
ЛЕКЦИЯ 3. РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ

НАНОРАЗМЕРНЫЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ

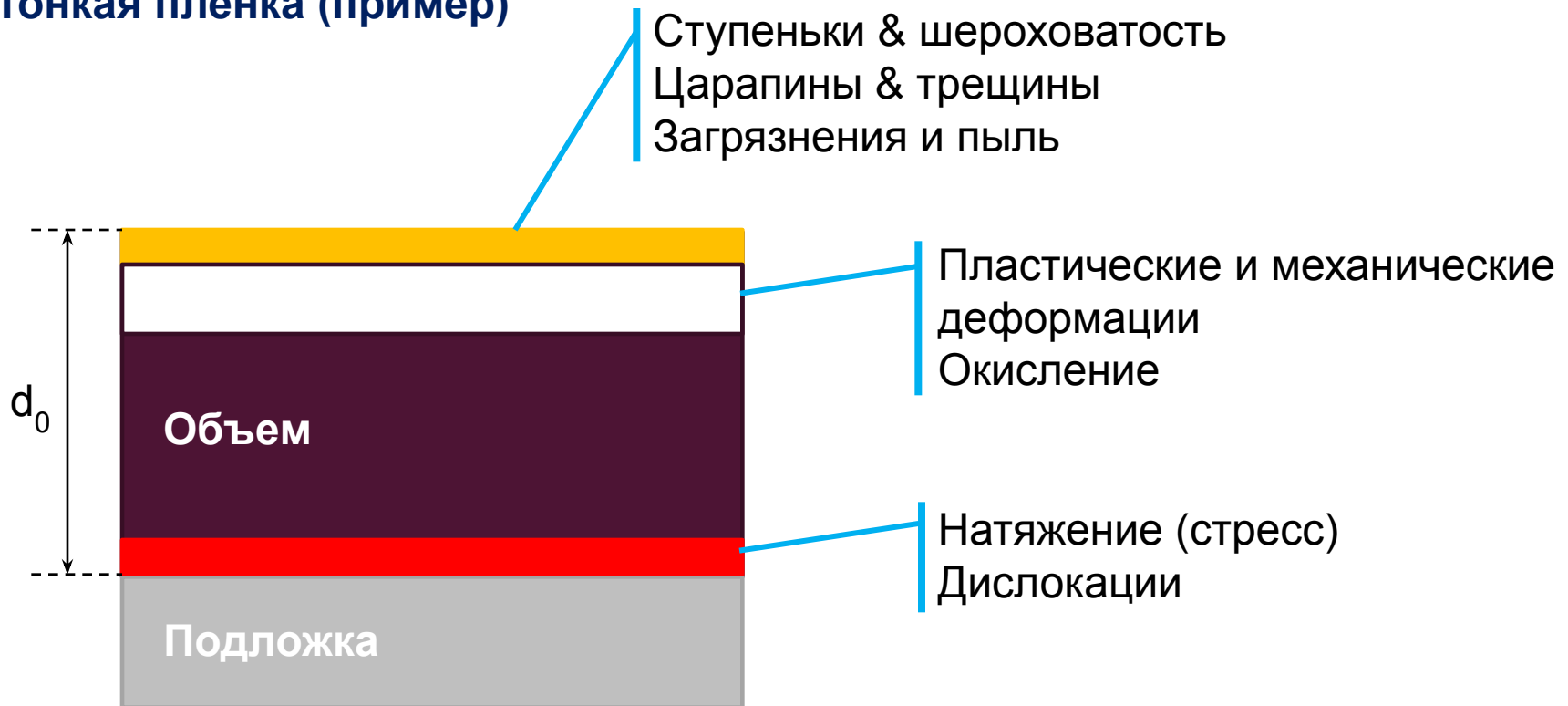


Как изменяются свойства материала при переходе к наноразмерам?

Бог создал объем; поверхность придумал дьявол.

В. Паули

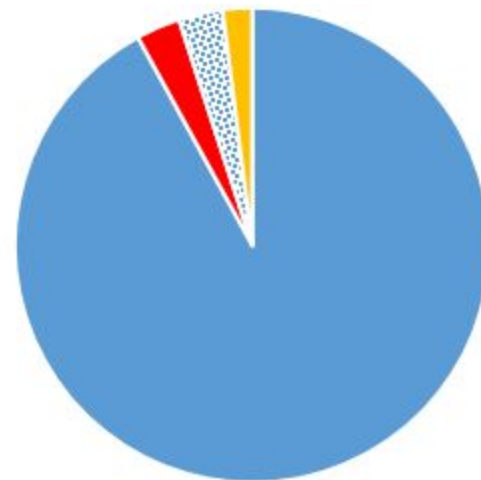
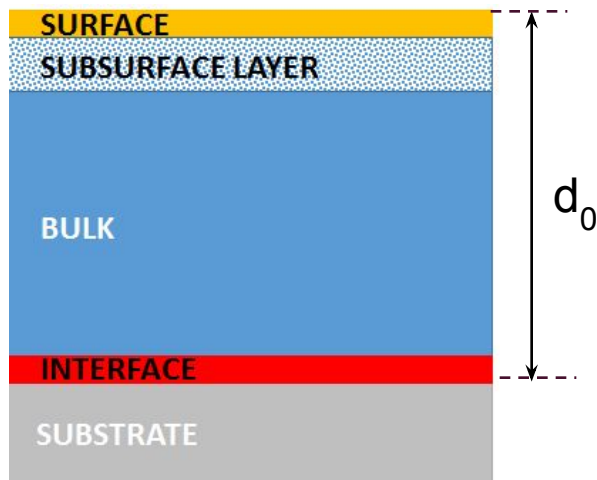
Тонкая пленка (пример)



Как изменяются свойства материала при переходе к наноразмерам?

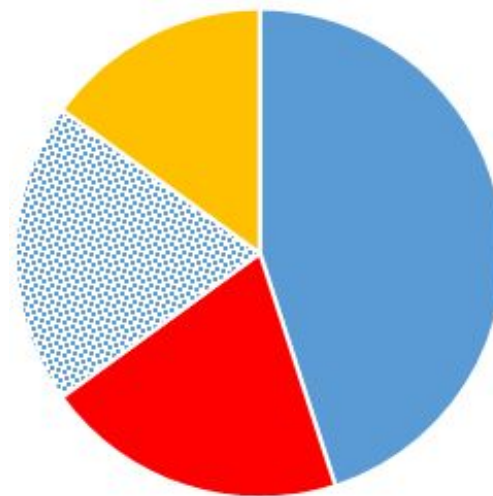
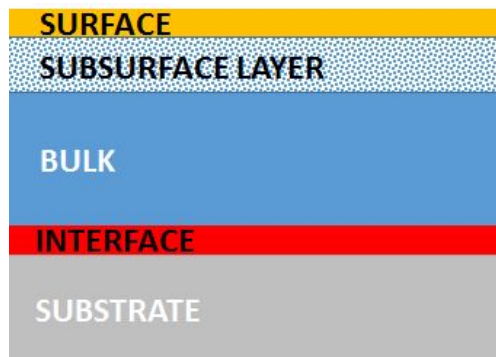
“Объемный” материал

($d_0 > 1$ мкм)



■ Bulk ■ Interface ■ Subsurface ■ Surface

Уменьшаем d_0 до наноразмеров


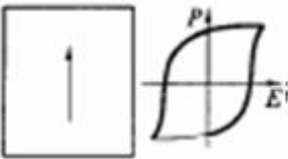
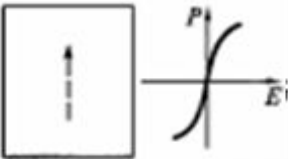
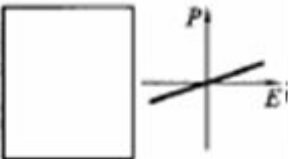


СОВРЕМЕННЫЕ НАНОТЕХНОЛОГИИ ДОЛЖНЫ ОБЕСПЕЧИВАТЬ:

Объем	<ul style="list-style-type: none">•Высокое структурное совершенство•Однородность свойств
Границы раздела	<ul style="list-style-type: none">•Минимум структурных дефектов•Контролируемый стресс
Приповерхностный слой	<ul style="list-style-type: none">•Минимум структурных дефектов•Контролируемое окисление
Поверхность	<ul style="list-style-type: none">•Минимальная шероховатость•Отсутствие загрязнений

МАГНИТНЫЕ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ (ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ) СВОЙСТВА

H.Miguez, A.Blanco et al. // J. Lightwave Technol.
1999. V. 17. № 11. P.1975–1981.

Размер кристаллитов, нм	Сегнетоэлектрики
1000	<p>Многодоменная структура</p> 
100	<p>Однодоменная структура</p> 
10	<p>Суперпараэлектрик</p> 
1	<p>Параэлектрик</p> 

- Полидоменная структура
- Узкая петля гистерезиса с «вертикальной» ориентацией
- Малое коэрцитивное поле

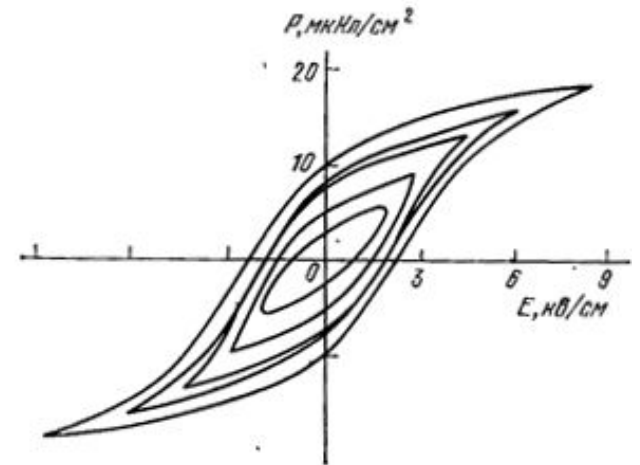
- Однодоменная структура
- Широкая петля гистерезиса
- Большое коэрцитивное поле

- Суперпараэлектрик, квази-монодоменное состояние
- «Схлопнутая» петля гистерезиса
- Отсутствие спонтанной поляризации

- Параэлектрик, отсутствие поляризации и гистерезиса
- Линейная зависимость от внешнего поля

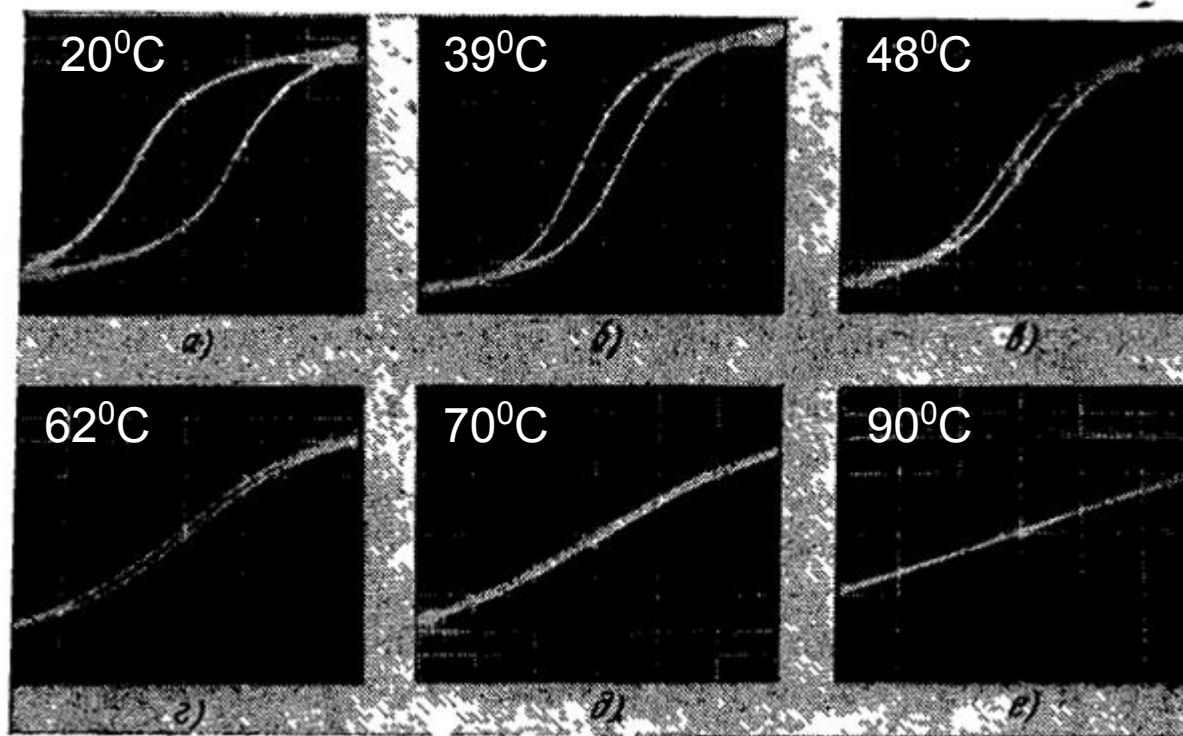
МАГНИТНЫЕ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ (ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ) СВОЙСТВА

- ❖ Методика измерения электрофизических свойств – интегральная по всему образцу (электроды, измерение вольт-фарадных характеристик, метод Сойера-Тауэра, слабые рабочие токи)
- ❖ Чувствительность аппаратуры
- ❖ Влияние интерфейса пленка-подложка



МАГНИТНЫЕ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ (ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ) СВОЙСТВА

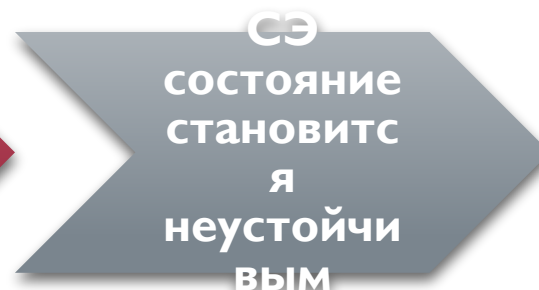
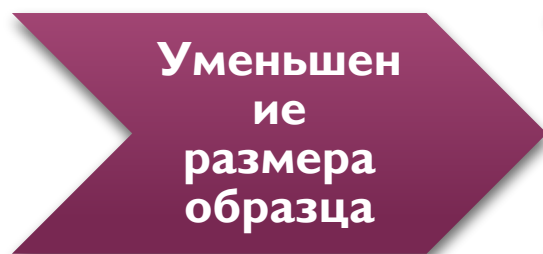
- ❖ Влияние кристаллической структуры, изменение температуры фазового перехода при переходе к наноразмерам (обычно область ФП становится размытой или происходит смещение ФП в область более низких температур)



РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ

Теоретическое рассмотрение размерных эффектов производится с использованием двух характерных длин: корреляционной длины и экстраполяционной длины

Корреляционный объем – определяет необходимое для возникновения сегнетоэлектричества число упорядоченных диполей. Существует анизотропия КО: сильное дальнедействующее взаимодействие вдоль полярной оси и более слабое в перпендикулярном направлении (оно способствует образованию центросимметричной параэлектрической фазы).



РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ

Корреляционная длина ξ – характерный минимальный размер образца вдоль полярной оси, при котором еще сохраняется устойчивое СЭ состояние

Корреляционная длина зависит от того, насколько температура образца далека от температуры фазового перехода

$$\xi = \sqrt{\frac{k}{|\alpha|}} \quad \text{где} \quad \alpha = \gamma(T - T_c)$$

Предельные толщины, при которых наблюдалось СЭ:

Полимерные пленки – 10 Å

Перовскит ЦТС – 40 Å (порядка 10 элементарных ячеек)

РТО на SrTiO₃ – от 12 до 42 Å

BST – порядка 50 Å

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ

Влияние поверхности на поляризацию сегнетоэлектрика

Используется феноменологический подход для описания изменения поляризации на поверхности СЭ пленки. Для этого в разложении полной свободной энергии Гинзбурга-Ландау-Девоншира был добавлен поверхностный член, что привело к появлению **градиента поляризации от поверхности и т. н. экстраполяционной длины δ** , такой, что:

$$\frac{dP}{dz} = -\frac{P_0}{\delta}$$

P_0 – спонтанная поляризация.

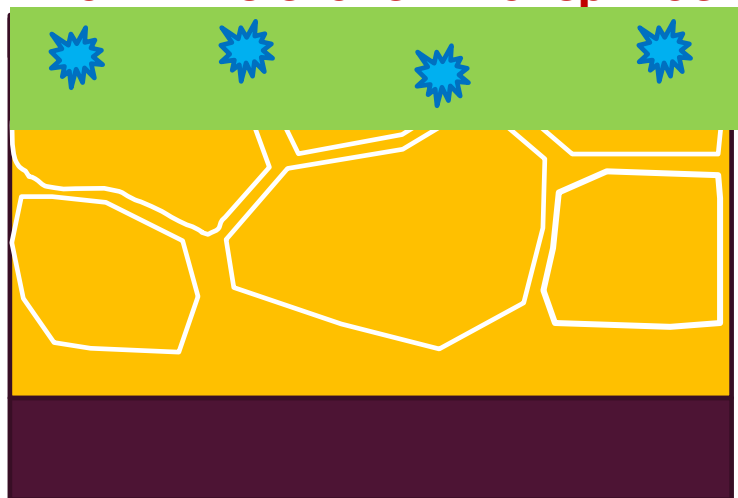
Положительное значение δ свидетельствует об уменьшении поляризации вблизи поверхности относительно поляризации объема; отрицательное – наоборот.

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ

Подавление сегнетоэлектричества связано с качеством образцов:

«мертвые» слои на поверхности
границы зерен
кислородные вакансии

отличие свойств поверхности от свойств объема пленки



гипотеза о существовании пространственного заряда вблизи поверхности (Кенциг, 1955)

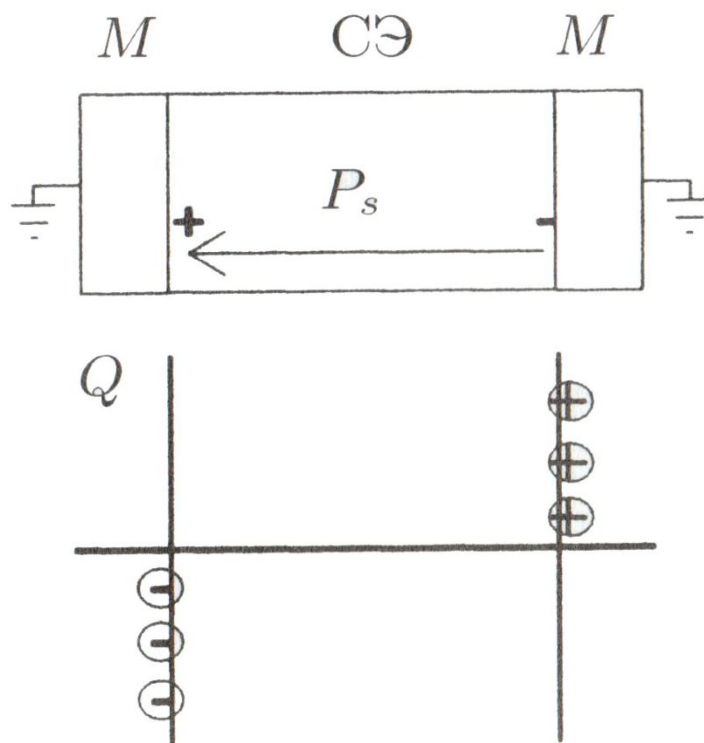
Влияние кислородных вакансий:
- формирование пространственного приповерхностного заряда;
- поляризационная «усталость»
- деградация свойств СЭ

«Мертвые» слои:

- пиннинг доменов
- бомбардировка ионами в процессе осаждения электрода
- отклонение от стехиометрии из-за потери летучих компонент

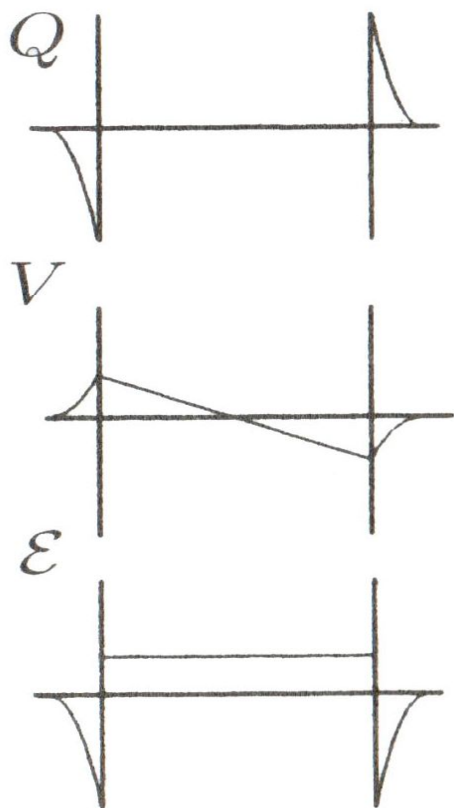
РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ: ВЛИЯНИЕ ЭКРАНИРОВАНИЯ

Идеальный СЭ конденсатор с идеальными электродами: экранирующие заряды распределены строго на границе пленки и электрода и полностью компенсируют поверхностные заряды, связанные с поляризацией.



РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ: ВЛИЯНИЕ ЭКРАНИРОВАНИЯ

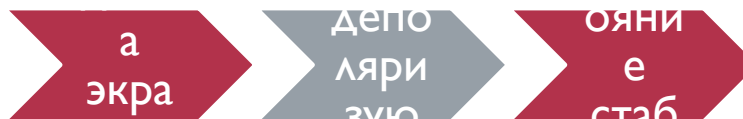
В реальных электродах экранирующие заряды распределены в конечной малой области в металле \Rightarrow неполная компенсация за счет смещения экранирующих зарядов от границ раздела \Rightarrow создание диполей на границах \Rightarrow падение напряжения на границах ΔV .



Для того, чтобы вся структура осталась эквипотенциальной, нужно падение компенсирующего потенциала на пленке \Rightarrow в пленке возникает деполяризующее поле

$$\varepsilon_d = -2 \frac{\Delta V}{d} = -2 \frac{\lambda_{eff}}{d \varepsilon_0} P$$

d - толщина пленки, λ_{eff} - эффективная длина экранирования системы.

