

МЕТОДИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

Сегнетоэлектрические нанокристаллы и их переключение

В.М. Фридкин, Р.В. Гайнутдинов, С. Дюшарм

Поведение наноразмерных сегнетоэлектриков привлекло к себе большое внимание из-за возросшего интереса к фундаментальным свойствам и природе наноразмерных, спонтанно поляризованных сегнетоэлектрических структур и перспектив их практического применения в качестве электромеханических датчиков, инфракрасных фоточувствительных сред и элементов памяти. В последние годы отмечается повышенное внимание исследователей к выращиванию и изучению сегнетоэлектрических нанокристаллов. Несмотря на ограниченное количество публикаций, мы надеемся, что этот обзор окажется своевременным и полезным.

PACS numbers: 77.55. – g, 77.80. – e, 77.84.Cg

DOI: 10.3367/UFNr.0180.201002f.0209

Содержание

1. Введение (209).
 2. Критическая толщина сегнетоэлектриков, определённая из теории среднего поля Гинзбурга – Ландау и из первых принципов (209).
 3. Рост и переключение перовскитовых нанокристаллов (212).
 4. Рост и переключение сегнетоэлектрических полимерных нанокристаллов (213).
 5. Заключение (216).
- Список литературы (216).

1. Введение

Существование сегнетоэлектричества в серых тонких плёнках и нанокристаллах ограничено критическим размером L_{cr} , который определяется как минимальная толщина плёнки или минимальный размер кристалла, совместимый с существованием сегнетоэлектричества. Теория среднего поля Гинзбурга – Ландау [1, 2] показывает, что L_{cr} определена двумя факторами: поверхностной энергией и энергией экранирования. Возможно, первая попытка экспериментального определения L_{cr} была предпринята в [3], где сегнетоэлектрическая поляризация и её переключение были наблюдаемы в двух номинальных монослоях (2 ML, приблизительно 1 нм) плёнок Ленгмюра – Блоджетт (ЛБ), приготовленных из сополимера винилиденфторида – трифторэтилена P(VDF –

TrFE). В [4] сегнетоэлектрическая поляризация и её переключение были наблюдаемы в ЛБ-плёнках толщиной 1 ML (0,5 нм), хотя измерения показывают, что в ЛБ-плёнках толщиной 2,7 нм остаточная поляризация составляет примерно 80 % от её значения в объёмной (толстой) плёнке [5]. Таким образом, хотя поляризация уменьшается, критическая толщина в сополимере отсутствует. Структурные исследования ультратонких эпитаксиальных перовскитовых плёнок титаната свинца, а именно тетрагональности элементарной ячейки, также подтвердили существование сегнетоэлектричества в плёнках толщиной 1,2 нм [6] и 2,4 нм [7]. Подобно сегнетоэлектрическим плёнкам сополимера, плёнки титаната свинца показали уменьшение тетрагональности (и соответственно остаточной поляризации) при приближении толщины плёнок к толщине одной элементарной ячейки. Таким образом, экспериментальные результаты показали, что критическая толщина очень мала или равна нулю. Теоретически величина L_{cr} для перовскитов была определена из первых принципов (шесть элементарных ячеек, $L_{cr} = 2,4$ нм) [8]. Подробный обзор исследований критической толщины дан в [9].

В одной из работ [10] высказывалось мнение, что критическая толщина L_{cr} не может быть определена в рамках теории среднего поля [1, 2]. Однако в [11–14] было показано, что теория среднего поля Гинзбурга – Ландау может правильно описывать размерный эффект и определить величину L_{cr} (или объяснить отсутствие критической толщины) при правильно выбранных граничных условиях (mismatch effect, вызванный рассогласованием параметров решётки плёнки и электрода).

2. Критическая толщина сегнетоэлектриков, определённая из теории среднего поля Гинзбурга – Ландау и из первых принципов

Для сегнетоэлектрика с фазовым переходом первого рода (близким ко второму) в одноосном случае, когда

В.М. Фридкин, Р.В. Гайнутдинов. Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Ленинский просп. 59, 199333 Москва, Российская Федерация
Тел. (499) 135-15-00. Факс (499) 135-10-11
E-mail: fridkin@ns.crys.ras.ru

С. Дюшарм. Department of Physics and Astronomy, Nebraska Center for Materials and Nanoscience, University of Nebraska, Lincoln, Nebraska 68588-0111, USA
E-mail: sducharm@unl.edu

Статья поступила 14 сентября 2009 г.

поляризация P и электрическое поле E направлены перпендикулярно плоскости плёнки, выражение для свободной энергии на единицу площади имеет вид:

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

где F_0 — свободная энергия параэлектрической фазы, $P(z)$ — поляризация на расстоянии z от центра плёнки и $P_{\pm}$ — значения поляризации P на границах плёнки $z = \pm L/2$. Коэффициенты Гинзбурга–Ландау α , β и γ и градиентный коэффициент D определяются свойствами сегнетоэлектрика, а взаимодействие сегнетоэлектрика и электродов определено коэффициентом связи δ , введённым Тилли [11]. Поляризация P_m , вызванная несоответствием решёток сегнетоэлектрика и электродов (и обусловленная, тем самым, упругими напряжениями), введена Глинчук [12, 13]. (В общем случае P_m различно при $z = \pm L/2$, но здесь мы рассматриваем симметричный случай. В случае асимметрии [15] распределение остаточной поляризации $P(z)$ также асимметрично [16] и соответственно асимметрична проводимость [17–22].) Перечисленные материальные константы предполагаются независимыми от температуры, за исключением коэффициента Кюри–Вейса $\alpha = \alpha_0(T - T_0)$.

Из уравнения (1) следует линеаризованное уравнение Эйлера–Лагранжа:

$$\alpha P - D \frac{d^2 P}{dz^2} = E + 4\pi(\bar{P} - P), \quad (2)$$

где $\bar{P}$ — усреднённое по координате значение поляризации P . Граничные условия для (2) имеют вид:

$$P \pm \delta \frac{dP}{dz} \Big|_{z=\pm L/2} = -P_m. \quad (3)$$

На важность mismatch-эффекта для наноразмерных сегнетоэлектриков было указано в [14], но граничные условия в форме (3) для ультратонких сегнетоэлектрических плёнок были впервые введены Глинчук [12] и сейчас широко используются в различной интерпретации [9, 21, 23–25]. Эффект влияния поверхности оказывается зависящим от параметра P_m/P_b , где P_b — спонтанная поляризация в объёме. Параметр P_m/P_b определяет критическую толщину L_{cr} и диэлектрические свойства наноразмерных плёнок и нанокристаллов. Как было показано в [9], при $P_m/P_b \simeq 10^{-1}$ $L_{cr} < 1$ нм, т.е. критическая толщина отсутствует.

Решение (2) для граничных условий (3) в линейном приближении при условиях $L, \delta \gg L_d = (D/4\pi)^{1/2}$ и $\alpha \ll 2\pi$ даёт следующие зависимости для средней поляризации $\bar{P}(L)$ [12] и диэлектрической проницаемости $\varepsilon(L)$ [25]:

$$P = P_b \frac{1 - (P_m/P_b) \alpha \psi(L)/2}{\alpha^2 + \alpha \psi(L)}, \quad (4)$$

$$\psi(L) = 4\pi \frac{2L_d}{L} \frac{\tanh(L/2L_d)}{1 + (\delta/L_d) \tanh(L/2L_d)},$$

$$\varepsilon = \frac{2\pi}{\alpha + 2D/\delta L}. \quad (5)$$

Используя экспериментальные данные [7], авторы [13] показали, что решение (2) для граничных условий [3] хорошо объясняет зависимость $\bar{P} = \bar{P}(L)$ для ультратонких плёнок титаната свинца.

