06,07

# Влияние электрического поля на фазовые переходы в твердых растворах PZT

© С.Б. Вахрушев <sup>1,2</sup>, Ю.А. Бронвальд <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: s.vakhrushev@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 24 июля 2025 г. В окончательной редакции 25 июля 2025 г. Принята к публикации 1 августа 2025 г.

Исследовано воздействие электрического поля на фазовые превращения в монокристаллах твердых растворов PZT с малой концентрацией титаната свинца. Установлено, что при охлаждении в электрическом поле, превышающем пороговое значение, переход из промежуточной фазы в антисегнетоэлектрическую осуществляется через три последовательные стадии. Подтверждена возможность формирования ориентированной структуры антисегнетоэлектрических доменов.

**Ключевые слова:** антисегнетоэлектрики, фазовые переходы, антифазные домены, цирконат-титанат свинца, дифракция рентгеновских лучей.

DOI: 10.61011/FTT.2025.10.61973.212-25

### 1. Введение

В последнее время антисегнетоэлектрические материалы привлекают все больше внимания исследователей. Наиболее изученными представителями этого класса являются цирконат свинца и его твердые растворы с титанатом свинца (PZT,  $PbZr_{(1-x)}Ti_xO_3$ ), особенно составы с низким содержанием титаната свинца, в которых наблюдается сложная последовательность фазовых переходов, включающая антисегнетоэлектрическую (АСЭ) фазу и промежуточную сегнетоэлектрическую фазу с модулированной структурой [1–3]. Эти соединения перспективны для разработки высокоскоростных конденсаторных накопителей энергии, энергонезависимой памяти и электрокалорических систем охлаждения [4–7].

При охлаждении из параэлектрической фазы чистый цирконат свинца претерпевает переход в АСЭ-фазу, характеризующуюся антипараллельными смещениями ионов свинца и поворотами кислородных октаэдров. Введение даже небольшого количества титана стабилизирует промежуточную ромбоэдрическую фазу, которая проявляет сегнетоэлектрические свойства [8,9]. Оба фазовых перехода — в промежуточную фазу и в АСЭ-фазу — характеризуются как переходы первого рода [2,10]. Как показано в [11], вблизи точек фазовых переходов существуют области сосуществования фаз. Температурный интервал сосуществования промежуточной и антисегнетоэлектрической фаз расширяется с ростом содержания титана в твердом растворе.

Особенностью антисегнетоэлектриков является наличие антифазных доменов, на границах которых происходит фазовый сдвиг волны антиполярных ионных смещений. В последние годы удалось экспериментально подтвердить существование антифазных доменных границ (АДГ) в чистом цирконате свинца [12] и в его твердых растворах [13,14]. Такие границы представляют собой узкие (порядка нескольких нанометров) плоские стенки с ненулевой поляризацией. Они рассматриваются как потенциальная основа для энергонезависимой памяти с ультравысокой плотностью записи данных. В работе [13] было изучено влияние слабого, по отношению к полю разрушения АСЭ-фазы, электрического поля на фазовые переходы и конфигурацию антифазных доменов в твердом растворе PbZr<sub>0.976</sub>Ti<sub>0.024</sub>O<sub>3</sub> (PZT2.4). Однако измерения были проведены только для значения поля 5 kV/cm. Задачей настоящей работы было выявить влияние поля на переход из сегнетоэлектрической (СЭ) фазы в АСЭ-фазу и на доменную структуру АСЭ-фазы для ряда твердых растворов PZT.

# 2. Образцы и экспериментальные методики

В ходе исследования выполнена серия дифракционных экспериментов по анализу брэгговского рассеяния на монокристаллах  $PbZr_{0.989}Ti_{0.011}O_3$  (PZT1.1),  $PbZr_{0.978}Ti_{0.022}O_3$  (PZT2.2), PZT2.4 и  $PbZr_{0.96}Ti_{0.04}O_3$  (PZT4). Из монокристаллов произвольной формы были вырезаны образцы игольчатой формы, ориентированные вдоль направления  $\langle 110 \rangle$ , которые затем подвергались последовательной шлифовке и полировке с последующим химическим травлением в разбавленном растворе HCl. Подготовленные образцы, имели поперечное сечение от  $60 \times 60$  до  $120 \times 120\,\mu m$  в зависимости от

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Тихоокеанский государственный университет, Хабаровск, Россия

состава. На торцевые поверхности образцов методом напыления были нанесены серебряные электроды. Образцы фиксировались в специализированной измерительной ячейке, конструкция которой подробно описана в работе [15].

