Приборы и техника физического эксперимента

Научная статья УДК 538.956 DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.17408

МОДЕРНИЗАЦИЯ МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕМПЕРАТУР ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА С ПОМОЩЬЮ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ ПЬЕЗООТКЛИКА НА ПРИМЕРЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В МОНОКРИСТАЛЛЕ РZT

А. Ф. Вакуленко ¹ , П. Ю. Ванина ¹, А. В. Филимонов ¹, С. Б. Вахрушев ²

¹Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,

Санкт-Петербург, Россия;

² Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия аssha705@mail.ru

Аннотация. С целью коррекции дрейфа нуля при измерении величины пьезоэлектрического отклика разработана методика чопперного усиления. Использован метод атомно-силовой микроскопии пьезоотклика в условиях непрерывного изменения температуры. С помощью такой методики получены температуры фазового перехода антисегнетоэлектрик — сегнетоэлектрик в монокристалле РZT 4%. Качественное совпадение с результатами измерения поляризации насыщения, полученными методом Сойера — Тауэра, позволяет утверждать, что сделанные технические предположения вполне состоятельны и разработанная методика достойна широкого применения при подобных измерениях.

Ключевые слова: сегнетоэлектрик, цирконат-титанат свинца, пьезоотклик, атомносиловая микроскопия, фазовый переход, метод Сойера – Тауэра

Финансирование: Работа выполнена в рамках Государственного задания на проведение фундаментальных исследований (код темы FSEG-2023-0016).

Для цитирования: Вакуленко А. Ф., Ванина П. Ю., Филимонов А. В., Вахрушев С. Б. Модернизация методики получения температур фазового перехода с помощью атомно-силовой микроскопии пьезоотклика на примере исследования фазового перехода в монокристалле РZT // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2024. Т. 17. № 4. С. 98–105. DOI: https://doi.org/10.18721/ JPM.17408

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии СС BY-NC 4.0 (https:// creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Original article

DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.17408

MODERNIZATION OF THE METHODOLOGY FOR OBTAINING PHASE TRANSITION TEMPERATURES USING THE PIEZORESPONSE FORCE MICROSCOPY EXEMPLIFIED BY STUDY OF A PHASE TRANSITION IN THE PZT SINGLE CRYSTAL

A. F. Vakulenko¹, P. Yu. Vanina¹, A. V. Filimonov¹, S. B. Vakhrushev²

¹ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia;

² Ioffe Institute, St. Petersburg, Russia assha705@mail.ru

© Вакуленко А. Ф., Ванина П. Ю., Филимонов А. В., Вахрушев С. Б., 2024. Издатель: Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого.

Abstract. A chopper amplification technique has been developed to correct zero drift when measuring the magnitude of the piezoelectric response using the PFM method under conditions of continuous temperature change. Employing this technique, the temperatures of the antiferroelectric – ferroelectric phase transition of a PZT 4% single crystal were obtained. A qualitative agreement with the results of measuring the saturation polarization obtained by the Sawyer – Tower method makes it possible to assert that the technical assumptions made are quite reasonable and the developed method is worthy of widespread use in such measurements.

Keywords: ferroelectric, lead zirconate titanate, piezoresponse, atomic force microscopy, phase transition, Sawyer – Tower method

Funding: The reported study was carried out within the framework of the State Assignment for Fundamental Research (Subject Code FSEG-2023-0016).

