

УДК 548:537.26

ИССЛЕДОВАНИЕ РОСТА И КИНЕТИКИ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОКРИСТАЛЛОВ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛИДЕНФТОРИДА-ТРИФТОРЭТИЛЕНА В АТОМНО-СИЛОВОМ МИКРОСКОПЕ

© 2013 г. Р. В. Гайнутдинов, О. А. Лысова, А. Л. Толстихина, В. М. Фридкин, С. Г. Юдин,
С. Дюшарм*

Институт кристаллографии РАН, Москва

E-mail: lolga1@rambler.ru

**Отделение физики и астрономии, Центр материалов и нанотехнологий, Университет Небраски*

Поступила в редакцию 05.07.2012 г.

Методом атомно-силовой микроскопии изучен процесс роста нанокристаллов, полученных из пленок Ленгмюра–Блоджетт сегнетоэлектрического сополимера состава 70%-ного винилиденфторида и 30%-ного трифторэтилена. Обнаружено, что радиус и концентрация нанокристаллов зависят от времени отжига пленок. Предложена модель роста нанокристаллов, расчеты по которой хорошо воспроизводят временные зависимости размерных параметров нанокристаллов. В режиме пьезоэлектрического отклика исследована кинетика переключения отдельных сегнетоэлектрических нанокристаллов со средним диаметром 100–200 нм и высотой 15–20 нм. Показано, что переключение нанокристаллов носит активационный характер.

DOI: 10.7868/S0023476113020094

ВВЕДЕНИЕ

Развитие нанотехнологий способствует росту интереса к получению и исследованию сегнетоэлектрических наноструктур. Реализация энерго-независимой памяти с ультравысокой плотностью налагает жесткие требования на такие параметры сегнетоэлектрика, как время переключения и коэрцитивное “напряжение”. Время переключения обычно зависит от величины прикладываемого поля, и в случае объемных кристаллов достижение времени переключения порядка микросекунд возможно только при исключительно высоких значениях поля. Для достижения быстрого переключения при достаточно низких значениях поля требуются нанокристаллы сегнетоэлектрика.

Много работ посвящено исследованию ультратонких пленок сегнетоэлектрического сополимера состава 70%-ного винилиденфторида и 30%-ного трифторэтилена (P[VDF-TrFE]) [1–3]. Эти пленки рассматриваются в качестве одного из материалов для создания ячеек сегнетоэлектрической цифровой памяти [4]. Кристаллы данного сополимера размером от 100 нм до 4 мкм впервые получены в пленках Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) в [1]. По данным просвечивающей электронной микроскопии они представляют собой округлые изолированные островки сополимера, размеры которых зависят от времени и температуры отжига.

Цель настоящей работы состояла в исследовании процесса роста и кинетики переключения се-

гнетоэлектрических нанокристаллов на основе сополимера (P[VDF-TrFE]) методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Для этого использовалась электрическая модификация метода АСМ – микроскопия пьезоэлектрического отклика (МПО), которая позволяет проводить запись сегнетоэлектрических доменов, исследовать их динамику и измерять локальные электрические характеристики [5, 6].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Поливинилиденфторид относится к классу кристаллизующихся полимеров [7]. Его структурная единица $-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)-$ имеет дипольный момент $\mu = 7 \times 10^{-30}$ Кл м (2 Дебая). Кристаллическая структура такова, что макромолекулы образуют слабо закрученную спираль, диполи CH_2CF_2 располагаются таким образом, что их векторы направлены в разные стороны и суммарная поляризация в моноклинной ячейке близка к нулю. Введение трифторэтилена в полимерную цепь поливинилиденфторида приводит к тому, что получающийся сополимер кристаллизуется из раствора сразу в полярную β -фазу. Для сополимера P[VDF-TrFE] 70 : 30 обнаруживаются области сосуществования двух фаз: сегнетоэлектрической и параэлектрической.