Дифракционные исследования выполнены на лабораторном рентгеновском дифрактометре "SuperNova" (Rigaku Oxford Diffraction), оборудованном высокочувствительным ПЗС-детектором высокого разрешения. Использовалось излучение с длинами волн  $\lambda=1.54\,\mathrm{\AA}$  (Cu-K $\alpha$ ) и  $\lambda=0.71\,\mathrm{\mathring{A}}$  (Мо-К $\alpha$ ).

Измерения проводились для набора значений электрического поля  $0 \le E \le 5 \,\mathrm{kV/cm}$ . При каждом значении E проводились температурные сканы в диапазоне  $313-533\,\mathrm{K}$  с шагом  $3\,\mathrm{K}$  в режиме охлаждения из параэлектрической фазы. Термостатирование осуществлялось путем обдува потоком сухого азота с использованием модифицированной системы Oxford Cryosystems Cobra Device (https://oxcryo.com/products/cobra/). Перед каждым температурным циклом образцы выдерживались в кубической фазе (Pm-3m) в течение нескольких часов для релаксации напряжений.

Для всех составов геометрия эксперимента была оптимизирована для получения сечений трехмерного обратного пространства плоскостью, содержащей направление приложения поля  $\langle 110 \rangle$ . Все экспериментальные данные интерпретировались в рамках кубической сингонии (Pm-3m).

Идентификация фазовых переходов осуществлялась на основе анализа интенсивности сверхструктурных отражений разного типа, а также по характеру расщепления основных брэгговских отражений, для оценки которого применялась специализированная программа "рі-map" [16].

## 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Типы сверхструктурных отражений в РZТ

В твердых растворах РZT с содержанием титаната  $x \leq 0.05$  переход в антисегнетоэлектрическую фазу осуществляется через промежуточную квазиромбоэдрическую фазу (ПФ) [1,8,17]. Характерной особенностью ПФ является наличие сверхструктурных отражений, описываемых вектором обратной решетки  $\tau_{\rm M} = [h+1/2 \ k+1/2 \ l]$ , соответствующим М-точке зоны Бриллюэна кубической фазы, и обозначаемых в дальнейшем как М-сверхструктура. Интенсивность сверхструктурных отражений  $I_M$  пропорциональна квадрату антиферродисторсионного параметра порядка  $\eta_M^2$  и концентрации промежуточной фазы  $C_{IP}$ .

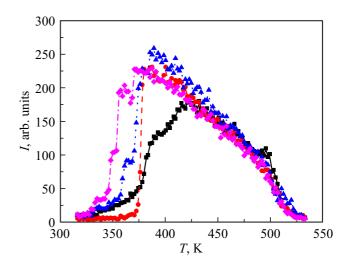
При переходе из ПФ в АСЭ-фазу наблюдается образование сверхструктурных отражений  $\Sigma$ -типа, описываемых вектором обратной решетки  $\tau_{\Sigma} = [h+1/4 \ k+1/4 \ l\,]$ . Их интенсивность определяется произведением квадрата параметра порядка АСЭ-фазы  $\eta_{AFE}^2$  на ее концентрацию  $C_{AFE}$ . Таким образом, анализ температурной зависи-

мости интенсивности сверхструктурных отражений обоих типов является надежным методом для мониторинга переходов между промежуточной и АСЭ-фазами.

