

ИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Критический размер в сегнетоэлектрических наноструктурах

В.М. Фридкин

В последнее время предпринимается попытка определения критического размера в сегнетоэлектричестве. Этот фундаментальный вопрос в связи с развитием сегнетоэлектрических наноструктур стал актуальным и в прикладном отношении. Показано, что, несмотря на предсказанное теорией существование конечного критического размера, по крайней мере, в сегнетоэлектрических пленках Ленгмюра–Блуджетт, приготовленных из сополимера винилиденфторида–трифторэтилена P(VDF–TrFE), сегнетоэлектрическая поляризация и ее переключение наблюдаются в одном монослое. Приводится краткий обзор работ по поиску критического размера в перовскитовых сегнетоэлектриках. Показано, что теория Ландау–Гинзбурга предсказывает сколь угодно малый критический размер, если учесть несобственный эффект, связанный с деформациями несоответствия на границе пленка–электрод ("mismatch" эффект). Сверхтонкие сегнетоэлектрические пленки могут обладать особенностями в динамике переключения.

PACS numbers: 05.70.Np, 77.80.–e, 77.84.Jd

Содержание

1. Введение (203).
 2. Критический размер в сегнетоэлектрических пленках сополимера P(VDF–TrFE), приготовленных методом Ленгмюра–Блуджетт (204).
 3. Критический размер в перовскитовых сегнетоэлектриках (205).
 4. Критический размер в сегнетоэлектриках, предсказываемый теорией Ландау–Гинзбурга (207).
 5. Критический размер, вычисленный из первых принципов (*ab initio*) (209).
 6. Особенности переключения сверхтонких пленок (210).
 7. Заключение (211).
- Список литературы (212).

1. Введение

Под критическим размером L_{cr} понимают максимальную толщину пленки (или размер кристалла), несовместимые с существованием сегнетоэлектричества.

В 1944 г. Онсагер, используя модель Изинга, указал на наличие спонтанной поляризации в двумерной кубической решетке, в узлах которой находятся диполи (спины), и показал, что такая монослойная ориентированная фаза переходит в неориентированную при фазовом переходе второго рода [1]. Позже Ландау и Вдовиченко придали

этому выводу более простой математический характер [2]. Эти работы, однако, нельзя считать доказательством существования сегнетоэлектричества в одном монослое (или в одной элементарной ячейке), так как они не принимают во внимание механизмы, отвечающие за существование критического размера.

В конце 40-х гг. XX века В.Л. Гинзбург на основе теории фазовых переходов второго рода Ландау развил феноменологическую теорию сегнетоэлектричества [3, 4]. В результате стали ясны два фактора, обуславливающие критический размер: поверхностная энергия и энергия экранирования. При толщине пленки, когда одна из этих энергий сравнима или больше энергии решетки, сегнетоэлектричество исчезает.

Эти же факторы приводят к так называемому размерному эффекту, т.е. последовательному изменению свойств сегнетоэлектрика (например, снижению температуры Кюри) при утоньшении пленки. Экспериментальный поиск критического размера явился одной из фундаментальных задач физики сегнетоэлектричества. Этой задаче были посвящены десятки работ. Однако до конца 90-х гг. ни в одной из них критический размер не был непосредственно обнаружен. В качестве примера на рис. 1 приведен сдвиг точки Кюри в сторону низких температур в кристаллах титаната свинца по мере их измельчения [5]. Критический размер был оценен в [5] путем экстраполяции размерной зависимости T_C к абсолютному нулю. Из рисунка 1 видно, что экстраполяция к $T = 0$ дает значение критического размера $L_{cr} \approx 20$ нм. Как будет показано ниже, поздние измерения для пленок перовскитовых сегнетоэлектриков дают более низкие значения L_{cr} . Возможно, это связано с тем, что измерения проводились не для свободных частиц, а для пленок с электродами, что существенно уменьшает энергию экранирования в кристалле. Следует также принять во внимание, что определение температуры

В.М. Фридкин. Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН,
119333 Москва, Ленинский просп. 59, Российская Федерация
Тел. (495) 135-15-00. Факс (495) 135-10-11
E-mail: fridkin@ns.crys.ras.ru

Статья поступила 21 июля 2005 г.,
после доработки 9 октября 2005 г.

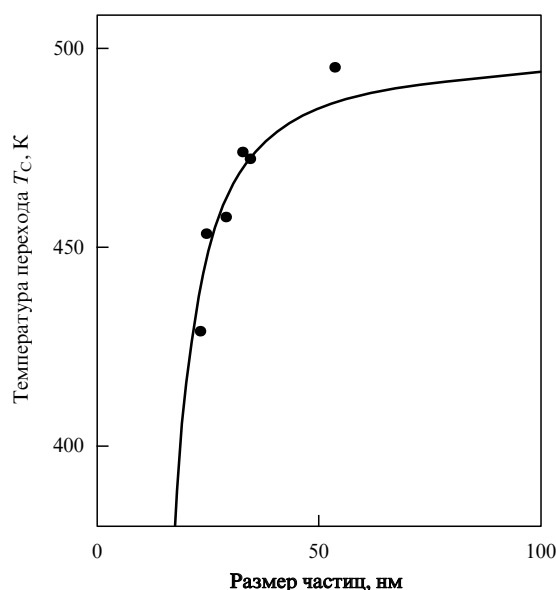


Рис. 1. Размерный эффект в измельченных кристаллах PbTiO_3 [5].

Кюри $T = T_C$ проводилось в [5] по положению мягкой моды. Ниже мы укажем, что мягкая мода может исчезать при утоньшении пленки до критического размера l_{cr} , причем в принципе $l_{\text{cr}} \neq L_{\text{cr}}$.

Прогресс наметился в начале 90-х гг., когда были приготовлены первые сегнетоэлектрические пленки Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ). В 1993 г. сегнетоэлектричество было обнаружено в пленках ЛБ, приготовленных из сополимера винилиденфторида–трифторэтилена $\text{P}[\text{VDF}-\text{TrFE}]$ толщиной 30 монослоев (15 нм) [6]. В дальнейшем сегнетоэлектрическое переключение было найдено в двух монослоях (1 нм) [7, 8] и в одном монослое (0,5 нм) [9] и было таким образом показано, что в сегнетоэлектрическом сополимере $L_{\text{cr}} = 0$. Эти публикации, по-видимому, стимулировали работы по поиску критической толщины в других сегнетоэлектриках, в первую очередь, с перовскитовой структурой. Для перовскитовых пленок критическая толщина оказалась отличной от нуля.

То обстоятельство, что в сегнетоэлектрических пленках сополимера, выращенных по методу ЛБ, оказалось возможным наблюдать сегнетоэлектричество в одном

монослое (т.е. отсутствие критической толщины), связано, конечно, с тем, что этот метод дает возможность последовательно наращивать толщину пленки с точностью до одного монослоя. С другой стороны, возможное различие в механизме переключения полимерных сегнетоэлектриков (и связанное с ним различие в кинетике переключения) по сравнению с перовскитовыми сегнетоэлектриками, казалось бы, не должно влиять на критическую толщину. Последняя, как сказано выше, определяется такими непосредственно не зависящими от механизма переключения факторами, как поверхностная энергия и энергия экранирования. Но следует учесть, что в ультратонких пленках на размерный эффект и критическую толщину могут влиять наноразмерные домены [10], их наличие или отсутствие. В перовскитовых пленках наноразмерные домены наблюдаются. В сверхтонких сегнетоэлектрических пленках сополимера они не наблюдались и, возможно, отсутствуют. На этом мы остановимся в заключение статьи.

Так или иначе, было показано, что в принципе в сегнетоэлектрических пленках критическая толщина может отсутствовать. В настоящей работе мы не будем останавливаться на обзоре размерного эффекта, которому посвящено много оригинальных и обобщающих работ (см., например, обзоры [11, 12]). Поиск критической толщины проводился на протяжении последних 30 лет путем развития технологии (в основном эпитаксиальной) получения тонких и сверхтонких пленок сегнетоэлектрика (преимущественно с перовскитовой структурой, $L \leq 10$ нм).

