

На правах рукописи

ЛЫСОВА ОЛЬГА АЛЕКСАНДРОВНА

Атомно-силовая микроскопия сегнетоэлектрических микро- и
нанодоменных структур

01.04.18 – Кристаллография, физика кристаллов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени кандидата
физико-математических наук

МОСКВА 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН.

Научный руководитель: Кандидат физико-математических наук
Гайнутдинов Радмир Вильевич

Официальные оппоненты: Доктор физико-математических наук
Дмитриенко Владимир Евгеньевич
Кандидат физико-математических наук
Батурин Андрей Сергеевич

Ведущая организация: Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики (МГТУ МИРЭА)

Защита состоится «18» октября 2011 г. в 15 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 002.114.01 при Учреждении Российской академии наук Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН по адресу: 119333, г. Москва, Ленинский пр. 59, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИК РАН.

Автореферат разослан « » сентября 2011 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 002.114.01
кандидат физико-математических наук

В.М. Каневский

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последние десять лет усилился интерес к изучению динамики доменной структуры сегнетоэлектриков на микро- и субмикроскопическом уровне. Это объясняется с одной стороны развитием методов исследования. С другой стороны возникновением новых технологических задач для оптики и электроники. Для изучения сегнетоэлектриков одним из наиболее подходящих современных методов является метод атомно-силовой микроскопии (АСМ). Появление различных режимов АСМ позволило изучать различные физические свойства кристаллов и пленок на микро- и наноскопическом уровне. Так, например, метод микроскопии пьезоэлектрического отклика позволяет проводить исследования доменной структуры в статике и динамике.

В настоящее время интерес исследователей вызывают релаксорные сегнетоэлектрики, в которых процессы поляризации фундаментально отличаются от модельного сценария. Кристаллы ниобата бария-стронция (SBN) рассматриваются как модельные объекты для исследования таких систем. Исследования динамики микро- и нанодоменной структуры в кристаллах SBN представляют несомненный интерес, поскольку ожидается специфика процесса АСМ-записи доменов при приложении стандартных АСМ потенциалов. Прикладной интерес изучения кристаллов SBN в первую очередь связан с возможным применением регулярных доменных структур на их основе для преобразования оптических частот в режиме фазового квазисинхронизма. Метод АСМ представляется одним из наиболее перспективных для этих целей.

Другой фундаментальной задачей, для решения которой метод АСМ представляется наиболее подходящим, является изучение влияния размерного эффекта в сегнетоэлектриках на процессы переключения. Наиболее интересными для этого являются пленки Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) сегнетоэлектрического сополимера винилиденфторида-трифторэтилена P[VDF-TrFE], поскольку метод ЛБ позволяет получать пленки контролируемой толщины вплоть до одного монослоя, с поляризацией, направленной перпендикулярно подложке. Прикладной интерес изучения процессов

переключения в ЛБ пленках PVDF и наноструктур на их основе связан с возможной реализацией энергонезависимой памяти высокой плотности.

Анализ литературных данных по исследованию статике и динамике доменов в сегнетоэлектрических материалах в совокупности с экспериментальными возможностями метода АСМ для изучения этих процессов на микро- и субмикроскопическом уровне позволил сформулировать следующие основные **цели** данной работы:

1. В сегнетоэлектрических кристаллах SBN исследовать кинетику переключения доменов и регулярных доменных структур методом микроскопии пьезоэлектрического отклика и изучить процессы релаксации созданных структур.
2. В сегнетоэлектрических полимерных пленках P[VDF-TrFE] различных толщин, полученных методом ЛБ, и в нанокристаллах, формирующихся на пленках в результате термического отжига исследовать кинетику переключения методом микроскопии пьезоэлектрического отклика, а также проанализировать вклад размерного эффекта в исследуемые процессы.

Научная новизна работы.

1. Исследование кинетики переключения кристаллов ниобата бария-стронция на микроскопическом уровне проведено впервые. Обнаружена качественная корреляция между процессами переключения наблюдаемыми методом АСМ с данными по кинетике поляризации и деполяризации в кристаллах ниобата бария-стронция, полученные макроскопическими методами.
2. Запись методом АСМ регулярных доменных структур различной топологии (1D и 2D) в кристаллах ниобата бария-стронция проведена впервые. Обнаружена специфика релаксации таких структур, зависящая от их топологии (0D-, 1D-, 2D-) и их дискретности (расстояние между точками приложения поля).

3. Исследование кинетики переключения на микроскопическом уровне в ЛБ пленках сополимера винилиденфторида-трифторэтилена и нанокристаллах, полученных на их основе, проведено впервые. Показано, что как в ЛБ пленках сополимера, так и в нанокристаллах переключение происходит по активационному механизму.
4. Впервые методом АСМ проведено исследование кинетики роста нанокристаллов сополимера винилиденфторида-трифторэтилена. Показано, что полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с предложенной моделью роста.

Практическая значимость. Создание регулярных микродоменных 2D структур в кристаллах SBN методом АСМ с целью их возможного применения в оптике для преобразования оптических частот в режиме фазового квазисинхронизма.

На защиту выносятся следующие положения:

1. В кристаллах SBN выявлена качественная корреляция между процессами переключения, наблюдаемыми методом атомно-силовой микроскопии, с данными, полученными макроскопическими методами.
2. Обнаружена зависимость времени релаксации доменных структур SBN от их топологии. Исследование полного времени релаксации одиночных доменов, линеек доменов и регулярных доменных структур, записанных при одинаковых параметрах, показало наличие кооперативного эффекта: резкое увеличение времени "памяти" с пространственным усложнением топологии доменной структуры.
3. Исследование кинетики переключения ЛБ пленок сополимера PVDF и наноструктур на их основе показало, что процесс переключения хорошо описывается экспоненциальным законом, определяющим активационный механизм переключения.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на следующих российских и международных конференциях: 11th European Meeting on Ferroelectricity, 3-7 September 2007, Bled, Slovenia; XII Международный

симпозиум "Нанозифика и нанозлектроника", Нижний Новгород, 10-14 марта 2008; VIII Международнй семинар «Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии – 2008» Минск, Беларусь, 8-10 октября 2008; XIII Национальная конференция по росту кристаллов, Москва, ИК РАН, 17-21 ноября 2008; XXII Российская конференция по электронной микроскопии, Черногловка, 2-6 июня 2008; XYIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков ВКС-18, 9-14 июня 2008, С-Петербург; Международная научно-техническая школа-конференция «Молодые ученые – науке, технологиям и профессиональному образованию», 10-13 ноября 2008, МИРЭА, Москва; Молодежный семинар, 12 сентября 2008, ИК РАН, Москва; Functional materials and nanotechnologies 2009 (FM&NT), Institute of solid State Physics University of Latvia, Riga 31 march-3 april 2009; Third International Symposium “Micro- and nano-scale domain structures in ferroelectrics, September 13-18 2009, Ural State University, Ekaterinburg, Russia; XYI Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел, Черногловка, 31 мая-3 июня 2009; International Symposium Piezoresponce Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials, PFM 2009, June 23-29 2009, Aveiro, Portugal; 19th International Symposium on the Application of Ferroelectrics and 10th European Conference on the Applications of Polar Dielectrics, Edinburgh, UK, 9 – 12 august 2010; III Международнй форум по нанотехнологиям, конкурс молодых ученых, Москва, 1 -3 ноября 2010; 46th Rencontres de Moriond Quantum Mesoscopic Physics, La Thuile, Italy, 13-27 march 2011.

Публикации. Результаты работы представлены в статьях в российских и зарубежных журналах и тезисах докладов на научных конференциях. По материалам диссертации опубликовано 7 статей в рецензируемых журналах.

Личный вклад автора в проведении всех экспериментов с использованием атомно-силовой микроскопии был определяющим. Автор лично участвовал в обработке и обсуждении экспериментальных результатов и получении экспериментальных зависимостей.