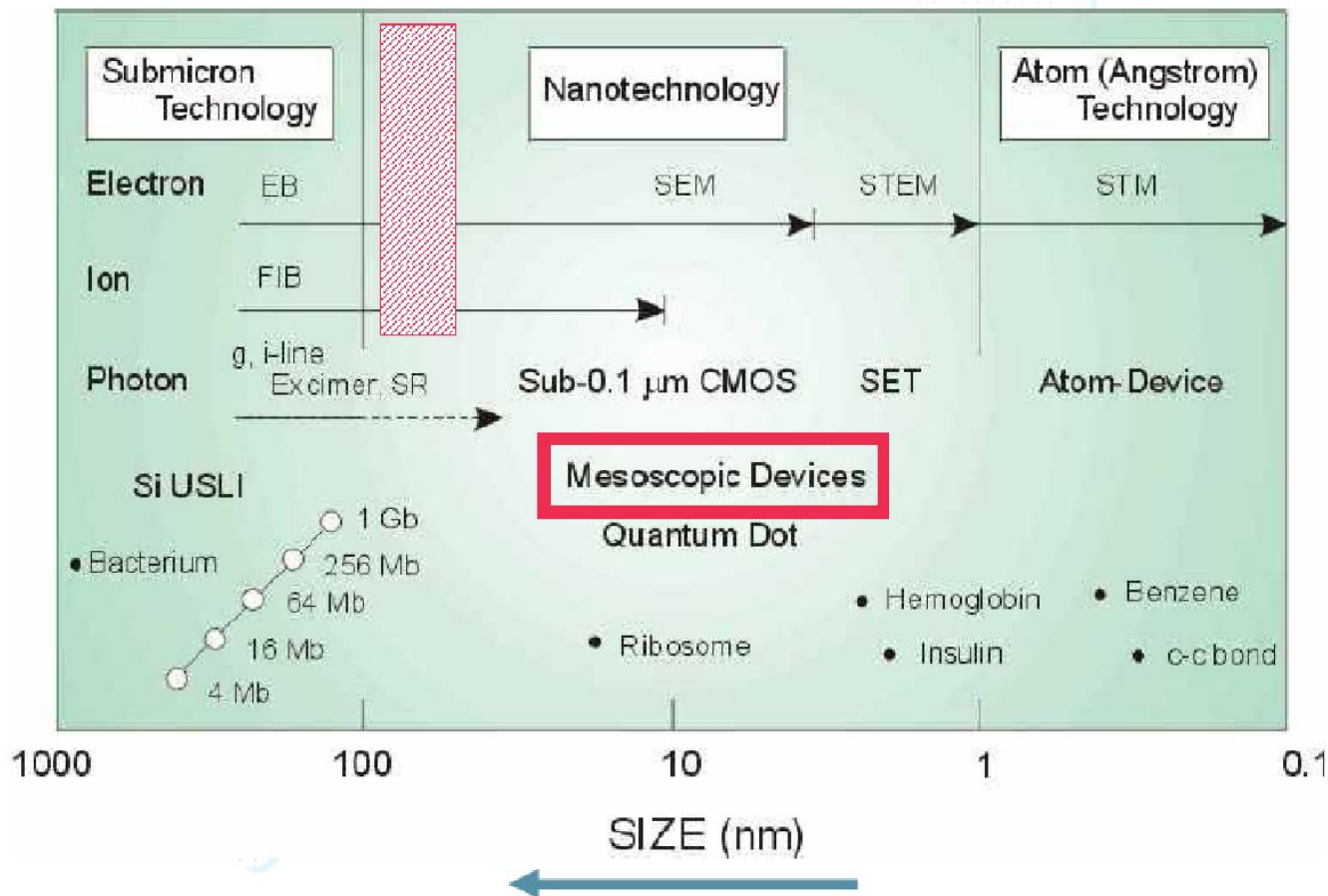


РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ: ВЫВОД

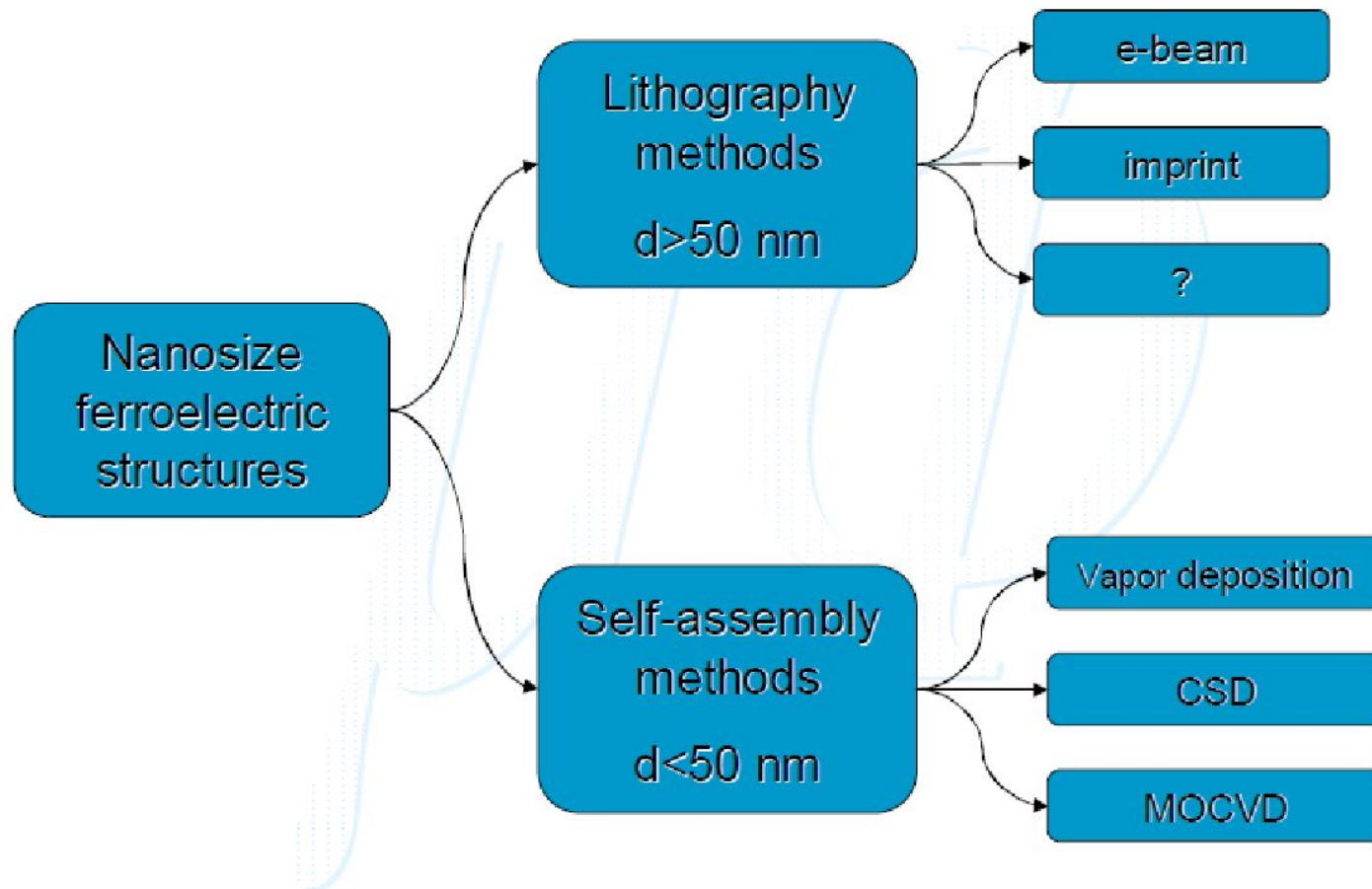
- **Размерные эффекты в теории (корр. и экстрап. длина)**
- **Внешние размерные эффекты**
- **Экранирование**

ИЗГОТОВЛЕНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР

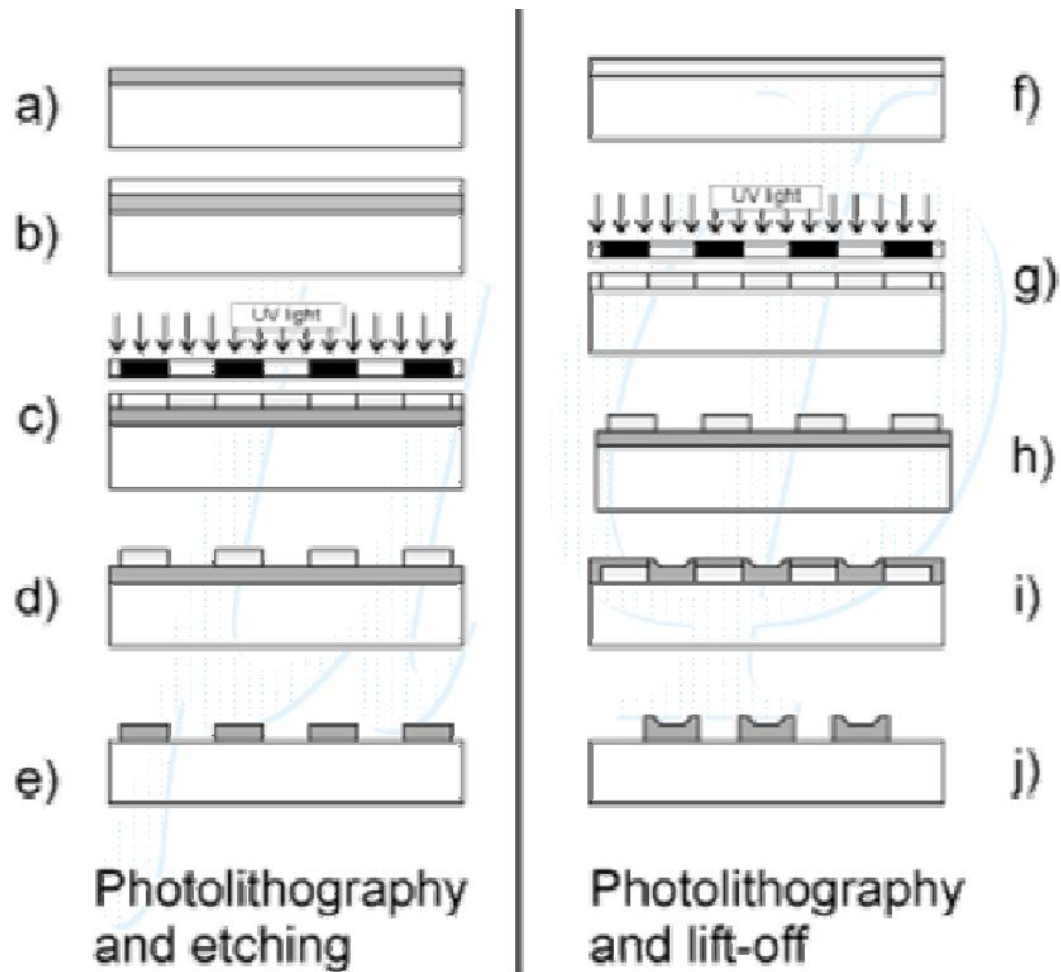
Martin Alexe, Max Plank Institute of Microstructure Physics, Halle, Germany



ИЗГОТОВЛЕНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР

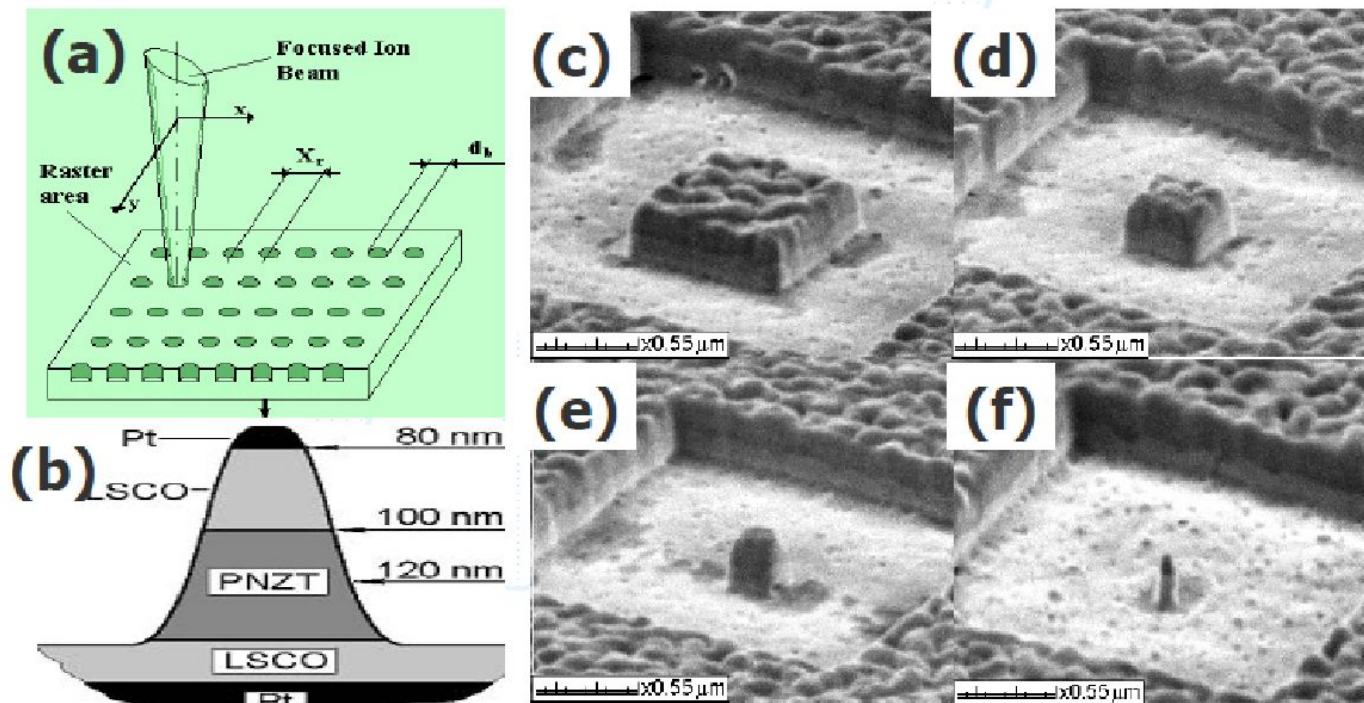


ИЗГОТОВЛЕНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР: ЛИТОГРАФИЯ



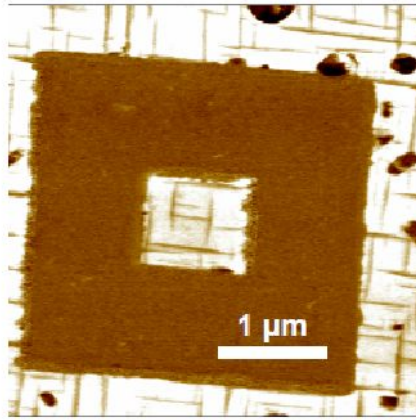
ИЗГОТОВЛЕНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР: ТРАВЛЕНИЕ ФОКУСИРОВАННЫМ ИОННЫМ ПУЧКОМ

Ion milling - Ramesh et al. Univ. of Maryland

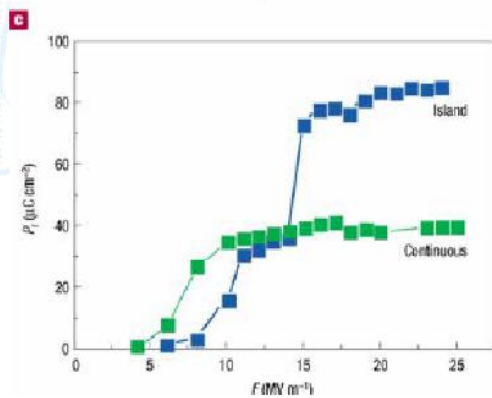
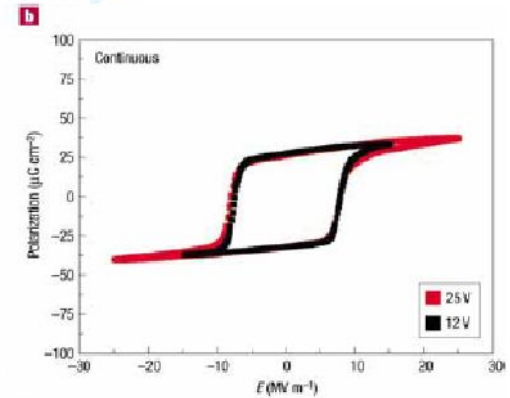
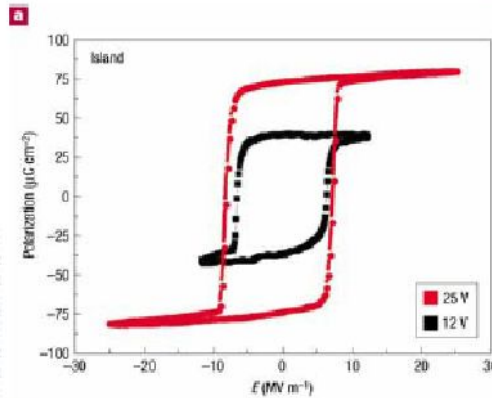


ИЗГОТОВЛЕНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР: ТРАВЛЕНИЕ ФОКУСИРОВАННЫМ ИОННЫМ ПУЧКОМ

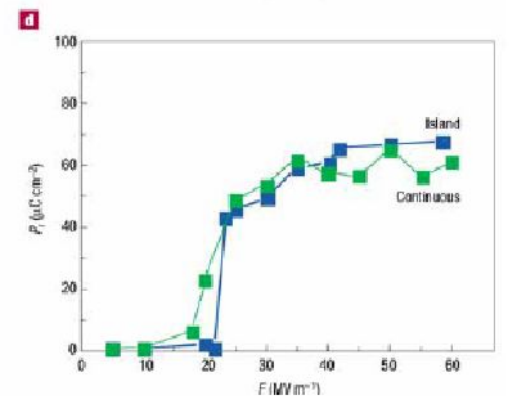
Ion beam milling



Nagarajan et al.
Nature Mat. 2, 43 (2003)



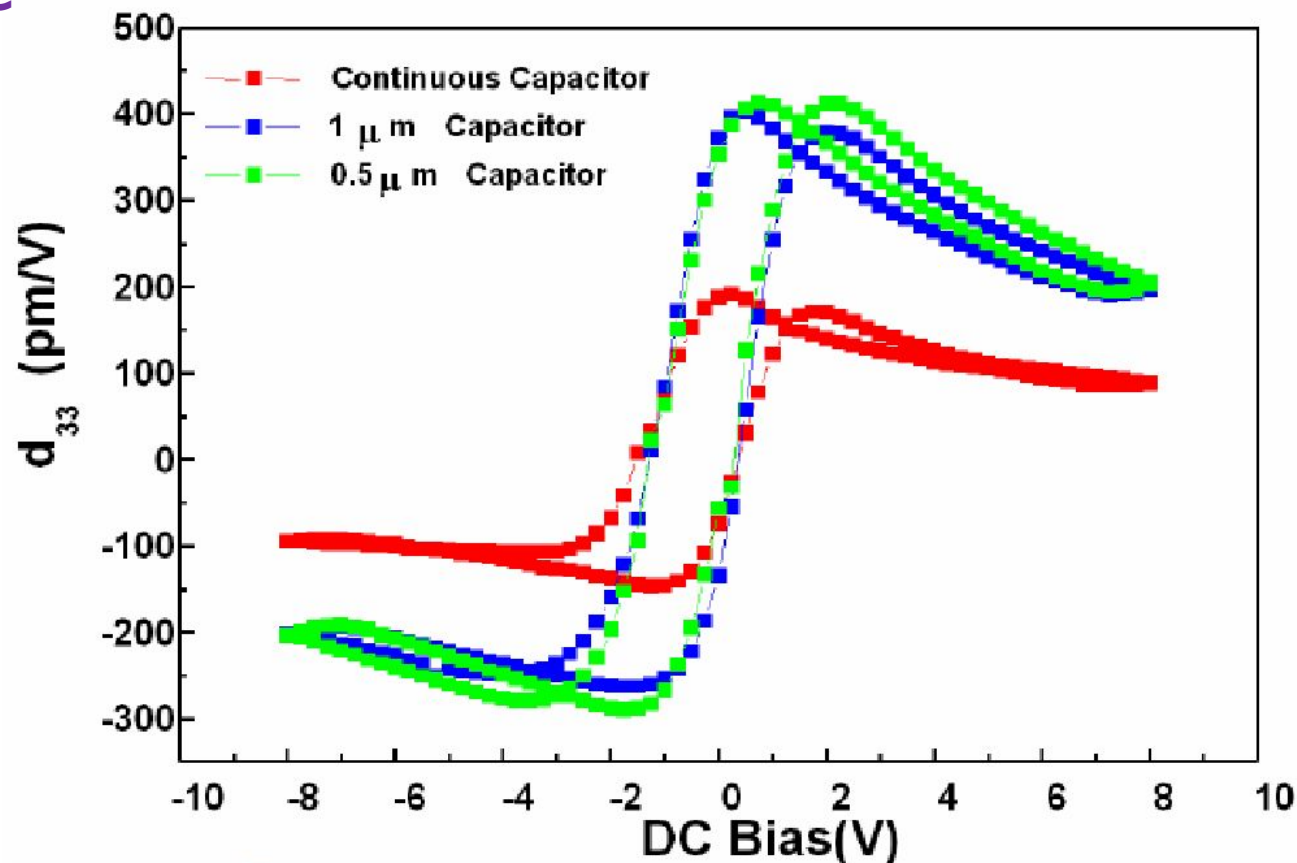
with a-domains



no a-domains

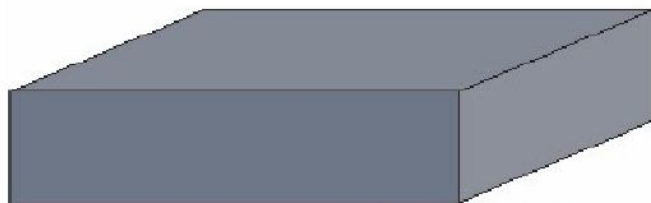
ИЗГОТОВЛЕНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР: ТРАВЛЕНИЕ ФОКУСИРОВАННЫМ ИОННЫМ ПУЧКОМ

Размерные эффекты в наноразмерных структурах
ЦТС

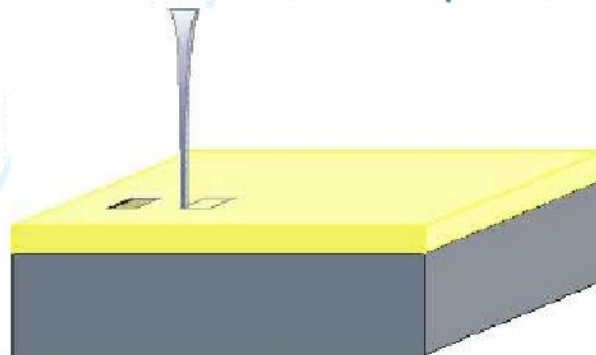


ИЗГОТОВЛЕНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР: ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ ЛИТОГРАФИЯ

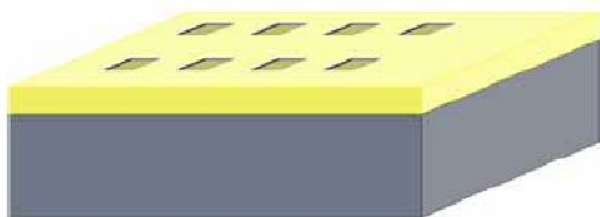
1. Metalorganic layer
deposition



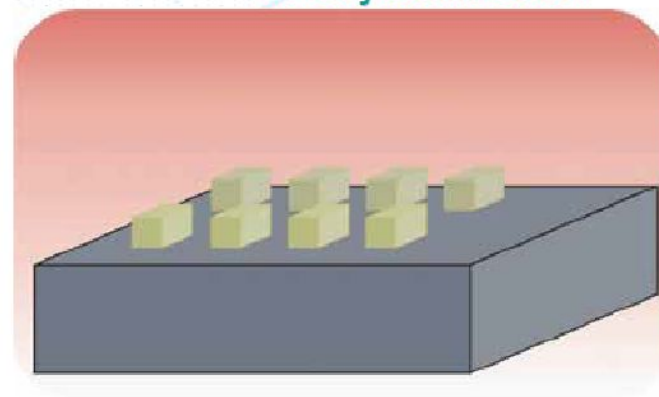
2. E-beam exposure



3. Developing



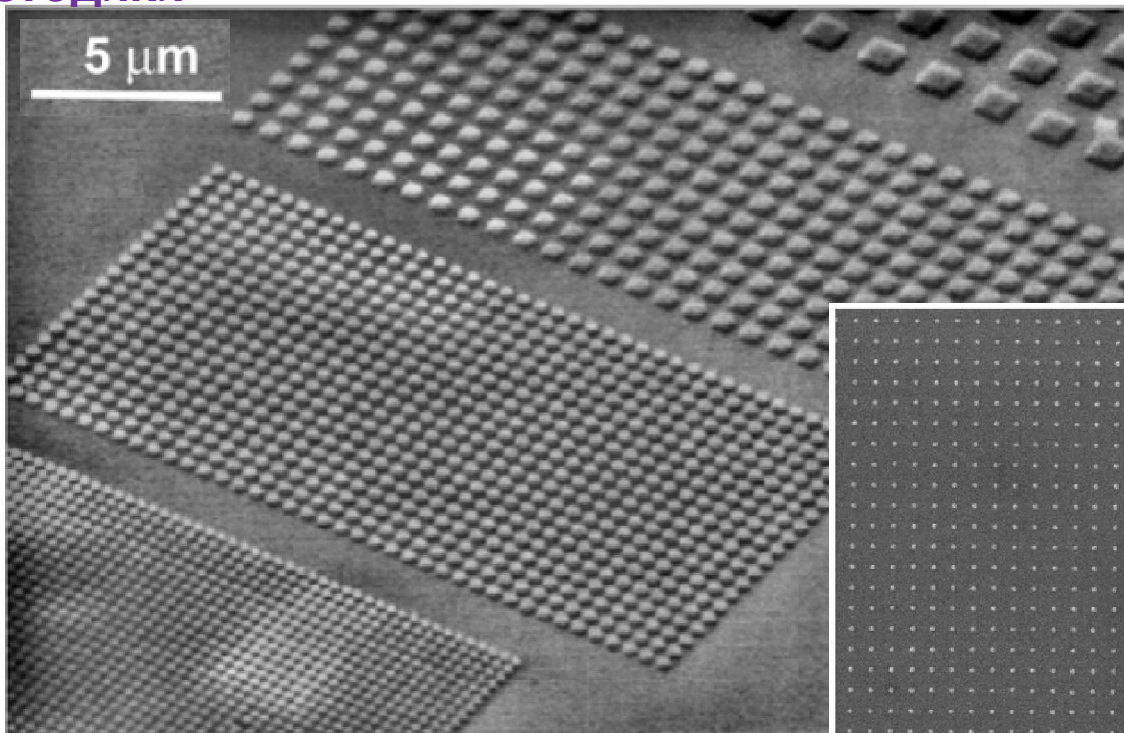
4. Crystallization



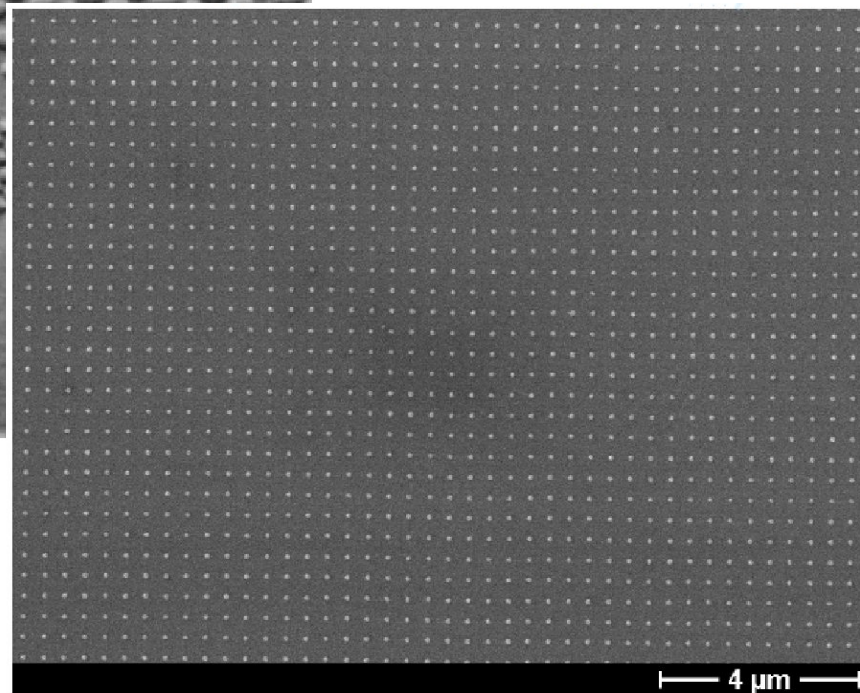
ИЗГОТОВЛЕНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР:

