



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ



EUROPEAN SYNCHROTRON RADIATION FACILITY

**Μελέτη τοπικών πιεζοηλεκτρικών ιδιοτήτων  
λεπτών φιλμ  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  με περίθλαση ακτίνων X**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΣ ΠΑΤΕΡΑΣ**

**Επιβλέποντες :** Ηλίας Ζουμπούλης  
Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Dina Carbone  
Scientist at ID01 - ESRF, Grenoble

Αθήνα, Μάρτιος 2012

Η σελίδα αυτή είναι σκόπιμα λευκή.



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ



EUROPEAN SYNCHROTRON RADIATION FACILITY

## Μελέτη τοπικών πιεζοηλεκτρικών ιδιοτήτων λεπτών φιλμ $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ με περίθλαση ακτίνων X

### ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΣ ΠΑΤΕΡΑΣ**

**Επιβλέποντες :** Ηλίας Ζουμπούλης  
Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Dina Carbone  
Scientist at ID01 - ESRF, Grenoble

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 26<sup>η</sup> Μαρτίου 2012.

(Υπογραφή)

.....  
Ηλίας Ζουμπούλης  
Αναπληρωτής  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

(Υπογραφή)

.....  
Ιωάννης Ράπτης  
Αναπληρωτής  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

(Υπογραφή)

.....  
Κωνσταντίνος Ράπτης  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Μάρτιος 2012

.....

**ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΣ ΠΑΤΕΡΑΣ**

Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών Ε.Μ.Π.

© 2012 – All rights reserved

Στη μητέρα μου  
(που έκανε εύκολα τα δύσκολα χρόνια)  
και στη μνήμη του πατέρα μου  
(για τις ανεκτίμητες παιδικές μνήμες)

# Περιεχόμενα

Περίληψη . . . . .	4
Abstract . . . . .	6
Κεφάλαιο 1: Θεωρητικό υπόβαθρο	
1.1 Αλληλεπίδραση ακτίνων X με την ύλη	
1.1.1 Φωτοηλεκτρική απορρόφηση και Σκέδαση . . . . .	7
1.1.2 Φθορισμός και ηλεκτρόνια Auger . . . . .	8
1.2 Περίθλαση ακτίνων X από κρυστάλλους και Νόμος του Bragg	
1.2.1 Σκέδαση ακτίνων X . . . . .	9
1.2.2 Ένταση περιθλώμενης δέσμης ακτίνων X από κρύσταλλο . . . . .	12
1.3 Ακτινοβολία συγχρότρου	
1.3.1 Μαγνήτες Κάμψης Δέσμης . . . . .	14
1.3.2 Μαγνήτες Ταλάντωσης Δέσμης . . . . .	15
1.4 Οπτική ακτίνων X. . . . .	16
1.5 Σιδηροηλεκτρικά υλικά	
1.5.1 Γενικά χαρακτηριστικά . . . . .	18
1.5.2 Σιδηροηλεκτρικές περιοχές . . . . .	19
1.5.3 Απεικόνιση σιδηροηλεκτρικών περιοχών	
1.6 Πιεζοηλεκτρισμός . . . . .	21
Κεφάλαιο 2: Μελέτη λεπτών φιλμ $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$	
2.1 Κρυσταλλική Δομή . . . . .	24
2.2 Περιθλασιμετρία σκόνης . . . . .	26
2.3 Στόχοι και περιγραφή του πειράματος . . . . .	29
Κεφάλαιο 3: Αποτελέσματα . . . . .	38
Κεφάλαιο 4: Συμπεράσματα . . . . .	42
Ευχαριστίες	
Βιβλιογραφία	
Κώδικας MATHEMATICA	

## Περίληψη

Σε μια εποχή που ο ηλεκτρονικός υπολογιστής έχει εδραιωθεί ως απαραίτητο μέσω προόδου του ατόμου, αλλά και μιας ολόκληρης διαρκώς αναπτυσσόμενης κοινωνίας και βιομηχανίας, η έρευνα στην επι-στήμη των υπολογιστών μας ωθεί και ταυτόχρονα καθοδηγεί στην έρευνα της φυσικής των υλικών. Κάθε μέρα η έρευνα αποκαλύπτει κάποιο νέο υλικό με μοναδικές ιδιότητες και απεριόριστες εφαρμογές - η ανθρώπινη εφευρετικότητα μπορεί να λύσει οποιοδήποτε πρόβλημα της καθημερινότητας και φαίνεται ικανή να λύσει ακόμα και το κάθε καινούριο πρόβλημα που η ίδια δημιουργεί.

Έτσι, μέσα από την ανάγκη για νέα υλικά, πιο ελαφριά, μεγαλύτερης αντοχής σε πίεση, θερμοκρασία και μηχανικές τάσεις, αγωγιμα ή μη, με σταθερή ηλεκτρική ή μαγνητική πόλωση, με συγκεκριμένη κρυσταλλική δομή και χημικές ιδιότητες και ό,τι άλλο μπορεί κανείς να φανταστεί, η σύγχρονη επιστήμη των υλικών βρίσκεται σε μια κούρσα εξελίξεων με τα σύγχροτα ακτίνων-Χ στην πρώτη θέση.

Το λαμπρότερο σύγχροτο ακτίνων-Χ αυτή τη στιγμή<sup>1</sup> στον κόσμο θεωρείται το ESRF (European Synchrotron Radiation Facility), με παραγόμενη δέσμη της τάξης των  $10^{20}$  φωτόνια/sec/mrad<sup>2</sup>/mm<sup>2</sup>/0.1% bandwidth με την ασύλληπτη ικανότητα να διεισδύει σε βάθος στην ύλη και να αποκαλύπτει τα μυστικά της σε επίπεδο δεκάτου του νανομέ -τρου, δηλαδή  $1/10$  του  $10^{-9}$ m ή ισοδύναμα ενός άγκιστρομ ( $1 \text{ \AA}$ ).

Με τη χρήση μιας τέτοιας δέσμης και βασιζόμενοι σε διαφορετικά φαινόμενα οπτικής-ηλεκτρομαγνητικής φύσεως, μπορούμε πλέον να δούμε τι συμβαίνει στον μικρόκοσμο. Με την περίθλαση Bragg και άλλες τεχνικές μπορούμε να πάρουμε πληροφορίες για τη δομή ή τη σύσταση ενός υλικού, ακόμα και να παρακολουθήσουμε ζωντανά τις βιολογικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε ένα δείγμα πρωτεϊνών. Καθώς οι δέσμες ακτίνων Χ που παράγονται σε ένα σύγχροτο είναι κατά τάξεις μεγέθους πιο έντονες και καλύτερα εστιασμένες, όπως η ακτινοβολία ενός λέιζερ, τα δεδομένα κάθε πειράματος συσσωρεύονται πολύ γρηγορότερα και με αυτό τον τρόπο εμφανίζονται νέες ευκαιρίες για έρευνα κάθε χρόνο, ικανές να ξεπεράσουν τη φαντασία κάθε επιστήμονα του παρελθόντος.

Έτσι, μέσα από την ανάγκη εύρεσης σιδηροηλεκτρικών και πιεζοηλεκτρικών υλικών, που χρησιμοποιούνται πολύ συχνά στον χώρο των υπολογιστών - σε μνήμες RAM, αισθητήρες κ. α. - θα μελετήσουμε έναν ιδιαίτερα δυνατό υποψήφιο, ικανό να αντικαταστήσει τα σημερινά υλικά που περιέχουν σημαντικές ποσότητες μολύβδου (π.χ. PZT), πράγμα που τα καθιστά επιβλαβή για την ανθρώπινη υγεία. Ένα τέτοιο υλικό είναι το  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ , υλικό που εμφανίζει ενδιαφέρουσες σιδηροηλεκτρικές (παραμένουσα πόλωση  $P_r = 38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , συνεκτικό πεδίο  $E_c = 73 \text{ kV}/\text{cm}$ ) και πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες ( $d_{33} = 79 \text{ pC}/\text{N}$ ).

<sup>1</sup>Το Spring-8 θα πάρει σύντομα την πρώτη θέση καθώς επεκτείνονται οι υπάρχουσες εγκαταστάσεις του στην περιοχή Hyogo της Ιαπωνίας.

Σε αυτή την εργασία θα δούμε πως η ακτινοβολία συγχρότρου μπορεί να συνδυαστεί με την τεχνολογία ενός μικροσκοπίου ακίδας (AFM) ώστε να επιτευχθούν όσον το δυνατόν πιο τοπικά ορισμένες μετρήσεις της ηλεκτρικής πόλωσης και του πιεζοηλεκτρικού φαινομένου σε ένα τέτοιο σιδηροηλεκτρικό υλικό, με άλλα λόγια να μετρηθούν φυσικά μεγέθη όπως η παραμένουσα πόλωση, το συνεκτικό πεδίο και τα ρεύματα διαρροής, καθώς και η αλλαγή των διαστάσεων της μοναδιαίας κυψελίδας στη διεύθυνση του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, η οποία εκφράζεται από την πιεζοηλεκτρική σταθερά  $d_{33}$ .

Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται μια συνοπτική παρουσίαση των εννοιών με τις οποίες θα ασχοληθούμε στη συνέχεια, όπως η περίθλαση Bragg, ο παράγοντας δομής, η ηλεκτρική πόλωση και ο πιεζοηλεκτρισμός. Στο δεύτερο περιγράφονται οι στόχοι και η διαδικασία του πειράματος ενώ στο τρίτο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και συγκρίνονται με τις θεωρητικές προβλέψεις. Στο τέλος της εργασίας, παραθέτω τον κώδικα που χρησιμοποιήσαμε στο MATHEMATICA για την επεξεργασία των δεδομένων του πειράματος.

**Λέξεις κλειδιά:** Σιδηροηλεκτρικά υλικά, πιεζοηλεκτρικά, περοφσκίτης, περίθλαση ακτίνων X, μικροσκόπιο ακίδας, διαπασών, ακτινοβολία συγχρότρου.



# Abstract

Sodium bismuth titanate (NBT) is a promising candidate among ferroelectric and piezoelectric materials, to replace the now widely used PZT and other lead-based compounds in applications such as piezoelectric actuators, sensors, transducers and even Ferroelectric-RAMs. Because of environmental issues, lead content must be reduced in such applications and NBT appears to be a suitable replacement material while it has interesting ferroelectric ( $P_r=38\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $E_c=73\text{kV}/\text{cm}$ ) and piezoelectric properties ( $d_{33}=79\text{pC}/\text{N}$ ).

In this report, we focus on two things. First, we study the piezoelectric properties of NBT thin films and more specifically, we analyse the technique we used for measuring the  $d_{33}$  piezoelectric coefficient. Second, we make an effort to correlate the different PFM experimental values of the  $d_{33}$  coefficient that we get on grains with different crystallographic orientation. Meaning that from previous Piezoresponse Force Microscopy studies on  $0.95\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ -  $0.05\text{BaTiO}_3$  compounds, it is found that piezoelectric effect is not the same on crystallites with different orientation - for example, the  $d_{33}$  coefficient for the (100) oriented crystallites was found  $280\text{pC}/\text{N}$ , for the (110)  $160\text{pC}/\text{N}$  and for the (111)  $90\text{pC}/\text{N}$ . So, we tried to observe the reverse piezoelectric effect in a size of a few nanometers, in order to see any difference in the behaviour of a single grain.

We applied an external electric field with the use of an alternating voltage source, by creating a contact between an AFM tip and a platinum electrode deposited on top of our sample. As the electric field caused the sample to expand or contract, we illuminated the sample with hard X-rays ( $E=8.9\text{kV}$ ) and saw how the Bragg peak moves, while the lattice parameter changes with time. Then, from the Bragg relation we could calculate the lattice parameter and as a result, measure the strain.

The whole idea of the local measurements is based on the fact that the tip of the AFM has a typical radius of  $1\text{-}4\mu\text{m}$  and the size of the X-ray beam is equal to  $300\text{nm}\times 200\text{nm}$ , comparable the grain size.

The result of our study is a unique measurement of a distribution of properties in a non-homogeneous ferroelectric thin film. The different response of the grains can be attributed to a different local environment. As a future perspective, an accurate analysis of the intrinsic strain state of single grains should be performed to correlate it with the piezoresponse.

**Keywords:** Ferroelectrics, piezoelectics, NBT, Bragg diffraction, AFM tuning fork, X-ray elastic scattering, synchrotron radiation.

# Κεφάλαιο 1: Θεωρητικό υπόβαθρο

## 1.1 Αλληλεπίδραση ακτίνων X με την ύλη

Η χρήση των ακτίνων X στην τεχνολογία βασίζεται στα φαινόμενα της απορρόφησης, της εκπομπής και της περίθλασης. Μια δέσμη ακτίνων X μεταφέρει ενέργεια και προκαλεί διαφορετικά φαινόμενα όταν διέρχεται από ένα υλικό σώμα. Το θεμελιώδες μικροσκοπικό συμβάν, που συνδέεται με τα φαινόμενα αυτά είναι η εξαναγκασμένη ταλάντωση την οποία επιβάλλει το παλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων που συνιστούν την ακτινοβολία, σ'ένα δεσμευμένο σε άτομο ηλεκτρόνιο.

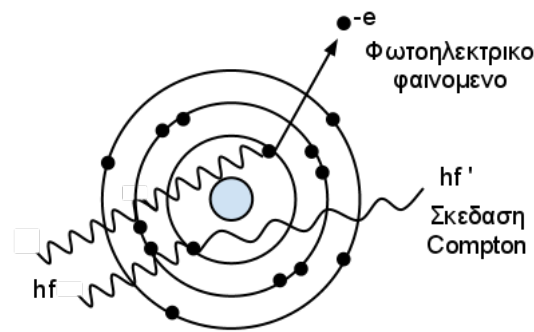
Απορρόφηση ηλεκτρικής ακτινοβολίας από την ύλη ονομάζεται ο μηχανισμός μετατροπής της ακτινοβολίας αυτής σε άλλου είδους μορφή ενέργειας, τις περισσότερες φορές θερμότητα. Έστω ένα υλικό πάχους  $x$  και εισερχόμενη δέσμη ακτίνων X έντασης  $I_0$ . Ονομάζουμε γραμμικό συντελεστή εξασθένησης ή απορρόφησης  $\alpha$  του υλικού το πηλίκο  $\frac{dI}{I dx}$  και αναπαριστά την κλασματική μείωση της έντασης στη μονάδα του μήκους. Εκφράζει την εξασθένηση της δέσμης στη διεύθυνση της πρόσπτωσης και εξαρτάται από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και τη φύση του υλικού.

### 1.1.1 Φωτοηλεκτρική απορρόφηση και Σκέδαση

Πιο συγκεκριμένα, τα κύρια φαινόμενα που συνεισφέρουν στη συνολική εξασθένηση της έντασης της ακτινοβολίας X όταν αυτή περνά μέσα από την ύλη είναι: η **φωτοηλεκτρική απορρόφηση**, και η **σκέδαση**.

Η φωτοηλεκτρική απορρόφηση είναι ένα φαινόμενο που οφείλεται στην απορρόφηση φωτονίων με συντονισμό (resonance absorption). Όταν η ενέργεια ενός φωτονίου που διέρχεται από ένα υλικό σώμα είναι ίση με την ενέργεια του κβάντου μιας ηλεκτρονικής μετάβασης, υπάρχει μεγάλη πιθανότητα να απορροφηθεί διεγείροντας ένα ηλεκτρόνιο. Όταν η ενέργεια του φωτονίου προσεγγίζει ή υπερβαίνει το δυναμικό ιονισμού ενός ηλεκτρονίου, η απορρόφηση μεγιστοποιείται και καταγράφεται ως αιχμή απορρόφησης. Στην περίπτωση αυτή η ενέργεια ενός φωτονίου μετατρέπεται σε δυναμική ενέργεια του διεγερμένου πλέον ατόμου και κινητική ενέργεια του ιονισμένου ηλεκτρονίου. Η διεργασία αυτή ονομάζεται *φωτοηλεκτρικό φαινόμενο*.

Η σκέδαση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας αποτελεί ένα φαινόμενο αλληλεπίδρασης φωτονίων - ηλεκτρονίων κατά το οποίο τα φωτόνια εκτρέπονται από την πορεία διάδοσής τους λόγω συγκρούσεων με ηλεκτρόνια. Εάν το σχεδάζόμενο φωτόνιο διατηρεί την ενέργειά του, η διεργασία χαρακτηρίζεται ως ελαστική σκέδαση φωτονίου - ηλεκτρονίου. Σε περίπτωση που το φωτόνιο χάνει ένα μέρος της αρχικής του ενέργειάς και επανεκπέμπεται σε διαφορετική κατεύθυνση, η διεργασία χαρακτηρίζεται ως ανελαστική σκέδαση και ονομάζεται σκέδαση Compton.



Σχήμα 1: Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο και σκέδαση Compton.

### 1.1.2 Φθορισμός και ηλεκτρόνια Auger

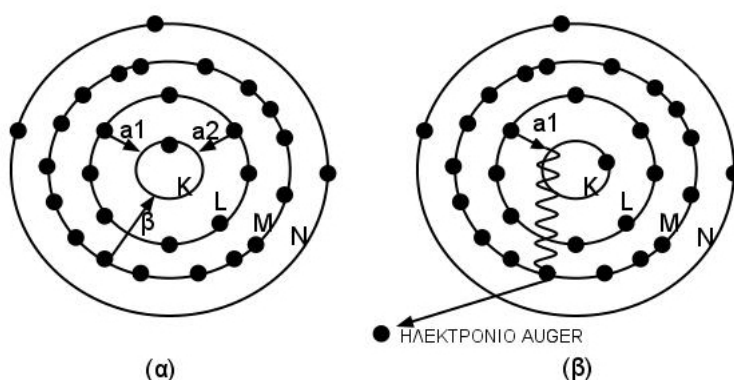
Φθορισμός ονομάζεται η δευτερογενής ακτινοβολία που οφείλεται στις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις που λαμβάνουν χώρα στα ιονισμένα από την πρωτογενή δέσμη ακτινοβολίας, άτομα του υλικού. Η διεργασία φθορισμού είναι παρόμοια με τη διεργασία εκπομπής φωτονίων από άτομα που ιονίζονται με ταχεία, θερμοιονικά ηλεκτρόνια. Μια διέγερση μπορεί να προκληθεί είτε από ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, είτε από ελεύθερα ηλεκτρόνια με παρεμφερή ενέργεια.

Ένα άτομο που έχει χάσει ένα ηλεκτρόνιο από εσωτερικό τροχιακό, όπως τα τροχιακά K και L, βρίσκεται σε ασταθή κατάσταση και έτσι τον ιονισμό ακολουθεί η άμεση αναδιάρθρωση των ηλεκτρονίων, με τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στα ψηλότερα τροχιακά να “σπεύσουν” να ανακαταλάβουν την οπή, έτσι ώστε να αποκαταταθεί η ισορροπία του ατόμου. Η συμπλήρωση της οπής από τα ηλεκτρόνια των εξωτερικών στοιβάδων δεν γίνεται πάντα με ένα “πήδημα”, αλλά με διαδοχικά, με αποτέλεσμα την εκπομπή δευτερογενών φωτονίων φθορισμού με ενέργειες ίσες με τις διαφορές μεταξύ των ενεργειακών σταθμών που συμμετέχουν στις μεταπτώσεις. Οι ενέργειες αυτές εξαρτώνται από τον ατομικό αριθμό (Νόμος Moseley) και άρα είναι χαρακτηριστικές του στοιχείου στο οποίο ανήκει το άτομο. Δευτερογενής φθορισμός μικρότερης ενέργειας μπορεί να προκληθεί και από ένα φωτοηλεκτρόνιο που διαδίδεται στην εσωτερική μάζα του υλικού. Αν το ηλεκτρόνιο αυτό έχει υψηλή κινητική ενέργεια προκαλεί γεγονότα δημιουργίας φωτονίων όπως και τα θερμοιονικά ηλεκτρόνια. Τα δευτερογενή φωτόνια εκπέμπονται σε διαφορετικές κατευθύνσεις και είναι αναγκαστικά μικρότερης ενέργειας σε σχέση με την πρωτογενή ακτινοβολία.