На рисунке 2 показано, что до начала 90-х гг. исследовались пленки толщиной $L \geq 100$ нм [13–15] и что реальное получение и изучение сегнетоэлектрических наноструктур ($L \leq 10$ нм) началось лишь в конце девяностых годов [16–22].

2. Критический размер в сегнетоэлектрических пленках сополимера $\text{P}[\text{VDF}-\text{TrFE}]$, приготовленных методом Ленгмюра–Блоджетт

Приготовление, структура, фазовый переход и сегнетоэлектрические свойства пленок винилиденфторида–трифторэтилена $\text{P}[\text{VDF}-\text{TrFE}]$, приготовленных методом ЛБ, были детально описаны в [23]. Как и объемные (спиннинговые) пленки $\text{P}[\text{VDF}-\text{TrFE}]$, ранее подробно

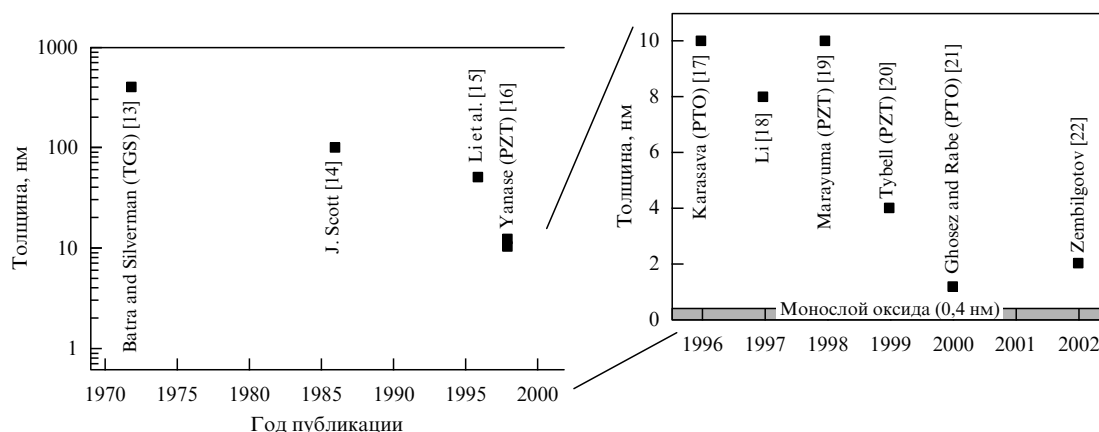


Рис. 2. Толщина исследованных наноструктурных сегнетоэлектрических пленок за последние 30 лет [12].

изученные (см., например, [24]), они обнаруживают спонтанную поляризацию $P_s \sim 0,1$ Кл м^{-2} в полярной орторомбической фазе 2nm и фазовый переход первого рода в неполярную фазу (по-видимому, гексагональную 6:m) при температуре 80–100 °C (в зависимости от соотношения между VDF и TrFE). Структура ЛБ пленок изучена методами рентгеновской и нейтронной дифрактометрии, а также в сканирующем туннельном микроскопе (СТМ) [23].

Сополимер состоит из углеродных цепей с расстоянием $\sim 2,6$ Å между группами $\text{CH}_2\text{--CF}_2$. Дипольный момент направлен перпендикулярно цепи (и перпендикулярно поверхности пленки). Пленка ЛБ образуется путем переноса цепей сополимера с поверхности воды на поверхность стекла с напыленным в качестве электрода алюминием или платиной (нижний электрод). На приготовленную таким образом пленку напыляется верхний Al или Pt электрод. Толщина переносимого монослоя составляет 0,5 нм и контролируется эллипсометрически¹. В [7] диэлектрические петли гистерезиса были получены для пленок толщиной от 30 до 2 монослоев (15–1 нм). Переключение сверхтонких пленок сегнетоэлектрического полимера наблюдалось в СТМ для двух монослоев (1 нм) [8]. Для этого два монослоя наносились на графитовую подложку (рис. 3). На рисунке 4 видны границы между областями пленки, переключенными в противоположных направлениях при напряжении $\sim 0,57$ В. Наконец, в [9] были получены петли гистерезиса для одного монослоя (рис. 5). Пленка представляла собой приготовленный методом ЛБ сэндвич, состоящий из двух монослоев полимера, разделенных слоем антрахинона (антрахинон не является сегнетоэлектриком) (рис. 5а). На рисунке 5б представлена петля гистерезиса, полученная тем самым для одного монослоя (0,5 нм). Существенно, что спонтанная поляризация одного монослоя была намного меньше $0,1$ Кл м^{-2} , а ее релаксация составляла $10^2\text{--}10^3$ с и зависела от направления поляризации. Последнее легко понять, если учесть условия на границах монослоя. Роль гра-

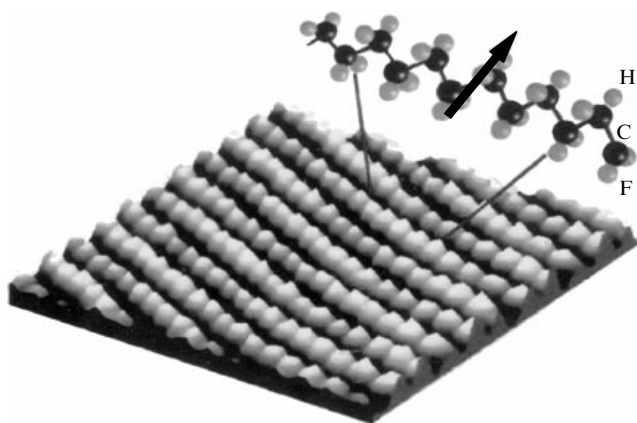


Рис. 3. Изображение двух монослоев P[VDF–TrFE (70:30)] на графитовой подложке в СТМ. Структура углеродных цепей в сегнетоэлектрической фазе [8].

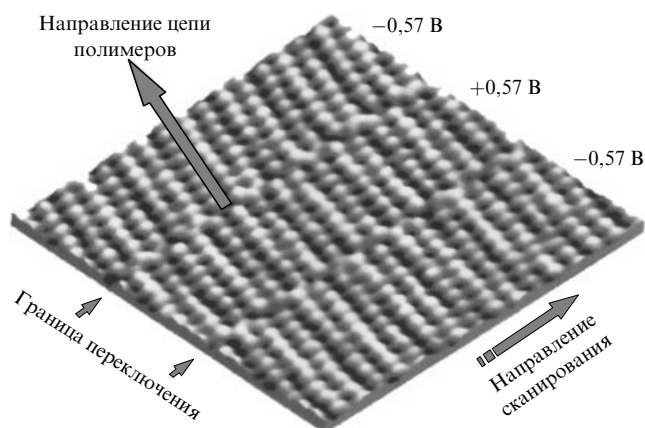


Рис. 4. Границы между областями двух слоев сополимера, переключенными в противоположных направлениях. Границы образуются из-за переориентации мономера, как показано на рисунке. Изображение в СТМ [8].

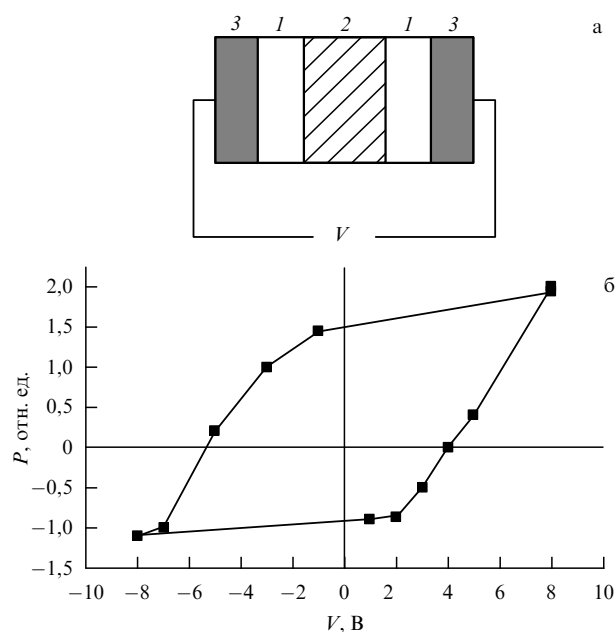


Рис. 5. (а) Сэндвич, состоящий из двух монослоев сополимера (1), разделенных монослоем антрахинона (2), 3 — алюминиевые электроды. (б) Петля гистерезиса, полученная переключением одного монослоя (V — напряжение, приложенное к сэндвичу) [9].

