

05.2;13.1;13.3;15.2

## Исследование локальных пьезо- и сегнетоэлектрических свойств в одноионном молекулярном комплексе Zn/Dy

© М.С. Иванов<sup>1</sup>, А.М. Буряков<sup>1</sup>, М.В. Силибин<sup>2</sup><sup>1</sup> МИРЭА — Российский технологический университет, Москва, Россия<sup>2</sup> Национальный исследовательский университет „Московский институт электронной техники“, Москва, Зеленоград, Россия

E-mail: ivanovmaksim@list.ru

Поступило в Редакцию 12 мая 2022 г.

В окончательной редакции 4 августа 2022 г.

Принято к публикации 29 августа 2022 г.

Методами локальной атомно-силовой микроскопии в пьезоотклике и импульсной спектроскопии исследованы пьезо- и сегнетоэлектрические свойства в одноионном молекулярном комплексе Zn/Dy. Показано, что выбранная стратегия синтеза интегрированных магнитоэлектрических молекулярных систем позволяет выращивать молекулярные монокристаллы в полярной группе. Продемонстрирована возможность переключения собственной доменной структуры при приложении напряжения смещения +15 V, а также возможность изменения наведенной доменной структуры (переполаризации) при приложении напряжения смещения –20 V. Вычислен эффективный локальный пьезоэлектрический коэффициент  $d_{33}$ , который достигает порядка 14 pm/V при приложении напряжения смещения 50 V.

**Ключевые слова:** интегрированные магнитоэлектрические молекулярные системы, одноионный молекулярный хиральный комплекс, Zn/Dy, атомно-силовая микроскопия пьезоотклика.

