

ИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Сегнетоэлектричество в наноразмерной области

В.М. Фридкин, С. Дюшарм

Представлен обзор свойств сегнетоэлектриков в наноразмерной области. Под наноразмерной областью мы будем понимать диапазон толщин сегнетоэлектрических плёнок, сравнимый по порядку величины с размером критического зародыша домена. Рассмотрены три явления: особенности сегнетоэлектрического переключения, зависимость коэрцитивного поля от толщины плёнки и объёмный фотовольтаический эффект. Изучение наноразмерных сегнетоэлектриков началось около 20 лет назад, однако интерес к перовскитным плёнкам появился только в последние несколько лет.

PACS numbers: 77.55.-g, 77.80.Dj, 77.84.Cg

DOI: 10.3367/UFNr.0184.201406d.0645

Содержание

1. Введение. Несколько исторических замечаний (645).
 2. Переключение в наноразмерной области (646).
 3. Кинетика собственного переключения (646).
 4. Скейлинг коэрцитивного поля (648).
 5. Объёмный фотовольтаический эффект в сегнетоэлектриках в наноразмерной области (649).
 6. Заключение (650).
- Список литературы (651).

1. Введение.

Несколько исторических замечаний

В 1945–1946 гг. Вул в России [1] и фон Хиппель в США [2] открыли сегнетоэлектрические свойства BaTiO_3 . Это открытие стимулировало развитие В.Л. Гинзбургом сегнетоэлектрической теории среднего поля (так называемой теории Ландау–Гинзбурга–Девоншира, ЛГД) [3, 4].

В теории ЛГД переключение имеет место при $E > E_c$, где E_c — коэрцитивное поле. Мы будем называть значение E_c , определённое из теории ЛГД, собственным коэрцитивным полем. Таким образом, переключение по ЛГД называют собственным или однородным. Рисунок 1, заимствованный из статьи Гинзбурга [3], показывает ЛГД-зависимость свободной энергии Φ от поляризации P для различных внешних полей E и иллюстрирует собственное (однородное) переключение. Как видно из рис. 1, ЛГД-переключение характеризуется предельным

полем $E = E_{c, \text{in}}$. При $E < E_{c, \text{in}}$ переключения не происходит. До 1998 г. собственное переключение никогда не наблюдалось ни в объёмных кристаллах, ни в плёнках. Экспериментальные значения коэрцитивного поля $E_{c, \text{ex}}$ оказались на 2–3 порядка ниже собственного значения, $E_{c, \text{ex}} \ll E_{c, \text{in}}$, следующего из ЛГД.

Это противоречие оставалось невыясненным в течение нескольких лет, пока Чернышева с соавторами не открыли домены в сегнетовой соли [5]. Позже Мерц открыл домены в BaTiO_3 и показал, что переключение поляризации обусловлено движением доменов во внешнем поле [6]. Этот же вывод был сделан Инденбомом для сегнетовой соли [7]. Позднее Ишибаши и Такаги на основе статистики Колмогорова развили теорию доменного (несобственного) переключения (Колмогорова –

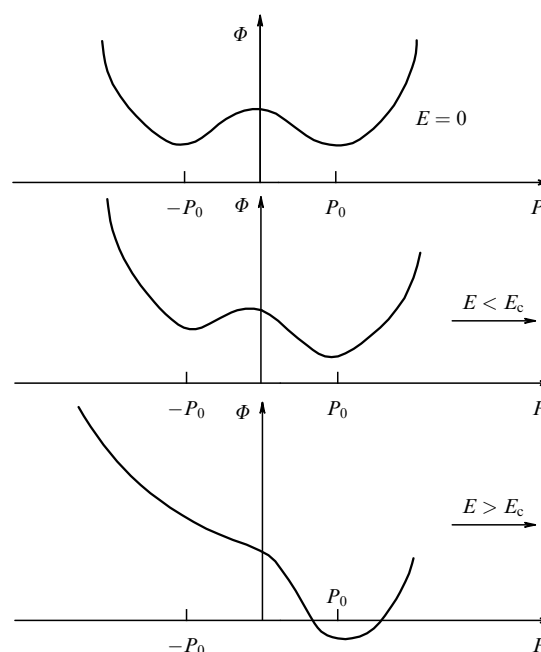


Рис. 1. Переключение в теории ЛГД.

В.М. Фридкин. Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Ленинский просп. 59, 119333 Москва, Российская Федерация
E-mail: fridkin@ns.crys.ras.ru
С. Дюшарм. Department of Physics and Astronomy, Nebraska Center for Materials and Nanoscience, University of Nebraska-Lincoln, NE 68588-0299, USA
E-mail: sducharm@unl.edu

Статья поступила 14 августа 2013 г.,
после доработки 2 октября 2013 г.

Аврами–Ишибаши, КАИ) [8]. Исчерпывающий обзор несобственного (доменного) механизма дан в [9].

Таким образом, теория среднего поля ЛГД успешно объяснила все сегнетоэлектрические свойства, включая сегнетоэлектрические фазовые переходы первого и второго рода (близкие ко второму), но не смогла объяснить переключение и его особенности. Это положение считалось справедливым вплоть до открытия и исследования наноразмерных полимерных сегнетоэлектрических плёнок Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) [10, 11]. Важной особенностью метода ЛБ является возможность изменять толщину плёнки с точностью до одного монослоя (0,5 нм), в то время как сорт молекул и их ориентация могут контролироваться с помощью эллипсометрии, а также туннельной и атомно-силовой микроскопии.