ничных условий в рамках феноменологического подхода будет обсуждена ниже.

Таким образом, было показано, что в полимерном сегнетоэлектрике P[VDF–TrFE] сегнетоэлектричество существует в одном монослое и, следовательно, критическая толщина отсутствует.

3. Критический размер в перовскитовых сегнетоэлектриках

Одна из первых попыток обнаружить критическую толщину в тонких перовскитовых пленках была предпринята в [20]. Методом атомно-силовой и пьезоэлектрической микроскопии было показано, что для сегнетоэлектрических пленок $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3$, выращенных методом магнетронного распыления на допированных

¹ В технологии ЛБ возможен случай, когда переносится не один монослой, а два или три.

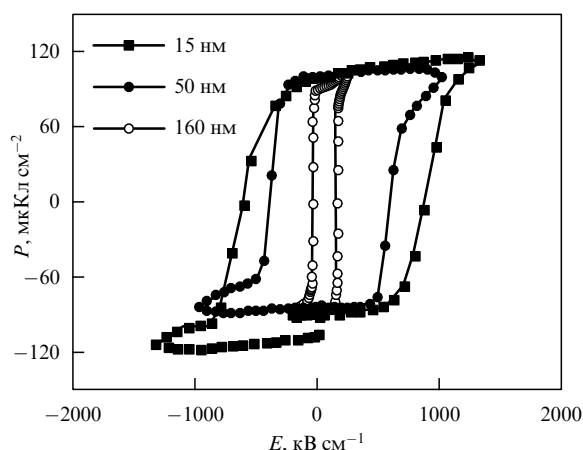


Рис. 6. Петли гистерезиса в пленках PZT, полученные в атомно-силовом микроскопе [26].

ниобием кристаллах SrTiO_3 (001) сегнетоэлектричество сохраняется вплоть до толщины 4 нм (десять элементарных ячеек). Однако авторы [20] не считают эту толщину критической. В обзоре [25] приводились данные по сверхрешеткам $\text{BaTiO}_3\text{--SrTiO}_3$, $\text{CaTiO}_3\text{--SrTiO}_3\text{--BaTiO}_3$ и другим структурам, позволяющим обнаружить сегнетоэлектричество в сверхтонких сегнетоэлектрических пленках, но критическая толщина не определялась.

Тем же методом силовой микроскопии в [26] исследовалось переключение в пленках PZT, эпитаксиально выращенных на SrTiO_3 . Для пленок толщиной $L = 15$ нм были получены квадратные, хорошо насыщенные петли (рис. 6). Однако уже для $L = 10$ нм, по-видимому, вслед-

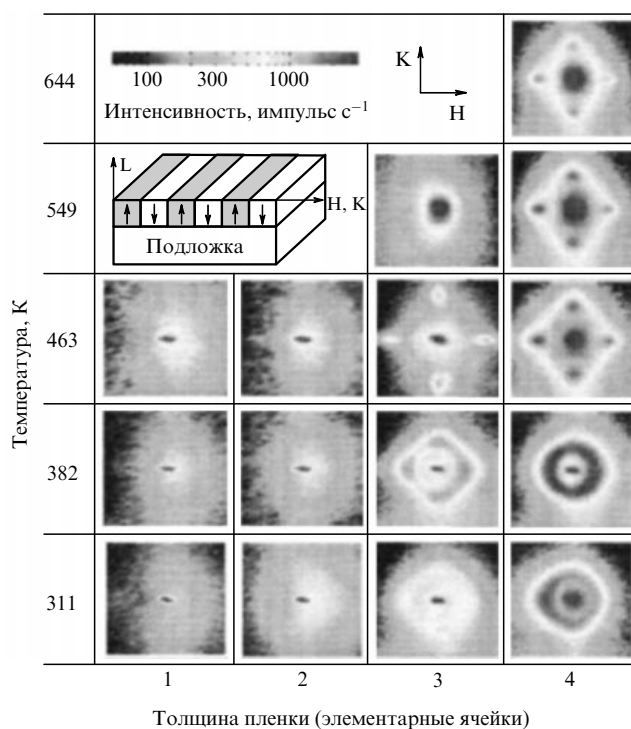


Рис. 7. Дифракционная картина для пленок PbTiO_3 в зависимости от толщины (числа элементарных ячеек) и температуры [27].

ствие утечек надежное переключение не наблюдалось. Тем самым и в этой работе критическая толщина не была достигнута.

В [27] сообщалось о наблюдении критической толщины в эпитаксиальных пленках PbTiO_3 , выращенных на грани (001) SrTiO_3 . Согласно [27] $L_{\text{cr}} = 1,2$ нм (3 элементарные ячейки). Вывод о наличии критической толщины делался на основании наблюдения рентгеновской дифракции. Авторы предположили, что в пленке существуют антипараллельные домены (рис. 7), приводящие к спутникам на дифракционной картине. Рисунок 7 иллюстрирует, таким образом, и размерный эффект. Для двух элементарных ячеек сегнетоэлектрические домены не наблюдаются вплоть до $T = 311$ К. Для трех элементарных ячеек спутники появляются при $T = 463$ К. Если принять, что спутники действительно связаны с антипараллельной доменной структурой, то для PbTiO_3 критическая толщина $L_{\text{cr}} = 1,2$ нм.

Критическая толщина L_{cr} в BaTiO_3 была получена прямым методом петель гистерезиса в [28]. Исследовалась гетероструктура $\text{SrRuO}_3\text{--BaTiO}_3\text{--SrRuO}_3$, эпитаксиально выращенная на подложке SrTiO_3 (001). В BaTiO_3 петли гистерезиса наблюдались вплоть до толщины $L_{\text{cr}} = 5$ нм (рис. 8), причем время релаксации поляризации P_s при толщине $L = 6,5$ нм составляло $\sim 10^{-3}$ с (рис. 9).

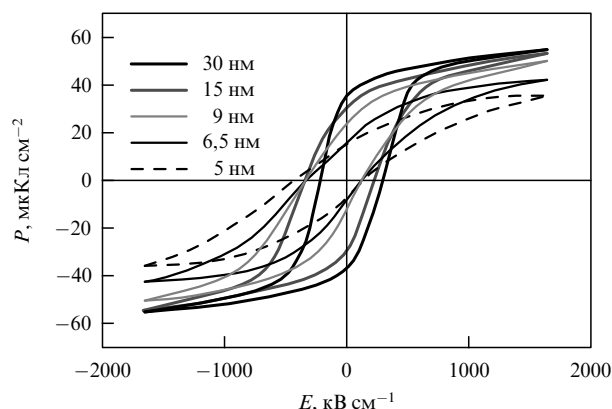


Рис. 8. Петли гистерезиса в гетероструктурах $\text{SrRuO}_3\text{--BaTiO}_3\text{--SrRuO}_3$ с разной толщиной пленки BaTiO_3 . Для пленок тоньше $L_{\text{cr}} = 5$ нм петли не наблюдались [28].

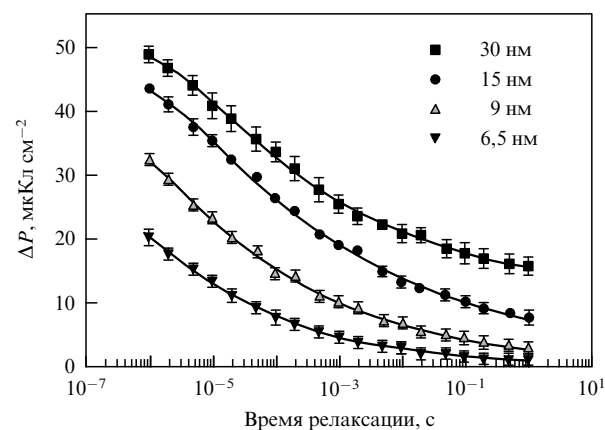


Рис. 9. Релаксация поляризации в сверхтонких пленках BaTiO_3 [28].

