

06,07

Влияние электрического поля на фазовые переходы в твердых растворах PZT

© С.Б. Вахрушев^{1,2}, Ю.А. Бронвальд¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Тихоокеанский государственный университет,
Хабаровск, 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, $\text{PbZr}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$), 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 $\text{PbZr}_{0.976}\text{Ti}_{0.024}\text{O}_3$ (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 $\text{PbZr}_{0.989}\text{Ti}_{0.011}\text{O}_3$ (PZT1.1), $\text{PbZr}_{0.978}\text{Ti}_{0.022}\text{O}_3$ (PZT2.2), PZT2.4 и $\text{PbZr}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_3$ (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 60×60 до $120 \times 120 \mu\text{m}$ в зависимости от

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 $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ (Cu-K α) и $\lambda = 0.71 \text{ \AA}$ (Mo-K α).

Измерения проводились для набора значений электрического поля $0 \leq E \leq 5 \text{ kV/cm}$. При каждом значении E проводились температурные сканы в диапазоне 313–533 K с шагом 3 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 ($Pm\bar{3}m$) 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 ($Pm\bar{3}m$).

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 „*ri-map*“ [16].

3. Результаты и обсуждение

3.1. Типы сверхструктурных отражений в PZT

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

При переходе из ПФ в АСЭ-фазу наблюдается образование сверхструктурных отражений Σ -типа, описываемых вектором обратной решетки $\tau_\Sigma = [h+1/4 \ k+1/4 \ l]$. Их интенсивность определяется произведением квадрата параметра порядка АСЭ-фазы η_{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 ($< 20 \text{ K}$). При охлаждении даже в поле 5 kV/cm наблюдался лишь слабый сдвиг перехода в сторону низких температур. В случае PZT4 наблюдалось широкое температурное окно сосуществования рефлексов M-типа и Σ -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 $[0.5 \ 0 \ \bar{1}.5]$ для монокристалла PZT2.2 при охлаждении в нулевом поле и в полях напряженностью от 1 kV/cm до 5 kV/cm (результаты для PZT2.4 аналогичны). В нулевом поле существует широкая области перехода из сегнетоэлектрической в антисегнетоэлектрическую фазу, причем анализ отражений M- и Σ -типов однозначно указывает на существование двухфазной области. Аномально широкие Σ -отражения свидетельствуют о субмикронном размере

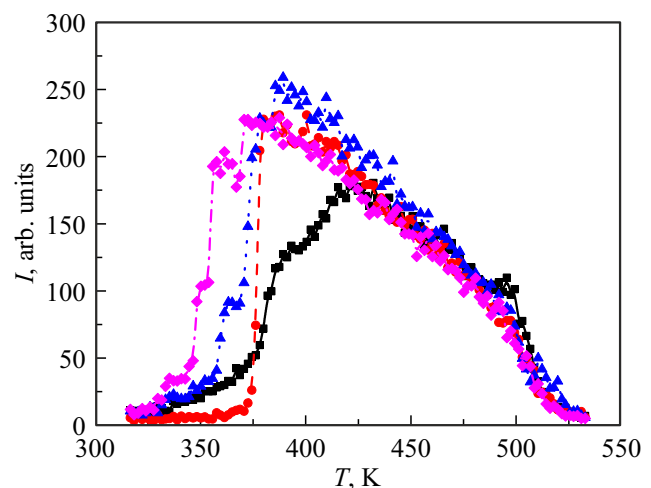


Рис. 1. Температурная эволюция интенсивности сверхструктурного отражения $[0.5 \ 0 \ \bar{1}.5]$ для монокристалла PZT2.2, измеренная при охлаждении без внешнего поля (черные квадраты, сплошная линия) и при приложении электрического поля напряженностью 1 kV/cm (красные точки, штриховая линия), 3 kV/cm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