Рост и свойства наноразмерных сегнетоэлектрических ЛБ-плёнок сополимера винилиденфторида трифторэтилена были исследованы в ряде работ [12–15]. Изучение и применение тонких сегнетоэлектрических плёнок началось давно [16], но метод ЛБ впервые сделал возможным получение и исследование плёнок с толщиной, равной по порядку величины размеру критического зародыша домена. Как известно, размер критического зародыша домена находится в интервале $l^* \approx 1–10$ нм [16–18]. Поэтому в наноразмерных сегнетоэлектрических плёнках может происходить только зародышеобразование и начальная стадия роста домена. Несмотря на это, сегнетоэлектрические плёнки ЛБ обнаруживают переключение [11], которое нельзя объяснить в рамках теории КАИ.

2. Переключение в наноразмерной области

В [19, 20] было предположено, что сегнетоэлектрические плёнки в наноразмерной области (1–10 нм) переключаются с помощью собственного (однородного) механизма ЛГД. Кинетика собственного переключения описывается уравнением Ландау–Халатникова

$$\xi \frac{dP}{dt} = -\alpha P - \beta P^3 - \gamma P^5 + E, \quad (1)$$

где P — спонтанная поляризация, α , β и γ — хорошо известные коэффициенты Ландау–Гинзбурга для сегнетоэлектриков первого рода, E — внешнее поле, ξ — коэффициент демпфирования. Уравнение (1) описывает кинетику собственного переключения в рамках однородной теории среднего поля. Решение (1) имеет критический характер [19]:

$$\tau^{-1} = \frac{1}{\tau_0} \left(\frac{E}{E_{c,in}} - 1 \right)^{1/2}, \quad (2)$$

где τ — время переключения, $\tau_0 \approx 6,3\gamma\xi/\beta^2$, $E_{c,in}$ — собственное коэрцитивное поле, $E_{c,in} \approx P/\epsilon\epsilon_0$. Как видно из (2), при $E < E_{c,in}$ переключения не происходит. Переключение имеет место только при $E > E_{c,in}$.

Таким образом, собственное ЛГД-переключение, как уже отмечалось, имеет предельное поле $E = E_{c,in}$. Напротив, доменный механизм КАИ не содержит предельного поля. В простейшем случае теория КАИ даёт следующее выражение для времени переключения [8]:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp \left(-\frac{E_0}{E} \right), \quad (3)$$

где τ_0 и E_0 — константы.

3. Кинетика собственного переключения

Впервые собственное ЛГД-переключение было найдено в ЛБ-плёнке сополимера толщиной 1 нм [11], и его кинетика была исследована во многих работах методами Мерца и Чиновеса [19, 21, 22], а также с помощью атомного силового микроскопа в пьезоэлектрическом режиме (ПАМ) [23, 24].

На рисунке 2 показана зависимость обратного времени переключения (рис. 2б), определённого по методу Мерца (рис. 2а), от внешнего напряжения V для ЛБ-сополимера. Рисунок 2б обнаруживает для толщины $l = 15$ нм величину $E_{c,in} \approx 10^9$ В см⁻¹, что коррелирует со значением собственного коэрцитивного поля для поливинилиденфторида трифторэтилена [20]. Непрерывная кривая на рис. 2б соответствует выражению (2). На рисунке 2в показаны те же зависимости для толщины $l = 5, 15$ и 50 нм (10, 30 и 100 монослоёв соответственно). Более толстые плёнки сополимера обнаруживают зависимость, следующую из КАИ (3). Две плёнки толщиной 5 и 15 нм (10 и 30 монослоёв), несмотря на разброс экспериментальных точек, показывают предельное напряжение $V = 4$ В. Непрерывные кривые соответствуют (2) для 5 и 15 нм и (3) для 50 нм (100 монослоёв). Эти данные получены методом Чиновеса. Такие же результаты показали измерения на ПАМ [23, 24].

Однородное ЛГД-переключение, полученное в плёнках сегнетоэлектрического полимера [19, 21, 24] в наноразмерной области, привело многих авторов [9] к выводу, что этот характер сегнетоэлектрического переключения в полимере отражает специфику полимера и является исключением. Сегнетоэлектрические плёнки перовскитов в наноразмерной области были получены сравнительно недавно и однородный характер их переключения не исследовался. Исчерпывающий обзор по росту перовскитных сверхрешёток в наноразмерной области дан в [25]. Сегнетоэлектричество обнаружено в перовскитных плёнках толщиной в 3 элементарные ячейки (1,2 нм) [26–29], однако собственный характер переключения в них не исследовался. Имеется только одна статья [30], где было сделано предположение об однородном переключении в наноразмерных плёнках PbTiO_3 , но его кинетика не исследовалась.

В [31] кинетика переключения в сверхтонких гетероэпитаксиальных плёнках BaTiO_3 была исследована в конденсаторе с помощью атомного силового микроскопа, и было впервые обнаружено однородное собственное переключение. При этом оказалось также, что предельное коэрцитивное поле хорошо совпадает с соответствующим значением из теории ЛГД.