Появились сообщения о сегнетоэлектричестве в нанотрубках и нанодисках из твердых растворов $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ диаметром 3,2 нм [29]. В [29] измерялся также тороидный момент сегнетоэлектрических наночастиц. Как параметр порядка, тороидный момент был ранее введен в теорию среднего поля в [30].

4. Критический размер в сегнетоэлектриках, предсказываемый теорией Ландау – Гинзбурга

Из сказанного ясно, что теория Онсагера [1] не может служить доказательством наличия сегнетоэлектричества в одном монослое, поскольку в модели Изинга не учтены ни энергия экранирования, ни поверхностная энергия.

Попытка описать размерный эффект и оценить критическую толщину, учитывая энергию экранирования и поверхностную энергию в рамках теории Ландау – Гинзбурга, была предпринята в работах [31 – 34].

Рассмотрим сначала размерный эффект, связанный с поверхностной энергией в отсутствие поля деполаризации.

Для сегнетоэлектрической пленки толщиной L со спонтанной поляризацией P , перпендикулярной ее поверхности с координатами $z = \pm L/2$, в отсутствие поля ($E = 0$) свободная энергия имеет вид [32]

$$G = F_0 + \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{+L/2} \left[\frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\beta}{4} P^4 + \frac{\gamma}{6} P^6 + \frac{D}{2} \left(\frac{\partial P}{\partial z} \right)^2 \right] dz + \frac{D}{2\delta} (P_+^2 + P_-^2). \quad (1)$$

Здесь D — корреляционный фактор, δ — коэффициент связи с поверхностью, определяющий поверхностную энергию, $P_{\pm}$ — значения спонтанной поляризации для $z = \pm L/2$, α , β и γ — известные коэффициенты Ландау – Гинзбурга. Уравнение состояния, полученное из свободной энергии (1), имеет форму уравнения Эйлера – Лагранжа:

$$D \frac{\partial^2 P}{\partial z^2} = \alpha P(z) + \beta P^3(z) + \gamma P^5(z) - \frac{4\pi}{L} \int_{-L/2}^{+L/2} P(z) dz. \quad (2)$$

В [29 – 32] рассматривались граничные условия в форме

$$\frac{\partial P}{\partial z} \pm \frac{1}{\delta} P(z) = 0, \quad z = \pm \frac{L}{2}. \quad (3)$$

Если коэффициент связи с поверхностью положительный ($\delta > 0$), то P и температура фазового перехода T_C уменьшаются с уменьшением L . Рисунок 10 (кривая 3) показывает размерный эффект для $\delta > 0$ в виде зависимости поляризации P от толщины пленки L . Здесь P_b — спонтанная поляризация в объемном кристалле ($L = \infty$), а толщина L нормирована к корреляционной длине $\xi = (D/|\alpha|)^{1/2}$. Нижняя ветвь численного решения, показанного на рис. 10, неустойчива. Из рисунка 10 видно существование критической толщины L_{cr3} , где исчезает спонтанная поляризация:

$$L_{cr3} \cong 0,85\xi = 0,85 \left(\frac{D}{|\alpha|} \right)^{1/2}. \quad (3')$$

Полагая для перовскитов $D \sim 3 \times 10^{-18} \text{ м}^2$, $|\alpha| \geq 10^{-1}$ ($T = 300 \text{ К}$) [35], получаем $L_{cr3} \leq 5 \text{ нм}$. Таким образом, теория Ландау – Гинзбурга в состоянии объяснить и

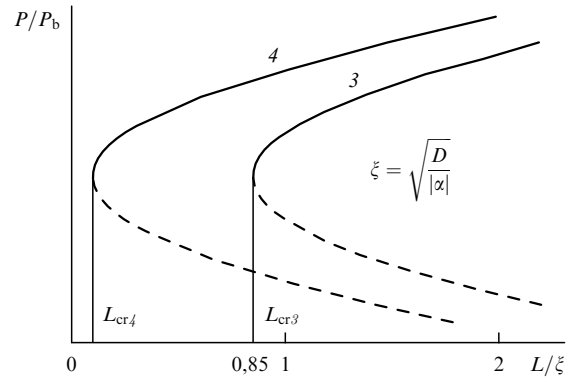


Рис. 10. Размерный эффект и критическая толщина в теории среднего поля.

размерный эффект, и наличие критической толщины L_{cr} , но значение L_{cr} , естественно, зависит от точности оценки корреляционного фактора D и коэффициента δ [35].

Покажем теперь роль второго фактора, т.е. влияния деполаризующего поля на размерный эффект [32]. Член, учитывающий деполаризующее поле в свободной энергии (1), приводит к дополнительному размерному эффекту, заключающемуся в уменьшении поляризации P и температуры фазового перехода T_C при утоньшении пленки. Рассмотрим сегнетоэлектрическую пленку толщиной L с металлическими электродами, имеющими толщину $L_e/2$, как показано на рис. 11. Если электроды закорочены, спонтанная поляризация пленки экранируется в металле на длине экранирования Томаса – Ферми l_s . Это приводит к дополнительному вкладу в свободную энергию (1):

$$\Delta G_s = - \int_{-L/2}^{+L/2} \left[\frac{V}{L + L_e} P(z) + \frac{1}{2} E_d(z) P(z) \right] dz. \quad (1a)$$

Здесь V — напряжение, приложенное к электродам, и E_d — поле деполаризации, удовлетворяющее уравнению Пуассона (предполагается, что внутри пленки нет свободных зарядов):

$$\frac{dE_d}{dz} = -\frac{1}{\chi} \frac{dP}{dz}, \quad |z| \leq \frac{L}{2}, \quad (16)$$

где χ — поляризуемость сегнетоэлектрика.

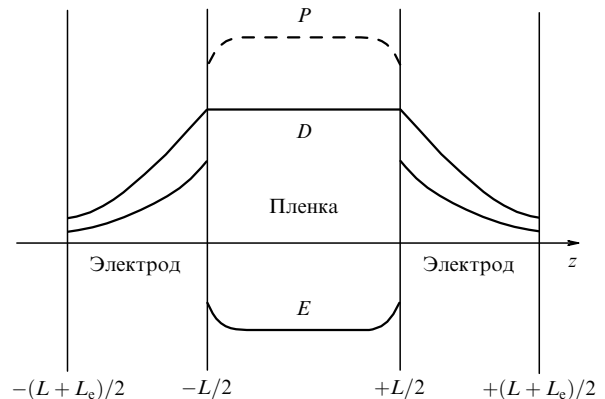


Рис. 11. Схема экранирования поляризации в электродах [32].

К этому следует добавить граничное условие

$$\int_{-(L+L_e)/2}^{(L+L_e)/2} E(z) dz = V \quad (1в)$$

и уравнение Томаса – Ферми для экранирования в электроде

$$\frac{d^2 E}{dz^2} = \frac{E}{l_s^2}, \quad \frac{L}{2} < |z| < \frac{L+L_e}{2}. \quad (1г)$$

Анализ решения (1г), проведенный в [32], показывает, что деполяризующее поле приводит к перенормировке коэффициентов в (1) и, следовательно, к дополнительному размерному эффекту. Если в (1) ограничиться только членом, учитывающим деполяризующее поле, то критическая толщина пленки

$$L_{cr} = \frac{2\chi C}{T_b \epsilon_0} l_s, \quad (1д)$$

где T_b — температура фазового перехода в объемном материале. На рисунке 12 показана зависимость нормированной температуры фазового перехода в пленке $t = T_C/T_b$ от ее нормированной толщины $x = L/L_{cr}$.

