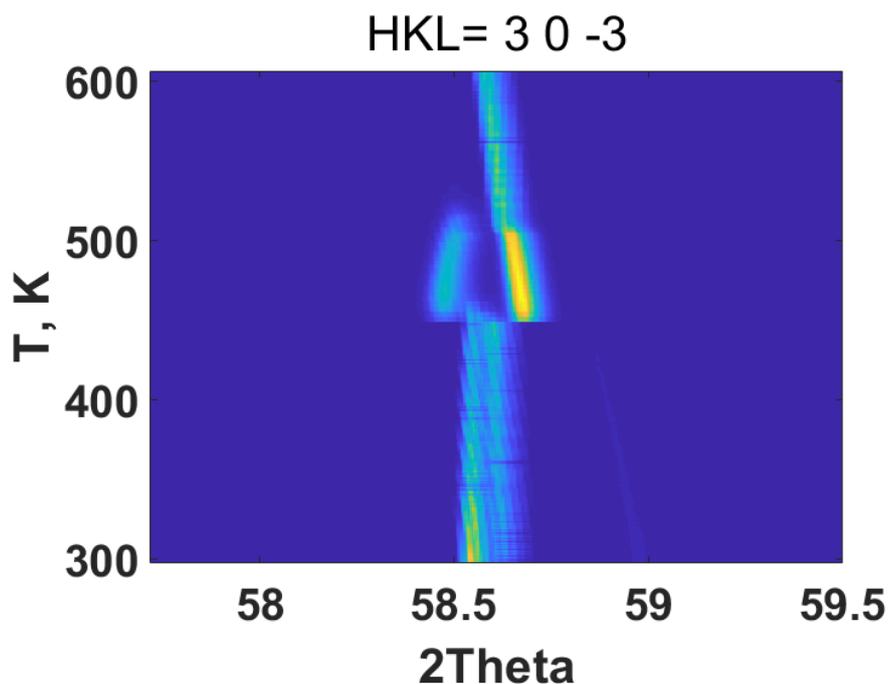


Рис. 5: Температурная эволюция расщепления брегговского отражения (3 0 -3)

форму линии по углу дифракции связано с тем, что при переходе из параэлектрической в промежуточную сегнетоэлектрическую фазу с ромбоэдрической симметрией из-за трансформации элементарной ячейки изменяются длины кристаллографических направлений типа 1 0 1, в данном случае, 3 0 -3. Это приводит к изменению межплоскостных расстояний, соответствующим этим направлениям, что в свою очередь приводит к расщеплению положения дифракционного отражения по углу 2Θ . Можно показать, что угол величина расщепления отражений типа 1 1 0 соответствует углу ромбоэдричности. Так, что по температурной зависимости величины расщепления отражения 3 0 -3 можно определить температурную зависимость угла ромбоэдричности. На рис. 6 показана температурная эволюция расщепления формы линии сверхструктурного отражения 3 0 -3. Температурная зависимость угла расщепления отражения (3 0 -3) была получена путем аппроксимации положений расщепленных подпиков в программном пакете Fullprof.