Сверхтонкие плёнки титаната бария (ВТО) были выращены методом лазерной эпитаксии на подложке Pt/MgO (100) в одном вакуумном цикле [32, 33]. Структурные свойства этих композитных систем (включая толщину плёнок ВТО) исследованы методом спектроскопии резерфордского обратного рассеяния и просвечивающей электронной микроскопии. Гетероэпитаксиальный рост ВТО на поверхности Pt иллюстрируется данными исследования границ раздела MgO/Pt и Pt/BaTiO_3 методом электронной микроскопии высокого разрешения с преобразованием Фурье (рис. 3). Толщина плёнок BaTiO_3 , $l = 2, 8$ и 40 нм, измерялась методом спектроскопии резерфордского обратного рассеяния на ионах He^{++} с энергией 2 МэВ. Точность

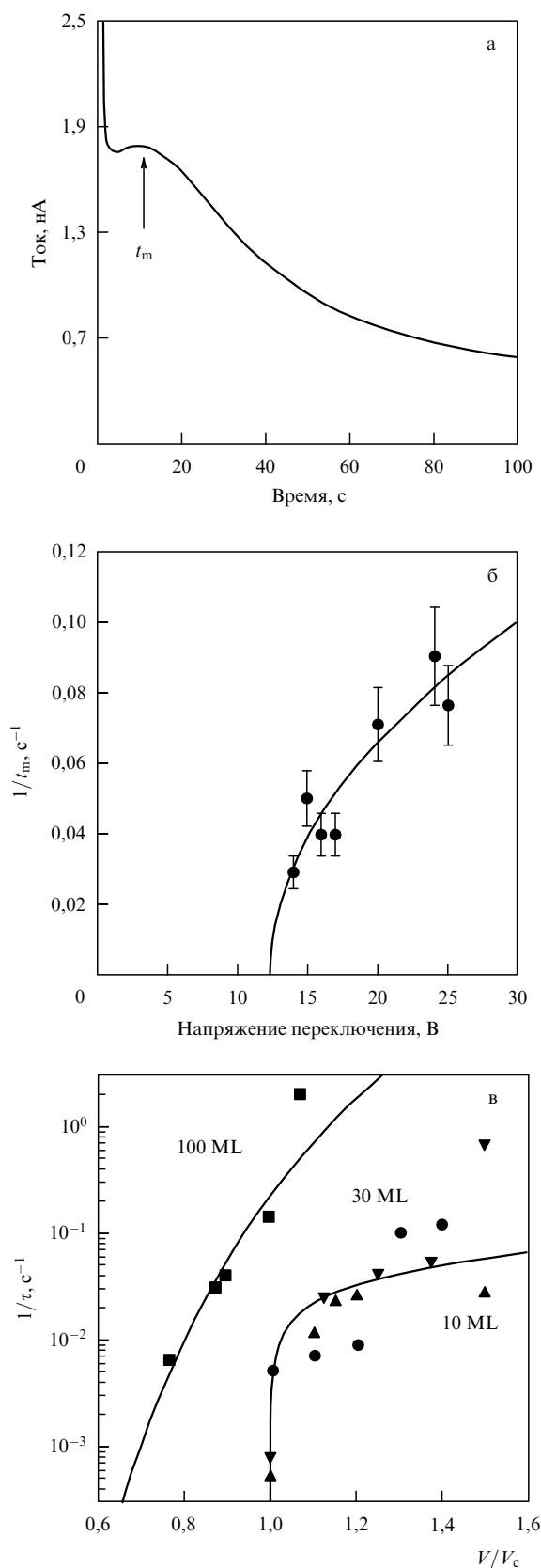


Рис. 2. Собственное и несобственное переключение в сегнетоэлектрическом сополимере. t_m — максимум на кривой переключения, ML — монослой.

измерений толщины была не хуже 10 % [32]. Для измерений в конденсаторе второй электрод Au наносился на

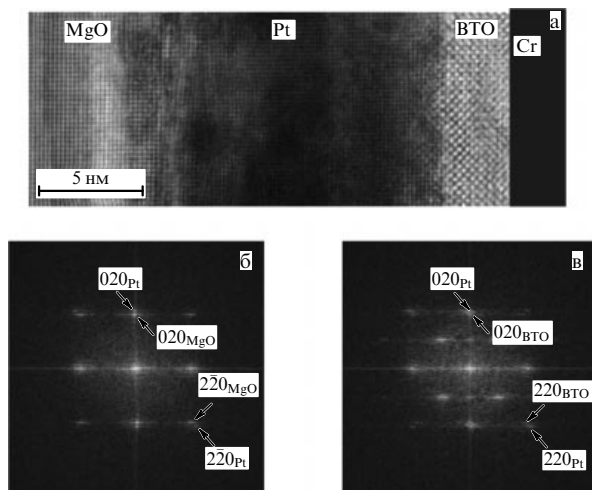


Рис. 3. (а) Эпитаксиальная плёнка ВТО. Картины электронной дифракции границы раздела MgO–Pt (б) и Pt–ВТО (в).

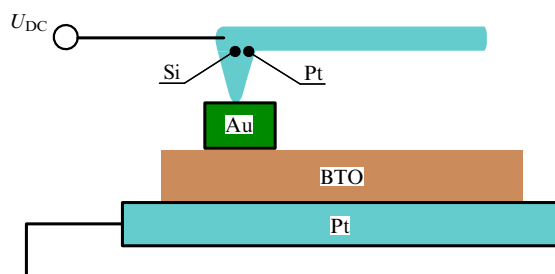


Рис. 4. Измерения в конденсаторе методом ПАМ.

плёнку титаната бария в сверхвысоком вакууме (рис. 4). Измерения проводились с помощью ПАМ, наконечник которого контактировал с золотым электродом. Верхний золотой электрод (20 нм) напылялся на поверхность титаната бария в сверхвысоком вакууме (см. рис. 4).

Все плёнки в шкале 3–40 нм обнаруживали стабильное монокристаллическое состояние.