Для электродов из золота ($l_s \approx 0,8$ Å) формула (1д) дает для сегнетоэлектрика типа титаната бария ($C = 1,8 \times 10^5$ К, $\chi = 134$, $T_b = 403$ К [35]) критическую толщину $L_{cr} \sim 0,5$ нм. Для поливинилиденфторида и его сополимеров имеем согласно (1д) $L_{cr} \sim 0,1$ нм, что меньше толщины монослоя. Таким образом, в приближении Томаса – Ферми влияние экранирования в электродах на L_{cr} не существенно. К такому же выводу приходят авторы [12]. Разумеется, этот вывод зависит от оценки длин экранирования l_s , которая, в принципе, является весьма грубой. Конечно, энергия экранирования может иметь преобладающее влияние на L_{cr} при наличии диэлектрических зазоров между пленкой и электродами. Этот случай мы здесь не рассматриваем.

Размерный эффект в сегнетоэлектрических пленках был исследован также для поперечной модели Изинга,

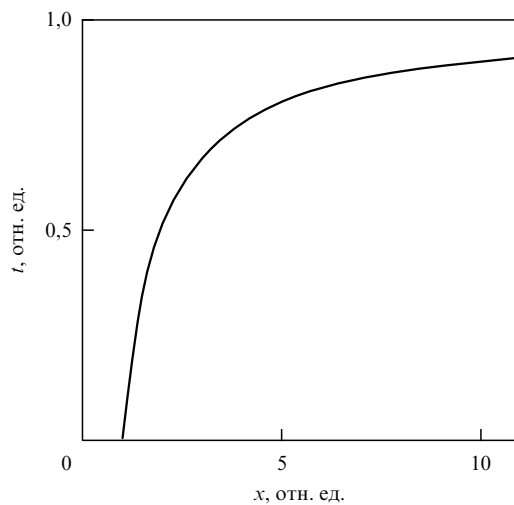


Рис. 12. Размерный эффект и критическая толщина для механизма экранирования поляризации на длине Томаса – Ферми в электродах [32].

которая в общей форме была предложена в [36] и применена к сегнетоэлектрикам в [33, 37]. Применение этой модели в основном оправдано для сегнетоэлектриков с водородными связями типа KDP. Модель Изинга также приводит к зависимости T_C и P от толщины пленки и предсказывает существование критической толщины L_{cr} . Так как на поверхности взаимодействие между соседними протонами может сильно отличаться от взаимодействия в объеме, то туннелирование протонов из одного минимума двойной потенциальной ямы в другой нарушает упорядоченность и делает невозможным переход в сегнетоэлектрическую фазу. Поэтому в пленке с критической толщиной сегнетоэлектричество не возникает.

Выше уже говорилось о роли граничных условий в размерном эффекте и оценке критического поля. В [12, 38] в уравнении (1) и граничных условиях (3) была учтена поляризация P_m , обусловленная несоответствием решеток сегнетоэлектрика и электрода (или материала подложки на границе с сегнетоэлектриком), термических коэффициентов расширения и механическим напряжением на границе ("mismatch" эффект).

Механическое напряжение S_m (misfit strain), взаимодействуя с поляризацией в сверхтонкой пленке, вследствие электрострикции приводит к дополнительному вкладу в поляризацию (как это происходит в несобственных сегнетоэластиках). Этот эффект получил в литературе название несобственного размерного эффекта [12, 36, 37] или "mismatch" эффекта [38]. В [12, 38] предполагалось, что "mismatch" эффект как раз и отвечает за сегнетоэлектричество в сверхтонких слоях и, следовательно, критический размер может иметь несобственную природу. С учетом поляризации P_m уравнение (1) и граничные условия (3) имеют вид

$$G = F_0 + \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{+L/2} \left[\frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\beta}{4} P^4 + \frac{\gamma}{6} P^6 + \frac{D}{2} \left(\frac{\partial P}{\partial z} \right)^2 - P(z) E \right] dz + \frac{D}{2\delta} \left[(P_+ + P_m)^2 + (P_- + P_m)^2 \right], \quad (1')$$

$$\frac{\partial P}{\partial z} \pm \frac{1}{\delta} P(z) = -P_m, \quad z = \pm \frac{L}{2}. \quad (4)$$

На рисунке 10 (кривая 4) путем численного решения (1'), (4) показан размерный эффект при "mismatch" эффекте, откуда следует возможность того, что критический размер $L_{cr4} \ll L_{cr3}$:

$$L_{cr4} \leq 10^{-8} \left(\frac{P_b}{P_m} \right), \text{ м.} \quad (4')$$

Если принять $P_b/P_m = 10^{-1}$, то $L_{cr4} \leq 1$ нм, и, следовательно, критический размер L_{cr} , в принципе, может быть равен толщине монослоя (или одной ячейки), т.е. отсутствовать.

Как уже говорилось, на несобственный характер размерного эффекта и влияние "mismatch" эффекта и вызванных им механических напряжений было указано в [12]. На рисунке 13 показана приведенная в [12] феноменологическая зависимость поляризации в пленках BaTiO_3 от напряжения сжатия S_m , вызванного "mismatch" эффектом. Параметром кривых служит нормированная к корреляционной длине толщина пленки L/ξ .

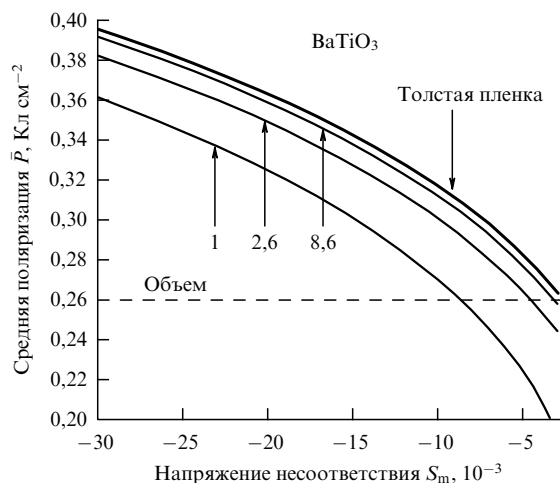


Рис. 13. Зависимость поляризации в пленках BaTiO_3 от механического напряжения S_m (misfit strain). Параметром кривых служит нормированная к корреляционной длине толщина пленки [12].

В ряде работ [27, 28, 39] высказывалось мнение, что в рамках теории среднего поля нельзя ожидать размерного эффекта в сверхтонких сегнетоэлектрических пленках и оценить критический размер. Учет поверхностных напряжений и несобственного "mismatch" эффекта позволяет, как видим, в рамках феноменологической теории не только описать размерный эффект, но и объяснить существование столь малого критического размера в сегнетоэлектрических ЛБ пленках. В общем же случае, как уже указывалось, в рамках теории среднего поля L_{cr} зависит от таких феноменологических параметров, как D , δ и P_m . К тому же в нанопленках значения D и δ могут отличаться от принятых в литературе [35] значений для обычных пленок и кристаллов, и нет данных об асимптотике этих параметров при $L \rightarrow 0$.

Применение концепции мягкой моды Гинзбурга к (1') и (4) показывает, что для сдвигового механизма фазового перехода в тонкой пленке мягкая мода исчезает при

$$l_{\text{cr}} \approx \frac{2\delta}{\alpha\lambda} \frac{P_m}{P}$$

и в общем случае $l_{\text{cr}} \neq L_{\text{cr}}$ [40].

5. Критический размер, вычисленный из первых принципов (*ab initio*)

В [41, 42] был построен эффективный гамильтониан, из которого методом функционала плотности Кона был получен сегнетоэлектрический фазовый переход в ионном кристалле, в частности, в BaTiO_3 . В дальнейшем метод, использующий первые принципы, был развит в [43, 44] для определения критической толщины в перовскитах. Эти вычисления, однако, не учитывали правильно граничные условия и предполагали отсутствие поля экранирования в объеме сегнетоэлектрика. В итоге, эти вычисления привели к неправильному выводу об отсутствии в перовскитах критической толщины.