Ένα τριτογενές αποτέλεσμα του φωτοηλεκτρικού φαινομένου είναι η εκπομπή ηλεκτρονίων Auger, που αποτελεί μια παραλλαγή στην εξέλιξη του μηχανισμού εκπομπής φωτονίων φθορισμού. Κατά τη διεργασία Auger, το φωτόνιο ακτίνων X που συνοδεύει την ανακατάληψη μιας ηλεκτρονικής οπής σε εσωτερική στοιβάδα, πριν ξεφύγει από το ιονισμένο άτομο, απορροφάται από κάποιο ηλεκτρόνιο της εξωτερικής στοιβάδας, το οποίο με τη σειρά του ξεφεύγει αφήνοντας το άτομο ως διπλά φορτισμένο

ίον. Το ηλεκτρόνιο σθένους που απομακρύνεται ονομάζεται ηλεκτρόνιο Auger και έχει καθορισμένη κινητική ενέργεια, η οποία ισούται με τη διαφορά της ενέργειας του φωτονίου της μετάπτωσης και της ενέργειας σύνδεσης του ηλεκτρονίου σθένους στον ατομικό πυρήνα.

Η κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου Auger δεν εξαρτάται από την ενέργεια του προσπίτοντος φωτονίου ακτίνων X που ιονίζει αρχικά το εσωτερικό ηλεκτρόνιο. Οποιαδήποτε ακτινοβολία X με ενέργεια αρκετή για τη δημιουργία οπής στην εσωτερική στοιβάδα μπορεί να είναι υπεύθυνη για την παραγωγή ενός ηλεκτρονίου Auger. Έτσι το φαινόμενο εκπομπής ηλεκτρονίων Auger επιτρέπει ακριβείς μετρήσεις της ενέργειας χημικών δεσμών που περιλαμβάνουν ηλεκτρόνια σθένους. Η τεχνική που χρησιμοποιείται για τέτοιου είδους μετρήσεις ονομάζεται *φασματοσκοπία Auger*.



Σχήμα 2: (α) Μεταπτώσεις ηλεκτρονίων που οδηγούν σε φθορισμό (β) Εκπομπή ηλεκτρονίου Auger

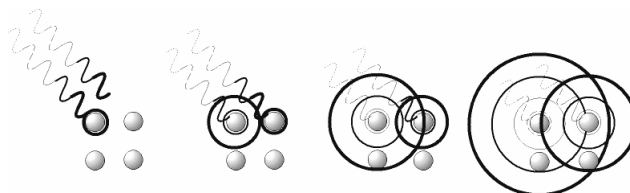
## 1.2 Περίθλαση ακτίνων X από κρυστάλλους και Νόμος του Bragg

### 1.2.1 Σκέδαση ακτίνων X

Όπως αναφέραμε παραπάνω, ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται στην πορεία διάδοσης ενός κύματος τίθεται σε εξαναγκασμένη ταλάντωση από το περιοδικά μεταβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο του κύματος αυτού. Η ταλάντωση στην οποία υποβάλλεται το κάθε ηλεκτρόνιο, ισοδύναμα η επιτάχυνση και η επιβράδυνσή του έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

Η ακτινοβολία που εκπέμπεται από ένα ταλαντούμενο ηλεκτρόνιο βρίσκεται σε φάση, είναι δηλαδή συμφασική με την προσπίπτουσα δέσμη ακτίνων X όταν έχουμε ελαστική σκέδαση. Η συμφασική αυτή σκέδαση μπορεί να θεωρηθεί ως μια ελαστική κρούση φωτονίου - ηλεκτρονίου, κατά την οποία ακτινοβολία επανεκπέμπεται προς

όλες τις κατευθύνσεις χωρίς απώλεια ενέργειας, δηλαδή στο ίδιο μήκος κύματος με την αρχική δέσμη. Όμως τα ηλεκτρόνια ενός ατόμου μπορούν να θεωρηθούν σαν σωματίδια που καταλαμβάνουν διαφορετικές θέσεις στο χώρο, επομένως μεταξύ των σκεδαζόμενων από αυτά κυμάτων λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της συμβολής. Δηλαδή τα ηλεκτρόνια γίνονται πηγές ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων, τα οποία με τη σειρά τους μας δίνουν μια εικόνα συμβολής, τη γνωστή μας εικόνα περίθλασης. Έτσι, το άτομο σκεδιάζει την ακτινοβολία σε βαθμό που εξαρτάται από τον αριθμό των ηλεκτρονίων που διαθέτει.



Σχήμα 3: Σχηματική αναπαράσταση της εξαναγκασμένης ταλάντωσης που υποβάλλεται μια περιοδική δομή από ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (<http://www.wi-kipedia.com>)

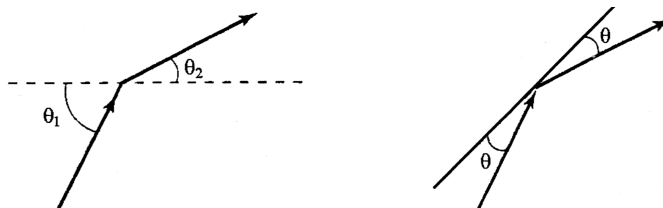
Σε ένα στερεό υλικό, η πρωτογενής δέσμη σκεδιάζεται ταυτόχρονα από πολλά σωματίδια και οι δευτερογενείς δέσμες μπορεί σε κάποιες διευθύνσεις να συμβάλουν και να υπερτεθούν ενισχυτικά. Κάτι τέτοιο συμβαίνει αν το στερεό παρουσιάζει περιοδική δομή. Στην περίπτωση αυτή παρατηρούνται φαινόμενα ατομικής περίθλασης.

Η περίθλαση σε κρύσταλλο είναι ανάλογη με την περίθλαση του φωτός από οπτικό φράγμα. Η περιοδική διάταξη των ατόμων στον κρύσταλλο μπορεί να αποτελέσει τρισδιάστατο φράγμα περίθλασης ακτίνων X, επειδή αυτές έχουν μήκη κύματος συγκρίσιμα με τις αποστάσεις μεταξύ των ατόμων.

Οι συνθήκες υπό τις οποίες παρατηρείται το φαινόμενο της περίθλασης ή ακριβέστερα, της εποικοδομητικής συμβολής σε ορισμένες διευθύνσεις είναι αντικείμενο μαθηματικής ανάλυσης που λαμβάνει υπόψη τις χαρακτηριστικές παραμέτρους της κρυσταλλικής δομής και της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Οι εξισώσεις που παράχθηκαν από τον Max von Laue παρέχουν μία αυστηρή μαθηματικά τεχνική για την περιγραφή της περίθλασης από τρισδιάστατες κρυσταλλικές δομές, αλλά ο W. L. Bragg ανέπτυξε μια απλούστερη και πιο κατανοητή μαθηματική επεξεργασία, τις βασικές αρχές της οποίας θα δούμε στη συνέχεια.

Ο Bragg απέδειξε ότι η περίθλαση μπορεί να περιγραφεί με τη χρήση γεωμετρίας ανάκλασης, παρόλο που δεν συμβαίνει κάτι τέτοιο στους κρυστάλλους. Θεωρείται γωνία ανάκλασης  $\vartheta$  σε νοητό επίπεδο, η οποία σχετίζεται με τη γωνία πρόσπτωσης  $\vartheta_1$  μιας δέσμης και τη γωνία περίθλασης  $\vartheta_2$  ως εξής:

$$\vartheta = \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{2}$$



Σχήμα 4: “Προσομοίωση” περίθλασης υπό γωνία  $\theta$  σε νοητό επίπεδο στον κρύσταλλο.

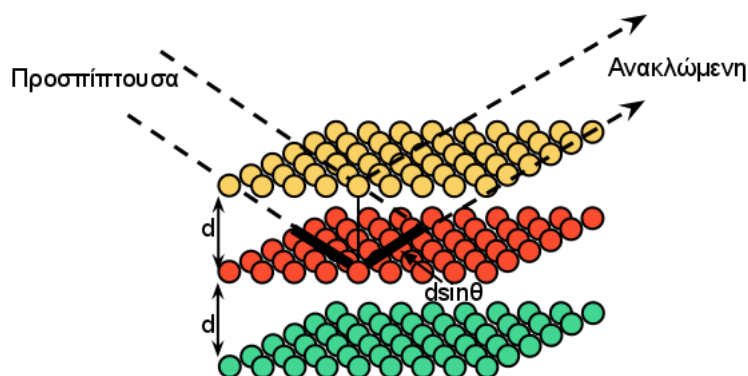
Το επίπεδο ανάκλασης κατά Bragg, είναι το επίπεδο των ατόμων πάνω στο οποίο θεωρείται ότι γίνεται η ανάκλαση, είναι κάθετο στο διάνυσμα της διαφοράς των διανυσμάτων περίθλασης και πρόσπτωσης. Εκείνο που κρατάμε από αυτή τη θεώρηση, είναι ότι τώρα τα επίπεδα ανάκλασης που ορίζονται έτσι, αποδεικνύεται ότι είναι παράλληλα με τα πραγματικά πλεγματικά επίπεδα που περιγράφονται από τους δείκτες Miller. ( $hkl$ )

Η προσέγγιση του Bragg βασίζεται στην υπόθεση ότι τα κρυσταλλικά επίπεδα στα στερεά, συμπεριφέρονται σαν ημιδιαφανή κάτοπτρα στην ακτινοβολία  $X$  ανακλώντας ένα μέρος των ακτίνων, ενώ το υπόλοιπο να διέρχεται και να ανακλάται από τα επόμενα επίπεδα. Σύμφωνα με το Νόμο του Bragg, μια οικογένεια επιπέδων  $hkl$  με το καθένα να έχει απόσταση  $d$  το επόμενο, δεχόμενο μονοχρωματική ακτινοβολία υπό ορισμένη γωνία  $\theta$  θα δίνει χροσσούς ενισχυτικής συμβολής όταν ικανοποιείται η ακόλουθη σχέση:

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda \quad (0.0.1)$$

Όπου πρέπει να σημειωθεί ότι η απόσταση  $d$  δεν είναι η πραγματική απόσταση μεταξύ των ατόμων, αλλά συνδέεται με την πραγματική πλεγματική σταθερά  $a$  από την ακόλουθη σχέση:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + \ell^2}{a^2} \quad (0.0.2)$$



Σχήμα 5: Περίθλαση ακτίνων  $X$  από διαδοχικά κρυσταλλικά επίπεδα.

Η τεχνική της περίθλασης ακτίνων X χρησιμοποιείται από τις αρχές του 20ου αιώνα για τον χαρακτηρισμό κρυσταλλικών στερεών, δηλαδή την εύρεση της κρυσταλλικής δομής τους και αποτελεί μια από θεμελιώδεις τεχνικές των επιστημών της φυσικής στερεάς κατάστασης. Από άποψη χημείας επίσης, τα πειραματικά δεδομένα περίθλασης παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο για την κατανόηση των στερεών φάσεων ενός υλικού. Ο προσδιορισμός των αποστάσεων μεταξύ των ατόμων και των γωνιών δεσμών στα ανόργανα στερεά για παράδειγμα, γίνεται σχεδόν αποκλειστικά με περίθλαση ακτίνων X.

Γενικότερα με πειράματα περίθλασης ακτίνων X, μπορούμε να μετρήσουμε τις μέσες αποστάσεις μεταξύ κρυσταλλικών επιπέδων, να αναγνωρίσουμε τη δομή ενός υλικού, να αναγνωρίσουμε τον προσανατολισμό ενός κρυστάλλου κ.ά.

Στο δικό μας πείραμα, ασχοληθήκαμε και με τα τρία παραπάνω χρησιμοποιώντας την τεχνική της **περιθλασιμετρίας σκόνης**, καθώς το υλικό μας περιέχει μονοκρυστάλλους με διαφορετικούς προσανατολισμούς και σε κάθε δυνατή γωνιακή θέση.

### 1.2.2 Ένταση περιθλωμένης δέσμης ακτίνων X από κρύσταλλο

Ένα μέτρο της έντασης της ακτινοβολίας που προκύπτει από τη σκέδαση των ακτίνων X σε ένα άτομο είναι ο **ατομικός παράγοντας σκέδασης** ( $f$ ), που χαρακτηρίζει ένα συγκεκριμένο είδος ατόμου και είναι ανάλογος του αριθμού των ηλεκτρονίων του, δηλαδή εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό  $Z$ . Καθώς η ένταση της ακτινοβολίας σκέδασης εξαρτάται από τη γωνία σκέδασης ( $\vartheta$ ) αλλά και από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας ( $\lambda$ ), ο ατομικός παράγοντας σκέδασης ενός στοιχείου καταχωρείται συνήθως ως συνάρτηση του λόγου  $\sin \vartheta / \lambda$ , σε διεθνείς πίνακες αναφοράς κρυσταλλογραφικών δεδομένων. Έχει ένα πραγματικό ( $f_1$ ) και ένα φανταστικό μέρος ( $f_2$ ) το οποίο ορίζεται από την ατομική ενεργό διατομή φωτοαπορρόφησης.

$$f(0) = f_1 + if_2, \quad f_2 = \frac{\sigma_\alpha}{2r_e\lambda} \quad (0.0.3)$$

Το πραγματικό μέρος του ατομικού παραγοντα σκέδασης σχετίζεται με το φανταστικό με τη σχέση Kramers-Kronig:

$$f_1 = Z^* + \frac{1}{\pi r_e hc} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^2 \sigma_\alpha(\varepsilon)}{E^2 - \varepsilon^2} d\varepsilon \quad (0.0.4)$$

Σε υψηλές ενέργειες το  $f_1$  πλησιάζει το  $Z^*$ , το οποίο διαφέρει από τον ατομικό αριθμό  $Z$  κατά μια μικρή σχετικιστική διόρθωση.

$$Z^* = Z - \left( \frac{Z}{82.5} \right)^{2.37} \quad (0.0.5)$$

Για την ακρίβεια, σύμφωνα με τη θεωρία, η ένταση της ακτινοβολίας που ανακλάται από έναν κρύσταλλο είναι ανάλογη του τετραγώνου του μέτρου του **παράγοντα δομής**. Η ποσότητα αυτή περιγράφεται από την ακόλουθη σχέση:

$$F = \sum_n f_n e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)} \quad (0.0.6)$$

όπου  $f_n$  ο παράγοντας σκέδασης του κάθε στοιχείου του κρυστάλλου (αν αποτελείται από τρία είδη ατόμων τότε έχουμε τρεις παράγοντες σκέδασης που πρέπει να λάβουμε υπόψη για τον υπολογισμό του  $F$ ),  $x_n, y_n, z_n$  οι συντελεστές των διανυσμάτων που πλέγματος που μας δίνουν τις πλεγματικές θέσεις των ιόντων και  $hkl$  οι γνωστοί μας δείκτες Miller.

$$I_\pi \propto F_{hkl} \cdot F_{hkl}^* \iff I_\pi \propto |F_{hkl}|^2 \quad (0.0.7)$$

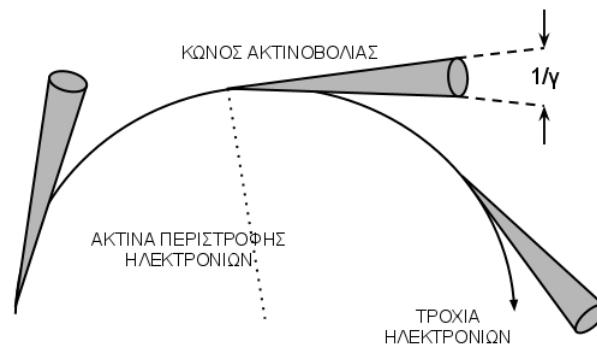
### 1.3 Ακτινοβολία συγχρότρου

Η ακτινοβολία συγχρότρου πήρε το όνομά της από ένα συγκεκριμένο είδος επιταχυντή, αλλά ο όρος χρησιμοποιείται γενικότερα για να περιγράψει την ακτινοβολία που παράγεται από φορτισμένα σωματίδια που κινούνται με σχετικιστικές ταχύτητες σε μαγνητικά πεδία. Η ακτινοβολία αυτή παράγεται συνήθως σε αποθηκευτικούς δακτύλιους, είτε από μαγνήτες κάμψης (BM) είτε από μαγνήτες ταλάντωσης δέσμης (ID).

#### 1.3.1 Μαγνήτες κάμψης δέσμης

Η Ευρωπαϊκή Εγκατάσταση Ακτινοβολίας Συγχρότρου (ESRF) στην Γκρενόμπλ της Γαλλίας, υπήρξε η πρώτη πηγή ακτίνων X τρίτης γενιάς παγκοσμίως και ξεκίνησε να χρησιμοποιείται από χρήστες το 1994. Η ενέργεια των ηλεκτρονίων στον δακτύλιο του ESRF είναι 6 GeV και το ρεύμα των ηλεκτρονίων είναι περίπου 200 mA, ενώ το πεδίο που παράγεται από τους μαγνήτες κάμψης είναι της τάξης των 0.8 Tesla. Η γωνία της δέσμης που παράγεται από έναν τέτοιο μαγνήτη είναι  $1/\gamma = 0.08 \text{ mrad}$ , θεωρώντας ότι βλέπουμε το μαγνήτη μέσα από ένα διάφραγμα  $1 \text{ mm}^2$  και σε απόσταση 20 μέτρων από το σημείο παραγωγής των ακτίνων X. Πειραματικοί θάλαμοι που χρησιμοποιούν μαγνήτες κάμψης σαν πηγή ακτινοβολίας, κάνουν συνήθως χρήση φακών για την εστίαση της δέσμης.

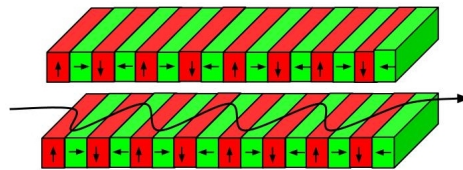




Σχήμα 6: Παραγωγή ακτίνων X από μαγνήτες κάμψης

### 1.3.2 Μαγνήτες ταλάντωσης δέσμης

Ένας άλλος πιο αποτελεσματικός τρόπος παραγωγής ακτίνων X, είναι να θέσουμε σε ταλάντωση τα ηλεκτρόνια που περιφέρονται στον αποθηκευτικό δακτύλιο του συγχρότρου, στα ευθύγραμμα τμήματα της εγκατάστασης. Κάτι τέτοιο επιτυγχάνεται από σειρές μαγνητών που παράγουν ένα πεδίο το οποίο εναλλάσσεται περιοδικά κατά μήκος της συστοιχίας.



Σχήμα 7: Ένας μαγνήτης ταλάντωσης δέσμης. Βλέπουμε την πόλωση του κάθε επιμέρους μαγνήτη και την τροχιά ταλάντωσης των ηλεκτρονίων

Ενώ για τους μαγνήτες κάμψης δέσμης οι βασικές παράμετροι ήταν το σχετικιστικό  $\gamma$  και η γωνιακή συχνότητα  $\omega_0$ , για τους μαγνήτες ταλάντωσης δέσμης είναι το  $\gamma$  και η χωρική περίοδος  $\lambda_u$ . Επιπλέον χρειαζόμαστε ένα νέο μέγεθος για να χαρακτηρίσουμε το πλάτος των ταλαντώσεων. Για λόγους ευκολίας χρησιμοποιούμε τη μέγιστη γωνιακή απόκλιση από τον άξονα του μαγνήτη ταλάντωσης, η τιμή της οποίας δίνεται από τη σχέση  $\frac{1}{\sqrt{N}\gamma}$  όπου  $N$  ο αριθμός των περιόδων ταλάντωσης των ηλεκτρονίων (τυπικά γύρω στις 50). Έτσι έχει οριστεί η παράμετρος  $K$ , η οποία είναι χαρακτηριστικό του μαγνήτη ταλάντωσης δέσμης και μπορεί να εκφραστεί ως προς το μέγιστο μαγνητικό πεδίο  $B_0$  του μαγνήτη με την ακόλουθη σχέση:

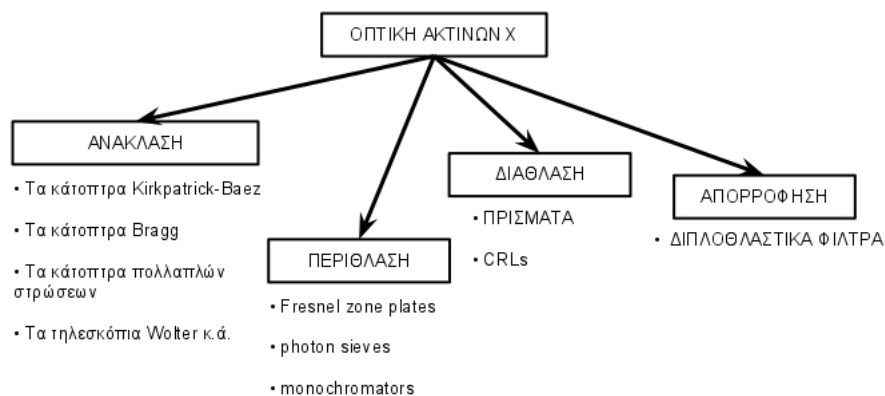
$$K = \frac{eB_0}{mck_u} = 0.934\lambda_u[cm]B_0[T] \quad (0.0.8)$$

όπου  $k_u = 2\pi/\lambda_u$ .