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ ЛИТОГРАФИЯ

Тестовая структура – проверка пространственного разрешения методики



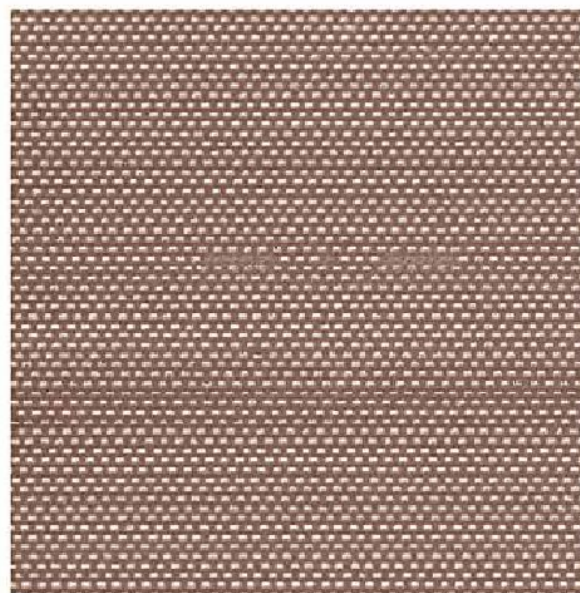
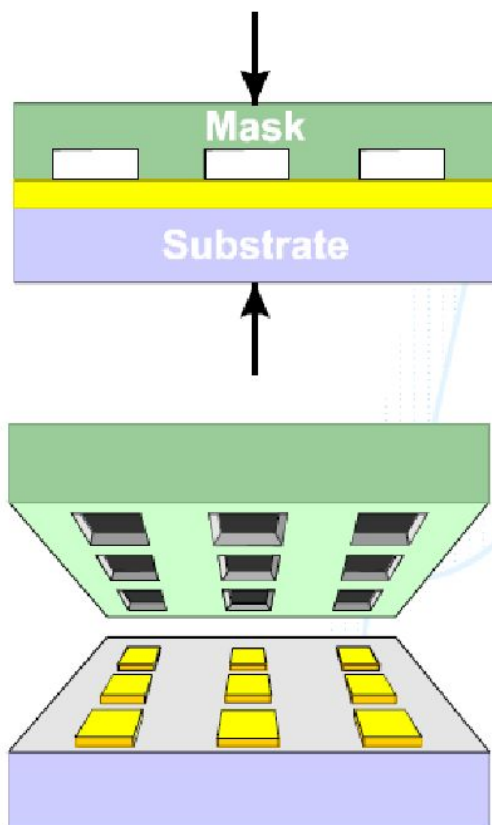
Упорядоченные
наноструктуры на большой
площади



ИЗГОТОВЛЕНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР: ИМПРИНТ-ЛИТОГРАФИЯ

Ferroelectric nanostructures by imprint lithography

Harnagea et al. APL, Sept. 1 2003



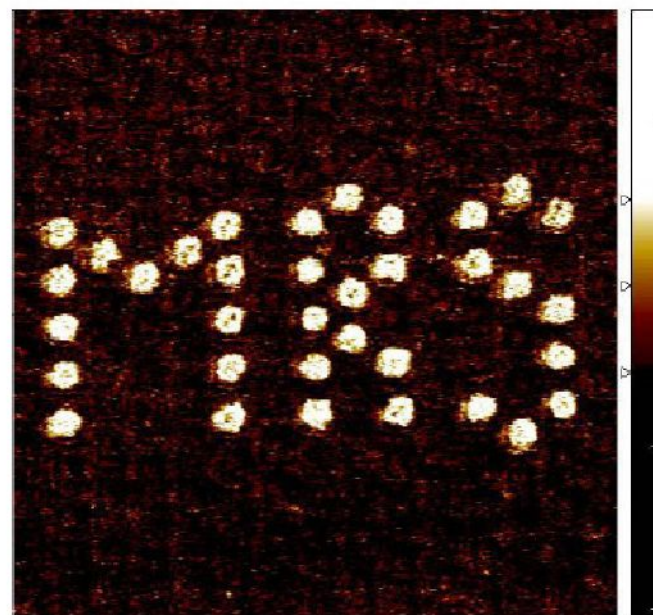
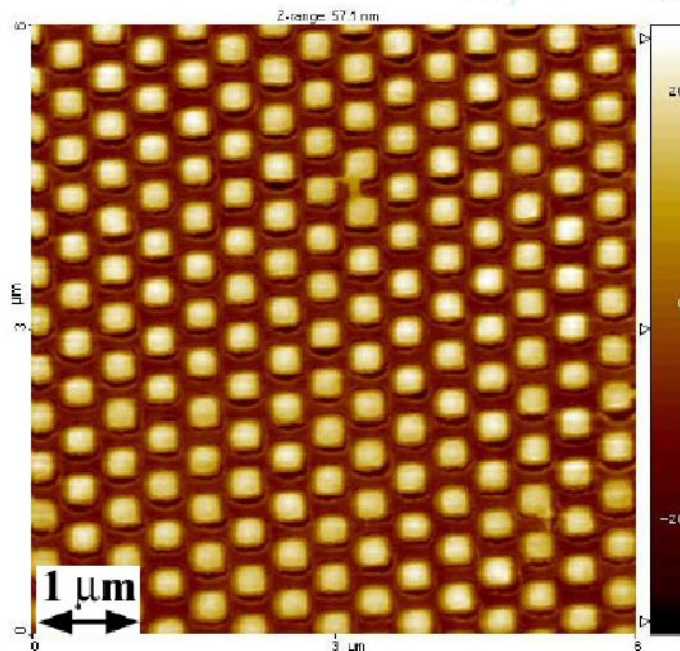
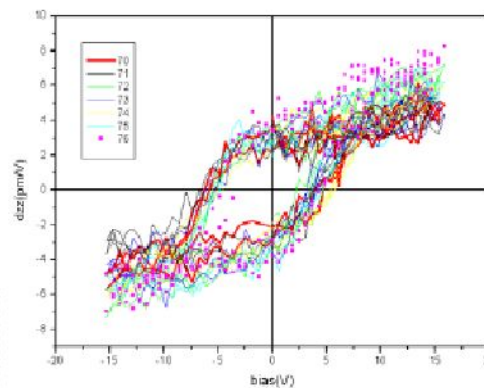
10 μm

*PZT structures on
SrTiO₃:Nb*

ИЗГОТОВЛЕНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР: ИМПРИНТ- ЛИТОГРАФИЯ

Imprint lithography

Array of 300 nm PZT structures
6 x 6 μm

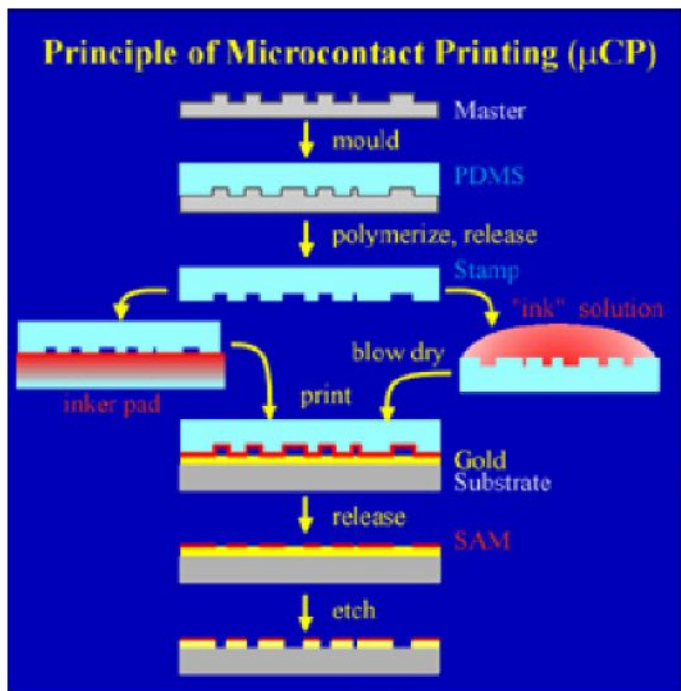




ИЗГОТОВЛЕНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР: НЕДОСТАТКИ МЕТОДА ЛИТОГРАФИИ

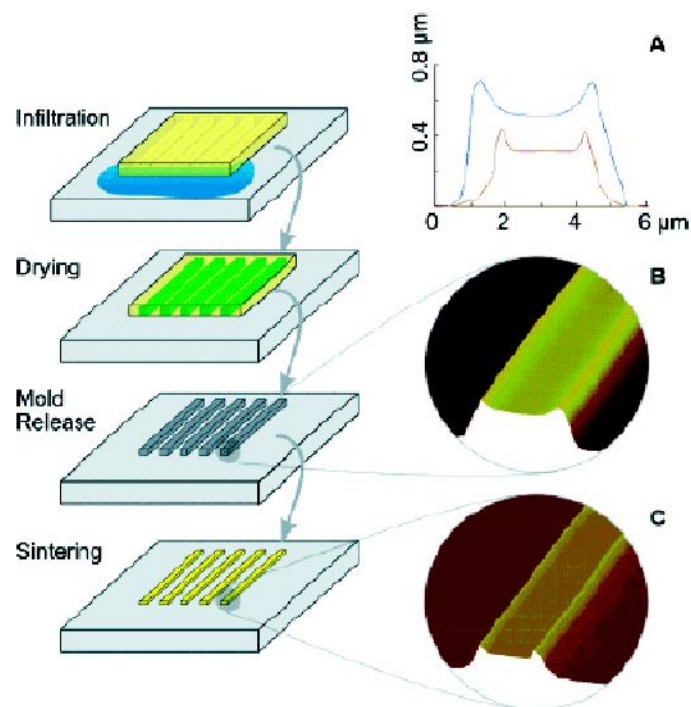
ИЗГОТОВЛЕНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР: МЯГКАЯ ЛИТОГРАФИЯ

Micro Contact Printing



George Whitesides at Harvard

Micro Molding



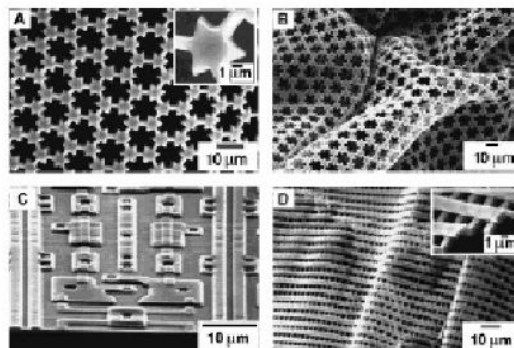
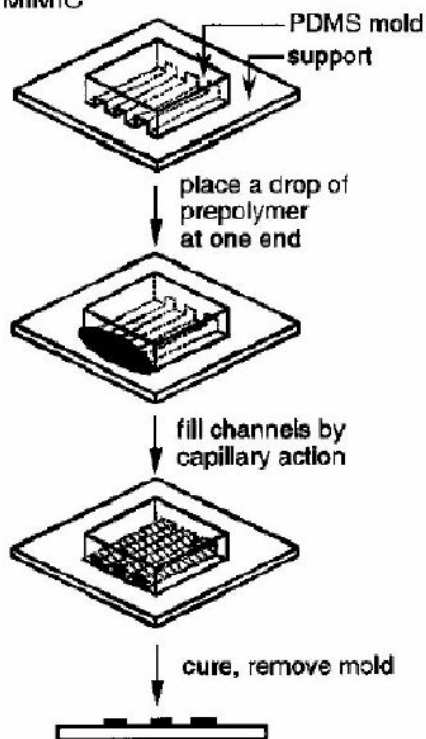
Позволяет наносить структуру на большие площади практически любой формы, в т.ч. на гибкие подложки

ИЗГОТОВЛЕНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР: МЯГКАЯ ЛИТОГРАФИЯ

Micromolding in Capillaries (MIMIC)

- 3D microstructure formation by filling of microcapillaries with liquid precursor:

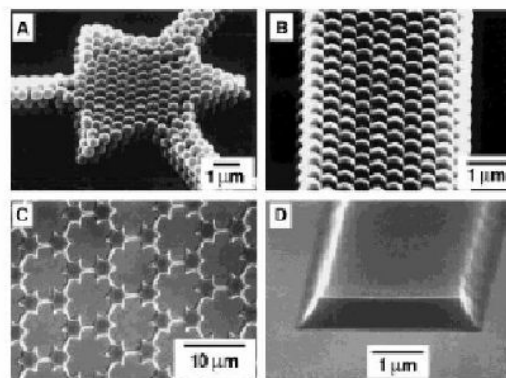
C) MIMIC



polymer precursor:

A, C: polyacrylate

B, D: polyurethane

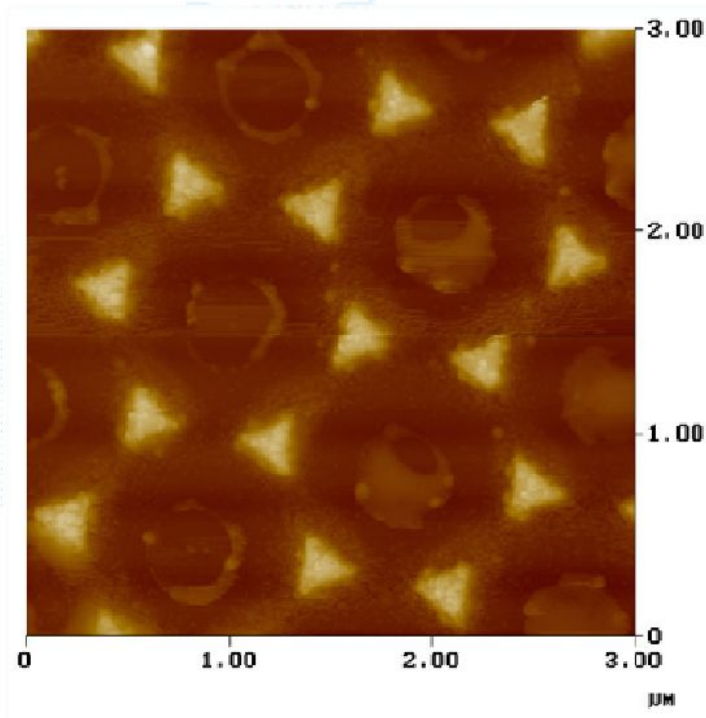


precursor w/ solvent:

A, B: polymer beads

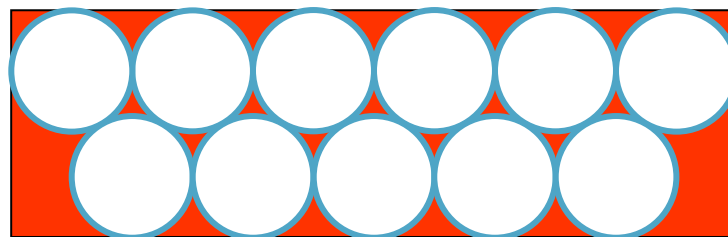
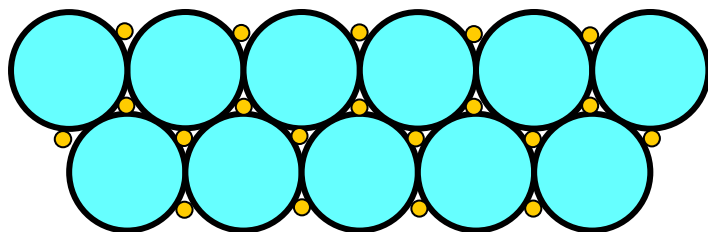
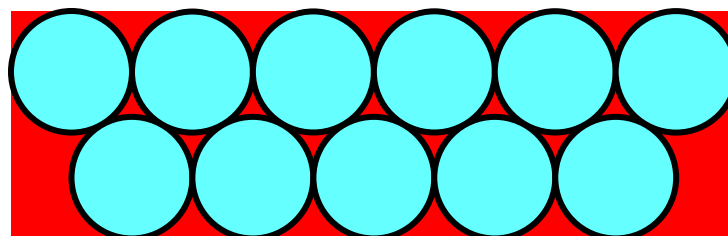
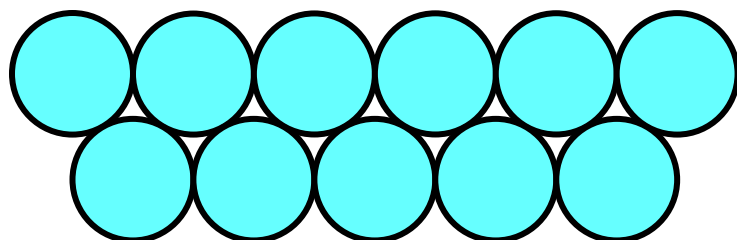
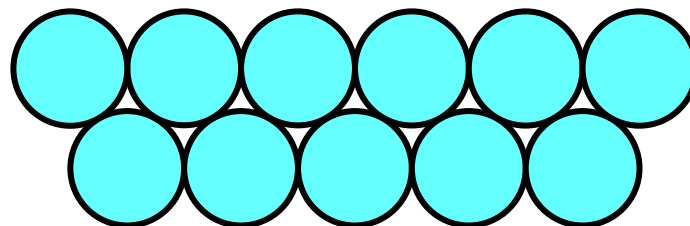
C, D: polyaniline emeraldine · HCl

ИЗГОТОВЛЕНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР: МЕТОДЫ САМООРГАНИЗАЦИИ

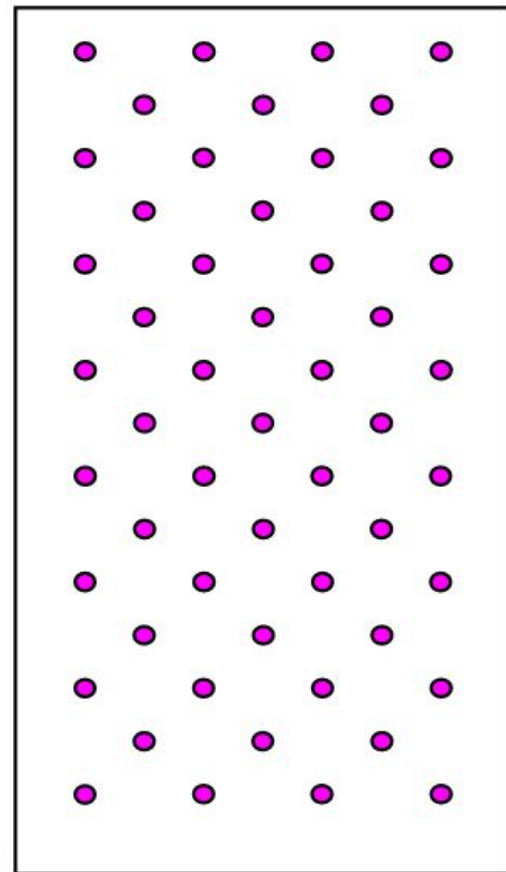
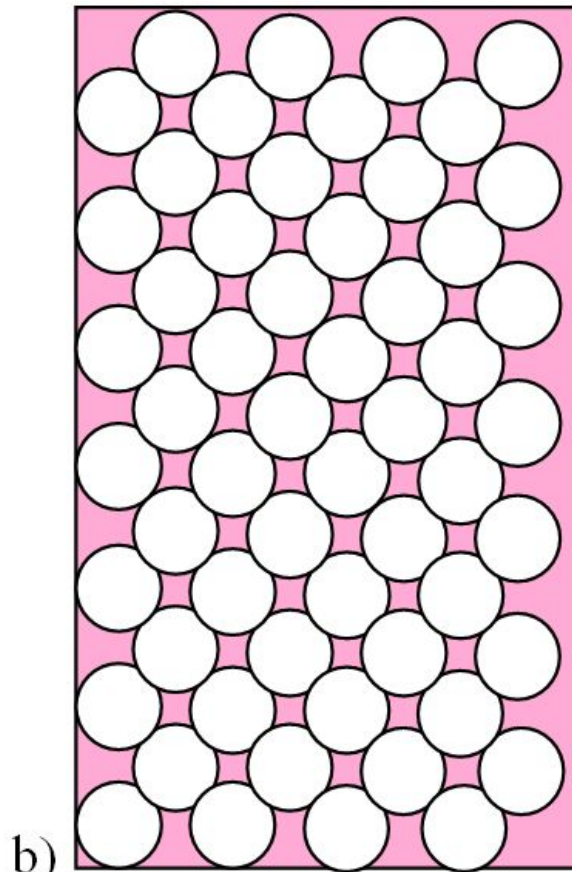
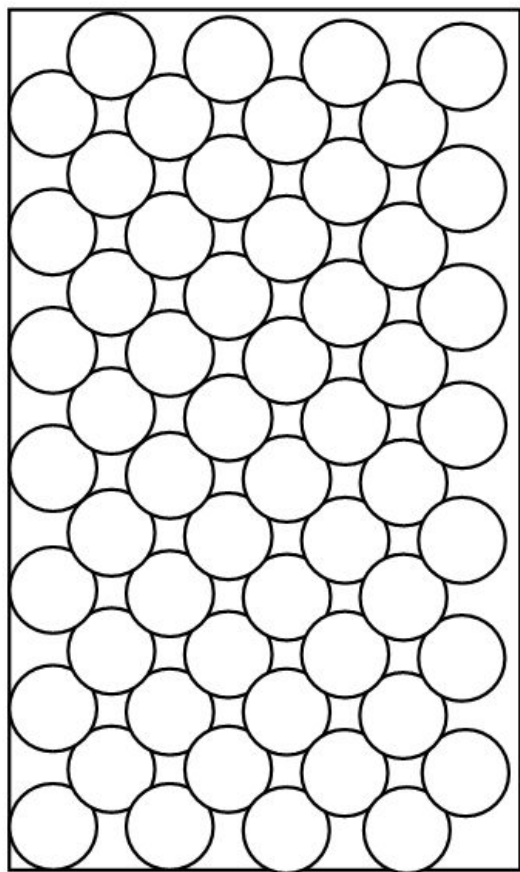


Ma et al., Appl. Phys. Lett. 83, 3770 (2003)

СХЕМЫ ВВЕДЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ ИЛИ МЕТАЛЛОВ В ПОРЫ ИСКУССТВЕННЫХ ОПАЛОВ



СОЗДАНИЕ МАССИВОВ УПОРЯДОЧЕННЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК



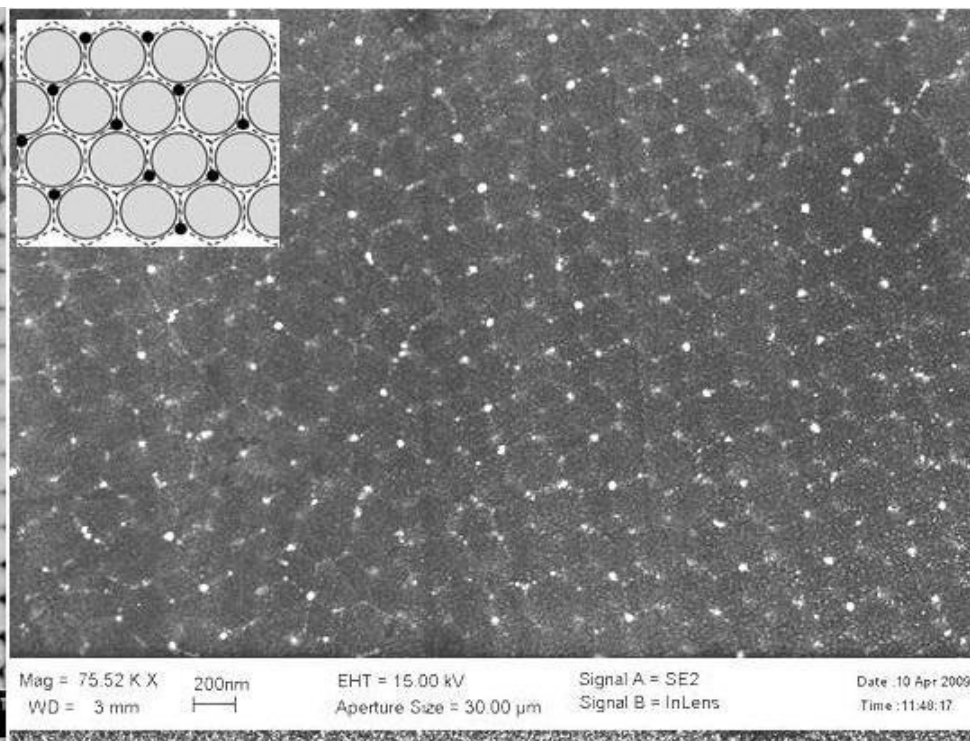
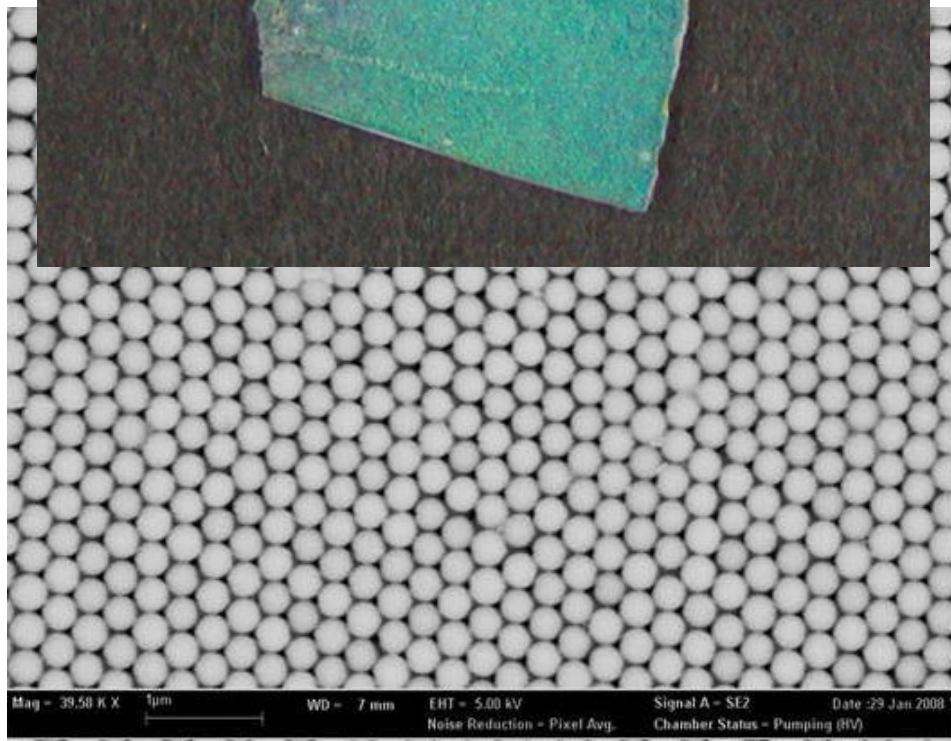
a)

b)

