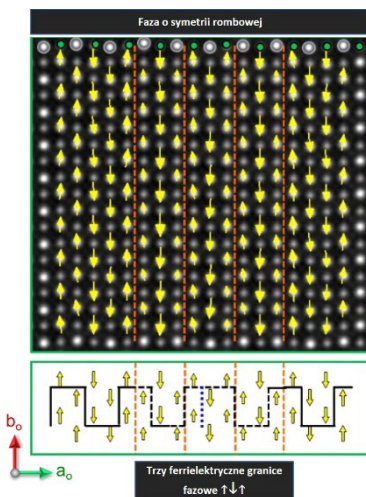
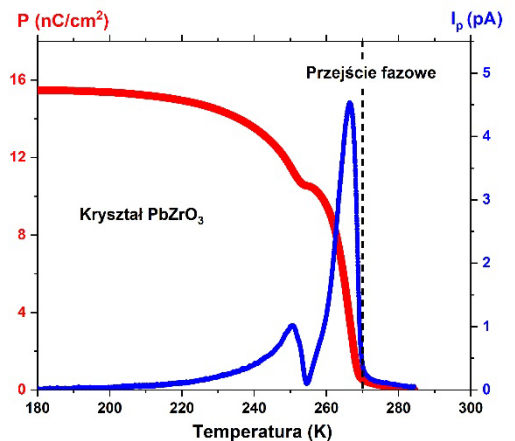


Niezwykła niskotemperaturowa polarność w antyferroelektrycznych kryształach o strukturze perowskitu

Cyrkonian ołowiu PbZrO_3 , jako pierwszy w historii perowskitów ABO_3 odkryty materiał antyferroelektryczny, stał się pierwowzorem (archetypem) związku antyferroelektrycznego. Początkowo był jedynie ciekawostką naukową, potem jednak okazał się niezwykle interesującym, z punktu widzenia badań podstawowych, związkami. Mimo, że jest to materiał badany od ponad 70 lat, dopiero w ostatnich dziesięciu latach dokonano odkryć jego niezwykle ciekawych i nietypowych właściwości fizycznych dotyczących skomplikowanego - w porównaniu z ferroelektrykami - mechanizmu przejścia fazowego, niekonwencjonalnej fazy paraelektrycznej z nano-obszarami polarnymi, skokowych ruchów ścian domenowych, zjawiska fleksoelektrycznego, dużego ujemnego efektu elektrokalorycznego, magazynowania energii, cykloidalnego uporządkowania polaryzacji czy też sterowania przewodnictwem cieplnym przy pomocy pola elektrycznego lub światła laserowego. Otrzymywany w naszym laboratorium w postaci kryształów lub ceramiek jest systematycznie badany, a właściwości jego antyferroelektrycznej struktury ciągle zaskakują.

Zaledwie rok temu (2021) okazało się, że jego antyferroelektryczne właściwości nie są jedynymi i że w związku tym mogą występować, niezwykle rzadko spotykane wśród setek perowskitów ABO_3 , właściwości ferielektryczne (nie ferroelektryczne). Pokazały to symulacje komputerowe, z których wynikało, że właściwości ferielektryczne (polarne) powinny występować poniżej temperatury pokojowej (300K), podważając zarazem traktowanie stanu podstawowego PbZrO_3 jako stanu antyferroelektrycznego.

Nasze wstępne badania właściwości dielektrycznych i struktury domenowej kryształów PbZrO_3 w zakresie temperatur od pokojowej do ciekłego azotu, do dzisiaj rzadko badanych, ukazały anomalie charakterystyczne dla przejścia fazowego w zakresie 260K-270K. Zaskoczeniem jednak okazało się występowanie w tym przejściu, podczas ogrzewania kryształu, niezwykle słabego zjawiska piroelektrycznego, odpowiadającego istnieniu polaryzacji rzędu kilkunastu nC/cm^2 (rysunek obok). Zjawisko to jest powtarzalne i co więcej, dopowiadające mu przejście fazowe zachodzi w pobliżu temperatury 255K, która we wspomnianych symulacjach komputerowych odpowiada najniższej granicy stabilności uporządkowania ferielektrycznego. Jednakże w przeciwieństwie do tych symulacji szacując wartość polaryzacji na $11 \mu\text{C/cm}^2$, polaryzacja obliczona ze zjawiska piroelektrycznego jest prawie 1000 razy mniejsza.



Wyjaśnienie tej rozbieżności jest jednym z celów naszego projektu badawczego. Może ona bowiem wynikać z jednej strony z trudności w uzyskaniu nasycenia polaryzacji w stałym polu elektrycznym, z drugiej strony może być związany z istnieniem polarnych nano-granic antyfazowych, zaobserwowanych w PbZrO_3 w temperaturze 300K (rysunek na lewo). Obecność takich granic tłumaczyłaby małą wartość polaryzacji obserwowaną w eksperymentach piroelektrycznych, ponieważ polaryzacja jest obliczana dla całej objętości kryształu między elektrodami, a nie dla objętości zajmowanej przez nano-granice antyfazowe. Nasze wstępne badania sugerują jednakże, że przejście fazowe następuje do fazy jednorodnie rozłożonej w całym kryształ.

Aby zrozumieć naturę niskotemperaturowej polarności w antyferroelektrycznym PbZrO_3 przeprowadzone będą badania spektroskopii dielektrycznej, zjawiska piroelektrycznego, ramanowskiego i brillouinowskiego rozpraszania światła, generowania drugiej harmonicznej, badania nano-strukturalne i badania optyczne struktury domenowej, badania

piezoelektryczne i ciepła przemiany. Doświadczenia będą prowadzone na czystych i domieszkowanych w podsieci A i B kryształach PbZrO_3 i pokrewnym kryształach PbHfO_3 . Kryształy te będą hodowane w polskich laboratoriach, a część badań eksperymentalnych będzie prowadzona we współpracy z ośrodkami naukowymi w Wielkiej Brytanii, Niemczech, Korei i Chinach. Jeśli natura ferielektrycznego makro-uporządkowania zostanie potwierdzona, oznaczać to będzie konieczność zweryfikowania diagramów fazowych perowskitowych antyferroelektryków ABO_3 oraz powstałych na ich bazie roztworów stałych, takich jak np. wszechobecne w praktycznych zastosowaniach PZT. Z pewnością wpłynie to także na sposób modelowania i poszukiwania nowych funkcjonalnych materiałów, tj. poszerzy możliwości inżynierii materiałowej. Można tym samym powiedzieć, że potwierdzenie długo-zasięgowego uporządkowania ferielektrycznego otworzy nowy rozdział w badaniach i zastosowaniach perowskitów ABO_3 .