В [45] метод функционала плотности был применен к вычислению критической толщины у ультратонких кристаллов BaTiO_3 (BTO) между закороченными металлическими электродами SrRuO_3 (SRO), эпитаксиально выращенными на подложке SrTiO_3 (рис. 14). При этом учитывалось конечное поле экранирования в BaTiO_3 ,

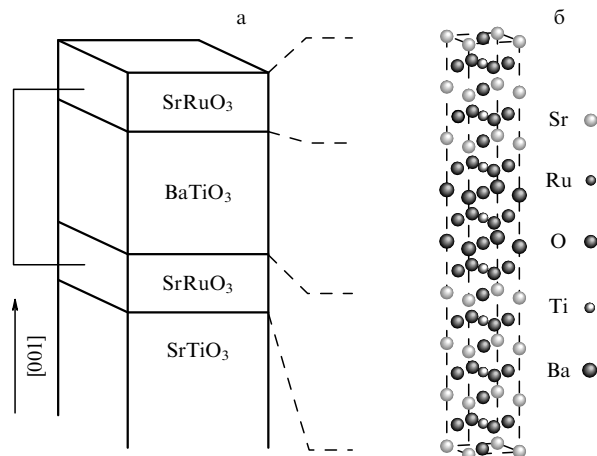


Рис. 14. Структура короткозамкнутой емкости SRO–BTO–SRO (а). Атомная структура сверхрешетки для $m = 2$ (б) [45].

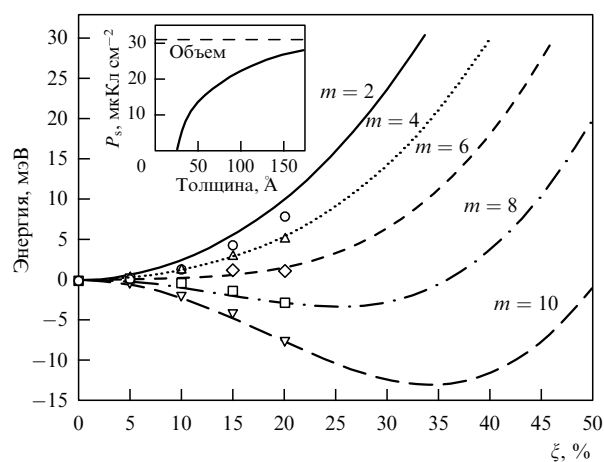


Рис. 15. Зависимость энергии пленки BaTiO_3 в гетероструктуре SRO–BTO–SRO от поляризации P_s , пропорциональной сдвигу ξ . Параметр кривых — число элементарных ячеек BaTiO_3 . На врезке показана зависимость поляризации P_s , определенной из минимума кривых, от числа ячеек [45].

зависящее от длины экранирования Томаса–Ферми в SRO и величины поляризации в сегнетоэлектрике. Результаты вычислений представлены на рис. 15 в форме зависимости энергии системы от сдвига атома Ba ξ , пропорционального поляризации (параметром кривых служит число элементарных ячеек BaTiO_3). Видно, что критическая толщина существует и равна шести элементарным ячейкам ($L_{\text{cr}} = 2,4$ нм). Как видим, L_{cr} зависит от материала электрода (от длины экранирования). При полном экранировании, отсутствии поверхностных примесей и напряжений $L_{\text{cr}} = 0$, как и предполагалось в [43, 44].

Разумеется, эта теория рассматривает BaTiO_3 как идеальный диэлектрик без дефектов и связанного с ними внутреннего экранирования и утечек. Все эти дополнительные факторы (а в случае пленок ЛБ еще и ориентирующее диполи влияние подложки или других элементов структуры сэндвича) приводят, как уже говорилось, еще и к релаксации поляризации в сверхтонких пленках. Например, в [12] было показано, что для пленок BaTiO_3 толщиной 6 нм в сэндвиче SRO–BTO–SRO уже

при напряжении ~ 1 В туннельный ток может существенно влиять на петли гистерезиса. Это, в частности, может объяснить расхождение в оценке критической толщины в [45] и в эксперименте [28].

Вычисления $L_{\text{ст}}$ из первых принципов только начаты. Для полимерных нанопленок они вообще еще не предпринимались. Поэтому надежное сравнение данных этих вычислений с экспериментом пока затруднительно.

6. Особенности переключения сверхтонких пленок

В последнее время появились работы, в которых отмечены особенности в переключении сегнетоэлектрических наноструктур [46, 47, 49–52].

Известно, что кинетика переключения сегнетоэлектрических кристаллов и пленок хорошо описывается доменной теорией Ишибаши–Аврами–Колмогорова (ИАК) [48]. В [46] было впервые показано, что переключение сверхтонких пленок PZT не описывается этой теорией, и их переключение обусловлено другими поляризационными процессами с широким распределением времен релаксации. В [47] переключение в пленках PZT толщиной $L = 135$ нм, измеренное в широком интервале времен, также не следовало механизму ИАК. Для объяснения был привлечен классический механизм ИАК зародышеобразования обратных доменов и их роста, но предполагалась неоднородность пленки и распределение вероятности зародышеобразования. Кинетика переключения хорошо описывалась с помощью функции распределения вероятности зародышеобразования для участков пленки с независимой динамикой переключения.

Обращает на себя внимание, что для кристаллов и пленок как подчиняющихся механизму ИАК, так и отклоняющихся в динамике переключения от этого механизма, коэрцитивное напряжение V_c (или коэрцитивное поле E_c) на много порядков ниже значения, предсказываемого теорией Ландау–Гинзбурга. Как известно, это связано с доменным механизмом переключения и с тем, что теория среднего поля не учитывает доменов.

В ультратонких сегнетоэлектрических пленках ЛБ сополимера впервые обнаружено значение коэрцитивного поля $E_c \sim 10^9$ В м $^{-1}$, совпадающее с теоретическим значением Ландау–Гинзбурга (если учесть в теории экспериментальные значения α , β и γ , измеренные независимо) [23]. Отсюда можно было бы предположить, что переключение ультратонких пленок ЛБ не связано с доменным механизмом (или домены не играют существенной роли).

В работах [49–52] исследовалась кинетика переключения сегнетоэлектрических пленок сополимера толщиной от одного до 100 монослоев. В диапазоне 1–30 монослоев эти пленки обнаруживают необычную кинетику. Она характеризуется двумя особенностями. Переключение происходит только при напряжении $V > V_c$. При $V < V_c$ пленка не переключается, а при $V \rightarrow V_c$ переключение носит критический характер, и время переключения τ бесконечно растет. Рисунок 16 показывает этот характер критического переключения в ультратонких ЛБ пленках сополимера толщиной 30 монослоев [50]. Критический характер переключения наблюдается только в ультратонких пленках сополимера (до 30 монослоев). Для более толстых пленок (например,

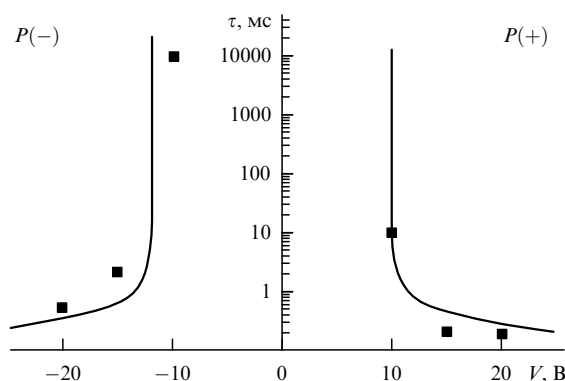


Рис. 16. Зависимость времени переключения ЛБ пленки сополимера τ от напряжения V для двух направлений переключения, $|V_c| = 10$ В (30 монослоев). Для $|V| < |V_c|$ переключения нет [50].

для 100 монослоев) время переключения τ экспоненциально зависит от V , кривые переключения не имеют особенности при $V = V_c$ и хорошо описываются теорией ИАК [49].

В [49–52] сделана попытка объяснить эту кинетику с помощью уравнения Лагранжа, которое чаще называют уравнением Ландау–Халатникова (ЛХ) [53].