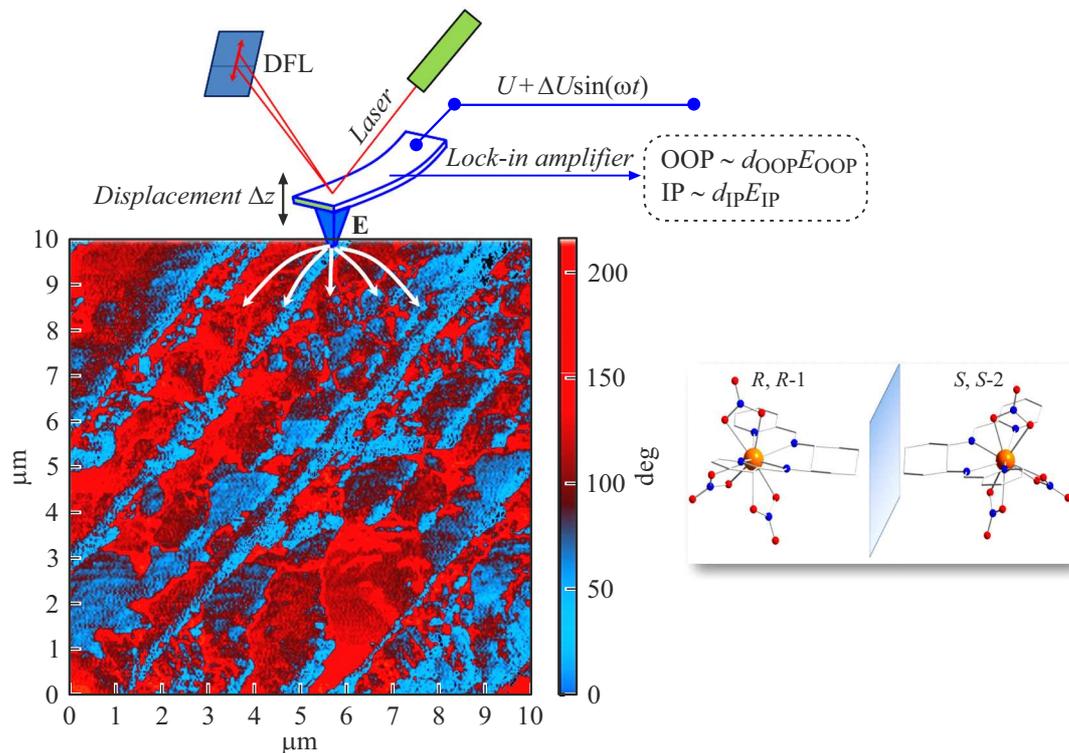
DOI: 10.21883/PJTF.2022.20.53691.19247

Интегрированные молекулярные системы представляют собой материалы, проявляющие активные оптические, магнитные и пьезоэлектрические свойства [1–3]. В некоторых случаях наблюдается взаимодействие между этими свойствами: магнитооптические, электрооптические и магнитоэлектрические взаимодействия [3–5]. Магнитоэлектрические (МЭ) материалы представляют собой системы, в которых наблюдается наличие спонтанной электрической поляризации, переключаемой при приложении магнитного поля, и намагнитченности, переключаемой при приложении электрического поля [6]. Магнитоэлектрический эффект при комнатной температуре является довольно редким явлением, так как для его наблюдения требуется, чтобы обе подсистемы — магнитная и электрическая — были тесно взаимосвязаны [6,7]. Концепция такого рода взаимодействий основана на химической связи между ионами переходных металлов в позициях *A* и *B* перовскитной структуры  $ABO_3$ . В частности, в МЭ-материалах, синтезированных в структуре перовскита, решается задача по разработке магнитно-переключаемых сегнетоэлектриков, в которых хранящаяся в электрической ячейке информация управляется при приложении магнитного поля [7]. Однако реализация магнитоуправляемой поляризации при использовании малых магнитных полей и при комнатной температуре до сих пор остается сложной и актуальной задачей исследования и поиска новых МЭ-материалов [6–9].

Недавно в нашей работе [10] при использовании концепции молекулярной химии были представлены образцы интегрированных магнитоэлектрических моле-

кулярных систем, в которых было продемонстрировано проявление прямого магнитоэлектрического эффекта при комнатной температуре. В настоящей работе представлен следующий шаг в развитии интегрированных магнитоэлектрических молекулярных систем на основе одноионного молекулярного хирального комплекса  $Zn^{2+}/Dy^{3+}$ , проявляющего сильные люминесцентные, оптические и магнитные свойства [11–13]. Стратегия синтеза молекулярных МЭ-систем с улучшенной связью основана на ассоциации иона лантанида (который оказывает влияние на значения магнитного момента и порядок полярной анизотропии) и хиральных лигандов (которые способствуют сборке кристаллической структуры в полярные сегнетоэлектрические пространственные группы). В работе использовались сверхчистые нейтральные тетраденатные лиганды с основаниями Шиффа: 1,2-циклогександиамин, N1,N2-бис(2-пиридинилметил)-, (1*S*, 2*S*) и 1,2-циклогександиамин, N1,N2-бис(2-пиридинилметил)-, (1*R*, 2*R*), обозначенные как *S*, *S*-2 и *R*, *R*-1 на вставке к рис. 1. В качестве иона лантанида использовался ион  $Dy^{3+}$ , обладающий одним из самых высоких значений магнитного момента при комнатной температуре ( $\sim 10.65 \mu_B$ ), а также проявляющий сильную магнитную анизотропию, что привело к его широкому использованию в разработке одномолекулярных ионных магнитов [12,13].

В ходе предыдущих исследований на монокристалле  $Zn^{2+}/Dy^{3+}$  оказалось невозможным установить корреляцию между сегнетоэлектрической поляризацией и кристаллической структурой при использовании макроскопического метода измерений поляризационных свойств



