

ETUDE DES PAROIS DE DOMAINES FERROELECTRIQUES DANS PbTiO_3 PAR MICROSCOPIE
A HAUTE RESOLUTION ET SIMULATIONS D'IMAGES SUR L'ORDINATEUR CRAY 1S

R. Spycher, P.A. Buffat, P. Stadelmann

EPFL - I2M, Microscopie Electronique, CH-1015 Lausanne

Abstract : With the idea to explain the factors affecting the mobility or the pinning of the ferroelectric domain walls in ABO_3 perovskites, high resolution electron microscopy (HREM) is performed 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 along the $\{101\}$ twin planes. The Maxwell equations could be satisfied by a highly localized space charge rather than a lattice distortion. As the heavy atoms Pb lattice seems not to be distorted [1], light atoms, such as Ti or O, must create that charge. High calculation accuracy is also required to see the contrast variations due to small changes in the light atoms positions.

1. Introduction

Certains cristaux de type perovskites ABO_3 présentent une transition de phase paraélectrique-ferroélectrique. C'est le cas notamment pour les composés BaTiO_3 et PbTiO_3 où cette transition correspond au passage d'une structure cubique à une structure quadratique. Le vecteur polarisation est parallèle à l'axe \vec{c} et deux types de parois entre domaines adjacents sont observés [2]. Après les premiers résultats où nous avons vu que les parois dites à 90° sont des plans de mâcles $\{101\}$ et ont une épaisseur de l'ordre d'une à deux mailles. Les mêmes cristaux de PbTiO_3 ont été utilisés [3] et ont été préparés comme précédemment [1]. Les observations sont réalisées sur un microscope Philips EM430 avec pièces polaires SuperTwin offrant un pouvoir de résolution ponctuelle inférieur à 0.2 nm à 300 kV. Sa bande passante permet de faire interférer les 13 faisceaux (000), $\{100\}$, $\{101\}$ et $\{200\}$ pour former les images haute résolution le long de l'axe de zone $[010]$.

Nous présentons dans cette note les difficultés qui apparaissent dès lors que nous voulons une interprétation plus fine de la structure de l'interface et une qualité de clichés HREM le permettant.

2. Calcul des images haute résolution sur Cray

Le calcul des images haute résolution est réalisé selon une méthode "multislice" en espace de Fourier par le jeu de programmes EMS [4] développé à l'Institut. Une partie des programmes EMS est implémentée sur le Cray 1S du Centre de Calcul de l'EPFL dans le but non-seulement d'accroître la taille des calculs, donc leur précision, mais aussi de diminuer le temps nécessaire à l'obtention des images. Celles-ci sont actuellement dessinées par un traceur électrostatique Versatek qui permet d'obtenir 16 niveaux de gris.

Les parois à 90° , parallèles au faisceau d'électrons, sont introduites dans une supercellule [1] décrite par 1024×64 pixels. Le Cray va permettre dans un avenir très proche d'augmenter ces dimensions pour passer à 2048×128 et 4096×256 . Cette précision supplémentaire rendra possible l'introduction, soit de supercellules plus grandes avec plus d'atomes, soit d'observer l'effet de petits déplacements des atomes légers -Ti et O-; les atomes lourds -Pb-, qu'ils apparaissent en contraste normal -blancs- ou en contraste inversé -noirs-, sont déjà visibles et les détails du contraste ne leur sont en aucun cas imputables.

Une comparaison des temps de calculs sur le Cray et sur le système de l'Institut -un PDP 11/34 avec un processeur vectoriel AP-500 entièrement occupé par le calcul- a été faite à partir de deux calculs types:

- une succession de supercellules carrées représentant une particule d'or de quelques nm [5] avec 586 atomes, échantillonnée 256×256

- une supercellule rectangulaire représentant un interface dans PbTiO_3 avec 160 atomes, échantillonnée 1024×64

Dans les deux cas le temps de calcul effectif est 45 fois plus petit sur le Cray. Mais le Cray est multiutilisateur et cela nous donne un temps réel pour obtenir les résultats 3 à 10 fois supérieur au temps effectif, donc un temps réel 5 à 15 fois plus petit pour le Cray.

