



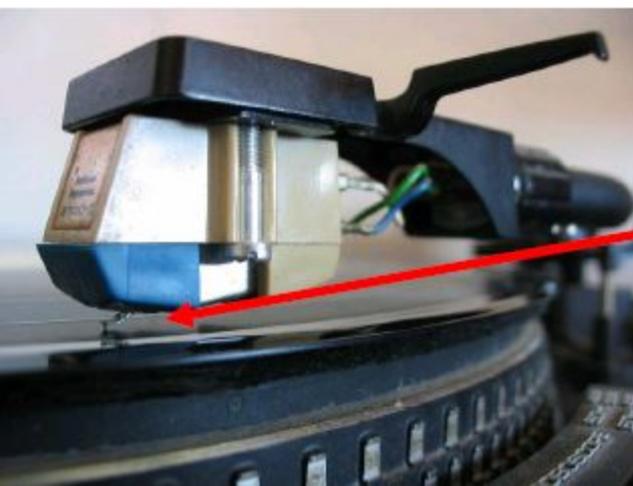
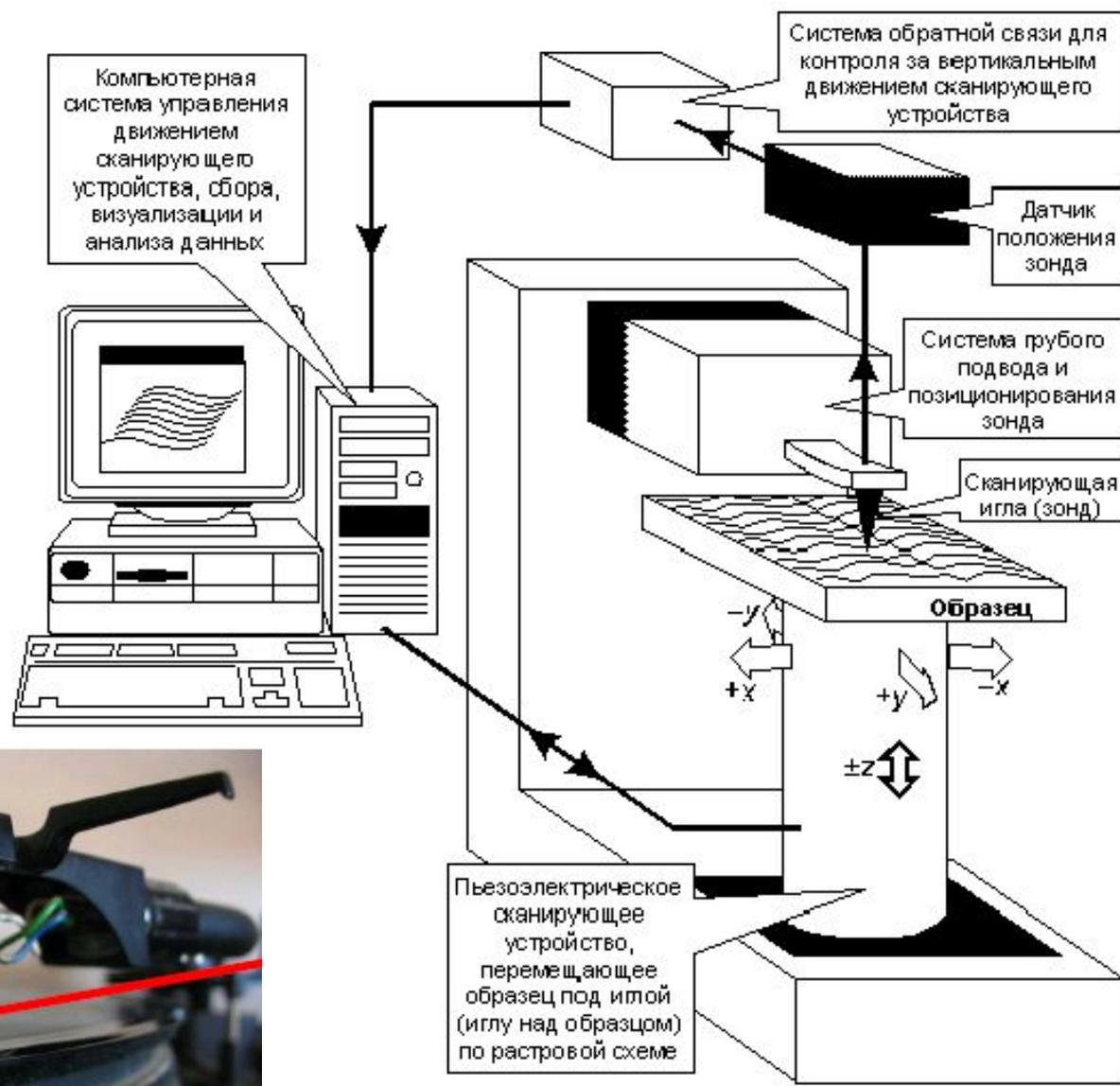
# МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ

МИКРОСКОПИЯ





*Энтони ван Левенгук (ок. 1680 г.)*

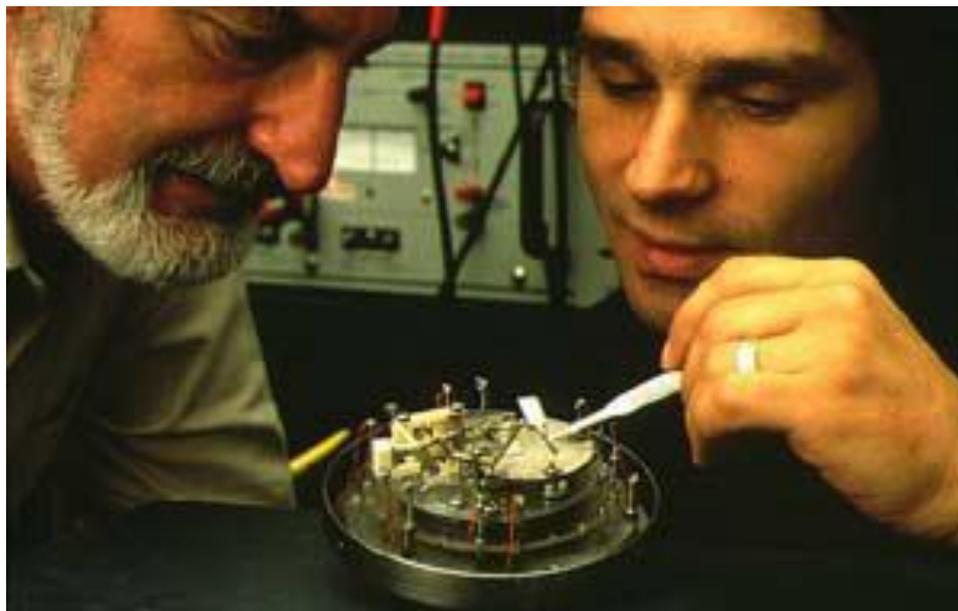




# СКАНИРУЮЩАЯ ТУННЕЛЬНАЯ МИКРОСКОПИЯ



Сканирующий туннельный микроскоп  
Heinrich Rohrer, Gerd K. Binnig  
Нобелевская премия по физике  
1986 г.



Назначение: измерение рельефа проводящих поверхностей  
с высоким пространственным разрешением

## Физические принципы СТМ

### **Туннельный эффект -**

прохождение частиц сквозь потенциальный барьер, когда полная энергия частиц меньше высоты этого барьера.

Рассмотрим падение пучка электронов на прямоугольный потенциальный барьер, для которого потенциальная энергия частиц:

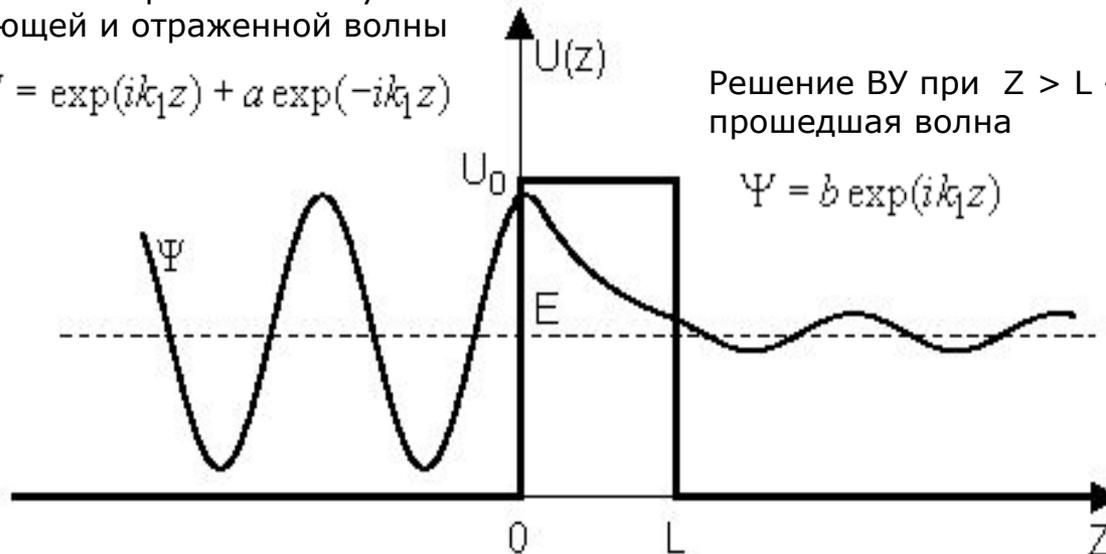
$$U(z) = \begin{cases} 0, & \text{при } z < 0; \\ U_0, & \text{при } 0 \leq z \leq L; \\ 0, & \text{при } z > L, \end{cases}$$

Решение ВУ при  $Z < 0$  – сумма падающей и отраженной волны

$$\Psi = \exp(ik_1z) + a \exp(-ik_1z)$$

Решение ВУ при  $Z > L$  – прошедшая волна

$$\Psi = b \exp(ik_1z)$$



$$\Psi = c \exp(k_2z) + d \exp(-k_2z)$$

Решение ВУ в области потенциального барьера

## Физические принципы СТМ

Чтобы вычислить коэффициент прозрачности необходимо решить уравнения Шредингера системы с учётом условий сшивки волновой функции на границах барьера. Для простоты примем амплитуду падающей волны за 1.

