

## KOND II : Surfaces et interfaces II - Semiconducteurs

ETUDE DES PAROIS DE DOMAINES FERROELECTRIQUES DANS LE TITANATE DE PLOMB  
PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A HAUTE RESOLUTION

P.A. Buffat, B. Quenet, R. Spycher, P. Stadelmann, Ecole Polytechnique  
Fédérale de Lausanne, Microscopie Electronique I2M, CH-1015 Lausanne, Suisse  
D. Rytz, Hughes Research Laboratories, Malibu, California 90265, USA

Abstract : The factors affecting the mobility or the pinning of the ferroelectric domain walls are not yet well established in  $ABO_3$  perovskites. In the course of their study, high resolution electron microscopy (HREM) has been used to provide a better knowledge of the walls themselves in  $PbTiO_3$ . The transition between two domains with their polarisation vectors at right angles appear to be abrupt down to the atomic scale along the  $\{101\}$  twin planes. This implies that the Maxwell equations could be satisfied by a highly localized space charge rather than a lattice distortion.

1. Introduction

Un certain nombre de perovskites de type  $ABO_3$  présentent une transition de phase paraélectrique - ferroélectrique. C'est le cas notamment dans les composés  $BaTiO_3$ ,  $PbTiO_3$ ,  $KTa_{1-x}Nb_xO_3$  ( $0.05 < x < 1$ ) où cette transition correspond au passage d'une structure cubique à une structure tétragonale. Le vecteur polarisation électrique est parallèle à l'axe c et deux types de parois entre domaines ferroélectriques adjacents sont observés [1]. Les unes, séparant des domaines de polarisations antiparallèles, adoptent des formes très variées (parois à  $180^\circ$ ). Les autres, essentiellement planes et parallèles aux plans de macles  $\{101\}$ , délimitent des domaines de polarisations orthogonales (parois à  $90^\circ$ ).

L'équation de Maxwell  $\text{div } \vec{D} = \rho$  (où  $\vec{D}$  est le déplacement électrique) implique soit une forte densité de charge  $\rho$  dans les parois, soit une interface relativement épaisse où la polarisation tournerait progressivement d'un domaine à l'autre [2,6]. Des valeurs très différentes, allant de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres, ont été avancées pour l'épaisseur des parois dans  $BaTiO_3$  notamment [3,4]. Cette note présente les premiers résultats obtenus par microscopie à haute résolution sur des cristaux de  $PbTiO_3$  qui ont

l'avantage d'un rapport des axes tétragonaux élevé ( $c/a = 1.064$ ).

## 2. Conditions expérimentales

Les cristaux de  $\text{PbTiO}_3$  utilisés sont préparés par refroidissement lent d'une solution  $3\text{PbO} + \text{TiO}_2$  [5] et se présentent sous la forme de parallépipèdes limités par des faces  $\{100\}$ , de quelques millimètres de côté et d'un millimètre d'épaisseur environ. Amenés à une épaisseur de 30 microns par polissage mécanique, ils sont ensuite amincis jusqu'à transparence aux électrons par bombardement ionique ( $20 \mu\text{A}/\text{mm}^2$  d'ions  $\text{Ar}^+$  de 4 keV et sous incidence de  $15^\circ$ ) ou par attaque chimique dans  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à  $200^\circ\text{C}$ .

Les observations sont réalisées sur un microscope Philips EM 430 avec pièces polaires SuperTwin offrant un pouvoir de résolution ponctuelle de 0.20 nm à 300 kV. Sa bande passante permet de faire interférer les 13 faisceaux (000),  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  et  $\{200\}$  pour former les images haute résolution le long de l'axe de zone [010].

## 3. Calcul des images haute résolution

Le calcul des images haute résolution se fait par la méthode "multislice" à l'aide du jeu de programmes MASTER développé à l'Institut et implémentés sur un miniordinateur PDP 11/34 avec processeur vectoriel Analogic AP-500. Les parois à  $90^\circ$ , parallèles au faisceau d'électrons, sont introduites en considérant le cristal comme la répétition périodique d'une supercellule (fig. 1) contenant 33 mailles élémentaires de part et d'autre de l'interface et décrite par  $1024 \times 64$  pixels.

