

МИНЕСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

На правах рукописи

Подпись аспиранта

Литягин Георгий Александрович

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ТОНКИХ ПЛЁНКАХ
АНТИСЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА ЦИРКОНАТА СВИНЦА

03.06.01 – Физика и астрономия

03.06.01_04 – Физическая электроника

Академическая степень

Исследователь. Преподаватель-исследователь

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

д. ф.-м. н., доцент, профессор ВИФШ,

Научный руководитель: Филимонов Алексей Владимирович

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., доцент, профессор ВИФШ,
Филимонов Алексей Владимирович

Рецензент: к. ф.-м. н., научный сотрудник,
Гребнюк Георгий Сергеевич

С научным докладом можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» и на сайте Электронной Библиотеки СПбПУ по адресу: <http://elib.spbstu.ru>.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Цирконат свинца (PbZrO_3) – один из наиболее используемых представителей перовскитоподобных антисегнетоэлектрических (АСЭ) кристаллов. Актуальные направления приборостроения на основе цирконата свинца – память на доменных стенках [1, 2], энергозапасание и др. – базируются на существовании у этого материала фазового перехода из АСЭ состояния, характеризуемого скомпенсированными антипараллельными смещениями атомов свинца, в сегнетоэлектрическое (СЭ) состояние со спонтанной поляризацией.

Для реализации новых технологических идей наиболее часто рассматриваются те переходы в АСЭ материалах, которые вызваны внешним электрическим полем, поскольку они имеют наиболее простое и непосредственное применение - запасание электрической энергии при переходе АСЭ - СЭ при включении поля и спонтанном высвобождении энергии через внешнюю цепь при снятии поля. Этот тип переходов делает диэлектрический отклик сугубо нелинейным, что и позволяет значительно улучшить энергозапасание по сравнению с простыми конденсаторами с линейным диэлектрическим спейсером. Также вблизи переходов может быть оптимизирован электрокалорический эффект, полезный для устройств охлаждения [3]. Как устроены эти переходы на сегодня не полностью понятно, что вызывает жгучий интерес к их изучению, особенно вблизи морфотропных границ. Также интерес вызывают переходы в тонкопленочных антисегнетоэлектриках, поскольку этом варианте открываются возможности по миниатюризации (как например для памяти высокой плотности), так и по оптимизации функциональных свойств [4]. Эпитаксиальные пленки, хотя и более сложны в приготовлении по сравнению с поликристаллическими плёнками, но дают больше возможностей, связанных с инжинирингом натяжений. Например, варьируя постоянную решетки подложки можно

управлять симметрией сегнетофаз, менять температуры переходов и даже вызывать двухфазные состояния в сегнетопленках. Переходы в АСЭ тонких пленках изучены намного хуже, да и сами эти материалы - сложнее.

Цель и задачи исследования

Цель работы:

Установление картины термоиндуцированных и индуцированных электрическим полем фазовых переходов в тонких эпитаксиальных плёнках цирконата свинца.

Задачи:

1. Установление последовательности термоиндуцированных фазовых переходов в тонких плёнках цирконата свинца.
2. Определение влияния внешнего электрического поля на последовательность фазовых переходов в тонких плёнках цирконата свинца.
3. Построение Ландау-подобного описания двухфазного состояния в тонких плёнках цирконата свинца.

Научная новизна теоретическая и практическая значимость

Получены сведения модулированных фазах цирконата свинца. Открыта индуцированное полем гетерофазное состояние в гетероструктурах $\text{PbZrO}_3/\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ (001). Помимо практических перспектив, это гетерофазное состояние являет собой уникальный объект для сравнительного анализа крупномасштабных основанных на первых принципах схем моделирования, а также энергетических моделей меньшего масштаба. В частности, установлено, что энергетический ландшафт, определяющий

стабильность сегнетиподобной фазы, может быть смоделирован относительно просто при введении так называемого АСЭ поля, которое эффективно прикладывается АСЭ матрицей на области, где развивается сегнетиподобная фаза. Эта упрощенная модель позволяет понять необычный гетерофазный эффект на базовом концептуальном уровне, хотя и оставляет в стороне более исчерпывающее моделирование, как того требуют практические приложения

Апробация работы

Результаты исследований были представлены на следующих международных конференциях:

1. 14th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity and Young scientists school on the spectroscopic studies of critical dynamics at structural phase transitions. 2018, Санкт-Петербург, Россия
2. Неделя науки СПбПУ. Материалы научной конференции с международным участием. Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций. 2018, Санкт-Петербург, Россия.
3. Emerging trends in applied and computational physics 2019 (ETASP-2019), Санкт-Петербург, Россия

Список работ, опубликованных по теме научно-квалификационной работы

Публикации в изданиях, рецензируемых ВАК

1. Lityagin G. A., Vakulenko A. F., Gao R., Dasgupta A., Filimonov A. V., Burkovsky R. G. Broadening of X-ray reflections and inhomogeneous strain distribution in $\text{PbZrO}_3/\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ epitaxial heterostructures// Physics: Conference Series – 2019.- Vol. 1236 - No. 1- p. 012018.
2. Lityagin G. A., Andronikova D. A., Bronwald I. A., Kniazeva M. A., Jankowski M., Carla F., R. Gao, A. Dasgupta, A. V. Filimonov , Burkovsky, R. G. Intermediate phase with orthorhombic symmetry displacement patterns in epitaxial PbZrO_3 thin films at high temperatures// Ferroelectrics - 2018 - 533(1) – pp. 26-34.
3. Burkovsky R. G., Lityagin G. A., Ganzha A. E., Vakulenko A. F., Gao R., Dasgupta A., Xu B., Filimonov A. V., Martin L. W. Field-induced heterophase state in PbZrO_3 thin films// Physical Review B - (2022) - 105(12) – p. 125409.