3. Observations

Les parois entre domaines à 90° , parallèles au faisceau, apparaissent comme un brusque changement d'orientation des plans atomiques, figure n° 1, bien visible si l'on regarde les clichés sous incidence rasante. La rotation s'effectue bien sur une distance de l'ordre du paramètre de maille (0.4 nm). Pour obtenir de tels clichés, il faut que l'échantillon soit observé -c'est-à-dire irradié par les électrons- pendant un laps de temps le plus court possible.

Le cliché de la figure n° 2 nous montre une zone monocristalline avec une épaisseur croissante de gauche à droite et a été obtenu en une heure environ. La comparaison avec les simulations, figure n° 3, nous a révélé que seule une focalisation de 80 nm expliquait les variations du contraste avec l'épaisseur.

Toutefois, remarquons que le type de contraste de la figure n° 3 pour une épaisseur de 9.8 nm se retrouve dans environ 30% des couples épaisseur/focalisation et que de plus la différence de distance entre les points et les deux lignes parallèles les plus proches est plus grande tantôt d'un côté, tantôt de l'autre par rapport au déplacement des atomes de Ti et O, figure n° 1.

Pour interpréter correctement, il est nécessaire que les échantillons soient préparés avec le plus grand soin pour éviter qu'ils ne se déforment et garantir ainsi une parfaite orientation de part et d'autre de l'interface; cela nous conduirait à une image bien supérieure en qualité de l'interface et donc un rapprochement avec des simulations où les atomes légers auraient été légèrement déplacés. L'absence de distortion sur le réseau des Pb ne signifie rien en ce qui concerne un éventuel déplacement des autres types d'atomes pour créer au niveau de l'interface la charge fortement localisée nécessaire pour satisfaire aux équations de Maxwell. Ce déplacement serait corroboré par l'allure de l'interface sur les images haute résolution, en effet, le contraste y est beaucoup moins net.

4. Conclusions

La transition entre deux domaines est de l'ordre d'une à deux mailles cristallines et les atomes de Pb sont bien sur la paroi, aucune translation n'ayant été observée jusqu'ici le long de l'interface. Des plages où l'épaisseur varie plus rapidement devraient être obtenues par attaque chimique pour faciliter l'interprétation et surtout pour diminuer les effets dus aux déformations de l'échantillon lorsque celui-ci devient très mince. Une augmentation de la taille des calculs rendrait possible la simulation d'un interface légèrement incliné par rapport au faisceau d'électrons ou encore comportant une marche, c'est-à-dire un déplacement perpendiculaire au faisceau et à l'interface après quelques couches.

5. Références

- [1] P.A. Buffat, B. Quenet, R. Spycher, P. Stadelmann and D. Rytz, Hel. Phys. Acta 59(1986)963

- [2] M. Tanaka, T. Yatsunami and G. Honjo, J. Phys. Soc. Japan 28,sup(1970)386
 [3] J.P. Remeika and A.M. Glass, Mater. Res. Bull. 5(1970)37
 [4] P. Stadelmann, Ultramicroscopy 21(1987)131
 [5] M. Flüeli, P.A. Buffat, P. Stadelmann, R. Spycher, to be published

Fig. 1 : Paroi à 90° dans PbTiO_3 aminci par bombardement ionique avec la direction du vecteur polarisation P .