### стационарное уравнение Шредингера

$$\begin{cases} \ddot{\Psi} + k_1^2 \Psi = 0, & \text{при } z < 0; \\ \ddot{\Psi} - k_2^2 \Psi = 0, & \text{при } z \in [0, L]; \\ \ddot{\Psi} + k_1^2 \Psi = 0, & \text{при } z > L, \end{cases}$$

### коэффициент прозрачности барьера

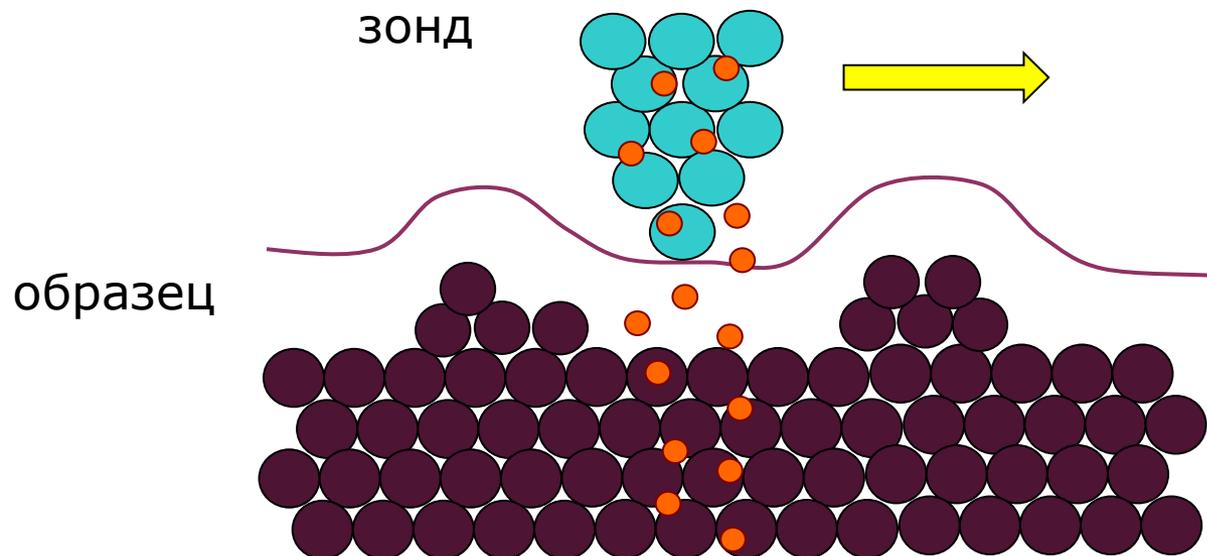
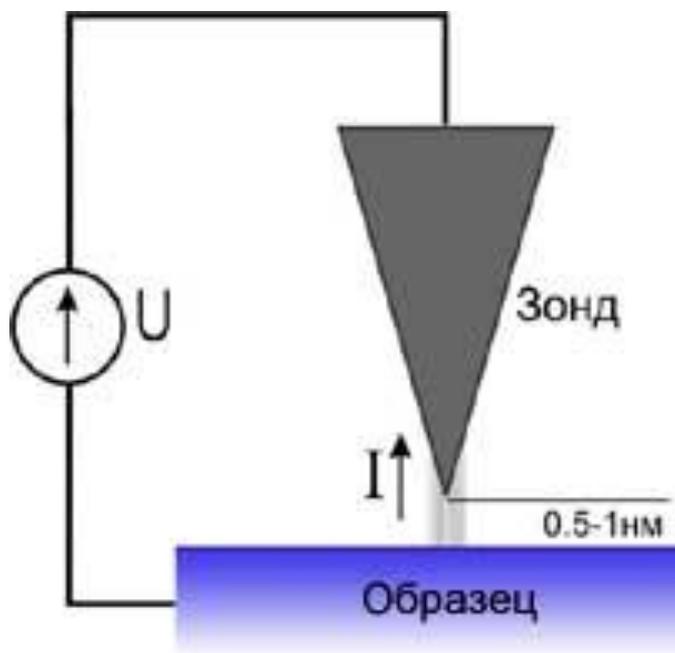
$$D = \frac{\text{плотность потока вероятности прошедших частиц}}{\text{плотность потока вероятности падающих частиц}}$$

$$\left| \frac{d^2 \hbar}{dz} \right| \ll 1 \quad D(E) \propto \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \int_{z_1}^{z_2} \sqrt{2m(U(z) - E)} dz \right\}$$

Коэффициент прозрачности прямоугольного барьера в случае, когда волновые вектора падающей и прошедшей волны совпадают, экспоненциально убывает с увеличением ширины барьера.

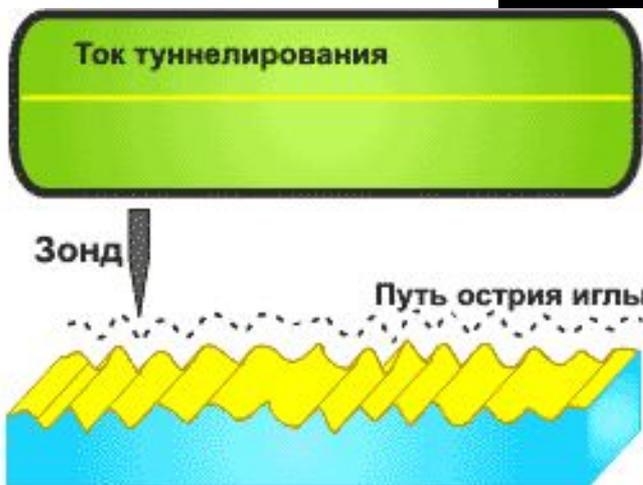
## Принцип работы СТМ

Характерные величины туннельных токов – 1 - 1000 нА при расстоянии 1-3 Å



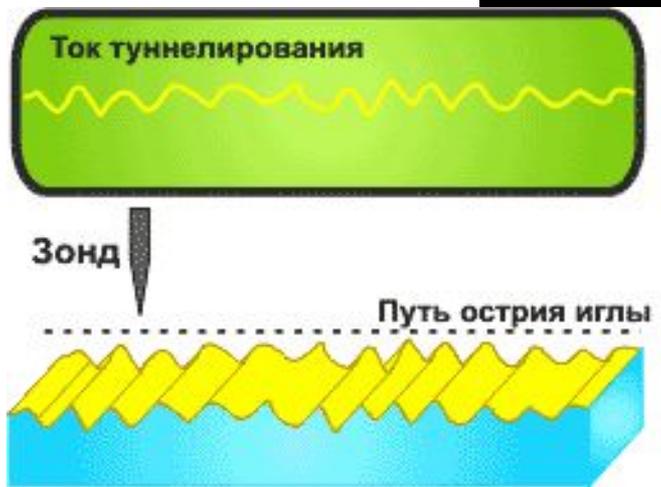
# Принцип работы СТМ

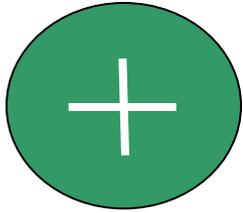
## Режим постоянного тока



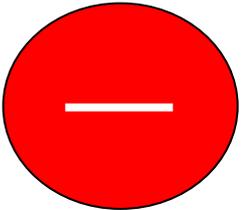
# Принцип работы СТМ

## Режим постоянной высоты

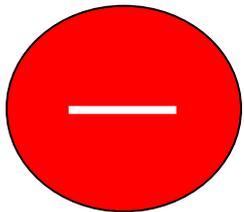




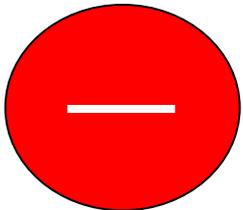
высокое (нм) пространственное разрешение методики



сложность интерпретации результатов измерений некоторых поверхностей, поскольку СТМ изображение определяется не только рельефом поверхности, но также и плотностью состояний, величиной и знаком напряжения смещения, величиной тока.



невозможность исследования непроводящих объектов (минимальная величина туннельных токов – до нА)



для качественной работы туннельного микроскопа необходимо выполнения ряда весьма строгих условий, в частности, работы в вакууме и специальной подготовки образца



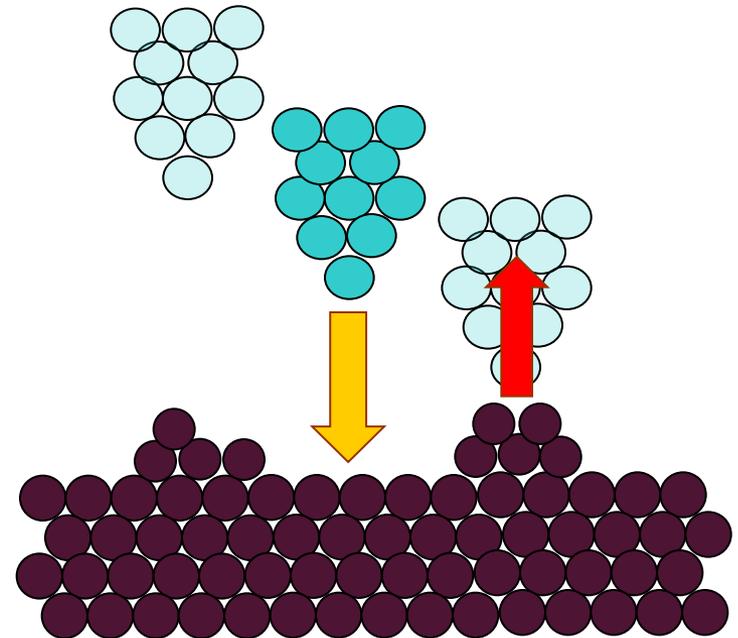
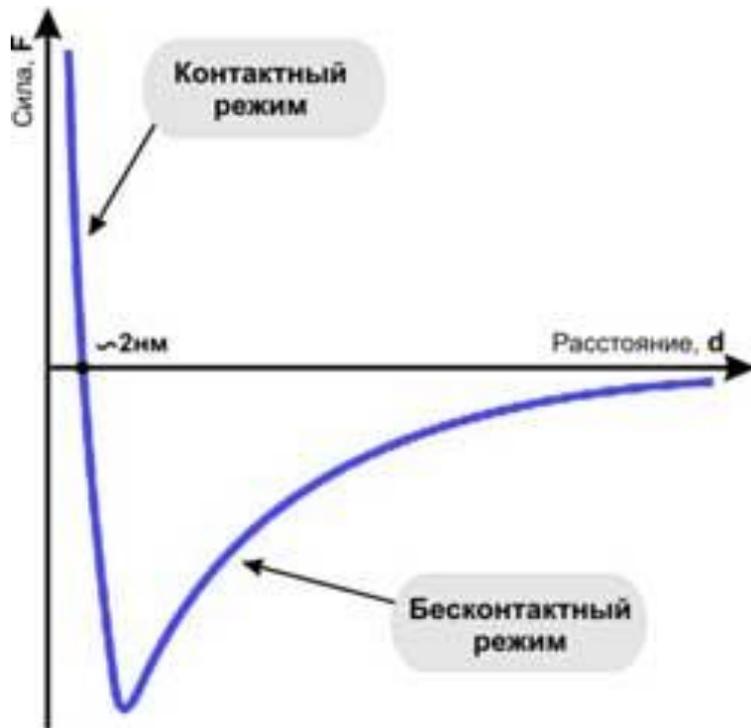
# АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ



# Физические принципы АСМ

## Силы межмолекулярного взаимодействия (силы Ван дер Ваальса)

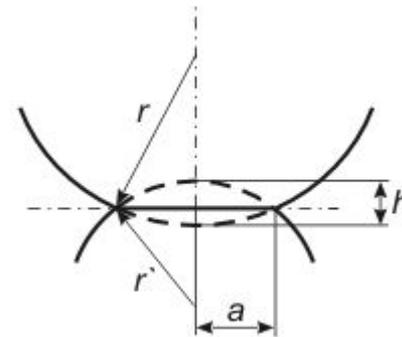
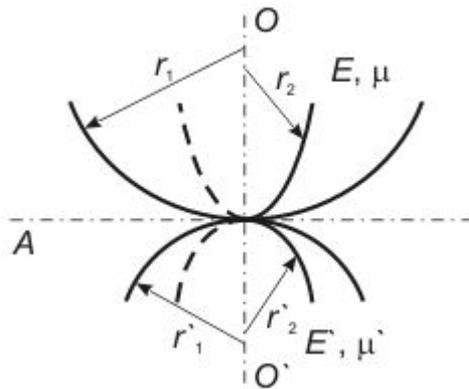
**Межмолекулярное взаимодействие** — взаимодействие между электрически нейтральными молекулами или атомами. Силы межмолекулярного взаимодействия впервые принял во внимание Я.Д. Ван дер Ваальс (1873) для объяснения свойств реальных газов и жидкостей



Зависимость силы межатомного взаимодействия от расстояния между острием и образцом

# Физические принципы АСМ

## Упругие деформации при контакте (задача Герца)

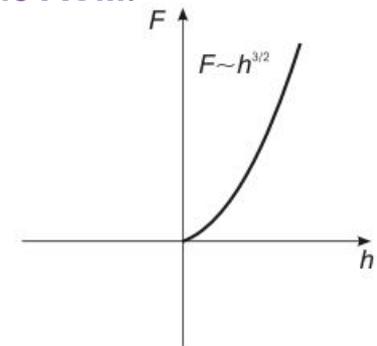


В месте "точечного" соприкосновения зонда с поверхностью образца образуется контактная площадка.