Сравнение $P = P(L)$ и $\varepsilon = \varepsilon(L)$ для наноразмерных ЛБ-плёнок сополимера с теорией среднего поля было выполнено в [26, 27]. Эти плёнки обнаруживают спонтанную поляризацию $P_b \simeq 0,1$ Кл м⁻² в полярной орторомбической фазе $2mm$. В интервале температур от 20 до 145 °С (в зависимости от соотношения между VDF и TrFE) сополимер испытывает фазовый переход первого рода и переходит в неполярную гексагональную фазу $6:3m$ [28]. Структура ЛБ-плёнок сополимера была исследована с помощью рентгеновской и нейтронной дифракции, а также в сканирующем туннельном микроскопе [29]. Плёнки сополимера имеют ориентацию $[110]$ и, следовательно, поляризация P , направленная вдоль $[010]$, направлена под углом к поверхности. Толщина ЛБ-плёнок сополимера зависит от условий переноса, в особенности от поверхностного давления перед переносом [30]. При давлении переноса 5 мН м⁻¹ толщина одного номинального монослоя, перенесённого на подложку, может составлять 0,5–1,8 нм [26]. При давлении переноса 3,5 мН м⁻¹ средняя толщина одного монослоя составляет 0,6 нм [27], что близко к размеру одной молекулы (одного монослоя). Толщина ЛБ-плёнок измерялась с помощью спектроскопической эллипсометрии, а также в атомном силовом микроскопе (АСМ) [26, 27].

Измеренная зависимость поляризации P и диэлектрической проницаемости ε от толщины L для наноразмерных сегнетоэлектрических плёнок P(VDF–TrFE, 70:30), полученных в [26, 27] методом ЛБ, показана на рис. 1–3. Рисунок 1 показывает экспериментальную зависимость относительной поляризации $P(L)/P_b$ от толщины плёнки L , причём $P_b = 0,1$ Кл м⁻². Сплошная кривая (теоретическая) была построена с помощью (4) при $T = 300$ К для $D \simeq 3 \times 10^{-18}$ м², $\delta \simeq 10^{-9}$ м, $\alpha = 1$ [7, 9, 24] для mismatch-параметра $P_m/P_b = 0,7$. Рисунок 2 показывает лучшее согласие с (4) для тех же значений D , δ и α и параметра $P/P_b = 0,3$ [31]. Как видно из рис. 1 (врезка), сегнетоэлектрическая поляризация существует в плёнке толщиной 1 нм (2 ML), хотя $P(2ML) \ll P_b$. Поляризация в наноразмерных плёнках обнаруживает релаксацию со

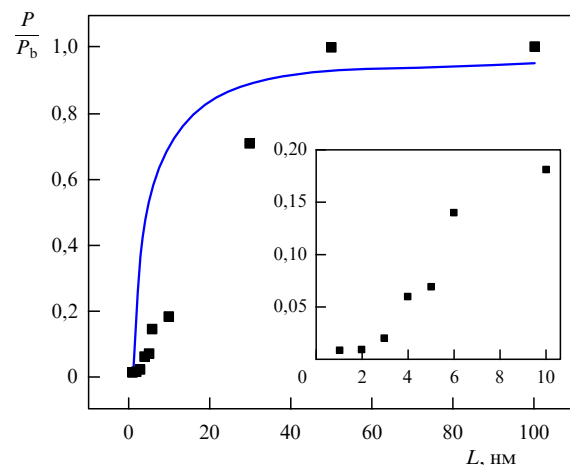


Рис. 1. Экспериментальная зависимость относительной поляризации $P(L)/P_b$ от толщины плёнки для плёнок типа I [27].

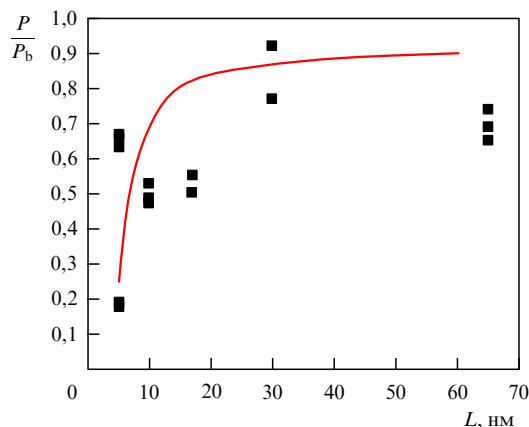


Рис. 2. Экспериментальная зависимость относительной поляризации $P(L)/P_b$ от толщины плёнки для плёнок типа II (квадраты) и рассчитанная из уравнения (4) (сплошная линия) [27, 31].

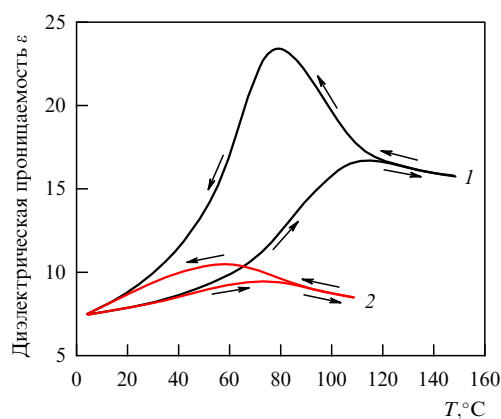


Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры для двух плёнок типа I разной толщины: (1) 30 ML, (2) 2 ML [27].

временем, зависящую от толщины плёнки и материала электрода [32].

Диэлектрическая проницаемость ε в наноразмерных плёнках сополимера была исследована ранее [3]. Рисунок 3 показывает температурную зависимость $\varepsilon = \varepsilon(L)$, полученную для плёнок толщиной 30 ML (кривая 1) и 2 ML (кривая 2). В соответствии с (5) кривая 2 показывает сглаженный характер фазового перехода. Подставляя в (5) значения $D = 3 \times 10^{-18} \text{ м}^2$, $\delta \simeq 10^{-9} \text{ м}$, $\alpha = 1$ [7, 9, 24], мы наблюдаем этот эффект в диапазоне $L = 1\text{--}8 \text{ нм}$. Наличие максимума на кривой $\varepsilon = \varepsilon(L)$ для $L = 2 \text{ ML}$ тем более подтверждает наличие сегнетоэлектрического фазового перехода для $L = 3,6 \text{ нм}$.

В [33, 34] с помощью теории функционала плотности Кона был построен гамильтониан, описывающий сегнетоэлектрические фазовые переходы в перовскитах, в частности в BaTiO_3 . Позже первые принципы (*ab initio*) были применены для определения критической толщины [8, 35, 36]. Однако эти вычисления некорректно учитывали граничные условия и предполагали, что в объёме кристалла экранирующего поля не существует. В результате был получен неправильный вывод о том, что в перовскитах критическая толщина не существует. В [8] метод функционала плотности был применён для определения критической толщины в ультратонких кри-

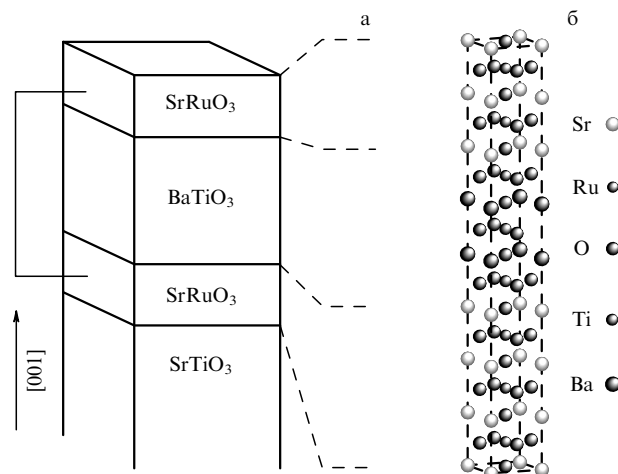


Рис. 4. (а) Структура короткозамкнутой ёмкости SRO–BTO–SRO. (б) Атомная структура сверхрешётки для $m = 2$ [8].