Представление научного доклада: основные положения

1. Промежуточная фаза, наблюдаемая в тонких плёнках цирконата свинца в диапазоне температур от 110 °C до 300 °C и характеризующаяся дифракционными рефлексами в M -позициях, может соответствовать сегнетоэлектрической фазе, формируемой в тонких плёнках ЦС по достижении критической толщины. На это указывает рост интенсивности рефлексов в *in-plane* M -позициях при уменьшении толщины плёнки со 100 нм до 50 нм.
2. Эпитаксиальные напряжения в плёнках цирконата свинца, как и приложение внешнего гидростатического давления, приводят к появлению несоразмерно модулированной фазы, стабильной в диапазоне температур,

большем на порядок таковой в случае приложения давления (~ 100 °C против ~ 10 °C).

3. При приложении электрического поля величиной выше 200 кВ/см в тонких плёнках цирконата свинца в пре-интерфейсном слое формируется сегнетиподобная фаза с паттерном катионных смещений вида $\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow$.
4. Нулевая энергия границы раздела фаз в двухфазных состояниях тонких плёнок цирконата свинца приводит к индуцированным полем структурным изменениям вида $АСЭ-АСЭ \rightarrow \text{“}\uparrow\downarrow\downarrow\text{”}-АСЭ \rightarrow СЭ-АСЭ$, а ненулевая граничная энергия приводит к последовательности $АСЭ-АСЭ \rightarrow \text{“}\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\text{”}-АСЭ \rightarrow СЭ-АСЭ$.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Введение

1.1 Объект исследования

Цирконат свинца в нормальных условиях является антисегнетоэлектриком (АСЭ) – материалом, для которого зависимость спонтанной поляризации от приложенного электрического поля имеет форму двойной петли гистерезиса (рис. 1(а)) в противоположность сегнетоэлектрическим материалам (СЭ), для которых в силу наличия спонтанной поляризации в отсутствие электрического поля эта зависимость имеет вид стандартной петли гистерезиса.

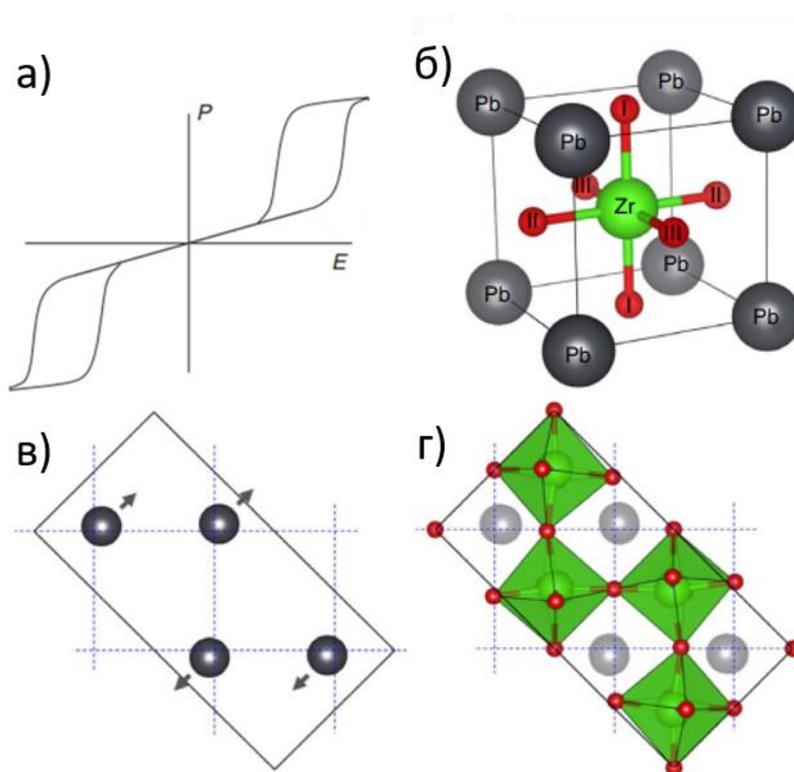


Рис. 1 Зависимость спонтанной поляризации от приложенного электрического поля в антисегнетоэлектрике (а); элементарная ячейка цирконата свинца в кубической фазе (б); смещения в катионной (в) и кислородной (г) подсистемах в АСЭ фазе цирконата свинца.

Цирконат свинца (PbZrO₃) имеет структуру перовскита (химическая формула вида ABO₃), его элементарная ячейка приведена на рис. 1(б): позиции

в углах кубической ячейки занимают атомы свинца, центральную позицию занимает атом циркония, окружённый кислородной октаэдрической группой. АСЭ состояние в цирконате свинца достигается за счёт антипараллельных смещений атомов свинца (рис. 1 (в)) и противофазных поворотов кислородных октаэдров (рис. 1 (г)), за счёт таких смещений элементарная ячейка цирконата в АСЭ фазе восьмикратно превышает таковую для высокосимметричной кубической фазы.

Исследования цирконата свинца начались в 1951 году. Термоиндуцированные фазовые переходы в цирконате свинца представлены следующими: при температуре 232 °С происходит фазовый переход первого рода из параэлектрической фазы в АСЭ фазу, однако в работах [5, 6] сообщается о присутствии в узком температурном диапазоне промежуточной СЭ фазы, предположительно, ромбической симметрии. Решение структуры цирконата свинца впервые было представлено в работах [7]: пространственная группа симметрии цирконата свинца соответствует кубической группе $Pm\bar{3}m$ с постоянной ячейки $a_0 = 4.16 \text{ \AA}$, в АСЭ фазе пространственная группа симметрии цирконата свинца соответствует орторомбической группе $Pbam$ с параметрами ячейки $2a_0 \times 2\sqrt{2}a_0 \times 2a_0$ [8]. На сегодняшний день цирконат свинца является наиболее изученным АСЭ материалом в силу его широкой применимости, однако, в отношении к этому материалу остаётся актуальным ряд вопросов. Помимо вопросов о структуре промежуточной фазы, они сводятся к модельному описанию фазового перехода в АСЭ фазу.