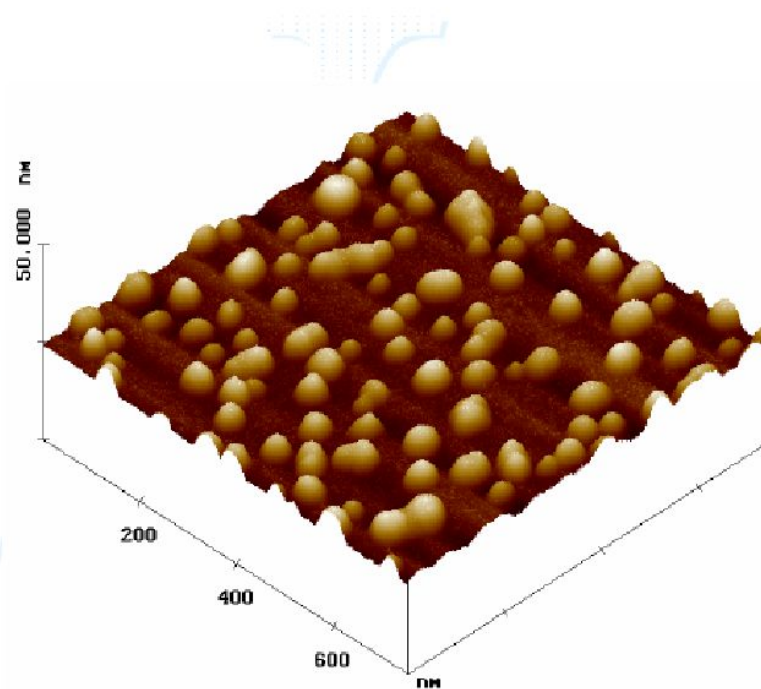
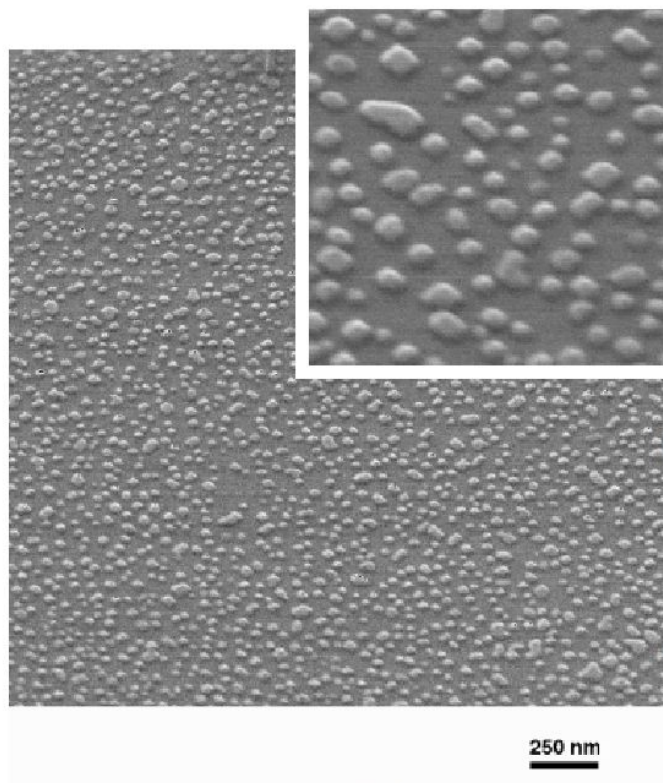
c)



Искусственный опал, заполненный квантовыми точками «углерод-ZrO₂»

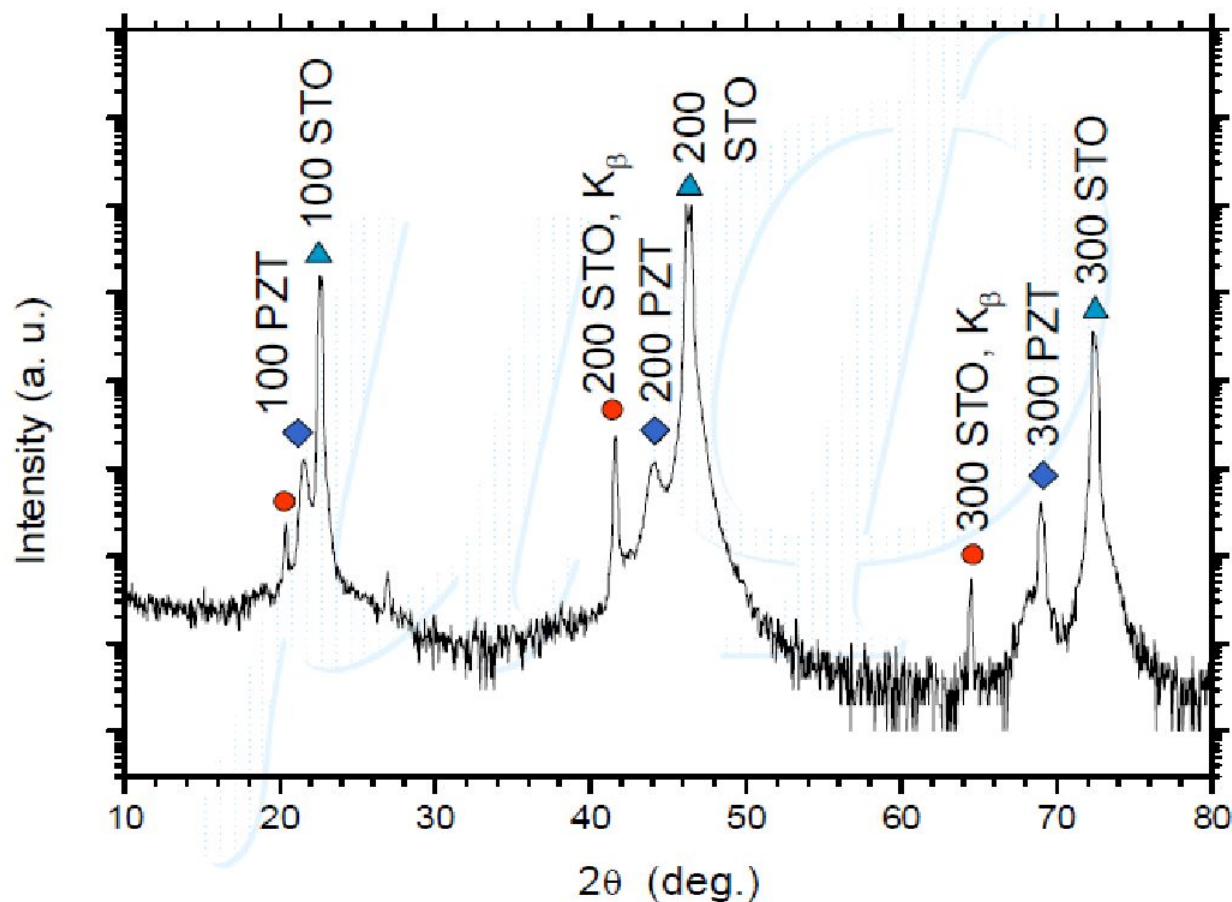


ИЗГОТОВЛЕНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР: МЕТОДЫ САМООРГАНИЗАЦИИ



self-assembled PZT structures obtained by CSD

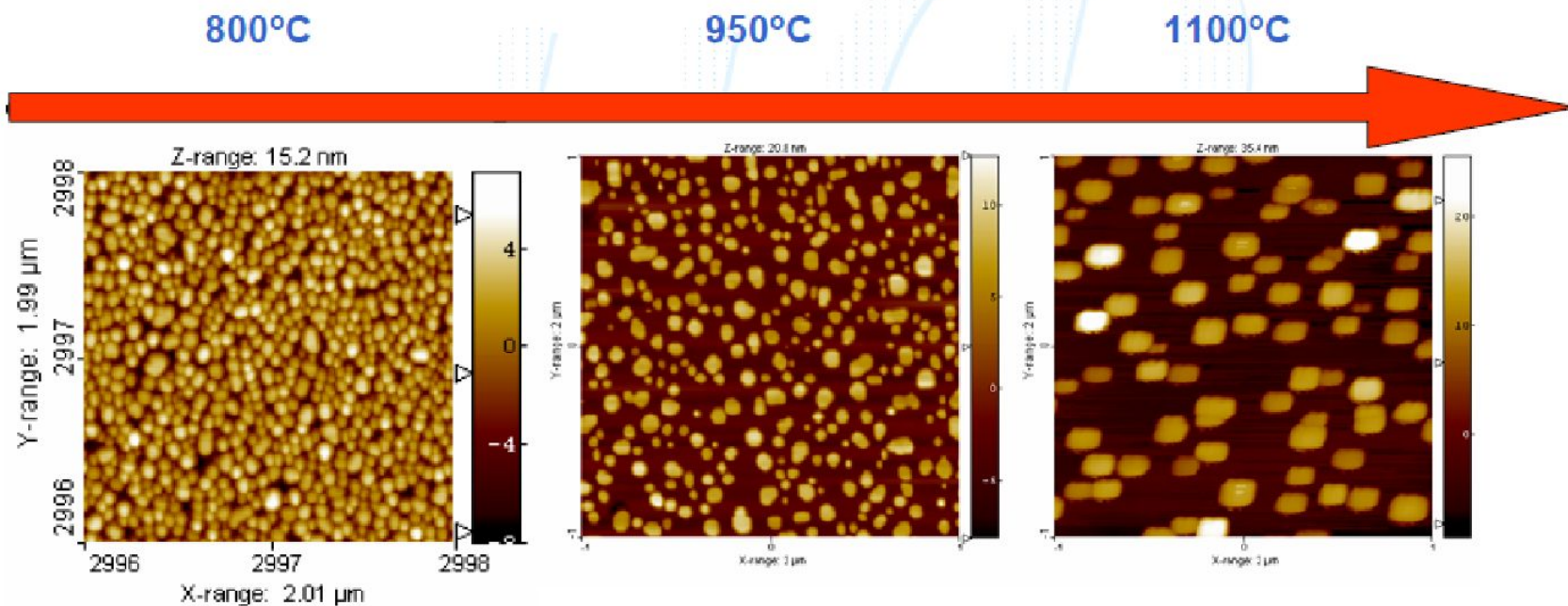
ИЗГОТОВЛЕНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР: МЕТОДЫ САМООРГАНИЗАЦИИ



X-ray diffraction pattern

ИЗГОТОВЛЕНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР: МЕТОДЫ САМООРГАНИЗАЦИИ

