

УДК 621.38-022.532

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНОЙ ФЕРРОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК BiFeO_3 МЕТОДАМИ ПЬЕЗОСИЛОВОЙ И РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Агеев О.А., Алябьева Н.И., Коломийцев А.С., Ткачук В.В.

ИНЭиП ЮФУ «Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, Южный федеральный университет», Таганрог, e-mail: ageev@sfsedu.ru

В работе представлены результаты экспериментальных исследований ферроэлектрической доменной структуры BiFeO_3 методами пьезо-силовой и растровой электронной микроскопии. Показаны возможности отображения вертикального и латерального пьезоотклика пленки BiFeO_3 на счет «обратного» пьезоэффекта методом пьезосилового микроскопии, а также отображения ферроэлектрической доменной структуры пленок BiFeO_3 методом растровой электронной микроскопии с использованием системы TLD-BSC в качестве детектора отраженных электронов. Было установлено, что за счет упругого взаимодействия электронного пучка с поверхностью BiFeO_3 формируется пироэлектрический потенциал, который отображает неоднородно направленные домены. Определено, что при 0° поворота образца относительно TLD детектора отображается вертикальная составляющая поляризации BiFeO_3 , при повороте образца на 15° относительно TLD детектора отображается латеральная составляющая поляризации BiFeO_3 . Полученные результаты пьезосилового и растровой электронной микроскопии коррелируют между собой, а значит могут быть использованы как независимые для исследования пьезоэлектрических характеристик материалов.

Ключевые слова: нанотехнологии, зондовая нанодиагностика, пьезо-силовая микроскопия, ферроэлектрическая доменная структура, BiFeO_3 , растровая электронная микроскопия

INVESTIGATION OF FERROELECTRIC DOMAIN STRUCTURE OF BiFeO_3 FILM BY PIEZO-FORCE AND SCANNING ELECTRON MICROSCOPY

Ageev O.A., Alyabyeva N.I., Kolomiitsev A.S., Tkachuk V.V.

SFU «Southern Federal University, Institute of nanotechnology electronics and instrumentation», Taganrog, e-mail: ageev@sfsedu.ru

This work presents the results of experimental studies of ferroelectric domain structure of BiFeO_3 by piezo-force and scanning electron microscopy. We have shown the possibility of visualisation of the vertical and lateral piezoelectric response of BiFeO_3 film as result of «reverse» piezo-effect by piezo-force microscopy, as well as visualisation of the ferroelectric domain structure of BiFeO_3 films by scanning electron microscopy by TLD-BSC system as electron detector. It was found that due to the elastic interaction of the electron beam with the surface of BiFeO_3 , pyroelectric potential was formed and its make possibility to displays heterogeneously directed domains. Determined that at 0° tilt of the sample relatively to TLD detector the vertical component of the polarization of BiFeO_3 can be detected, as well as when the sample tilt at 15° relatively to TLD detector the lateral component of the polarization of BiFeO_3 can be detected. The results of piezo-force and scanning electron microscopy are correlated. Obtained results can be useful to study the characteristics of piezoelectric properties of different materials.

Keywords: nanotechnology, nanodiagnostic, piezo-force microscopy, ferroelectric domain structure, BiFeO_3 , scanning electron microscopy

Задача исследования пьезоэлектрических свойств ферроэлектрических пленок актуальна для применения на начальных этапах создания элементов памяти типа FeRAM и ReRAM [3, 4].

Одним из наиболее перспективных способов исследования ферроэлектрической доменной структуры (ФДС) является пьезо-силовая микроскопия (ПСМ), которая наряду с визуализацией распределения ФДС позволяет определять направление векторов поляризации и рассчитывать значения пьезоэлектрических коэффициентов [5, 7]. Принцип работы метода ПСМ основан на формировании локального электрического поля под острием кантилевера путем приложения к кантилеверу переменного напряжения $(-1...1)$ В. В зависимости от режима работы ПСМ, за счет «обратного» пьезоэффекта, поверхность ферроэлектрического образца вертикально или латерально деформируется,