Эпитаксиальные тонкие плёнки цирконата свинца обладают гораздо более короткой историей исследования, в первую очередь, из-за большей сложности их изготовления. В последние десятилетия они находятся в тренде исследований благодаря перспективам в производстве приборов на их основе [1-3]. Спектр нетривиальных эффектов в структурах такого типа ещё далеко не исчерпан и понимание таких структур довольно сыро. Так, по достижении критической толщины в тонких плёнках цирконата свинца наблюдается

переход в СЭ состояние [9]. Структура СЭ состояния до конца не изучена, но описание структуры этого состояния могло бы внести ясность в вопрос об узкой промежуточной СЭ фазе в объёмном цирконате свинца. Другое расхождение со случаем массивного монокристалла цирконата свинца состоит в сдвиге температуры максимума диэлектрической проницаемости от 232 °С для массивного образца до ~ 300 °С в тонких плёнках цирконата свинца толщиной 50 нм [10]. Как это представляется, если бы удалось разобраться с температурными переходами в этих структурах, расколоть их более широкую физическую картину стало бы проще и позволило приблизиться ближе к практическим применениям.

Объектами в рамках данного исследования являются тонкие эпитаксиальные плёнки цирконата свинца с толщинами 50 нм и 100 нм, выращенные на гетероструктуре $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$, где SrRuO_3 (рутенат стронция) выполняет роль промежуточного электрода, а SrTiO_3 (титанат стронция) является подложкой. Образцы были выращены методом импульсного лазерного осаждения в Калифорнийском университете в Беркли. Рутенат стронция был выращен при температуре нагревателя 680 °С, динамическом давлении кислорода 100 мТорр и с плотностью потока и частотой следования лазерного излучения 1,0 Дж/см² и 5 Гц соответственно. Для пленок рост был завершен при температуре нагревателя 630 °С, динамическом давлении кислорода 80 мТорр и плотности потока лазерного излучения и частоте повторения 1,8 Дж/см² и 5 Гц, соответственно. Главные псевдокубические оси пленок совпадали с главными осями подложки, нормаль к плёнкам совпадает с кристаллографическим направлением [0 0 1].

1.2 Методы исследования

В качестве основного метода исследования выступает метод монокристалльной дифракции рентгеновского и синхротронного излучения. В рамках метода монокристалльной дифракции осуществляется наблюдение за сверхструктурными рефлексами в различных областях зоны Бриллюэна, несущих информацию о поведении параметров порядка. Интенсивности сверхструктурных рефлексов можно считать квадратично зависящими от амплитуды искажения, следовательно, изменение амплитуды искажений с температурой можно оценить по температурной зависимости интенсивности соответствующего сверхструктурного отражения. Также в рамках метода возможно определить примерную температуру перехода: для этого производится экстраполяция температурной зависимости интенсивности интересующего сверхструктурного искажения к нулевому значению, при этом момент обнуления интенсивности по температуре и будет достоверной оценкой температуры перехода.

Для АСЭ кристаллов большинство сверхструктурных рефлексов можно однозначно интерпретировать в контексте принадлежности к параметрам порядка. Ниже представлена таблица для систематизации сведений об основных сверхструктурных рефлексах, рассматриваемых в текущей работе.

Тип рефлексов	Позиция в псевдокубической системе координат	Природа рефлексов
Рефлексы R-типа	$(h \pm \frac{1}{2}, k \pm \frac{1}{2}, l \pm \frac{1}{2})$	При $h = k = l$ - смещения в катионной подсистеме, иначе - антифазные повороты O_6 -групп
Рефлексы M-типа	$(h \pm \frac{1}{2}, k \pm \frac{1}{2}, l)$ и экв.	При $h = k$ - смещения в катионной подсистеме, иначе - синфазные повороты O_6 -групп

Рефлексы Σ - типа	$(h \pm \frac{1}{4}, k \pm \frac{1}{4}, l)$ и экв.	АСЭ паттерн смещений в катионной подсистеме
Рефлексы Σ_i - типа	$(h \pm \zeta_i, k \pm \zeta_i, l)$ и экв., где $0 < \zeta_i < 0.5$	Антипараллельные смещения в катионной подсистеме, несоразмерные с эл. ячейкой в высокосимметричной фазе

Таблица 1 Список дифракционных сверхструктурных рефлексов, типичных для свинец-содержащих перовскитов, и их возможная природа.

Для максимизации сигнала со стороны плёнки и минимизации сигнала со стороны подложки эксперименты по рассеянию рентгеновского и синхротронного излучения были проведены в геометрии скользящего падения, схема эксперимента приведена на рис. 2.

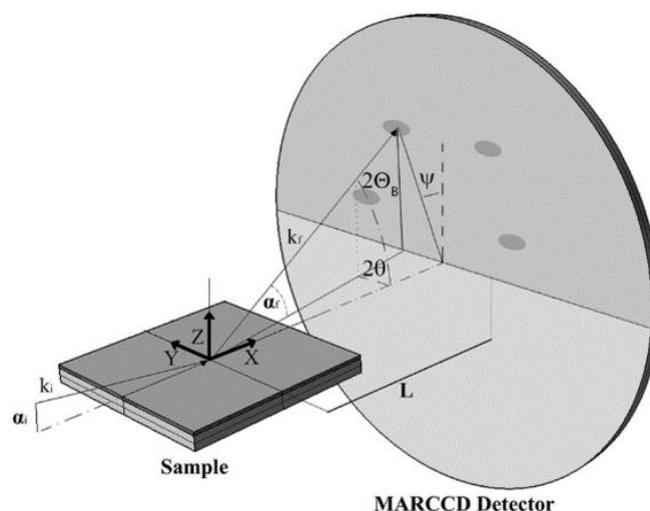


Рис. 2 Схема эксперимента по дифракции в геометрии скользящего падения.

Приложение к плёнкам электрического поля осуществлено в рамках метода, основанного на классической четырехпроводной схеме измерения сопротивления [11, 12]. Общая схема метода представлена на рис. 3, в ней кроме двух основных контактных электродов присутствуют еще три промежуточных, геометрически расположенных равноудаленно на прямой линии, между основными - такой подход позволяет с хорошей точностью получать информацию о градиенте электрического потенциала в проводящей подложке, при этом достаточно экономно расходовать место на поверхности

образца. Области пленки под этими электродами (R_2 , R_3 , R_4 на рис. 3) имеют сопротивление много меньшее (порядка 10 кОм) входного сопротивления вольтметров (10 МОм), за счет царапин в пленке, сделанных до процесса напыления электродов. К каждому дополнительному поверхностному электроду подсоединяется вольтметр.

