

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА БАРИЯ – СТРОНЦИЯ МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Р.В. Гайнутдинов¹, Т.Р. Волк¹, А.Л. Толстихина¹, Л.И. Ивлева², О.А. Лысова¹,
И.И. Разгонов³

¹ Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН, 119333, Ленинский пр., 59,
г. Москва, Россия, radmir@ns.crys.ras.ru

² Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, 119991, ул. Вавилова, 38,
г. Москва, Россия, ivleva@ran.gpi.ru

³ Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, 142432,
ул. Институтская 6, Черноголовка, Ногинский район, Московская область, Россия,
iptmrazgonov@rambler.ru

Приведены результаты записи микродоменов в полидоменных кристаллах SBN-0.61 методом точечной и растровой литографии при приложении к зонду атомно-силового микроскопа постоянных напряжений 1–10 В. Получены зависимости площади доменов от напряжения и времени экспозиции и кинетика их распада после выключения поля. Наблюдаемые неклассические характеристики динамики доменных стенок обусловлены неоднородным пространственным распределением поля под зондом атомно-силового микроскопа. Представлена зависимость распределения поля под зондом АСМ. Кинетика распада микродоменов качественно согласуется с кинетикой деполяризации SBN, наблюдаемой микроскопическими методами. Приведены результаты записи периодически поляризованной структуры при приложении к зонду АСМ постоянного напряжения 10 В.

Введение

В докладе приводятся результаты разработки микродоменов методом атомной силовой микроскопии (АСМ) в сегнетоэлектрических кристаллах твердых растворов $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN- x). АСМ является одним из способов контролируемой записи доменов в сегнетоэлектрических кристаллах для реализации различных практических целей, в первую очередь создания регулярных 1D- и 2D-доменных структур для преобразования оптических частот в режиме фазового квазисинхронизма [1]. Привлекательность АСМ для этих целей обусловлена принципиальной возможностью создания структур на наноскопическом уровне, т. е. с масштабами, определяемыми диаметром зонда [2–5]. Традиционными материалами для исследования АСМ-записи доменов являются триглицинсульфат (ТГС) и BaTiO_3 [2], не представляющие интереса для упомянутых применений, и "жесткие" сегнетоэлектрики LiNbO_3 и LiTaO_3 , которые наиболее перспективны для этих целей, но обладают исключительно высокими коэрцитивными полями $E_c \sim (2.1\text{--}2.2) \cdot 10^5$ В/см. Кристаллы SBN являются привлекательным объектом для решения упомянутых задач, поскольку характеризуются весьма высокими значениями практически интересных параметров [6], в частности нелинейной восприимчивости, и обладают сравнительно низкими коэрцитивными полями: $E_c \sim (1\text{--}2) \cdot 10^3$ В/см. Это позволило записать в кристалле SBN поверхностную периодически поляризованную структуру [7]. Кроме того, данные кристаллы принадлежат к классу сегнетоэлектрических релаксоров, в которых процессы поляризации фундаментально

отличаются от модельного сценария [8], что вызывает специфику процесса записи доменов при помощи АСМ.

Методика эксперимента

В данной работе исследовались кристаллы конгруэнтного состава SBN-0.61, выращенные модифицированным методом Степанова [9]. Образцы представляли собой полированные пластины полярных (с-) срезов толщиной 0.1–0.2 мм. Все измерения выполнены в исходно полидоменных кристаллах. Работа проводилась на атомно-силовом микроскопе SOLVER P47 (ИТ-МДТ, Москва) в контактном режиме (топография) и методом микроскопии пьезоэлектрического отклика (МПО). Для исследования топографии поверхности использовались Si-зонды марки CSC38 (балка В) (MikroMasch, Эстония). При измерении распределения потенциала поверхности применялись зонды марки CSC38 (балка В) с проводящим покрытием Pt/Ti; $R \sim 40$ нм. Все исследования проводились при комнатной температуре, на воздухе, в условиях чистого помещения TRACKPORE ROOM 02 (ИЦПЯФ Минатома) с поддержанием влажности и температуры с точностью ± 1 % и $\pm 0,05$ °С соответственно. Локальная переполаризация кристалла SBN осуществлялась в режиме векторной (точечной) литографии при контакте острия зонда с поверхностью кристалла. В выбранной точке поверхности к острию прикладывалось постоянное напряжение с заданной амплитудой и длительностью импульса, после чего в режиме микроскопии пьезоэлектрического отклика исследовался данный участок поверхности. Запись периодически поляризованной структуры осуществлялась в режиме растровой литографии.

