

Создание микродоменов в атомном силовом микроскопе в сегнетоэлектрических кристаллах ниобата бария–стронция

Р. В. Гайнутдинов, Т. Р. Волк¹⁾, А. Л. Толстихина, Л. И. Ивлева⁺

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, 119333 Москва, Россия,

⁺ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 5 июля 2007 г.

Приведены результаты записей микродоменов в полидоменных кристаллах SBN-0.61 методом атомной силовой микроскопии (АСМ) при приложении к зонду 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 АСМ поля. Кинетика распада микродоменов качественно согласуется с кинетикой деполяризации растворов SBN, наблюдаемой макроскопическими методами.

PACS: 68.37.Ps, 77.80.–e, 77.84.Dy

В статье приводятся первые результаты по созданию 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 (библиография, например, в [1]). Привлекательность АСМ для этих целей обусловлена принципиальной возможностью создания структур на наноскопическом уровне, то есть с масштабами, определяемыми диаметром зонда (см., например, [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 . Последние материалы наиболее перспективны для этих целей, но обладают существенным недостатком – исключительно высокими коэрцитивными полями $E_c \sim (2.1–2.2) \cdot 10^5$ В/см. Создание регулярных доменных структур на основе этих кристаллов сталкивается с серьезными экспериментальными трудностями; например, запись методом АСМ потребовала разработки специального высоковольтного АС микроскопа [3]. Поэтому развитие “доменной архитектуры” с использованием АСМ требует поиска новых материалов как с практических позиций, так

и для исследования механизма сегнетоэлектрических процессов в таких нетривиальных условиях.

Кристаллы SBN являются привлекательным объектом для решения этих задач, поскольку характеризуются весьма высокими значениями практически интересных параметров [6], в частности, нелинейной восприимчивости, и обладают сравнительно низкими коэрцитивными полями $E_c \sim (1–2) \cdot 10^3$ В/см. Это позволило записать в кристалле SBN поверхностную периодически-поляризованную структуру в АСМ при приложении стандартных потенциалов до 30 В [7]. Кроме того, эти кристаллы принадлежат к классу сегнетоэлектрических релаксоров, в которых процессы поляризации фундаментально отличаются от модельного сценария [8], что обещает специфику процесса АСМ-записи доменов.

Исследовались кристаллы конгруэнтного состава SBN-0.61, выращенные модифицированным методом Степанова [9]. Образцы представляли собой полированные пластины полярных (c -) срезов толщиной 0.13–0.15 мм. Все измерения проведены в исходно полидоменных (отожженных в параэлектрической фазе) кристаллах.

Работа проводилась на атомно-силовом микроскопе SOLVER P47 (НТ-МДТ, Москва) в контактном режиме (топография) и методом микроскопии пьезоэлектрического отклика (измерение распределения потенциала поверхности). Для исследования топографии поверхности использовались Si-зонды марки CSC37 (балка В) (MikroMasch, Эстония) с радиусом закругления острия $R \leq 10$ нм, жесткостью балки $k \sim 0.3$ Н/м и резонансной частотой $f \sim 21$ кГц, и

¹⁾e-mail: volk@ns.crys.ras.ru

Si-зонды марки NSC11 (балка А) (MikroMasch, Эстония) с $R \leq 10$ нм; $k \sim 3$ Н/м, $f \sim 50$ кГц. При измерении распределения потенциала поверхности применялись зонды марки NSC11 (балка А) 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 $\pm 1\%$ и $\pm 0.05^\circ\text{C}$, соответственно.

Локальная переполаризация кристалла SBN осуществлялась в режиме векторной (точечной) литографии при контакте острия зонда с поверхностью кристалла. В качестве электрода нижней поверхности использовалась проводящая углеродная липкая лента, при помощи которой исследуемый образец закреплялся на стандартной подложке с пружинным контактом. В выбранной точке поверхности к острию прикладывалось постоянное напряжение с заданной амплитудой и длительностью импульса, после чего в режиме микроскопии пьезоэлектрического отклика проводилось исследование данного участка поверхности. Точность определения площади домена S не хуже 10%. Были исследованы зависимости S от длительности импульса t_p при постоянном напряжении $U_t = \text{const}$ и от амплитуды напряжения U_t при постоянной экспозиции $t_p = \text{const}$. Чтобы уменьшить погрешность зависимостей $S(U_t)$ и $S(t_p)$, связанную с возможным смещением острия зонда относительно центра записываемого домена в процессе сканирования, 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 $\sim 10 \times 10$ мкм. Была исследована также кинетика релаксации $S(t)$ записанных доменов путем многократного исследования данного участка поверхности после выключения поля.