Вначале были получены ЛБ-пленки P[VDF-TrFE] 70 : 30 толщиной 2 монослоя из раствора сополимера в воде с диметилсульфоксидом с кон-

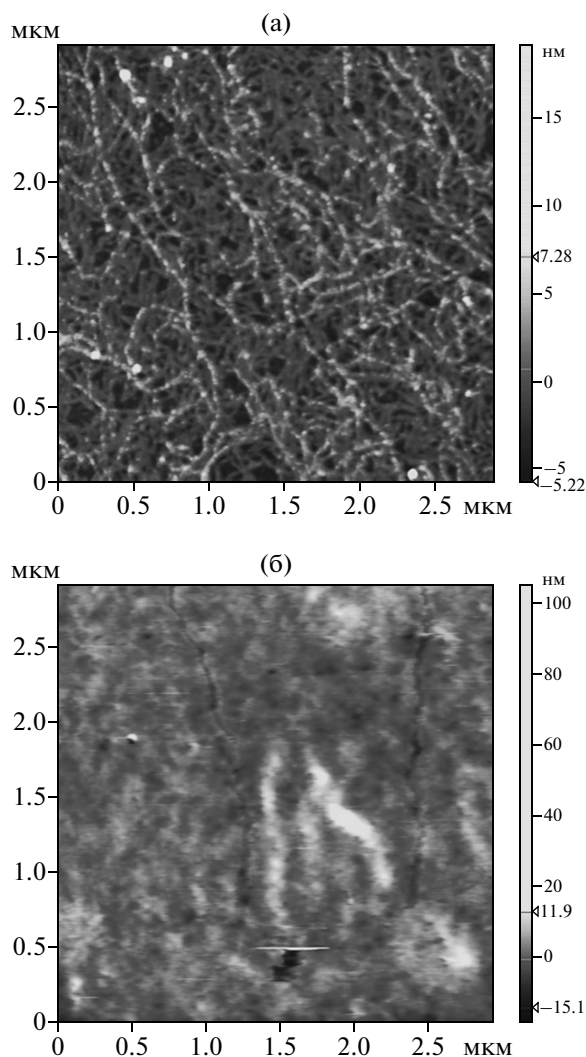


Рис. 1. Топографические АСМ-изображения пленок P[VDF–TrFE] 70 : 30 толщиной 2 монослоя: а – неотожженная пленка, б – отожженная. Размер области сканирования 3 × 3 мкм.

центрацией 1.3 мас. % при комнатной температуре. Для раствора в трижды дистиллированной воде исследовалась изотерма давление–площадь, снимавшаяся для определения условий наиболее плотной упаковки молекул в монослой на поверхности раствора. При комнатной температуре эти условия выполнялись при поверхностном давлении 3 мН/м². В качестве подложек использовали чистый кремний и кремний, покрытый пленкой алюминия толщиной 50 нм. Далее ЛБ-пленки нагревали до температуры +125°C в воздушной среде и выдерживали при этой температуре разное время. Это приводило к разбиению сверхтонкой пленки на нанокристаллы, размер которых определялся временем отжига пленки. В [3] были проведены электронографические исследования нанокристаллов, полученных после отжига иден-

тичных пленок P[VDF–TrFE], и показано, что нанокристаллы состоят из сополимера.

Работа проводилась на атомно-силовом микроскопе SOLVER P47 (НТ-МДТ, Москва) при комнатной температуре, на воздухе, в условиях чистого помещения с поддержанием постоянных влажности и температуры. Все эксперименты, связанные с долговременными измерениями сегнетоэлектрических образцов, метрологически обеспечены. Использовались Si-зонды с проводящим покрытием Pt/Ti марки CSC38 (балка В) (MikroMasch, Эстония) радиусом закругления острия $R \leq 40$ нм и жесткостью балки $k \sim 0.8$ Н/м. Обработка полученных в ходе эксперимента изображений проводилась с помощью программного обеспечения зондовых микроскопов компании НТ-МДТ, позволяющего проводить различные виды фильтрации данных и другие операции, входящие в систему обработки изображения. Статистическая обработка латеральных размеров элементов тонкой структуры поверхности образцов осуществлялась при помощи подпрограммы “GRAIN ANALYSIS” (“Анализ частиц”) программного обеспечения зондовых микроскопов компании НТ-МДТ.