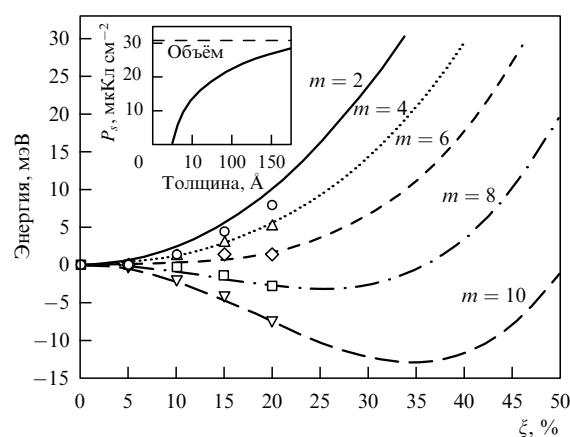


Рис. 5. Зависимость энергии плёнки BaTiO_3 в гетероструктуре SRO–BTO–SRO от поляризации P_s , пропорциональной сдвигу ξ . Параметр кривых — число элементарных ячеек BaTiO_3 . Врезка показывает критическую толщину [8].

сталлах BaTiO_3 (BTO), помещённых между короткозамкнутыми электродами SrRuO_3 (SRO), эпитаксиально выращенных на подложке SrTiO_3 (рис. 4). Было принято во внимание экранирование в BaTiO_3 , которое зависело от длины экранирования Томаса–Ферми в SRO и поляризации сегнетоэлектрика. Результаты вычислений представлены на рис. 5 в виде зависимости энергии системы от смещения атома Ba, пропорционального поляризации. Параметром кривых служит число элементарных ячеек BaTiO_3 . Из рисунка 5 видно, что критическая толщина в BaTiO_3 существует и равна шести элементарным ячейкам ($L_{\text{cr}} = 2,4 \text{ нм}$). Из работы [8] следует, что L_{cr} зависит от материала электрода, который определяет экранирование и напряжение [21, 37, 38]. В случае полного экранирования и отсутствия поверхностных примесей и напряжений $L_{\text{cr}} = 0$, как и предполагалось в [8, 35, 36].

Разумеется, эта теория рассматривает BaTiO_3 как идеальный диэлектрик без дефектов и, следовательно, без внутреннего экранирования или утечек. Все эти дополнительные эффекты (а в случае ЛБ плёнок ориентации диполей подложкой) приводят, как мы уже упомина-

нули, к релаксации поляризации в ультратонких плёнках. Например, как было показано в [39, 40], для плёнок BaTiO_3 толщиной в шесть элементарных ячеек, расположенных в сэндвиче $\text{SRO}-\text{BTO}-\text{SRO}$, туннельный ток существенно влияет на петли гистерезиса уже при напряжении ~ 1 В. Это, в частности, позволяет объяснить расхождение в оценке критической толщины в [8] и экспериментальными результатами, полученными в [7].

Проверка выводов теории из первых принципов для перовскитов была осуществлена в нескольких работах [6, 7, 41]. В [7] для эпитаксиальных наноразмерных плёнок PbTiO_3 была измерена с помощью $\theta - 2\theta$ дифракции зависимость параметра тетрагональности c/a от толщины плёнки. Параметр тетрагональности c/a показал резкое уменьшение вблизи толщины 200 Å. Подробный обзор по наноразмерным сегнетоэлектрическим перовскитовым плёнкам дан в [41].

Мы не рассматриваем здесь переключение наноразмерных сегнетоэлектрических плёнок, несмотря на важность этих исследований, которые были проведены в последнее время в нескольких работах. Например изучение переключения наноразмерных эпитаксиальных плёнок цирконата-титаната свинца, выполненное в [42] с помощью АСМ, позволило визуализировать с точностью до нанометров центры зародышеобразования, ответственные за переключение поляризации. Это позволяет, в свою очередь, объяснить хорошо известный парадокс Ландауэра, заключающийся в том, что низкие экспериментальные значения коэрцитивного поля соответствуют очень большим энергиям активации зародышеобразования.

Таким образом, теория среднего поля Гинзбурга–Ландау при правильных граничных условиях объясняет поведение сегнетоэлектрических наноразмерных ЛБ-плёнок, в том числе малое значение и, возможно, отсутствие критического размера ($L_{\text{cr}} < 2$ нм). Вычисления критической толщины из первых принципов и исследования *ab initio* свойств наноразмерных перовскитовых сегнетоэлектриков находятся в начальной стадии, хотя вычисления *ab initio* свойств объёмных кристаллов поливинил-иденфторида P(VDF) и его сополимеров $\text{P(VDF}-\text{TrFE})$ выполнены в [43–47]. Только в одной работе принимается во внимание влияние поверхности. Таким образом, в настоящее время критический размер для сополимера оценён лишь с помощью теории среднего поля.

3. Рост и переключение перовскитовых нанокристаллов

Выращивание и исследование сегнетоэлектрических нанокристаллов — следующий важный шаг в развитии сегнетоэлектрической нанотехнологии. Одна из первых работ, посвящённых сегнетоэлектрическим нанокристаллам, связана с изучением нанокристаллов титаната свинца размером 20–2000 нм (в диаметре), выращенных методом sol-gel с последующим кальцинированием при разных температурах [48]. Их морфология и структура исследовались с помощью электронной микроскопии высокого разрешения. Было показано, что параметр тетрагональности c/a и размер доменов уменьшаются с уменьшением размера кристалла и кристалл становится кубическим (и, следовательно, параэлектрическим) при диаметре, меньшем 20 нм. Нанокристаллы титаната бария были выращены методом sol-gel и исследованы с

помощью рентгеновской дифракции и генерации второй гармоники [49]. Их критический размер (переход в параэлектрическую фазу) составил 50 нм. Нанотрубки титаната бария с диаметром в диапазоне от 3 до 50 нм обнаруживают размерный эффект и критический диаметр 3 нм, при котором происходит переход из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую [50]. В этом случае сегнетоэлектрические свойства сильно зависели от хемосорбции групп ОН, которая стабилизировала сегнетоэлектрическую фазу.

В работе [51] наблюдалась самоорганизация сегнетоэлектрических нанокристаллов со средним размером 180 нм, которая происходила при эпитаксиальном росте $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BiT) на плёнке металла при лазерном воздействии. В этой работе переключение поляризации было впервые наблюдало для перовскитовых нанокристаллов. Переключение наблюдалось с помощью АСМ в пьезоэлектрическом режиме. Рисунок 6 показывает полученную в АСМ топографию нанокристаллов. Петли гистерезиса, полученные для разных кристаллов, обнаруживают коэрцитивное напряжение 3 В, соответствующее полю 55 кВ см^{-1} .