Deux modèles ont été considérés : l'un plaçant l'interface sur les plans  $\{101\}$  contenant les atomes métalliques, l'autre sur les plans ne contenant que des atomes d'oxygène.

## 4. Observations

Les parois de domaines à  $90^\circ$ , parallèles au faisceau, apparaissent comme un brusque changement d'orientation des plans atomiques (fig. ), bien visible lorsque l'on regarde les clichés sous incidence rasante. Elles sont planes, parallèles aux plans 101 et présentent parfois des marches d'une hauteur  $1/2 \sqrt{a^2+c^2}$ . La rotation des plans (100) et (001) se fait sur une distance



de l'ordre du paramètre de maille du cristal (0.4 nm). L'absence d'une composante de translation le long de l'interface permet d'affirmer que le plan de macles passe par les atomes métalliques.

La préparation des échantillons par bombardement ionique entraîne la présence de dégâts d'irradiation et d'une couche superficielle amorphe. Ces défauts rendent délicate la comparaison entre images expérimentales et images simulées. Les échantillons préparés par attaque chimique sont en ce sens de meilleure qualité malgré une contamination superficielle et un effet d'attaque sélective de l'interface observé parfois.

## 5. Conclusions

Les premières observations des domaines ferroélectriques dans le titanate de plomb par microscopie électronique à haute résolution permet d'affirmer que l'épaisseur des parois à  $90^\circ$  n'excède pas une fraction de nanomètre. Le mécanisme de rotation progressive de la polarisation sur quelques 18 mailles proposé par Yakunin [2] pour  $\text{BaTiO}_3$  semble difficilement applicable ici. Une comparaison entre images simulées et images expérimentales devrait permettre de décider de l'existence ou de l'absence d'une distorsion de la structure le long de l'interface, et par conséquent de la nature intrinsèque ou extrinsèque de la charge électrique nécessaire pour satisfaire aux équations de Maxwell.

## 6. Références

- [1] M. Tanaka, T. Yatsunami and G. Honjo, J. Phys. Soc. Japan 28, suppl., 386, (1970).
- [2] S.I. Yakunin, V.V. Shakmanov, G.V. Spivak and N.V. Vasil'eva, Sov. Phys. Sol. State 14, 2, 310, (1972).
- [3] M.E. Lines and A.M. Glass, in Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials, Clarendon Press, (1977).
- [4] M.D. Dennis and R.C. Bradt, J. Appl. Phys. 45, 5, 1931-1933, (1974).
- [5] J.P. Remeika and A.M. Glass, Mater. Res. Bull 5, 37, (1970).
- [6] T. Malis and H. Gleiter, J. Appl. Phys. 47, 12, (1976).



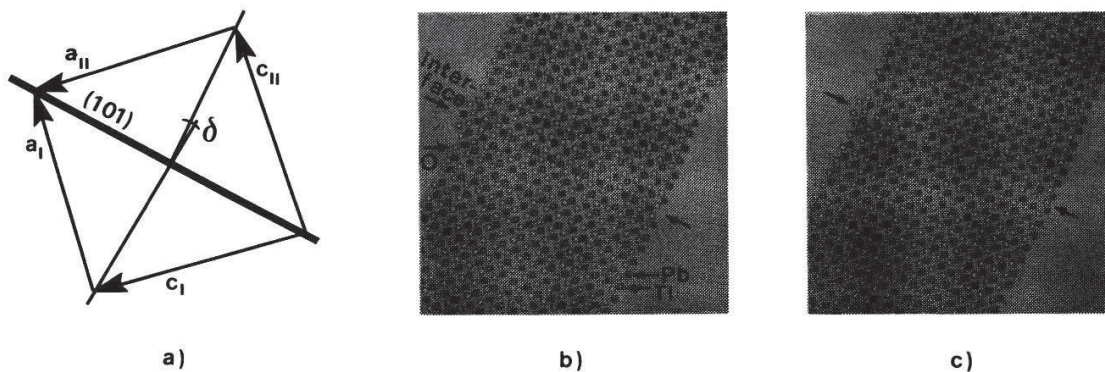


Fig. 1 : Vue partielle des supercellules utilisées pour la simulation des parois à  $90^\circ$ . a) macle (101), b) paroi Pb-Ti-0, c) paroi 0-0.