Переключение нанокристаллов осуществлялось следующим образом. Перед переключением в режиме точечной АСМ-литографии проводилась монодоменизация выбранного нанокристалла в 20 точках путем приложения к зонду напряжения –10 В. После этого напряжение отключалось и снималось изображение пьезоотклика. Затем в режиме точечной АСМ-литографии осуществлялось переключение монодоменизированного участка в одной точке путем приложения к зонду напряжения +10 В. После этого напряжение снова отключалось и снималось изображение пьезоотклика.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 представлены топографические АСМ-изображения неотожженной и отожженной пленок P[VDF–TrFE] 70 : 30 толщиной 2 монослоя. Неотожженные исходные ЛБ-пленки сополимера представляют собой сетчатую структуру (рис. 1а), состоящую из переплетенных нитевидных образований, между которыми встречаются поры. Длина нитей составляет от десятков нанометров до десятков микрон, толщина нитей – до десятков нанометров, размеры пор – от нескольких единиц до сотен нанометров. После отжига при температуре 125°C структура пленки становится более однородной, пропадают поры (рис. 1б).

Важным параметром является толщина пленки. В данной работе эта величина исследовалась методом АСМ. На рис. 2 представлено изображение пленки сополимера P[VDF–TrFE] 70 : 30 тол-

щиной 2 монослоя, полученной на кремнии. Чтобы измерить толщину пленки, квадратный участок пленки удалялся с подложки в контактном режиме АСМ. Затем в прерывисто-контактном режиме АСМ снова получали топографическое изображение поверхности пленки. Толщина оценивалась по разнице в высоте между поверхностью пленки и кремниевым основанием. Профиль сечения, показанный на рис. 2б, сделан вдоль линии, показанной на рис. 2а. Этот профиль проведен через участок пленки и участок подложки, что позволяет оценить толщину пленки. Усредняя по всем профилям сечений, полученным подобно профилю на рис. 2б для пленок разных толщин, определили среднюю толщину монослоя ЛБ-пленки – 1.8 нм, которая хорошо согласуется с толщиной подобных пленок ($1.78 \text{ нм} \pm 0.07 \text{ нм}$), измеренной эллипсометрически [8]. Погрешность измерений определялась погрешностью прибора в плоскости xy и составляла 5%.

Впервые нанокристаллы сополимера были получены путем отжига ЛБ-пленок в [1]. Рентгеновские исследования выявили относительно низкое структурное совершенство пленок сополимера до отжига и существенное совершенствование структуры пленки после отжига при температуре 135°C в течение 2 ч. Перестройка полимерной пленки и кинетика формирования нанокристаллов подробно проанализированы в [9]. В настоящей работе исследовалась кинетика роста нанокристаллов в зависимости от времени отжига при фиксированной температуре. Исследования нанокристаллов методом МПО показали наличие спонтанной поляризации в направлении оси 2 и ее переключение во внешнем поле.

На рис. 3 приведены топографические изображения пленки с нанокристаллами, соответствующие начальной стадии (сразу после перестройки пленки) и трем различным периодам отжига от 1 до 6 минут. Из рисунка видно, что нанокристаллы увеличиваются в размерах, и их концентрация уменьшается. Были построены зависимости радиуса нанокристаллов и их концентрации от времени отжига пленок сополимера. Рисунок 4 показывает временную зависимость среднего радиуса R (кривая 1), и концентрации нанокристаллов N (кривая 2). Значения R и N демонстрируют насыщение при приблизительно одинаковых временах релаксации τ . Эксперимент показывает, что средние значения радиуса R и высоты h нанокристаллов растут от $R_0 \approx 50 \text{ нм}$ и $h_0 \approx 15 \text{ нм}$ до насыщенных значений $R_s \approx 100 \text{ нм}$ и $h_s \approx 25 \text{ нм}$.