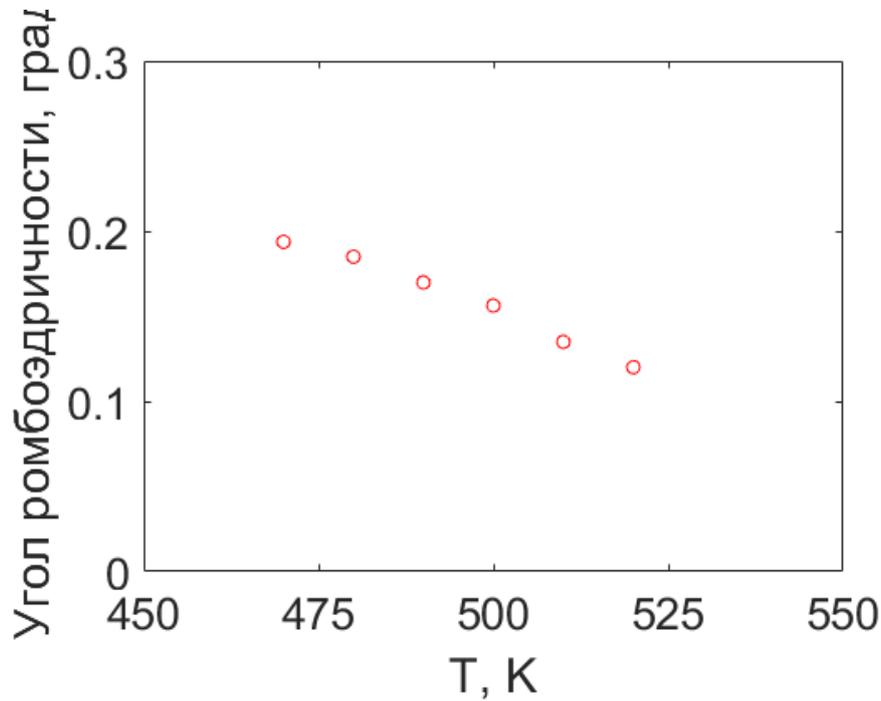


Рис. 6: температурная зависимость угла ромбоэдричности

2.1.3 Антисегнетоэлектрическая фаза

При дальнейшем понижении температуры ЦТС2.4, как было отмечено ранее претерпевает фазовый переход в Антисегнетоэлектрическую фазу. На рис.7 показан срез обратного пространства плоскостью $H0L$ при температуре 300К. В антисегнетоэлектрической фазе на эксперименте наблюдается исчезновение сверхструктур-М типа, появление сверхструктурных отражений Σ -типа и, а также протяженные стержни диффузного рассеяния связанные с рассеянием на антифазных доменных стенках.

Следует отметить, что интенсивность сверхструктурных отражений Σ -типа и стержней диффузного рассеяния в плоскости $H0L$ в направлениях $[101]$ и $[10-1]$ приблизительно одинаковы, что указывает на равную заселенность антисегнетоэлектрических доменов двух ориентаций. На рис. 4 б показаны температурные зависимости двух сверхструктурных отражений вдоль направления поля $(2.25\ 0\ 0.25)$ и $(2.25\ 0\ -0.25)$ - перпендикулярно направлению электрическо-

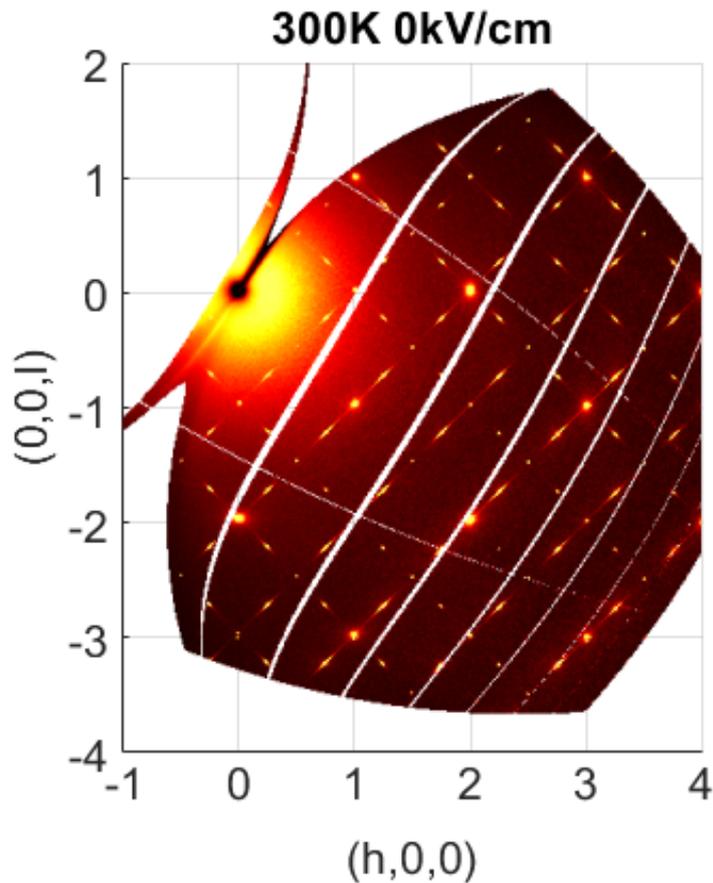


Рис. 7: Срез обратного пространства плоскостью $H0L$ в антисегнетоэлектрической фазе при температуре 300K

го поля. Видно, что амплитуда зависимостей для обоих направлений близка, что указывает на приблизительно равную заселенность АСЭ доменов одной ориентации. Для получения более детальной информации о параметрах антифазных доменных стенок мы реконструировали небольшой объем обратного пространства вблизи отражения $[2\ 0\ 0]$. на рис.8 показан небольшой объем обратного пространства с центром в отражении $[2\ 0\ 0]$ в отсутствие электрического поля

Наши оценки параметров стержня следующие: ширина порядка 4нм, длина около 40 нм.