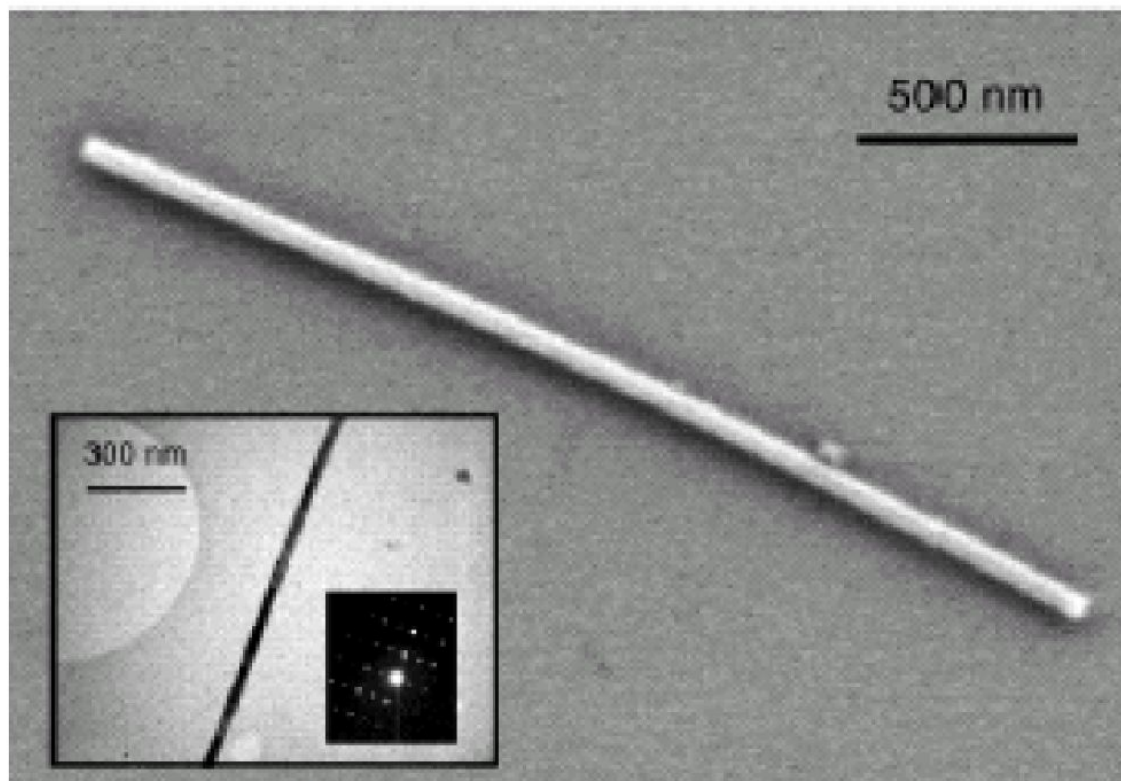
Влияние температуры отжига



СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ НАНОСИСТЕМЫ

Нанопровод

а

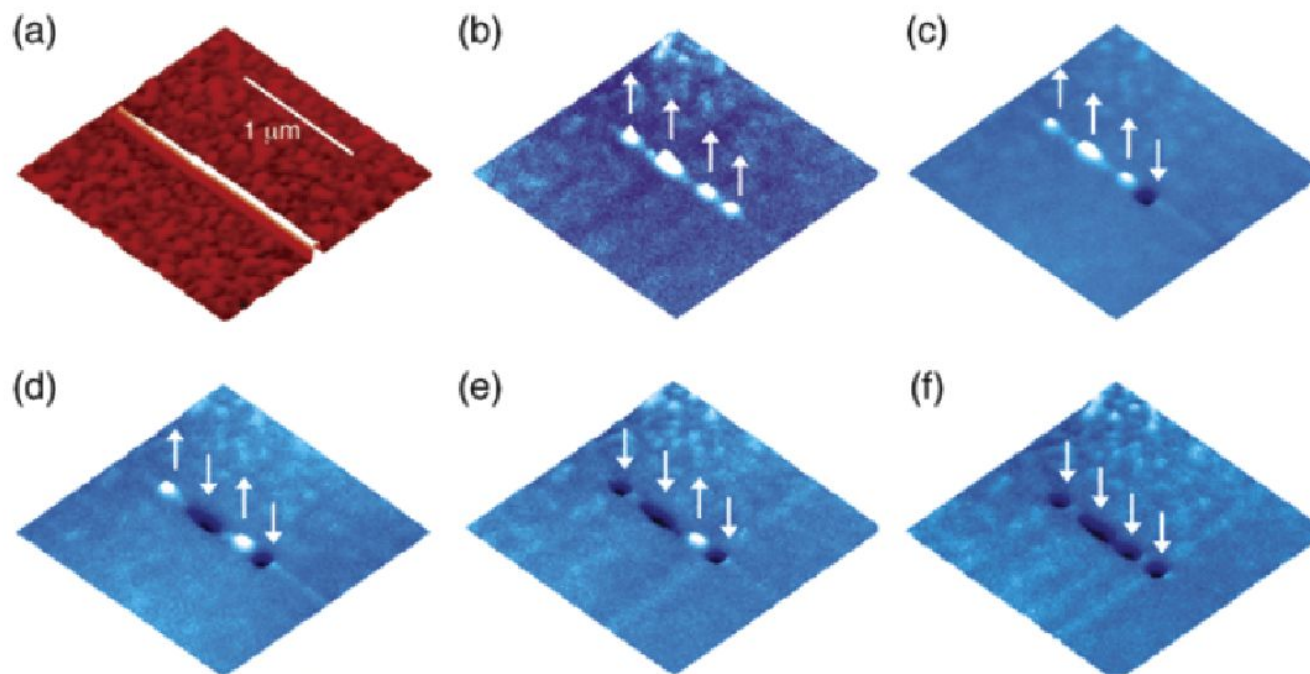


H. Park, Harvard University
Nanoletters 2, 447 (2002)

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ НАНОСИСТЕМЫ

Нанопровод

а



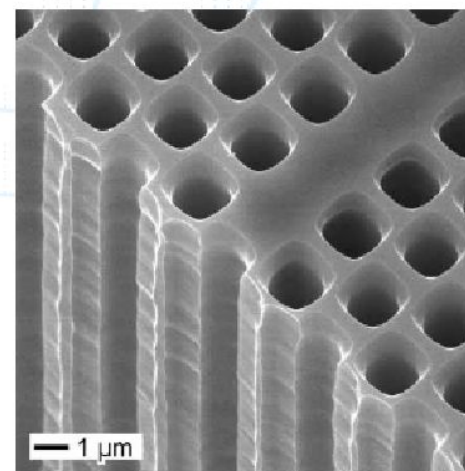
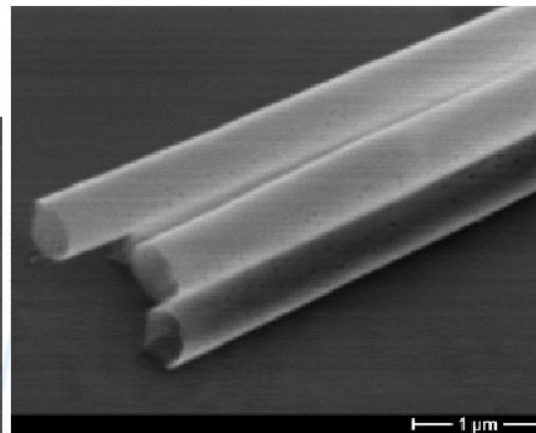
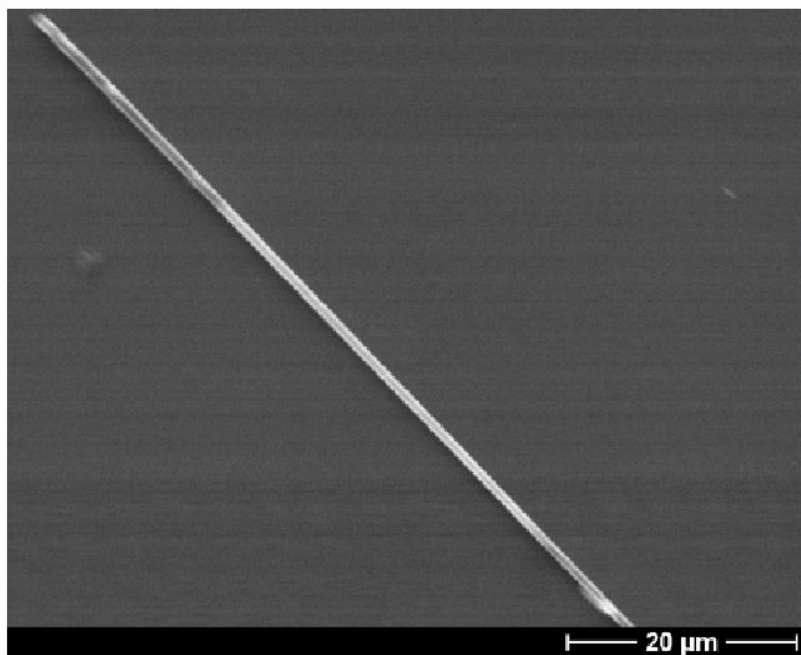
H. Park, Harvard University
Nanoletters 2, 447 (2002)

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ НАНОСИСТЕМЫ

Нанотрубки

и

High aspect ratio



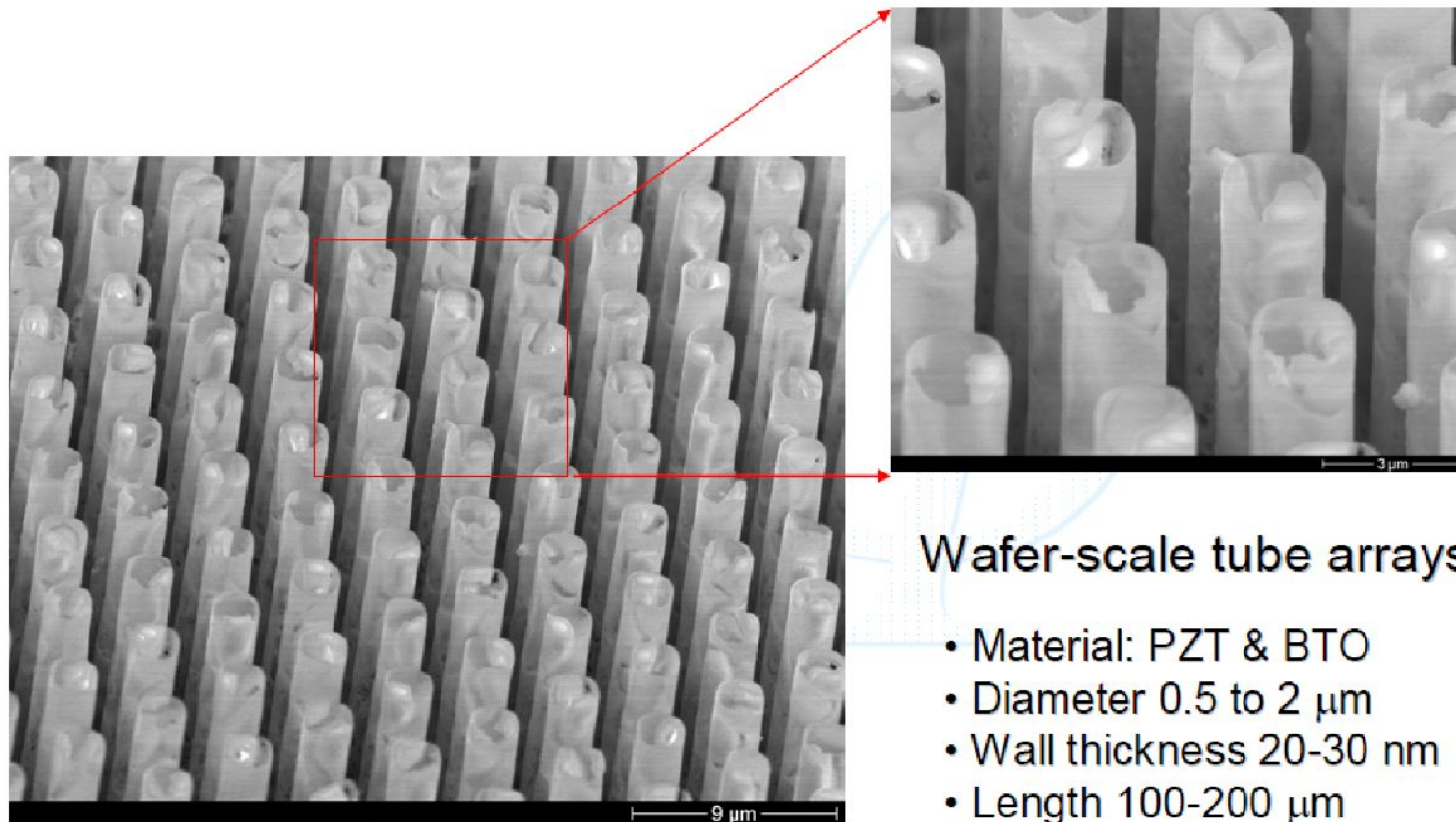
Luo et al. APL 83, 440 (2003)

Si template

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ НАНОСИСТЕМЫ

Нанотрубки

и

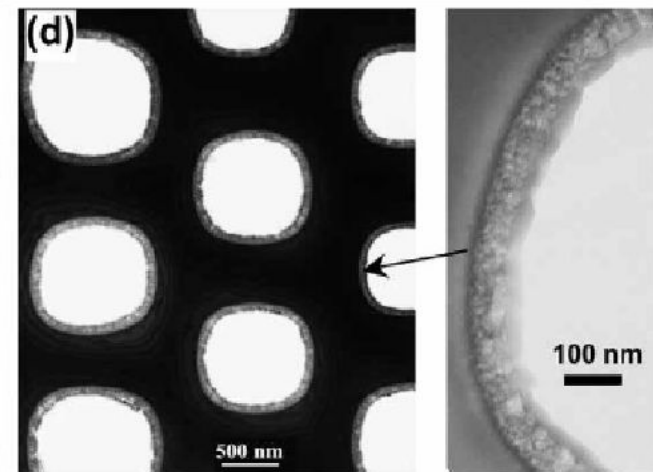
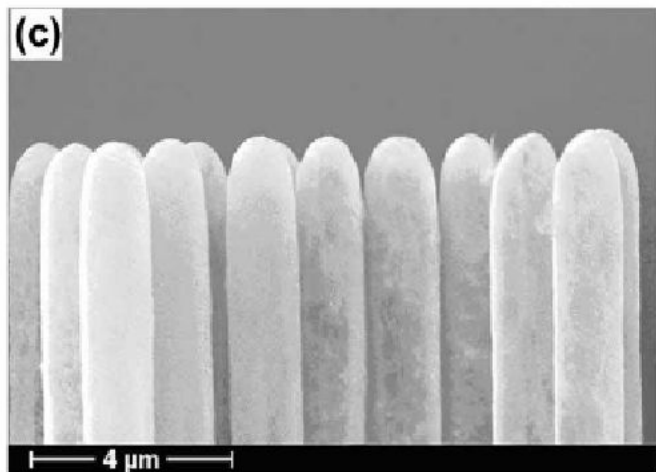
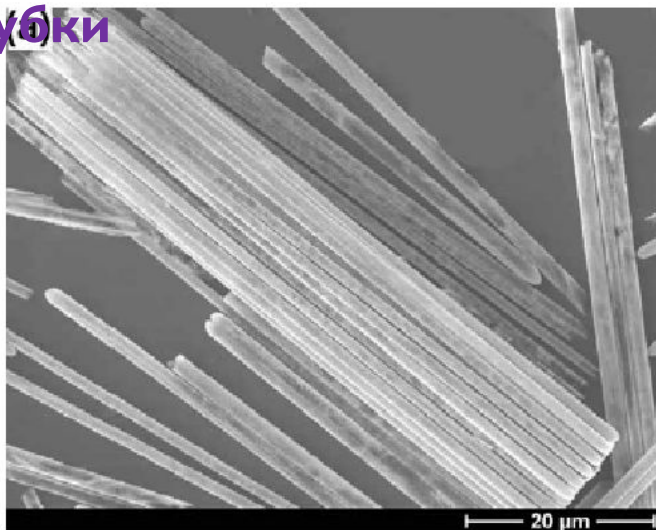


Wafer-scale tube arrays

- Material: PZT & BTO
- Diameter 0.5 to 2 μm
- Wall thickness 20-30 nm
- Length 100-200 μm

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ НАНОСИСТЕМЫ

Пьезоэлектрические нанотрубки



СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ НАНОСИСТЕМЫ

Пьезоэлектрические нанотрубки