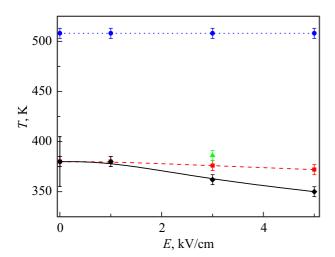
# 3.2. Фазовые превращения в электрическом поле: переход из промежуточной в антисегнетоэлектрическую фазу в режиме охлаждения

При охлаждении в отсутствие электрического поля (ZFC-режим) все исследуемые образцы демонстрировали структурные переходы, температуры которых хорошо согласуются с данными работ [1,17,18]. В случае кристалла PZT1.1 наблюдалась промежуточная фаза, существующая в узком температурном интервале ( $< 20 \, \mathrm{K}$ ). При охлаждении даже в поле  $5 \, \mathrm{kV/cm}$  наблюдался лишь слабый сдвиг перехода в сторону низких температур. В случае PZT4 наблюдалось широкое температурное окно сосуществования рефлексов M-типа и  $\Sigma$ -типа, что осложнило точное определение температур фазовых переходов.

Особый интерес представляют результаты, полученные для составов PZT2.2 и PZT2.4. На рис. 1 показаны температурные зависимости интенсивности сверхструктурного отражения  $(0.5\ 0\ -1.5)$  для монокристалла PZT2.2 при охлаждении в нулевом поле и в полях напряженностью от  $1\,\mathrm{kV/cm}$  до  $5\,\mathrm{kV/cm}$  (результаты для PZT2.4 аналогичны). В нулевом поле существует широкая области перехода из сегнетоэлектрической в антисегнетоэлектрическую фазу, причем анализ отражений M- и  $\Sigma$ -типов однозначно указывает на существование двухфазной области. Аномально широкие  $\Sigma$ -отражения свидетельствует о субмикронном размере



**Рис. 1.** Температурная эволюция интенсивности сверхструктурного отражения  $\begin{bmatrix} 0.5 & 0 & \overline{1.5} \end{bmatrix}$  для монокристалла PZT2.2, измеренная при охлаждении без внешнего поля (черные квадраты, сплошная линия) и при приложении электрического поля напряженностью  $1\,\mathrm{kV/cm}$  (красные точки, штриховая линия),  $3\,\mathrm{kV/cm}$  (синие треугольники, пунктирная линия) и  $5\,\mathrm{kV/cm}$  (фиолетовые ромбы, штрихпунктирная линия.



**Рис. 2.** Зависимость температур фазовых переходов монокристалла PZT2.2 от величины приложенного электрического поля в процессе охлаждения. Синие квадраты и пунктирная линия — температура перехода из параэлектрической фазы в СЭфазу; красные точки и штриховая линия — T2 ( $\mathbf{P} \cdot \mathbf{E} = 0$ ); черные квадраты и сплошная линия — T3 ( $\mathbf{P} \cdot \mathbf{E} > 0$ ); зеленый треугольник — T1 ( $\mathbf{P} \cdot \mathbf{E} < 0$ ). В нулевом поле (E=0) жирной вертикальной чертой обозначена область размытия перехода из СЭ-фазы в АСЭ-фазу.

областей АСЭ-фазы. Такое размытие препятствует точному определению температуры перехода в АСЭ-фазу. Уширение перехода из СЭ-фазы в АСЭ-фазу в режиме охлаждения было ранее продемонстрировано в работах [11,17]. В работе [11] переход был охарактеризован как размытый, и было показано, что интервал сосуществования фаз в  $PbZr_{0.98}Ti_{0.02}O_3$  составляет более 50 К. Приложение даже слабого поля (1 kV/cm) приводит к резкому изменению характера перехода, смещая его в сторону низких температур и делая переход более резким (рис. 1).

Детальное исследование влияния электрического поля  $(E > 1 \, \text{kV/cm})$  выявило сложную картину фазовых превращений. На температурных зависимостях интенсивности сверхструктурных отражений появляются две или три ступени, соответствующие расщеплению фазового перехода на три последовательных перехода при температурах T1 > T2 > T3. Это явление объясняется наличием в кристалле доменов с различной ориентацией векторов поляризации относительно направления поля. При этом ступень, соответствующая T1 (связанная с доменами, имеющими отрицательную проекцию поляризации на направление поля), в некоторых случаях отсутствует, что может быть обусловлено исчезновением таких доменов при охлаждении из парафазы. В частности, в работе [13] при охлаждении кристалл PZT2.4 в поле 5 kV/cm наблюдались только два перехода. На рис. 1 все три перехода идентифицируются только для поля 3 kV/cm. На рис. 2 показана зависимость температур переходов от приложенного поля. Температура Т2 слабо зависит от величины приложенного поля, тогда как T3 уменьшается с ростом напряженности поля, что хорошо согласуется с работой [13]. Область размытия перехода из СЭ-фазы в АСЭ-фазу при нулевом поле выделена вертикальной полосой.