Результаты и обсуждение

В работе были получены зависимости площади образовавшегося домена S от длительности импульса t_p при постоянном напряжении $U_t = \text{const}$ и от амплитуды напряжения U_t при постоянной экспозиции $t_p = \text{const}$. Запись домена для каждого значения t_p (при $U_t = \text{const}$) и каждого U_t (при $t_p = \text{const}$) проводилась в новой (близкорасположенной) точке поверхности. Таким образом, приведенные ниже кривые $S(t_p)$ и $S(U_t)$ можно рассматривать как усредненные для площади поверхности $\sim 10 \times 10$ мкм². Исследована также кинетика релаксации $S(t)$ записанных доменов путем многократного сканирования данного участка поверхности после выключения поля. На рис. 1, а приведено исходное распределение потенциала поверхности полидоменного кристалла SBN. Оно обусловлено характерной для SBN приповерхностной доменной структурой с высокой плотностью [7, 10].

Оценка поперечного размера исходных приповерхностных доменов дает значения 100–150 нм, что согласуется с результатами [7] и оптических измерений [10]. На рис. 1, б приведено изображение доменов противоположного знака, записанных в двух точках поверхности при приложении к острию зонда напряжения противоположной полярности и равной амплитуды $U_t = \pm 9$ В.

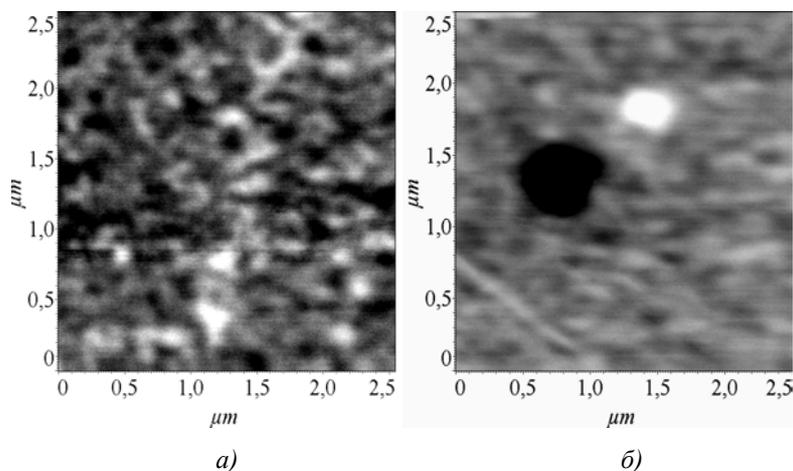


Рис. 1. Исходное распределение поверхностного потенциала в полидоменном кристалле SBN (а) и изображение доменов, созданных в двух точках поверхности приложением напряжения $U_t = \pm 9$ В, $t_p = 5$ мин к острию зонда (б)

Представлена зависимость площади домена от приложенного напряжения при постоянной экспозиции $t_p = 5$ мин, аппроксимируемая степенной функцией (штриховая кривая рис. 2, а). На вставке рис. 2, б приведена зависимость скорости расширения домена, т. е. скорости бокового движения доменной стенки V_{dw} от U_t . Кривая $V_{dw}(U_t)$ очень хорошо аппроксимируется линейной функцией (штриховая линия на рис. 2, б).

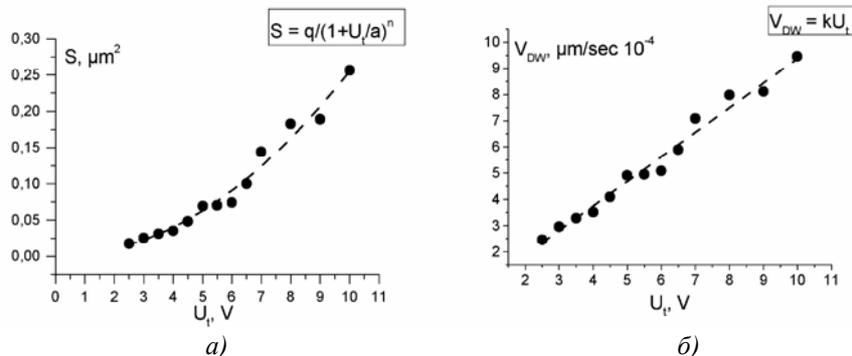


Рис. 2. Зависимость площади домена от напряжения на острие зонда ($t_p = 5$ мин) (а) и зависимость скорости бокового движения доменной стенки от напряжения (б)

На рис. 3, а (кривые 1 и 2) приведены примеры экспозиционных зависимостей площади домена $S(t_p)$, полученных в двух образцах при $U = +10$ В. В обоих случаях зависимость $S(t_p)$ может быть охарактеризована степенной функцией ($n < 1$). Обсудим полученные кинетические характеристики записи доменов в SBN. Как известно, кинетика сегнетоэлектрических доменов описывается классической моделью Миллера – Вайнрайха (например, [11]), согласно которой скорость бокового движения доменных стенок $V_{dw}(E)$ в малых полях характеризуется экспоненциальной зависимостью от приложенного поля, в свою очередь обусловленной термоактивационным механизмом зарождения доменов на доменной стенке. Интерпретация этих результатов в терминах модели Миллера – Вайнрайха затруднена спецификой распределения поля