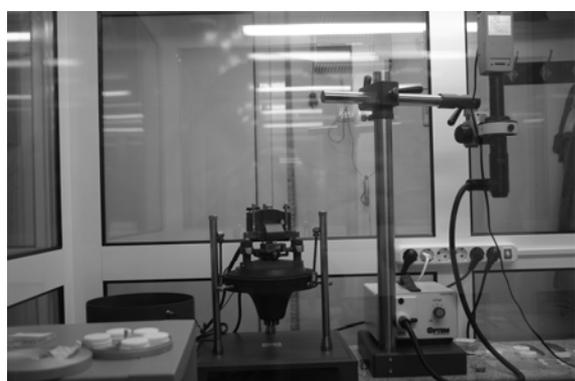
Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения с выводами, списка литературы. Общй объём диссертации – 128 страниц, включая 60 рисунков и 1 таблицу. Список литературы содержит 129 названий.

Содержание работы.

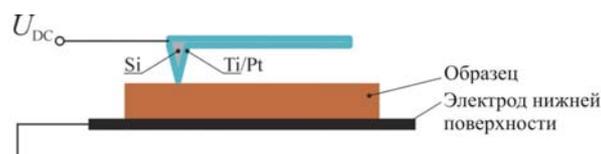
Во введении приводится общая характеристика диссертационной работы: показана актуальность темы исследований, сформулированы цели, представлены положения, выносимые на защиту, отражена научная новизна работы, показана практическая ценность полученных результатов, приведены сведения об апробации работы.

В первой главе описаны основные принципы метода атомно-силовой микроскопии, приведено описание различных режимов АСМ. Приведены данные о структуре и некоторых свойствах кристаллов SBN и пленок PVDF. Дан обзор литературных данных по переключению сегнетоэлектрических кристаллов и пленок на микроскопическом уровне. Указаны особенности их переключения.

Во второй главе описана методика проведения эксперимента и исследуемые в работе объекты. Работа проводилась на атомно-силовом микроскопе SOLVER P47 (НТ-МДТ, Москва) в контактном режиме АСМ (топография) и методом микроскопии пьезоэлектрического отклика. На рис. 1а,б представлены изображение микроскопа в чистой зоне и схема эксперимента.



а



б

Рис.1. а – фотография микроскопа в чистой зоне, б - схема эксперимента (пьезоэлектрическая мода).

Все исследования выполнялись при комнатной температуре, на воздухе, в условиях чистого помещения с поддержанием влажности и температуры, т. о. все эксперименты, связанные с долговременными измерениями сегнетоэлектрических образцов и записью регулярных доменных структур были метрологически обеспечены. В основе микроскопии пьезоотклика лежит регистрация локального пьезоотклика материала при приложении переменного

электрического поля с помощью проводящего зонда микроскопа, визуализация доменной структуры ведется путем измерения сигнала электромеханического отклика (ЭМО) [1]:

$$H_{\omega} = \left[\frac{1}{k} \frac{dC}{dz} \left(\frac{V^{\uparrow} + V^{\downarrow}}{2} \right) \mp d_{33} \right] U_{ac} \quad (1)$$

где k – коэффициент жесткости зонда при условии, что его оба конца жестко закреплены (один в держателе, а другой контактирует с поверхностью образца); C – емкость зонд-образец, $(V^{\uparrow} + V^{\downarrow})/2$ – среднее значение контактной разности потенциалов между зондом и поверхностью образца; U_{ac} – переменное напряжение, прикладываемое между зондом и электродом нижней поверхности. Этот сигнал пропорционален пьезоэлектрическому коэффициенту d_{33} , в свою очередь пропорциональному остаточной поляризации P_e . При прохождении зондом доменов разного знака вследствие инверсии знака пьезокоэффициента d_{33} меняется знак электромеханического отклика H_{ω} , который мы и регистрируем. На первом этапе данной работы были проведены АСМ-исследования процессов переключения кристаллов SBN-0,61, выращенных модифицированным методом Степанова д.т.н. Л.И. Ивлевой в ИОФ РАН. Образцы представляли собой полированные пластины полярных (с-) срезов толщиной 0.1 – 0.3 мм (химическая формула: $Sr_x Ba_{1-x} Nb_2 O_6$, $E_c = 1-2$ кВ/см, $T_c = 80^{\circ}$ С). На втором этапе работы были проведены исследования процессов переключения сегнетоэлектрических полимерных пленок PVDF 70:30 (химическая формула: $P[VDF-TrFE] 70:30 (-CH_2-CF_2)_n (-CHF-CF_2)_m$, $T_c = 80^{\circ} - 100^{\circ}$ С, $E_c = 10^4$ кВ/см), контролируемой толщины 10, 30 и 120 монослоев, полученных д.т.н. С.Г. Юдиным в ИК РАН, и нанокристаллов, полученных в секторе СЗМ ИК РАН на пленках, толщиной 2 монослоя. Нами методом АСМ была измерена толщина одного монослоя пленки. Для этого квадратный участок пленки удалялся с подложки в контактном режиме АСМ. Затем в прерывисто-контактном режиме АСМ снова получали топографическое изображение поверхности пленки. Толщина пленки оценивалась по разнице в высоте между поверхностью пленки и кремниевым основанием (рис.2а,б).

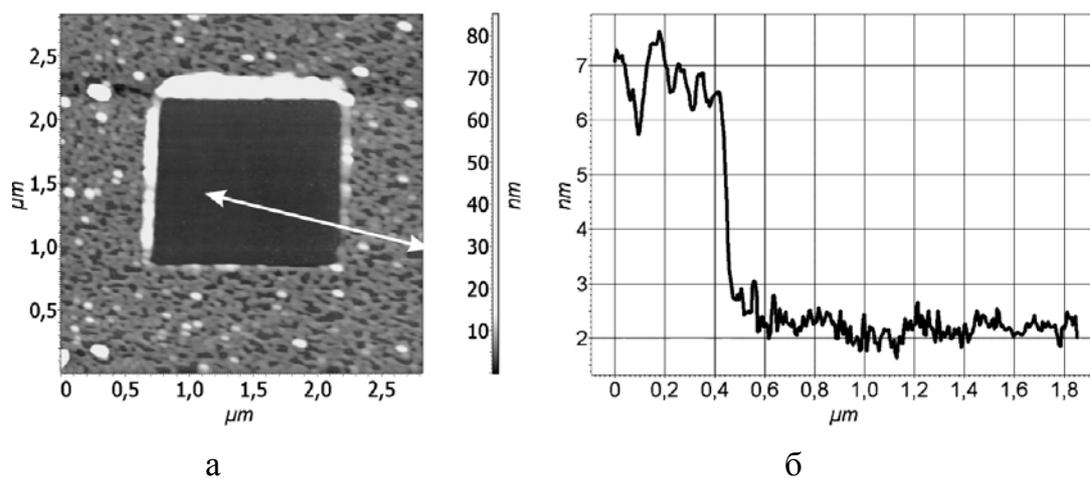
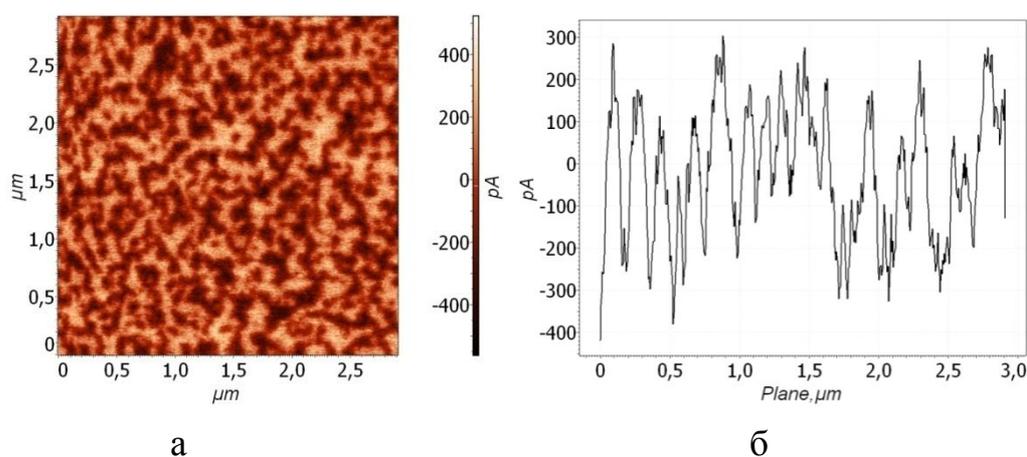


Рис.2. а – топографическое изображение пленки сополимера PVDF 70:30 толщиной 2 монослоя, б – профиль сечения по стрелке на Рис.а.