Различие между собственным и несобственным поведением показано на рис. 5, который передаёт зависимость скорости переключения сверхтонкой эпитаксиальной плёнки титаната бария толщиной 8 нм от приложенного напряжения (рис. 5а, б) и эту же зависимость для пластины монокристалла титаната бария [001] толщиной 1 мм (рис. 5в). Рисунок 5а показывает зависимость τ^{-2} от V для плёнки титаната бария в конденсаторе. Рисунок 5б показывает ту же зависимость для наконечника зонда (tip) в контакте со свободной поверхностью плёнки (так называемый "тип-режим"). Экспериментальные данные хорошо согласуются с (1) и показывают, что коэрцитивное поле $E_c = E_{c, in}$. Оба режима обнаруживают одинаковое собственное переключение, несмотря на небольшую разницу в значении времени переключения.

Напротив, кинетика переключения монокристалла (рис. 5в) согласуется с (3), и переключение имеет место при $V = V_{c, ex} \ll V_{c, in}$.

Результаты измерения кинетики переключения подтверждают наличие собственного однородного переключения в наноразмерных сегнетоэлектрических плёнках с толщиной, близкой по порядку величины к размеру

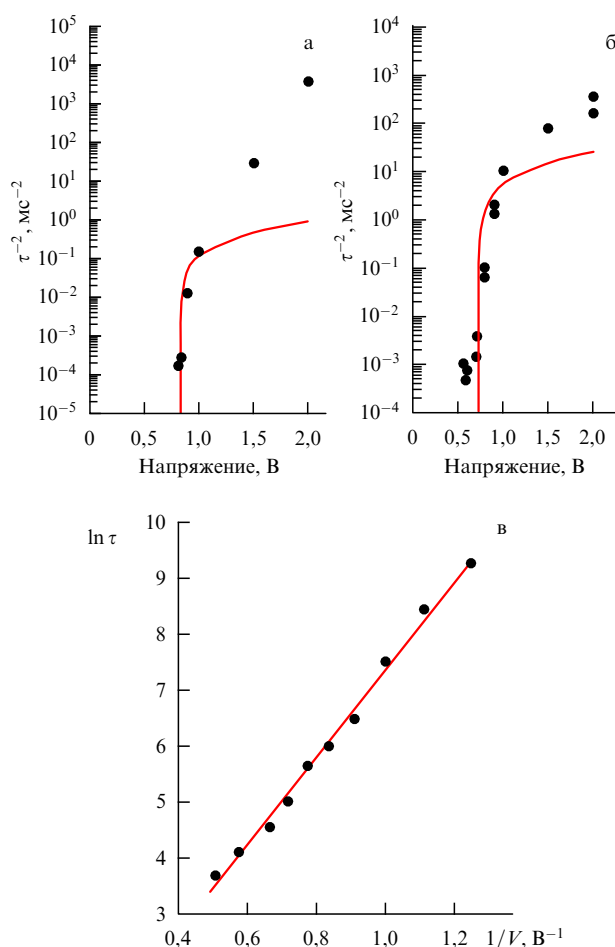


Рис. 5. Собственное и несобственное переключение в наноразмерной ВТО-плёнке.

критического зародыша домена. При переходе от кристаллов к наноразмерным сегнетоэлектрическим плёнкам механизм КАИ уступает место однородному механизму ЛГД. В действительности в данной шкале толщин имеет место соревнование этих двух механизмов, зависящих от толщины плёнки и внешнего поля. Недавно это было подтверждено из первых принципов [34]. Смена механизмов объясняется экспоненциальной зависимостью времени переключения от поля в случае толстых плёнок согласно (3) и более медленной аналогичной зависимостью — в тонких плёнках (2). Несобственный режим переключения при высоких полях был недавно установлен в работе [35]. Мы полагаем, что это соревно-

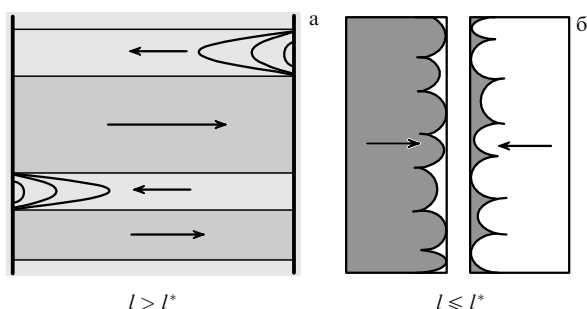


Рис. 6. Схема доменного переключения (а) и однородного переключения (б). (Из работы [36].)

вание двух механизмов является общей чертой всех сегнетоэлектрических плёнок, толщина которых сравнима с размером критического зародыша домена.

Феноменология ЛГД не может раскрыть микроскопический механизм переключения. Предварительные замечания были сделаны в [30]. В соответствии с [30] мы можем предложить следующий микроскопический механизм (рис. 6).

В наноразмерной области оба механизма переключения (ЛГД и КАИ) сосуществуют. В плёнках с толщиной, близкой к размеру критического зародыша домена (1–10 нм) [16–18] (Миллер–Вайнрайх указывают 5 нм), собственный однородный механизм преобладает, поэтому в таких наноразмерных плёнках переключение носит бездоменный характер.

4. Скейлинг коэрцитивного поля

Все сегнетоэлектрические плёнки обнаруживают зависимость коэрцитивного поля от толщины, $E_{c,ex} = E_{c,ex}(l)$. Собственное ЛГД коэрцитивное поле $E_{c,in}$ не зависит от толщины и определяется коэффициентами Ландау–Гинзбурга [20].