For citation: Vakulenko A. F., Vanina P. Yu., Filimonov A. V., Vakhrushev S. B., Modernization of the methodology for obtaining phase transition temperatures using the piezoresponse force microscopy exemplified by study of a phase transition in the PZT single crystal, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 17 (4) (2024) 98–105. DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.17408

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (https://creativecommons. org/licenses/by-nc/4.0/)

Введение

Метод атомно-силовой микроскопии пьезоотклика (АСМП) широко используется для определения доменной конфигурации в сегнетоэлектриках [1, 2], исследования движения доменных стенок [3], а также процессов переключения поляризации [4, 5]. В основе метода лежит явление обратного пьезоэлектрического эффекта, когда материал с ненулевой поляризацией изменяет размер при приложении внешнего электрического поля. Измерение величины и направления вектора поляризации осуществляется путем детектирования фазы и амплитуды колебания зонда атомно-силового микроскопа (АСМ); колебания генерируются переменным электрическим полем малой величины, которое прикладывается к образцу. Деформацию материала или отклонения зонда АСМ под действием электрического поля вызывают также и многие другие явления, например электрострикция или электростатическое взаимодействие с поверхностным зарядом [6 – 8].

Стоит отметить, что разделить влияние различных факторов, для того чтобы зарегистрировать непосредственно поляризацию сегнетоэлектриков, оказывается крайне затруднительным. На данный момент существуют достаточно эффективные (основанные на АСМП-спектроскопии), однако сложные в реализации методы для разделения вкладов электростатического взаимодействия и пьезоэлектрического отклика [9]. Тем не менее, основной областью применения метода АСМП является исследование материалов, гарантированно находящихся в сегнетоэлектрической фазе. При этом задачи идентификации момента перехода образца в СЭ-состояние требуют особого, зачастую индивидуального, подхода.

Пьезоэлектрический отклик — это комплексная величина: его амплитуда пропорциональна величине поляризации, а фаза определяется направлением вектора поляризации в образце. Величину пьезоотклика, полученную экспериментально в отсутствие поляризации в образце, называют вектором смещения, и он практически никогда не принимает значения, близкого к нулю. Более того, значение вектора смещения зависит от выбранной измерительной частоты, температуры, механических свойств зонда и образца. Можно рассматривать изменения данного вектора как дрейф нуля измерительной системы. Измерение абсолютной величины пьезоотклика крайне затруднено дрейфом нуля, что подробно описано в работе [10].

В данной работе исследована непрерывная температурная эволюция величины пьезоэлектрического отклика монокристалла PbZr_{0,96}Ti_{0,04}O₃ (PZT 4%) с целью получения информации о температурах фазовых переходов между антисегнетоэлектрической (ACЭ) и сегнетоэлектрической (CЭ) фазами.

© Vakulenko A. F., Vanina P. Yu., Filimonov A. V., Vakhrushev S. B., 2024. Published by Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.

Поскольку эффект дрейфа нуля не позволяет надежно получать даже относительные значения величины пьезоотклика, вследствие непрерывно изменяющейся температуры, мы применили широко используемый в измерительной технике способ устранения этого дрейфа, называемый методом чопперного усилителя (*англ.* chopper amplifier).

Материалы и методы

Исследуемый образец представлял собой пластину монокристалла $PbZr_{0.96}Ti_{0.04}O_3$ толщиной 35 ± 3 мкм и ориентацией поверхности (001). Поверхности пластины были отшлифованы до уровня шероховатости менее 100 нм. На обе стороны пластины были нанесены проводящие электроды хром-никель толщиной 84 нм (Cr – 4 нм, Ni – 80 нм) с помощью метода электронно-лучевого напыления. Рентгенографические данные, позволившие получить кристаллографическую ориентацию, были получены на рентгеновском дифрактометре SuperNova.

Измерение пьезоэлектрического отклика проводилось с использованием криогенного атомно-силового микроскопа Attocube Systems AttoAFM I, работающего в диапазоне от гелиевой до комнатной температур. Был использован кремниевый зонд марки HA_HR_DCP с алмазным проводящим покрытием (жесткость балки зонда – 35 H/м). Для измерения сигналов пьезоэлектрического отклика применялся синхронный усилитель Stanford Research Systems SR844 с частотной полосой от 20 кГц до 200 МГц. Измерения проводились на постоянной частоте 60 кГц. Управление приборами и сбор данных осуществлялся по USB-интерфейсу с использованием программной среды NI LabView 2017.