На рис.1а 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 SFM [7] и оптических [10] измерений. На рис.1б приведено изображение доменов противоположного знака, записанных в двух точках поверхности кристалла путем приложения к острию зонда напряжения противоположной полярности и равной амплитуды $U_t = \pm 9$ В

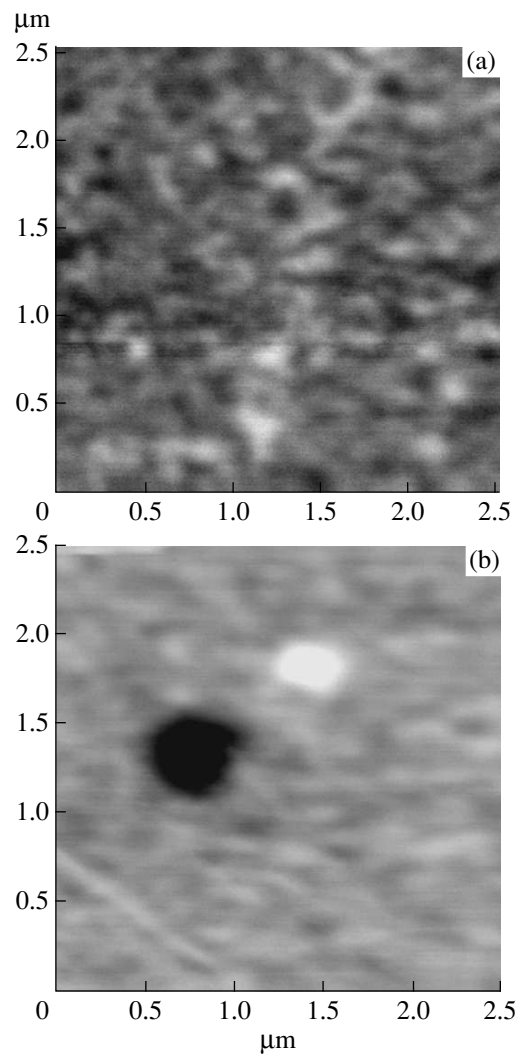


Рис.1. Исходное распределение поверхностного потенциала в полидоменном кристалле SBN (а) и изображение доменов, созданных в двух точках поверхности (б) приложением напряжения $U_t = \pm 9$ В, $t_p = 5$ мин к острию зонда

(различие контраста обусловлено противоположным знаком спонтанной поляризации P_s). Заметное различие величины S записанных доменов связано с исходной ориентацией поляризации в выбранных точках, которую можно условно охарактеризовать как “локальную униполярность”.

На рис.2 представлена зависимость площади домена от приложенного напряжения при постоянной экспозиции $t_p = 5$ мин, аппроксимируемая степенной функцией (штриховая кривая рис.2). На вставке рис.2 представлена зависимость скорости расширения домена, то есть скорости бокового движения доменной стенки V_{DW} от U_t , рассчитанная из кривой

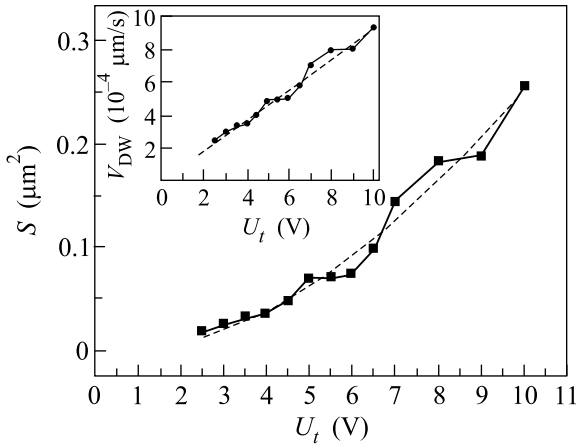


Рис.2. Зависимость площади домена от напряжения на острие зонда ($t_p = 5$ мин), на вставке – зависимость скорости бокового движения доменной стенки от напряжения

$S(U_t)$. Зависимость $V_{DW}(U_t)$ очень хорошо аппроксимируется линейной функцией (штриховая линия на вставке рис.2).

На рис.3а (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 $S = (at_p)^n$ ($n < 1$).

Обсудим полученные кинетические характеристики записи доменов в SBN. Подобные исследования зависимостей размера доменов от U_t и t_p проведены лишь в кристаллах LiNbO_3 и LiTaO_3 [4, 11–13] и привели к весьма неоднозначным выводам. Как известно, кинетика сегнетоэлектрических доменов описывается классической моделью Миллера–Вайнрайха [14], 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,

$$v_{DW}(E) = v_{\infty} \exp(-\beta_E/E), \quad (1)$$

где β_E – поле активации. В отличие от этого классического случая зависимость $V_{DW}(U_t)$, приведенная на вставке рис.2, является линейной. Аналогичные линейные зависимости при АСМ-записи доменов наблюдались в очень тонких (толщиной менее 1 мкм) кристаллах LiNbO_3 [12, 13] и LiTaO_3 [4]; в более толстых кристаллах эти кривые описывались степенной или логарифмической функциями с выходом на насыщение [11–13]. Интерпретация этих результатов в терминах модели Миллера–Вайнрайха затруд-