В [49] решение уравнения ЛХ было получено для переключения сегнетоэлектрика с фазовым переходом первого рода. В этом случае уравнение ЛХ имеет вид

$$\xi \frac{dP}{dt} = -\frac{\partial F}{\partial P} = -\alpha P - \beta R^3 - \gamma P^5 + E. \quad (5)$$

Здесь P — спонтанная поляризация, F — свободная энергия, α , β и γ — известные коэффициенты Ландау–Гинзбурга, ξ — феноменологический параметр (damping constant), определяющий скорость переключения. Уравнение ЛХ (5) описывает кинетику "собственного" переключения, не связанного с движением доменов.

Решение уравнения (5) приводит к критическому характеру переключения сегнетоэлектрика при $V = V_c$ [49]:

$$\tau^{-1} = \frac{\beta^2}{6,3\gamma\xi} \left(\frac{V}{V_c} - 1 \right)^{1/2}. \quad (6)$$

Из (6) следует, что при $V < V_c$ переключения нет и что время переключения τ стремится к бесконечности при $V \rightarrow V_c$. Анализ уравнения ЛХ показывает, что переключение имеет место только при $V > V_c$.

На рисунке 17 показаны экспериментальные точки и теоретическая зависимость τ^{-1} от V/V_c для ЛБ пленок, состоящих из 10, 30 и 100 монослоев (сплошные линии). Для пленок из 10 и 30 монослоев теоретическая кривая построена с помощью (6), для пленки из 100 монослоев — в соответствии с теорией ИАК. Видно, что толстая пленка при $V = V_c$ никакой особенности не обнаруживает.

Таким образом, уравнение ЛХ хорошо передает вышеуказанные главные особенности кинетики переключения сверхтонких полимерных пленок. Отметим также, что с ростом толщины пленки не только меняется динамика переключения, но и происходит снижение τ .

Заметим также, что в неоднородной ЛБ пленке распределение ξ и V_c по поверхности пленки сглаживает

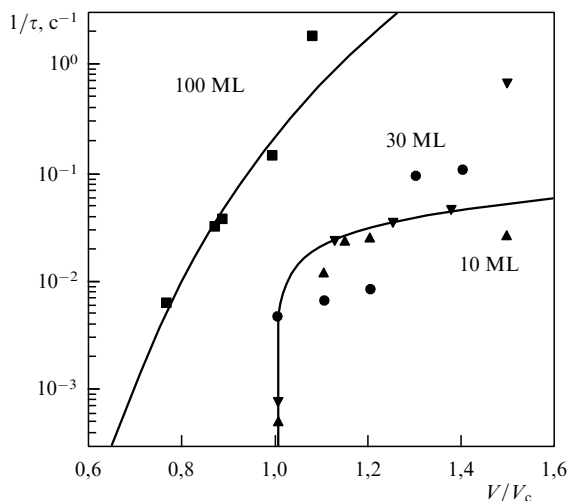


Рис. 17. Зависимость обратного времени переключения τ^{-1} от V/V_c для полимерных ЛБ пленок. Для $V < V_c$ отсутствует переключение для 10 и 30 монослоев [49] (параметр кривых — число монослоев).

критическое поведение, в результате чего особенность при $V = V_c$ может не проявляться. Эти случаи наблюдались экспериментально [54, 55]. Динамика переключения таких пленок, видимо, должна описываться по аналогии с [47].

Динамика переключения сверхтонких пленок перовскитовых сегнетоэлектриков (с толщиной, близкой к критической) еще не исследовалась. Поэтому нельзя сказать, насколько результаты, полученные для полимера, носят общий характер.

Впрочем, коэрцитивное поле E_c для пленок PZT ($L = 15$ нм) и для пленок титаната бария ($L = 5$ нм), как это видно из рис. 6 и 8, существенно ниже соответствующих значений, следующих из теории среднего поля. Это говорит в пользу доменного механизма переключения сверхтонких перовскитовых пленок. Этим же, возможно, обусловлено различие во времени и кинетике переключения. Время переключения нанопленок PZT ($L \sim 5-15$ нм), хоть и выше, чем в толстых пленках, но лежит в пределах $10^{-6}-10^{-5}$ с [28]. Переключение полимерных нанопленок ($L \sim 1-15$ нм) значительно медленнее. В критической области $E \sim E_c$ время их переключения $\tau \sim 10^2$ с и более. Для $E \gg E_c$ $\tau \sim 10^{-3}-10^{-4}$ с. Как уже говорилось, возможно, это связано с однородным переключением.

7. Заключение

С чем связано столь разное поведение перовскитовых и полимерных сегнетоэлектриков, как в отношении критического размера, так и в отношении кинетики переключения? (Кинетика переключения перовскитовых пленок с толщиной, близкой к критической, еще не исследовалась, но, как уже говорилось, можно предполагать, что она имеет доменный механизм.)

Казалось бы, ответа на этот вопрос можно было ожидать от теории, использующей первые принципы. Хотя кристаллическая структура сегнетоэлектрического сополимера P[VDF-TrFE] в достаточной мере изучена [23], смешанный характер химической связи, по-видимому, затрудняет построение соответствующего эффек-

тивного гамильтониана. Во всяком случае, эти вычисления в литературе пока отсутствуют.

Нам представляется, что для ответа на этот вопрос существенным является наличие нанодоменной структуры у перовскитовых пленок и, видимо, ее отсутствие у сверхтонких полимерных пленок. Согласно механизму Яновеца, Кэя и Дана [10] длина нанодомена l в направлении поля и поле E связаны соотношением

$$l \sim E^{-3/2}. \quad (7)$$

Из (7) получаем как размерный эффект $E_c \sim L^{-2/3}$ (E_c — коэрцитивное поле, L — толщина пленки), так и критический размер $L_{cr} \sim E^{-3/2}$, поскольку критический размер L_{cr} не может быть меньше длины нанодомена l и ограничен пробивной прочностью пленки. В [10] были предложены и другие механизмы, ограничивающие длину нанодомена. У электрода может образоваться слой истощения, длина которого l зависит от поляризации пленки и концентрации доноров. Если нанодомены возникают в пределах слоя истощения, то $L_{cr} \approx l$. Здесь

$$l \approx \frac{e\epsilon_0}{eN_d} E_s, \quad (8)$$

где e и N_d — заряд и концентрация доноров, ϵ — диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектрика, E_s — поле в истощенном слое. Этот механизм также приводит к размерному эффекту в ультратонких перовскитовых пленках с отличной от нуля критической толщиной.

Как было показано в [23], в пленках сополимера толщиной $L = 1-15$ нм размерный эффект $E_c = E_c(L)$ отсутствует. При этом коэрцитивное поле $E_c \sim 10^9$ В м⁻¹, не зависящее от толщины пленки, совпадает с соответствующим значением Ландау–Гинзбурга. Этот факт, а также кинетика переключения сверхтонких пленок сополимера, видимо, говорят об отсутствии нанодоменов. К тому же экспериментально домены в сверхтонких пленках сополимера не наблюдались. Если это предположение верно, то нанодомены в сополимере не определяют критическую толщину.

Несмотря на то, что работы по сегнетоэлектрическим наноструктурам начались сравнительно недавно, накопленный материал позволяет сделать ряд выводов.

1. Теория Ландау–Гинзбурга и микроскопическая теория *ab initio* указывают на возможность существования критического размера L_{cr} в сегнетоэлектричестве. В рамках феноменологии критический размер L_{cr} зависит от корреляционного фактора D и экстраполяционной длины δ , сильно зависящей от материала.

Учет несобственных эффектов, связанных с несоответствием решеток нанопленки и подложки и деформациями несоответствия ("mismatch" эффект) в рамках среднего поля приводит к сколь угодно низким значениям L_{cr} , в том числе к $L_{cr} = 0$.

2. Эксперимент показал, что в полимерных сегнетоэлектрических пленках, выращенных методом Ленгмюра–Блоджетт, критический размер отсутствует. Этот вывод может быть сделан, несмотря на отсутствие в литературе данных о роли электродов (до сих пор использовались только электроды из Al и Pt) и наличие туннельного тока в ультратонких пленках (на нем основано наблюдение их переключения в СТМ).