Решение задачи Герца позволяет найти радиус контактной площадки и величину прогиба в зависимости от приложенной нагрузки  $\Rightarrow$  **пространственное разрешение АСМ**.

Типичные значения в АСМ

- радиус зоны контакта до 10 нм;
- глубина проникновения до 20 нм;
- контактное давление до 10 ГПа.



# Кантеливер



77 ПМ

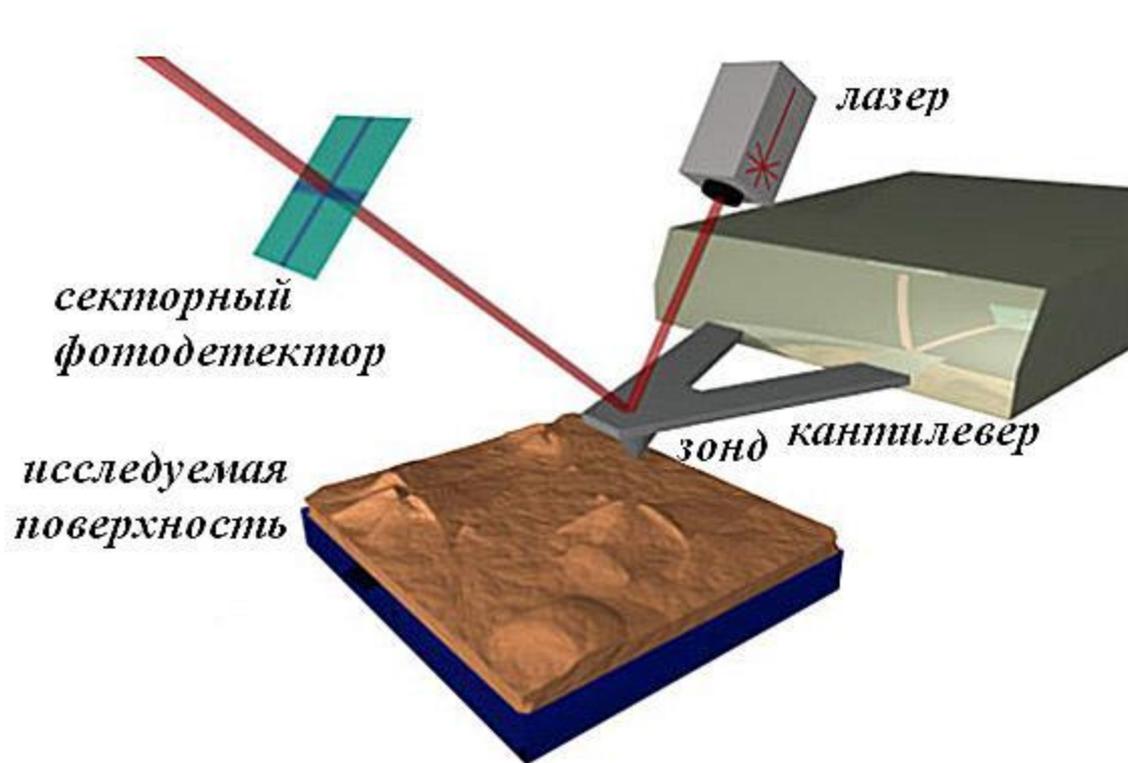
ых методик АСМ  
енных колебаний  
ра.

$$= \frac{33}{140} \text{ м}$$

Собственная частота

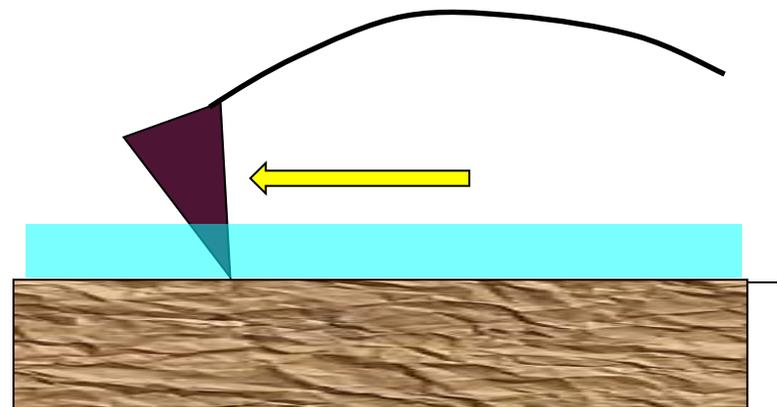
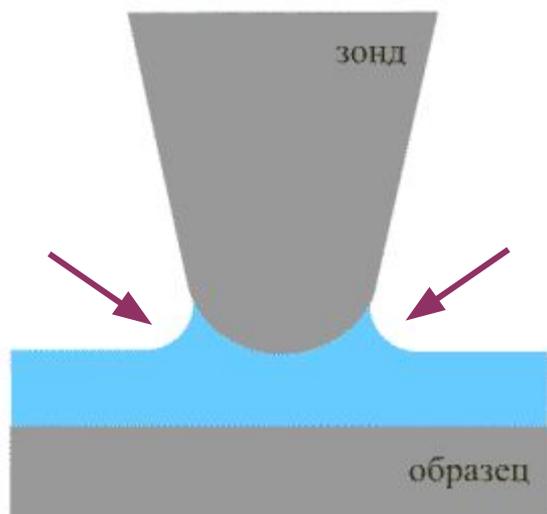
$$\omega_0 = \frac{0.29t}{l^2} \sqrt{\frac{E}{\rho}}$$

Закон Гука:  $F = - kx$



Принципиальная схема и общий вид атомно-силового микроскопа (НТ-МДТ).

## Капиллярная сила, действующая на зонд

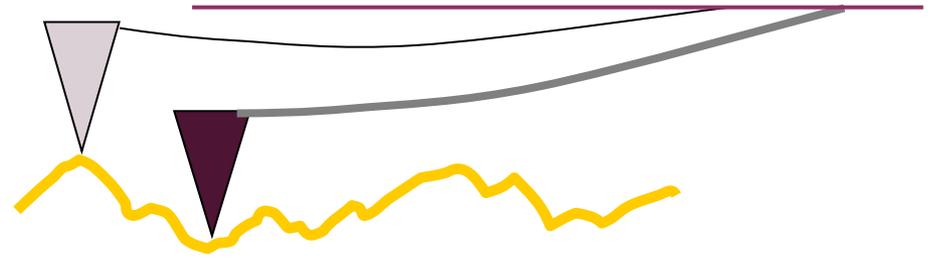


# Режимы работы АСМ

## Метод постоянной высоты

**+** Высокая скорость сканирования. Она ограничивается практически только резонансными свойствами кантилевера

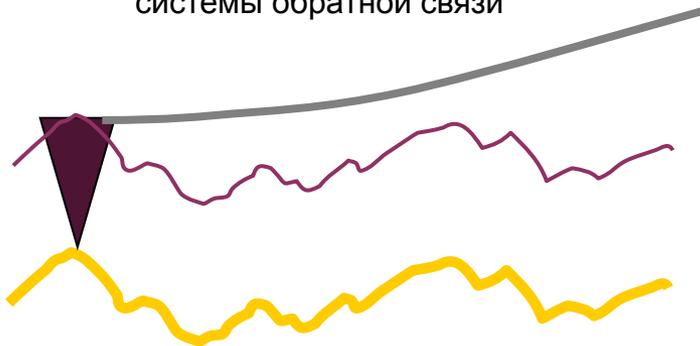
**-** Требование достаточной гладкости поверхности образцов



## Метод постоянной силы

**+** Возможность измерения не только рельефа, но и других характеристик (сил трения и проч.)

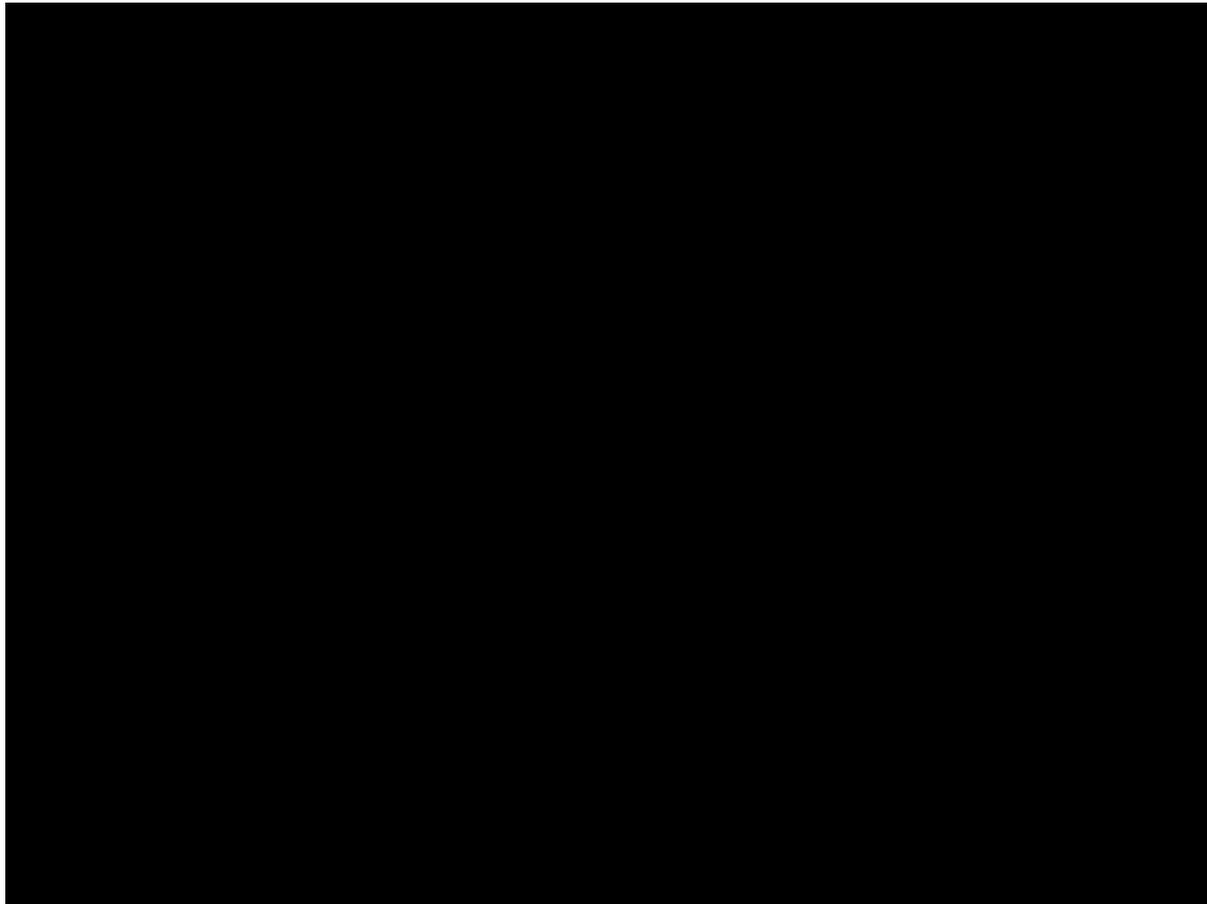
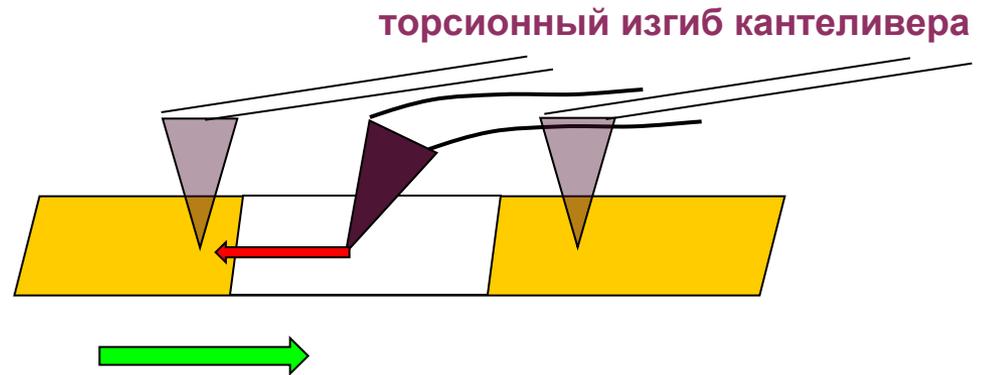
**-** Требование достаточной гладкости поверхности образцов  
Ограничение скорости сканирования временем отклика системы обратной связи