## 1.4 Οπτική ακτίνων X

Η οπτική ακτίνων X είναι ο κλάδος της οπτικής που ασχολείται με τους τρόπους που μπορούμε να κατευθύνουμε την ακτινοβολία αυτή αντί για το ορατό φως. Μια από τις πρώτες προκλήσεις για την οπτική ακτίνων X εντοπίστηκε από τον ίδιο τον Rontgen το πρώτο μήνα μετά την ανακάλυψή του. Ενώ οι φακοί για το ορατό φως κατασκευάζονται από διαφανή υλικά τα οποία έχουν δείκτες διάθλασης σημαντικά μεγαλύτερους από το 1, για τις ακτίνες X ο δείκτης διάθλασης είναι λίγο μικρότερος από τη μονάδα. Οι βασικές μέθοδοι λοιπόν, που χρησιμοποιούνται για αυτά τα μήκη κύματος είναι η ανάκλαση, η περίθλαση και η συμβολή.

### Κατηγοριοποίηση των οπτικών μέσων για ακτίνες X

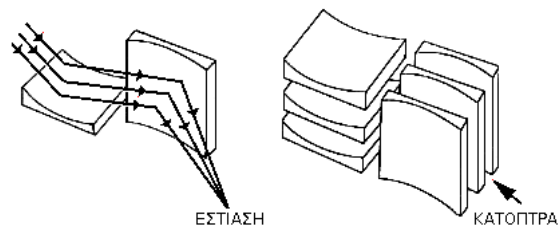


Ο δείκτης διάθλασης ενός οπτικού μέσου στο φάσμα των ακτίνων X μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$\tilde{n} = 1 - \delta + i\beta = 1 - \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} N_{at} (f_1 - if_2) \quad (0.0.9)$$

όπου  $\delta$  είναι η απόκλιση του δείκτη διάθλασης από τη μονάδα,  $\beta$  ο δείκτης απορρόφησης,  $\lambda$  το μήκος κύματος της ακτινοβολίας,  $N_{at}$  ο αριθμός των ατόμων ανά όγκο,  $r_0$  η κλασική ηλεκτρονική ακτίνα ( $r_0 = 2.82 \cdot 10^{-23} \text{ cm}$ ) και  $f_1$  και  $f_2$  το πραγματικό και φανταστικό μέρος του ατομικού παράγοντα σκέδασης. Έτσι, στο φάσμα των ακτίνων X ο δείκτης διάθλασης είναι πολύ κοντά στη μονάδα.

Στα κάτοπτρα ακτίνων X η κεντρική ιδέα είναι να προκαλούμε διαδοχικές ανακλάσεις μιας δέσμης ακτίνων X πάνω σε παραβολικά και υπερβολικά κάτοπτρα (Σχήμα 9). Τέτοιου είδους ανακλάσεις οδηγούν σταδιακά σε εστίαση μιας δέσμης ακτίνων X.

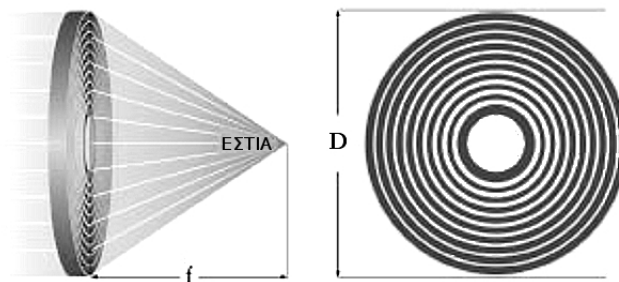


Σχήμα 8: Διατάξεις κατόπτρων Kirkpatrick-Baez (<http://www.imt.kit.edu>)

Τα περιθλαστικά μέσα όπως οι πλάκες ζώνης Fresnel (Fresnel zone plates), βασίζονται στον τρόπο λειτουργίας μιας pinhole κάμερας. Η ακτινοβολία περνά μέσα από μια μικροσκοπική οπή, περιθλάται και μας δίνει ένα κυκλικό δίσκο περίθλασης. Βέβαια, η διακριτική της ικανότητα περιορίζεται λόγω της περίθλασης.

$$\sin\theta = 1.22 \cdot \frac{\lambda}{D} \quad (0.0.10)$$

όπου  $\lambda$  το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και  $D$  η διάμετρος της οπής.



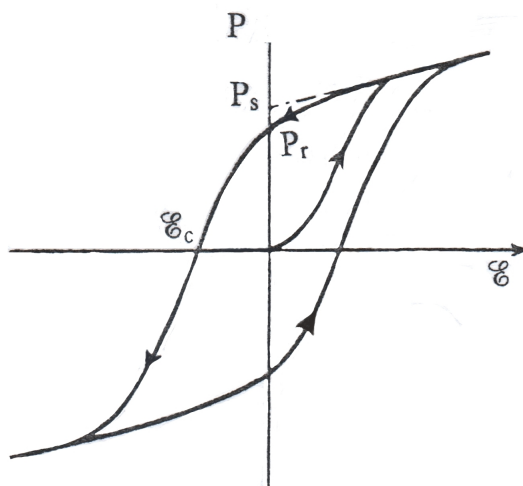
Σχήμα 9: Fresnel zone plate (<http://www.imt.kit.edu>)

## 1.5 Σιδηροηλεκτρικά υλικά

### 1.5.1 Γενικά χαρακτηριστικά

Γνωρίζουμε ότι στα διηλεκτρικά υλικά, η επαγόμενη πόλωση παρουσιάζει γραμμική εξάρτηση από το εξωτερικά εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο. ( $\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$ ) Υπάρχουν όμως κατηγορίες ιοντικών κρυστάλλων που δεν συμπεριφέρονται με αυτόν τον τρόπο, αλλά εμφανίζουν φαινόμενα υστέρησης κατά τα οποία η μεταβολή της πόλωσης υστερεί σε μεταβολές του ηλεκτρικού πεδίου. Ένα τέτοιο υλικό μπορεί να παρουσιάζει πόλωση ακόμα και όταν δεν υπάρχει εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, να έχει δηλαδή αυθόρμητη πόλωση. Από τα σημαντικότερα και πιο ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά ενός σιδηροηλεκτρικού υλικού είναι η καμπύλη υστέρησης της πόλωσης σαν συνάρτηση του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου και δεν είναι τίποτα άλλο από μια στατιστική καταγραφή της πολωτικής συμπεριφοράς του υλικού.

Στο επόμενο σχήμα μπορούμε να καταλάβουμε πως συμπεριφέρεται ένα σιδηροηλεκτρικό υλικό σε ένα ομογενές εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο το οποίο αυξάνει γραμμικά με το χρόνο.



Σχήμα 10: Καμπύλη υστέρησης σε ένα σιδηροηλεκτρικό υλικό (ΦΥΣΙΚΗ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ, Τόμος Ι)

Το διάνυσμα της αυθόρμητης πόλωσης σε ένα σιδηροηλεκτρικό υλικό δεν έχει την ίδια διεύθυνση σε όλη την έκταση του κρυστάλλου, αλλά παρουσιάζει ορισμένες “προτιμώμενες” κατευθύνσεις που ποικίλουν από υλικό σε υλικό και εντοπίζονται σε συγκεκριμένες κάθε φορά περιοχές, γνωστές ως **σιδηροηλεκτρικές**. Σε μια τέτοια περιοχή η πόλωση είναι ομοιόμορφη και με καθορισμένη κατεύθυνση. Έτσι, με το διάνυσμα να ποικίλει σε κάθε σιδηροηλεκτρική περιοχή, έχουμε την ολική πόλωση του υλικού ίση με μηδέν. Αν όμως εφαρμοστεί εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο,

οι σιδηροηλεκτρικές αυτές περιοχές θα αρχίσουν να ακολουθούν το διάνυσμα του πεδίου, με άλλα λόγια, μία μετά την άλλη η κάθε περιοχή θα γίνεται ομόρροπη με το ηλεκτρικό πεδίο που εφαρμόζεται.

Αυτή η συμπεριφορά αποτυπώνεται στο προηγούμενο σχήμα, όπου βλέπουμε την ολική πόλωση του υλικού σαν αθροιστικό φαινόμενο στοιχειωδών διπολικών ροπών των σιδηροηλεκτρικών περιοχών. Έτσι, με την αύξηση του εξωτερικού πεδίου έχουμε και αύξηση της πόλωσης του υλικού έως κάποια τιμή κορεσμού, όπου όλες οι σιδηροηλεκτρικές περιοχές έχουν θεωρητικά παράλληλο διάνυσμα πόλωσης με το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. Στη συνέχεια όμως, με την ελάττωση της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου η πόλωση δεν ακολουθεί τον ίδιο δρόμο. Πλέον, για μηδενικό ηλεκτρικό πεδίο η πόλωση δεν είναι μηδενική αλλά έχει τιμή  $P_r$ , που ονομάζουμε **παραμένουσα πόλωση (remnant polarization)**. Για το μηδενισμό της πόλωσης θα πρέπει να εφαρμόσουμε ένα ηλεκτρικό πεδίο, αντίρροπο του αρχικού και ίσου με  $\mathcal{E}_c$ , γνωστό ως **συνεκτικό πεδίο (coercive field)**. Όλα τα παραπάνω βεβαίως, χαρακτηρίζουν τα σιδηροηλεκτρικά υλικά πάνω από μία χαρακτηριστική θερμοκρασία για το κάθε υλικό, τη θερμοκρασία Curie ( $T_c$ ). Για θερμοκρασίες που ξεπερνούν την  $T_c$  το υλικό παύει να είναι σιδηροηλεκτρικό.

### 1.5.2 Σιδηροηλεκτρικές Περιοχές

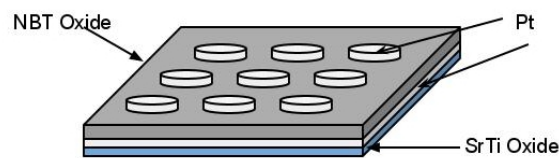
Όπως αναφέραμε παραπάνω, ένας μακροσκοπικός κρύσταλλος σιδηροηλεκτρικού μέσου σε θερμοκρασία κάτω της θερμοκρασίας μετάβασης  $T_c$  δεν παρουσιάζει απαραίτητα αυθόρμητη πόλωση. Αυτό διότι η διεύθυνση της πόλωσης δεν είναι η ίδια σε όλη την έκταση του κρυστάλλου. Το δείγμα του στερεού στη σιδηροηλεκτρική του φάση διαιρείται σε περιοχές, τις **σιδηροηλεκτρικές περιοχές**, καθεμιά ομοιόμορφα πολωμένη. Οι διαχωριστικές επιφάνειες μεταξύ των περιοχών ονομάζονται τοιχώματα των σιδηροηλεκτρικών περιοχών. Τα τοιχώματα αυτά στην πραγματικότητα δεν είναι επιφάνειες, αλλά λεπτές περιοχές με πάχος ίσο με δύο ή τρεις πλεγματικές σταθερές που διαχωρίζουν περιοχές αντίθετης πόλωσης. Με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου τα τοιχώματα με πόλωση ομόρροπη μετακινούνται έτσι ώστε οι εν λόγω περιοχές να μεγαλώσουν εις βάρος των αμέσως γειτονικών τους περιοχών αντίθετης πόλωσης, οι οποίες με την αύξηση της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου τείνουν να εξαφανιστούν. Για κάποια τιμή της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου η πόλωση του στερεού γίνεται ομοιόμορφη σε όλο τον κρύσταλλο, παράλληλη με το πεδίο.

### 1.5.3 Απεικόνιση σιδηροηλεκτρικών περιοχών

Στα σιδηροηλεκτρικά υλικά, κατάσταση μη μηδενικής πόλωσης μπορεί να επιτευχθεί με την εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου με τιμή μεγαλύτερη εκείνης του συνεκτικού πεδίου. Ένα αρκετά ισχυρό πεδίο οδηγεί σε επαναπροσανατολισμό των σιδηροηλεκτρικών περιοχών έτσι ώστε να γίνουν παράλληλες με το διάνυσμα του ηλεκτρικού πεδίου. Η διαδικασία μεταγωγής ή αλλιώς αντιστροφής της πόλωσης

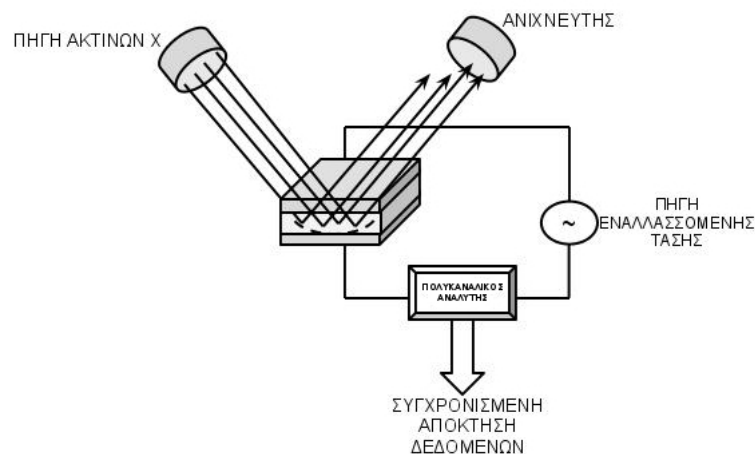
των περιοχών αυτών ονομάζεται *polarization switching* και είναι μια αντιστρέψιμη διαδικασία.

Η διαδικασία αντιστροφής της ηλεκτρικής πόλωσης των σιδηροηλεκτρικών περιοχών ενός υλικού, μπορεί να μελετηθεί πλήρως με τη χρήση ηλεκτροδίων τις τάξεις μικρομέτρων ή ακόμη και νανομέτρων, με την αναλυτική εξέταση και μέτρηση των ρευμάτων που εμφανίζονται ως αποτέλεσμα της εφαρμογής κάποιου εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Με την εφαρμογή δύο πολύ λεπτών ηλεκτροδίων στην επάνω και κάτω επιφάνεια του υλικού μας, δημιουργούμε ένα μικροσκοπικό πυκνωτή ο οποίος έχει στο εσωτερικό του ως διηλεκτρικό το δείγμα μας. Στην περίπτωση μας για την επίτευξη όσο γίνεται πιο τοπικών μετρήσεων, είχαμε τοποθετημένα ηλεκτρόδια λευκόχρυσου (Pt) διαμέτρου 300μm, σε διαφορετικές θέσεις πάνω στην επιφάνεια του υλικού μας και κάτω από αυτό, ένα λεπτό στρώμα λευκόχρυσου (κάτω ηλεκτρόδιο), το οποίο με τη σειρά του βρίσκεται πάνω σε ένα υπόστρωμα SrTiO<sub>3</sub>.



Σχήμα 11: Σχηματική απεικόνιση του δείγματος μας

Για να μελετήσει κανείς καλύτερα το *polarization switching*, πέρα από τη μέτρηση των ρευμάτων που αναφέραμε παραπάνω, μπορεί να χρησιμοποιήσει την οπτική απεικόνιση των σιδηροηλεκτρικών περιοχών μέσα σε ένα κύκλωμα RC. Η οπτική απεικόνιση μπορεί να γίνει με περίθλαση ακτίνων X από ακτινοβολία συγχρότρου και σε συνδυασμό με τη χρήση των ηλεκτροδίων, μπορεί κανείς να πετύχει την ταυτόχρονη μέτρηση του ρεύματος των υπό μελέτη περιοχών.

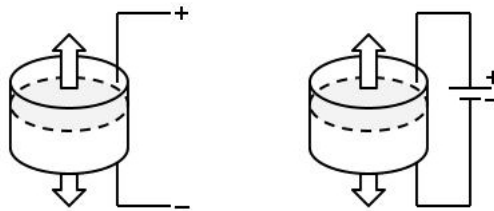


Σχήμα 12: Περιληπτική σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης

## 1.6 Πιεζοηλεκτρισμός

### Ευθύ και αντίστροφο πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο

Ορισμένοι κρύσταλλοι αναπτύσσουν ένα εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο όταν υπόκεινται σε μηχανική τάση. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως **πιεζοηλεκτρισμός**. Η πόλωση που εμφανίζεται κατά την συμπίεση είναι ιοντική, αποτέλεσμα της συσσώρευσης ηλεκτρικού φορτίου. Πρώτη επίδειξη του ευθέως πιεζοηλεκτρικού φαινομένου έγινε από τα αδέρφια Pierre και Jacques Curie το 1880, ενώ το αντίστροφο προβλέφθηκε μαθηματικά από τον G. Lippmann ένα χρόνο αργότερα. Κατά το αντίστροφο πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο, κάποιο εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο δημιουργεί μηχανική τάση και θα αποτελέσει το βασικό μας σημείο μελέτης.



Σχήμα 13: Ευθύ και αντίστροφο πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο

Το φαινόμενο του πιεζοηλεκτρισμού οφείλεται στις μετατοπίσεις των ιόντων μέσα στον κρύσταλλο σαν αποτέλεσμα της εφαρμοζόμενης μηχανικής τάσης. Οι μετατοπίσεις αυτές μπορεί είτε να αλλοιώσουν τη συμμετρική κατανομή των φορτίων των ιόντων που υπάρχουν στον κρύσταλλο, είτε να αυξήσουν τις ήδη υπάρχουσες κρυσταλλικές ατέλειες.

Απαραίτητη προϋπόθεση για να είναι ένας κρύσταλλος πιεζοηλεκτρικός είναι η μοναδιαία κυψελίδα να μην έχει κέντρο συμμετρίας. Για παράδειγμα, ο κρύσταλλος του NaCl έχει κέντρο αντιστροφής. Η εφαρμογή μηχανικής τάσης μετατοπίζει τα ιόντα  $\text{Cl}^-$  σε συμμετρικές και πάλι θέσεις ως προς το κεντρικό ιόν  $\text{Na}^+$  οπότε ο κρύσταλλος εξακολουθεί να μην εμφανίζει πόλωση.

Όμως, η έλλειψη κέντρου συμμετρίας είναι μεν αναγκαία, αλλά όχι ικανή συνθήκη για να δώσει την ιδιότητα αυτή σε έναν κρύσταλλο. Έτσι, από τις 32 κρυσταλλικές ομάδες, οι 21 δεν έχουν κέντρο συμμετρίας, 20 από αυτές είναι υποψήφιες να εμφανίσουν το φαινόμενο του πιεζοηλεκτρισμού αλλά μόνο ένας μικρός αριθμός από αυτές τελικά το εμφανίζει σε βαθμό που μπορεί να μετρηθεί.

Για το ευθύ πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο το μετρούμενο φυσικό μέγεθος είναι η διηλεκτρική μετατόπιση  $D$  και ισχύει η σχέση:

$$D_i = d_{ikl} \sigma_{kl} \quad (0.0.11)$$

όπου  $d_{ikl}$  είναι ο πιεζοηλεκτρικός τανυστής φορτίου.

$$d_{ikl} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (0.0.12)$$

Αντίστοιχα για το αντίστροφο πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο έχουμε:

$$\varepsilon_{ij} = d_{kij} E_k \quad (0.0.13)$$

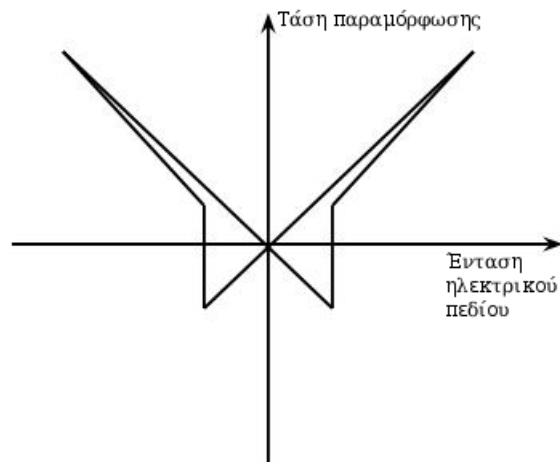
όπου  $\varepsilon$  η ελαστική παραμόρφωση και  $E$  το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο.