Профиль сечения проведен через участок пленки и участок подложки, что позволяет оценить толщину пленки. Усредняя по всем профилям сечений для пленок разных толщин, мы определили среднюю толщину монослоя ЛБ пленки PVDF – 1,8 нм, которая хорошо согласуется с толщиной подобных пленок ($1,78 \text{ нм} \pm 0,07 \text{ нм}$), измеренной эллипсометрически [2].

Третья глава посвящена исследованию динамики доменной структуры и РДС, записанных методом АСМ в кристаллах SBN. При детальном изучении SBN с высоким разрешением обнаруживается полидоменный фон, состоящий из нанодоменов разного знака (рис.3а).



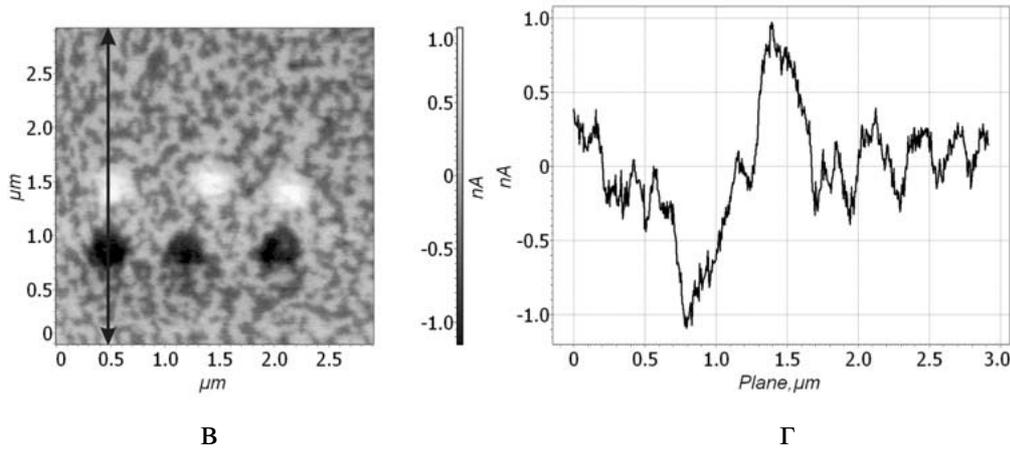


Рис.3. МПО-изображения полидоменного кристалла SBN.

Исходное – а; изображение доменов, созданных в различных точках

поверхности ($U_t = \pm 9V$, $t_p = 5$ мин) - в; соответствующие профили сечений б, г.

Оценка поперечного размера исходных приповерхностных доменов дает значения диаметра 100-150 нм (рис.3б). Нами было показано, что приложение напряжения разной полярности приводит к появлению доменов разного знака (рис.3в). Как показали наши результаты, SBN переключается при стандартных АСМ потенциалах и размер доменов зависит от величины и знака приложенного напряжения.

Следует отметить, что АСМ-запись происходит в условиях неоднородно распределенного поля. Зависимость нормальной компоненты поля зонда от полярной и неполярной координат имеет вид [3]:

$$E_z(z, r) = \frac{2Q_t}{(\sqrt{\epsilon_z \epsilon_r} + 1)} \cdot \frac{(z/\gamma + R + \delta)}{\gamma [r^2 + (z/\gamma + R + \delta)^2]^{3/2}}. \quad (2)$$

$$C_t = R \sin \alpha \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{\sqrt{\epsilon_z \epsilon_r} - 1}{\sqrt{\epsilon_z \epsilon_r} + 1} \right)^n / \sinh(n+1)\alpha$$

$$\cosh \alpha = 1 + \frac{\delta}{R}$$

где R – радиус острия зонда, δ – расстояние между зондом и поверхностью образца, ϵ_z и ϵ_r – диэлектрические константы, z - расстояние от точки контакта острия зонда с поверхностью вдоль полярной оси кристалла, r - расстояние от точки контакта острия зонда с поверхностью перпендикулярно полярной оси кристалла, $Q_t = C_t U_{DC}$ – заряд.

По этой формуле нами была получена зависимость поля от расстояния r для напряжения 10В и данного материала. Из графика (рис.4а) видно, что поле распределено неоднородно и убывает до нуля на расстояниях $r \sim 100$ нм.

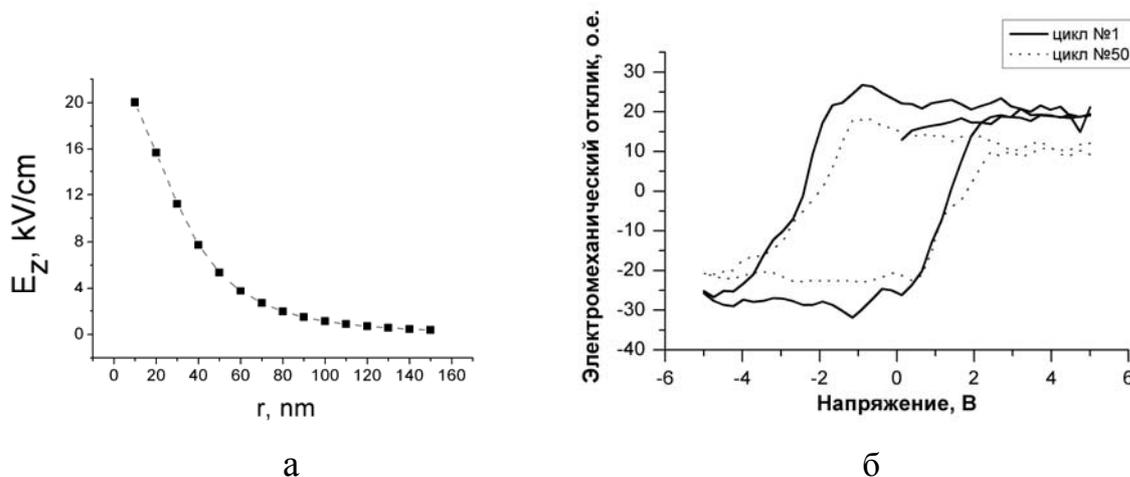


Рис.4. а - радиальное распределение поля под зондом E_z при $U_{dc}=10$ В, вычисленное с помощью выражения (2), б - петля пьезоэлектрического гистерезиса.

Важной характеристикой, описывающей переключение кристалла на микроскопическом уровне, являются локальные петли пьезоэлектрического гистерезиса, впервые полученные методом микроскопии пьезоотклика для кристалла SBN (рис.4б). Циклическое измерение петли гистерезиса проводилось импульсным методом в заданной точке кристалла путем приложения к острию зонда АСМ напряжения заданной амплитуды и длительности импульса. Сплошная и пунктирная кривые (рис.4б) демонстрируют первый и пятидесятый цикл, соответственно. Величина подаваемого напряжения в каждом цикле менялась от +5В до -5В и обратно. Длительность подаваемого импульса была $t_p=10$ мс, время между импульсами составляло несколько миллисекунд, шаг амплитуды напряжения был 250 мВ. На каждом шаге, когда постоянное напряжение U_{DC} отключалось, мы измеряли электромеханический отклик, который в данной геометрии пропорционален пьезоэлектрическому коэффициенту d_{33} , а последний, в свою очередь, пропорционален поляризации P . Таким образом, измеренный электромеханический (пьезоэлектрический) гистерезис описывает сегнетоэлектрическую P-E петлю. Петля, показанная на **Ошибка! Источник ссылки не найден.**4б сплошной кривой, была получена в исходно полидоменном кристалле, тогда как петля, представленная пунктирной линией, получена в результате подачи пятидесяти циклов напряжения. Расчет

смещающего и коэрцитивного полей с учетом данных, определенных из этой петли, дал значения $E_b \approx 1 \text{ кВ/см}$ и $E_c \approx 4 \text{ кВ/см}$, что хорошо согласуется с данными для смещающего и коэрцитивного полей, полученными макроскопическими методами [4].