# Режимы работы АСМ

## Метод латеральных сил

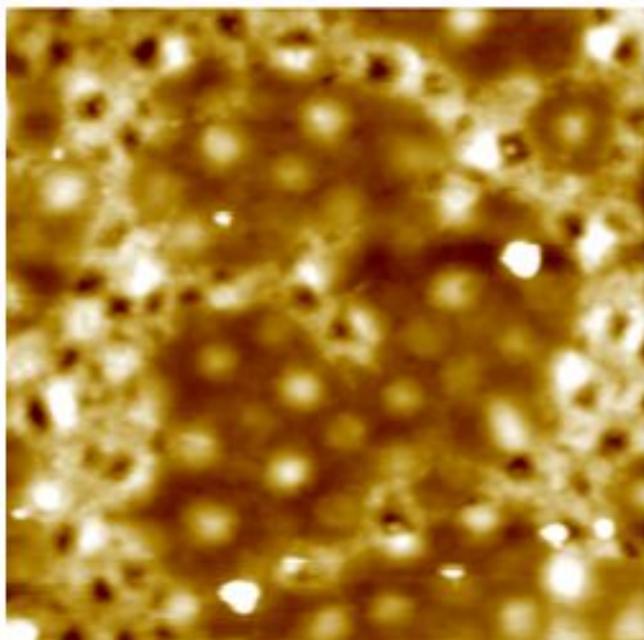
- ⊕ Достижение атомарного разрешения на слоистых материалах
- ⊖ Низкая скорость сканирования (требуется 2 прохода)



## Метод латеральных сил - пример

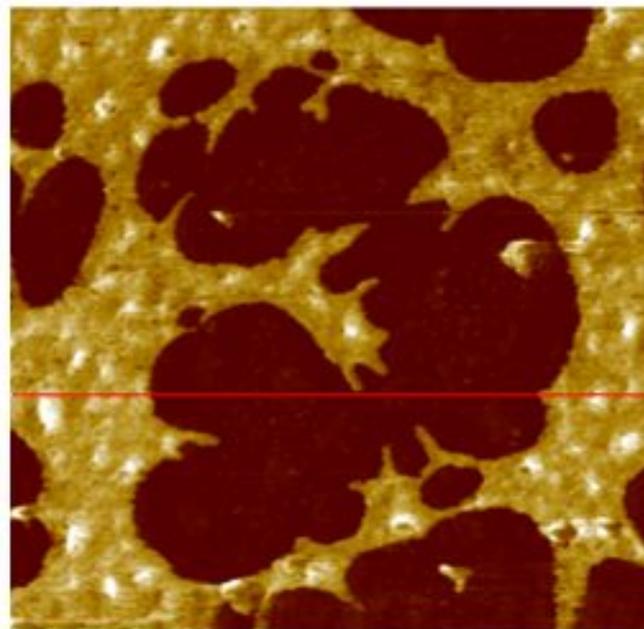
### Полимер на стекле

Topography

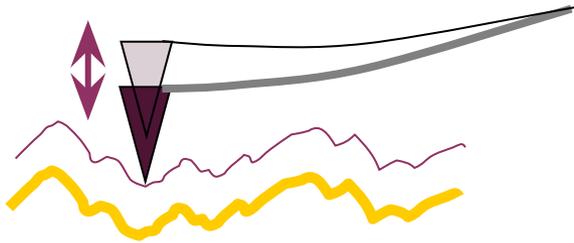


20  $\mu\text{m}$  x 20  $\mu\text{m}$

LFM



## Режимы работы АСМ: бесконтактный режим



Используется принцип определения «модуляции амплитуды»

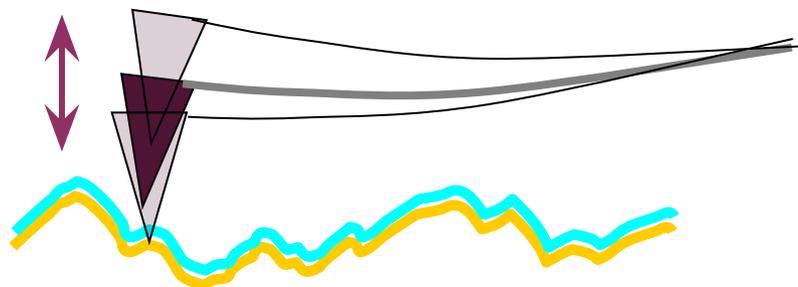
В пределе малых  $A$  при приближении кантилевера к образцу резонансная частота кантилевера  $f_0$  сдвигается на величину  $df$  к своему новому значению в соответствии с выражением

$$f_{\text{eff}} = f_0 (1 - F'(z)/k_0)^{1/2}$$

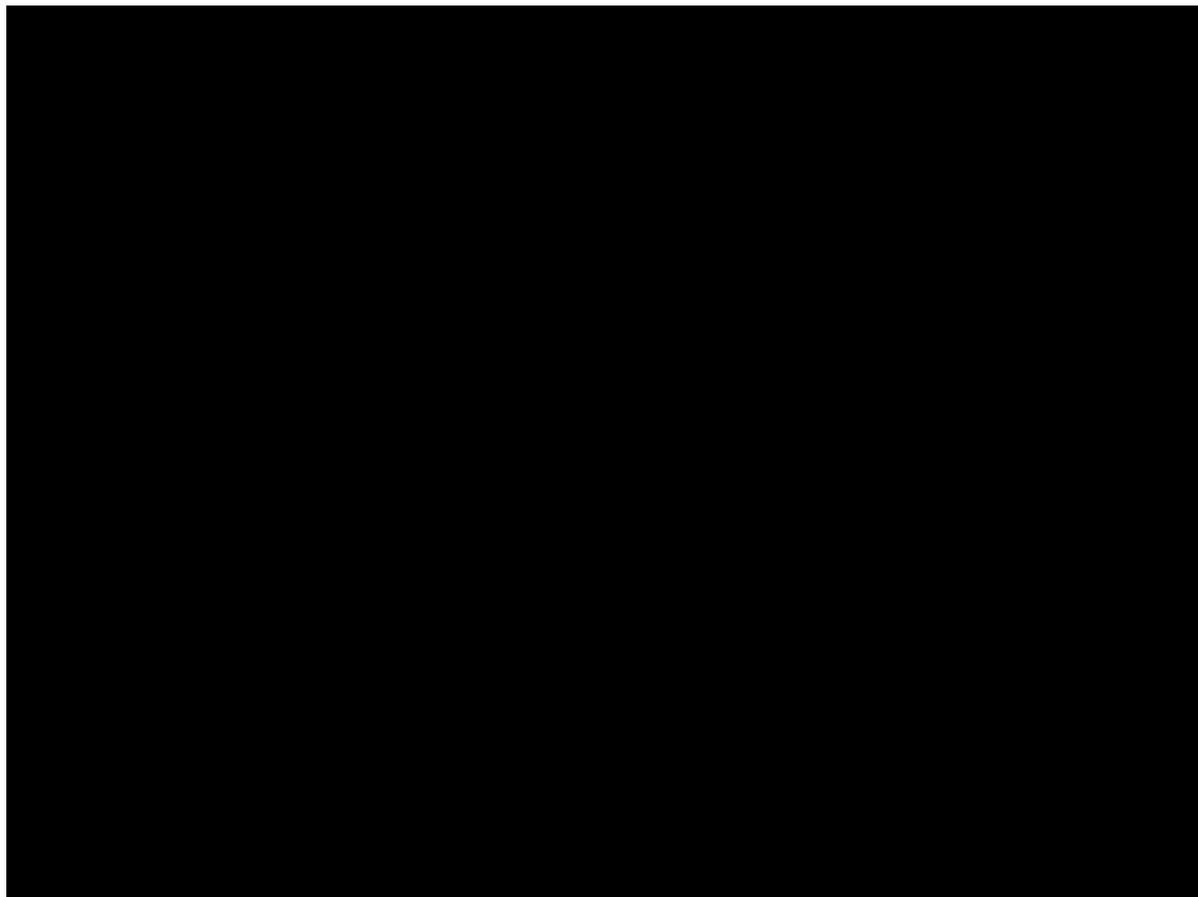
где  $f_{\text{eff}}$  есть новое значение резонансной частоты кантилевера с номинальной величиной жесткости  $k_0$ , а  $F'(z)$  - градиента силы взаимодействия кантилевера с образцом.

Система обратной связи подводит кантилевер ближе к образцу (в среднем) если  $A_{\text{set}}$  уменьшается в какой-либо точке, и отодвигает кантилевер от образца (в среднем) если  $A_{\text{set}}$  увеличивается. В целом, как следствие вышеизложенной модели в пределе малых  $A$  сканированное изображение может рассматриваться как рельеф постоянного градиента силы взаимодействия зонд-образец.