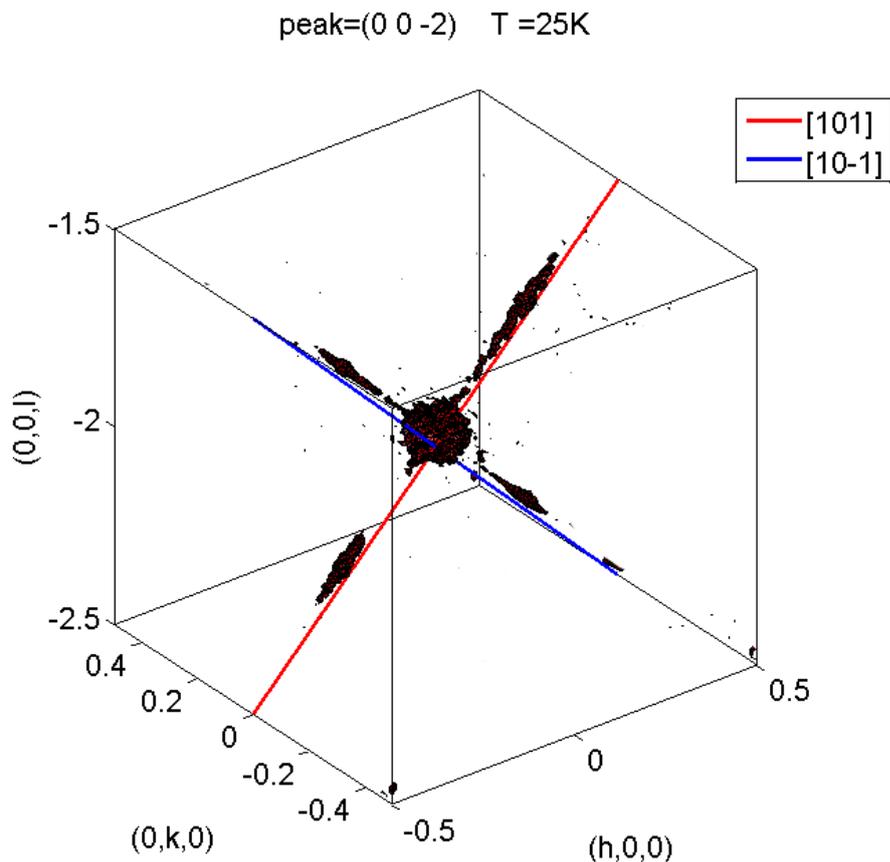


Рис. 8: Реконструированный объем обратного пространства с центром в отражении $[2\ 0\ 0]$ в отсутствии электрического поля

2.2 Последовательность ФП и доменная структура ЦТС2.4 в приложенном электрическом поле

2.2.1 Параэлектрическая фаза

В параэлектрической фазе на двумерном срезе обратного пространства аналогичном случаю отсутствия поля не было обнаружено явных изменений дифракционной картины.

2.2.2 Сегнетоэлектрическая фаза

На рис. 9 показана температурная зависимость сверхструктурного отражения $(1.5\ 0\ -0.5)$ в приложенном электрическом поле в направлении $[101]$ и его аппроксимация модифицированным выражением для параметра порядка, учи-

тывающим, различные температуры перехода СЭ доменов разной ориентации по отношению к полю:

$$\eta_0^2 = C(T) * \frac{-\beta \pm \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma(T - T_c)}}{2\gamma} \quad (6)$$

где $C(T)$ - ступенчатая функция, отражающая заселенность доменных состояний в сегнетоэлектрической фазе.