Процесс доменообразования в релаксорных сегнетоэлектриках отличается от модельного сценария в обычных сегнетоэлектриках. Поэтому большой интерес представляет изучение динамики доменной структуры в кристаллах SBN. Нами исследовалась динамика доменной структуры в зависимости от времени экспозиции и величины приложенного напряжения. На рис.5а,б представлены изображения, демонстрирующие рост доменов в зависимости от времени экспозиции. Видно, что с увеличением времени экспозиции размер доменов увеличивается. Нами были проведены исследования динамики роста доменов в зависимости от времени экспозиции и прикладываемого напряжения (рис.5в,г).

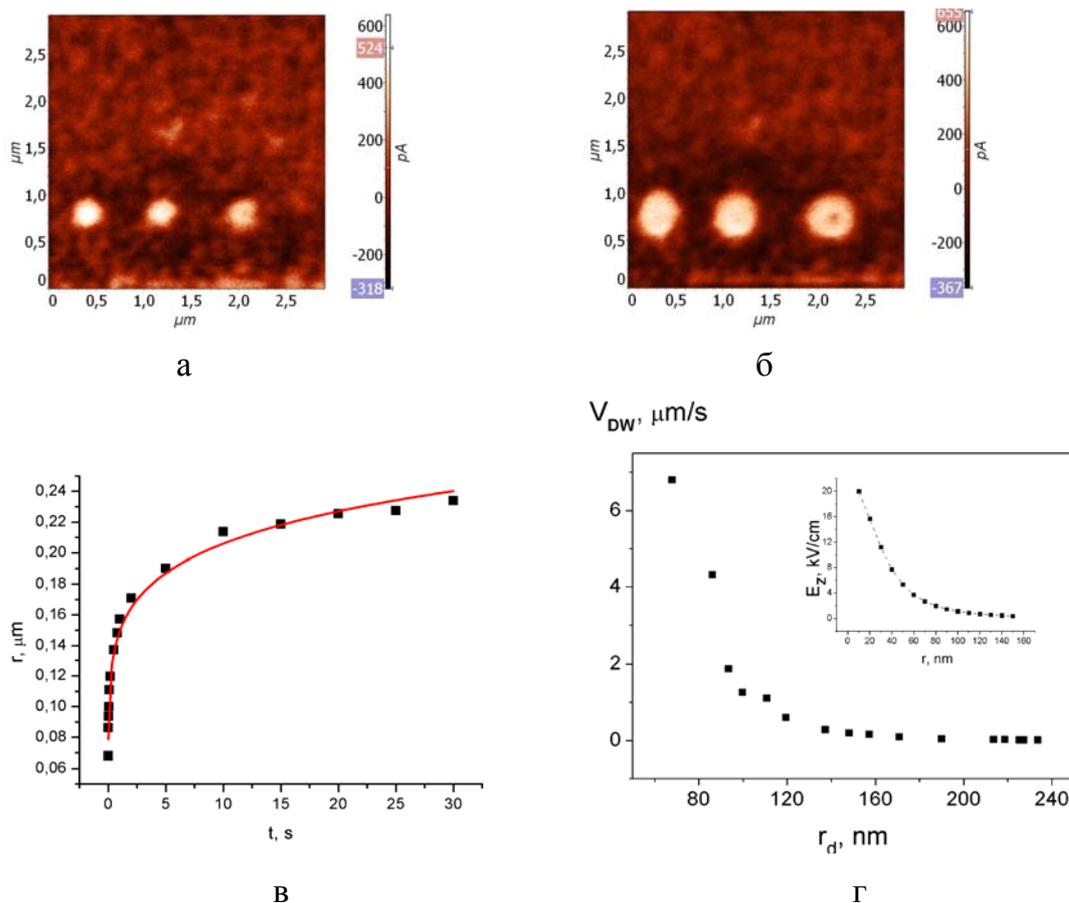


Рис.5. Рост доменов в зависимости от времени экспозиции при одинаковом напряжении 10В (МПО-изображения): а – время 1с, б – время 10с. Зависимость радиуса домена от времени экспозиции при $U=10\text{В}$ - в, зависимость скорости

бокового движения доменной стенки от радиуса домена – z . На вставке рис.5г приведено радиальное распределение поля E_z для напряжения $U_{DC}=10V$.

Из зависимости $r(t)$ видно, что рост домена продолжается и на расстоянии ~ 250 нм, тогда как поле падает до нуля на расстояниях ~ 100 нм. В классических сегнетоэлектриках движение доменной стенки прекращается, когда поле становится ниже коэрцитивного. Из полученных нами впервые зависимостей видно, что доменная стенка продолжает движение при полях ниже коэрцитивного. Этот факт впервые показал специфику АСМ-переключения кристаллов SBN.

Индукцированные домены медленно распадаются после выключения поля с временами релаксации порядка десятков минут (рис.6).

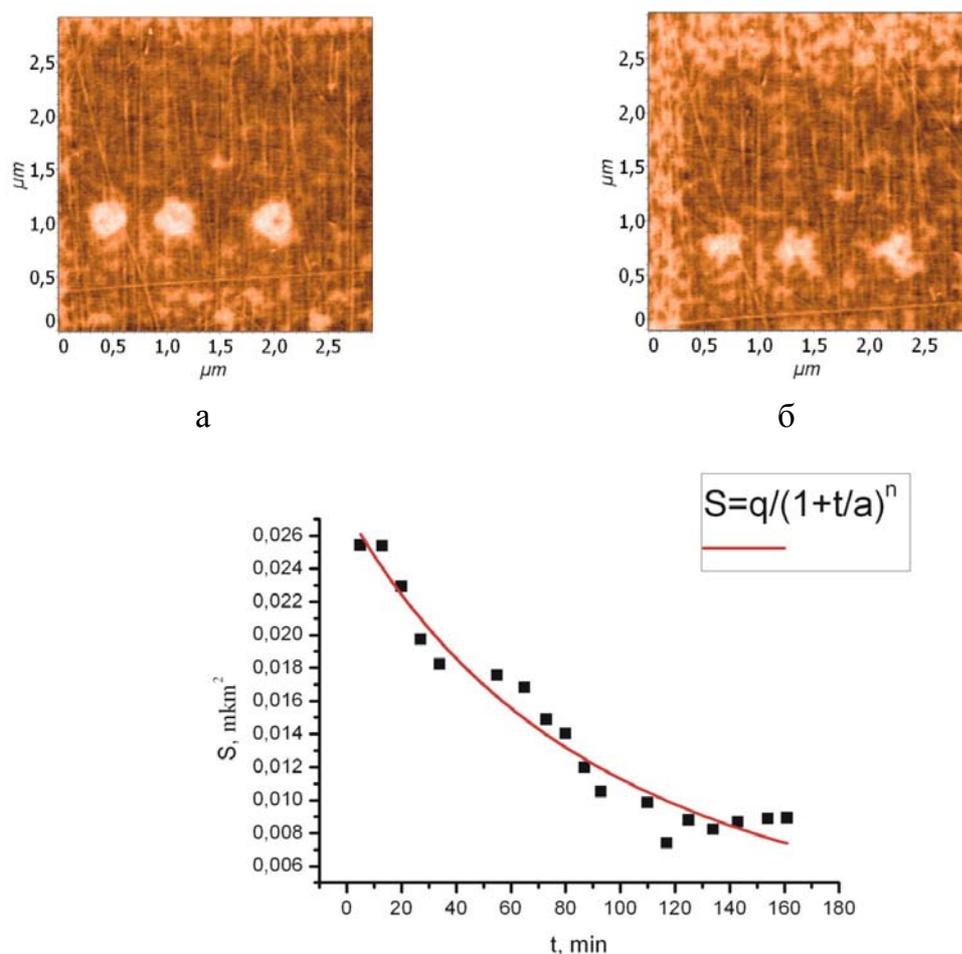


Рис.6. МПО-изображения, распад доменов: а – сразу после создания доменов, б – через 30 минут после создания доменов, в - кинетика распада отдельного домена, записанного при $U=10V$ и $t=60c$.