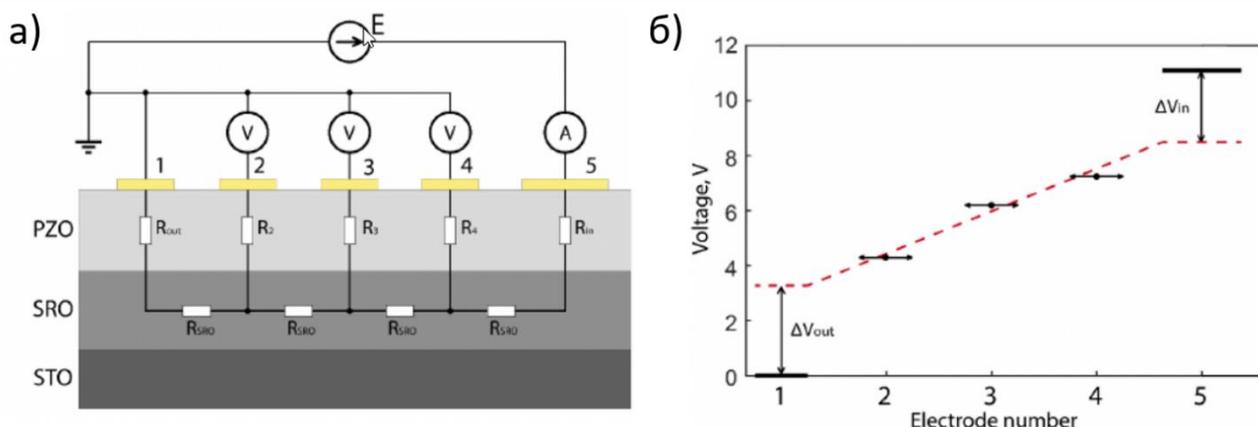


Рис. 3 Схема измерений с пятью электродами (а); график линейной экстраполяции потенциалов в электроде из рутената стронция для тонкой пленки цирконата свинца толщиной 65 нм с электродом CrAu (б).

2. Термоиндуцированные фазовые переходы в тонких плёнках цирконата свинца

Фазовые переходы в тонких плёнках цирконата свинца толщиной 50 нм и 100 нм были исследованы в диапазоне температур от 110 °С до 370 °С в режиме охлаждения. Измерения были произведены на оборудовании Европейского центра синхротронного излучения ESRF (Гренобль, Франция) на линии ID03.

Фазовые переходы по температуре происходят в пленках размыто. Наблюдается много видов неоднородных искажений (рис. 4). Искажения не

формируются резко, что указывает на протекание фазовых переходов второго рода или похожих на второй род. С изменением температуры искажения плавно вытесняют друг друга.

К искажениям с чисто катионной природой относятся искажения Σ -типа и Σ_1 -типа с координатами $(0.15 \pm h, k, 0.15 \pm l)$, формирующиеся при фазовых переходах в АСЭ фазу и несоразмерно модулированную фазу в окрестностях температур 210 °С (рис. 4 (а)) и 235 °С (рис. 4(б)), соответственно. Для обоих типов искажений предпочтительна out-of-plane геометрия плёнки, что коррелирует с предыдущими наблюдениями в более тонких плёнках цирконата свинца [13].

Превалирующей компонентой интенсивности рефлексов R -типа (рис. 4(с)) является рассеяние на кислородной подсистеме (АФД параметр порядка для АСЭ и несоразмерной фаз) в рамках паттерна поворотов вида $a^+a^-c^0$ в нотации [14], однако в рассмотренном случае эти искажения имеют двойственную природу. Вклад со стороны катионной подсистемы в интенсивность этих рефлексов подтверждается наличием рефлекса в симметричной R -позиции $Q = (0.5 \ 0.5 \ 0.5)$, который не может возникнуть в рамках каких-либо поворотов кислородных октаэдров.

In-plane и out-of-plane искажения M -типа (рис. 4(d)) обладают различной температурной динамикой, природа этих искажений не может быть установлена однозначно в рамках текущего исследования. Искажениям M -типа в данной работе условно присвоена катионная природа ввиду отсутствия контраргументов этой гипотезе. Однозначно не ясно, с какими фазовыми переходами сопряжено возникновение этих искажений. Их присутствие нетипично для АСЭ фазы цирконата свинца в монокристаллических образцах. Представления о промежуточной СЭ фазе в цирконате свинца [5, 6], в рамках которой эти рефлексы могли бы существовать, весьма противоречивы и ограничиваются гипотезами, основанными на наблюдениях в твёрдых растворах цирконата-титаната свинца [15, 16]. Факт увеличения

интенсивности in-plane M -искажений при уменьшении толщины плёнки со 100 нм до 50 нм позволяет предположить, что эти искажения могут описывать СЭ состояние, наблюдаемое в тонких плёнках по достижении критической толщины [9].