Величина пьезоэлектрического отклика измерялась в одной точке поверхностного электрода при линейном изменении температуры (5 °С/мин) и подаче на образец биполярных импульсов электрического поля амплитудой 8,5 кВ/см и периодом 2 с. Данной величины поля было достаточно для переключения поляризации в СЭ-фазе образца РZT 4%, но недостаточно в его АСЭ-фазе. Благодаря тому, что величина пьезоотклика пропорциональна величине поляризации, была возможность наблюдать ее рост при переходе образца в СЭ-фазу и спад при возврате в АСЭ-фазу. В общем случае применение сплошного поверхностного электрода понижает контраст между доменами различной ориентации [11]. Однако в нашем случае этот эффект не играет роли, так как измерения проводились в условиях однородного электрического поля плоского электрода, приводящего образец в монодоменное состояние. В таких условиях результаты измерений не зависят от выбранной точки на поверхности. Эффект электростатического взаимодействия зонда с поверхностью также исключался благодаря равенству потенциалов поверхностного электрода и проводящего зонда.



Рис. 1. Специальный нагреватель (вид сверху), расширяющий температурный диапазон измерения. Образец расположен на медном теплопроводящем электроде

С учетом того факта, что исследуемый фазовый переход АСЭ-СЭ находится за пределами штатного температурного диапазона, используемого АСМ, нагрев образца осуществлялся компактным нагревателем (рис. 1), разработанным специально для данного эксперимента и расширяющим температурный диапазон до 130 °C. Нагреватель представляет собой платиновый термодатчик РТ1000 (2×2 мм), обмотанный тонкой нихромовой проволокой. Термодатчик не только служит измерителем температуры, но и одновременно является основной термостатирующей массой нагревателя. На поверхности термодатчика располагается медный столик для фиксации образца; столик также служит нижним контактным электродом. Нагреватель расположен на стеклотекстолитовой печатной плате, являющейся несущим каркасом и обеспечивающей разведение электрических контактов нагревателя к проводам. Суммарная толщина конструкции не превышает 4 мм, что позволяет использовать ее практически в любом атомно-силовом микроскопе. Контроль и изменение температуры образца со стабильностью около 0,05 К обеспечивались контроллером с программной реализацией ПИД-регулятора, изготовленным специально для данного эксперимента.

С учетом того, что микроскоп AttoAFM I имеет интерферометрическую систему детектирования отклонения зонда и его рабочий отрезок медленно меняется вследствие изменения температуры, сбор данных в ходе измерений кратковременно прерывался примерно через каждые 10 °C для коррекции данного изменения.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены временные зависимости вещественной и мнимой компонент сигнала пьезоотклика, а также значений температуры исследованного образца.

Коррекция дрейфа нуля проводилась следующим образом. На основе измеренных данных для каждого сигнала были построены верхняя ($P\uparrow$) и нижняя ($P\downarrow$) огибающие, поскольку каждый измеренный сигнал представлял собой меандр с переменной амплитудой, которая зависела от температуры. Обозначения $P\uparrow$ и $P\downarrow$ относятся к предельным (при данной величине поля) противоположным направлениям поляризации в образце. Затем для каждой температуры использовались величины полученных огибающих, чтобы построить так называемое сигнальное созвездие: позиции точек $P\uparrow$ и $P\downarrow$ на комплексной плоскости.

На рис. 3,*а* представлены сигнальные созвездия для нескольких температур. Точками красного и синего цвета обозначены значения комплексного сигнала пьезоотклика для противоположных направлений поляризации, черными точками отмечены ве-



Рис. 2. Временные зависимости вещественной и мнимой компонент сигнала пьезоотклика образца PbZr_{0,96}Ti_{0,04}O₃ (*a*), а также соответствующая программная реализация температурной динамики, которой подвергался образец.