Рисунок 7а показывает зависимость $E_c = E_c(l)$ для плёнок сегнетоэлектрического сополимера. Плёнки сополимера P[VDF-TrFE] были получены методом Ленгмюра–Блоджетт [20]. Из рисунка 7а видно, что для плёнок толщиной менее 10 нм $E_c = E_{c,in} \approx 10^9$ В м⁻¹ и коэрцитивное поле не зависит от толщины плёнки. При этом величина коэрцитивного поля хорошо согласуется с

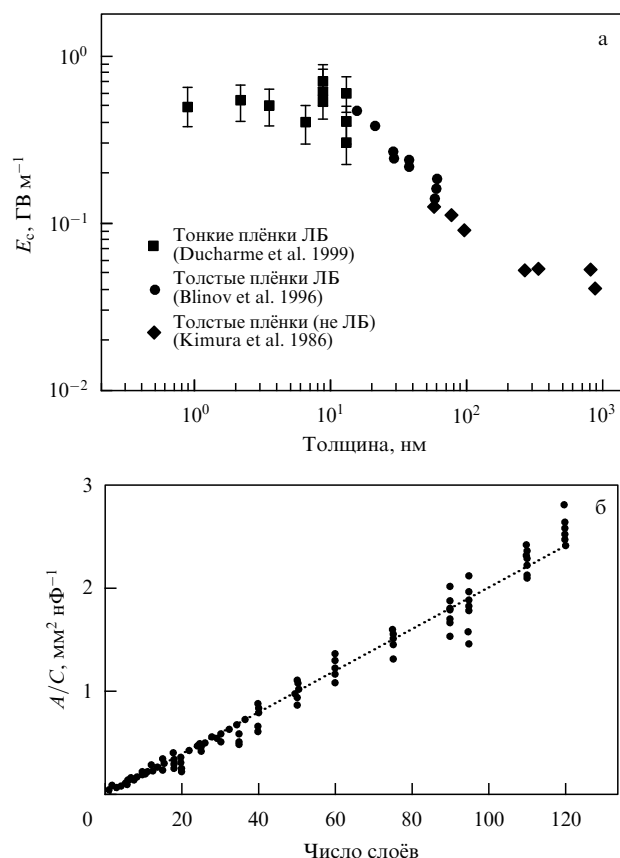


Рис. 7. (а) Скейлинг коэрцитивного поля в сегнетоэлектрическом сополимере. (б) Зависимость обратной ёмкости конденсатора от толщины плёнки.

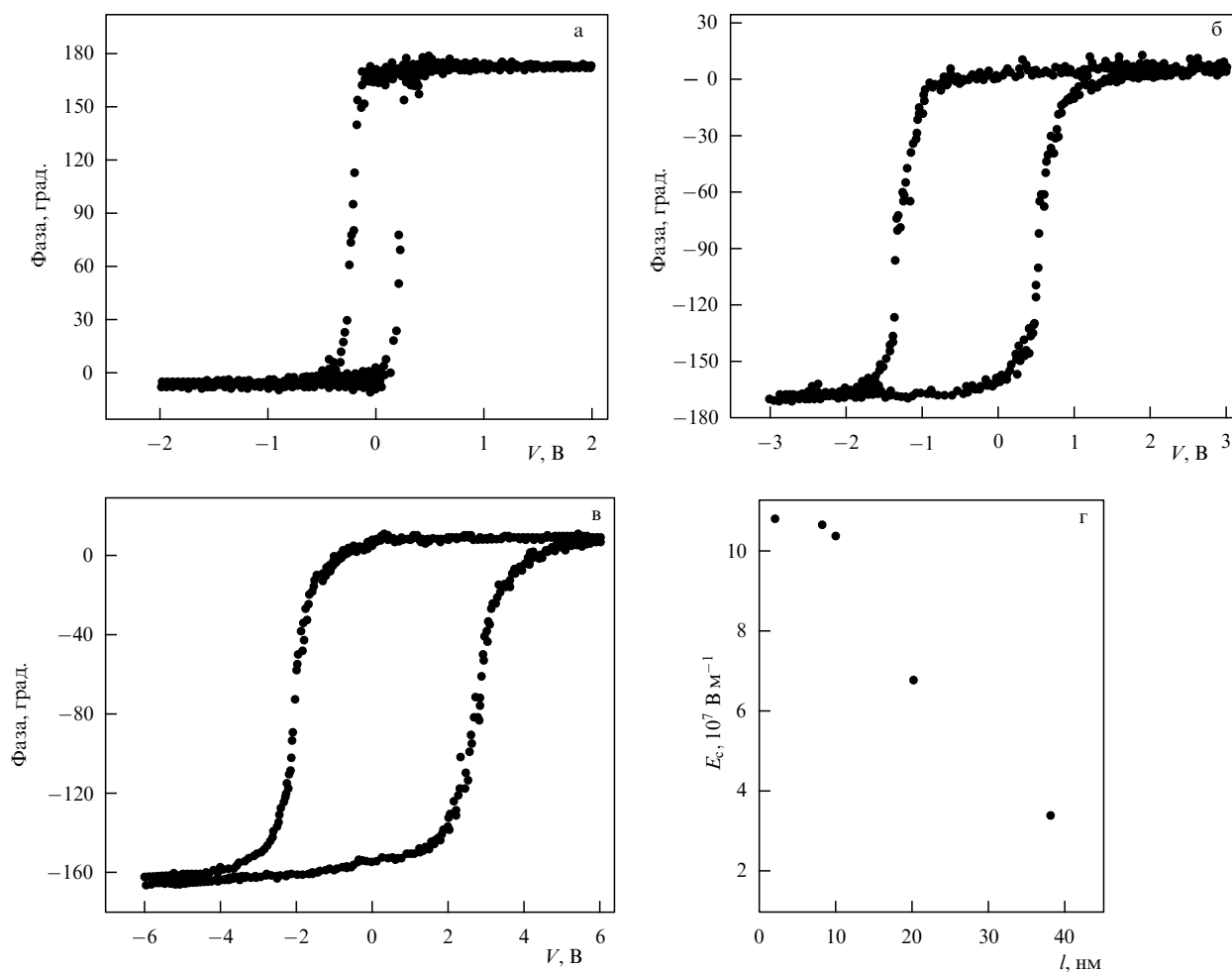


Рис. 8. Гистерезис в плёнке ВТО толщиной 3 (а), 8 (б) и 40 (в) нм и скейлинг коэрцитивного поля (г).