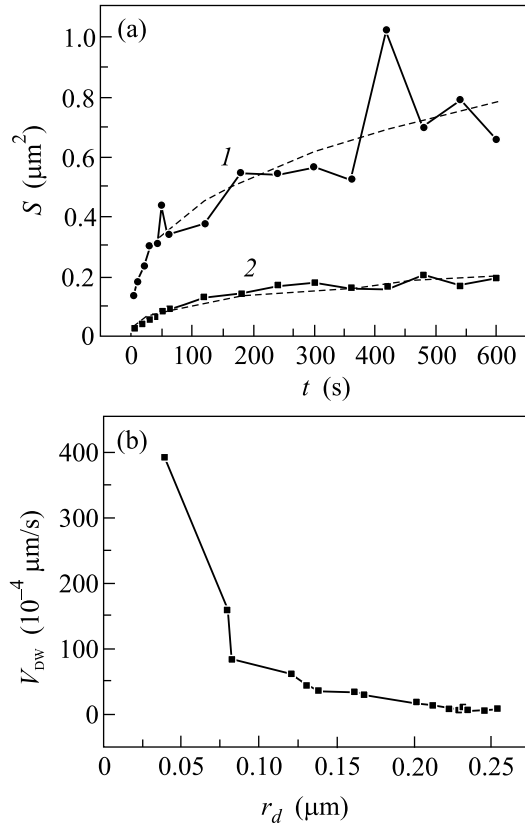


Рис.3. (а) Зависимости площади домена от экспозиции в двух кристаллах (штриховые кривые – аппроксимация степенной функцией); (б) зависимость скорости бокового движения доменной стенки от радиуса домена

нена спецификой распределения поля под острием зонда. Радиальное распределение поля дается следующим выражением [3], полученным при предположении острия как заряженной сферы [15, 16]:

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

где r – расстояние от острия вдоль поверхности, R – радиус закругления острия зонда, δ – его расстояние от поверхности, C_t – емкость системы острие – диэлектрический полубесконечный кристалл, ϵ_c и ϵ_a – диэлектрические проницаемости кристалла вдоль полярного и неполярного направлений, соответственно. На рис.3б приведена зависимость скорости расширения домена от его радиуса r_d при $U_t = \text{const} = 10$ В, рассчитанная из зависимости $S(t_p)$. Кривая $V_{DW}(r_d)$ обнаруживает крутой спад, то есть резкое замедление бокового движения доменной стенки при некотором критическом значении $(r_d)^{\text{crit}}$, которое, как видно из рис.3б, существенно меньше достигнутой при данных U_t и t_p величины r_d . Подобная крутая зависимость $V_{DW}(r_d)$ наблюдалась также в очень тонких

кристаллах LiNbO_3 [12] и является результатом пространственной неоднородности поля согласно выражению (2). В рассматриваемом нами случае оценка поля непосредственно под острием для $\delta \ll R$, $\epsilon \sim 10^3 \gg 1$ дает $E_t \sim U_t/R \sim (10^5-10^6)$ В/см для $U_t = (1-10)$ 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, 17, 18] для описания кинетики роста доменов в LiNbO_3 в условиях записи методом АСМ. Например, согласно модели [17] при разрастании домена происходит трансформация механизма движения доменной стенки по мере ее удаления от острия – от неактивационного непосредственно под острием (обусловленного высоким локальным полем $E_t \gg E_c$) в обычный активационный закон (1) при резком спаде поля в соответствии с (2). Таким образом, согласно модели [17], $(r_d)^{\text{crit}}$ соответствовал бы изменению механизма бокового движения стенки. Неопределенность интерпретации пока позволяет нам лишь заключить, что характеристики движения доменных стенок в поле зонда АСМ в кристаллах SBN так же, как и в LiNbO_3 , определяются неоднородностью пространственного распределения поля.