## Режимы работы АСМ: полуконтактный режим (tapping mode)

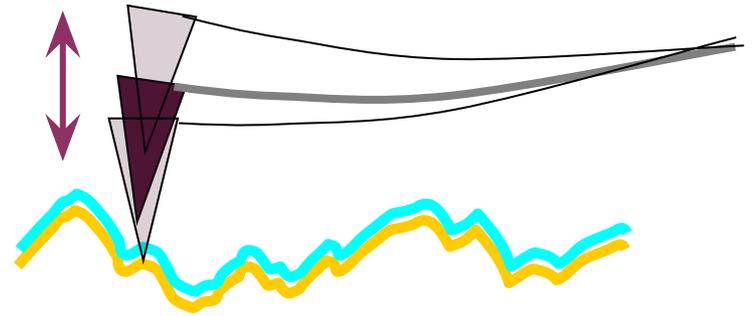


режим прерывистого контакта

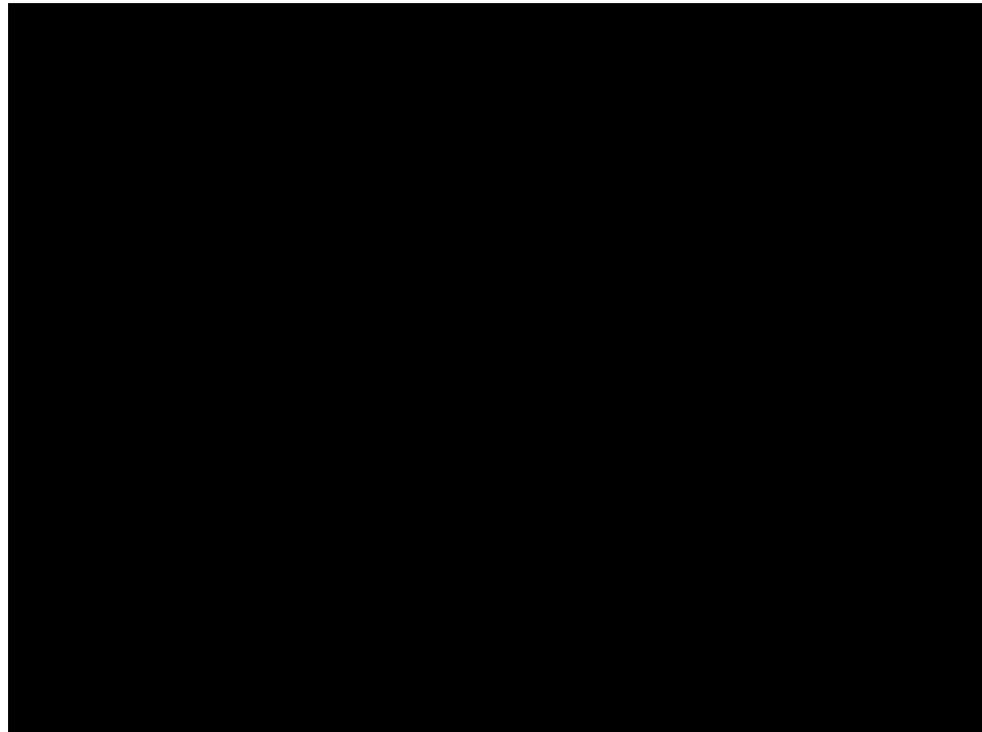


# Полуконтактные методы АСМ

## Метод отображения фазы



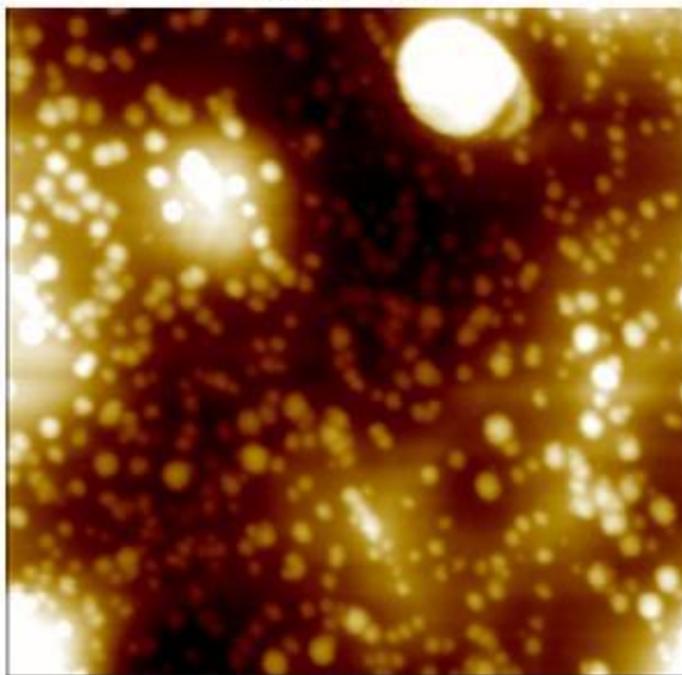
В процессе колебаний кончик зонда касается поверхности образца; он испытывает не только отталкивающие, но и адгезионные, капиллярные и ряд других сил. В результате взаимодействия зонда с поверхностью образца происходит сдвиг не только частоты, но и фазы колебаний. Если поверхность образца является неоднородной по своим свойствам, соответствующим будет и фазовый сдвиг. Распределение фазового сдвига по поверхности будет отражать распределение характеристик материала образца.



## Метод фазовых отображений - пример

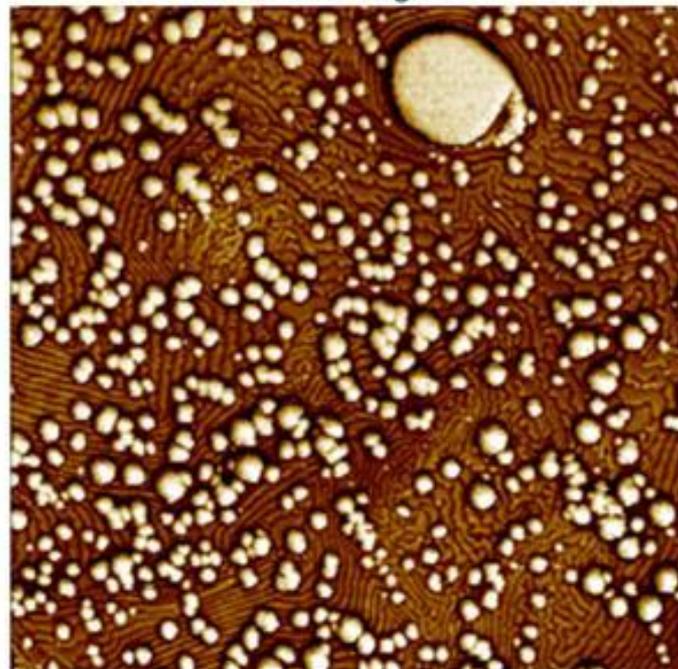
SIBS (Styrene isobutylene styrene) block copolymer, direct imaging of phase separation between domains of different components in polymer blend

Topography



5 μm x 5 μm

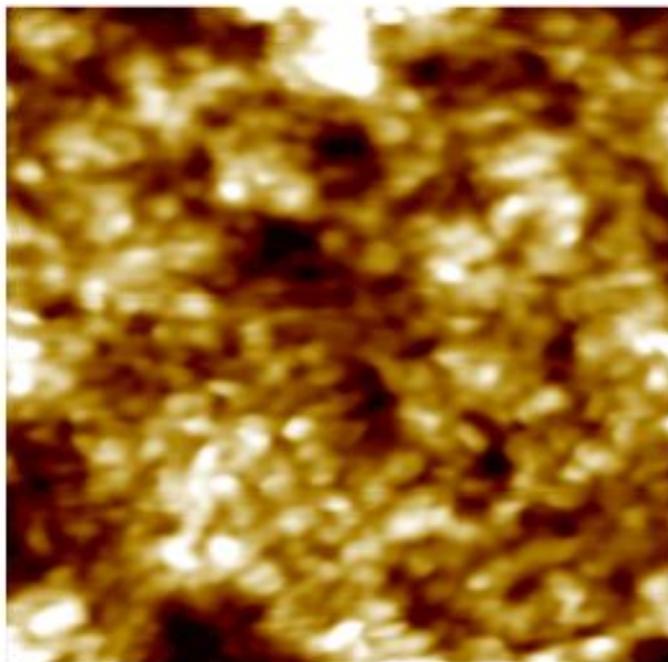
Phase Image



5 μm x 5 μm

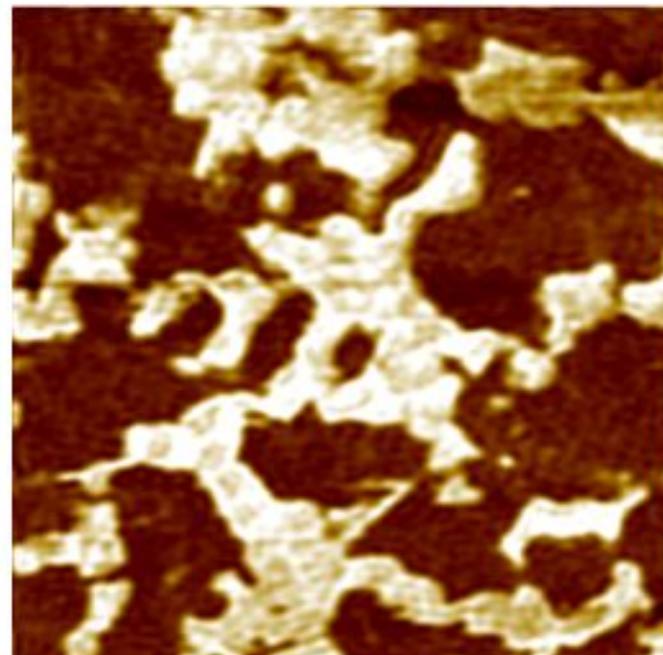
<http://www.parkafm.com/index.php/medias/resources/afm-images/mechanical-properties/sibs-tet#prettyPhoto/0/>

Topography



5  $\mu\text{m}$  x 5  $\mu\text{m}$

FMM Phase Image

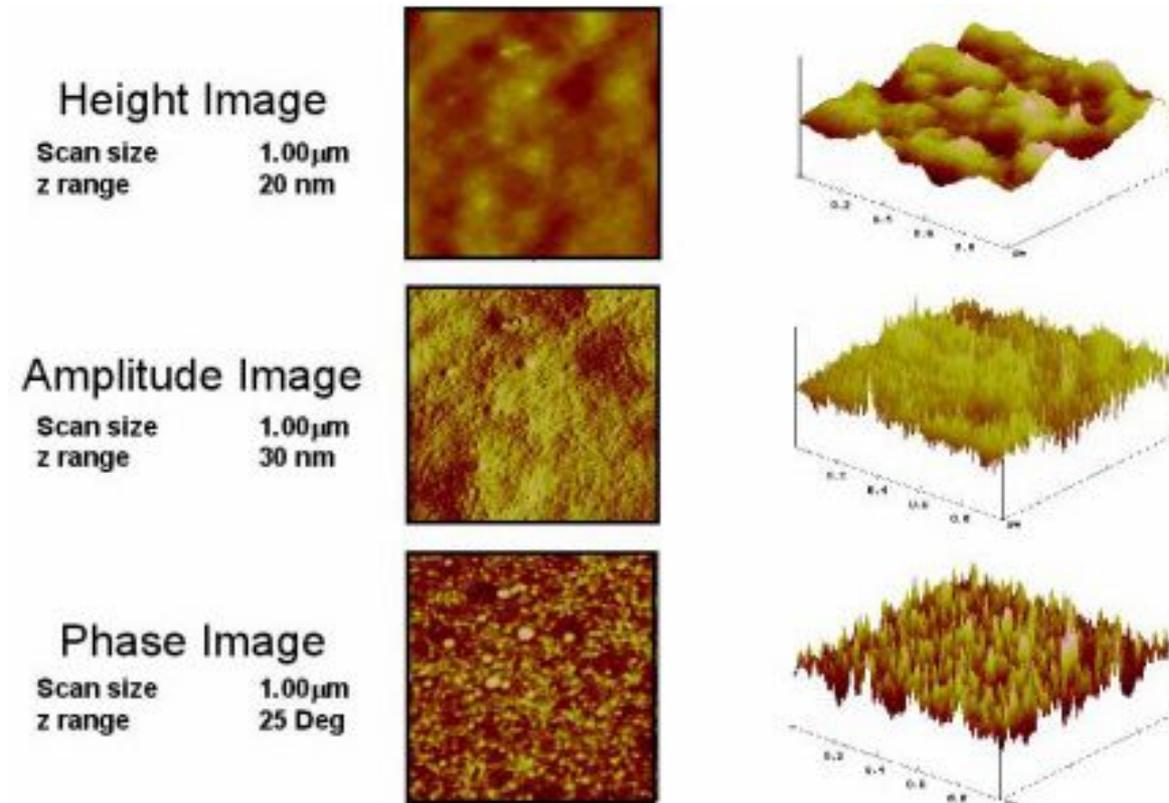


5  $\mu\text{m}$  x 5  $\mu\text{m}$

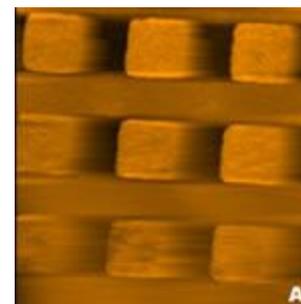
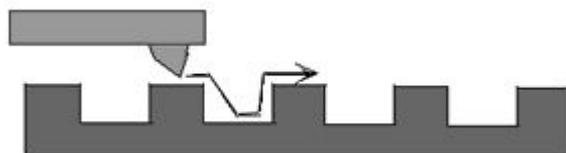
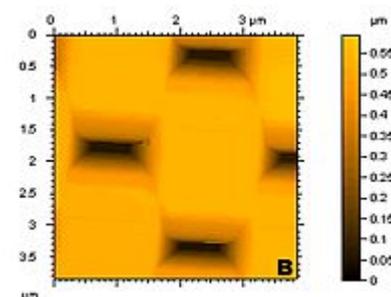
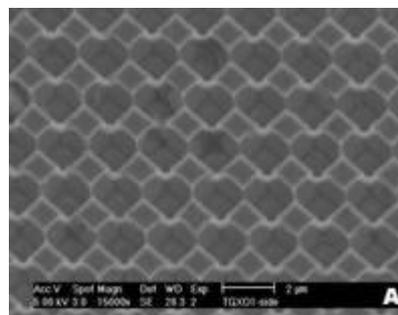
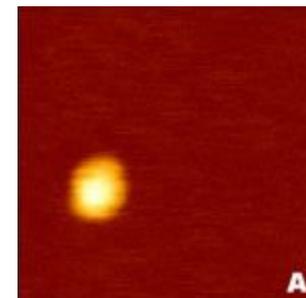
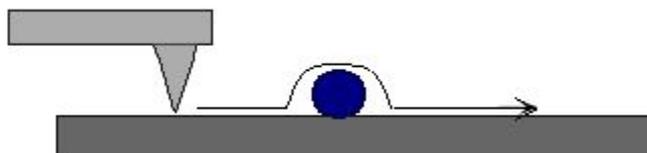
Фазовое изображение получено для локального исследования твердости материала, которая зависит от многих локальных свойств