Рассмотрим подробнее механизм влияния электрического поля на температуру перехода. Температура перехода между СЭ- и АСЭ-фазами определяется точкой пересечения температурных зависимостей свободных энергий этих фаз [19]. Полагая, что электрическое поле слабо влияет на энергию АСЭ-фазы, можно считать, что изменение температуры перехода  $\Delta T$  полностью определяется изменением энергии СЭ-фазы под действием электрического поля  $\Delta F$ . Для случая малых полей можно считать  $\Delta T \propto \Delta F$ .

Запишем выражение для свободной энергии сегнетоэлектрика в электрическом поле [20,21]:

$$F(T, E) = F_0(T) + \mathbf{P}(T, E) \cdot \mathbf{E}$$

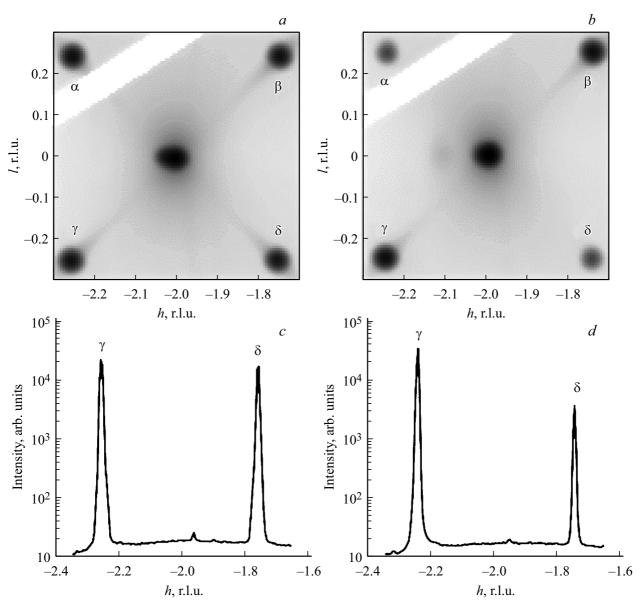
Здесь  $F_0(T)$  — свободная энергия в отсутствие электрического поля,  $\mathbf{E}$  — внешнее электрическое поле, T — температура. Зависящая от температуры и поля поляризация  $\mathbf{P}(T,E) = \mathbf{P}_{sp}(T) + \mathbf{P}_{ind}(T,E)$  включает температурно-зависимую спонтанную часть  $\mathbf{P}_{sp}(T)$  и зависящую от температуры и поля индуцированную поляризацию  $\mathbf{P}_{ind}(T,E)$ , которая при не слишком больших полях, как правило, существенно меньше спонтанной [21]. Зависимость оказывается существенно нелинейной, что связано с тем, что  $\mathbf{P}_{sp}$  растет с понижением температуры.

#### 3.3. Антифазные домены и доменные границы

Антисегнетоэлектрический параметр порядка может быть соотнесен с одним из двенадцати возможных волновых векторов  $q_{AFE}=\{1/4\ 1/4\ 0\}$  (в единицах  $2\pi/a$ , где a — параметр псевдокубической решетки), при этом доменные состояния, описываемые волновыми векторами  $\pm q_{AFE}$ , эквивалентны. Интенсивность сверхструктурных отражений  $\Sigma$ -типа пропорциональна произведению квадрата параметра порядка  $\eta_{AFE}$  на заселенность соответствующих доменных состояний. Сравнительный анализ интенсивности отражений позволяет количественно оценить их заселенность.

Нами проводился анализ картины рассеяния для образцов PZT1.1, PZT2.2 и PZT2.4. В случае PZT4 СЭ-фаза сохранялась до комнатной температуры и исследование АСЭ-доменов не проводилось.