собственным значением ЛГД. Более толстые плёнки, полученные методом спиннинга, обнаруживают скейлинг. Поэтому в [20] было предположено, что плёнки сополимера в интервале 1–10 нм показывают однородное переключение (1), (2), которое позднее было в действительности обнаружено [19, 21–24]. В противоположность этому плёнки толще 10 нм обнаруживают зависимость коэрцитивного поля от толщины, свидетельствующую о доменной динамике переключения [8].

Результаты, показанные на рис. 7а, были получены в конденсаторе Al–P[VDF-TrFE]–Al методом Сойера–Тауэра.

В работе [36] сделано предположение о том, что насыщение на кривой рис. 7а обусловлено зазором экранирования Томаса–Ферми между электродом и плёнкой сополимера. Однако зависимость обратной ёмкости конденсатора от толщины плёнки этого зазора не обнаруживает (рис. 7б) [37].

Здесь мы впервые приводим тот же характер скейлинга для плёнок титаната бария, полученных методом лазерной эпитаксии в наноразмерной области [38]. Измерения проводились в конденсаторе Pt–BaTiO₃–Au с помощью ПАМ (см. рис. 4). Электроды на поверхность титаната бария наносились литографически и имели форму кружков с радиусом в несколько микрометров. На рисунке 8 показаны петли гистерезиса, полученные для плёнок толщиной 3, 8 и 40 нм (рис. 8а–в). Одновременно на рис. 8г представлена зависимость коэрци-

тивного поля от толщины плёнки в диапазоне от 3 до 40 нм. Скейлинг имеет место при толщине более 10 нм. В диапазоне от 3 до 10 нм коэрцитивное поле слабо зависит от толщины и его величина $E_{c, \text{in}} \approx 10^8 \text{ В м}^{-1}$ хорошо совпадает со значением ЛГД. В соответствии с этим плёнки толщиной 3 и 8 нм обнаруживают однородное ЛГД-переключение (1), (2), а более толстые плёнки — доменную динамику (3).

5. Объёмный фотовольтаический эффект в сегнетоэлектриках в наноразмерной области

В настоящем разделе мы сделаем предварительные краткие замечания об объёмном фотовольтаическом эффекте (ОФЭ) в наноразмерной области.

До 1970-х годов были известны два типа фотовольтаического эффекта. Первый, эффект Дембера, вызван неоднородным освещением кристалла и сильным поглощением света. В этом случае фотовольтаический эффект связан с диффузией неравновесных носителей и разницей в подвижности дырок и электронов. Второй тип фотовольтаического эффекта связан с разделением неравновесных носителей на неоднородностях кристалла. Фотовольтаический эффект на p–n-переходах — хорошо известный пример подобного рода. Именно этот эффект используется сегодня в солнечных батареях. Таким образом, до начала 1970-х годов был известен фотовольтаический эффект, обусловленный или неоднород-

ностями кристалла, или его неоднородным освещением. Оба явления имеют общее свойство: фотонапряжение, генерируемое в кристалле (или на отдельном р–п-переходе), не превышает ширины запрещённой зоны кристалла, т.е. нескольких вольт.

В начале 1970-х годов был открыт новый фотовольтаический эффект, названный объёмным [39]. Этот эффект возникает при однородном освещении однородного кристалла без центра симметрии. В отличие от уже известных фотовольтаических эффектов, объёмный фотовольтаический эффект не связан с неоднородностью кристалла или его освещения. ОФЭ обнаружил две характерные черты: объёмный фотовольтаический ток зависит от поляризации света, а фотонапряжение в кристалле с разомкнутыми контактами может превышать ширину запрещённой зоны на несколько порядков. Так как ОФЭ наблюдается только в кристаллах без центра симметрии, он существует лишь в 20 пьезоэлектрических группах точечной симметрии. Другими словами, ОФЭ является аналогом несохранения чётности при слабых взаимодействиях, например, при электронном распаде нейтрона в экспериментах на ^{60}Co . Эти работы Ц. Ли (T.D. Lee) и Ч. Янга (C.N. Yang) были удостоены Нобелевской премии по физике 1957 г. [40, 41]. Ландау был первым, кто предположил, что несохранение чётности связано с асимметрией Вселенной (выступление на семинаре в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН в 1957 г.).

Микроскопическая теория ОФЭ связана с нарушением принципа детального равновесия для фотовозбуждённых неравновесных носителей в кристаллах без центра симметрии [39]. Принцип детального равновесия предполагает, что вероятность $W_{kk'}$ -перехода электрона из состояния с моментом k' в состояние с моментом k равно вероятности обратного перехода: $W_{k'k}$. Раньше предполагалось, что этот принцип справедлив в кинетической теории для всех твёрдых тел, однако ещё Больцман считал, что он может нарушаться. В центросимметричных кристаллах (таких как Ge или Si) этот принцип соблюдается и, соответственно, ОФЭ не существует. В нецентросимметричных кристаллах $W_{kk'} \neq W_{k'k}$ и нару-

шение принципа детального равновесия приводит к асимметричному распределению момента неравновесных электронов или дырок в зоне проводимости, что вызывает появление фотовольтаического тока в однородном кристалле при однородном освещении. Это схематически иллюстрирует рис. 9.