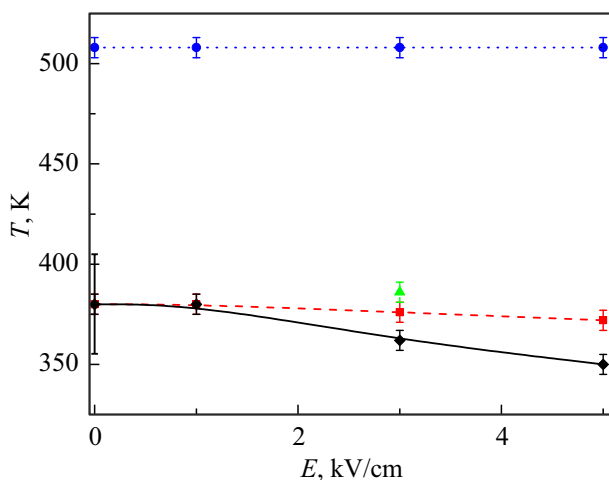


Рис. 2. Зависимость температур фазовых переходов монокристалла PZT2.2 от величины приложенного электрического поля в процессе охлаждения. Синие квадраты и пунктирная линия — температура перехода из параэлектрической фазы в СЭ-фазу; красные точки и штриховая линия — T_2 ($\mathbf{P} \cdot \mathbf{E} = 0$); черные квадраты и сплошная линия — T_3 ($\mathbf{P} \cdot \mathbf{E} > 0$); зеленый треугольник — T_1 ($\mathbf{P} \cdot \mathbf{E} < 0$). 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 $\text{PbZr}_{0.98}\text{Ti}_{0.02}\text{O}_3$ составляет более 50 К. Приложение даже слабого поля (1 кВ/см) приводит к резкому изменению характера перехода, смещая его в сторону низких температур и делая переход более резким (рис. 1).

Детальное исследование влияния электрического поля ($E > 1$ кВ/см) 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 $T_1 > T_2 > T_3$. Это явление объясняется наличием в кристалле доменов с различной ориентацией векторов поляризации относительно направления поля. При этом ступень, соответствующая T_1 (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 кВ/см наблюдались только два перехода. На рис. 1 все три перехода идентифицируются только для поля 3 кВ/см. На рис. 2 показана зависимость температур переходов от приложенного поля. Температура T_2 слабо зависит от

величины приложенного поля, тогда как T_3 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 ΔT полностью определяется изменением энергии СЭ-фазы под действием электрического поля ΔF . 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 Σ -типа пропорциональна произведению квадрата параметра порядка η_{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 $\mathbf{A}_1 = (110)$, $\mathbf{A}_2 = (1\bar{1}0)$, $\mathbf{A}_3 = (101)$, $\mathbf{A}_4 = (10\bar{1})$, $\mathbf{A}_5 = (011)$, $\mathbf{A}_6 = (01\bar{1})$, что хорошо согласуется с данными работы [13]. В качестве