Όπως είπαμε πιο πάνω η εφαρμογή ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου επιφέρει αλλαγή στην πόλωση ενός σιδηροηλεκτρικού υλικού καθώς όλες οι σιδηροηλεκτρικές περιοχές τείνουν να γίνουν παράλληλες προς το ηλεκτρικό πεδίο, με αποτέλεσμα το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο να γίνεται πιο έντονο με την αύξηση της έντασης του πεδίου. Μάλιστα περιμένουμε με βάση τις προηγούμενες σχέσεις γραμμική αύξηση της τάσης παραμόρφωσης, αλλά έως ενός σημείου.

Έστω μια μοναδιαία κυψελίδα με πόλωση  $\vec{P}$ . Αν αρχικά η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου είναι μηδέν, η παραμόρφωση της μοναδιαίας κυψελίδας θα είναι και αυτή μηδέν. Με την εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου ομόρροπου της πόλωσης ( $\vec{E} \uparrow \vec{P}$ ), η σταδιακή αύξηση της έντασης θα προκαλέσει τη διαστολή της κυψελίδας στη διεύθυνση του πεδίου, εφόσον αυτή αρχίσει να διαρρέεται από ρεύμα, συμβεί δηλαδή ηλεκτρική εκκένωση.

Αντίθετα, αν το ηλεκτρικό πεδίο που θα εφαρμόσουμε είναι αντίρροπο της πόλωσης της κυψελίδας ( $\vec{E} \downarrow \vec{P}$ ), αυτή θα αρχίσει να συστέλλεται με την αύξηση της έντασης του πεδίου μέχρι τη στιγμή που θα αντιστραφεί η πόλωσή της και θα γίνει ομόρροπη του πεδίου (polarization switching). Από το σημείο αυτό και μετά η κυψελίδα μας θα αρχίσει και πάλι να διαστέλλεται μέχρι την ένταση διαρροής του ηλεκτρικού πεδίου. Αν επιχειρήσει κανείς να καταγράψει αυτή τη συμπεριφορά θα περιμένει να δει κάτι σαν αυτό που φαίνεται στο επόμενο διάγραμμα όπου βλέπουμε την τάση παραμόρφωσης σαν συνάρτηση του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου.





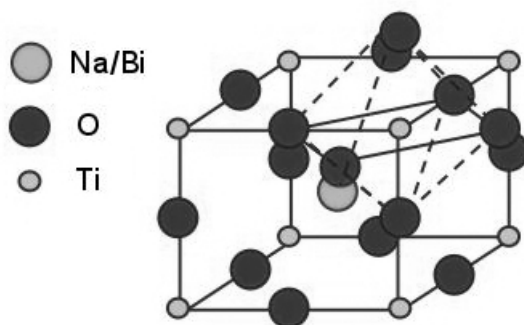
Σχήμα 14: Σχηματική αναπαράσταση ενός θεωρητικού διαγράμματος “πεταλούδας”.

## Κεφάλαιο 2:

### Μελέτη λεπτών φιλμ $\text{Na}_{0.5} \text{Bi}_{0.5} \text{TiO}_3$

#### 2.1 Κρυσταλλική Δομή

Σε θερμοκρασία δωματίου, το  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  έχει δομή περοφσκίτη η οποία παίρνει το όνομά της από το ορυκτό  $\text{CaTiO}_3$  και αφορά στερεά με γενικό τύπο  $\text{ABX}_3$ . Η δομή αυτή μπορεί να περιγραφεί με μία θεμελιώδη κυβική κυψελίδα με άτομα B στις κορυφές, η οποία ονομάζεται κυψελίδα τύπου-A επειδή το άτομο A του γενικού τύπου τοποθετείται στο κέντρο της κυψελίδας - στην περίπτωσή μας άτομα Na και Bi. Τα άτομα B συντάσσονται σε οκτάεδρα ατόμων X ( $\text{BX}_6$ ), ενώ το άτομο A συντάσσεται με τα οκτώ άτομα B στις κορυφές και με τα δώδεκα άτομα X στα κέντρα των ακμών της κυψελίδας.



Σχήμα 15: Κρυσταλλική δομή περοφσκίτη

Περαιτέρω κρυσταλλογραφική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στο Institut Laue-Langevin (ILL)<sup>2</sup>, έχει αποκαλύψει ότι στην οκταεδρική του φάση (5 έως 528 βαθμούς Kelvin), το υλικό κατατάσσεται στην κρυσταλλογραφική ομάδα  $R3c$  και παρουσιάζει γωνιακή παραμόρφωση μεταξύ των δεσμών που συγκρατούν τα οκτάεδρα που έχουν στις κορυφές τους οξυγόνα ( $\omega=8.24^\circ$ ), σταθερές πλέγματος  $a_H = 5.4887\text{\AA}$  και  $c_H = 13.5048\text{\AA}$  (εξαγωνικό) και όγκο της στοιχειώδους κυψελίδας  $V=352.33\text{\AA}^3$ .

Στους πίνακες I και II της επόμενης σελίδας υπάρχουν τα δεδομένα με βάση τα οποία μπορούμε να προσδιορίσουμε τις θέσεις των ιόντων Na, Bi, Ti και οξυγόνου στον κρύσταλλο για κάθε διαφορετική φάση του υλικού σε καρτεσιανό σύστημα αναφοράς - στον Πίνακα III τα στοιχεία που μας ενδιαφέρουν - και στο Σχήμα 16 φαίνεται πως τα οκτάεδρα με τα οξυγόνα είναι κεκλιμένα κατά γωνία  $\omega$ . Οι άδειοι κύκλοι παριστάνουν κρυσταλλικές θέσεις όπου μπορεί να βρίσκονται ιόντα νατρίου ή βισμούθιου.

<sup>2</sup>Το ILL αποτελεί τον πιο σύγχρονο πυρηνικό αντιδραστήρα στον κόσμο για ερευνητικούς σκοπούς. Η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε είναι η περίθλαση νετρονίων.

Πίνακας I: Θέσεις των ιόντων Na, Bi, Ti και Οξυγόνου συναρτήσει των κρυσταλλογραφικών σταθερών s, t, e, d.<sup>3</sup>

Στοιχείο	Αριθμός Ατόμων	$x$	$y$	$z$
$Na/Bi$	6	0.00	0.00	$s + 0.25$
$Ti$	6	0.00	0.00	$t$
$O$	18	$1/6 - 2e - 2d$	$1/3 - 4d$	$1/12$

Πίνακας II: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα σύμφωνα με τους Jones and Thomas<sup>4</sup>

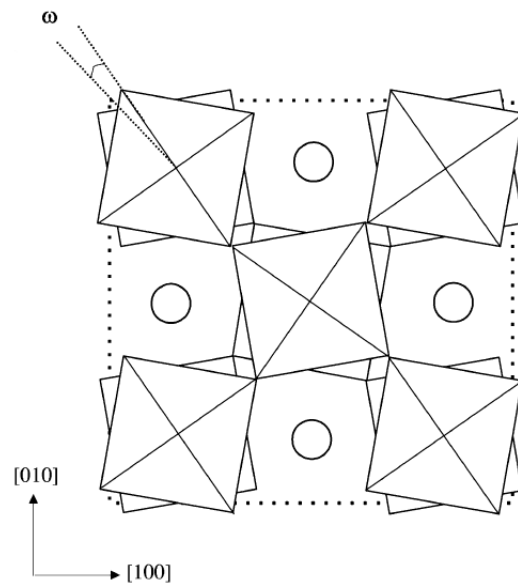
Χημικός τύπος	$Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$		
Μοριακό βάρος	211.88		
Δείγμα	Σκόνη		
Είδος ακτινοβολίας	Νετρόνια		
Μήκος κύματος (Å)	1.594		
Κρυσταλλικό σύστημα	Οκταεδρικό	Τετραγωνικό	Κυβικό
Θερμοκρασία (K)	293	673	873
Κρυσταλλογραφική ομάδα	R3c	P4bm	Pm3m
$a_H$ (Å)	5.4887	-	-
$c_H$ (Å)	13.5048	-	-
$a_P$ (Å)	-	5.5179	3.91368
$c_P$ (Å)	-	3.9073	-
$\alpha, \beta, \gamma$ (°)	90, 90, 120	90, 90, 90	90, 90, 90
$\alpha_P$ (°)	89.83	-	-
Όγκος κυψελίδας (Å <sup>3</sup> )	352.33	118.96	59.945
s	0.0127	0.035	0.0
t	0.0063	-0.015	0.0
d	-0.0006	-	-
e	0.0209	-	-
$\chi^2$	0.323	0.786	0.710

Πίνακας III: Θέσεις των ιόντων Na, Bi, Ti και O σε θερμοκρασία δωματίου

Στοιχείο	Αριθμός Ατόμων	$x$	$y$	$z$
$Na/Bi$	6	0.00	0.00	0.2627
$Ti$	6	0.00	0.00	0.0063
$O$	18	0.126	0.336	0.0833

<sup>3</sup>Η σταθερά s περιγράφει μετακίνηση των ιόντων Na/Bi από την πλεγματική θέση κατά μήκος του  $c_H$  ή της διεύθυνσης (111). Η σταθερά t την μετακίνηση του Ti κατά μήκος του  $c_H$  ενώ το d περιγράφει την παραμόρφωση του οκταέδρου που σχηματίζουν τα οξυγόνα. Το e συσχετίζει την κλίση του οκταέδρου ως προς το  $c_H$  με τη γωνία να δίνεται από τη σχέση  $\tan\omega = 4 \cdot (3)^{1/2}e$ .

<sup>4</sup>Βλ. 6, Βιβλιογραφία.

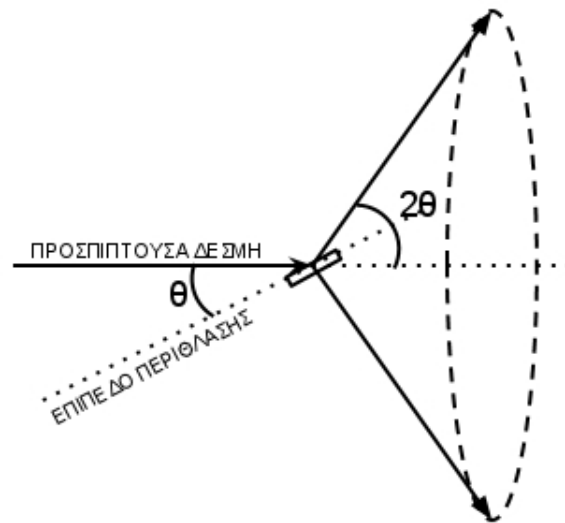


Σχήμα 16: Παραμορφωμένη οκταεδρική δομή

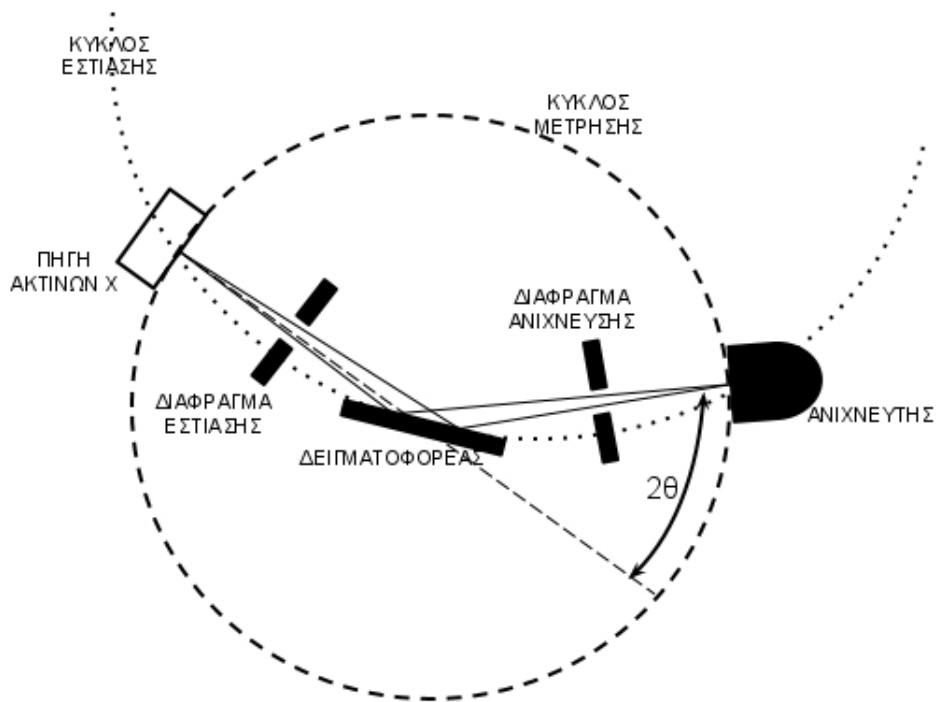
Η παραπάνω δομή μπορεί επίσης να περιγραφεί σαν ψευδο-κυβική με πλεγματική σταθερά  $a = 3.89\text{\AA}$ . Οι μονοκρυσταλλοί που απαρτίζουν το δείγμα μας παρουσιάζουν προσανατολισμούς με δείκτες Miller κυβικού πλέγματος: (100), (110) και (111). Έτσι, για να το μελετήσουμε, θα χρησιμοποιήσουμε την τεχνική της περιθλασιμετρίας σκόνης που θα περιγράψουμε παρακάτω.

## 2.2 Περιθλασιμετρία σκόνης

Η εισερχόμενη δέσμη των ακτίνων X προσπίπτει υπό γωνία  $\theta$  στο δείγμα μας το οποίο είναι τοποθετημένο σε ένα ηλεκτρομηχανικό σύστημα σάρωσης, το **περιθλασίμετρο**. Η περιθλώμενη δέσμη παρακολούθεται ηλεκτρονικά από ανιχνευτή ακτινοβολίας. Με τη συγκλίνουσα ακτινοβολία X που χρησιμοποιείται επιτυγχάνεται υψηλή φασματοσκοπική ανάλυση. Η εστίαση μιας δέσμης ακτίνων X δεν γίνεται όμως με το ανάλογο ενός φακού εστίασης, αλλά επιτυγχάνεται με την κατάλληλη γεωμετρική διεύθυνση της πηγής, του δείγματος και του ανιχνευτή. Για το λόγο αυτό, ο ανιχνευτής και το δείγμα περιστρέφονται προς την ίδια κατεύθυνση με γωνιακή ταχύτητα  $2\theta^\circ/\text{min}$  και  $\theta^\circ/\text{min}$  αντίστοιχα, έτσι όπως φαίνεται στα σχήματα 17 και 18.



Σχήμα 17: Κώνος ακτινοβολίας περίθλασης από πολυκρυσταλλικό δείγμα



Σχήμα 18: Σχηματικό διάγραμμα σύγχρονο περιθλασίμετρου σκόνης

Βασικό στοιχείο σε μια τέτοια διάταξη αποτελεί η ευθυγράμμιση και σωστή εστίαση της δέσμης των ακτίνων X και του δείγματός μας. Αποτελεί κοπιαστική διαδικασία και απαιτεί αρκετό χρόνο για να υλοποιηθεί. Οι κινήσεις του περιθλασιόμετρου έχουν ακρίβεια νανομέτρων και χιλιοστών της μοίρας. Η στόχευση βοηθάται από μικροσκόπια και τηλεσκόπια που μας δίνουν ζωντανά σε οθόνες τη θέση του δείγματοφορέα καθώς και το κέντρο περιστροφής του συστήματός μας - πολύ συχνά τοποθετείται μια ακίδα στο κέντρο περιστροφής με στόχο την εστίαση της δέσμης στην αιχμή της.

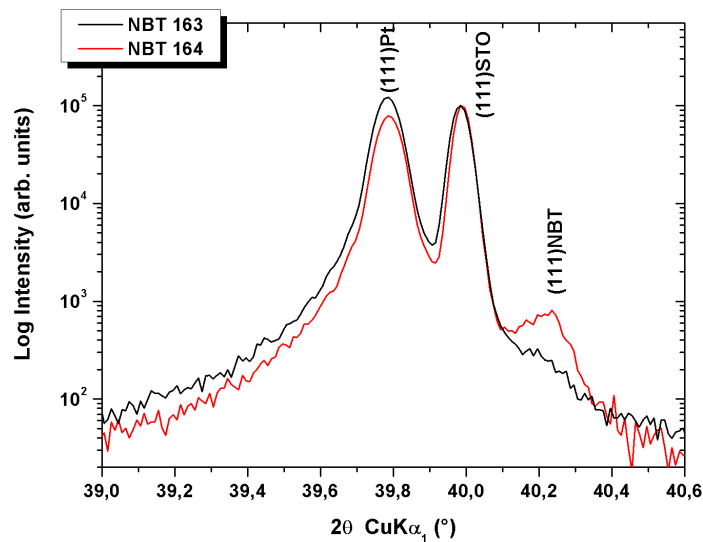
Η σημαντικότερη χρήση της περιθλασιμετρίας σκόνης είναι η ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων χημικών ενώσεων. Έτσι, ενώ οι περισσότερες χημικές μέθοδοι ανάλυσης παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τα στοιχεία που υπάρχουν στο δείγμα, η περιθλασιμετρία σκόνης είναι ίσως η μοναδική στο να δείχνει ποιες κρυσταλλικές ενώσεις ή φάσεις είναι παρούσες. Επιπλέον, μπορεί να προσδιορίσει την ποσότητα μιας συγκεκριμένης κρυσταλλικής φάσης σε ένα μίγμα, με μεγάλη ακρίβεια.

Οι κύριες παράμετροι που εξετάζονται βασικά σε ένα διάγραμμα περίθλασης σκόνης είναι:

1. **η θέση της κορυφής περίθλασης (Bragg peak)**, δηλαδή η γωνία  $\theta$  ή  $2\theta$  με την οποία υπολογίζεται η πλεγματοπλάτος  $d$  με πολύ μεγάλη ακρίβεια και
2. **η ένταση (ύψος) της κορυφής περίθλασης**. Συνήθως η ψηλότερη κορυφή θεωρούμε ότι έχει ένταση 1 και όλες οι άλλες κορυφές μετρώνται ως προς αυτή.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα ενός τέτοιου διαγράμματος βλέπουμε στο σχήμα 19, όπου οι κορυφές που αντιστοιχούν στις ανακλάσεις των κρυσταλλικών επιπέδων με δείκτες Miller (111) από το κάθε στοιχείο του δείγματός μας, βρίσκονται πολύ κοντά η μία με την άλλη ( $39.7^\circ$ -  $40.3^\circ$ ), με την κορυφή του υλικού μας να βρίσκεται χαμηλά (χαμηλή ένταση της περιθλώμενης δέσμης). Αυτό συμβαίνει γιατί τα  $\text{SrTiO}_3$ , Pt και NBT έχουν πλεγματοπλάτος σταθερές  $3.905\text{\AA}$ ,  $3.92\text{\AA}$  και  $3.89\text{\AA}$  αντίστοιχα, με αποτέλεσμα να αδυνατούμε να δούμε καθαρά την ανάκλαση αυτή, εκεί που την περιμένουμε θεωρητικά.

Όπως είπαμε και πιο πάνω το δείγμα μας έχει τη μορφή κρυσταλλικής σκόνης, δηλαδή είναι ένα λεπτό φιλμ με κρυσταλλίτες κυρίως τριών διαφορετικών προτιμώμενων προσανατολισμών, ανεπτυγμένο πάνω σε υπόστρωμα SrTiO<sub>3</sub>.



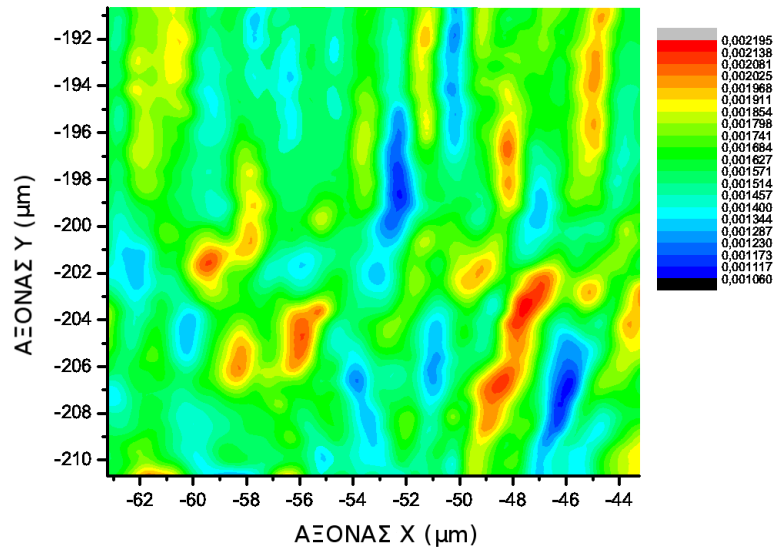
Σχήμα 19: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας σκόνης για τα δύο υπό μελέτη δείγματα Na<sub>0,5</sub>Bi<sub>0,5</sub>TiO<sub>3</sub>

## 2.3 Στόχοι και περιγραφή του πειράματος

Εκτός από την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων χημικών ενώσεων όμως, με την ακτινοβολία ακτίνων X, μπορεί κανείς να υπολογίσει με μεγάλη ακρίβεια τις πλεγματικές αποστάσεις. Έτσι, θα επιχειρήσουμε να πραγματοποιήσουμε ένα πείραμα όπου εφαρμόζοντας ένα περιοδικά μεταβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο στο δείγμα μας, να αποτυπώσουμε τις αλλαγές της πλεγματικής του σταθεράς λόγω του πιεζοηλεκτρικού φαινομένου με τη χρήση ακτίνων X.