В данной работе была изучена кинетика распада созданных методом АСМ одиночных доменов (рис.6в). Анализ кинетики показал, что процессы поляризации SBN под полем и последующей деполяризации с хорошим приближением описываются степенной функцией:

$$S=q/(1+t/a)^n \quad (3),$$

полученной в ИК РАН д.ф.-м.н. В.В. Гладким для процессов поляризации и деполяризации SBN на макроуровне. Таким образом, несомненно взаимосвязь релаксационных процессов, обнаруженных в этих кристаллах макроскопическими методами, и наблюдаемой на наноскопическом уровне кинетикой распада микродоменов.

В настоящее время одной из важных задач является создание регулярных 2D-структур в сегнетоэлектриках. Метод АСМ позволяет создавать такие структуры различной периодичности (рис.7). А SBN, в отличие от других сегнетоэлектрических кристаллов, является достаточно мягким материалом, позволяющим записывать в нем доменные структуры различной геометрии.

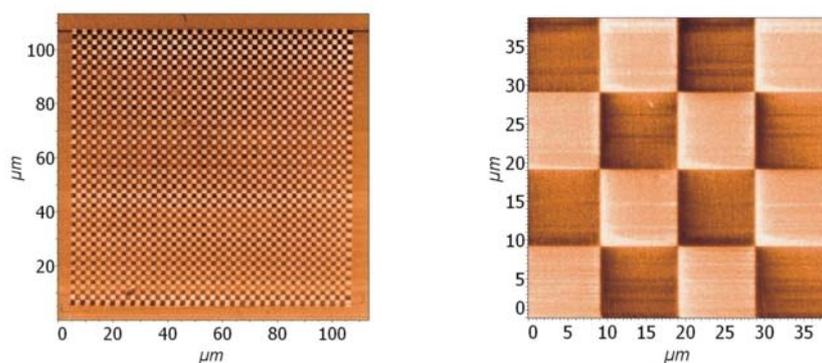


Рис.7. МПО-изображение 2D регулярных доменных структур с различным периодом.

В ходе эксперимента нами был обнаружен интересный факт: время жизни 2D-структур гораздо больше, чем одиночных доменов. Для проверки предположения о том, что устойчивость регулярных доменных структур зависит от их топологии, были проведены исследования релаксации различных типов структур, записанных при одинаковых экспозициях. На рис.8а представлены полученные структуры в виде одиночных доменов (1), доменных цепочек (2), линеек (3) и квазинепрерывных линий (4). Доменные структуры записывались в режиме точечной литографии. Доменные линии создавались путем поточечного перемещения зонда в заданном направлении с заданным расстоянием Δ между

точками, постоянным для данной доменной линии. Фиксированный шаг, т.е. расстояние Δ между точками записи, задавался с помощью графического шаблона. Для одиночных доменов $\Delta=500\text{nm}$ (1), для доменных цепочек $\Delta=270\text{nm}$ (2), для доменных линеек $\Delta=110\text{nm}$ (3), для квазинепрерывных доменных линий $\Delta=50\text{nm}$ (4). В каждой точке прикладывалось напряжение U_t , t_p . При создании доменных линий временной интервал между записью в последующих точках составляет 1 – 2 мс. После записи линейного домена поверхность исследовалась в режиме пьезоотклика с определенным интервалом времени. Все представленные на рис.8а структуры записаны при идентичных параметрах экспозиции приложением импульса напряжения $U_t = +10\text{В}$, $t_p = 100\text{мс}$ в каждой точке. Исследование деполяризации этих структур показало, что наибольшей устойчивостью обладают квазинепрерывные структуры (4). Из графика на рис.8б видно, что одиночные домены и доменные цепочки полностью распадаются за несколько десятков минут, тогда как квазинепрерывные структуры сохраняются в течение нескольких часов. Этот эффект "самостабилизации" доменных линий по сравнению с одиночным доменом еще более выражен в 2D- структурах.

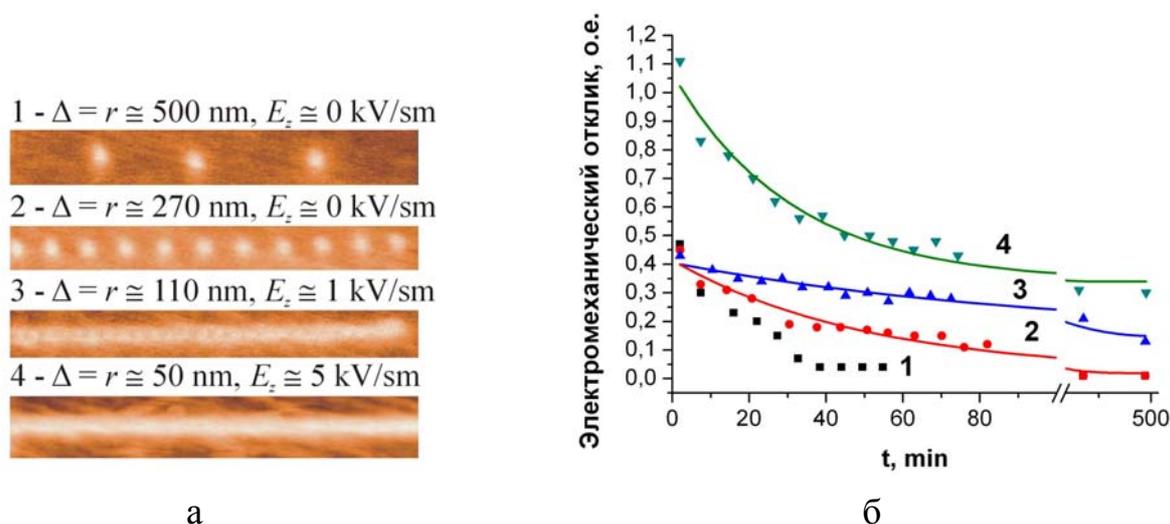


Рис.8. а – доменные структуры различных топологий, записанные в SBN методом АСМ (1 – одиночные домены, 2 – доменные цепочки, 3 – доменные линейки, 4 – квазинепрерывные доменные линии); б – кинетики распада 1D доменных структур, записанных при $U = 10\text{В}$ и $t = 100\text{мс}$. Структуры записаны с шагом Δ 500нм (кривая 1), 270нм (кривая 2), 110нм (кривая 3) и 50нм (кривая 4).

Итак, нами обнаружена взаимосвязь процессов переключения в SBN на микро- и макроуровне. Нами показано, что устойчивость записанных доменных структур определяется их геометрией и дискретностью записи. Времена релаксации одиночных доменов составляют десятки минут, а времена релаксации квазинепрерывных доменных линий достигают десятки часов. Эти результаты указывают на существование кооперативных взаимодействий в записанных структурах.

Четвёртая глава посвящена исследованию процессов переключения сегнетоэлектрических полимерных пленок PVDF 70:30, толщиной 10, 30 и 120 монослоев и нанокристаллов, полученных на пленках, толщиной 2 монослоя. Нами исследовалось локальное переключение пленок. На рис.9а,б представлены МПО-изображения для пленки, толщиной 30 монослоев и продемонстрирован факт переключения.