что детектируется посредством анализа смещения пятна лазера ПСМ по DFL и LF осям фотодетектора соответственно. Значения деформации поверхности определяют пьезоэлектрические свойства материалов и отображаются в виде ПСМ сигналов пьезо-амплитуды и фазы [5, 7]. Несмотря на достоинства практического применения данного метода, измерения осложняются необходимостью подбора оптимальных режимов сканирования и неоднозначной интерпретацией получаемых результатов [5–7]. ПСМ сигналы пьезоамплитуды зачастую содержат артефакты, обусловленные наличием дополнительных полей: локального электростатического и нелокального емкостного [1]. Таким образом, для достоверного определения распределения ФДС необходимо проводить дополнительные исследования.

Таким образом, целью данной работы являлись исследования ферроэлектриче-

ской доменной структуры пленки BiFeO_3 методами пьезосиловой и растровой электронной микроскопии.

Материалы и методы исследований

Исследование ФДС пленки BiFeO_3 методом ПСМ осуществлялось на зондовой нанолaborатории (СЗМ) Ntegra (НТ-МДТ, Россия). В качестве зондового датчика использовался кантилевер марки NSG11 с проводящим Pt покрытием. Вертикальный и латеральный пьезоотклик BiFeO_3 детектировался ПСМ сигналом пьезоамплитуды, который отображал не только доменные стенки, но и направление векторов поляризации относительно середины пьезоамплитудной шкалы. Для такого режима работы СЗМ подбиралась частота модуляции кантилевера относительно пьезорезонансной частоты. В данном случае частота модуляции кантилевера составила 100 кГц при пьезорезонансной частоте колебания системы кантилевер-образец 2,5 кГц.

Для исследования ФДС методом ПСМ на поверхности BiFeO_3 был выбран участок размером 9×9 мкм и сформирована маркерная область размером 5×5 мкм, облегчающая поиск выбранного участка при РЭМ исследовании. Маркерная область состоит из ФДС с переориентированными векторами поляризации, путем сканирования методом ПСМ области размером 5×5 мкм с одновременной подачей постоянного напряжения -8 В к проводящему кантилеверу.

Исследование ФДС BiFeO_3 методом РЭМ осуществлялось на растровом электронном микроскопе Nova NanoLab 600 (FEI, Нидерланды). Для визуализации

ФДС параметры электронного пучка составили 5 кВ, 0,40 нА. В качестве детектора использовался Through Lens Detector (TLD), изображение формировалось при помощи системы Backscatter Electron Imaging (BSE). Такой способ позволяет получать контраст изображения путем регистрации упругого взаимодействия между электронным пучком и образцом [2]. По сравнению с системой получения изображения вторичными электронами данная система позволяет отображать упругие свойства материалов, с слабой чувствительностью к морфологии поверхности исследуемого образца.

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1, а представлено ПСМ изображение вертикального пьезоотклика BiFeO_3 , полученное в направлении сканирования $[100]$ выбранного участка с маркерной областью. Видно, что домены точек 1 и 2, 3 находятся выше середины пьезоамплитудной шкалы, что соответствует направлению векторов поляризации вверх P^+ , тогда как пьезоамплитуда в точке 4 соответствует направлению вектора поляризации вниз P^- [7].

На рис. 1, б представлено ПСМ изображение латерального пьезоотклика BiFeO_3 , полученное в направлении сканирования $[\bar{1}\bar{1}0]$.