В [52] были получены сегнетоэлектрические нанокристаллы титаната свинца (РТО), исследованные с помощью АСМ в пьезоэлектрическом режиме. Нанокристаллы получались на подложке из $\text{Si/SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Pt}$. Ацетат ангидрата свинца наносился спиннинговым методом на подложку, высушивался 2 мин и нагревался до 350°C . Кристаллизация начиналась при отжиге 700°C и сопровождалась образованием отдельных нанокристаллов РТО (рис. 7). Полученные нанокристаллы РТО не имели преимущественной кристаллографической ориентации, что было проверено рентгеновской дифракцией. Размер нанокристаллов был в интервале 15–200 нм. В АСМ были наблюдаемы 90- и 180-градусные доменные стенки. Доменная структура нанокристаллов РТО зависела от размера кристалла. Доменная структура и пьезосигнал, пропорциональный поляризации, исчезали для очень мелких нанокристаллов. Авторы пришли к заключению, что критический размер для нанокристаллов РТО находится в интервале от 4 до 14 нм. В работе [52] для нанокристаллов РТО с диаметром меньше 100 нм были наблюдаемы петли гистерезиса и сегнетоэлектрическое переключение. Другая группа, изучавшая нанокристаллы РТО, пришла к заключению, что критический размер должен быть меньше, так как кристаллы образуют цепочку и электромеханические граничные условия имеют другой вид [42].

Нанокристаллы титаната цирконата свинца (PZT) были получены путём самоорганизации при обработке сверхтонких плёнок при высокой температуре [53]. При высокотемпературном отжиге плёнка распадается на кристаллы размером 10–40 нм. Нанокристаллы были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения, а также с помощью АСМ и рентгеновской дифракции. Они обнаружили эпитаксиальный рост на подложке (001) SrTiO_3 , допированной Nb. С помощью АСМ в пьезоэлектрическом режиме были получены переключение и петли гистерезиса, в этих нанокристаллах наблюдался также фазовый переход из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую. Этот фазовый переход в нанокристаллах со средним размером 13 нм происходит при температуре 470°C . К сожалению, данные о кинетике переключения

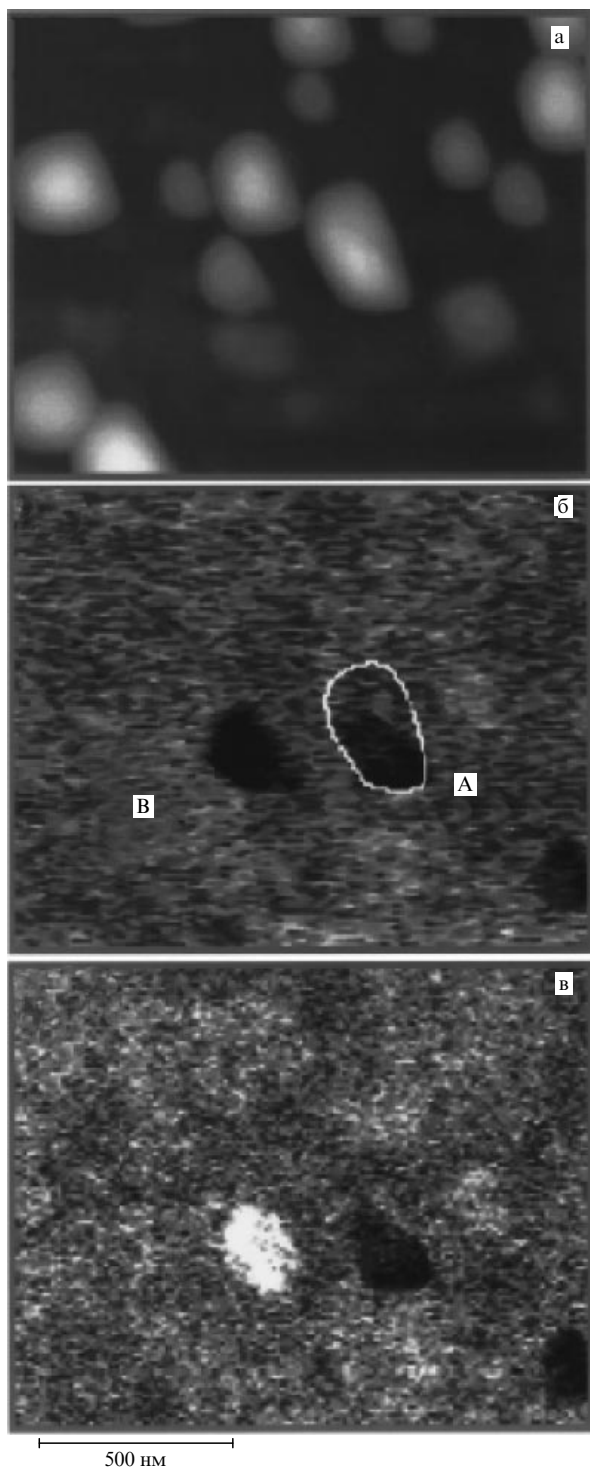


Рис. 6. Изображения нанокристаллов $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, показывающие (а) топографию (АСМ) и (б, в) пьезоотклик в пьезорежиме атомно-силового микроскопа. Поляризация нанокристалла переключается от (б) к (в) при приложении импульса напряжения 110 В на время 100 мс [51].

не приводились, что затрудняет оценку возможности применения таких сегнетоэлектрических нанокристаллов в элементах памяти.

Важный шаг в исследовании критического размера сегнетоэлектрических нанокристаллов был сделан в [54]. Авторы использовали синхротронную рентгеновскую дифракцию для определения размерного эффекта в

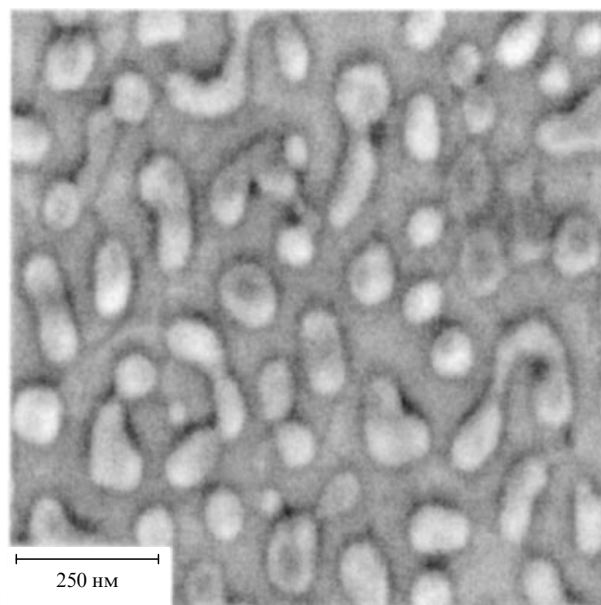


Рис. 7. Изображение нанокристаллов РТО на подложке $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ в сканирующем электронном микроскопе. Видны нанокристаллы разной морфологии и размера. Размер лежит в пределах 100–10 нм [52].

кристаллах $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{TiO}_3$ с размером в интервале 10–200 нм. Они показали, что параметр тетрагональности c/a и атомное расстояние между анионами и катионами уменьшается вблизи поверхности нанокристаллов с уменьшением их размера. Эти результаты открывают новый путь к изучению критического размера нанокристаллов и образования новых градиционных систем. Важным шагом на пути создания элементов памяти является образование регулярных структур сегнетоэлектрических нанокристаллов. Такие структуры могут быть созданы путём самоорганизации нанокристаллов с помощью масок [55] или методами литографии [56–58].