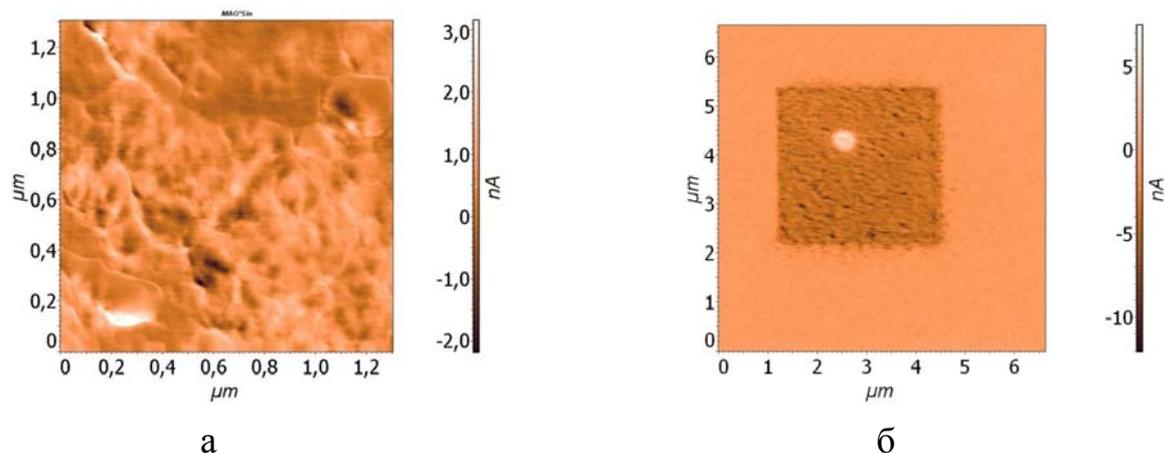


Рис.9. МПО-изображения пленки, толщиной 30 монослоев. (а) – исходное изображение, (б) – изображение после поляризации (квадрат с $P=-P_s$ и пятно с $P=+P_s$).

Перед переключением проводилась монодоменизация участка поверхности пленки путем его сканирования при приложении к зонду постоянного напряжения -10В . После этого напряжение отключалось и снималось изображение пьезоотклика. Затем в режиме точечной АСМ-литографии осуществлялось переключение монодоменизированного участка в одной точке путем приложения напряжения к зонду $+10\text{В}$. После этого напряжение снова отключалось и снималось изображение пьезоотклика.

Для определения величины коэрцитивного напряжения нами были получены локальные петли пьезоэлектрического гистерезиса для пленок сополимера

различных толщин. На рис.10 представлена петля для пленки, толщиной 120 монослоев.

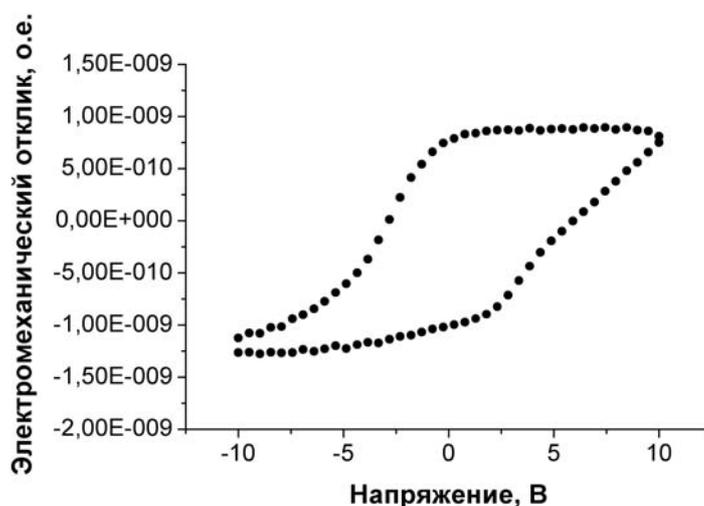


Рис.10. Петля пьезоэлектрического гистерезиса для пленки толщиной 120 монослоев.

Величины коэрцитивных напряжений определялись как полуширины петель на пересечении с осью абсцисс. Величины, определенные, как отношения этих значений к соответствующим толщинам пленок, сравнимы со значениями коэрцитивных полей, полученных макроскопическими методами. Наши расчеты показали, что коэрцитивное напряжение отнесенное к числу слоев, падает с увеличением толщины пленки. Макроскопическими методами был также выявлен факт спада коэрцитивного поля с увеличением толщины пленки.

В результате проведенного эксперимента была изучена кинетика переключения наноразмерных сегнетоэлектрических пленок сополимера толщиной 10, 30 и 120 монослоев. По полученным данным были построены зависимости времени переключения от обратного напряжения (рис.11а). За время переключения принималось время t_{sw} , при котором величина сигнала электромеханического отклика сравнивалась с нулем (рис.11б).

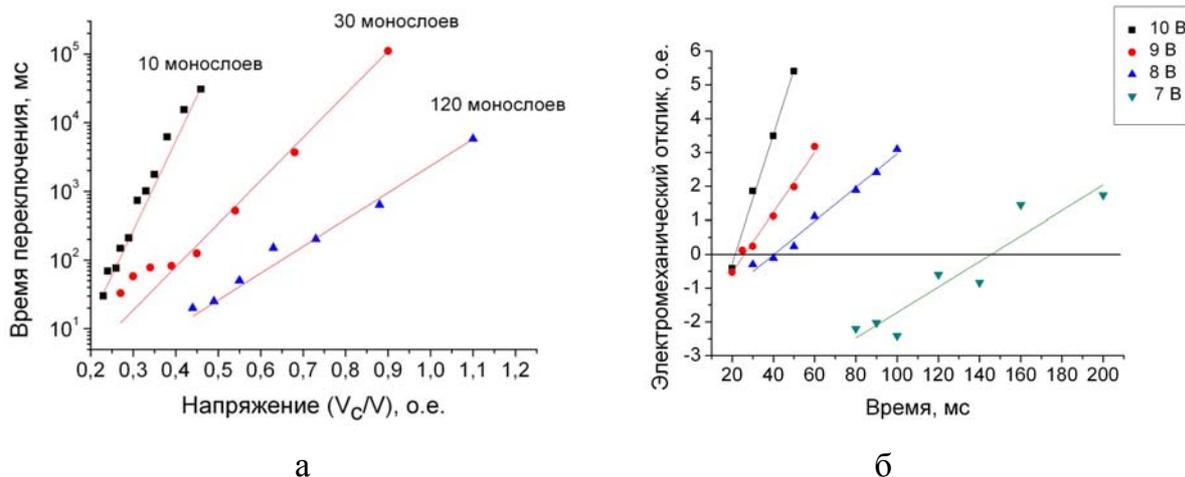


Рис.11. а - зависимость времени переключения (в логарифмическом масштабе) от V_c/V для пленок толщиной 10 монослоев (квадраты), 30 монослоев (круги) и 120 монослоев (треугольники); б - максимум сигнала электромеханического отклика для пленки толщиной 120 монослоев как функция длительности импульса переключения для амплитуды импульса 10В, 9В, 8В (слева направо).

Эти зависимости достаточно хорошо аппроксимируются экспоненциальной функцией, определяющей активационный механизм переключения:

$$1/t \sim \exp(-a/V) \quad (4)$$

Анализ литературы показал, что переключение описывается разными законами. Одни авторы получали степенной закон, а другие – экспоненциальный. Наши исследования на микроскопическом уровне показали, что в не зависимости от толщины пленки, переключение характеризуется активационным механизмом.

Перейдем теперь к наноструктурам на основе ЛБ пленок PVDF. Анализ литературных данных показал, что при отжиге тонких пленок PVDF они распадаются на нанокристаллы. В университете Небраски группой проф. С. Дюшарма [5] были получены нанокристаллы и продемонстрирован факт их переключения, но кинетика их переключения не исследовалась. Этот факт стимулировал наши исследования нанокристаллов сополимера PVDF. Нами были получены и исследованы сегнетоэлектрические нанокристаллы высотой 10 – 20нм и 100 – 200нм в диаметре. Для их получения пленки, толщиной 2-3 монослоя, нагреваются до температуры +125°С и выдерживаются разное время при этой температуре, что приводит к разбиению ЛБ пленки на нанокристаллы, размер которых зависит от времени отжига (рис.12). Т.о., нами было показано,

что при заданной температуре можно получать нанокристаллы заданного размера.