личины вектора смещения (P = 0). На рис. 3,*а* видно, что с ростом температуры положение нулевой точки, а также наклон виртуальной линии, соединяющей точки $P\uparrow$ и $P\downarrow$, заметно изменяются. Если иметь в распоряжении одновременно значения сигнала для противоположных направлений поляризации, то появляется возможность определять амплитуду пьезоотклика как половину расстояния между этими точками. На рис. 3,*b* представлена температурная зависимость скорректированной амплитуды пьезоотклика.

С помощью полученной температурной зависимости можно сделать заключение, что переход образца в СЭ-фазу происходит при нагревании в температурной области от 100 до 115 °С. В наблюдаемом фазовом переходе АСЭ – СЭ имеет место значительный температурный гистерезис, поскольку обратный переход начинается при понижении температуры примерно до 50 °C и продолжается вплоть до 20 °С. Максимальное значение пьезоотклика достигается в точке, предшествующей возврату в АСЭ-фазу. Также стоит отметить, что при нагреве образца в температурной области АСЭ-фазы значение величины пьезоотклика составляет около 0,06 мВ вследствие наведенной поляризации (а не эффекта смещения нуля).



Рис. 3. Процедура идентификации момента перехода образца в сегнетоэлектрическое состояние: *а* — сигнальные созвездия для нескольких температур; *b* — температурная зависимость скорректированной амплитуды пьезоотклика образца PbZr_{0.96}Ti_{0.04}O₃ (переход образца в

СЭ-фазу происходит при нагревании в температурной области от 100 до 115 °C). Красные и синие точки — значения комплексного сигнала пьезоотклика для противоположных направлений поляризации, черные точки — вектор смещения

Для оценки значимости результатов было проведено сравнение с результатами измерения поляризации насыщения $P_s(T)$. Зависимость $P_s(T)$ была получена методом измерения петель сегнетоэлектрического гистерезиса (схема Сойера – Тауэра) на установке, описанной в нашей статье [12]. Полученная зависимость поляризации насыщения $P_s(T)$ представлена на рис. 4,*a*; добавлен также ее фрагмент в области максимального значения (рис. 4,*b*). Данный эксперимент был проведен непосредственно после измерения пьезоотклика методом АСМП; при этом не было возможности провести отжиг образца в параэлектрической фазе. Вероятно, вследствие данного факта температура обоих фазовых переходов понизились приблизительно на 5 –10 °С. Несмотря на это, общий характер поведения зависимости $P_s(T)$ имеет схожий тренд с таковым для амплитуды пьезоотклика.

Таким образом, можно утверждать, что применение метода чопперного усиления сигнала АСМП при непрерывно изменяющейся температуре позволяет изучать фазовый переход в СЭ-фазу, а также фиксировать особенности поведения поляризации насыщения в зависимости от температуры.



Рис. 4. Температурная зависимость поляризации насыщения, полученная методом Сойера – Тауэра (*a*) и ее увеличенный фрагмент в области максимальных значений $P_s(T)$ (*b*). Кривые нагрева и охлаждения образца даны красным и синим цветами соответственно

Заключение

Исследование было направлено на разработку методики чопперного усиления с целью коррекции дрейфа нуля при измерении величины пьезоэлектрического отклика методом АСМП в условиях непрерывного изменения температуры. С помощью разработанной методики получены температуры фазового перехода АСЭ – СЭ монокристалла PbZr_{0,96}Ti_{0,04}O₃. Качественное совпадение с результатами измерения поляризации насыщения, полученными методом Сойера – Тауэра, позволяет утверждать, что сделанные технические предположения вполне состоятельны и описанная методика достойна широкого применения при подобных измерениях.