Как и следует ожидать, охлаждение предварительно отожженных образцов из параэлектрической фазы в нулевом поле для всех составов приводило к практически равновероятному формированию шести возможных антисегнетоэлектрических доменных состояний с векторами антисегнетоэлектричества  $\mathbf{A}_1=(110),\ \mathbf{A}_2=(1\bar{1}0),\ \mathbf{A}_3=(101),\ \mathbf{A}_4=(10\bar{1}),\ \mathbf{A}_5=(011),\ \mathbf{A}_6=(01\bar{1}),\ \mathbf{v}$ то хорошо согласуется с данными работы [13]. В качестве



**Рис. 3.** (a) — сечение обратного пространства плоскостью  $(h\,0\,l)$  в окрестности узла  $(\bar{2}00)$  кристалла PZT1.1 при охлаждении в нулевом поле, (b) — в поле  $5\,\mathrm{kV/cm}$ , (c) — одномерный скан через точки  $\gamma$  и  $\delta$  при E=0, (d) — одномерный скан через точки  $\gamma$  и  $\delta$  при  $E=5\,\mathrm{kV/cm}$ .

примера на рис. 3, a представлено сечение обратного пространства плоскостью  $(h\,0\,l)$  в окрестности узла  $(\bar{2}00)$  кристалла PZT1.1, охлажденного в нулевом поле, при  $324\,\mathrm{K}$ . В этой геометрии наблюдаемыми являются отражения, соответствующие векторам  $\mathbf{A}_3$  (на рисунке точки  $\alpha$  и  $\delta$ ) и  $\mathbf{A}_4$  (на рисунке точки  $\beta$  и  $\gamma$ ). Интенсивность этих отражений оказывается практически одинаковой. Для количественного сравнения приведен одномерный скан через точки  $\gamma$  и  $\delta$  (рис. 3, c). Хорошо видно, что пики имеют практически одинаковые интенсивности. Отражения, соответствующих векторам  $\mathbf{A}_1$ ,  $\mathbf{A}_2$ ,  $\mathbf{A}_5$  и  $\mathbf{A}_6$  (на рисунке не показаны) имели приблизительно такую же интенсивность. Такая же картина наблюдалась в кристаллах РZТ2.2 и РZТ2.4.

Охлаждение в поле  $E \geq 3$  kV/cm приводит к существенному перераспределению интенсивностей сверхструктурных отражений, что указывает на изменение заселенностей соответствующих доменных состояний. На рис. 3,b представлено сечение обратного пространства плоскостью  $(h\,0\,l)$  в окрестности узла  $(\bar{2}00)$  кристалла PZT1.1, охлажденного в поле  $5\,\mathrm{kV/cm}$ , при  $324\,\mathrm{K}$ , а на рис. 3,d одномерный скан через точки  $\gamma$  и  $\delta$ . Отражения  $\beta$  и  $\gamma$ , соответствующие вектору  $\mathbf{A}_4$ , направленному перпендикулярно полю, оказываются усилены, а отражения  $\alpha$  и  $\delta$  существенно ослаблены. Интенсивность отражений  $\mathbf{A}_4$  составляет приблизительно  $80\,\%$  от суммарной интенсивности сверхструктурных отражений, соответствующих антисегнетоэлектрической

фазе (пики, соответствующие АСЭ-доменам  ${\bf A}_5$  и  ${\bf A}_6$  измерялись вблизи узла (002)). На кристалле PZT2.2 были получены полностью аналогичные результаты с суммарной заселенностью домена  ${\bf A}_4 \sim 65\,\%$ . Полученные результаты согласуются с данными работы [13].