4. Рост и переключение сегнетоэлектрических полимерных нанокристаллов

Нанокристаллы сополимеров винилиденфторида – трифторэтилена $\text{P}(\text{VDF} - \text{TrFE})$ имеют структуру и свойства, подобные сегнетоэлектрической фазе полимера PVDF. Эта фаза содержит *all-trans* молекулярные конформации, при которых цепи полимера плотно упакованы, причём поляризация перпендикулярна к плоскости, в которой лежат цепи [59, 60]. Сополимеры кристаллизуются либо в кристалле ламеллярной структуры со сложенными цепями или в кристалле с протянутыми цепями [61, 62]. В обоих случаях кристаллическая структура и сегнетоэлектрические свойства одни и те же [63, 64]. Наноразмерные плёнки сополимера состоят из нанокристаллов диаметром 30 нм и толщиной 1 нм и проявляют типичные сегнетоэлектрические свойства [3, 65, 66]. Изолированные ламеллярные нанокристаллы толщиной 10 нм (вдоль оси цепей) и длиной 500 нм (поперёк оси цепей) были выращены из ЛБ плёнок [67]. Электронная микроскопия индивидуального кристалла (рис. 8) и электронная дифракция [67] показывают, что кристалл принадлежит к моноклинной группе C_2^3 (ось 2 — направление спонтанной поляризации) в отличие от

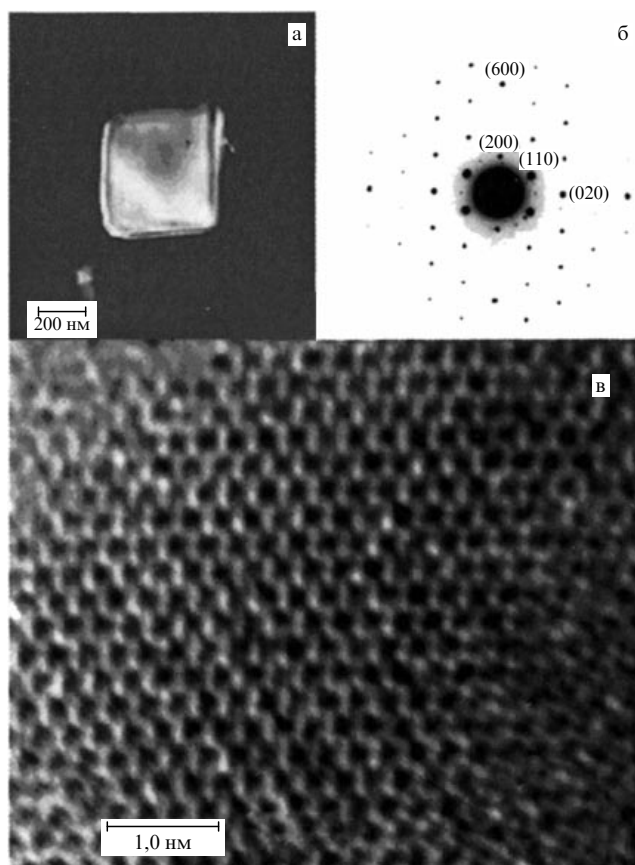


Рис. 8. (а) Изображение нанокристалла, полученного из 8 монослоёв ЛБ-плёнки сополимера, в электронном микроскопе; (б) электронная дифракция в нанокристалле, (в) кристаллическая решётка нанокристалла.

известной орторомбической симметрии ЛБ-плёнок [28, 68]. Сегнетоэлектрические свойства этого кристалла не исследовались.

При отжиге ультратонкой (1–5 монослоёв) ЛБ-плёнки сополимера винилиденфторида–трифторэтилена P(VDF–TrFE) в параэлектрической фазе при 125 °С получают изолированные нанокристаллы [69–71]. Самоорганизация приводит к росту нанокристаллов (рис. 9) сегнетоэлектрического сополимера толщиной 4–12 нм и диаметром 50–180 нм, причём эти размеры зависят от материала подложки, состава сополимера, числа монослоёв и температуры отжига [70, 71]. Тот факт, что образование нанокристаллов происходит в параэлектрической, а не в сегнетоэлектрической фазе подтверждает предположение о том, что флуктуации и искажения конформации полимера имеют место в параэлектрической фазе [28, 63, 72, 73].

Сегнетоэлектрические свойства нанокристаллов сополимера были подтверждены переключением поляризации большой группы кристаллов (на площади $\sim 1 \text{ мм}^2$) путём наблюдения гистерезиса ёмкости и пьезоэлектрического отклика [69]. Переключаемая поляризация и время переключения группы нанокристаллов были измерены методом двойного электрического импульса. Время переключения изменялось от 2 до 50 мкс и определялось по экспоненциальной зависимости тока переключения [74], что согласуется с зародышеобразованием и доменным механизмом переключения [75, 76].

Первое исследование сегнетоэлектрических свойств отдельных кристаллов сополимера было выполнено в [77, 78] (рис. 10), где переключение нанокристаллов наблюдалось с помощью АСМ в пьезоэлектрическом режиме. Это указало на доменный механизм переключения и существование нанодоменов в нанокристалле сополимера. Кинетика переключения нанокристалла сополимера также подтверждает доменный механизм переключения, динамика которого ограничена скоростью зародышеобразования [74, 78]. На первый взгляд результаты [77] противоречат однородному (собственному) механизму переключения ультратонких ЛБ-плёнок, полученному в независимых работах [32, 79], и поэтому для разрешения этого противоречия необхо-

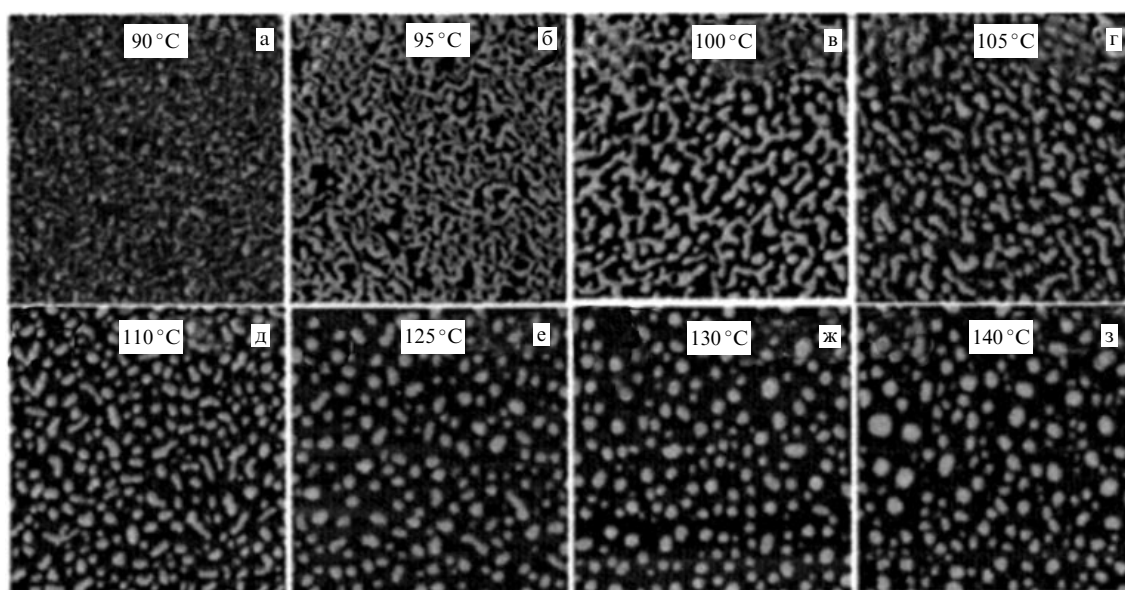


Рис. 9. Изображения ЛБ-плёнки сополимера 75:25 на подложке кремния при разных температурах, полученные в АСМ. Видно изменение морфологии нанокристаллов при изменении температуры отжига. Изображения соответствуют площади $2 \times 2 \text{ мкм}$ [70].