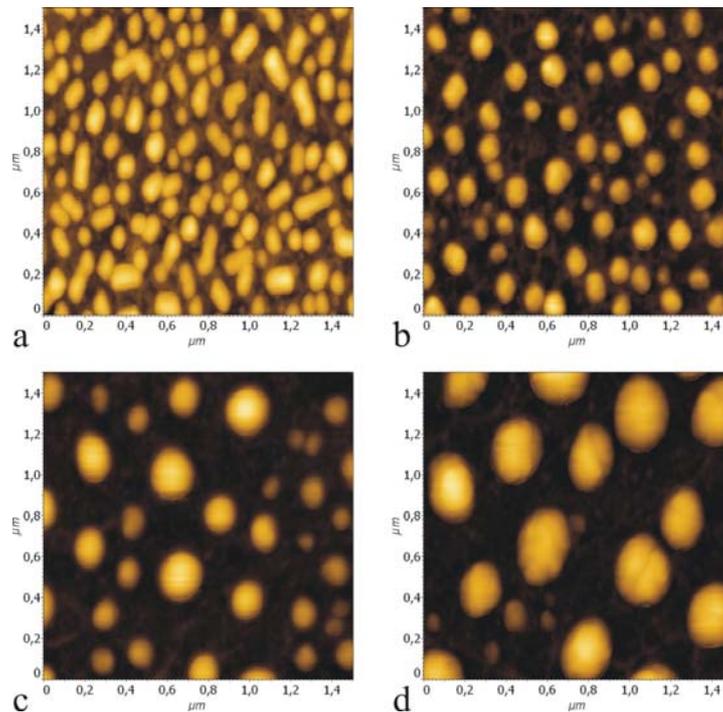


Рис.12. МПЮ-изображения пленки сополимера PVDF. Рост нанокристаллов в зависимости от времени отжига: (a) - начальная стадия отжига, (b) – время отжига 1 минута, (c) – 4 минуты, (d) – 6 минут.

Были построены зависимости радиуса нанокристаллов и их концентрации от времени отжига пленок сополимера. На рис.13 показана временная зависимость среднего радиуса R и концентрации кристаллов N . Значения R и N демонстрируют насыщение при приблизительно одинаковых временах релаксации τ . Эксперимент показывает, что средние значения радиуса R и высоты h кристаллов растут от начальных значений $R_0 \approx 50 \text{ нм}$ и $h_0 \approx 15 \text{ нм}$ до насыщенных значений $R_s \approx 100 \text{ нм}$ и $h_s \approx 25 \text{ нм}$.

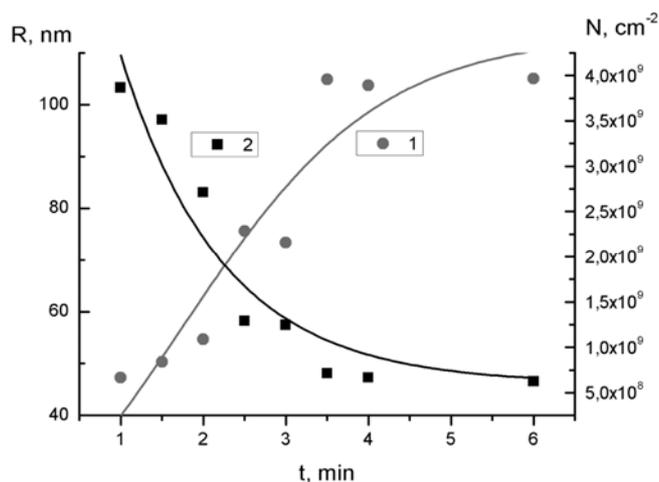
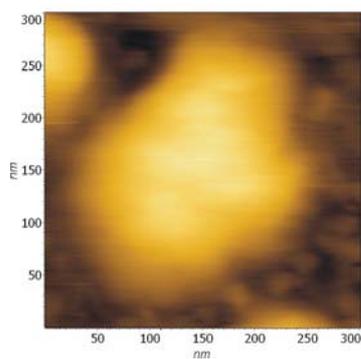
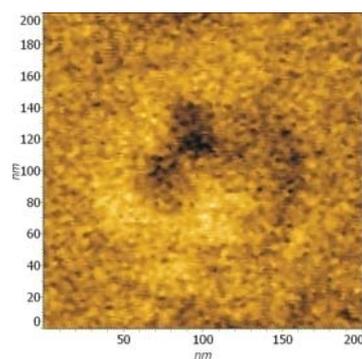


Рис.13. Зависимость среднего радиуса нанокристаллов и их концентрации от времени отжига (кривая 1 – средний радиус нанокристаллов R , кривая 2 – концентрация нанокристаллов N).

В данной работе исследовалась кинетика переключения нанокристаллов. По аналогии с исследованиями тонких пленок сополимера перед переключением нанокристалла проводилась его монодоменизация. На рис.14а,б представлены исходные изображения топографии и пьезоотклика нанокристалла. На рис.14в,г представлены изображения нанокристалла после его переключения напряжениями +10В и -10В. Хорошо видно, что нанокристалл переключается полностью.



а



б



Рис.14. Переключение нанокристаллов. а – топографическое АСМ-изображение. МПО-изображения: б –исходное, в –после подачи напряжения $+10В$, г –после подачи напряжения $-10В$.

Для оценки величины коэрцитивного напряжения в данной работе (по аналогии с пленками) была получена петля пьезоэлектрического гистерезиса для нанокристалла (рис.15а).

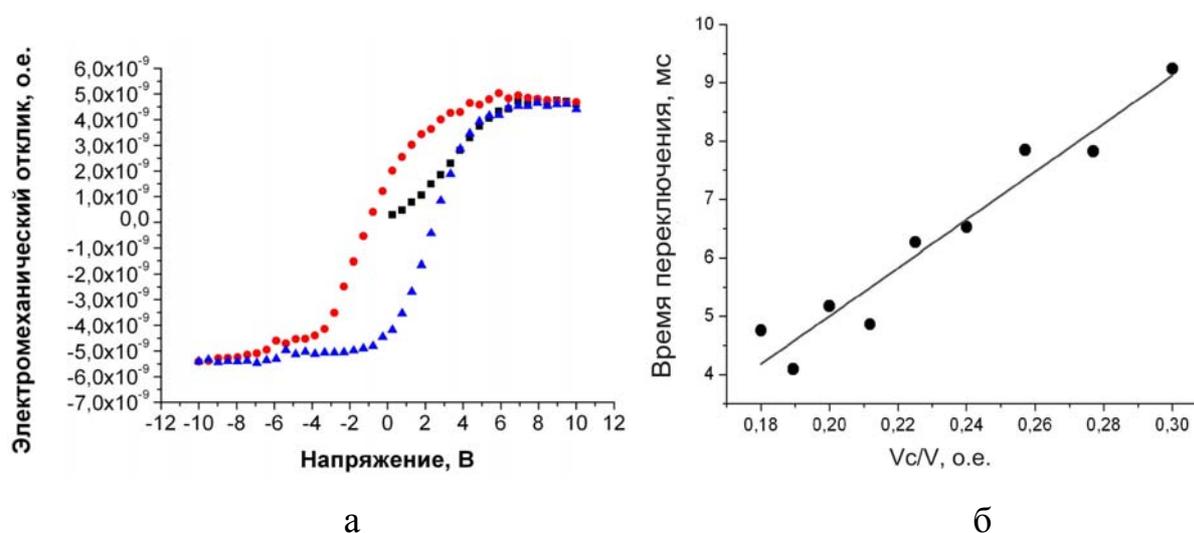


Рис.15. а - петля пьезоэлектрического гистерезиса для нанокристалла, б - зависимость времени переключения (в логарифмическом масштабе) от V_c/V для нанокристалла, выращенного на пленке толщиной 2 монослоя.

Из графика видно, что она является насыщенной. Коэрцитивное напряжение, рассчитанное из этой петли составило 2В. Полученная для нанокристаллов величина коэрцитивного напряжения сопоставима с величиной коэрцитивного напряжения, полученной нами для пленок соответствующих толщин. В результате проведенного эксперимента была изучена кинетика переключения

нанокристаллов. Полученные экспериментальные зависимости времени переключения от обратного напряжения достаточно хорошо аппроксимируются экспоненциальной функцией (как и для пленок), определяющей активационный механизм переключения (рис.15б).