#### 4. Заключение

- Удалось подтвердить, что в твердых растворах РZТ фазовый переход из ромбоэдрической сегнетоэлектрической в антисегнетоэлектрическую фазу (СЭ—АСЭ) при охлаждении в электрическом поле, приложенном в направлении типа {110}, происходит через три четко выраженные стадии, что связано с различной ориентацией поля по отношению к спонтанной поляризации. Зависимость сдвига температуры перехода от величины поля является нелинейной. Это связано с тем, что понижение температуры перехода приводит к росту спонтанной поляризации. Обнаруженный эффект должен быть общим для любых кристаллов, претерпевающих возвратный переход из полярной в неполярную фазу.
- Показано, что охлаждение кристаллов PZT с содержанием титана  $x \le 2.4$  в электрическом поле напряженностью  $\ge 3$  kV/сm, приложенном в направлении типа  $\{110\}$ , приводит к выраженной анизотропии доменной структуры антисегнетоэлектрической фазы. Происходит селективная стабилизация доменного состояния с антисегнетоэлектрическим вектором  $\mathbf{A}$ , перпендикулярным полю, и подавление других доменных состояний.
- Эффект селективной стабилизации доменной структуры наблюдался во всех исследованных кристаллах вне зависимости от ширины области существования промежуточной фазы. Это наблюдение позволяет предположить, что наличие промежуточной СЭ-фазы не является необходимым предусловием управления электрическим полем доменной структурой АСЭ-фазы, и эффект должен наблюдаться и в чистом цирконате свинца. Открытым остается вопрос о возможности контроля антисегнетоэлектрической доменной структуры в эпитаксиальных пленках.

#### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FEME-2024-0005).

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] Н.Г. Леонтьев, О.Е. Фесенко, В.Г. Смотраков. ФТТ **25**, *7*, 1958 (1983).
- [2] R.W. Whatmore, A.M. Glazer. J. Phys. C: Solid State Phys. 12, 8, 1505 (1979).

- [3] H. Fujishita, S. Hoshino. J. Phys. Soc. Jpn 53, 1, 226 (1984).
- [4] Ch.W. Ahn, G. Amarsanaa, S.S. Won, S.A. Chea, D.S. Lee, I.W. Kim. ACS Appl. Mater. Interfaces 7, 48, 26381 (2015).
- [5] K.M. Rabe. Functional metal oxides: new science and novel applications. Wiley-VCH, Weinheim (2013). C. 221.
- [6] Xi. Hao. J. Adv. Dielectr. 3, 1, 1330001 (2013).
- [7] X.-K. Wei, A.K. Tagantsev, A. Kvasov. Nat. Commun. 5, *I*, 3031 (2014).
- [8] S. Watanabe, Y. Koyama. Phys. Rev. B 63, 13, 134103 (2001).
- [9] S. Watanabe, Y. Koyama Physical Review B, 66, 13, 134102 (2002).
- [10] H. Fujishita, S. Tanaka. Ferroelectrics 258, 1, 37 (2001).
- [11] J. Handerek, J. Kwapuliniski, M. Pawelczyk, Z. Ujma. Ph. Transit. 6, 1, 35 (1985).
- [12] X. Wei, A.K. Tagantsev, A. Kvasov, K. Roleder, Ch. Jia, N. Setter. Nat. Commun. 5, *1*, 1 (2014).
- [13] S.B. Vakhrushev, D. Andronikova, I. Bronwald, E.Y. Koroleva, D. Chernyshov, A.V. Filimonov, S.A. Udovenko, A.I. Rudskoy, D. Ishikawa, A.Q.R. Baron, A. Bosak. Phys. Rev. B 103, 21, 214108 (2021).
- [14] S. Vakhrushev, D.A. Andronikova, D.Y. Chernyshov, A.V. Filimonov, S.A. Udovenko, N.R. Kumar. In: International Conference on Next Generation Wired/Wireless Networking. Springer International Publishing, Cham (2018). C. 683.
- [15] С.А. Удовенко, Д.Ю. Чернышов, Д.А. Андроникова, А.В. Филимонов, С.Б. Вахрушев. ФТТ **60**, *5*, 960 (2018).
- [16] Программа для ЭВМ «Программа для получения распределений интенсивности рассеяния в координатах отеда-2theta "рі-тар"», правообладатель: ФГАОУ ВО "СПбПУ", № 2017617111.
- [17] K. Roleder. Key Eng. Mater. 155, 1, 123 (1998).
- [18] D. Viehland, J.F. Li, X. Dai, Z. Xu. J. Phys. Chem. Solids 57, 10, 1545 (1996).
- [19] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теоретическая физика. Статистическая физика. Наука, М. (1976). 584 с.
- [20] W.J. Merz. Phys. Rev. 91, 3, 513 (1953).
- [21] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л: Наука, Ленингр. (1971) 476 с.

Редактор Е.Ю. Флегонтова