<http://www.parkafm.com/index.php/medias/resources/afm-images/mechanical-properties/fmm-vinyl-plastic#prettyPhoto/0/>

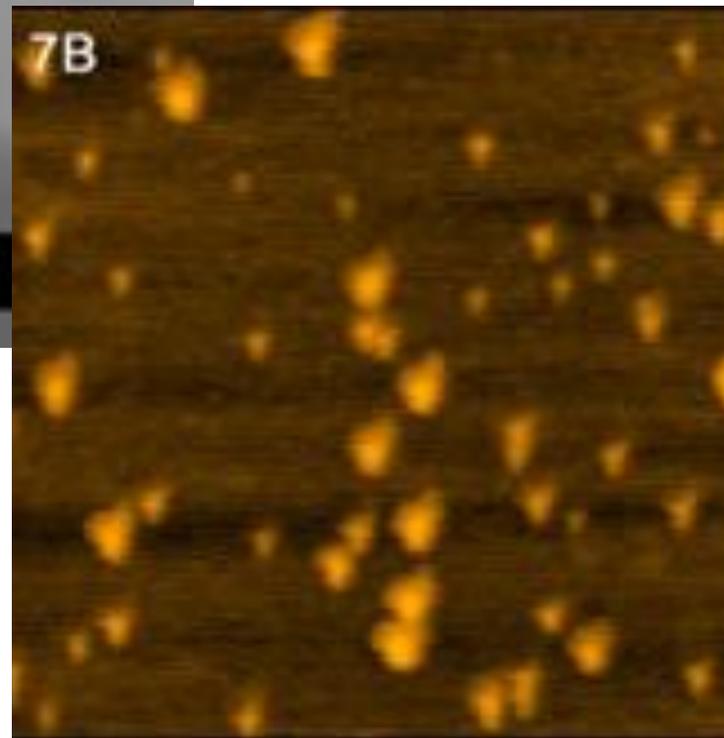
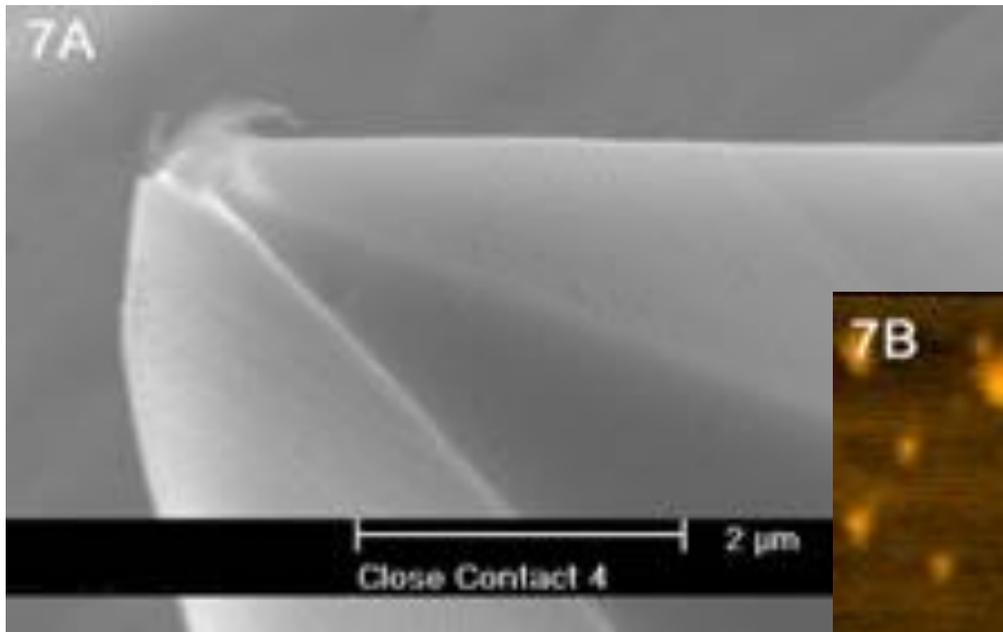
## Разные способы считывания – разные изображения!



# Интерпретация



## Интерпретация

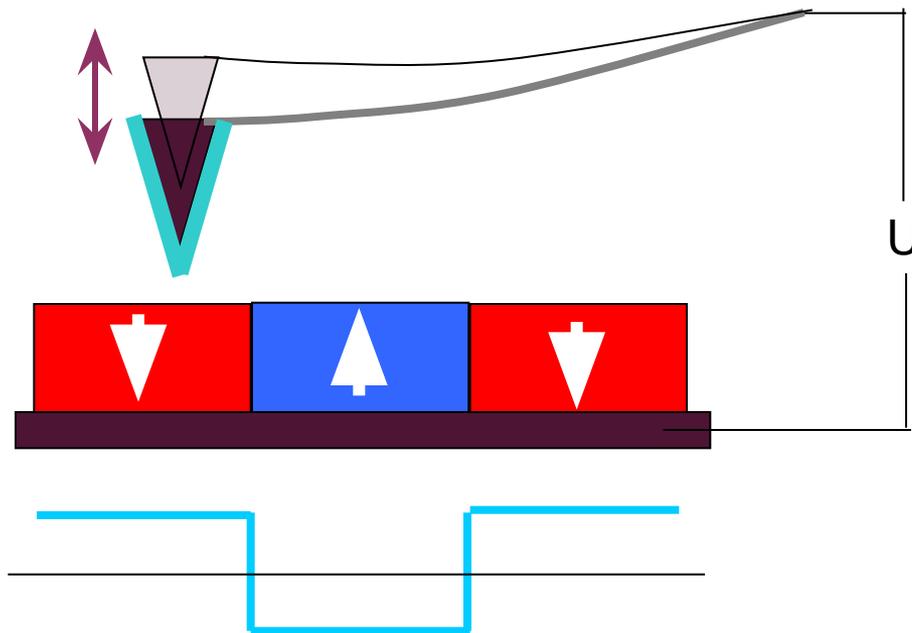




# ЭЛЕКТРО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ И МИКРОСКОПИЯ ПЬЕЗО-ОТКЛИКА

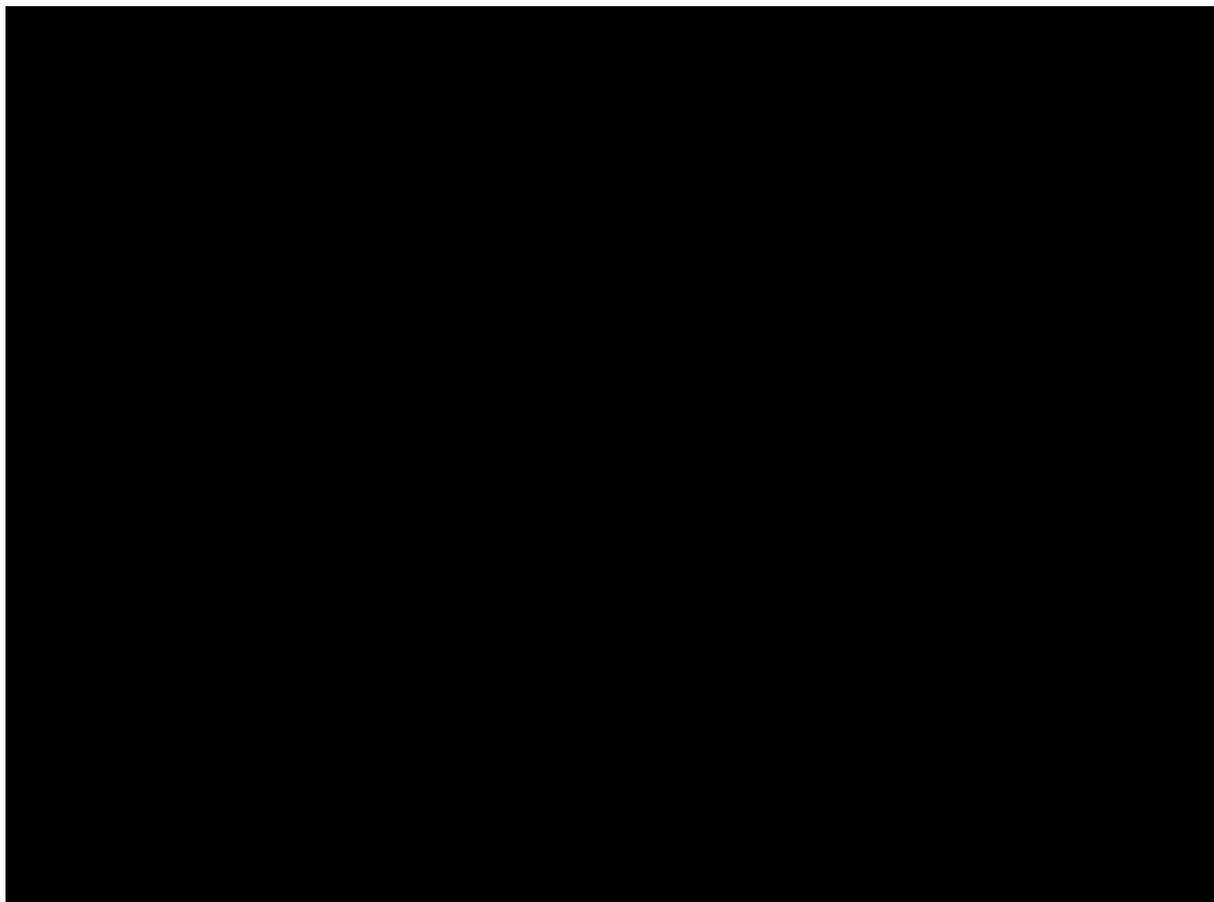


## Электро-силовая микроскопия

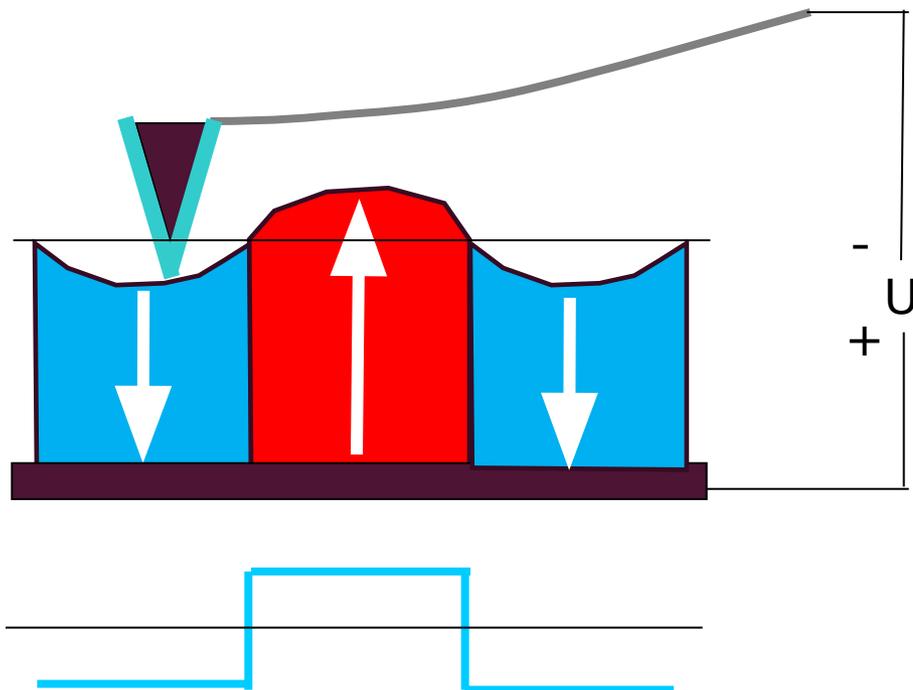


Бесконтактная ЭСМ основана на двухпроходной методике. На втором проходе кантилевер приводится в колебательное состояние на резонансной частоте, при этом кантилевер заземлен или находится при постоянном смещении  $V$ . Емкостная сила взаимодействия зонд-образец (или скорее ее производная) приводит к сдвигу резонансной частоты. Соответственно амплитуда колебаний кантилевера уменьшается и фаза его колебаний сдвигается. При этом и амплитуда и фаза колебаний могут быть измерены и использованы для отображения распределения электрического потенциала по поверхности образца.