Планируется дальнейшее развитие методики, которое будет выражено в усложнении состава и порядка импульсов напряжения, прикладываемых к образцу. Один из будущих вариантов предполагает добавление промежутков с нулевым напряжением между импульсами чередующейся полярности. Мы надеемся, что такое усовершенствование позволит точнее определять комплексный вектор смещения сигнала пьезоотклика, при этом лишь незначительно увеличит сложность обработки полученных данных. В то же время калибровочные измерения материала с хорошо известным пьезоэлектрическим коэффициентом позволят проводить точные количественные измерения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuerten L., Krohns S., Schoenherr P., Holeszek K., Pomjakushina E., Lottermoser T., Trassin M., Meier D., Fiebig M. Local control of improper ferroelectric domains in YMnO₃ // Physical Review B. 2020. Vol. 102. No. 9. P. 094108.

2. Kumar A., Guy J. G. M., Zhang L., Chen J., Gregg J. M., Scott J. F. Nanodomain patterns in ultra-tetragonal lead titanate (PbTiO₃) // Applied Physics Letters. 2020. Vol. 116. No. 18. P. 182903.

3. Zhang D., Sando D., Sharma P., Cheng X., Ji F., Govinden V., Weyland M., Nagarajan V., Seidel J. Superior polarization retention through engineered domain wall pinning // Nature Communications. 2020. Vol. 11. No. 1. P. 349.

4. Jesse S., Baddorf A. P., Kalinin S. V. Switching spectroscopy piezoresponse force microscopy of ferroelectric materials // Applied Physics Letters. 2006. Vol. 88. No. 6. P. 062908.

5. Huang Ch.-R., Luo X., Chen X.-G., Song X.-J., Zhang Zh.-X., Xiong R.-G. A multiaxial lead-free two-dimensional organic-inorganic perovskite ferroelectric // National Science Review. 2021. Vol. 8. No. 5. P. nwaa232.

6. Hong J. W., Park S., Khim Z. G. Measurement of hardness, surface potential, and charge distribution with dynamic contact mode electrostatic force microscope // Review of Scientific Instruments. 1999. Vol. 70. No. 3. Pp. 1735–1739.

7. Balke N., Jesse S., Li Q., Maksymovych P., Okatan M. B., Strelkov E., Tselev A., Kalinin S. V. Current and surface charge modified hysteresis loops in ferroelectric thin films // Journal of Applied Physics. 2015. Vol. 118. No. 7. P. 072013.

8. Nonnenmacher M., O'Boyle M. P., Wickramasinghe H. K. Kelvin probe force microscopy // Applied Physics Letters. 1991. Vol. 58. No. 25. Pp. 2921–2923.

9. Balke N., Maksymovych P., Jesse S., Herklolotz A., Tselev A., Eom Ch.-B., Kravchenko I. I., Yu P., Kalinin S. V. Differentiating ferroelectric and nonferroelectric electromechanical effects with scanning probe microscopy // ACS (American Chemical Society) Nano. 2015. Vol. 9. No. 6. Pp. 6484–6492.

10. Jungk T., Hoffmann E., Soergel E. Quantitative analysis of ferroelectric domain imaging with piezoresponse force microscopy // Applied Physics Letters. 2006. Vol. 89. No. 16. P. 163507.

11. Jungk T., Hoffmann A., Soergel E. Impact of elasticity on the piezoresponse of adjacent ferroelectric domains investigated by scanning force microscopy // Journal of Applied Physics. 2007. Vol. 102. No. 8. P. 084102.

12. Вакуленко А. Ф., Вахрушев С. Б., Филимонов А. В., Чжан Н. Установка для измерения петель сегнетоэлектрического гистерезиса на основе модифицированного метода Сойера – Тауэра // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки. 2019. Т. 12. № 4. С. 89–96.

REFERENCES

1. Kuerten L., Krohns S., Schoenherr P., et al., Local control of improper ferroelectric domains in YMnO₂, Phys. Rev. B. 102 (9) (2020) 094108.

2. Kumar A., Guy J. G. M., Zhang L., et al., Nanodomain patterns in ultra-tetragonal lead titanate (PbTiO₂), Appl. Phys. Lett. 116 (18) (2020) 182903.