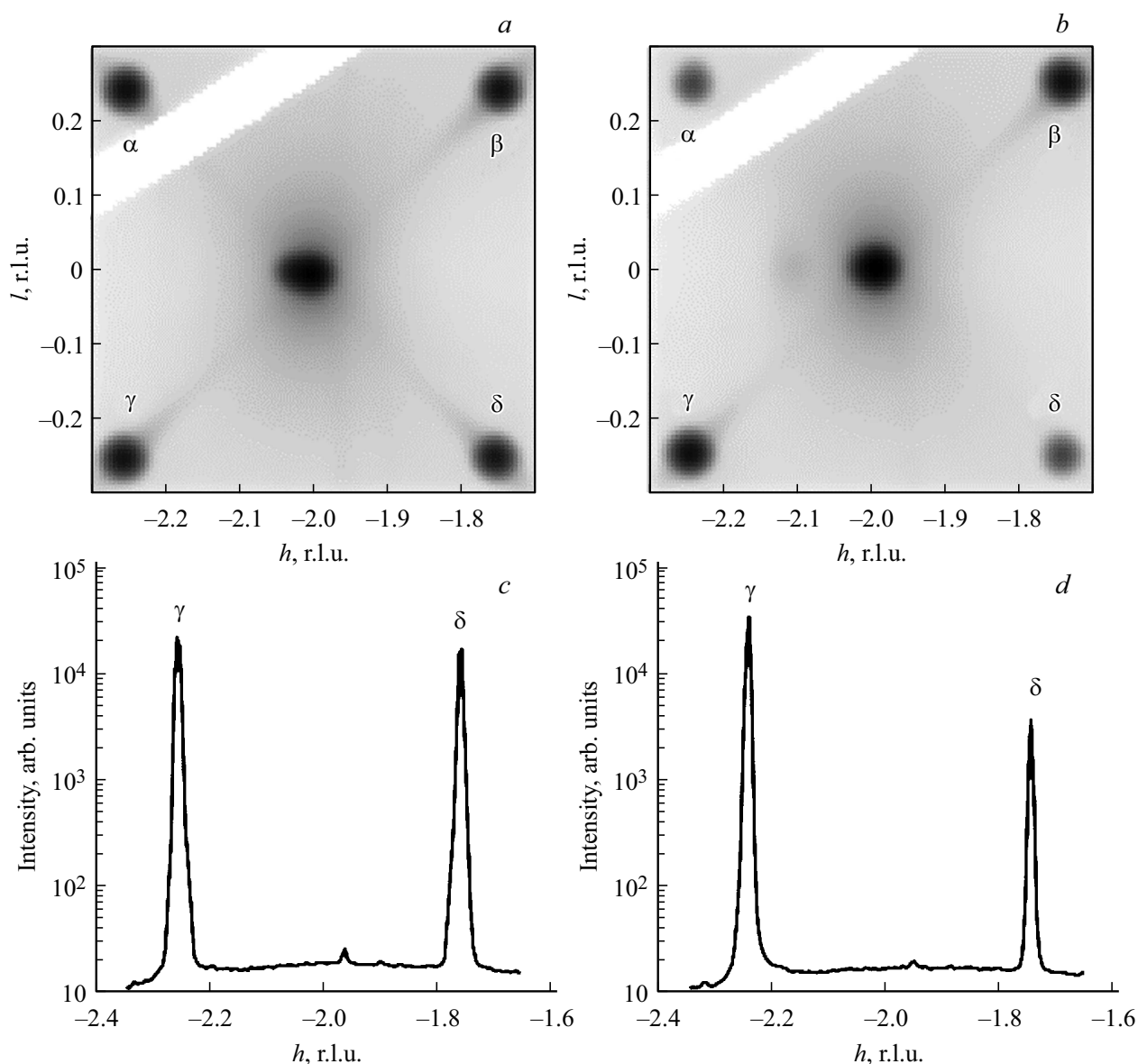


Рис. 3. (а) — сечение обратного пространства плоскостью $(h0l)$ в окрестности узла $(\bar{2}00)$ кристалла PZT1.1 при охлаждении в нулевом поле, (б) — в поле 5 kV/cm, (с) — одномерный скан через точки γ и δ при $E = 0$, (д) — одномерный скан через точки γ и δ при $E = 5$ kV/cm.

примера на рис. 3,а представлено сечение обратного пространства плоскостью $(h0l)$ в окрестности узла $(\bar{2}00)$ кристалла PZT1.1, охлажденного в нулевом поле, при 324 K. В этой геометрии наблюдаемыми являются отражения, соответствующие векторам \mathbf{A}_3 (на рисунке точки α и δ) и \mathbf{A}_4 (на рисунке точки β и γ). Интенсивность этих отражений оказывается практически одинаковой. Для количественного сравнения приведен одномерный скан через точки γ и δ (рис. 3,с). 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 PZT2.2 и PZT2.4.

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,б представлено сечение обратного пространства плоскостью $(h0l)$ в окрестности узла $(\bar{2}00)$ кристалла PZT1.1, охлажденного в поле 5 kV/cm, а на рис. 3,д одномерный скан через точки γ и δ . Отражения β и γ , соответствующие вектору \mathbf{A}_4 , направленному перпендикулярно полю, оказываются усилены, а отражения α и δ существенно ослаблены. Интенсивность отражений \mathbf{A}_4 составляет приблизительно 80 % от суммарной интенсивности сверхструктурных отражений, соответствующих антисегнетоэлектрической

фазе (пики, соответствующие АСЭ-доменам A_5 и A_6 измерялись вблизи узла (002)). На кристалле PZT2.2 были получены полностью аналогичные результаты с суммарной заселенностью домена $A_4 \sim 65\%$. Полученные результаты согласуются с данными работы [13].

4. Заключение

- Удалось подтвердить, что в твердых растворах PZT фазовый переход из ромбоэдрической сегнетоэлектрической в антисегнетоэлектрическую фазу ($СЭ \rightarrow АСЭ$) 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 $x \leq 2.4$ в электрическом поле напряженностью $\geq 3 \text{ kV/cm}$, приложенном в направлении типа $\{110\}$, приводит к выраженной анизотропии доменной структуры антисегнетоэлектрической фазы. Происходит селективная стабилизация доменного состояния с антисегнетоэлектрическим вектором 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). С. 221.
- [6] Xi. Hao. J. Adv. Dielectr. **3**, 1, 1330001 (2013).
- [7] X.-K. Wei, A.K. Tagantsev, A. Kvasov. Nat. Commun. **5**, 1, 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). С. 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 ω - 2θ - φ -map», 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