**Πρώτος** μας στόχος λοιπόν, είναι να μετρήσουμε την πιεζοηλεκτρική σταθερά  $d_{33}$  σε διαφορετικές περιοχές του υλικού μας και να δούμε αν τυχόν εξαρτάται από το είδος του προσανατολισμού των κρυστάλλων της κάθε περιοχής. Με αυτό εννοούμε ότι τα τρία είδη κρυσταλλιτών που γνωρίζουμε ότι υπάρχουν στο δείγμα μας - κρύσταλλοι με δείκτες Miller (100), (110) και (111) - είναι κατανεμημένοι σε διαφορετικά σημεία, έτσι αν εντοπίσουμε περιοχές που υπάρχουν κυρίως ενός προσανατολισμού κρύσταλλοι, μπορούμε να συσχετίσουμε την τιμή της πιεζοηλεκτρικής σταθεράς με τον προσανατολισμό των κρυστάλλων μιας περιοχής. Δεδομένου ότι τέτοιες περιοχές έχουν διαστάσεις από ορισμένα νανόμετρα έως ένα με δύο μικρόμετρα, μπορούμε να κάνουμε όσο γίνεται πιο τοπικές μετρήσεις, χάρη στις διαστάσεις της δέσμης μας (350x200nm).

Έτσι, αφού βρούμε την κορυφή περίθλασης της κάθε ανάκλασης (π.χ. παρατηρούμε την κορυφή περίθλασης για την ανάκλαση (100) σε γωνία  $\theta = 20.63^\circ$ ), σκανάρουμε το δείγμα μας με τις ακτίνες X και δημιουργούμε ένα χάρτη (X-ray mesh), σαν αυτόν που ακολουθεί.



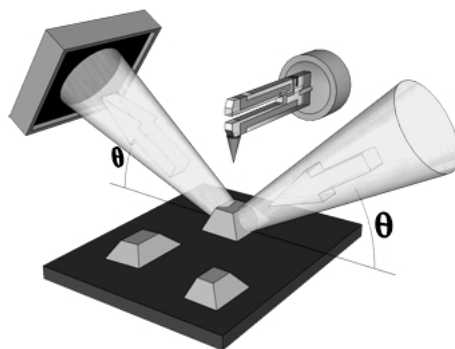
Σχήμα 20: “Χάρτης” ακτίνων X τμήματος του δείγματός μας

Από το χάρτη μας αυτό, συμπεραίνουμε ότι οι περιοχές με την μεγαλύτερη ένταση (κόκκινο χρώμα) θα απαρτίζονται από κρυστάλλους με προσανατολισμό (100). Έτσι, αν έρθουμε σε επαφή και εφαρμόσουμε κάποιο ηλεκτρικό πεδίο σε μια περιοχή σχήματος κυκλικού δίσκου με κέντρο το σημείο  $(-46\text{nm}, -203\text{nm})$  και ακτίνα 1-2 μικρόμετρα για παράδειγμα, θα καταφέραμε να επιδράσουμε μόνο πάνω σε ένα μικρό αριθμό κρυστάλλων με προσανατολισμό (100) και έτσι θα πετυχαίναμε τη μέτρηση της πιεζοηλεκτρικής σταθεράς αποκλειστικά και μόνο για αυτό το είδος κρυστάλλου.



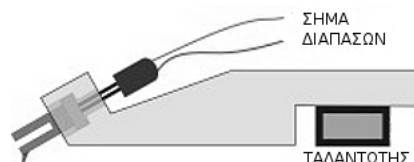
Η πρακτική δυσκολία ενός τέτοιου εγχειρήματος όμως δεν είναι άλλη από τη δημιουργία μιας τέτοιας επαφής. Βεβαίως, καταφέραμε να το ξεπεράσουμε χάρη στον πειραματικό εξοπλισμό του ESRF. Η ιδέα ήταν να χρησιμοποιήσουμε το ιδιαίτερα φορητό μικροσκόπιο ακίδας (AFM) που διαθέτει η πειραματική ομάδα του ID01, ως το μέσο επαφής και εφαρμογής του ηλεκτρικού πεδίου.

Το μικροσκόπιο ακίδας που χρησιμοποιήσαμε, πλήρως ενσωματωμένο στο σύστημα του περιθλασιμέτρου και με ικανή ελευθερία κινήσεων μας έδωσε τη δυνατότητα να κινούμαστε στην επιφάνεια του δείγματός μας, αλλά και της όσο πιο γίνεται τοπικής εφαρμογής του ηλεκτρικού πεδίου.



Σχήμα 21: Το μικροσκόπιο ακίδας<sup>5</sup> του ID01 στο ESRF.

Χαρακτηριστικό της λειτουργίας αυτού του μικροσκοπίου ακίδας είναι η αξιοποίηση του πιεζοηλεκτρικού φαινομένου και του φαινομένου του συντονισμού. Δεν είναι τίποτα άλλο από ένα διαπασών, κατασκευασμένο από πιεζοηλεκτρικό υλικό (quartz) στην άκρη του οποίου είναι κολλημένη μια ηλεκτροχημικά κατασκευασμένη ίνα βολφραμίου (Σχήμα 22).



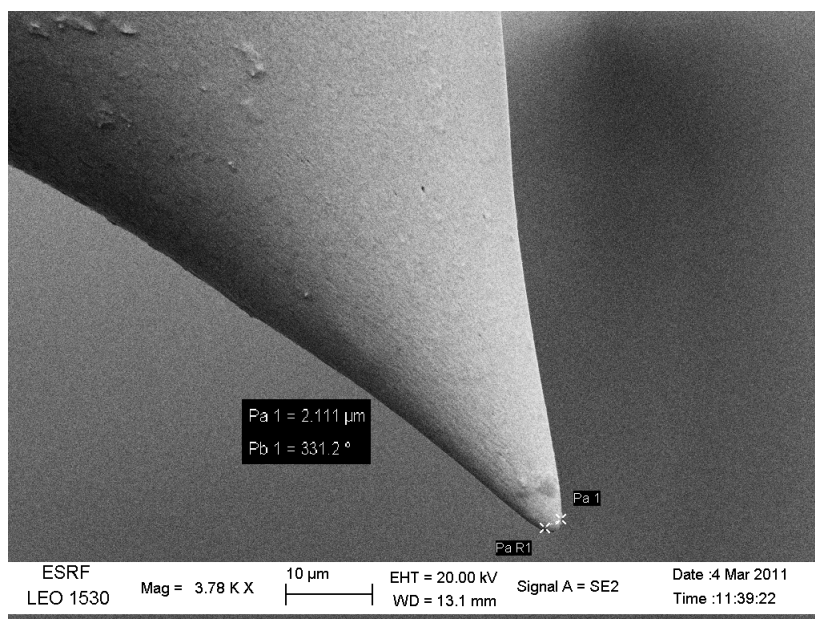
Σχήμα 22: Διαπασών και μηχανισμός στήριξης της εξαναγκασμένης ταλάντωσής του

Ενώ στα σύγχρονα μικροσκόπια ακίδας υπάρχει ένα έλασμα με μεγάλη σταθερά επαναφοράς (cantilever) το οποίο “χτυπάμε” με ένα laser και μετράμε την απόκλιση της δέσμης laser κατά τη διάρκεια αλληλεπίδρασης της ακίδας με την επιφάνεια του υλικού - σε αυτή τη διάταξη, το laser αντικαθίσταται από τον εξής μηχανισμό. Ένας ταλαντωτής εξαναγκάζει το διαπασών να ταλαντώνεται και αυτό με τη σειρά του, όντας πιεζοηλεκτρικό, μας δίνει ένα ρεύμα. Σαν ελεύθερο σύστημα, το διαπασών

<sup>5</sup><http://www.smallinfinity.com/applications.html>

έχει μια συγκεκριμένη ιδιοσυχνότητα ταλάντωσης που μπορούμε να μετρήσουμε με μεγάλη ακρίβεια. Αν το πλησιάσουμε όμως σε κάποια επιφάνεια, θα έχουμε αλλαγή του πλάτους και της ιδιοσυχνότητας ταλάντωσής του, καθώς η αιχμή της ίνας βολφραμίου θα αλληλεπιδράσει ηλεκτρικά με την επιφάνεια. Όλα αυτά αυτοματοποιημένα με κατάλληλο υλικό και λογισμικό μας δίνουν όλες τις απαραίτητες πληροφορίες για την ταλάντωση που πραγματοποιεί, άρα εμμέσως, μπορούμε να μετρήσουμε τις αποστάσεις που ένα συνηθισμένο μικροσκόπιο ακίδας αποτυπώνει με τη χρήση laser.<sup>6</sup>

Στην περίπτωση μας λοιπόν, το μικροσκόπιο ακίδας χρησιμοποιήθηκε ως μέσο εφαρμογής του σήματός μας καθώς η ακτίνα της αιχμής είναι της τάξεως των 1-2 μικρομέτρων. Παραθέτω μια εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) με το οποίο εξετάσαμε την κατάσταση της κάθε αιχμής βολφραμίου που κατασκευάσαμε ηλεκτροχημικά σε εργαστήριο του ESRF.



Σχήμα 23: Η αιχμή βολφραμίου (εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο)

Γνωρίζοντας ότι το υλικό μας είναι πιεζοηλεκτρικό, περιμένουμε ότι ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο θα επιδράσει πάνω του αυξάνοντας ή μειώνοντας την πλεγματική σταθερά (αντίστροφο πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο). Η γενική ερμηνεία της συμπεριφοράς αυτής μπορεί να προσεγγιστεί αν θεωρήσουμε ότι το ιόν Ti που βρίσκεται στο κέντρο της μοναδιαίας κυψελίδας μετακινείται γύρω από την πλεγματική του θέση, υπακούοντας στο ηλεκτρικό πεδίο και εξαναγκάζοντας πλέον όλα τα υπόλοιπα ιόντα να ακολουθήσουν την κίνησή του. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα το υλικό να αυξήσει ή να μειώσει το πάχος του, σαν ανθροιστικό φαινόμενο των αλλαγών που συμβαίνουν σε κάθε μοναδιαία κυψελίδα.

<sup>6</sup>Περισσότερα στοιχεία για τα μικροσκόπια ακίδας:

[http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic\\_force\\_microscopy](http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_force_microscopy)

Από τον ταχυστή του Κεφαλαίου 1.6 αν κρατήσουμε μόνο τη συνιστώσα του άξονα z ή αλλιώς  $d_{33}$ , παρατηρούμε ότι η εξάρτηση της πλεγματική σταθεράς είναι γραμμική με το ηλεκτρικό πεδίο.

$$\sigma = d_{33} \cdot E \iff \frac{|d - d_0|}{d_0} = d_{33} \cdot E \quad (0.0.14)$$

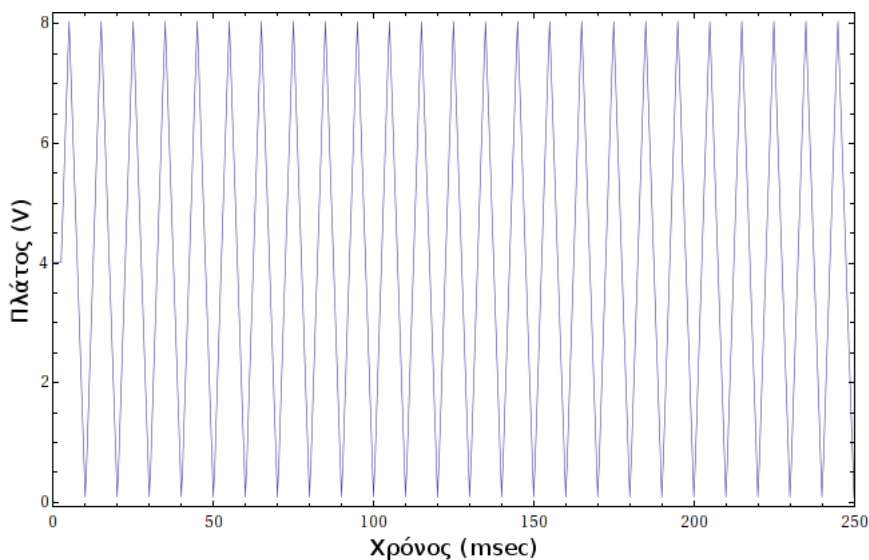
Από τη σχέση Bragg περιμένουμε η συνολική αλλαγή της πλεγματικής μας σταθεράς αν βομβαρδίζουμε το υλικό μας με ακτίνες X να αποτυπωθεί στην αλλαγή της γωνίας όπου θα παρατηρούμε το Bragg peak.

$$(0.0.1) \implies d = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (0.0.15)$$

Γνωρίζοντας ανα πάσα στιγμή την τιμή της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου και τη γωνία όπου βρίσκεται η κορυφή περίθλασης μπορούμε από τις παραπάνω σχέσεις να υπολογίσουμε τη σταθερά  $d_{33}$ .

Έτσι, αφού χαρτογραφήσουμε το δείγμα μας, εντοπίζουμε τις περιοχές με τους προσανατολισμούς που μας ενδιαφέρουν, τοποθετούμε την αιχμή του μικροσκοπίου ακίδας ώστε να δημιουργήσουμε επαφή με το δείγμα μας και έπειτα εφαρμόζουμε το σήμα που επιθυμούμε. Ταυτόχρονα με την εφαρμογή του σήματος βομβαρδίζουμε το δείγμα μας με ακτίνες X και αποκτάμε την εικόνα περίθλασης.

Το εφαρμοζόμενο σήμα ήταν τις περισσότερες φορές παλμοί πλάτους 5V έως 10V, διάρκειας 1 δευτερολέπτου και συχνότητας 1kHz. Για την ακρίβεια, βάζαμε ένα σήμα DC στα 4V για παράδειγμα και ένα σήμα AC πλάτους 8V για να φτιάξουμε τον παλμό που ακολουθεί στο σχήμα.

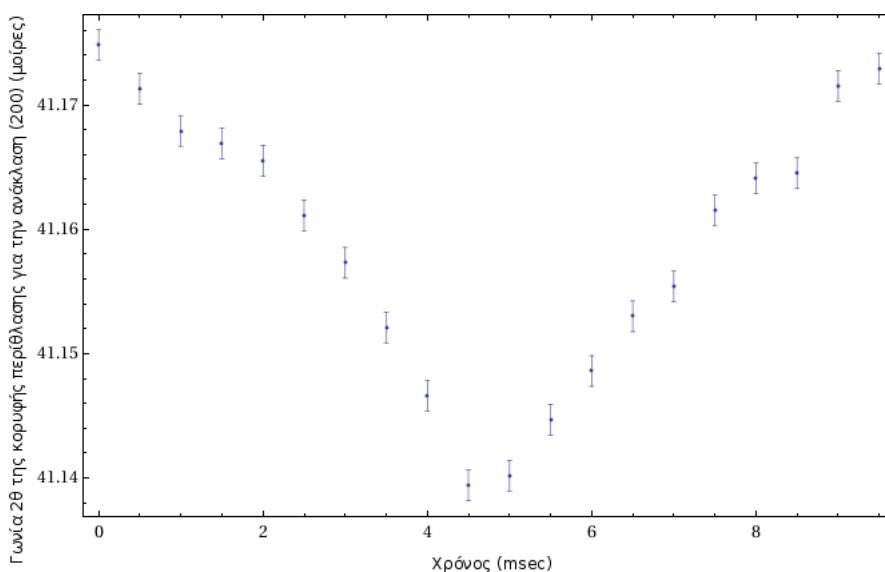


Σχήμα 24: Η μορφή του σήματος της πηγής τάσης-ηλεκτρικού πεδίου

Όπως εξηγήσαμε και πιο πάνω, περιμένουμε η πλεγματική σταθερά του υλικού μας να αλλάξει σε αναλογία με το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο και με τη χρήση των ακτίνων X μπορούμε να δούμε αυτές τις αλλαγές. Εδώ πρέπει να προσθέσουμε ότι η χρησιμότητα της εφαρμογής ενός τέτοιου σήματος, έγκειται στη δυνατότητα που μας δίνει, της αποκομιδής δηλαδή εκατοντάδων πειραματικών σημείων μέσα σε χρόνο ενός μόλις δευτερολέπτου.

Ο τρόπος που γίνεται αυτό είναι ο εξής. Εφόσον ικανοποιούμε τη συνθήκη Bragg για πλεγματική σταθερά που αντιστοιχεί σε μηδενικό ηλεκτρικό πεδίο ( $3.9615\text{\AA}$ ), μια μικρή αύξηση του ηλεκτρικού πεδίου θα αυξήσει την πλεγματική σταθερά και θα έχει σαν αποτέλεσμα την μετακίνηση της κορυφής περίθλασης σε διαφορετική γωνία από ότι πριν. Για την ακρίβεια, αυτό που βλέπουμε κρατώντας σταθερό τον ανιχνευτή μας σε χρόνο μιας περιόδου (10msec), είναι αυτή η κίνηση της κορυφής περίθλασης και η ταυτόχρονη πτώση της έντασης της ακτινοβολίας που προσπίπτει στον ανιχνευτή.

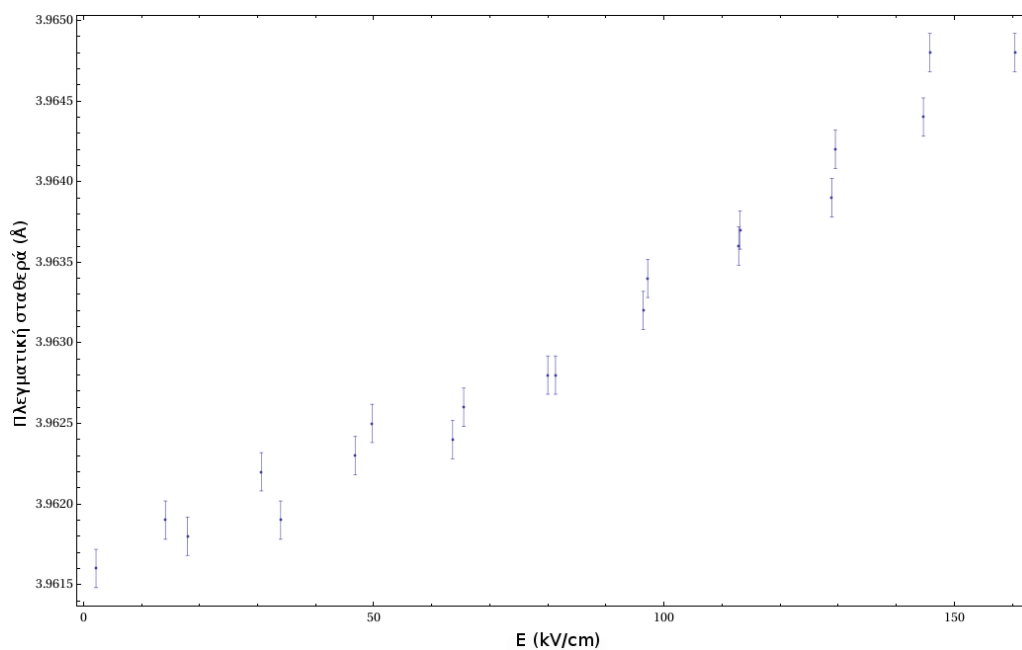
Έτσι, για να καταγράψουμε μετρήσεις που αντιστοιχούν σε διαφορετικές τιμές του ηλεκτρικού πεδίου, δηλαδή σε διαφορετικές πλεγματικές σταθερές  $d$ , άρα και σε διαφορετικές τάσεις παραμόρφωσης, στρέφουμε δείγμα και ανιχνευτή με βήματα  $0.02^\circ$  και  $0.04^\circ$  αντίστοιχα και εφαρμόζουμε το σήμα μας. Κάθε γωνιακή θέση λοιπόν, ικανοποιεί και μια διαφορετική συνθήκη για περίθλαση Bragg, άρα μας δίνει και ένα διαφορετικό πειραματικό σημείο. Μπορούμε να παρατηρήσουμε πως η κορυφή περίθλασης μετακινείται κατά τη διάρκεια εφαρμογής ενός παλμού στο επόμενο σχήμα.