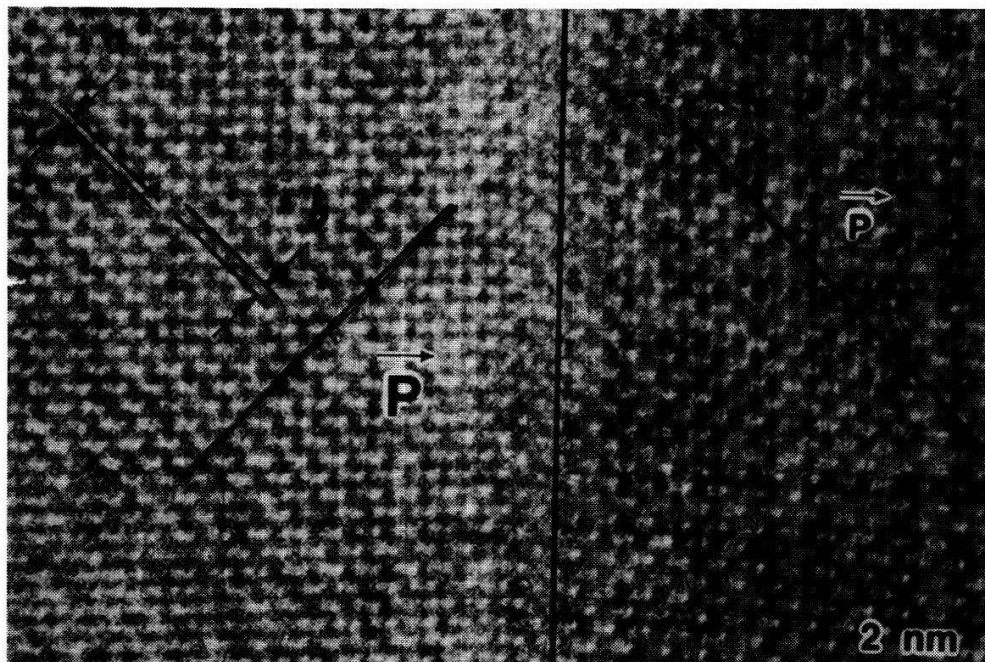


Fig. 2 : Domaine monocristallin dans PbTiO_3 . Epaisseur de 3.9 à 9.8 nm.

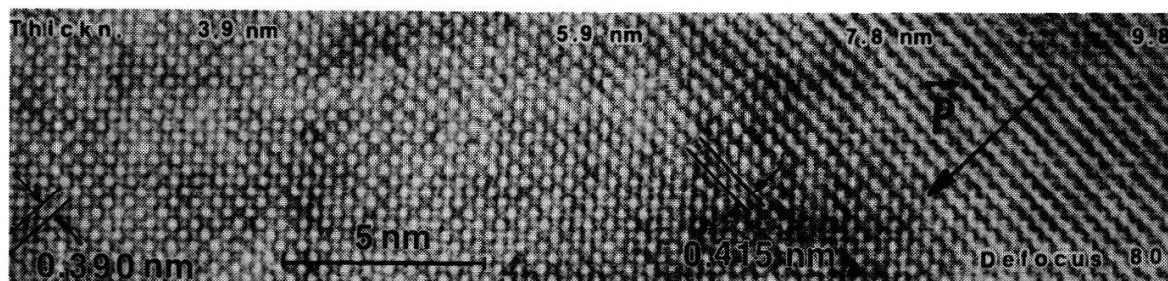
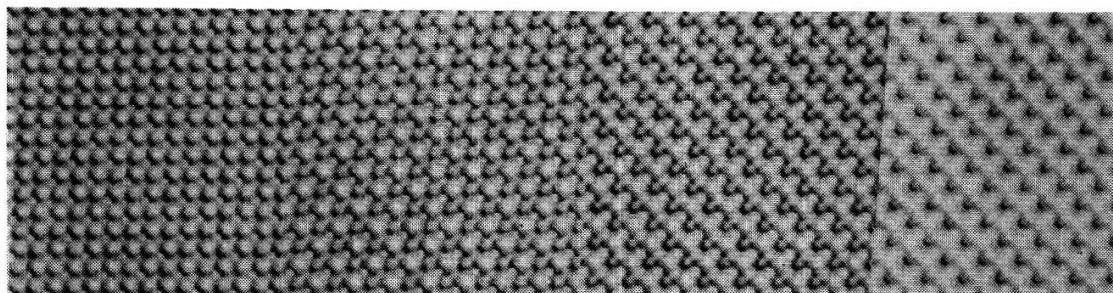


Fig. 3 : Simulations de PbTiO_3 monocristallin correspondant à la fig. 2



Epaisseur: 3.9 nm

5.9 nm

7.8 nm

9.8 nm