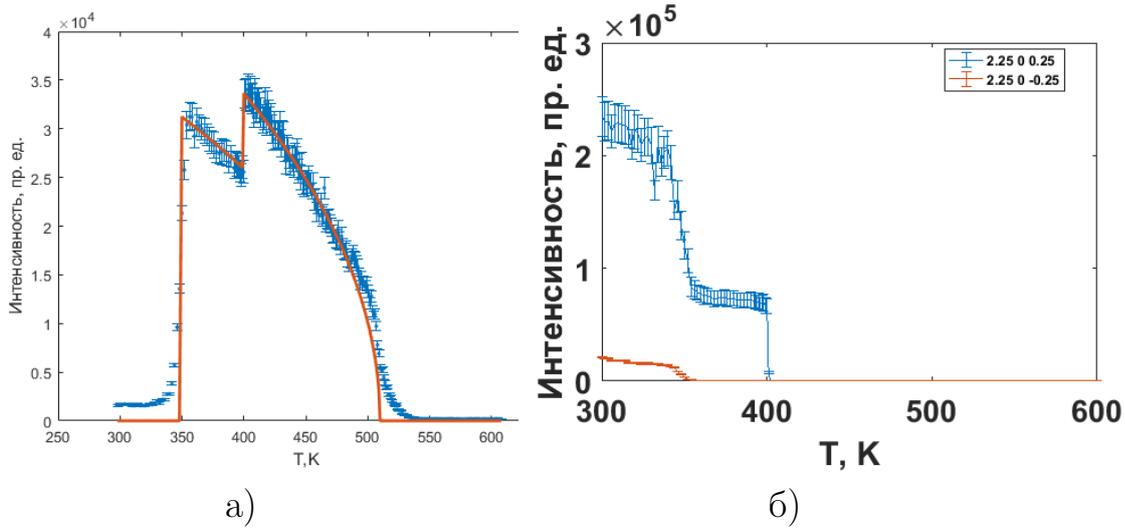


Рис. 9: Температурные зависимости интенсивностей сверхструктурных отражений М -типа (а), Σ -типа (б) в приложенном электрическом поле

По нашим расчетам первыми переходят в антисегнетоэлектрическую фазу домены с ориентацией перпендикулярно электрическому полю (около 1/3 объема образца) затем, ФП наступает в доменах с положительной проекцией поляризации на поле (2/3 от объема образца).

Энергия СЭ доменов в электрическом поле определяется выражением:

$$F = F_0 - PE \quad (7)$$

Ориентация домена в электрическом поле определяет его энергию: домены с положительной проекцией на поле имеют наименьшую энергию, домены с по-

ляризацией. перпендикулярной полю имеют промежуточное значение энергии. Наибольшую энергию имеют домены с отрицательной проекцией поляризации на поле. На эксперименте мы наблюдали расщепление ФП на 2 этапа. Возможно, концентрация доменов с наибольшей энергией пренебрежимо мала.

2.2.3 Антисегнетоэлектрическая фаза

Как упоминалось выше, фазовый переход в антисегнетоэлектрическую фазу сопровождается возникновением сверхструктурных отражений Σ -типа. На рис.10 показан срез обратного пространства плоскостью H0L при температуре 300К.