Кинетики роста нанокристаллов основываются на хорошо известных кинетиках роста из расплава [10] и могут быть объяснены с помощью простейшей модели слияния капель. При $T = 125^\circ\text{C}$ можно рассматривать материал как совокупность круглых капель с радиусом R_0 , высотой h_0 и кон-

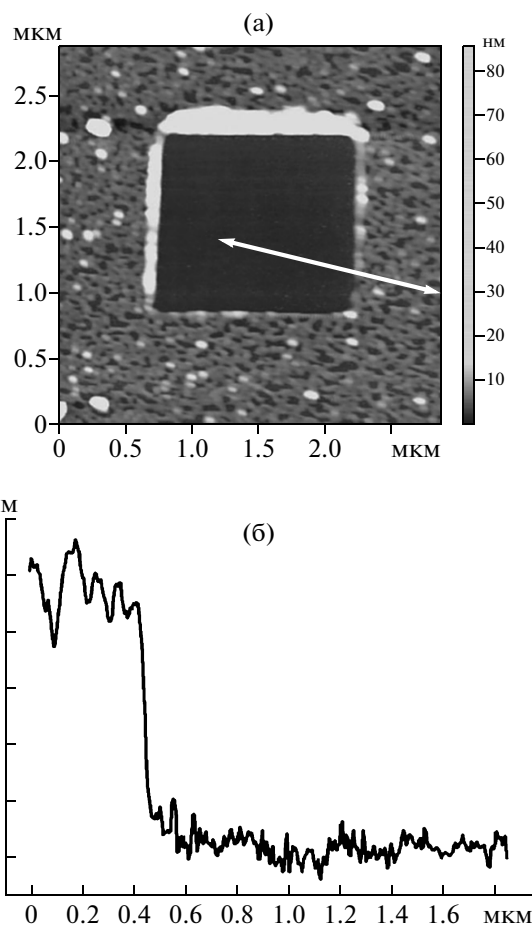


Рис. 2. Топографическое изображение пленки P[VDF–TrFE] 70 : 30 толщиной 2 монослоя (а), профиль сечения по стрелке на рис. 2а (б).

центрацией N_0 (на поверхности подложки). При уменьшении температуры капли кристаллизуются в сегнетоэлектрической фазе. Рассмотрим одну из капель. Поток других капель в направлении выбранной капли дается выражением

$$j_+ = v \exp(-u_1/kT)N, \quad (1)$$

поток капель в противоположном направлении выражением

$$j_- = v \exp(-u_2/kT)n, \quad (2)$$

где v , u_1 и u_2 являются скоростью и энергией слияния капель и их распада соответственно, N и n – концентрация капель за пределами капли 1 и на ее поверхности соответственно. Условие роста капли приводит к условию $u_1 < u_2$. Тогда временная зависимость концентрации N :

$$dN/dT = -j_+ + j_- = -a_1N + a_2n, \quad N + n = N_0, \quad (3)$$

где $a_1 = v \exp(-u_1/kT)$, $a_2 = v \exp(-u_2/kT)$, $a_2 < a_1$.

Из решения (3) для $N(t=0) = N_0$:

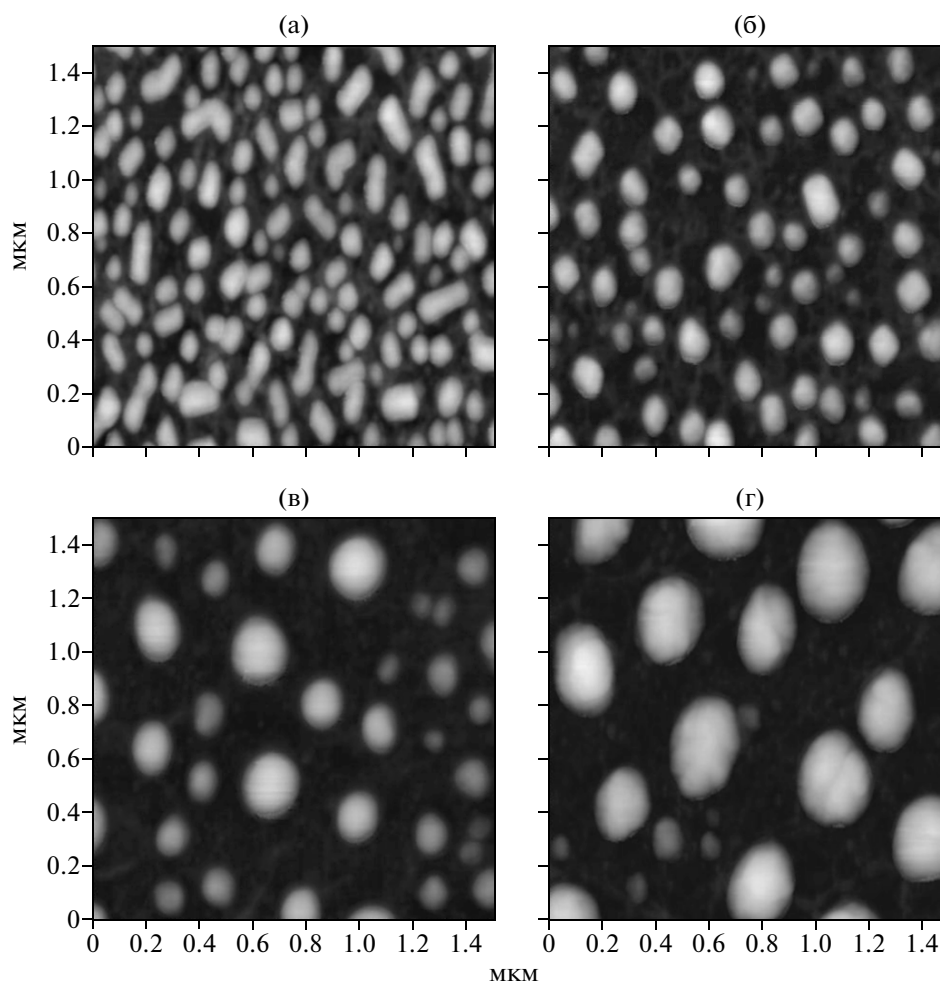


Рис. 3. МПО-изображения пленки P[VDF-TrFE], демонстрирующие рост нанокристаллов в зависимости от времени отжига: а – начальная стадия отжига, б – время отжига 1 мин, в – 4 мин, г – 6 мин.

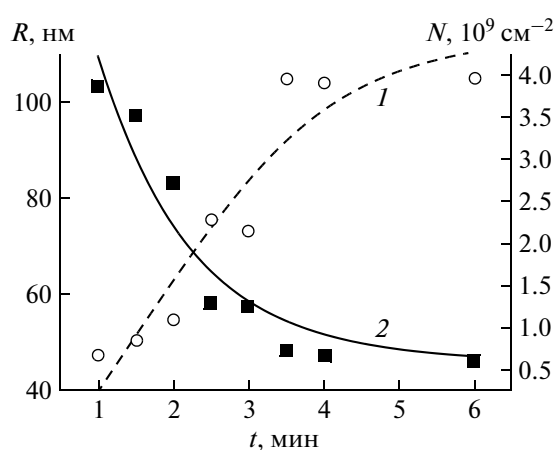


Рис. 4. Зависимость среднего радиуса нанокристаллов и их концентрации от времени отжига (1 – средний радиус нанокристаллов R , 2 – концентрация нанокристаллов N).

$$N = N_0 \left\{ \frac{a_2}{a_1 + a_2} + \frac{a_1}{a_1 + a_2} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right\}, \quad \tau = \frac{1}{a_1 + a_2}. \quad (4)$$

Скорость роста капель:

$$\begin{aligned} dR/dT &= (j_+ - j_-)aS = \\ &= \{a_1N - a_2(N_0 - n)\}aS \cong a_1NaR^2 (a_2 \ll a_1). \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь a – постоянная решетки, S – длина окружности капли. Решение (5) для $R(t=0) = R_0$ дает:

$$R = \frac{1}{\frac{1}{R_0} - a_1aN_0\tau \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right\}}, \quad (6)$$

где τ из выражения (4).