Итак, нами обнаружено, что переключение в пленках PVDF, независимо от их толщины, и наноструктурах на их основе описывается экспоненциальным законом, характеризующим активационный механизм переключения.

ВЫВОДЫ:

1. Впервые методом АСМ (приложением постоянного напряжения U_{DC} к зонду) осуществлена запись микродоменов и исследована кинетика формирования доменов в кристаллах релаксорного сегнетоэлектрика SBN-0,61 и пленках полимерного сегнетоэлектрика P[VDF-TrFE], полученных методом ЛБ. Запись проводилась с использованием стандартных $U_{DC} \leq 10V$.
2. Методом АСМ измерены петли пьезоэлектрического гистерезиса в кристаллах SBN-0.61 и пленках P[VDF-TrFE] толщиной 10, 30 и 120 монослоев. Значения коэрцитивных полей E_c , полученных в области, порядка диаметра зонда ($\approx 50nm$), находятся в хорошем соответствии со значениями E_c , измеренными в тех же объектах макроскопическими методами.
3. В кристаллах SBN-0.61 исследованы экспозиционные характеристики роста доменов при различных U_{DC} . Обнаружено боковое движение доменной стенки в полях $E \ll E_c$. Эта особенность кинетики доменов связана с релаксорной природой кристаллов SBN и качественно коррелирует с макроскопическими наблюдениями процессов поляризации SBN в полях $E \ll E_c$.
4. Методом АСМ-литографии в кристаллах SBN-0.61 впервые реализована запись регулярных микродоменных структур различной геометрии (1D - доменных линий и цепочек, и 2D - доменных квадратов и «шахматных досок», сформированных из доменных квадратов противоположной полярности). Исследована кинетика релаксации одиночных

(пространственно разнесенных) доменов, 1D и 2D структур, записанных при идентичных условиях экспозиции.

5. Показано, что устойчивость записанных структур определяется их геометрией и дискретностью записи (расстоянием между записанными точками, формирующими структуру). Времена релаксации одиночных доменов составляют десятки минут, времена релаксации квазинепрерывных доменных линий и квадратов достигают, соответственно, десятков и сотен часов. Эти результаты указывают на существование кооперативных взаимодействий в записанных структурах.
6. Методом АСМ впервые исследована кинетика роста и сегнетоэлектрического переключения нанокристаллов, формирующихся в ЛБ пленках P[VDF-TrFE] в результате термического отжига. Показано, что переключение нанокристаллов, так же, как и ЛБ пленок в интервале толщин 10 – 120 монослоев, носит активационный характер.

Список цитируемой литературы:

1. Broderick N.G.R., Ross G.W., H.L. Offerhaus H.L., Richardson D.J., Hanna D.C. Hexagonally Poled Lithium Niobate: A Two-Dimensional Nonlinear Photonic Crystal // *Phys. Rev. Lett.* 2000. Vol. 84. P. 4345.
2. Tolstousov A., Gaynutdinov R.V., Tadros-Morange R., Yudin S.G., Tolstikhina A.L., Kliem H., Ducharme S., Fridkin V.M. Ferroelectric Properties of Langmuir-Blodgett Copolymer Films at the Nanoscale // *Ferroelectrics*. 2007. Vol. 354. P. 99-105.
3. Rosenman G., Urenski P., Agronin A., Rosenwaks Y., Molotskii M. Submicron ferroelectric domain structures tailored by high-voltage scanning probe microscopy // *Appl. Phys. Lett.* 2003. vol. 82. № 1. p.103.
4. Gladkii V.V., Kirikov V.A., Volk T.R., Ivleva L.I. The kinetic characteristics of polarization of relaxor ferroelectrics // *J. Exp. Theor. Phys.* 2001. Vol. 93. p.596.
5. Kim J. Nanoscale Investigation of Polarization Interaction and Polarization Switching in Ferroelectric P(VDF-TrFE) Copolymer Samples // A dissertation University of Nebraska at Lincoln Department of Physics and Astronomy. 2008.

Основные результаты диссертации изложены в работах:

1. Gaynutdinov R.V., Lysova O.A., Tolstikhina A.L., Yudin S.G., Fridkin V.M., Ducharme S. Polarization switching kinetics at the nanoscale in ferroelectric copolymer Langmuir-Blodgett films // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V.92. P.172902 - 172902.
2. Гайнутдинов Р.В., Волк Т.Р., Лысова О.А., Толстихина А.Л., Ивлева Л.И. Создание микродоменов в атомном силовом микроскопе в

- сегнетоэлектрических кристаллах ниобата бария–стронция // Письма в ЖЭТФ. 2009. т.90. вып.4. с.330-336.
3. Gaynutdinov R.V., Lysova O.A., Tolstikhina A.L., Yudin S.G., Kholkin A.L., Fridkin V.M. Polarization switching kinetics of ferroelectric nanostructures of vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymer // Pisma v ZhETF. 2009. Vol. **90**, iss.1. pp.35-38.
 4. Gaynutdinov R.V., Lysova O.A., Tolstikhina A.L., Yudin S.G., Kholkin A.L., Fridkin V.M., Ducharme S. Polarization switching kinetics of ferroelectric nanomesas of vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymer // Appl. Phys. Lett. 2009. Vol. 95. P. 023303.
 5. Верховская К.А., Плаксеев А.А., Гаврилова Н.Д., Гайнутдинов Р.В., Лотонов А.М., Лысова О.А., Юдин С.Г. Фазовый переход в сегнетоэлектрических нанокристаллах сополимера поливинилиденфторида с трифторэтиленом // ФТТ. 2009. Т.51, Вып.10. С.2055-2058.
 6. Gainutdinov R.V., Volk T.R., Lysova O.A., Razgonov I.I., Tolstikhina A.L., Ivleva L.I. Recording of Domains and Regular Domain Patterns in Strontium-Barium Niobate Crystals in the Field of Atomic Force Microscope // Appl. Phys. B. 2009. V. 95. P.505-512.
 7. Simagina L.V., Volk T.R., Gaynutdinov R.V., Lysova O.A., Tolstikhina A.L., Ivleva L.I. Specific features 1D and 2D domain pattern stability recorded in strontium-barium niobate by atomic force microscope // Integrated Ferroelectrics. 2009. V.109. P. 36-47.
 8. Гайнутдинов Р.В., Волк Т.Р., Лысова О.А., Толстихина А.Л. Исследование процессов переключения сегнетоэлектрических доменов в кристаллах с помощью зонда атомно-силового микроскопа // Тезисы докладов на XXII Российской конференции по электронной микроскопии. Черногловка. 2008. С. 55.
 9. Lysova O.A., Gainutdinov R.V., Tolstikhina A.L., Yudin S.G., Fridkin V.M., Ducharme S. PFM investigation of switching kinetics of ferroelectric nanostructures of vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymer // Abstract book of Third International Symposium «Micro- and nano-scale domain structures in ferroelectrics». Ural State University, Ekaterinburg, Russia. 2009. p.92-93.
 10. Lysova O.A., Gainutdinov R.V., Tolstikhina A.L., Yudin S.G., Fridkin V.M., Ducharme S. Investigation the kinetics of switching ferroelectric nanocrystals and thin films of PVDF copolymer by AFM // Abstract book of International Symposium Piezoresponce Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials PFM 2009. 2009. Aveiro, Portugal. P. 234.
 11. Volk T.R., Simagina L.V., Gaynutdinov R.V., Lysova O.A., Tolstikhina A.L., Ivleva L.I. Microdomain grows and decay kinetics in strontium-barium niobate crystals studied by scanning probe microscory // Abstract book of 19th International Symposium on the Application of Ferroelectrics and 10th European Conference on the Applications of Polar Dielectrics. Edinburgh, UK. 2010. P. 96.