# Электро-силовая микроскопия



## Микроскопия пьезо-отклика



Методика СМП основана на обратном пьезоэффекте, который заключается в линейной связи между электрическим полем и механической деформацией. Поскольку все сегнетоэлектрики обладают пьезоэффектом, то приложение электрического поля к сегнетоэлектрическому образцу приводит к изменению его размеров.

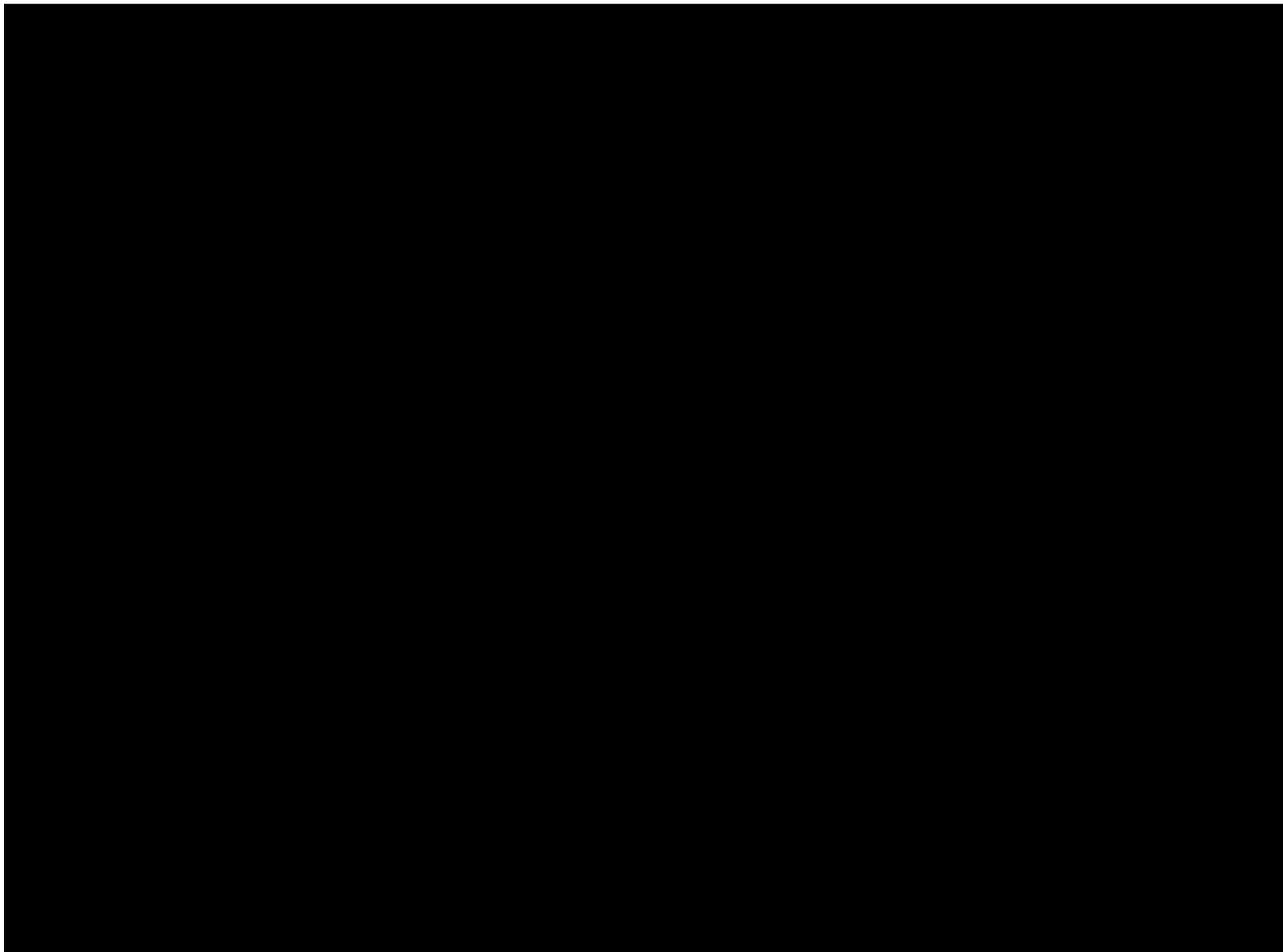
Для определения вектора поляризации острие АСМ зонда используется в качестве верхнего электрода, который перемещается по поверхности образца

**Электрическое поле, генерируемое в образце, обуславливает растяжение доменов с направлением поляризации совпадающим с направлением электрического поля и сжатие доменов с поляризацией направленной против электрического поля.**

Если вектор поляризации перпендикулярен направлению электрического поля, пьезоэлектрическая деформация вдоль направления поля отсутствует, но возникают сдвиговые напряжения в сегнетоэлектрике, приводящие к смещению поверхности параллельно самой себе вдоль направления поляризации.

Перемещение острия АСМ зонда в соответствии со смещением поверхности приводит к нормальным или торсионным (вследствии трения) изгибам кантилевера. Направление изгиба зависит от взаимной ориентации электрического поля и поляризации домена. В случае приложения переменного электрического поля от их взаимной ориентации зависит сдвиг фазы между перемещениями кончика зонда и направления электрического поля. В общем случае путем анализа амплитуд и фаз нормальных и торсионных колебаний кантилевера можно реконструировать доменную структуру.

# Микроскопия пьезо-отклика



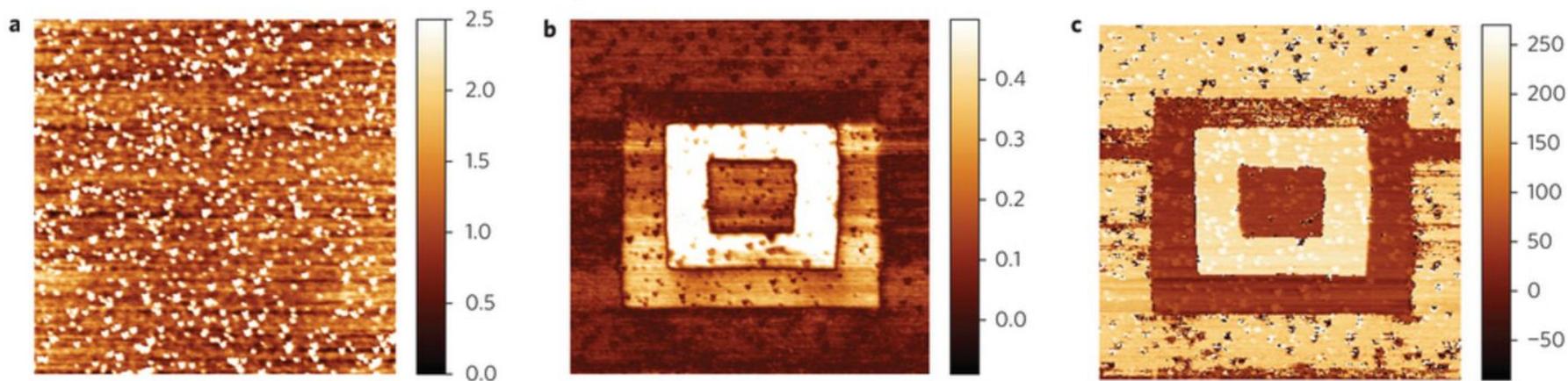
## Микроскопия пьезо-отклика - пример

### Switching of ferroelectric polarization in epitaxial BaTiO<sub>3</sub> films on silicon without a conducting bottom electrode

Catherine Dubourdieu, John Bruley, Thomas M. Arruda, Agham Posadas, Jean Jordan-Sweet, Martin M. Frank, Eduard Cartier, David J. Frank, Sergei V. Kalinin, Alexander A. Demkov & Vijay Narayanan

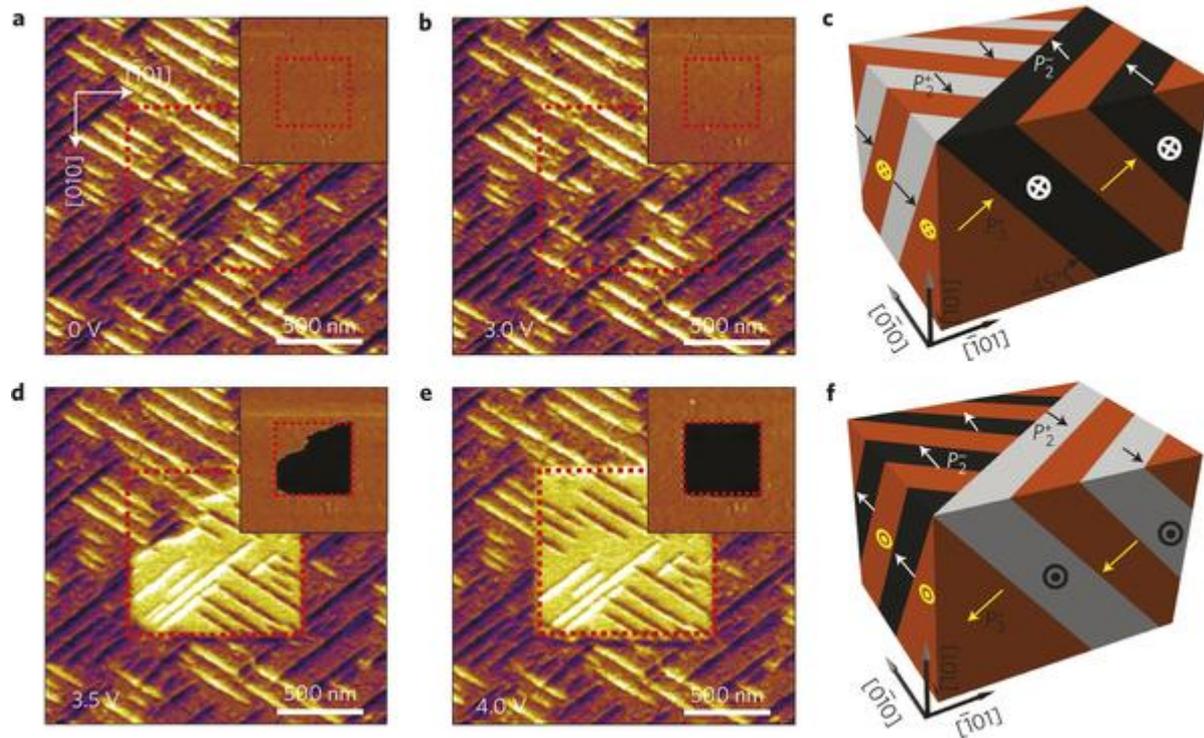
*Nature Nanotechnology* 8, 748–754 (2013) | doi:10.1038/nnano.2013.192