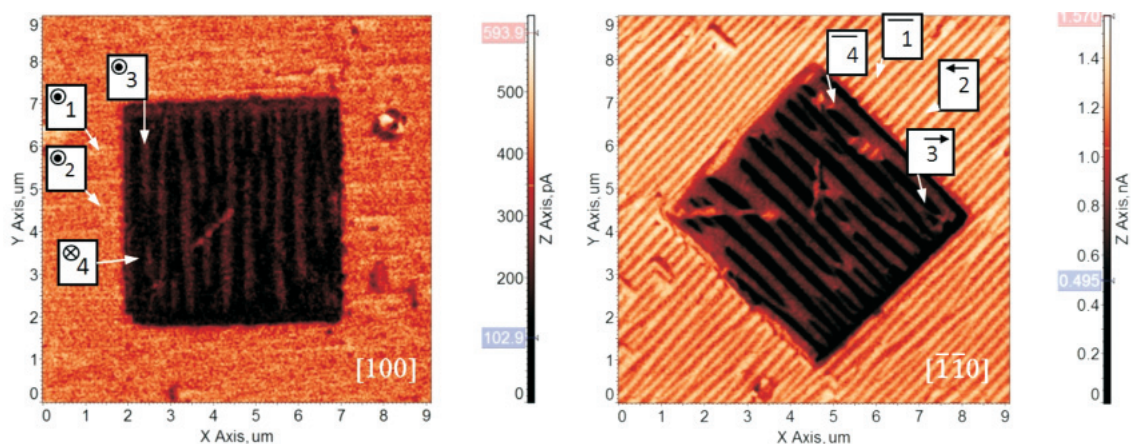


Рис. 1. ПСМ изображение ФДС BiFeO_3 :
а – вертикальный пьезоотклик; б – латеральный пьезоотклик

Анализ ПСМ изображения показал, что пьезоамплитуда доменов точек 1 и 4 лежит на середине амплитудной шкалы, что отображает отсутствие латерального смещения поверхности пленки BiFeO_3 при продольном расположении доменов (рис. 2). Значение пьезоамплитуды доменов точки 2 отражает латеральный пьезоотклик пленки BiFeO_3 , направленный влево, соответственно пьезоамплитуда доменов точки 3 отра-

жает латеральный пьезоотклик, направленный вправо (рис. 2).

Таким образом, анализ ПСМ изображений позволил схематически отобразить трехмерную ориентацию векторов поляризации ФДС пленки BiFeO_3 (рис. 2).

На рис. 3, представлены РЭМ-изображения выбранного ранее участка с маркером, полученные при разном угле наклона подложки BiFeO_3 относительно

TLD детектора. Видно, что оба РЭМ изображения имеют доменный контраст, который обусловлен проявлением упругих свойств BiFeO_3 в результате упругого взаимодействия электронного пучка с его по-

верхностью, приводящего к локальному нагреву BiFeO_3 , и, как следствие, возникновению пироэлектрического потенциала, который отображает неоднородно направленные домены.

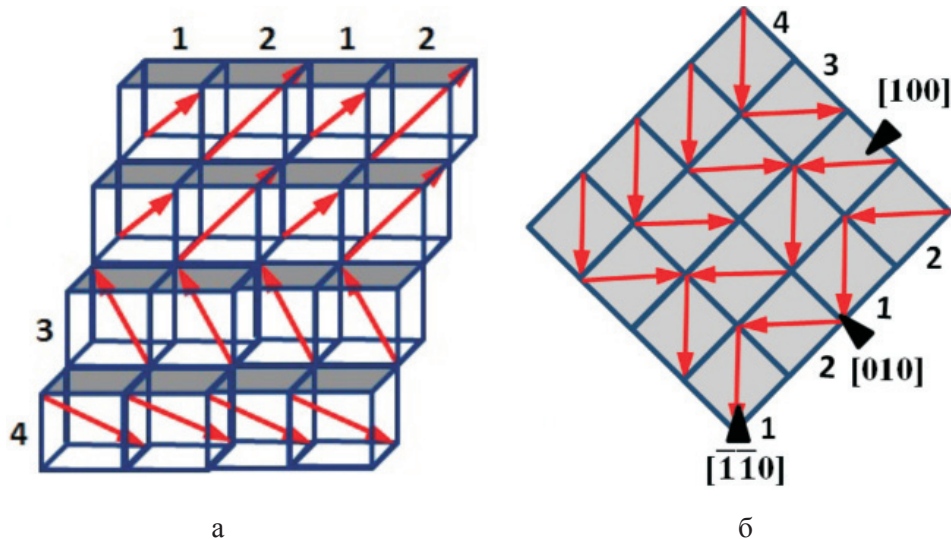


Рис. 2. Схематическое изображение распределения ФДС BiFeO_3 и векторов поляризации доменов типа 1, 2, 3 и 4: а – 3 D; б – 2 D, вид сверху