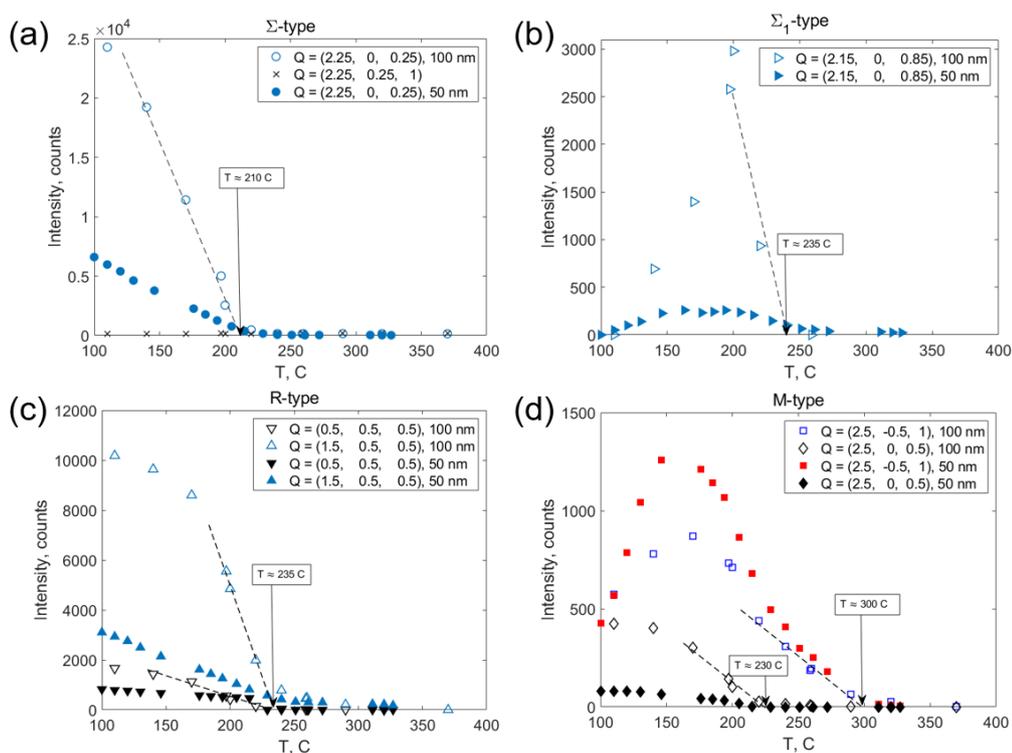


Рис. 4 Температурная эволюция искажений в тонких плёнках цирконата свинца и их критические температуры для плёнок толщиной 100 нм и 50 нм.

На основании пропорциональности между интенсивностью дифракционного рефлекса и количеством рассеивающего объёма для примерной оценки гетерофазного состояния был произведен расчет объёмных долей фаз L (рис. 5), индикаторами которых в эксперименте являются различные типы искажений катионной природы.

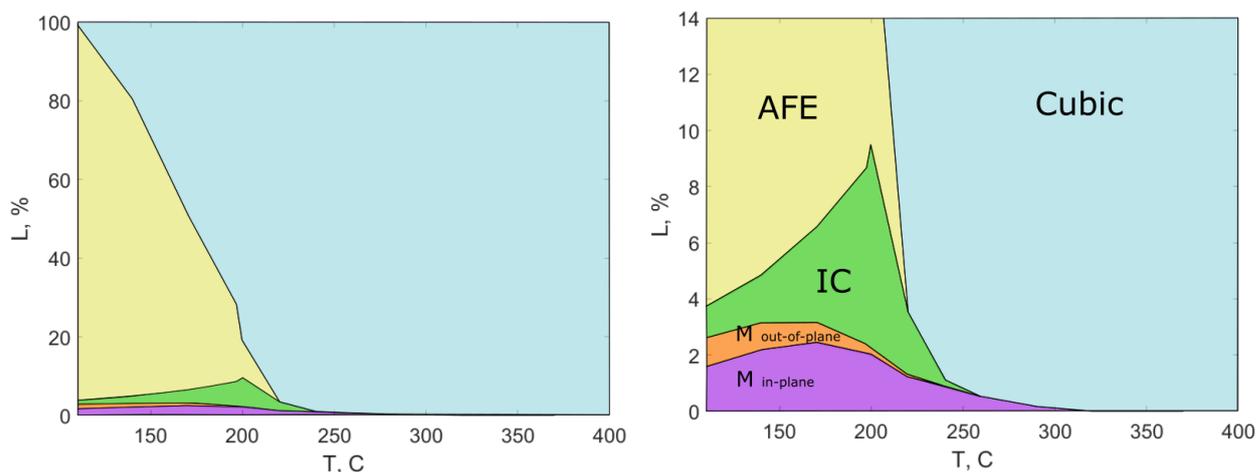


Рис. 5 Температурная эволюция долей различных фаз, наблюдаемых в тонких плёнках цирконата свинца. Панель (b) соответствует увеличенному фрагменту изображения (a).

По результатам оценки с температуры ≈ 200 °C объёмная доля АСЭ фазы превалирует над остальными. Наличие максимумов для долей несоразмерной фазы и фазы, описываемой *in-plane* *M*-искажениями, обусловлено конкуренцией этих фаз с АСЭ фазой. В контексте несоразмерных модуляций, явным различием наблюдений текущего исследования и исследования в монокристаллах цирконата свинца под давлением [17] является гораздо больший диапазон наблюдения несоразмерной фазы.

3. Тонкие плёнки цирконата свинца в электрическом поле

Для полевых измерений тонких плёнок цирконата свинца было использована дифракционная система SuperNova (Rigaku Oxford diffraction), имеющаяся в распоряжении НОЦ «Физика нанокompозитных материалов электронной техники» (ВИФШ, ИЭиТ, СПбПУ). Диапазон величины прикладываемого электрического поля варьировался от 0 до 225 кВ/см.

Без поля тонкие плёнки цирконата свинца характеризуются АСЭ паттернами катионных смещений, организованными в поперечную волну вида $\downarrow\uparrow\uparrow$, с приведенными волновыми векторами $q = (\frac{1}{4} \pm h, 0, \frac{1}{4} \pm 1)$ в псевдокубических координатах (рис. б), рефлексами в *R*-позициях с координатами вида $(\frac{1}{2} \pm h, \frac{1}{2} \pm k, \frac{1}{2} \pm l)$ (рис. б). Ожидается, что отражения в

R-позициях связаны с противофазными октаэдрическими наклонами в соответствии с объемной структурой цирконата свинца, хотя часть их интенсивности также может быть связана с противофазными смещениями свинца, по аналогии со случаем термоиндуцированных фазовых переходов (см. раздел 2) и с наблюдениями в твёрдом растворе цирконата-титаната свинца [18]. Помимо упомянутых сверхструктурных отражений, в тонких плёнках цирконата свинца присутствуют слабые рефлексы в *M*-позициях вида $M_{\text{out-of-plane}} = (\frac{1}{2} \pm h, k, \frac{1}{2} \pm 1)$ (вне плоскости плёнки) и $M_{\text{in-plane}} = (\frac{1}{2} \pm h, \frac{1}{2} \pm k, 1)$ (в плоскости плёнки). Отражения в точке *M* менее изучены и могут быть как катионной, так и АФД природы.