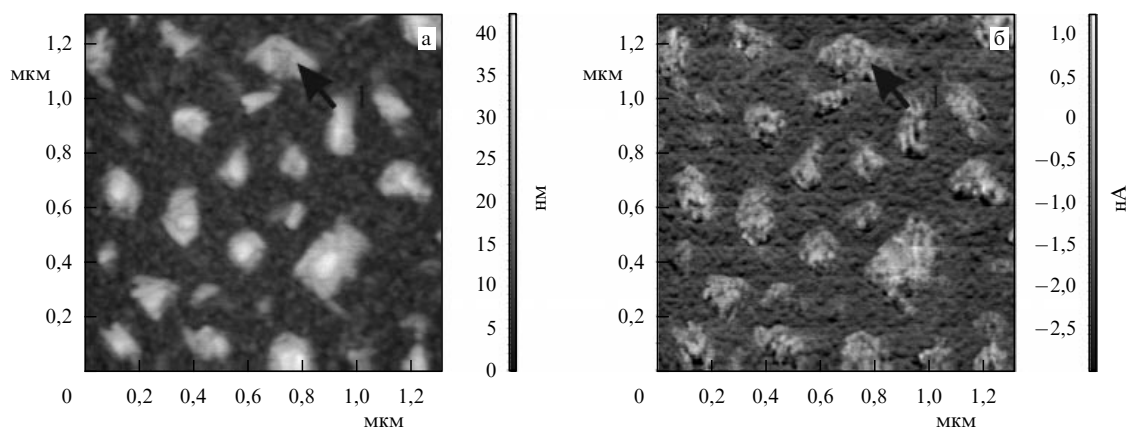


Рис. 10. Изображения нанокристаллов, полученные с помощью АСМ: (а) топография, (б) фазовое изображение в пьезоэлектрическом режиме [78].

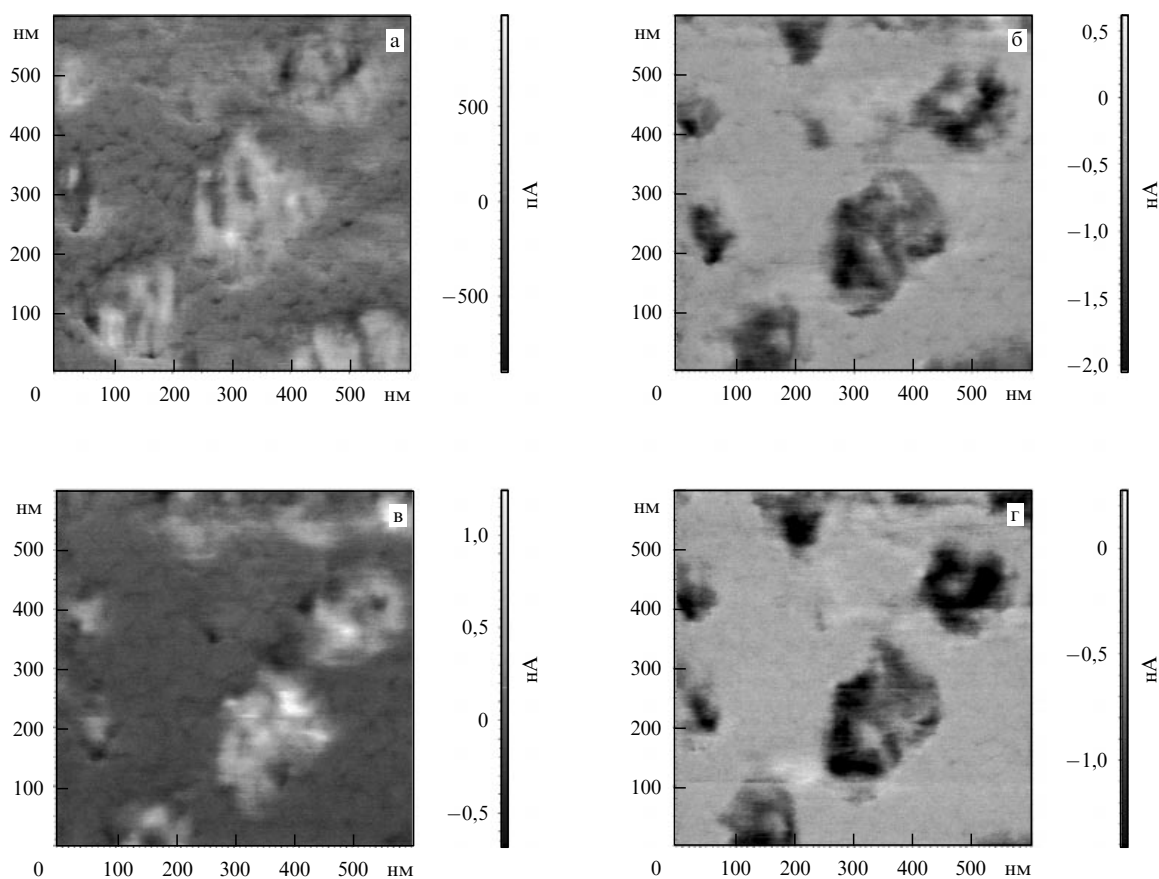


Рис. 11. Изображения нанокристалла, обозначенного стрелкой на рис. 10а, в АСМ в пьезоэлектрическом режиме: (а) начальное изображение, (б) после приложения напряжения -10 В, (в) после приложения напряжения $+10$ В, (г) после повторного приложения напряжения -10 В [78].

димо прямое измерение доменной кинетики поляризации и определение её зависимости от температуры и электрического поля [32]. С другой стороны, исследование с помощью АСМ кинетики переключения наноразмерных сегнетоэлектрических ЛБ-плёнок сополимера обнаруживает доменный (несобственный) механизм, который обусловлен динамикой переключения, ограниченной скоростью зародышеобразования [80]. В [78] кинетика переключения исследовалась с помощью АСМ для отдельных нанокристаллов сегнетоэлектрического сополимера толщиной 20–30 нм и диаметром 100–200 нм

(см. рис. 10). Нанокристалл мог многократно переключаться (рис. 11), при этом петля гистерезиса была насыщенной (рис. 12). Зависимость времени переключения от напряжения для нанокристалла сополимера (рис. 13) следует экспоненте $\exp(E_a L/V)$ [75], где поле активации $E_a = 1,4$ ГВ м^{-1} немного больше значения 1 ГВ м^{-1} , полученного для наноразмерной ЛБ-плёнки сополимера того же состава 73 : 27 [81].