Индукцированные домены медленно распадаются после выключения поля с временами релаксации порядка десятков минут (рис.4). Возвращение к по-

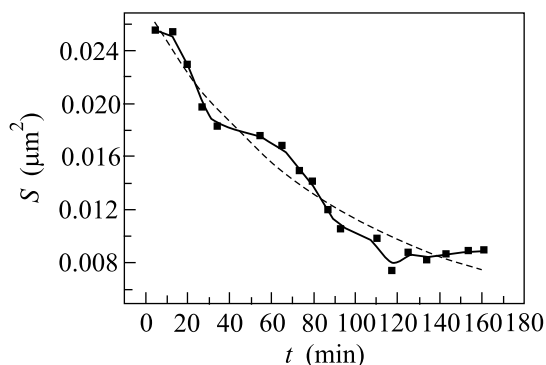


Рис.4. Кинетика распада домена, записанного при $U_t = -10$ В, $t_p = 5$ мин, после выключения поля (пунктирная кривая – аппроксимация функцией (3))

лидоменному “фону” происходит в течение периода не менее нескольких часов. Обсудим эту кинетику в терминах физики релаксационных сегнетоэлектриков. Процессы поляризации SBN под полем и последующей деполяризации удовлетворительно описываются эмпирической функцией [8]

$$p(t) = (P_e - P(t))/(P_e - P_0) = 1/(1 + t/a)^n, \quad (3)$$

где P_0 – начальная поляризация, P_e – равновесная (“насыщенная”) поляризация, $P(t)$ – поляриза-

ция 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 (то есть локально наведенной поляризации $P(t)$), степенной функцией (3) показана на рис.4 пунктирной кривой. Эта аппроксимация дает хорошее приближение. Таким образом, несомненно 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 электрическими методами переключением SBN [19], 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 $E \gg E_c$.

Отметим, что процесс деполяризации, показанный на рис.4, может быть описан также законом Кольрауша $p(t) \sim \exp(-(t/\tau)^\beta)$ ($\beta < 1$), используемым в частности авторами [20] для обсуждения кинетики поляризации в SBN. Однако функция (3), как показано в [8], дает лучшее приближение для больших интервалов времени.

Итогом представленной работы является первое получение кинетических характеристик АСМ-записи доменов в кристаллах SBN. Насколько нам известно, данных по измерению кинетики релаксации сегнетоэлектрических доменов, записанных АСМ-методом, в литературе не имеется. SBN представляется привлекательным объектом для экспериментального исследования сегнетоэлектрических процессов на микро- и наноскопическом уровне и для “доменной архитектуры” в полях зонда АСМ. Возможность использования стандартных АСМ потенциалов для записи доменов в SBN определяет его технологическую перспективность для этих целей.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 06 02 16644) и Госконтракта 02.513.11.3266.

1. L. Arizmendi, Phys. Stat. Solidi (a) **201**, 253 (2004).
2. L. M. Eng, Nanotechnology **10**, 405 (1999).
3. G. Rosenman, P. Urenski, A. Agronin et. al., Appl. Phys. Letts. **82**, 103 (2003).
4. K. Fujimoto and Y. Cho, Appl. Phys. Letts. **83**, 5265 (2003).
5. M. Molotskii, J. Appl. Phys. **93**, 6234 (2005).
6. Ю. С. Кузьминов, *Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением*, М.: Наука, 1982.
7. K. Terabe, S. Takekawa, M. Nakamura et. al., Appl. Phys. Letts. **81**, 2044 (2002).
8. В. В. Гладкий, В. А. Кириков, Т. Р. Волк и др., ЖЭТФ **120**, 678 (2001) [V. V. Gladkioe, V. A. Kirikov, T. R. Volk et al., ЖЭТФ **93**, 596 (2001)].
9. L. I. Ivleva, N. V. Bogodaev, N. M. Polozkov et. al., Opt. Mater. **4**, 168 (1995).
10. Н. Р. Иванов, Т. Р. Волк, Л. И. Ивлева и др., Кристаллография **47**, 1092 (2002) [N. R. Ivanov, T. R. Volk, L. I. Ivleva et al., Crystallography Reports **47**, 1023 (2002)].
11. A. Agronin, Y. Rosenwaks, and G. Rosenman, Appl. Phys. Letts. **85**, 452 (2004).
12. B. J. Rodriguez, R. J. Nemasnich, A. I. Kingon et al., Appl. Phys. Letts. **86**, 012906 (2005).
13. A. Agronin, M. Molotskii, Y. Rosenwaks et al., J. Appl. Phys. **99**, 104102 (2006).
14. Ф. Иона, Д. Ширане, *Сегнетоэлектрические кристаллы*, М.: Мир, 1965 [F. Iona and G. Shirane, *Ferroelectric Crystals*, Pergamon Press, Oxford-London-New-York-Paris, 1962].
15. G. van der Zwan and R. M. Mazo, J. Chem. Phys. **82**, 3344 (1985).
16. E. J. Mele, Am. J. Phys **69**, 557 (2001).
17. M. Molotskii, J. Appl. Phys. **93**, 6234 (2003).
18. A. Gruverman and S. V. Kalinin, J. of Material Science **41**, 1076 (2006).
19. T. Volk, D. Isakov, L. Ivleva et al., Appl. Phys. Lettes. **83**, 2220 (2003).
20. T. Granzow, U. Doerfler, Th. Woike et al., Phys. Rev. B **63**, 174101 (2001).