При значениях прикладываемого поля выше 200 кВ/см в тонких плёнках цирконата свинца наблюдается ранее никем не зарегистрированная сегнетоэлектрическая фаза (далее обозначенная как *X*-фаза), характеризующаяся катионной волной модуляции вида $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$. На дифракции она проявляется в появлении рефлексов вида $(\frac{1}{8} \pm h, k, \frac{1}{8} \pm 1)$ и $(\frac{3}{8} \pm h, k, \frac{3}{8} \pm 1)$ (рис. б).

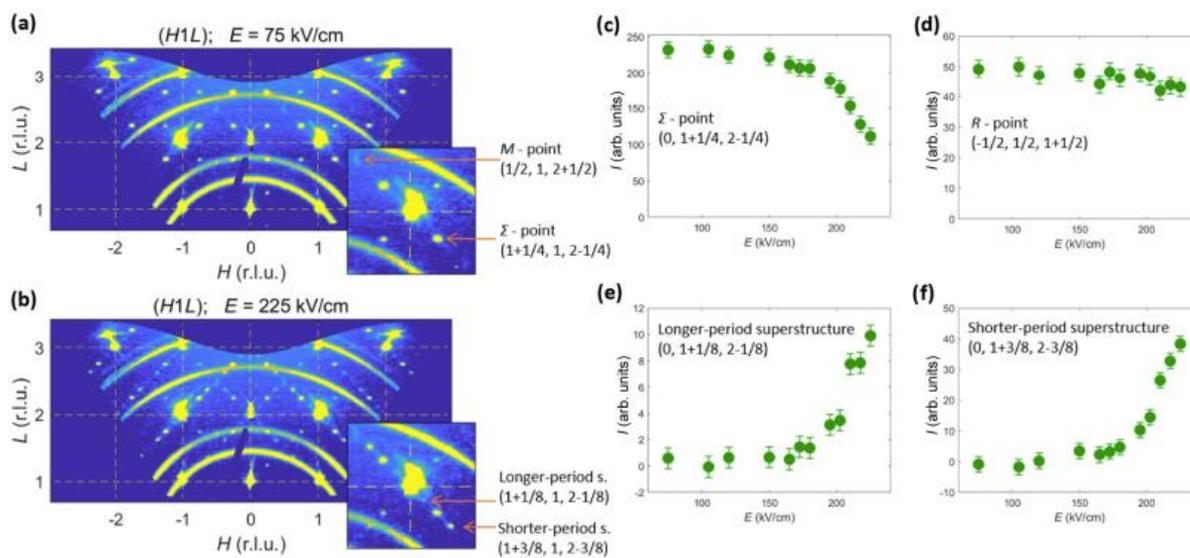


Рис. 6 Срезы обратного пространства вида $(H \ 1 \ L)$ при слабом поле (а) и поле $E = 225 \text{ кВ/см}$ (б), а также зависимости интенсивностей различных сверхструктурных искажений от поля (с - ф) тонких плёнок цирконата свинца.

4. Моделирование приграничной области тонкой плёнки цирконата свинца

Появление структуры в X-фазы тонких пленках цирконата свинца не следует ни из одной из обсуждаемых ранее теоретических моделей антисегнетоэлектриков [8, 19, 20], в том числе касающихся конкретно АСЭ пленок [21 - 22] и полевых эффектов в них [23]. Описание двухфазного состояния сложно для теории, и не существует хорошо разработанных подходов (таких как теория обыкновенных фазовых переходов Ландау) для математической постановки соответствующих неоднородных задач.

На основании экспериментальных наблюдений предпринята попытка построения самосогласованного модельного описания в рамках минимальной Ландау-подобной теории. Концепция Ландау-подобной теории выражается в том, что свободная энергия тонких плёнок цирконата свинца с реализуемым в них двухфазным состоянием, по аналогии с теорией Ландау может быть разложена в ряд Тейлора по степеням малых катионных смещений. Общая свободная энергия системы W_{Y-AFE} складывается из трёх составляющих - свободных энергий АСЭ фазы и фазы с произвольной структурой (“↑”, “↑↓”, “↑↓↓”, ...) (Y-фаза далее), которые выражаются через интеграл соответствующих удельных гамильтонианов в релевантной области наблюдения каждой из фаз в пространстве, а также энергии границы $W_Y^{Boundary}$.

$$W_{Y-AFE} = \int_0^b H_Y(z) dz + W_Y^{Boundary} + \int_b^1 H_{AFE}(z) dz \quad (1).$$

Энергия границы между структурами АСЭ и Y ($W_Y^{Boundary}$) расположена в точке $z = b$ и зависит от структуры Y-фазы.

Для определения гамильтониана каждой из фаз для тонких плёнок цирконата свинца была адаптирована модель из магнитных систем, известная как Анизотропная Модель Ближайших и Следующих Соседей (Anisotropic Next Nearest Neighbor Model) [24]. Итоговое соотношение для гамильтониана включает в себя параметры межслойного взаимодействия $J_{i,j}$, зависящие от расположения слоя в пленке, катионные смещения $u_{i,j}$ и учет поля h :

$$H = -\frac{1}{2}\sum_{i,j}J_{i,j}(z)u_iu_j - \sum_i hu_i \quad (2).$$

Выразить энергию границы можно через смещение u_i , которое находится в объеме Y-фазы, смещение v_i , расположенное в том же слое, но в объеме АСЭ фазы и константу B , которая характеризует энергетическую стоимость границы:

$$W_Y^{Boundary} = \frac{B}{2}\sum_i 1 - u_i v_i \quad (3).$$

Для большинства возможных структур Y-фазы при большом количестве слоев энергия границы принимает несколько другой вид, который не зависит от количества слоев: $W_Y^{Boundary} = \frac{B \times M}{2}$, где M – общее число слоев. Исключением из этого правила являются случаи, когда структуры Y и АСЭ имеют ненулевые гармоники на одном волновом векторе. Поскольку АСЭ структура имеет единственную ненулевую гармонику при $q = (1/4, 1/4, 0)$, исключительными являются структуры с периодом $N = 4n$. Конкретными примерами являются сама АСЭ структура, для которой энергия границы равна нулю, и различные структуры с периодом $N = 8$, для которых энергия границы зависит от фактической картины смещения ионов свинца. Эти восьмислойные периодические структуры, включая структуру X-фазы “↑↑↑↑↓↑↑↓”, могут получить возможность формирования вместо более простых структур “↑↑↓” или “↑” при условии, что параметр B достаточно велик, а граница играет существенную роль в энергетическом балансе.