Мы полагаем, что монокристаллы сегнетоэлектрического сополимера обнаруживают стабильные нанодомены [82, 83], но результаты экспериментальных наблю-

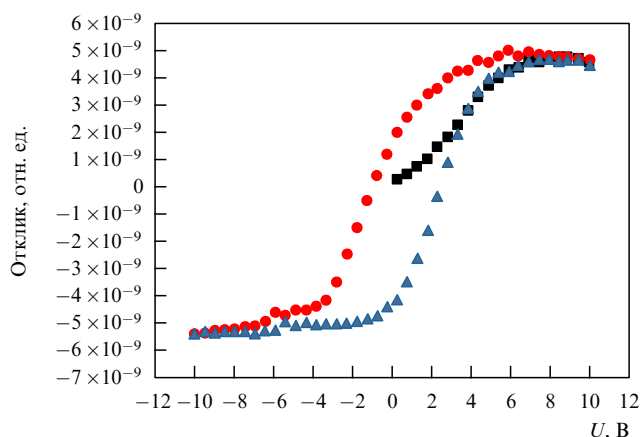


Рис. 12. Петля гистерезиса, полученная в пьезоэлектрическом режиме АСМ для нанокристалла, обозначенного на рис. 10а стрелкой [78].

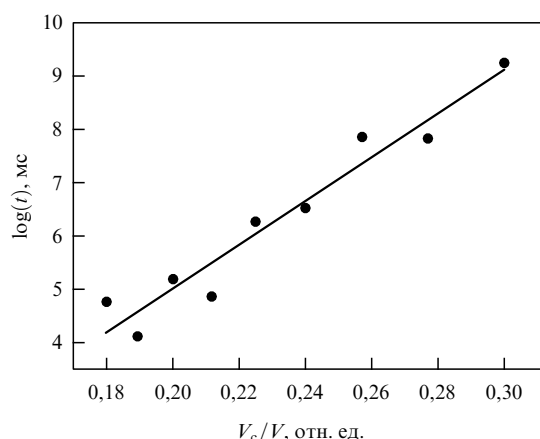


Рис. 13. Зависимость обратного времени переключения от V_c/V для нанокристалла, обозначенного стрелкой на рис. 10а (V_c — коэрцитивное напряжение) [78].

дений ещё неоднозначны. Главная трудность заключается в ответе на вопрос, однородны ли нанокристаллы сополимера, поскольку они могут быть ламеллярными [60]. Хотя сегнетоэлектрические ЛБ-плёнки сополимера обнаруживают стабильное однородное переключение [65, 66, 84, 85], как и отдельные нанокристаллы [66, 67], этого недостаточно для однозначного вывода о существовании стабильных доменов в нанокристалле. В двух работах сообщалось о наблюдении в сканирующем туннельном микроскопе с молекулярным разрешением движения доменных стенок, но в обеих работах существование стабильных доменов не было установлено [86, 87]. До сих пор неясно, существуют ли стабильные нанодомены в сегнетоэлектрических нанокристаллах сополимера. Возможно, нанокристаллы и имеют равновесную нанодоменную структуру [77, 88], но ещё неясно, являются ли они монокристаллами. Исследование нанокристаллов находится в начальной стадии.

5. Заключение

Исследование сегнетоэлектрических свойств нанокристаллов представляет большой интерес как с точки зрения понимания природы сегнетоэлектричества и, в частности, критического размера, так и для прикладных

целей, на что указал В.Л. Гинзбург [89]. Главный результат, полученный на данном этапе изучения сегнетоэлектрических нанокристаллов, указывает на то, что критический размер в сегнетоэлектриках очень мал и, вообще говоря, может отсутствовать. Этот результат может быть получен в рамках теории среднего поля Гинзбурга–Ландау при правильном выборе граничных условий. Этот же результат получен для перовскитовых сегнетоэлектриков из первых принципов.

Применение сегнетоэлектрических нанокристаллов, например в системах памяти высокой плотности (и в других технологиях), зависит от кинетики переключения. Наряду с высокой плотностью элементов памяти, сегнетоэлектрические нанокристаллы могут обеспечить большую скорость переключения из-за меньшей длины пробега доменов, если только зародышеобразование и пиннинг соответственно контролируются. Первые исследования кинетики переключения сегнетоэлектрических нанокристаллов привели к значению времени переключения порядка микросекунд для полимеров [74] и наносекунд для перовскитов [90, 91]. Эти первые результаты указывают на то, что сегнетоэлектрические нанокристаллы являются перспективными кандидатами для применения в системах памяти высокой плотности.

Работа в Институте кристаллографии РАН поддерживается грантом РФФИ (09-02-00096). Работа в Университете Небраски поддерживается Национальным научным фондом (ECS-0600130) и Научным фондом Небраски.

Список литературы

1. Гинзбург В Л *ЖЭТФ* **15** 739 (1945); Ginzburg V L *J. Phys. USSR* **10** 107 (1946)
2. Гинзбург В Л *ЖЭТФ* **19** 36 (1949)
3. Bune A V et al. *Nature* **391** 874 (1998)
4. Ievlev A, Verkhovskaya K, Fridkin V *Ferroelectrics Lett.* **33** 147 (2006)
5. Tadros-Morgane R, Kliem H J. *Phys. D* **39** 4872 (2006)
6. Fong D D et al. *Science* **304** 1650 (2004)
7. Lichtensteiger C et al. *Phys. Rev. Lett.* **94** 047603 (2005)
8. Junquera J, Ghosez P *Nature* **422** 506 (2003)
9. Фридкин В М *УФН* **176** 203 (2006) [Fridkin V M *Phys. Usp.* **49** 193 (2006)]
10. Spaldin N A *Science* **304** 1606 (2004)
11. Tilley D R, Žekš B *Solid State Commun.* **49** 823 (1984)
12. Glinchuk M D, Morozovska A N *J. Phys. Condens. Matter* **16** 3517 (2004)
13. Glinchuk M D, Morozovska A N, Eliseev E A *J. Appl. Phys.* **99** 114102 (2006)
14. Zembilgotov A G et al. *J. Appl. Phys.* **91** 2247 (2002)
15. Miller S L et al. *J. Appl. Phys.* **70** 2849 (1991)
16. Wurfel P, Batra I P *Phys. Rev. B* **8** 5126 (1973)
17. Bune A et al. *Appl. Phys. Lett.* **67** 3975 (1995)
18. Abe K et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** 5846 (1997)
19. Zhuravlev M Ye et al. *Appl. Phys. Lett.* **87** 222114 (2005)
20. Zhuravlev M Ye et al. *Phys. Rev. Lett.* **94** 246802 (2005)
21. Duan C-G et al. *Nano Lett.* **6** 483 (2006)
22. Tsymbal E Y, Kohlstedt H *Science* **313** 181 (2006)
23. Bratkovsky A M, Levanyuk A P *Phys. Rev. Lett.* **94** 107601 (2005)
24. Duan C-G, Jaswal S S, Tsymbal E Y *Phys. Rev. Lett.* **97** 047201 (2006)
25. Fridkin V M *J. Phys. Condens. Matter* **16** 7599 (2004)
26. Блинов Л М и др. *УФН* **170** 247 (2000) [Blinov L M et al. *Phys. Usp.* **43** 243 (2000)]
27. Tolstousov A et al. *Ferroelectrics* **354** 99 (2007)
28. Bellet-Amalric E, Legrand J F *Eur. Phys. J. B* **3** 225 (1998)
29. Ducharme S, Palto S P, Fridkin V M, in *Handbook of Thin Film Materials* Vol. 3 *Ferroelectric and Dielectric Thin Films* (Ed. H S Nalwa) (San Diego: Academic Press, 2002) p. 545