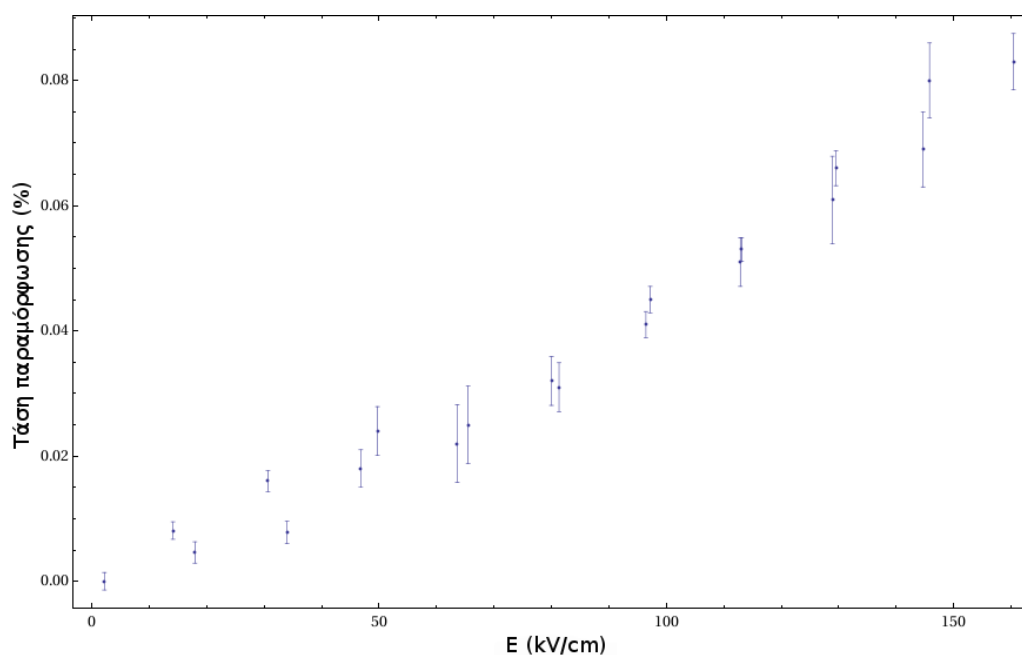
Σχήμα 25: Η αλλαγή της γωνίας περίθλασης σαν συνάρτηση του χρόνου.

Δεδομένης όμως της εφαρμογής σήματος 100 περιόδων μέσα σε ένα δευτερόλεπτο, μπορεί εύκολα να αντιληφθεί κανείς πως περιορίζεται αυτομάτως το πειραματικό σφάλμα, καθώς η τελική μέτρηση είναι ο μέσος όρος αυτών των 100 περιόδων.

Στα επόμενα διαγράμματα βλέπουμε την πλεγματική σταθερά και την τάση παραμόρφωσης (%) σαν συναρτήσεις του ηλεκτρικού πεδίου.



Σχήμα 26: Η πλεγματική σταθερά ως συνάρτηση του ηλεκτρικού πεδίου.



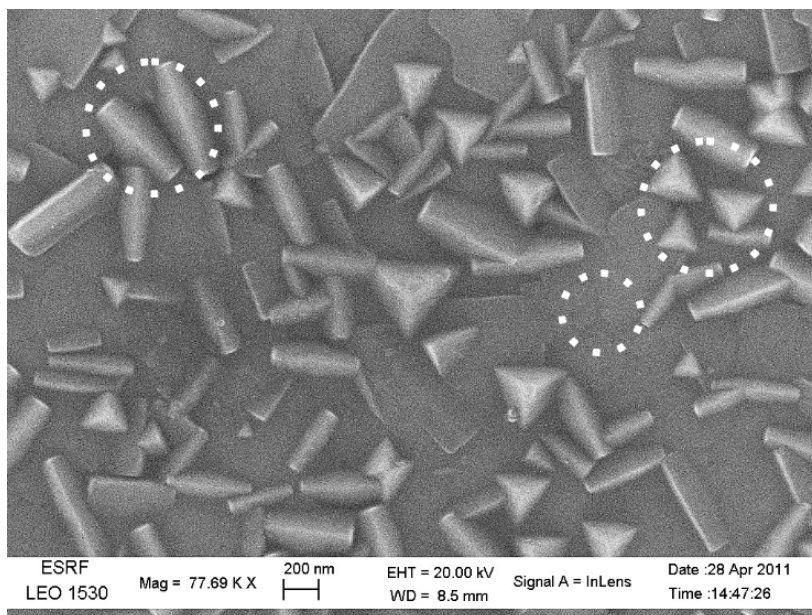
Σχήμα 27: Από την κλίση της καμπύλης μπορούμε να υπολογίσουμε την πιεζοηλεκτρική σταθερά  $d_{33}$  (σχέση 0.0.14).

Εδώ πρέπει να προσθέσουμε, ότι εκτός από το γεγονός του ότι δεν κοιτάμε συνεχώς στη γωνία όπου βρίσκεται η κορυφή περίθλασης, η ένταση της περιθλώμενης δέσμης εξαρτάται και από την κατεύθυνση της πόλωσης του υλικού μας, λόγω του παράγοντα σκέδασης του κεφαλαίου 1.2.2.

Στην περίπτωση μας, θεωρούμε ότι όταν οι ακτίνες X προσπίπτουν στο δείγμα, αυτό είναι πολωμένο, είτε θετικά είτε αρνητικά. Συνέπεια αυτού, είναι οι περιοχές που μελετάμε να έχουν προσανατολισμό  $(hkl)$ , είτε  $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$  λόγω της αντιστροφής της πόλωσης. Άρα, η ένταση της ακτινοβολίας που ανακλάται θα είναι ανάλογη του  $|F_{hkl}|^2$  ή του  $|F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|^2$  και αυτές θα ήταν ίσες αν ο παράγοντα σκέδασης ήταν πραγματικός αριθμός (Νόμος του Friedel). Όμως, το γεγονός του ότι έχει φανταστικό μέρος, προβλέπει μια διαφορά στις εντάσεις της περιθλώμενης ακτινοβολίας X από την κάθε κατάσταση πόλωσης, της τάξης του  $R = \frac{|F_{002}|^2 - |F_{00\bar{2}}|^2}{|F_{002}|^2} \approx 2\%$ .

Από αυτό μπορεί να συμπεράνει κανείς, ότι γίνεται πλέον εφικτό να παρακολουθήσουμε και την αντιστροφή της πόλωσης σε ένα σιδηροηλεκτρικό υλικό, καθώς η διαφορά στην ένταση του περιθλώμενου σήματος, μας δίνει πληροφορίες για την κατεύθυνση της ηλεκτρικής πόλωσης κάθε χρονική στιγμή. Επιπλέον, περιμένει κανείς να δει το φαινόμενο αυτό, αν υπάρξει ασυνέχεια στο σήμα του ανιχνευτή, καθώς τη στιγμή της αντιστροφής, η πλεγματική σταθερά θα γίνει από “πολύ μικρή, πολύ μεγαλύτερη”.

Ο δεύτερος στόχος, είναι να συσχετίσουμε τη μορφολογία της επιφάνειας του υλικού μας με τον προσανατολισμό των κρυσταλλιτών. Εικόνες που έχουμε πάρει με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο παρουσιάζουν τριών ειδών κρυσταλλίτες όπως βλέπουμε και στην επόμενη εικόνα. Μπορούμε να δούμε ότι στην επιφάνεια υπάρχουν επίπεδοι κρύσταλλοι, κρύσταλλοι σε σχήμα “στέγης” καθώς και σε σχήμα πυραμίδας. Προηγούμενες μελέτες<sup>7</sup> έχουν δείξει ότι κρύσταλλοι με δείκτες Miller (100) είναι επίπεδοι, (110) έχουν σχήμα “στέγης” και (111) πυραμιδικό σχήμα, χωρίς όμως απόλυτη βεβαιότητα.



Σχήμα 28: Η μορφολογία της επιφάνειας του δείγματός μας (εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο)

Για να βρούμε αν η παρούσα ταξινόμηση είναι σωστή, προσπαθήσαμε να συσχετίσουμε τις εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο με εικόνες περίθλασης. Αφού χαράξαμε πάνω στη επιφάνεια του δείγματός μας με την αιχμή βολφραμίου μια τεθλασμένη γραμμή, σκανάραμε το δείγμα μας ώστε να φτιάξουμε έναν χάρτη ακτίνων X γύρω από τη γραμμή αυτή. Στη συνέχεια, συγκρίναμε τους χάρτες αυτούς με εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο της ίδιας περιοχής.

<sup>7</sup>Βλ. 4, Βιβλιογραφία.

## Κεφάλαιο 3: Αποτελέσματα

Όσον αφορά το πρώτο σκέλος του πειράματος, συνολικά για αυτό το πείραμα είχαμε δύο διαφορετικά δείγματα  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ , το καθένα από τα οποία, είχε εννιά ηλεκτρόδια λευκόχρυσου για να ερχόμαστε σε επαφή με την ακίδα του μικροσκοπίου. Αφαιρώντας ορισμένες επαφές που “κάψαμε” λόγω υψηλής τάσης, πραγματοποιήσαμε μια σειρά μετρήσεων για της περιοχές κρυστάλλων με προσανατολισμό (001) και (110), ενώ για τις περιοχές των κρυστάλλων με προσανατολισμό (111) δεν πήραμε καθόλου μετρήσεις, καθώς στο μήκος κύματος που εργαστήκαμε ( $\lambda = 1.39594\text{\AA}$  δηλαδή  $E = 8.9\text{keV}$ ), η κορυφή της ανάκλασης αυτής συνέπιπτε με την κορυφή περίθλασης του υποστρώματος  $\text{SrTiO}_3$ , καθιστώντας έτσι αδύνατο να την εντοπίσουμε.

Περιορίστηκαμε λοιπόν στην καταγραφή μετρήσεων για τις δύο ανακλάσεις (100) και (110), για τη δεύτερη μάλιστα δεν καταφέραμε να πάρουμε ικανοποιητικό αριθμό μετρήσεων. Ακολουθεί ο πίνακας με τις τιμές της πιεζοηλεκτρικής σταθεράς  $d_{33}$ , μετρημένες σε διαφορετικές περιοχές του υλικού μας, για τις περιοχές των κρυστάλλων με προσανατολισμούς (001). Προτιμήσαμε την ανάκλαση (002) επειδή είχε μεγαλύτερη ένταση.

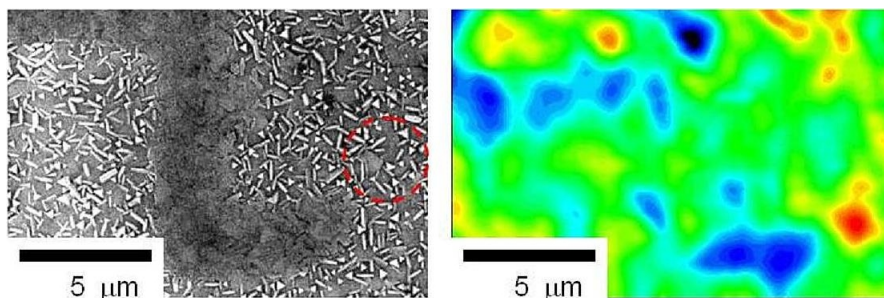
Πίνακας IV: Συνοπτική παρουσίαση των πιεζοηλεκτρικών μετρήσεων - κρύσταλλοι με προσανατολισμό (001)

ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ	ΑΝΑΚΛΑΣΗ	$d_{33}$ (pm/V)
1	(002)	60
2	(002)	52
	(002)	51
	(002)	56
	(002)	98
	(002)	52
3	(002)	65
	(002)	61
	(002)	78
	(002)	57
4	(002)	57
<b>ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ:</b>		<b>63±5</b>

$$\implies \bar{d}_{33}^{exp} = 63 \pm 5 \text{ pm/V}, \quad d_{33}^{th} = 79 \text{ pm/V}$$



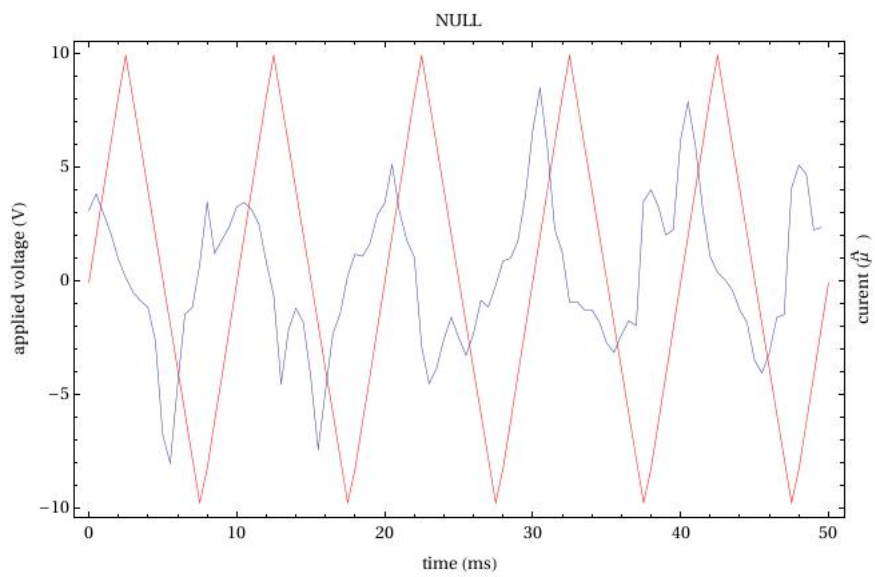
Όσον αφορά το **δεύτερο** σκέλος του πειράματος, ο συσχετισμός του κρυσταλλικού προσανατολισμού με τη μορφολογία της επιφάνειας αποδείχθηκε δύσκολη υπόθεση. Χαρακτηριστική η προσπάθεια που φαίνεται στην επόμενη εικόνα, όπου η γραμμή που χαραμάμε σε ένα σημείο του δείγματος με την ακίδα βολφραμίου δε φαίνεται να ξεδιαλύνει το τοπίο - διακρίνεται με μαύρο χρώμα στην εικόνα της περιήλασης.



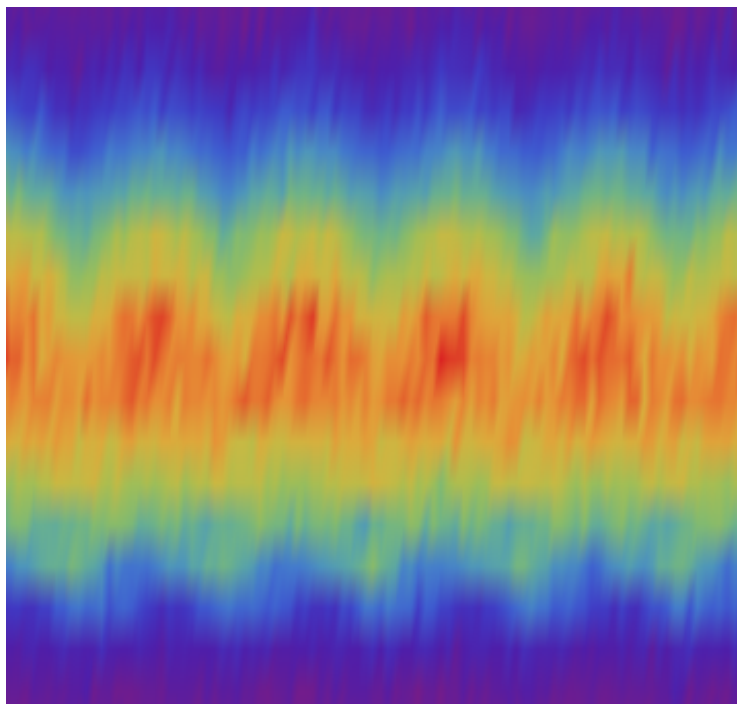
Σχήμα 29: Εικόνα από SEM (αριστερά) και εικόνα ακτίνων X (δεξιά)

Μπορούμε να δούμε ότι η περιοχή με το κόκκινο χρώμα είναι μια περιοχή με κρυστάλλους προσανατολισμού (100), πράγμα που βλέπουμε εν μέρει στην εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, καθώς η επιφάνεια αποτελείται στο μεγαλύτερο μέρος της από επίπεδους κρυστάλλους. Αλλά δεν μπορούμε να πούμε ότι η επιφάνεια στην περιοχή αυτή είναι απολύτως καθαρή από τα άλλα είδη κρυστάλλων, καθώς υπάρχουν πυραμιδοειδείς κρύσταλλοι και σχήματος στέγης σε μικρότερο βαθμό.

Παρόλα αυτά, ιδιαίτερο ενδιαφέρον εμφανίζει η μέθοδος υπολογισμού της πιεζοηλεκτρικής σταθεράς και τα πειραματικά δεδομένα στην μορφή τους, προτού τα μεταφράσουμε σε αριθμητικά αποτελέσματα. Για παράδειγμα, με τη μέθοδο που περιγράψαμε παραπάνω, μπορούσαμε να παρακολουθούμε άμεσα τα ρεύματα που διέρρεαν το δείγμα μας, έτσι μπορούσαμε να ξέρουμε αν αυτό λειτουργούσε σαν πυκνωτής ή σαν αντίσταση, χωρίς να χρειάζεται να κάνουμε περαιτέρω ανάλυση των δεδομένων. Όπως στο σχήμα 30, όπου βλέπουμε ότι η διαφορά φάσης ρεύματος-τάσης είναι  $\pi/2$ , άρα το δείγμα μας λειτουργεί όπως θα πρέπει να λειτουργεί, δηλαδή σαν πυκνωτής.



Σχήμα 30: Σήμα τάσης και ρεύματος πέντε περιόδων.

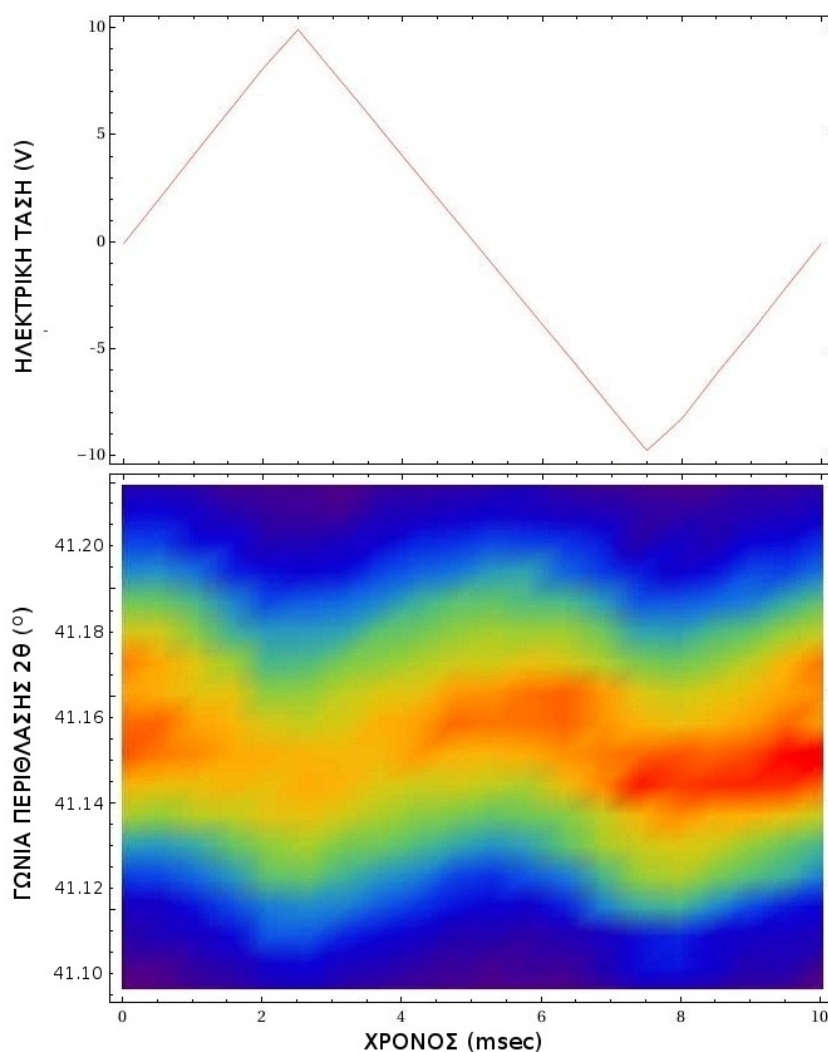


Σχήμα 31: Σήμα περιθλώμενης δέσμης (ανιχνευτής).