Независимо от микроскопического механизма, ОФЭ связан с возбуждением в кристалле нетермализованных электронов (дырок). Рисунок 9а иллюстрирует собственное возбуждение центросимметричного кристалла. Видно, что распределение электронов в зоне симметрично и ток отсутствует. Возбуждение нецентросимметричного кристалла (рис. 9б) приводит к асимметричному распределению импульса нетермализованных носителей (показано стрелкой). Фотовозбуждённые нетермализованные носители теряют свою энергию, опускаясь на дно зоны проводимости, что приводит к их сдвигу l_0 и создаёт тем самым объёмный фотовольтаический ток,

$$J = \alpha G^L I,$$

где α — коэффициент поглощения, I — интенсивность света. Амплитуда тензора третьего ранга G^L имеет вид

$$G^L = e l_0 \zeta \varphi (h\nu)^{-1}, \quad (4)$$

где φ — квантовый выход, ζ — параметр, характеризующий асимметрию возбуждения и зависящий от механизма нарушения принципа детального равновесия, e — заряд электрона, G^L — компонента тензора третьего ранга, экспериментальное значение которой $10^{-8} - 10^{-9}$ см В $^{-1}$. В соответствии с [39] $\zeta \approx 10^{-1} - 10^{-2}$ и l_0 находится в шкале 10–100 нм. Если сдвиг нетермализованного электрона имеет тот же порядок величины, что и толщина сегнетоэлектрической плёнки, то эффективность преобразования энергии может быть большой. Эффективность η была оценена в [39]:

$$\eta = \frac{1}{4} G^L l_0 \zeta (\mu\tau)^{-1}, \quad (5)$$

где в наноразмерной области (10–100 нм) подвижность μ и время жизни τ являются нетермализованными.

Подставляя в (5) для плёнок титаната бария $l_0 = 10 - 100$ нм, $G \approx 10^{-8}$ и $\zeta \approx 10^{-1} - 10^{-2}$, имеем:

$$\eta \approx 10^{-15} (\mu\tau)^{-1}. \quad (6)$$

Время термализации $\tau \approx 10^{-12} - 10^{-14}$ с [39]. Но неопределённость в оценке эффективной массы полярона делает невозможной оценку подвижности нетермализованного электрона μ .

В настоящее время проводятся эксперименты по измерению фотовольтаического эффекта и эффективности преобразования энергии в наноразмерной области [42–44]. Однако физический механизм этого явления в [42–44] до конца не понят.

6. Заключение

Сегнетоэлектрические свойства в наноразмерной области не обусловлены размерным эффектом. Они связаны с сосуществованием собственного и несобственного механизмов переключения, соотношение между которыми зависит от толщины плёнки и внешнего поля. Для

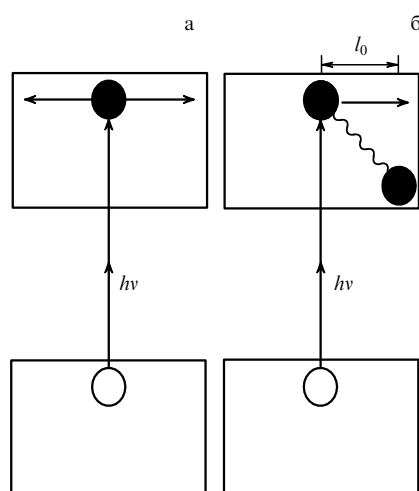


Рис. 9. (а) Симметричное распределение неравновесных носителей в зоне центросимметричного кристалла; (б) несимметричное распределение неравновесных носителей в кристалле без центра симметрии.

сегнетоэлектрических плёнок с толщиной $l > l^*$ преобладают несобственное коэрцитивное поле и переключение. При $l < l^*$ в сегнетоэлектрической плёнке преобладают собственное однородное переключение и коэрцитивное поле в соответствии с ЛГД-феноменологией.

Теория среднего поля ЛГД была разработана в 1945 г. для однородной среды и не могла объяснить особенностей переключения. Теория КАИ, разработанная для среды, разбитой на домены (1970 г.), объяснила как кинетику переключения, так и значение коэрцитивного поля в кристаллах и плёнках. Сверхтонкие плёнки с толщиной, близкой по порядку величины к размеру критического зародыша домена, могут рассматриваться как однородные. Для таких плёнок ЛГД-феноменология объясняет все сегнетоэлектрические свойства, в том числе и переключение (1993–2013 гг.).

Объёмный фотовольтаический эффект в наноразмерной области, видимо, перспективен для преобразования энергии с высокой эффективностью.

Авторы посвящают эту статью памяти Виталия Лазаревича Гинзбурга, который указывал на важность исследования сверхтонких сегнетоэлектрических плёнок.

Авторы благодарны А. Таганцеву за полезные замечания.