Fig. 2 : Images de parois à  $90^\circ$  simulées pour une lame de 15 nm d'épaisseur et une défocalisation de 40 nm. a) paroi Pb-Ti-0, b) paroi 0-0.

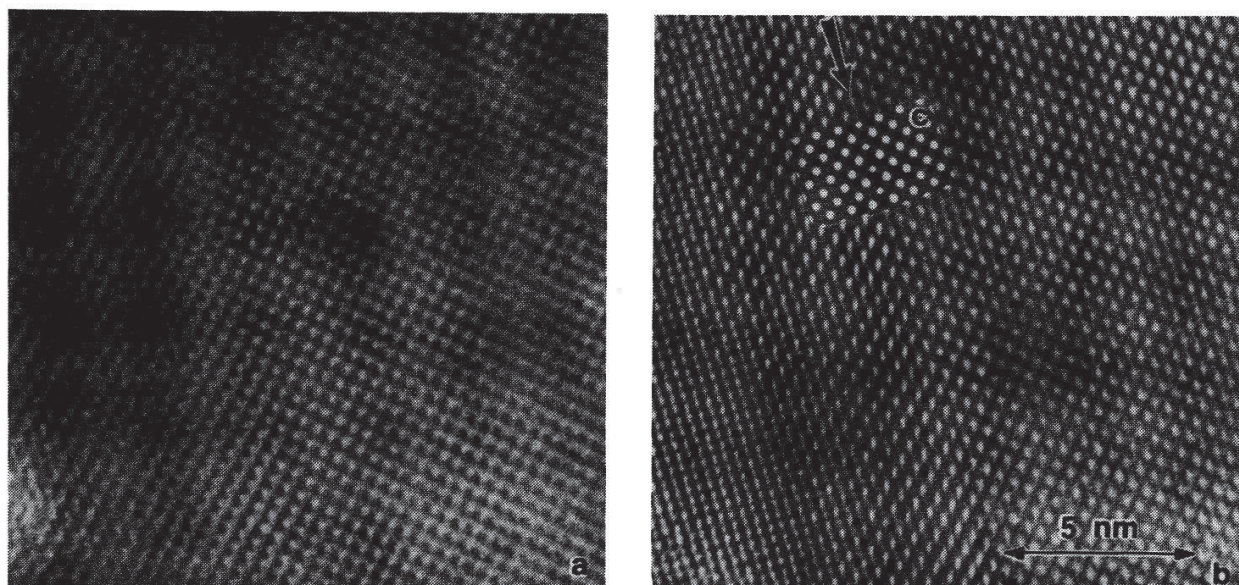
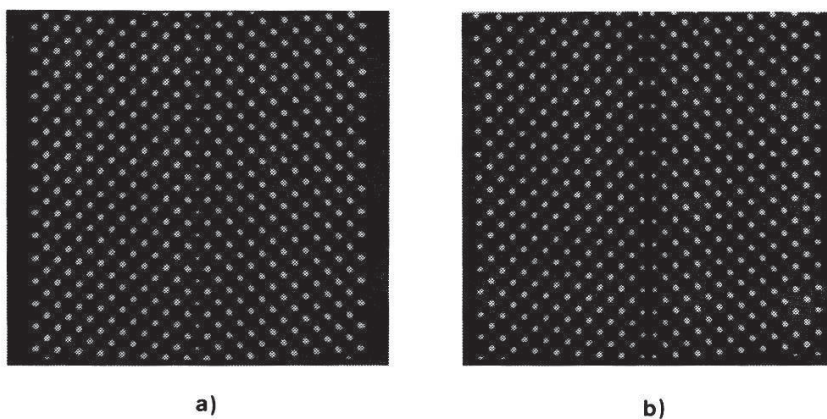


Fig. 3 : Paroi à  $90^\circ$  dans  $\text{PbTiO}_3$  aminci chimiquement. Epaisseur de la lame : 7.8 nm, défocalisation : a) 100 nm, b) 80 nm, c) image simulée pour b) où les colonnes de Pb apparaissent noires et celles de Ti-O blanches.