Эта кинетическая модель для среднего размера капель, пренебрегающая их распределением по размерам, объясняет насыщение концентрации и размера при одинаковых временах релаксации τ . Взаимосвязь между насыщенными значениями R_s

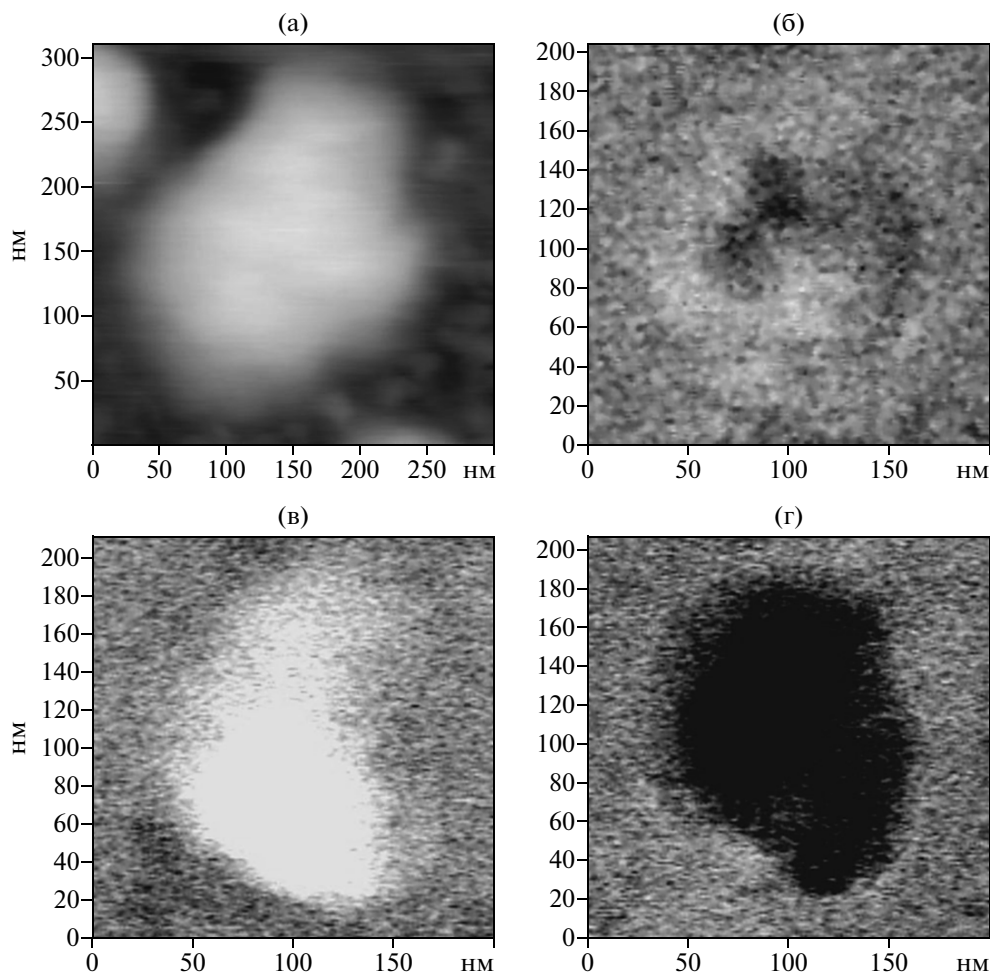


Рис. 5. Переключение нанокристалла. Топографическое АСМ-изображение (а). МПО-изображения: б – исходное, в – после подачи напряжения +10 В, г – после подачи напряжения –10 В.

и T_s получена из условия сохранения массы сополимера:

$$N_s/N_0(R_s/R_0)^2 h_s/h_0 \cong 1. \quad (7)$$

Подстановка $N_s \approx 5 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$, $N_0 \approx 4 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$, $R_s \approx 100 \text{ нм}$, $R_0 \approx 50 \text{ нм}$, $h_s \approx 25 \text{ нм}$ и $h_0 \approx 15 \text{ нм}$ в (7) удовлетворяет этому условию.

В данной работе исследовалась кинетика переключения нанокристаллов. На рис. 5а, 5б представлены исходные изображения топографии и пьезоотклика нанокристалла, на рис. 5в, 5г – изображения нанокристалла после его переключения напряжениями +10 В и –10 В. Из рисунков хорошо видно, что нанокристалл поляризован даже в исходном состоянии, т.е. до приложения переключающего напряжения к зонду.