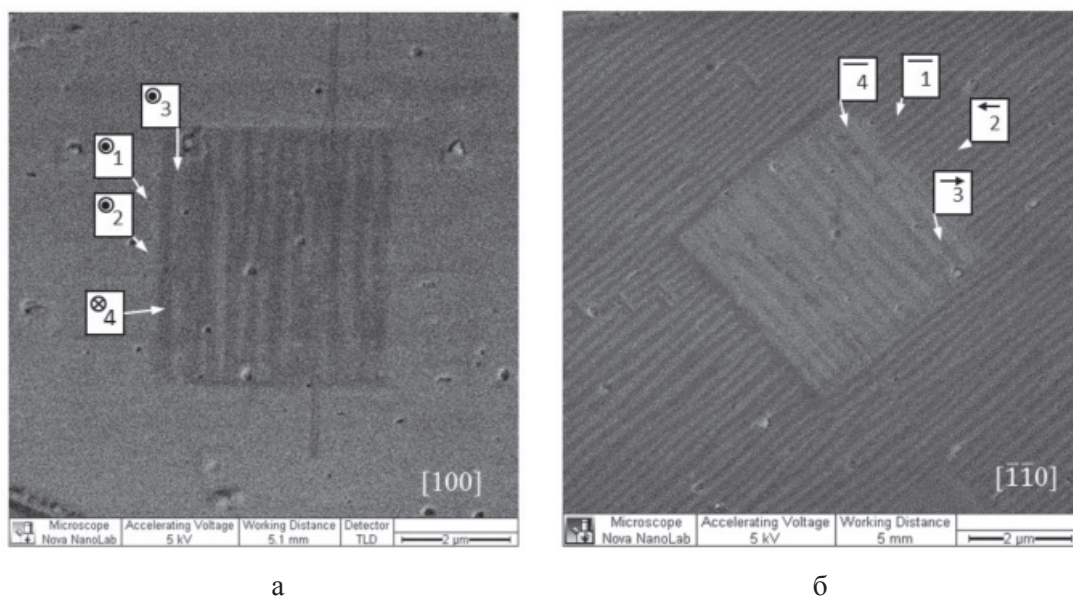


Рис. 3. РЭМ изображения, полученные TLD-BSC детектором, с разным углом наклона подложки: а – 0° ; б – 15°

При этом изменение угла наклона подложки BiFeO_3 относительно TLD детектора приводит к различному отображению доменного контраста, возбуждая проявление вертикального пьезоэффекта при 0° , (рис. 3, а) и латеральный пьезоэффект при 15° (рис. 3, б).

Полученные РЭМ-изображения распределения ФДС пленки BiFeO_3 , отражающие, при разном угле наклона подложки BiFeO_3 относительно TLD детектора, вертикальный и латеральный пьезоэффект, коррелируют с распределением ФДС пленки BiFeO_3 , полученным методом ПСМ (рис. 1).

Таким образом, РЭМ может использоваться в качестве независимого метода визуализации доменной структуры ферроэлектрических материалов.

Заключение

Результаты исследования ФДС пленки BiFeO_3 позволили продемонстрировать возможности метода ПСМ и отображение вертикальной и латеральной деформации поверхности за счет «обратного» пьезоэффекта, что при комплексном анализе позволяет определять трехмерную ориентацию векторов поляризации. Кроме того, были продемонстрированы возможности растровой электронной микроскопии в отображении распределения ФДС пленки BiFeO_3 за счет упругого взаимодействия электронного пучка с поверхностью ферроэлектрика и проявлении его упругих свойств. При этом параметры электронного пучка составили 5 кВ, 0,40 нА, в качестве системы визуализации был выбран детектор TLD в сочетании с BSC. Показано, что исследование ФДС BiFeO_3 при угле -0° наклона подложки относительно TLD позволяет отражать вертикальный пьезоотклик BiFeO_3 , при наклоне подложки 15° – латеральный пьезоотклик. Полученные результаты исследования ФДС BiFeO_3 методами ПСМ и РЭМ коррелируют между собой.