3. Zhang D., Sando D., Sharma P., et al., Superior polarization retention through engineered domain wall pinning, Nat. Commun. 11 (1) (2020) 349.

4. Jesse S., Baddorf A. P., Kalinin S. V., Switching spectroscopy piezoresponse force microscopy of ferroelectric materials, Appl. Phys. Lett. 88 (6) (2006) 062908.

5. Huang Ch.-R., Luo X., Chen X.-G., et al., A multiaxial lead-free two-dimensional organicinorganic perovskite ferroelectric, Natl. Sci. Rev. 8 (5) (2021) nwaa232.

6. Hong J. W., Park S., Khim Z. G., Measurement of hardness, surface potential, and charge distribution with dynamic contact mode electrostatic force microscope, Rev. Sci. Instrum. 70 (3) (1999) 1735–1739.

7. Balke N., Jesse S., Li Q., et al., Current and surface charge modified hysteresis loops in ferroelectric thin films, J. Appl. Phys. 2015. Vol. 118 (7) (2015) 072013.

8. Nonnenmacher M., O'Boyle M. P., Wickramasinghe H. K., Kelvin probe force microscopy, Appl. Phys. Lett. 58 (25) (1991) 2921–2923.

9. Balke N., Maksymovych P., Jesse S., et al., Differentiating ferroelectric and nonferroelectric electromechanical effects with scanning probe microscopy, ACS Nano. 9 (6) (2015) 6484–6492.

10. Jungk T., Hoffmann A., Soergel E., Quantitative analysis of ferroelectric domain imaging with piezoresponse force microscopy, Appl. Phys. Lett. 89 (16) (2006) 163507.

11. Jungk T., Hoffmann A., Soergel E., Impact of elasticity on the piezoresponse of adjacent ferroelectric domains investigated by scanning force microscopy, J. Appl. Phys. 102 (8) (2007) 084102.

12. Vakulenko A. F., Vakhrushev S. B., Filimonov A. V., Zhang N., An automatic system for measuring the ferroelectric hysteresis loops using the modified Sawyer – Tower circuit, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 12 (4) (2019) 89–96 (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ВАКУЛЕНКО Александр Феликсович — кандидат физико-математических наук, старший преподаватель Высшей инженерно-физической школы Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29 sasha705@mail.ru ORCID: 0000-0001-5541-3409

ВАНИНА Полина Юрьевна — кандидат физико-математических наук, старший преподаватель Высшей инженерно-физической школы Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29 р.yu.vanina@gmail.com ORCID: 0000-0002-4113-0405

ФИЛИМОНОВ Алексей Владимирович — доктор физико-математических наук, профессор Высшей инженерно-физической школы Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29 filimonov@rphf.spbstu.ru ORCID: 0000-0002-2793-5717

ВАХРУШЕВ Сергей Борисович — доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией нейтронных исследований Физико-технического института им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия.

194021, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26 s.vakhrushev@mail.ioffe.ru ORCID: 0000-0003-4867-1404

THE AUTHORS

VAKULENKO Aleksandr F.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University 29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia sasha705@mail.ru ORCID: 0000-0001-5541-3409

VANINA Polina Yu.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University 29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia p.yu.vanina@gmail.com ORCID: 0000-0002-4113-0405

FILIMONOV Alexey V.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University 29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia filimonov@rphf.spbstu.ru ORCID: 0000-0002-2793-5717

VAKHRUSHEV Sergey B.

Ioffe Institute 26 Polytekhnicheskaya St., St. Petersburg, 194021, Russia s.vakhrushev@mail.ioffe.ru ORCID: 0000-0003-4867-1404

Статья поступила в редакцию 26.06.2024. Одобрена после рецензирования 12.07.2024. Принята 17.07.2024. Received 26.06.2024. Approved after reviewing 12.07.2024. Accepted 12.07.2024.