Πέρα από τα παραπάνω, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός, ότι μετρήσαμε σημαντικά μεγαλύτερη διαφορά από τη θεωρητική πρόβλεψη, στην ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας για τις δύο διαφορετικές καταστάσεις πόλωσης. Όπως ανέφερα στο Κεφάλαιο 2.2 η θεωρητική πρόβλεψη, με βάση τον παράγοντα δομής, για τη διαφορά των εντάσεων των δύο καταστάσεων πόλωσης ήταν περίπου 2%, έτσι δεν ήμασταν σίγουροι αν θα μπορούσαμε να τη δούμε ξεκάθαρα.

Όμως, προς έκπληξη όλων η μετρούμενη διαφορά ήταν της τάξης του 11%, αρκετά μεγαλύτερη από τη θεωρητική τιμή και αρκετά εύκολα παρατηρήσιμη ακόμα και από τις εικόνες περίθλασης.

Παρακάτω βλέπουμε τον παλμό που εφαρμόζαμε για να δούμε την αντιστροφή της πόλωσης, από  $-10\text{V}$  έως  $+10\text{V}$  και την εικόνα της περίθλασης που αντιστοιχεί σε αυτόν τον παλμό.



Σχήμα 32: Εικόνα περίθλασης σε αντιστοιχία με το σήμα εφαρμογής

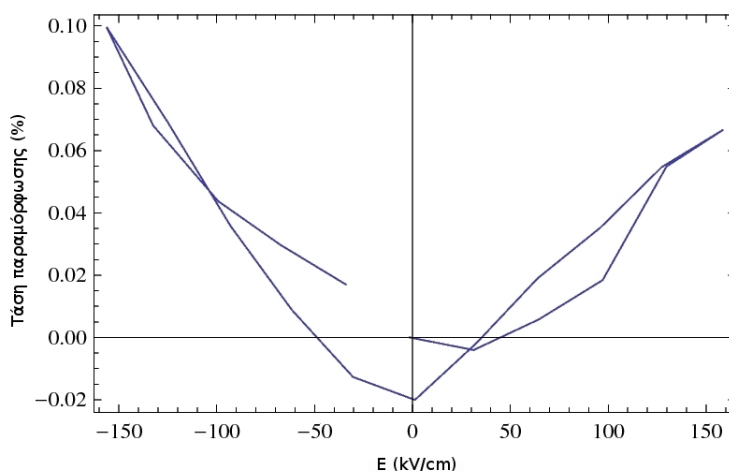
## Κεφάλαιο 4: Συμπεράσματα

Συγκρίνοντας το αποτέλεσμα των  $63\text{pm}/\text{V}$  ή ισοδύναμα  $63\text{pC}/\text{N}$  με τη θεωρητική πρόβλεψη, παρατηρούμε ότι η πιεζοηλεκτρική σταθερά που μετράμε είναι σημαντικά μικρότερη των  $79\text{pm}/\text{V}$ . Αυτό μπορούμε να το ερμηνεύσουμε με δύο τρόπους. Ο πρώτος έχει να κάνει με τα ρεύματα που μετρούσαμε καθ'όλη τη διάρκεια του πειράματος, τα οποία ήταν ιδιαίτερα υψηλά. Πράγμα που σημαίνει ότι η τάση που αντιλαμβανόταν το δείγμα μας κάθε φορά, ήταν σημαντικά μικρότερη της εφαρμοζόμενης και σαν αποτέλεσμα είχε η μετρούμενη τάση παραμόρφωσης να είναι και εκείνη μικρότερη.

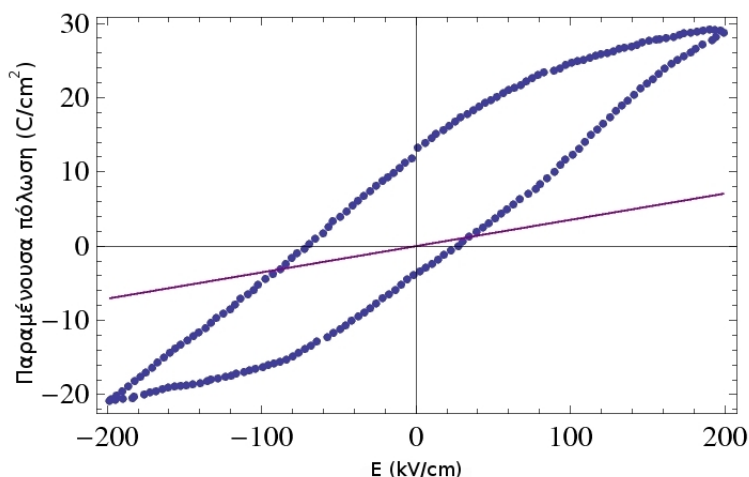
Δεύτερος λόγος είναι η αβεβαιότητα που έχουμε για τη μέτρηση του πάχους του υλικού μας, το οποίο υπεισέρχεται στον υπολογισμό της πιεζοηλεκτρικής σταθεράς. Πιθανή μπορεί να θεωρηθεί και κάποια ανομοιογένεια του πάχους αυτού ( $500\text{nm}$ ), από περιοχή σε περιοχή του δείγματος, καθώς ακόμη και μερικά νανόμετρα αλλάζουν σημαντικά την τιμή του μετρούμενου μεγέθους.

Όσον αφορά το φαινόμενο της αντιστροφής της πόλωσης, δεν καταφέραμε να την παρατηρήσουμε καθαρά και ο βασικός λόγος είναι ότι δεν φτάσαμε μια αρκετά ικανοποιητική τιμή του ηλεκτρικού πεδίου, ώστε να έχουν αντιστραφεί πλήρως οι σιδηροηλεκτρικές περιοχές. Όταν το κάναμε, δεν πετύχαμε τίποτα περισσότερο από το να καταστρέψουμε το δείγμα μας στην περιοχή της επαφής, σαν αποτέλεσμα της ηλεκτρικής εκκένωσης. Στη μη πλήρη αναστροφή όλων των σιδηροηλεκτρικών περιοχών συνηγορούν και τα διαγράμματα μηχανικής τάσης - ηλεκτρικού πεδίου, τα οποία στην καλύτερη περίπτωση μοιάζουν με “πεταλούδα” όσο το σχήμα 33.

Επιπλέον, μια σύγκριση του διαγράμματος υστέρησης που περιγράψαμε στο Κεφάλαιο 1.5.1 με το θεωρητικό επιβεβαιώνει αυτή μας την υπόθεση, καθώς η μέγιστη πόλωση που φτάσαμε ήταν περίπου  $30\mu\text{C}/\text{cm}^2$  ενώ η παραμένουσα πόλωση φτάνει τα  $55\mu\text{C}/\text{cm}^2$ .



Σχήμα 33: Διάγραμμα “πεταλούδας”



Σχήμα 34: Διάγραμμα υστέρησης του υλικού μας

Επιπλέον, συγκρίνοντας ποσοτικά τη διαφορά έντασης των δύο καταστάσεων πόλωσης μπορούμε να πούμε ότι υπάρχει σημαντική διαφορά μεταξύ θεωρητικής πρόβλεψης (2%) και πειραματικής τιμής (11%) η οποία ίσως να προτείνει διορθώσεις στο υπάρχον θεωρητικό μοντέλο, έπειτα από πολλαπλή επαλήθευση των αποτελεσμάτων, για καλύτερη συμφωνία.

Εκείνο που μπορούμε να πούμε ότι πετύχαμε σε αυτό το πείραμα, είναι το να δείξουμε ότι τέτοιες μετρήσεις είναι δυνατόν να γίνουν με τη χρήση μιας λαμπρής πηγής ακτινοβολίας συγχρότρου με μεγάλη ακρίβεια. Επίσης, μέσα από τη προσπάθειά μας αυτή, προσθέσαμε μια νέα δυνατότητα στον ID01 για πειράματα μέτρησης του πιεζοηλεκτρικού φαινομένου και άλλων ηλεκτρικών σταθερών σε νέα υλικά, που θα ενδιέφεραν έναν χρήστη ακτινοβολίας συγχρότρου. Συνοπτικά περιγράφεται η συνδεσμολογία του πειραματικού εξοπλισμού μετά τη βιβλιογραφία.

## Ευχαριστίες

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στην τεχνική και επιστημονική ομάδα του ID01 του ESRF, που συνέβαλαν τα μέγιστα στην υλοποίηση του πειράματος, δίνοντας λύσεις στα πρακτικά προβλήματα που αντιμετωπίσαμε και όχι μόνο. Ιδιαίτερα χρήσιμη και κατατοπιστική ήταν η βοήθεια των καθηγητών Brice Gautier, του Εθνικού Ινστιτούτου Εφαρμοσμένων Επιστημών της Λυών (Institut National des Sciences Appliquées de Lyon) καθώς και των Jean-René Duclère και Alexandre Boule του πανεπιστημίου της Λιμόζ (Université de Limoges) οι οποίοι συμμετείχαν στην προετοιμασία και κατασκευή των δειγμάτων.

Δεν θα μπορούσα να ξεχάσω τον Paul Evans, επίκουρο καθηγητή στο πανεπιστήμιο του Γουϊνσκόνη των Ηνωμένων Πολιτειών (Associate Professor at University of Wisconsin) και τον Roberto Oms της ομάδας BLISS (Beam Line Instrumentation Software Support) του ESRF. Τους μεταδιδακτορικούς Thomas Cornelius και Vincent Jacques με τους οποίους και πέρασα πολύ χρόνο μαθαίνοντας τον πειραματικό εξοπλισμό.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κύριο Ηλία Ζουμπούλη του ΕΜΠ και την Δρ. Dina Carbone στο ESRF για την ευκαιρία που μου έδωσαν να εργαστώ σε ένα τέτοιο ερευνητικό ίδρυμα σαν το ESRF, καθώς και τη συνδρομή τους και τις διορθώσεις πάνω στην εργασία μου αυτή.

## Βιβλιογραφία

1. *Elements of Modern X-ray Physics*, Jens Als-Nielsen, Des McMorrow, John Wiley & Sons Publishers, 2001.
2. *X-RAY DIFFRACTION*, B. E. Warren, Dover Publications, 1990.
3. *Polar Oxides - properties, characterization and imaging*, WILEY-VCH Publishers, 2005.
4. *Etude de la relation entre structure et propriétés des pérovskites pseudo-cubiques du système  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3 - BiFeO_3$* , Thèse pour obtenir le grade de DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES, Spécialité : Matériaux céramiques et traitements de surface - Vincent Dorcet, Gilles Trolliard, Pascal Marchet.
5. *Croissance, caractérisations et étude des propriétés physiques de films minces du matériau ferroélectrique  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$* , Université de Limoges, Thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Limoges, Marie BOUSQUET, dirigée par Pascal MARCHET, Jean-René DUCLÈRE et Paula VILARINHO
6. *Investigation of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$* , G. O. Jones and P. A. Thomas, Acta Crystallographica (2002), B58, 168-178.
7. *Χημεία Στερεάς Κατάστασης*, σελ. 108-120, 169-170, 261-302, Μ.Σ. Μπουρουσιάν, Εκδόσεις ΕΜΠ, 2005.
8. *Φυσική Στερεάς Κατάστασης 2<sup>η</sup> έκδοση*, Τόμος ΙΙ, σελ. 44-47, Σωφρόνης Παπαδόπουλος, Εκδόσεις ΕΜΠ, 2003.

# ΚΩΔΙΚΑΣ MATHEMATICA

```
datafiledirectory = "G:/Data/piezo/lift-scan3/";

filenamebase = "lift-scan3_fast_";

filename[i_] :=
  datafiledirectory <> filenamebase <> StringTake["000000" <> ToString[i], -5] <> ".spec";

firstfile = 2;
lastfile = 17;
numfiles = lastfile - firstfile + 1

16

t = Table[Import[filename[i], "Table"], {i, firstfile, lastfile}];

Dimensions[t]

{16, 4090}

fline = Do[If[t[[1]][[i]][[1]] == "#L", Return[i]], {i, 25, 400}] + 1

46

lline = Do[If[Dimensions[t[[1]][[i]][[1]]] == 0, Return[i]], {i, fline, 4000}] - 1

2056

tt = Table[Take[t[[i]], {fline, lline}], {i, 1, numfiles}];

apdcolumn = 2;
currentcolumn = 5;
Vcolumn = 4;

apd = Table[Transpose[tt[[i]][[apdcolumn]], {i, 1, numfiles}];
current = Table[Transpose[tt[[i]][[currentcolumn]], {i, 1, numfiles}];
V = Table[Transpose[tt[[i]][[Vcolumn]], {i, 1, numfiles}];

Dimensions[apd]

{16, 2011}

Take[V[[1]], 30]

{4.0155, 4.02008, 4.01733, 4.01855, 4.01917, 4.01581, 4.81689, 5.65399, 6.45935, 7.2937,
 8.02368, 7.23572, 6.44531, 5.64331, 4.86969, 4.06982, 3.27759, 2.48627, 1.6861, 0.898438,
 0.112305, 0.699158, 1.54144, 2.33704, 3.17688, 3.99597, 4.81903, 5.65094, 6.47583, 7.2995}

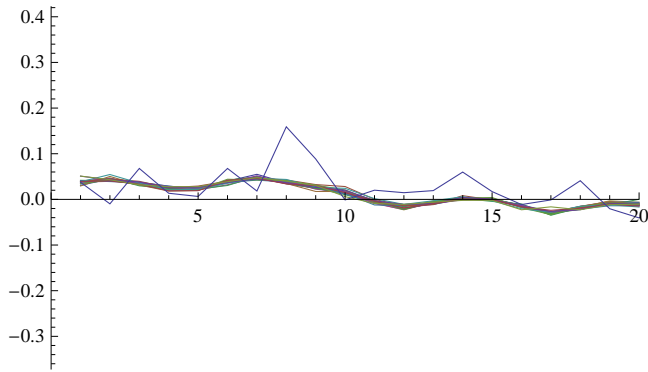
firstpoint = 21;
period = 20;

numperiods = 98;

binnedapd = Table[Table[Sum[apd[[filenum]][[firstpoint + periodnum * period + binnum]],
  {periodnum, 0, numperiods - 1}], {binnum, 1, period}], {filenum, 1, numfiles}];
binnedV = Table[V[[1]][[i]], {i, firstpoint, firstpoint + period}];
binnedcurrent =
  Table[Table[Sum[current[[filenum]][[firstpoint + periodnum * period + binnum]],
    {periodnum, 0, numperiods - 1}], {binnum, 1, period}], {filenum, 1, numfiles}];
```



```
Show[ListPlot[binnedcurrent / 98, Joined → True],
ListPlot[current[[1]], Joined → True, PlotRange → {{0, 20}, All}]
```



```
Take[current[[1]], 20]
```

```
{0.0375366, -0.00976562, 0.067749, 0.0134277, 0.00640869, 0.067749,
0.0183105, 0.158997, 0.088501, -0.0012207, 0.0201416, 0.0146484, 0.0192261,
0.0598145, 0.0170898, -0.0112915, -0.0012207, 0.0408936, -0.0204468, -0.0405884}
```

```
timepointmilliseconds[i_] := (i - 1) * 0.5;
```

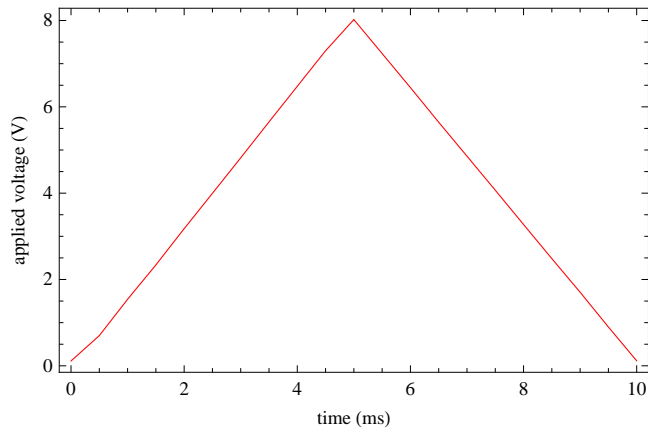
```
Vforplot = Table[{timepointmilliseconds[i], binnedV[[i]]}, {i, 1, Length[binnedV]}];
```

```
gain = 1.0 × 10^4;
```

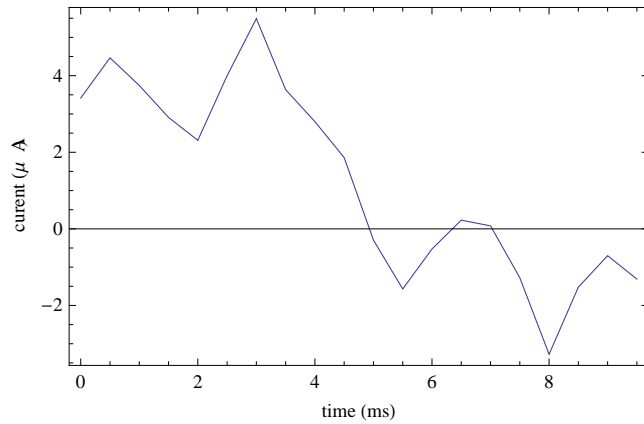
```
Iforplot =
```

```
Table[{timepointmilliseconds[i], binnedcurrent[[1]][[i]] / (numperiods * gain * 10^-6)},
{i, 1, Length[binnedcurrent[[1]]}];
```

```
ListPlot[Vforplot, Joined → True, PlotStyle → {Red}, Axes → False,
PlotRange → All, Frame → True, FrameLabel → {"time (ms)", "applied voltage (V)"}]
```



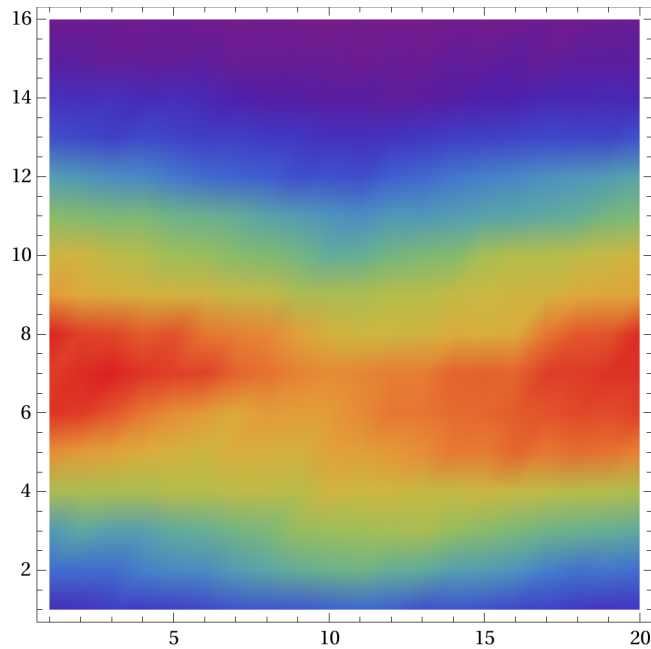
```
ListPlot[Iforplot, Joined → True, Axes → True, PlotRange → All,
Frame → True, FrameLabel → {"time (ms)", "curent (μ A)"}]
```



```
Dimensions[binnedapd]
```

```
{16, 20}
```

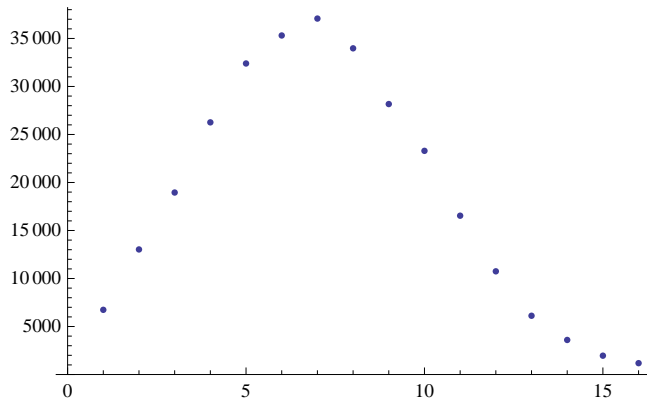
```
ListDensityPlot[binnedapd, ColorFunction → "Rainbow"]
```



```
a = Table[ListPlot[Transpose[binnedapd][[i]], {i, 1, Length[Transpose[binnedapd]]}]
```

```
sumovertime =
Table[Sum[binnedapd[[i]][[j]], {j, 1, Length[binnedapd[[1]]}], {i, 1, Length[binnedapd]}];
```