Таким образом, метод РЭМ может применяться для визуализации ФДС в качестве независимого.

Благодарность. Результаты получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования и Научно-образовательного центра «Нанотехнологии», Института Нанотехнологий, Электроники и Приборостроения, Южного Федерального Университета (г. Таганрог).

Список литературы

1. Агеев О.А., Сюрик Ю.В., Климин В.С., Федотов А.А. Получение нанокompозитных полимерных материалов, модифицированных углеродными наноструктурами, на основе нанофаб НТК-9 // Известия Южного федерального университета. Технические науки. – 2009. – № 1. – С. 135–142.
2. Коноплев Б.Г., Агеев О.А. Элионные и зондовые нанотехнологии для микро- и наносистемной техники // Из-

вестия Южного федерального университета. Технические науки. – 2008. – № 12. – С. 165–175.

3. An Quan Jiang, Can Wang, Kui Juan Jin, et al. A resistive memory in semiconducting bifeo₃ thin-film capacitors // Adv. Mater. – 2011. – № 23. – P. 1277–1281.

4. Can Wang, Kui-juan Jin, Zhong-tang Xu, et al. Switchable diode effect and ferroelectric resistive switching in epitaxial BiFeO₃ thin films // Applied Physics Letters 98. – 2011. – № 192901. – P. 1–3.

5. Jesse S., Baddorf A. P., Kalinin S. V. Dynamic behaviour in piezoresponse force microscopy // Nanotechnology. – 2006. – № 17. – P. 1615–1628.

6. Neaton J. B., Ederer C., Waghmare U. V., et al. First principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO₃ // Phys. Rev. – 2005. – B 71, 014113. – P. 1–8.

7. Sergei V. Kalinin, Brian J. Rodriguez, Stephen Jesse, et al., Vector Piezoresponse Force Microscopy // Microsc. Microanal. – 2006. – № 12. – P. 206–220.

References

1. Ageev O.A., Suric J.C., Klimin B.C., Fedotov A.A. Preparation of nanocomposite of polymeric materials modified by carbon nanostructures based on nanofab NTC-9 // Izvestia Uzhnogo federalnogo universiteta. Tehnicheskie nauki. 2009, no. 1, pp. 135–142.
2. Konoplev B.G., Ageev O.A. Elion and probe nanotechnology for micro-and nanosystem technology // Izvestia Uzhnogo federalnogo universiteta. Tehnicheskie nauki. 2008. no. 12, pp. 165–175.
3. An Quan Jiang, Can Wang, Kui Juan Jin, et al. A resistive memory in semiconducting bifeo₃ thin-film capacitors // Adv. Mater. 2011. no. 23. pp. 1277–1281.
4. Can Wang, Kui-juan Jin, Zhong-tang Xu, et al. Switchable diode effect and ferroelectric resistive switching in epitaxial BiFeO₃ thin films // Applied Physics Letters 98. 2011. no. 192901. pp. 1–3.
5. Jesse S., Baddorf A.P., Kalinin S.V. Dynamic behaviour in piezoresponse force microscopy // Nanotechnology. 2006. no. 17. pp. 1615–1628.
6. Neaton J.B., Ederer C., Waghmare U.V., et al. First principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO₃ // Phys. Rev. 2005. B 71, 014113. pp. 1–8.
7. Sergei V. Kalinin, Brian J. Rodriguez, Stephen Jesse, et al., Vector Piezoresponse Force Microscopy // Microsc. Microanal. 2006. no. 12. pp. 206–220.

Рецензенты:

Рындин Е.А., д.т.н., профессор кафедры конструирования электронных средств, ЮФУ, г. Таганрог;

Червяков Г.Г., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой радиотехнической электроники, ЮФУ, г. Таганрог.

Работа поступила в редакцию 06.03.2014.