Список литературы

1. Вул Б М, Гольдман И М *ДАН СССР* **46** 154 (1945)
2. von Hippel A et al. *Ind. Eng. Chem.* **38** 1097 (1946)
3. Гинзбург В Л *ЖЭТФ* **15** 739 (1945); Ginzburg V J. *Phys. USSR* **10** 107 (1946)
4. Гинзбург В Л *УФН* **38** 490 (1949)
5. Класен-Неклюдова М В, Чернышева М А, Штернберг А А *ДАН СССР* **63** 527 (1948)
6. Merz W J *Phys. Rev.* **95** 690 (1954)
7. Инденбом В Л, Чернышева М А *Изв. АН СССР Сер. физ.* **22** 1469 (1958)
8. Ishibashi Y, Takagi Y J. *Phys. Soc. Jpn.* **31** 506 (1971)
9. Tagantsev A K, Cross L E, Fousek J *Domains in Ferroic Crystals and Thin Films* (New York: Springer, 2010)
10. Palto S et al. *Ferroelectrics Lett.* **19** 65 (1995)
11. Bune A V et al. *Nature* **391** 874 (1998)
12. Блинов Л М и др. *УФН* **170** 247 (2000); Blinov L M et al. *Phys. Usp.* **43** 243 (2000)
13. Фридкин В М *УФН* **176** 203 (2006); Fridkin V M *Phys. Usp.* **49** 193 (2006)
14. Фридкин В М, Гайнутдинов Р В, Дюшарм С *УФН* **180** 209 (2010); Fridkin V M, Gaynutdinov R V, Ducharme S *Phys. Usp.* **53** 199 (2010)
15. Ducharme S, Palto S, Fridkin V, in *Handbook of Thin Film Materials* Vol. 3 (Ed. H S Nalwa) (San Diego: Academic Press, 2002)
16. Scott J F *Ferroelectric Memories* (Berlin: Springer, 2000)
17. Shin Y-H et al. *Nature* **449** 881 (2007)
18. Чернов А А *УФН* **73** 277 (1961); Chernov A A *Sov. Phys. Usp.* **4** 116 (1961)
19. Vizdrik G, Ducharme S, Fridkin V M, Yudin S G *Phys. Rev. B* **68** 094113 (2003)
20. Ducharme S et al. *Phys. Rev. Lett.* **84** 175 (2000)
21. Гейвандов А Р и др. *ЖЭТФ* **126** 99 (2004); Geivandov A R et al. *JETP* **99** 83 (2004)
22. Ievlev A, Verkhovskaya K, Fridkin V *Ferroelectrics Lett.* **33** 147 (2006)
23. Gaynutdinov R V et al. *Appl. Phys. Lett.* **99** 142904 (2011)
24. Gaynutdinov R et al. *J. Phys. Condens. Matter* **24** 015902 (2012)
25. Rabe K M, Ahn Ch H, Triscone J-M (Eds) *Physics of Ferroelectrics. A Modern Perspective* (Berlin: Springer, 2007)
26. Fong D D et al. *Science* **304** 1650 (2004)
27. Tybell T, Ahn Ch H, Triscone J-M *Appl. Phys. Lett.* **75** 856 (1999)
28. Lichtensteiger C et al. *Phys. Rev. Lett.* **94** 047603 (2005)
29. Pertsev N A et al. *Appl. Phys. Lett.* **83** 3356 (2003)
30. Highland M J et al. *Phys. Rev. Lett.* **105** 167601 (2010)
31. Gaynutdinov R et al. *Physica B* **424** 8 (2013)
32. Zenkevich A et al. *Appl. Phys. Lett.* **99** 182905 (2011)
33. Zenkevich A et al. *Thin Solid Films* **520** 4586 (2012)
34. McCash K, Srikanth A, Ponomareva I *Phys. Rev. B* **86** 214108 (2012)
35. Chanthbouala A et al. *Nature Mater.* **11** 860 (2012)
36. Chandra P et al. *Ferroelectrics* **313** 7 (2004)
37. Bai M et al. *J. Appl. Phys.* **95** 3372 (2004)
38. Gaynutdinov R et al. *Письма в ЖЭТФ* **98** 380 (2013); *JETP Lett.* **98** 339 (2013)
39. Sturman B I, Fridkin V M *The Photovoltaic and Photorefractive Effects in Noncentrosymmetric Materials* (Philadelphia: Gordon and Breach Sci. Publ., 1992)
40. Янг Ч *УФН* **66** 79 (1958)
41. Ли Ц *УФН* **66** 89 (1958)
42. Ji W, Yao K, Liang Y C *Adv. Mater.* **22** 1763 (2010)
43. Qin M, Yao K, Liang Y C *Appl. Phys. Lett.* **93** 122904 (2008)
44. Ichiki M et al. *Appl. Phys. Lett.* **84** 395 (2004)

Ferroelectricity at the nanoscale

V.M. Fridkin

Shubnikov Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences,
Leninskii prosp. 59, 119333 Moscow, Russian Federation
E-mail: fridkin@ns.crys.ras.ru

S. Ducharme

Department of Physics and Astronomy, Nebraska Center for Materials and Nanoscience,
University of Nebraska-Lincoln, NE 68588-0299, USA
E-mail: sducharme1@unl.edu

The properties of ferroelectrics at the nanoscale are reviewed. The term nanoscale here is related to the ferroelectric film thickness (which is an order of magnitude similar to the size of the critical domain nucleus). The three aspects considered are: ferroelectric switching, the scaling of the coercive field, and the bulk photovoltaic effect. While ferroelectricity at the nanoscale has a twenty-year history of study, it is only in the last few years that perovskite ferroelectric films have become a focus of interest.

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

DOI: 10.3367/UFNr.0184.201406d.0645

Bibliography — 44 references

Received 14 August 2013, revised 2 October 2013

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **184** (6) 645–651 (2014)

Physics – Uspekhi **57** (6) (2014)