30. Sorokin A V et al. *J. Appl. Phys.* **92** 5977 (2002)
31. Kliem H, Tadros-Morgane R *J. Phys. D* **38** 1860 (2005)
32. Vizdrik G et al. *Phys. Rev. B* **68** 094113 (2003)
33. Иванов О В, Шпорт Д А, Максимов Е Г *ЖЭТФ* **114** 333 (1998) [Ivanov O V, Shport D A, Maksimov E G *Sov. Phys. JETP* **87** 186 (1998)]
34. Максимов Е Г, Зиненко В И, Замкова Н Г *УФН* **174** 1145 (2004) [Maksimov E G, Zinenko V I, Zamkova N G *Phys. Usp.* **47** 1075 (2004)]
35. Ghosez Ph, Rabe K M *Appl. Phys. Lett.* **76** 2767 (2000)
36. Meyer B, Vanderbilt D *Phys. Rev. B* **63** 205426 (2001)
37. Stengel M, Spaldin N A *Nature* **443** 679 (2006)
38. Stengel M, Vanderbilt D, Spaldin N A *Nature Mater.* **8** 392 (2009)
39. Kohlstedt H, Pertsev N A, Waser R, in *Ferroelectric Thin Films X: Symp., November 25–29, 2001, Boston, Mass., USA* (MRS Symp. Proc., Vol. 688, Eds S R Gilbert et al.) (Warrendale, Penn.: Mat. Res. Soc., 2002) p. 161
40. Jesse S et al. *Nature Mater.* **7** 209 (2008)
41. Rabe K M, Ahn C H, Triscone J-M *Physics of Ferroelectrics: a Modern Perspective* (Berlin: Springer, 2007)
42. Rüdiger A et al. *Appl. Phys. A* **80** 1247 (2005)
43. Duan C et al. *Europhys. Lett.* **61** 81 (2003)
44. Nakhmanson S M, Nardelli M B, Bernholc J *Phys. Rev. Lett.* **92** 115504 (2004)
45. Ramer N J, Stiso K A *Polymer* **46** 10431 (2005)
46. Ramer N J, Raynor C M, Stiso K A *Polymer* **47** 424 (2006)
47. Nakhmanson S M, Nardelli M B, Bernholc J *Phys. Rev. B* **72** 115210 (2005)
48. Zhong W L et al. *J. Phys. Condens. Matter* **5** 2619 (1993)
49. Schlag S, Eicke H-F *Solid State Commun.* **91** 883 (1994)
50. Spanier J E et al. *Nano Lett.* **6** 735 (2006)
51. Alexe M et al. *Appl. Phys. Lett.* **75** 1158 (1999)
52. Roelofs A et al. *Appl. Phys. Lett.* **81** 5231 (2002)
53. Szafraniak I et al. *Appl. Phys. Lett.* **83** 2211 (2003)
54. Shikanai F et al. *J. Phys. Condens. Matter* **21** 025903 (2009)
55. Ma W et al. *Appl. Phys. Lett.* **83** 3770 (2003)
56. Harnagea C et al. *Appl. Phys. Lett.* **83** 1827 (2003)
57. Hu Z et al. *Nature Mater.* **8** 62 (2009)
58. Ducharme S, Gruverman A *Nature Mater.* **8** 9 (2009)
59. Davis G T et al. *Macromolecules* **15** 329 (1982)
60. Lovinger A J *Science* **220** 1115 (1983)
61. Hikosaka M et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** 2029 (1993)
62. Ohigashi H, Omote K, Gomyo T *Appl. Phys. Lett.* **66** 3281 (1995)
63. Furukawa T et al. *Ferroelectrics* **32** 61 (1981)
64. Omote K, Ohigashi H, Koga K J. *Appl. Phys.* **81** 2760 (1997)
65. Fukuma T et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** 3830 (2000)
66. Rodriguez B J et al. *Appl. Phys. Lett.* **90** 122904 (2007)
67. Bai M, Li X Z, Ducharme S J. *Phys. Condens. Matter* **19** 196211 (2007)
68. Tashiro K, in *Ferroelectric Polymers: Chemistry, Physics, and Applications* (Ed. H S Nalwa) (New York: M. Dekker, 1995) p. 63
69. Bai M, Ducharme S *Appl. Phys. Lett.* **85** 3528 (2004)
70. Bai M, Poulsen M, Ducharme S J. *Phys. Condens. Matter* **18** 7383 (2006)
71. Li J, Luo Y, Bai M, Ducharme S J. *Mech. Phys. Solids* **54** 2162 (2006)
72. Kodama H, Takahashi Y, Furukawa T *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** 3589 (1999)
73. Ahluwalia R et al. *Phys. Rev. B* **78** 054110 (2008)
74. Othon C M, Kim J, Ducharme S, Fridkin V M *J. Appl. Phys.* **104** 054109 (2008)
75. Merz W J *J. Appl. Phys.* **27** 938 (1956)
76. Fatuzzo E, Merz W J *Phys. Rev.* **116** 61 (1959)
77. Kim J, PhD Dissertation (Lincoln, NE: Univ. of Nebraska, 2008)
78. Gaynutdinov R V et al. *Appl. Phys. Lett.* **95** 023303 (2009)
79. Гейвандов А Р и др. *ЖЭТФ* **126** 99 (2004) [Geivandov A R et al. *JETP* **99** 83 (2004)]
80. Gaynutdinov R V et al. *Appl. Phys. Lett.* **92** 172902 (2008)
81. Nakajima T et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** L1385 (2005)
82. Li G-R, Kagami N, Ohigashi H J. *Appl. Phys.* **72** 1056 (1992)
83. Ohigashi H, Kagami N, Li G R J. *Appl. Phys.* **71** 506 (1992)
84. Chen X et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** 3834 (1998)
85. Blinov L M et al. *J. Appl. Phys.* **89** 3960 (2001)
86. Ludwig Ch et al. *Ann. Physik* **505** 323 (1993)
87. Qu H et al. *Appl. Phys. Lett.* **82** 4322 (2003)
88. Sharma P et al. *J. Phys. Condens. Matter* **21** 485902 (2009)
89. Гинзбург В Л *УФН* **169** 419 (1999) [Ginzburg V L *Phys. Usp.* **42** 353 (1999)]
90. Fujimoto K, Cho Y *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** 2818 (2004)
91. Gruverman A, Wu D, Scott J F *Phys. Rev. Lett.* **100** 097601 (2008)

Ferroelectric nanocrystals and their switching

V.M. Fridkin, R.V. Gaynutdinov

A.V. Shubnikov Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences,
Leninskii prosp. 59, 199333 Moscow, Russian Federation
Tel. (7-499) 135-15 00. Fax (7-499) 135-10 11
E-mail: fridkin@ns.crys.ras.ru

S. Ducharme

Department of Physics and Astronomy, Nebraska Center for Materials and Nanoscience,
University of Nebraska, Lincoln, Nebraska 68588-0111, USA
E-mail: sducharme1@unl.edu

The behavior of ferroelectricity at the nanoscale is the focus of increasing research activity because of intense interest in the fundamental nature of spontaneous order in condensed-matter systems and because of the many practical applications of ferroelectric thin films and nanocrystals to, for example electromechanical transducers, infrared imaging sensors and nonvolatile memories. In recent years there has been increasing interest in the growth and characterization of ferroelectric nanocrystals. In spite of the limited number of reported results, we hope that this will be a useful review of important recent developments.

PACS numbers: 77.55. – g, 77.80. – e, 77.84.Cg

DOI: 10.3367/UFNr.0180.201002f.0209

Bibliography — 91 references

Received 14 September 2009

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **180** (2) 209–217 (2010)

Physics – Uspekhi **53** (2) (2010)