под острием зонда. Нормальное распределение поля дается выражением (1), полученным при предположении острия как заряженной сферы для случая контакта острия с поверхностью

$$E(r) = \frac{C_t U_t}{2\pi\epsilon_0(\sqrt{\epsilon_c\epsilon_a} + 1)} \sqrt{\frac{\epsilon_a}{\epsilon_c}} \frac{z \sqrt{\frac{\epsilon_c}{\epsilon_a} + R}}{[(z \sqrt{\frac{\epsilon_c}{\epsilon_a} + R})^2 + r^2]^{3/2}}, \quad (1)$$

где z – расстояние от острия вдоль нормали к поверхности, r – расстояние от острия вдоль поверхности, R – радиус закругления острия зонда, ϵ_c и ϵ_a – диэлектрические проницаемости кристалла вдоль полярного и неполярного направлений, соответственно, C_t – емкость системы острие – диэлектрический полубесконечный кристалл

$$C_t = \frac{2\pi\epsilon_0 R^2}{\frac{d}{\sqrt{\epsilon_c\epsilon_a}} + R}. \quad (2)$$

На рис. 3, б приведена зависимость скорости расширения домена от его радиуса rd при $U_t = \text{const} = 10$ В, рассчитанная из зависимости $S(t_p)$. Кривая $V_{dw}(rd)$ обнаруживает крутой спад, т. е. резкое замедление бокового движения доменной стенки при некотором критическом значении $(rd)^{\text{crit}}$, которое, как видно из рис. 3, б, существенно меньше достигнутой при данных U_t и t_p величины rd . Подобная крутая зависимость $V_{dw}(rd)$ наблюдалась также в очень тонких кристаллах LiNbO_3 [11] и является результатом пространственной неоднородности поля согласно выражению (2). В рассматриваемом нами случае оценка поля непосредственно под острием дает $E_t \sim U_t/R \sim (104\text{--}105)$ В/см для $U_t = (1\text{--}10)$ В. Таким образом, даже при минимальных приложенных потенциалах 1 В поле $E_t \gg E_c$, но резко убывает вдоль координаты r . Предложено несколько моделей [12 – 14] для описания кинетики роста доменов в LiNbO_3 в условиях записи методом АСМ. Например, согласно модели [13], при разрастании домена происходит трансформация механизма движения доменной стенки по мере ее удаления от острия – неактивационного непосредственно под острием (обусловленного высоким локальным полем $E_t \gg E_c$) в обычный активационный закон при резком спаде поля в соответствии с (1).

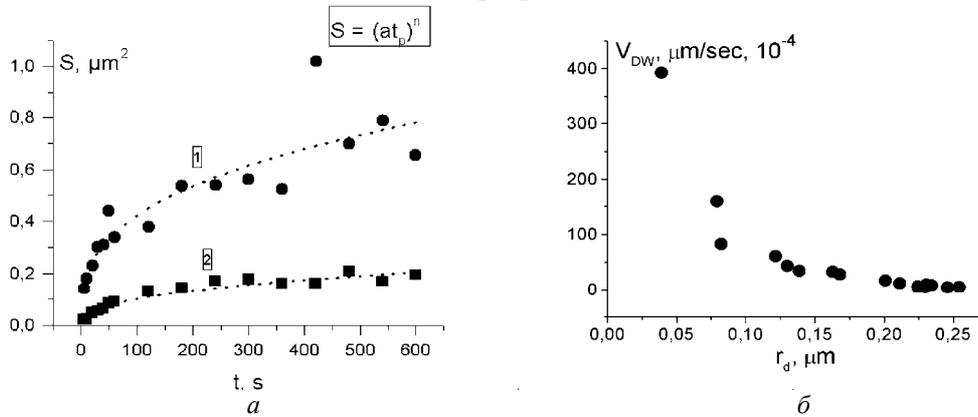


Рис. 3. Зависимости площади домена от экспозиции в двух кристаллах (а); зависимость скорости бокового движения доменной стенки от радиуса домена (б)

Индукцированные домены медленно распадаются после выключения поля с временами релаксации порядка десятков минут (рис. 4). Возвращение к полидоменному "фону" происходит в течение периода не менее нескольких часов. Обсудим эту кинетику в терминах физики релаксационных сегнетоэлектриков.