Модель работает следующим образом: параметры $J_1(z)$, $J_2(z)$, h и набор значений $W_Y^{Boundary}$ указываются заранее. Для каждой потенциальной структуры Y-фазы граничное положение b определяется из условия $H_{AFE}(b) = H_Y(b)$. Подстановка b в уравнение полной энергии позволяет оценить энергию двухфазного состояния Y-AFE. Равновесная комбинация структуры фазы Y и положения границы определяется условием наименьшей полной энергии.

Согласно расчетам предлагаемая результатами эксперимента структура “↑↑↑↑↓↑↑↓” будет сначала формироваться в местах, где $|J_2|$ меньше. Такое поведение наблюдается в случаях, где положение границы b перемещается от меньших к большим значениям z (от меньшего к большему $|J_2|$) при увеличении поля h .

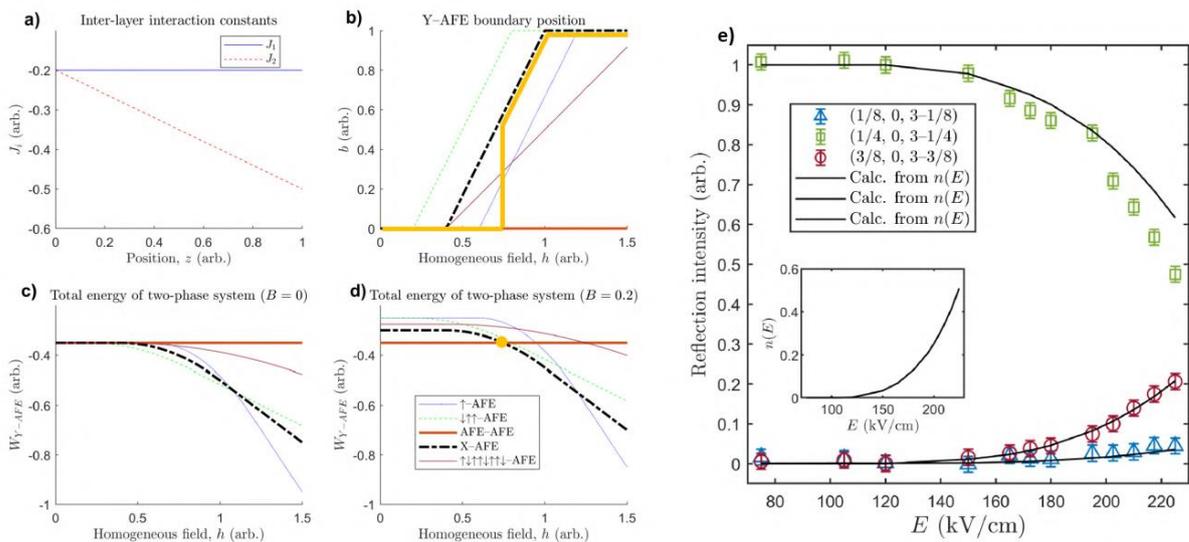


Рис. 7 Модельный расчет двухфазного состояния. Зависимость эффективных параметров межслоевого взаимодействия J_1 и J_2 от координаты z (предполагается, что она изменяется от 0 до 1) (а); зависимость z -положения границы между слоями двух фаз от приложенного электрического поля h . Желтая линия – «реальное» поведение границы раздела фаз в случае X-AFE пары (b); зависимости полной энергии W_{Y-AFE} от внешнего электрического поля, соответствующие разным парам фаз без учета энергии границы(с), (d) – то же самое, но с учетом энергии границы (ненулевой

параметр V). Наличие ненулевого V приводит к появлению диапазона полей, где пара X -AFE имеет наименьшую полную энергию. Желтая точка отображает момент, когда $H_X(b) = H_{AFE}(b)$. (e) – Полевая зависимость интенсивности сверхструктурных рефлексов для $q = (1/4, 0, 3 - 1/4)$, $q = (1/8, 0, 3 - 1/8)$, $q = (3/8, 0, 3 - 3/8)$.

Моделирование полных энергий пар фаз Y -AFE с учетом и без учета граничной энергии V представлен на Рис.7 (c,d). Обоснование рассмотрения наличия энергии границы в AFE-AFE случае становится очевидным, если вспомнить, что структуры АСЭ по обе стороны границы могут иметь разную фазу модуляции (быть однородно сдвинуты друг относительно друга). Если фаза модуляции одинакова с обеих сторон (как “ $\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow$ ” и “ $\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow$ ”), граница уменьшает полную энергию, если структуры находятся в противофазной конфигурации (“ $\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow$ ” и “ $\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow$ ”) – граница увеличивает полную энергию.

В рамках модели установлено, что нулевая граничная энергия приводит к индуцированным полем структурным изменениям вида АСЭ–АСЭ \rightarrow “ $\uparrow\downarrow\downarrow$ ”–АСЭ \rightarrow СЭ–АСЭ, а ненулевая граничная энергия приводит к последовательности АСЭ–АСЭ $\rightarrow X$ (“ $\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow$ ”) –АСЭ \rightarrow СЭ–АСЭ (Рис. 7(d)), что аналогично ситуации наблюдаемой в эксперименте (Рис. 7(e)).

К недостаткам модели можно отнести факт того, что ввиду большей энергетической выгоды АСЭ структуры по сравнению с остальными паттернами упорядочений (Рис. 7(d)) при расчете энергии, положение границы b (Рис. 7(b)) в действительности должно изменяться скачкообразно при $H_Y(b) = H_{AFE}(b)$. Приближенное к реальности поведение b для “ $\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow$ ”– АСЭ случая отображено на Рис.7 (b) желтой линией. Для других случаев ситуация аналогична: при $H_Y(b) = H_{AFE}(b)$ положение границы испытывает скачок.