Для перовскитовых сегнетоэлектриков экспериментальные данные, полученные разными авторами, дают разброс L_{cr} в пределах 1,2–5 нм. И здесь роль электродов

изучена пока недостаточно (преимущественно эпитаксия SrRuO_3 на подложке SrTiO_3), а наличие туннельного тока, искажающего петли гистерезиса, может завышать значения L_{cr} . На результаты измерений влияют также дефектная структура и утечки, ускоряющие релаксацию поляризации.

3. Перовскитовые и полимерные нанопленки обнаруживают разное поведение как в отношении критического размера, так и в отношении кинетики переключения. Сейчас еще трудно определить надежную причину этого расхождения. Возможно, главную роль играет нанодоменная структура, присутствующая в перовскитовых нанопленках и, возможно, отсутствующая в нанопленках сополимера.

Настоящий обзор имеет целью лишь указать на отдельные успехи в развитии нового направления, физики сегнетоэлектрических наноструктур, и не претендует на исчерпывающее объяснение всех полученных здесь результатов. На важность этого направления указывал В.Л. Гинзбург, делая перечень наиболее актуальных направлений современной физики [56, 57].

Работа поддержана европейским грантом ИНТАС (03-51-3967) и грантом РФФИ (05-02-16871).

Список литературы

1. Onsager L *Phys. Rev.* **65** 117 (1944)
2. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика* (М.: Наука, 1964)
3. Гинзбург В Л *ЖЭТФ* **15** 739 (1945)
4. Гинзбург В Л *ЖЭТФ* **19** 36 (1949)
5. Ishikawa K, Yoshikawa K, Okada N *Phys. Rev. B* **37** 5852 (1988)
6. Palto S P et al. *Ferroelectr. Lett.* **19** 65 (1995)
7. Bune A V et al. *Nature* **391** 874 (1998)
8. Qu H et al. *Appl. Phys. Lett.* **82** 4322 (2003)
9. Fridkin V et al. *Ferroelectrics* **314** 37 (2005)
10. Tagantsev A *Integr. Ferroelectrics* **16** 237 (1997)
11. Auciello O, Scott J F, Ramesh R *Phys. Today* **51** (7) 22 (1998)
12. Kohlstedt H, Pertsev N A, Waser R *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **688** 651 (2002)
13. Batra I P, Silverman B D *Solid State Commun.* **11** 291 (1972)
14. Scott J F *Ferroelectr. Rev.* **1** 1 (1998)
15. Li S et al. *Phys. Lett. A* **212** 341 (1996)
16. Yanase N et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** 5305 (1999)
17. Karasawa J et al. *Integr. Ferroelectrics* **12** 105 (1996)
18. Li S et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** 5169 (1997)
19. Maruyama T et al. *Appl. Phys. Lett.* **73** 3524 (1998)
20. Tybell T, Ahn C H, Triscone J-M *Appl. Phys. Lett.* **75** 856 (1999)
21. Ghosez Ph, Rabe K M *Appl. Phys. Lett.* **76** 2767 (2000)
22. Zembilgotov A G et al. *J. Appl. Phys.* **91** 2247 (2002)
23. Билинов Л М и др. *УФН* **170** 247 (2000); Ducharme S et al. *Phys. Rev. Lett.* **84** 175 (2000)
24. Furukawa T *Ferroelectrics* **57** 63 (1984)
25. Ahn C H, Rabe K M, Triscone J-M *Science* **303** 488 (2004)
26. Prasertchoung S et al. *Appl. Phys. Lett.* **84** 3130 (2004)
27. Fong D D et al. *Science* **304** 1650 (2004)
28. Kim Y S et al., in *Proc. of the Workshop Nanoelectronics Days 2005*, Abstract book, Forschungszentrum Jülich (2005) p. 49
29. Naumov I I, Bellaiche L, Fu H *Nature* **432** 737 (2004)
30. Санников Д Г, Желудев И С *ФТТ* **27** 1369 (1985)
31. Tilley D R, Žekš B *Solid State Commun.* **49** 823 (1984)
32. Tilley D R, in *Ferroelectric Thin Films: Synthesis and Basic Properties* (Ferroelectricity and Related Phenomena, Vol. 10, Eds C Paz de Araujo, J F Scott, G W Taylor) (Amsterdam: Gordon and Breach, 1996) p. 11
33. Wang C L, Zhong W L, Zhang P L *J. Phys.: Condens. Matter* **4** 4743 (1992)
34. Qu B D *Ferroelectrics* **152** 219 (1994)
35. Lines M E, Glass A M *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* (Oxford: Clarendon Press, 1977)
36. de Gennes P G *Solid State Commun.* **1** 132 (1963)
37. Cottam M G, Tilley D R, Zeks B *J. Phys. C: Solid State Phys.* **17** 1793 (1984)
38. Glinchuk M D, Morozovska A N *J. Phys.: Condens. Matter* **16** 3517 (2004)
39. Spaldin N A *Science* **304** 1606 (2004)
40. Fridkin V M *J. Phys.: Condens. Matter* **16** 7599 (2004)
41. Иванов О В, Шпорт Д А, Максимов Е Г *ЖЭТФ* **144** 333 (1998)
42. Максимов Е Г, Зиненко В И, Замкова Н Г *УФН* **174** 1145 (2004)
43. Ghosez Ph, Rabe K M *Appl. Phys. Lett.* **76** 2767 (2000)
44. Meyer B, Vanderbilt D *Phys. Rev. B* **63** 205426 (2001)
45. Junquera J, Ghosez P *Nature* **422** 506 (2003)
46. Lohse O et al. *J. Appl. Phys.* **89** 2332 (2001)
47. Tagantsev A K et al. *Phys. Rev. B* **66** 214109 (2002)
48. Orihara H, Hashimoto S, Ishibashi Y *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** 1031 (1994); Hashimoto S, Orihara H, Ishibashi Y *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** 1601 (1994)
49. Vizdrik G et al. *Phys. Rev. B* **68** 094113 (2003)
50. Гейвандов А Р и др. *ЖЭТФ* **126** 99 (2004)
51. Fridkin V et al. *Ferroelectrics* **314** 37 (2005)
52. Ducharme S, Fridkin V, Ievlev A, Verkhovskaya K *Appl. Phys. Lett.* (in press)
53. Ландау Л Д, Халатников И М *ДАН СССР* **96** 469 (1954)
54. Sorokin A V, Fridkin V M, Ducharme S *J. Appl. Phys.* **98** 044107 (2005)
55. Kliem H, Tadros-Morgane R *J. Physics D: Appl. Phys.* **38** 1860 (2005)
56. Гинзбург В Л *УФН* **169** 419 (1999)
57. Гинзбург В Л *УФН* **174** 1240 (2004)

Critical size in ferroelectric nanostructures

V.M. Fridkin

A.V. Shubnikov Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences,
 Leninskii prosp. 59, 119333 Moscow, Russian Federation
 Tel. (7-495) 135-1500. Fax (7-495) 135-1011
 E-mail: fridkin@ns.crys.ras.ru

Recent attempts to determine the critical size in ferroelectricity are not only due to the basic significance of this property but also reflect the great applied importance it has acquired due to the development of ferroelectric nanotechnology. In this paper it is shown that despite the theoretical prediction of a finite critical size, at least in one type of ferroelectric films, Langmuir–Blodgett vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymer films, both ferroelectric polarization itself and its switching show up at the monolayer level. The search for the critical size in perovskite ferroelectrics is briefly reviewed. It is shown that Landau – Ginzburg theory modified to include the extrinsic effect of film-electrode strain mismatch predicts an infinitely small critical size. It is also shown that ultrathin ferroelectric films may have special features in terms of switching dynamics.

PACS numbers: 05.70.Np, **77.80.-e**, 77.84.Jd

Bibliography — 57 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **176** (2) 203–212 (2006)

Received 21 July 2005, revised 9 October 2005

Physics – Uspekhi **49** (2) (2006)