В результате проведенного эксперимента изучена кинетика переключения нанокристаллов, полученных из пленок толщиной 2 монослоя. На рис. 6 представлена зависимость времени пере-

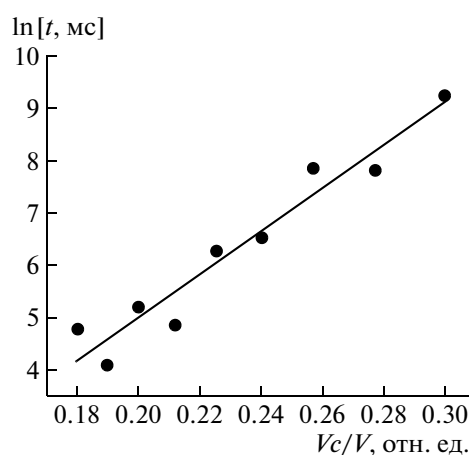


Рис. 6. Зависимость времени переключения (в логарифмическом масштабе) от V_c/V для нанокристалла, полученного на пленке толщиной 2 монослоя, от прикладываемого напряжения. V_c – коэрцитивное напряжение, V – переменное напряжение.

ключения нанокристалла от напряжения. Полученные экспериментальные зависимости достаточно хорошо аппроксимируются экспоненциальной функцией, определяющей активационный механизм переключения:

$$1/t \sim \exp(-aV_c/V), \quad (8)$$

где V_c – коэрцитивное напряжение, a – константа, зависящая от обратной температуры. За время переключения принималось время, при котором величина сигнала электромеханического отклика сравнивалась с нулем.

Отметим, что в ряде случаев нанокристаллы переключаются целиком, а в ряде случаев наблюдаются области без изменения контраста. Это возможно связано со срастанием нанокристаллов или с тем, что вектор поляризации имеет разную направленность в разных областях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована зависимость роста нанокристаллов сополимера P[VDF–TrFE] от времени отжига. Показано, что средние значения радиуса R и высоты h нанокристаллов растут от начальных значений $R_0 \approx 50$ нм и $h_0 \approx 15$ нм до насыщенных значений $R_s \approx 100$ нм и $h_s \approx 25$ нм. Кроме того, впервые изучена кинетика переключения сегнетоэлектрических нанокристаллов и показано, что переключение описывается экспоненциальным законом, характеризующим активационный механизм.

Изучение условий роста сегнетоэлектрических нанокристаллов P[VDF–TrFE] и их переключения очень важно для применения нанокристаллов в технологии сегнетоэлектрической памяти. Недавно изготовление высокоплотных обла-

стей кристаллических наноструктур сегнетоэлектрического сополимера P[VDF–TrFE] было реализовано путем наночеканки рельефа [4]. Результаты [4, 11] показывают, что сегнетоэлектрические кристаллы сополимера являются кандидатами для высокоплотных устойчивых устройств хранения информации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bai M., Ducharme S.* // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. P. 3528.
2. *Poulsen M., Bai M., Ducharme S.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2006. V. 18. P. 196211.
3. *Kim J.* Ph. Dis. Thesis “Nanoscale investigation of polarization interaction and polarization switching in ferroelectric P(VDF–TrFE) copolymer samples” University of Nebraska at Lincoln Department of Physics and Astronomy. 2008. 132 p.
4. *Hu Z., Tian M., Jonas A.* // Nature Mater. 2008. V. 8. P. 62.
5. *Анкудинов А.В., Тутков А.Н.* // ФТТ. 2005. Т. 47. С. 1110.
6. *Kalinin S., Gruverman A.* Scanning probe microscopy: electrical and electromechanical phenomena at the nanoscale. Springer, 2007. V. 1, 2.
7. *Лущейкин Г.А.* Полимерные пьезоэлектрики. М.: Химия, 1990. С.176.
8. *Tolstousov A., Gaynutdinov R.V., Tadros-Morange R. et al.* // Ferroelectrics. 2007. V. 354. P. 99.
9. *Li J., Luo Y., Bai M., Ducharme S.* // J. Mech. Phys. Solids. 2006. V. 54. P. 2162.
10. *Chernov A.A., Givargizov E.L., Bagdasarov Kh.C. et al.* // Modern Crystallography. Berlin: Springer, 1980. V. 3. 408 p.
11. *Ducharme S., Gruverman A.* // Nature Mater. 2009. V. 8. P. 9.