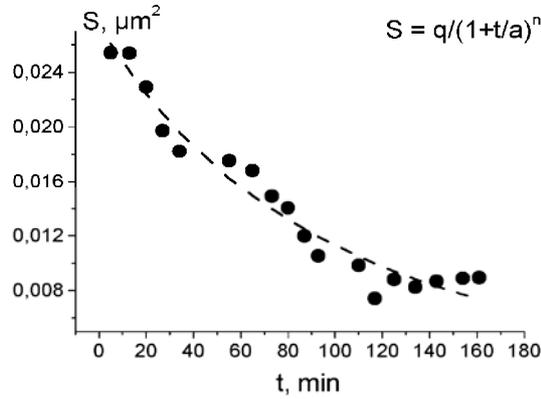


Рис. 4. Кинетика распада домена, записанного при $U_t = -10$ В, $t_p = 5$ мин, после выключения поля

Процессы поляризации SBN под полем и последующей деполяризации удовлетворительно описываются эмпирической функцией [8]

$$p(t) = \frac{(P_e - P(t))}{P_e - P_0} = \frac{1}{\left(1 + \frac{t}{a}\right)^n}, \quad (3)$$

где P_0 - начальная поляризация, P_e - равновесная («насыщенная») поляризация, $P(t)$ - поляризация в момент времени t ; P_e , a , n являются свободными параметрами. Обобщенный степенной закон (3) характеризует термоактивационную релаксацию системы независимых релаксационных центров, где a и n - параметры спектра распределения времен релаксации [8]. Аппроксимация зависимости $S(t)$, приведенной на рис. 4 (т. е. локально наведенной поляризации $P(t)$), степенной функцией (3) показана на рис. 4 штриховой кривой. Эта аппроксимация дает хорошее приближение. Таким образом, несомненна взаимосвязь релаксационных процессов, обнаруженных в этих кристаллах макроскопическими методами, и наблюдаемой на наноскопическом уровне кинетикой деструкции микродоменов. Полученные результаты свидетельствуют о том, что спецификой АСМ-записи доменов в SBN является возникновение доменов в достаточно низком поле и боковое движение с весьма низкой скоростью ($V_{dw} \sim (10^{-4} - 10^{-3})$ мкм/с), на порядки меньшей, чем в LiNbO_3 [11] и других сегнетоэлектриках [2]. Такая картина качественно согласуется с наблюдаемым электрическим методом переключения SBN [15], при котором фактором, определяющим переключенный объем кристалла, в отличие от модельных сегнетоэлектриков является длительность импульса, а не амплитуда поля. Это обусловлено релаксационным типом процесса переключения вплоть до $E \gg E_c$.

Заключение

Итогом представленной работы следует считать первое получение кинетических характеристик АСМ-записи доменов в кристаллах SBN. Насколько нам известно, данные по измерению кинетики релаксации сегнетоэлектрических доменов, записанных методом АСМ, получены нами впервые. SBN представляется привлекательным объектом для экспериментального исследования сегнетоэлектрических процессов на микро- и наноскопическом уровне и для "доменной архитектуры" в полях зонда АСМ. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект 08-02 00600-а).

Литература

1. Arizmendi L. // *Phys. stat. solidi (a)*. 201, 253 (2004).
2. Eng L.M. // *Nanotechnology* 10, 405 (1999).
3. Rosenman G., Urenski P., Agronin A. et. al. // *Appl. Phys. Letts.* 82, 103 (2003).
4. Fujimoto K., Cho Y. // *Appl. Phys. Letts.* 83, 5265 (2003).
5. Molotskii M. // *J. Appl. Phys.*, 93, 6234 (2005).
6. Кузьминов Ю.С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. М.: Наука, 1982.
7. Terabe K., Takekawa S., Nakamura M., et. al. // *Appl. Phys. Letts.* 81, 2044 (2002).
8. Гладкий В.В., Кириков В.А., Волк Т. Р., et. al. // *ЖЭТФ*. 120, 678 (2001).
9. Ivleva L.I., Bogodaev N.V., Polozkov N.M. et. al. // *Opt. Mater.*, 4, 168 (1995).
10. Иванов Н.Р., Волк Т. Р., Ивлева Л. И. et al. // *Кристаллография*. 47, 1092 (2002).
11. Иона Ф., Ширане Д., Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965.
12. Rodriguez B.J., Nemasnich R.J., Kingon A.I. et. al. // *Appl. Phys. Letts.* 86, 012906 (2005).
13. Molotskii M. // *Appl J. Phys.* 93, 6234 (2003).
14. Gruverman A., Kalinin S. V. // *J. of Material Science*. 41, 1076 (2006).
15. Volk T., Isakov D., Ivleva L. et al. // *Appl. Phys. Letters*. 83, 2220 (2003).