5. Заключение

Представленное исследование демонстрирует обилие противоречий. С одной стороны, полученная информация отвечает на ряд вопросов об организации АСЭ кристаллов в эпитаксиальных структурах. С другой стороны, эти сведения заставляют нас снова сталкиваться с нерешёнными проблемами физики АСЭ кристаллов.

Развитие предложенной линии исследования состоит в следующем. В первую очередь, необходимо произвести аналогичные исследования в эпитаксиальных тонких плёнках других АСЭ кристаллов. В то же время, интересна идея исследований тонких плёнок, нормаль которых ориентирована иным образом. Стратегия развития предложенного модельного описания сводится к устранению его недостатков модели.

6. Список литературы

- [1] M. Pesic, S. Knebel, M. Hoffmann, C. Richter, T. Mikolajick, and U. Schroeder, How to make DRAM non-volatile? Anti-ferroelectrics: A new paradigm for universal memories, in 2016 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM) (IEEE, 2016) pp. 11–6.
- [2] M. Park and C. Hwang, Ferroelectric-gate field effect transistor memories, Springer, 295 (2016).
- [3] Giant electrocaloric effect in thin-film $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ / AS Mischenko, Qi Zhang, JF Scott [и др.] // Science. 2006. Т. 311, No 5765. С. 1270–1271.
- [4] L.W.Martin and A.M. Rappe, Thin-film ferroelectric materials and their applications, Nat. Rev. Mater. 2, 16087 (2017).
- [5] Fujishita Hideshi, Hoshino Sadao. A study of structural phase transitions in antiferroelectric PbZrO_3 by neutron diffraction // Journal of the Physical Society of Japan. 1984. Т. 53, No 1. С. 226–234

- [6] Dec J, Kwapulinski J. Crystallogeometry of phase transitions in PbZrO_3 single crystals // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1989. T. 1, No 22.C. 3389.
- [7] Glazer A. M., Roleder K., Dec J. Structure and disorder in single-crystal lead zirconate, PbZrO_3 // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*. –1993. – T. 49. –No. 5. –C. 846-852
- [8] A. Tagantsev et al., The origin of antiferroelectricity in PbZrO_3 , *Nature Communications* 4, 2229 (2013).
- [9] A. R. Chaudhuri, M. Arredondo, A. Hähnel, A. Morelli, M. Becker, M. Alexe, and I. Vrejoiu, Epitaxial strain stabilization of a ferroelectric phase in PbZrO_3 thin films, *Phys. Rev. B* 84, 054112 (2011).
- [10] R. Gao, S. E. Reyes-Lillo, R. Xu, A. Dasgupta, Y. Dong, L. R. Dedon, J. Kim, S. Saremi, Z. Chen, C. R. Serrao, H. Zhou, J. B. Neaton, and L. W. Martin, Ferroelectricity in $\text{Pb}_{(1+\delta)}\text{ZrO}_3$ thin films, *Chem. Mater.* 29, 6544 (2017).
- [11] Ghorbani, M. M., & Taherian, R. (2018). 12 Methods of Measuring Electrical Properties of Material. *Electrical Conductivity in Polymer-Based Composites: Experiments, Modelling, and Applications*, 365.
- [12] Ito, A., Masumoto, H., & Goto, T. (2005). Electrical conductivity of SrRuO_3 thin films prepared by laser ablation. In *Materials Science Forum* (Vol. 475, pp. 1209-1212). Trans Tech Publications Ltd
- [13] G. Lityagin, D. Andronikova, I. A. Bronwald, M. Kniazeva, M. Jankowski, F. Carla, R. Gao, A. Dasgupta, A. Filimonov, and R. Burkovsky, Intermediate phase with orthorhombic symmetry displacement patterns in epitaxial PbZrO_3 thin films at high temperatures, *Ferroelectrics* 533, 26 (2018).
- [14] A. Glazer, Simple ways of determining perovskite structures, *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography* 31, 756 (1975).

- [15] Vakhrushev S. et al. Mode Coupling at around M-Point in PZT //Materials. – 2021. – T. 15. – №. 1. – C. 79.
- [16] Zhang N. et al. A neutron diffuse scattering study of PbZrO₃ and Zr-rich PbZr_{1-x}Ti_xO₃ //Journal of Applied Crystallography. – 2015. – T. 48. – №. 6. – C. 1637-1644.
- [17] Burkovsky R. G. et al. Critical scattering and incommensurate phase transition in antiferroelectric PbZrO₃ under pressure //Scientific Reports. –2017. –T. 7. –C. 41512
- [18] J. Ricote, D. Corker, R. Whatmore, S. Impey, A. Glazer, J. Dec, and K. Roleder, A TEM and neutron diffraction study of the local structure in the rhombohedral phase of lead zirconate titanate, J. Phys.: Condens. Matter 10, 1767 (1998).
- [19] C. Kittel, Theory of antiferroelectric crystals, Physical Review 82, 729 (1951).
- [20] J. Íñiguez, M. Stengel, S. Prosandeev, and L. Bellaiche, First-principles study of the multimode antiferroelectric transition in PbZrO₃, Physical Review B 90, 220103 (2014).
- [21] S. E. Reyes-Lillo and K. M. Rabe, Antiferroelectricity and ferroelectricity in epitaxially strained PbZrO₃ from first principles, Phys. Rev. B 88, 180102(R) (2013).
- [22] B. K. Mani, C.-M. Chang, S. Lisenkov, and I. Ponomareva, Critical Thickness for Antiferroelectricity in PbZrO₃, Phys. Rev. Lett. 115, 097601 (2015).
- [23] Z. G. Fthenakis and I. Ponomareva, Intrinsic dynamics of the electric-field-induced phase switching in antiferroelectric PbZrO₃ ultrathin films, Phys. Rev. B 98, 054107 (2018).
- [24] P. Bak and J. von Boehm, Ising model with solitons, phasons, and the devil's staircase, Phys. Rev. B 21, 5297 (1980).