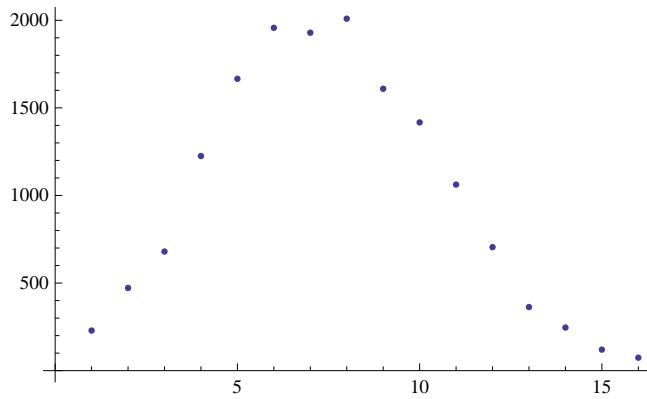
```
ListPlot[sumovertime, PlotRange -> All]
```



```
transposedbinnedapd = Transpose[binnedapd];
Dimensions[transposedbinnedapd]
```

```
{20, 16}
```

```
ListPlot[transposedbinnedapd[[1]]]
```

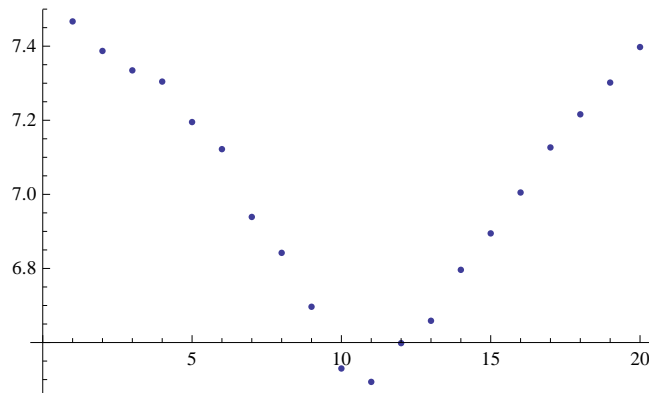


```
centersofmass =
```

```
1.0 Table[Sum[i transposedbinnedapd[[j]][[i]], {i, 1, Length[transposedbinnedapd[[1]]]}] /
  Sum[transposedbinnedapd[[j]][[i]], {i, 1, Length[transposedbinnedapd[[1]]]}],
  {j, 1, Length[transposedbinnedapd]}]
```

```
{7.46685, 7.38711, 7.33469, 7.3044, 7.19517, 7.12203, 6.93903, 6.84212, 6.69657, 6.52996,
  6.49379, 6.5984, 6.65875, 6.79626, 6.89466, 7.005, 7.12664, 7.21605, 7.30175, 7.39762}
```

```
ListPlot[centersofmass, PlotRange -> All]
```



```
tth0 = 40.925;
dtth = 0.04;
```

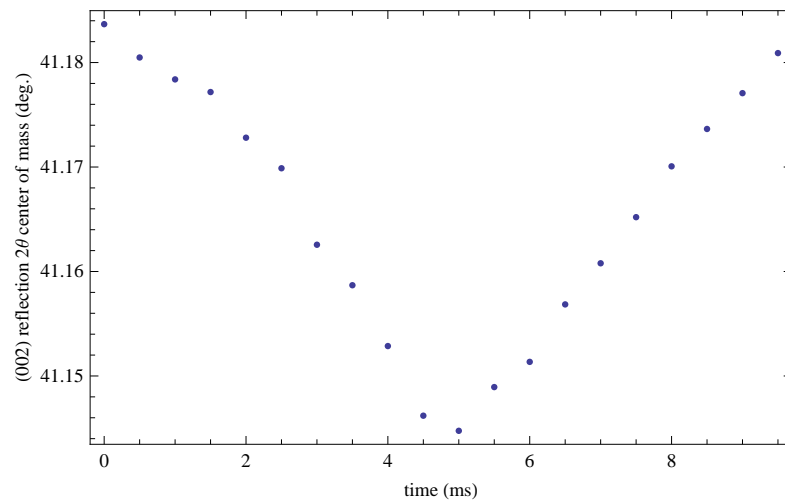
```
centersofmassangledeg =
```

```
Table[(centersofmass[[i]] - 1) * dtth + tth0, {i, 1, Length[centersofmass]}]
```

```
{41.1837, 41.1805, 41.1784, 41.1772, 41.1728, 41.1699, 41.1626, 41.1587, 41.1529, 41.1462,
41.1448, 41.1489, 41.1514, 41.1569, 41.1608, 41.1652, 41.1701, 41.1736, 41.1771, 41.1809}
```

```
centersofmassangledegvstime = Table[{timepointmilliseconds[i], centersofmassangledeg[[i]]},
{i, 1, Length[centersofmassangledeg]}];
```

```
ListPlot[centersofmassangledegvstime, Axes -> False, PlotRange -> All, Frame -> True,
FrameLabel -> {"time (ms)", "(002) reflection 2θ center of mass (deg.)"}]
```



```
EkeV = 8.900;
lambda = 12.398 / EkeV;
```

```
dd[tth_] := lambda / (2 * Sin[0.5 tth])
```

```
centersofmasssd =
```

```
Table[dd[centersofmassangledeg[[i]] Pi / 180], {i, 1, Length[centersofmassangledeg]}]
```

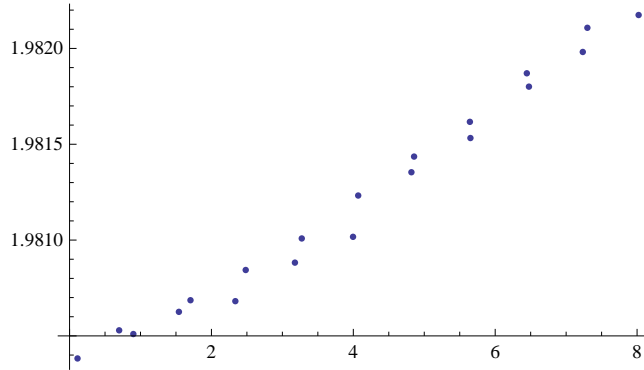
```
{1.98038, 1.98053, 1.98063, 1.98068, 1.98088, 1.98102, 1.98135, 1.98153, 1.9818, 1.98211,
1.98217, 1.98198, 1.98187, 1.98162, 1.98144, 1.98123, 1.98101, 1.98084, 1.98069, 1.98051}
```

```

centerofmassvsvoltage =
  Table[{binnedV[[i]], centersofmassd[[i]]}, {i, 1, Length[centersofmassd]}]
{{0.112305, 1.98038}, {0.699158, 1.98053}, {1.54144, 1.98063}, {2.33704, 1.98068},
{3.17688, 1.98088}, {3.99597, 1.98102}, {4.81903, 1.98135}, {5.65094, 1.98153},
{6.47583, 1.9818}, {7.2995, 1.98211}, {8.02185, 1.98217}, {7.2348, 1.98198},
{6.44592, 1.98187}, {5.64331, 1.98162}, {4.85657, 1.98144}, {4.06891, 1.98123},
{3.27332, 1.98101}, {2.48322, 1.98084}, {1.70471, 1.98069}, {0.899048, 1.98051}}

```

```
ListPlot[centerofmassvsvoltage]
```



```

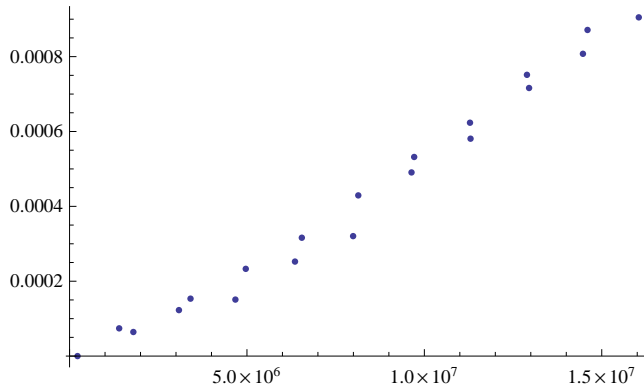
strain = Table[(centersofmassd[[i]] - centersofmassd[[1]]) / centersofmassd[[1]],
  {i, 1, Length[centersofmassd]}];

```

```
thickness = 500 × 10-9;
```

```
strainvsE = Table[{binnedV[[i]] / thickness, strain[[i]]}, {i, 1, Length[strain]}];
```

```
ListPlot[strainvsE, PlotRange → All]
```

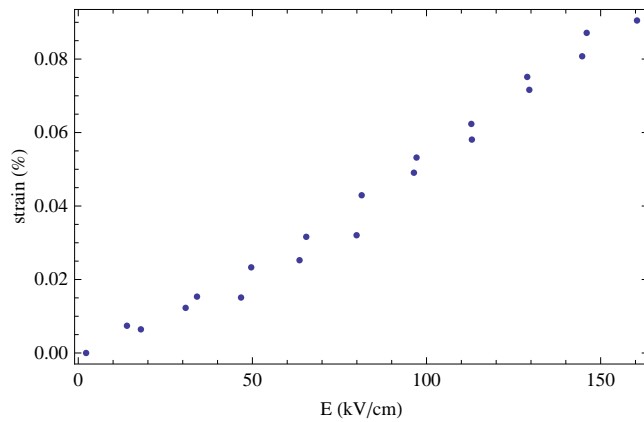


```

strainvsEforplot =
  Table[{binnedV[[i]] / thickness / 105, strain[[i]] / 10-2}, {i, 1, Length[strain]}];

```

```
ListPlot[strainvsEforplot, PlotRange → All, Axes → False,  
PlotRange → All, Frame → True, FrameLabel → {"E (kV/cm)", "strain (%)"}]
```



```
piezoresponse = Fit[strainvsE, {1, x}, x]
```

```
-0.0000645699 + 5.99868 × 10-11 x
```

**ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑ ΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΔΙΑΦΟΡΑΣ ΕΝΤΑΣΗΣ  
ΠΕΡΙΘΛΩΜΕΝΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΓΙΑ ΘΕΤΙΚΗ / ΑΡΝΗΤΙΚΗ ΠΟΛΩΣΗ**

**NaBi** = {{0, 0, 0.2627}, {0, 0, 0.7627}, {1/3, 2/3, 0.92937},  
{1/3, 2/3, 0.42937}, {2/3, 1/3, 0.59603}, {2/3, 1/3, 0.09603}};

**MatrixForm**[N[NaBi]]

$$\begin{pmatrix} 0. & 0. & 0.2627 \\ 0. & 0. & 0.7627 \\ 0.333333 & 0.666667 & 0.92937 \\ 0.333333 & 0.666667 & 0.42937 \\ 0.666667 & 0.333333 & 0.59603 \\ 0.666667 & 0.333333 & 0.09603 \end{pmatrix}$$

**Oxygen** = {{0.126, 0.336, 1/12}, {0.664, 0.79, 1/12}, {0.21, 0.874, 1/12},  
{0.664, 0.874, 7/12}, {0.21, 0.336, 7/12}, {0.126, 0.79, 7/12},  
{0.45933, 0.00267, 3/4}, {0.99733, 0.45667, 3/4}, {0.54333, 0.54067, 3/4},  
{0.99733, 0.54067, 1/4}, {0.54333, 0.00267, 1/4}, {0.45933, 0.45667, 1/4},  
{0.79267, 0.66933, 5/12}, {0.33067, 0.12333, 5/12}, {0.87667, 0.20733, 5/12},  
{0.33067, 0.20733, 11/12}, {0.87667, 0.66933, 11/12}, {0.79267, 0.12333, 11/12}};

**MatrixForm**[N[Oxygen]]

$$\begin{pmatrix} 0.126 & 0.336 & 0.0833333 \\ 0.664 & 0.79 & 0.0833333 \\ 0.21 & 0.874 & 0.0833333 \\ 0.664 & 0.874 & 0.583333 \\ 0.21 & 0.336 & 0.583333 \\ 0.126 & 0.79 & 0.583333 \\ 0.45933 & 0.00267 & 0.75 \\ 0.99733 & 0.45667 & 0.75 \\ 0.54333 & 0.54067 & 0.75 \\ 0.99733 & 0.54067 & 0.25 \\ 0.54333 & 0.00267 & 0.25 \\ 0.45933 & 0.45667 & 0.25 \\ 0.79267 & 0.66933 & 0.416667 \\ 0.33067 & 0.12333 & 0.416667 \\ 0.87667 & 0.20733 & 0.416667 \\ 0.33067 & 0.20733 & 0.916667 \\ 0.87667 & 0.66933 & 0.916667 \\ 0.79267 & 0.12333 & 0.916667 \end{pmatrix}$$

**Ti** = {{0, 0, 0.0063}, {0, 0, 0.5063}, {1/3, 2/3, 0.67297},  
{1/3, 2/3, 0.17297}, {2/3, 1/3, 0.33963}, {2/3, 1/3, 0.83963}};

MatrixForm[N[Ti]]

$$\begin{pmatrix} 0. & 0. & 0.0063 \\ 0. & 0. & 0.5063 \\ 0.333333 & 0.666667 & 0.67297 \\ 0.333333 & 0.666667 & 0.17297 \\ 0.666667 & 0.333333 & 0.33963 \\ 0.666667 & 0.333333 & 0.83963 \end{pmatrix}$$

```
f0Na002 = 7.539;
Δ f0Na= 0.117; "Δ f ";
f2Na = 0.101; "Δ f '";
f0Bi002 = 65.861;
Δ f0Bi= -4.194; "Δ f ";
f2Bi = 7.628; "Δ f '";
f0Oxygen002 = 4.764;
Δ f0Oxygen= 0.042; "Δ f ";
f2Oxygen = 0.026; "Δ f '";
f0Ti002 = 14.002;
Δ f0Ti= 0.312; "Δ f ";
f2Ti = 1.521; "Δ f '";

fNa = f0Na002 + Δ f0Na+ f2Na I
fBi = f0Bi002 + Δ f0Bi+ f2Bi I
fOxygen = f0Oxygen002 + Δ f0Oxygen+ f2Oxygen I
fTi = f0Ti002 + Δ f0Ti+ f2Ti I
```

7.656 + 0.101 i

61.667 + 7.628 i

4.806 + 0.026 i

14.314 + 1.521 i

fNaBi = 0.5 (fNa + fBi);

F[h\_, k\_, l\_] :=

```
Sum[0.5 (fNa + fBi) Exp[2 Pi I (h NaBi[[i]][[1]] + k NaBi[[i]][[2]] + l NaBi[[i]][[3]])],
  {i, 1, Length[NaBi]}] +
Sum[fOxygen Exp[2 Pi I (h Oxygen[[i]][[1]] + k Oxygen[[i]][[2]] + l Oxygen[[i]][[3]])],
  {i, 1, Length[Oxygen]}] +
Sum[fTi Exp[2 Pi I (h Ti[[i]][[1]] + k Ti[[i]][[2]] + l Ti[[i]][[3]])], {i, 1, Length[Ti]}];
```

F[-2, 0, 4]

352.196 + 110.386 i

F[2, 0, -4]

369.627 - 47.4794 i

Intensity[h\_, k\_, l\_] := F[h, k, l] Conjugate[F[h, k, l]]

a = Intensity[-2, 0, 4]

136227. + 0. i

b = Intensity[2, 0, -4]

138878. + 0. i



```
Re[a / b]
```

```
0.980908
```

```
(b - a) / b
```

```
0.0190925 + 0. i
```

### ■ Hexagonal - to - cubic index converter

Convert simple cubic indices h k l to hexagonal indices for a unit cell doubled along 111.

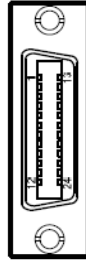
```
hexindices[{h_, k_, l_}] := {h - l, -h + k, 2 h + 2 k + 2 l};
```

```
hexindices[{0, 0, 2}]
```

```
{-2, 0, 4}
```

# ΣΥΝΔΕΣΜΟΛΟΓΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ

GPIB



WE CONNECT THE **GPIB** TO THE **MUSST** AND THE **FUNCTION GENERATOR**.

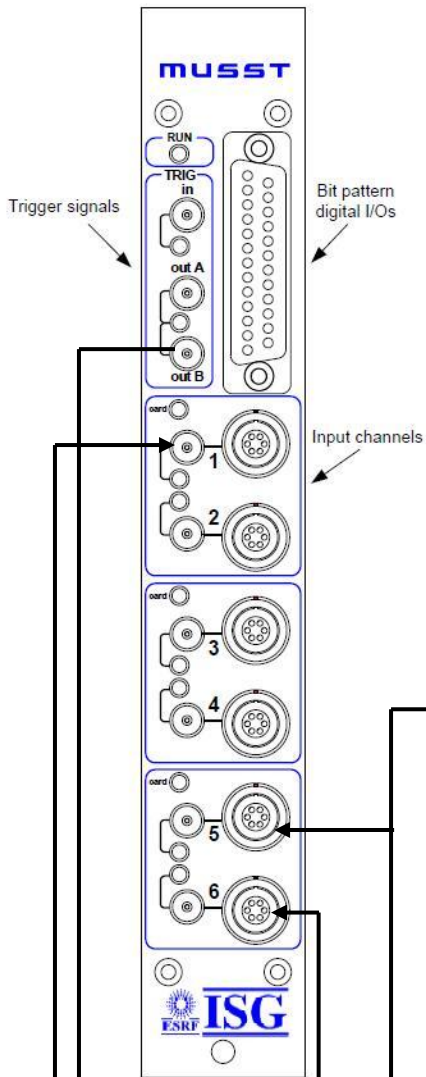


Figure 2: MUSST Front Panel

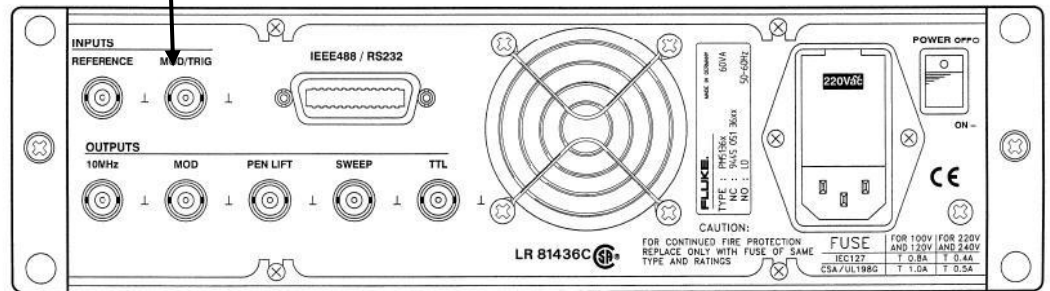
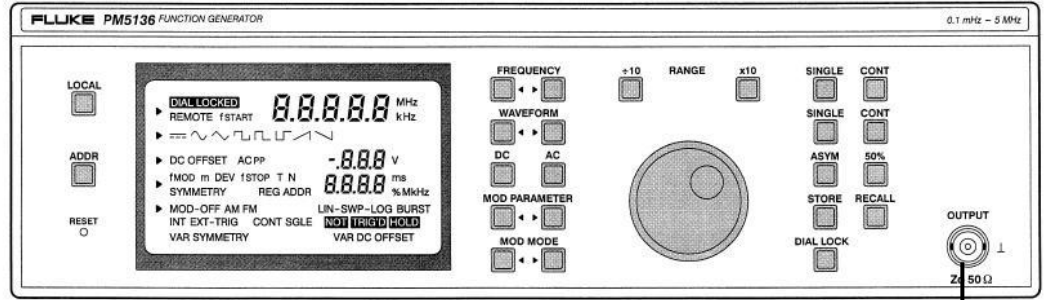


Fig. 1 Front View / Rear View  
Frontansicht / Rückansicht  
Vue avant / vue arrière

LEMO-BNC

FEMTO

LEMO-LEMO

TF

SAMPLE

Pt ELECTRODE

APD CONTROLLER

TTL NIM OUTPUT

SCA OUT

GATE/TRIG OUT