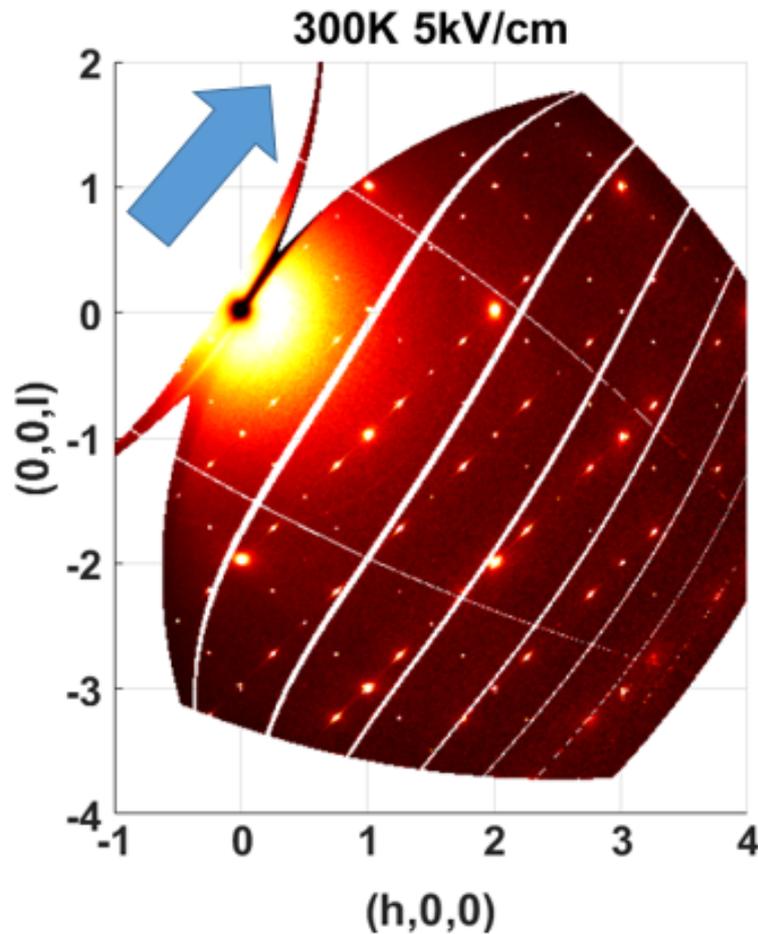


Рис. 10: Срез обратного пространства плоскостью $h0l$ в антисегнетоэлектрической фазе при температуре 300K при охлаждении в электрическом поле напряженностью 5 кВ/см

Из рис.10 хорошо видно, что интенсивность сверхструктурных отражений Σ -типа, а также стержней диффузного рассеяния в направлении приложения поля осталась неизменной, в то время как в направлении, перпендикулярном приложению электрического поля интенсивность сверхструктурных отражений наряду со стержнями диффузного рассеяния оказывается практически подавленной. Вместе с тем вид температурных зависимостей интенсивностей отражений Σ типа показывает, что происходит формирование АСЭ доменов преимущественно одной ориентации.

Также наблюдается область сосуществования двух фаз: в то время как $2/3$

объема кристалла находится в СЭ фазе в интервале температур [400-350К] 1/3 уже перешла в АСЭ фазу. На это указывает ступенчатое уменьшение интенсивности сверхструктурного отражения М-типа с одновременным ступенчатым ростом интенсивностей отражений Σ (рис.9).

3 Заключение

В рамках данной работы было изучено влияние электрического поля на последовательность фазовых переходов в монокристаллах твердого раствора ЦТС с содержанием титана 2.4%. Была прослежена температурная эволюция структуры. Были прослежены температурные зависимости сверхструктурных отражений М типа. Произведена аппроксимация температурной зависимости выражением для равновесного параметра порядка. Аппроксимирована аналогичная температурная зависимость в случае приложения поля. Оценено соотношение СЭ доменов разных ориентаций по отношению к электрическому полю. Оценены размеры полярных АДГ. Установлено, что охлаждение в приложенном электрическом поле напряженностью 5 кВ/см приводит формированию однозначно predetermined конфигурации антисегнетоэлектрических доменов и полярных АДГ.

Список литературы

- [1] Z. Zhou, Q. Yang, M. Liu, Z. Zhang, X. Zhang, D. Sun, T. Nan, N. Sun, and X. Chen, “Antiferroelectric materials, applications and recent progress on multiferroic heterostructures,” 2015.
- [2] A. Tagantsev, K. Vaideeswaran, S. Vakhrushev, A. Filimonov, R. Burkovsky, A. Shaganov, D. Andronikova, A. Rudskoy, A. Baron, H. Uchiyama, *et al.*, “The origin of antiferroelectricity in pbzro 3,” *Nature communications*, vol. 4, p. ncomms3229, 2013.
- [3] Z. Wang, H. Guo, S. Shao, M. Saghayezhian, J. Li, R. Fittipaldi, A. Vecchione, P. Siwakoti, Y. Zhu, J. Zhang, *et al.*, “Designing antiphase boundaries by atomic control of heterointerfaces,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 115, no. 38, pp. 9485–9490, 2018.
- [4] M. Paściak, T. Welberry, A. Heerdegen, V. Laguta, T. Ostapchuk, S. Leoni, and J. Hlinka, “Atomistic modeling of diffuse scattering in cubic pbzro 3,” *Phase Transitions*, vol. 88, pp. 273–282, 11 2014.
- [5] S. Vakhrushev, A. Filimonov, K. Petroukhno, A. Rudskoy, S. Udovenko, I. Leontyev, and A. Bosak, “Mode coupling at around m-point in pzt,” *Materials*, vol. 15, no. 1, p. 79, 2021.
- [6] A. Bruce and R. Cowley, “Structural phase transitions,” 1981.