Received 14 September 2012 | Accepted 27 August 2013 | Published online 29 September 2013 | Corrected online 08 October 2013



AFM topography (a), PFM amplitude (b) and PFM phase (c) for a 16-nm-thick film poled with +5 V, -5 V and +5 V over 3  $\mu\text{m}$ , 2  $\mu\text{m}$  and 1  $\mu\text{m}$  regions, respectively. The images were collected over  $4.5 \times 4.5 \mu\text{m}^2$  areas

# Микроскопия пьезо-отклика - пример



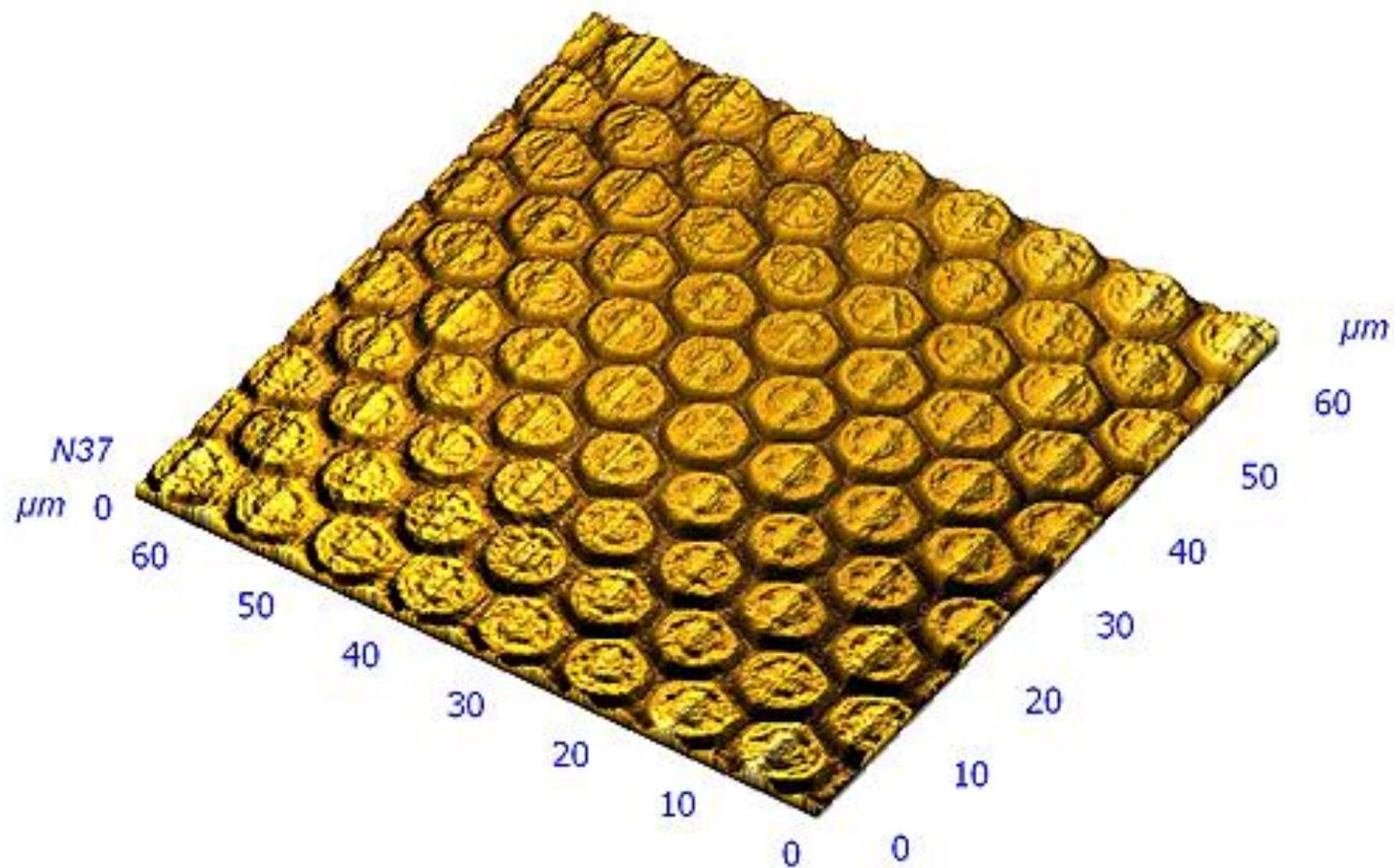
Ferroelectric polarization reversal via successive ferroelastic transitions

Ruijuan Xu, Shi Liu, Ilya Grinberg, J. Karthik, Anoop R. Damodaran, Andrew M. Rappe & Lane W. Martin

[Affiliations](#) | [Contributions](#) | [Corresponding author](#)

## Микроскопия пьезо-отклика - пример

Гексагональные домены в ниобате лития  
Силавая микроскопия пьезоотклика

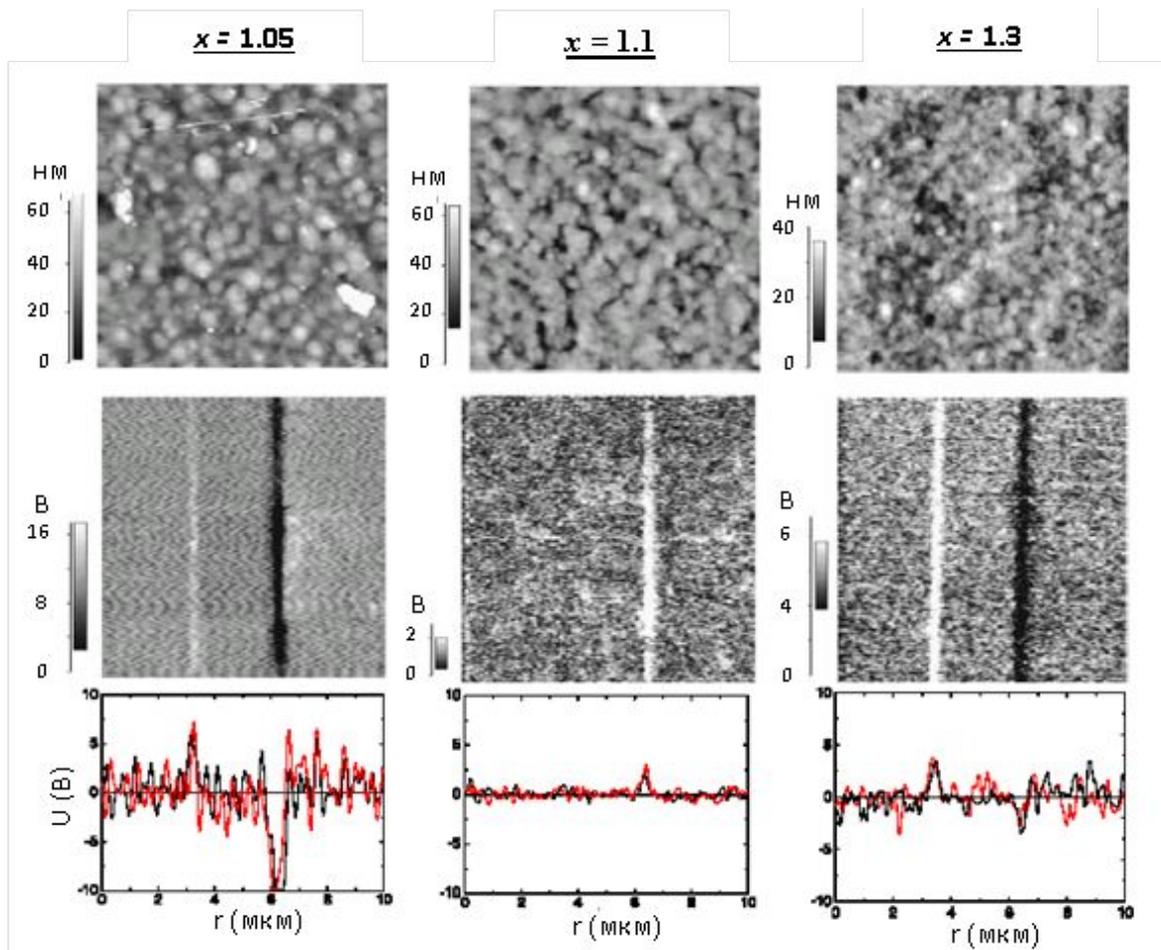




# ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУР ПРИ ПОМОЩИ АСМ-СМП

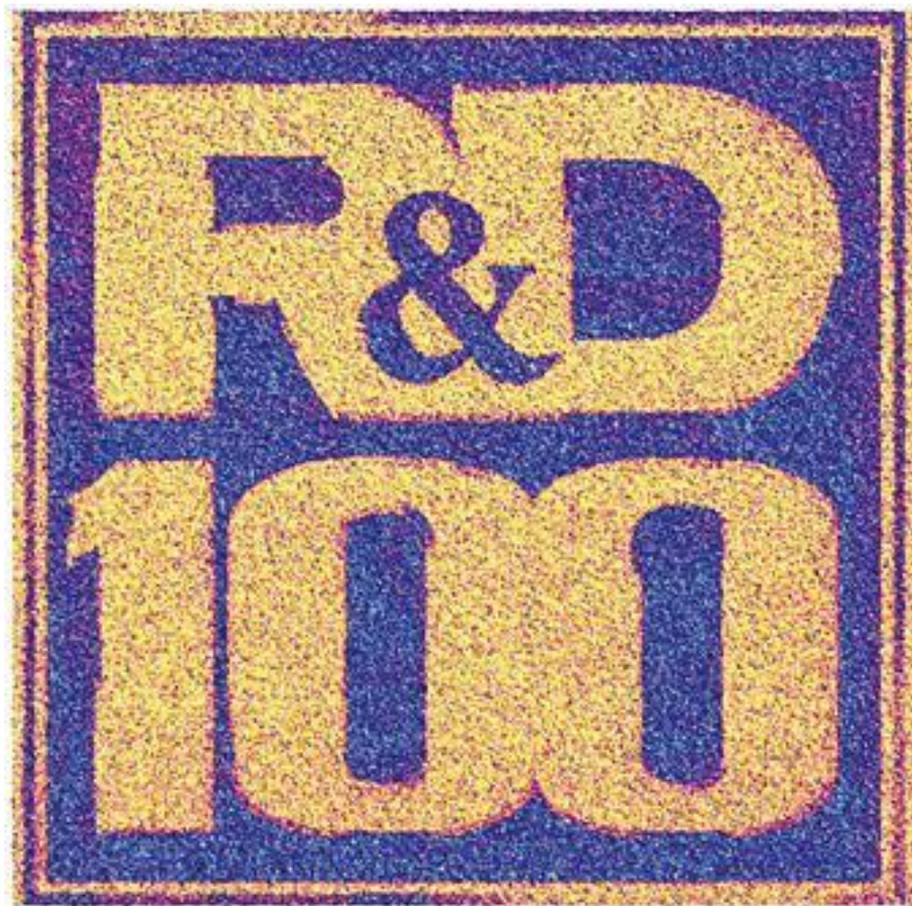


## Формирование доменной структуры методом СМП - пример



Исследование методом АСМ/СМП тонких пленок ЦТС с различным значением  $x$  превышения содержания свинца в пленкообразующем растворе относительно стехиометрического значения. *Верхние панели:* АСМ-изображения поверхности, *средние панели:* СМП-изображения областей с противоположным направлением поляризации, *нижние панели:* профили СМП-изображений.

## Формирование доменной структуры методом СМП - пример



R&D 100 logo written on a sol-gel PZT thin film by PFM lithography. PFM phase is overlaid on top of the rendered topography, 25 $\mu$ m scan. Oak Ridge and Asylum Research were awarded an R&D100 award for Band Excitation in 2008.

## СМП - литография