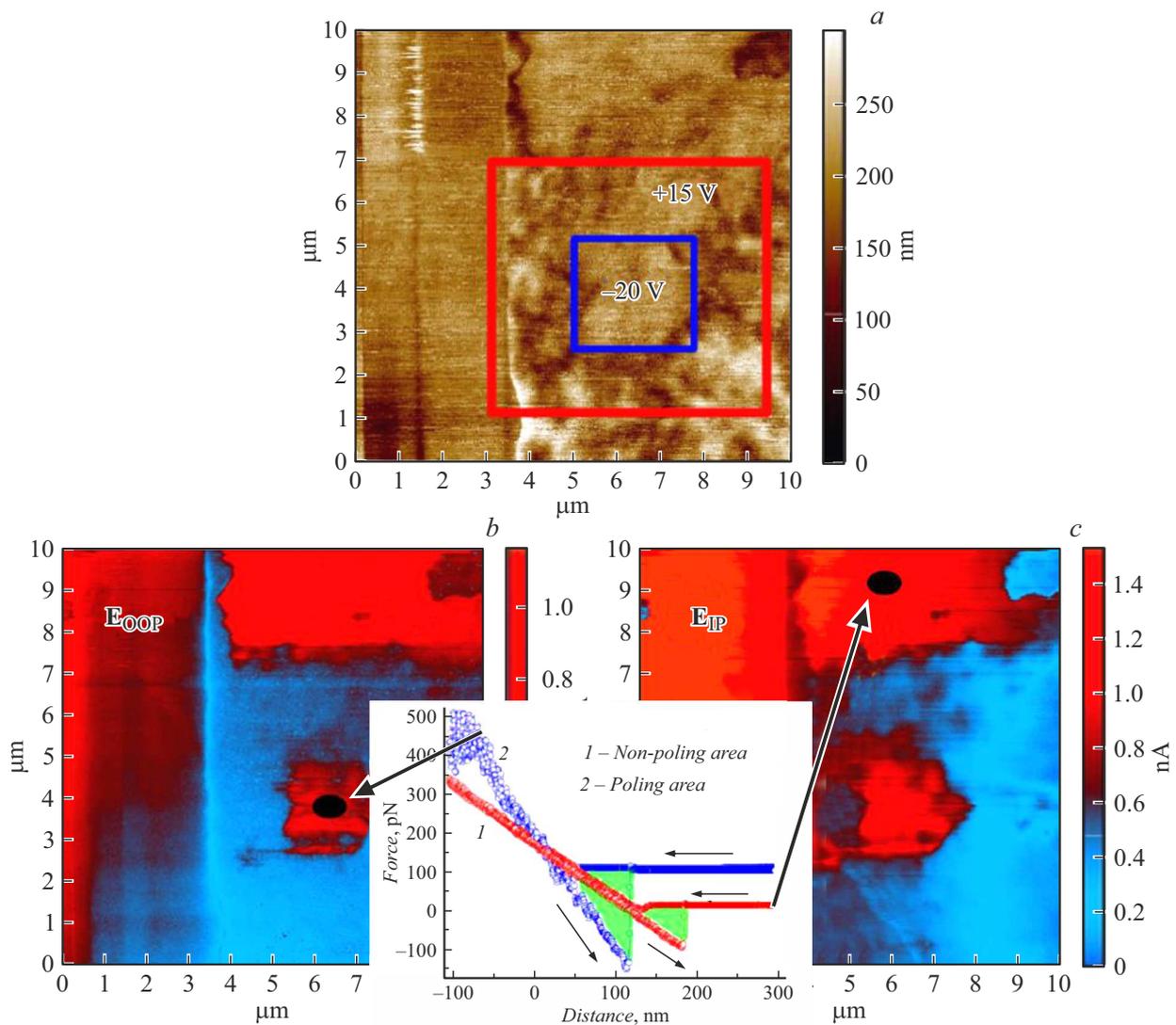
**Рис. 1.** Схема эксперимента атомно-силовой микроскопии в сигнале пьезоотклика и изображение скана локальной топографии, наложенного на фазовую компоненту  $E_{OOP}$ , полученные на монокристалле  $Zn^{2+}/Dy^{3+}$ . На вставке — чередующиеся независимые комплексы  $R$ ,  $R-1/S$ ,  $S-2$ . Использованные параметры сканирования: контактная атомно-силовая микроскопия в режиме пьезоотклика (сила прижима 2 DFL), частота и амплитуда подаваемого переменного напряжения 50 kHz и 10 V соответственно.

в системе Сойера–Тауэра [12]. Негативный результат был обоснован тем, что электрическое поле, необходимое для поляризации кристалла, достаточно большое ( $\sim 1$  MV/m), при этом вклад токов утечки становился значительным, что сделало невозможным исследование поляризационных компонент в монокристалле  $Zn^{2+}/Dy^{3+}$ . Для того чтобы обойти недостатки макроскопических измерений, в настоящей работе мы использовали подход локальных измерений пьезо- и сегнетоэлектрических свойств методом атомно-силовой микроскопии в моде пьезоотклика (PFM). Метод PFM известен как очень мощный подход высокого пространственного разрешения для исследования пьезо- и сегнетоэлектрических свойств наряду с локальной топографией в неорганических и органических материалах [14]. Измеряемый сигнал PFM состоит из вертикальной ( $E_{OOP}$ ) и латеральной ( $E_{IP}$ ) компонент пьезоэлектрического отклика, каждая из которых описывается амплитудной и фазовой компонентами (рис. 1). В работе использовался сканирующий зондовый микроскоп Ntegra Prima (NT-MDT) в режиме контактной PFM. Для получения локальных петель гистерезиса использовался метод импульсной спектроскопии (SS-PFM) [14]. В измерениях PFM и SS-PFM использовались кантилеверы ElectricMulti75-G (Budget Sensors) с покрытием Cr/Pt, имеющие резонансную частоту порядка 70 kHz и жесткость порядка 3 N/m.

Измерения PFM и SS-PFM проводились при частоте переменного напряжения 50 kHz и амплитуде 10 V. Измерения выполнялись в контролируемых условиях ( $25^\circ\text{C}$ , влажность  $\sim 40\%$ ). Калибровка сканов PFM была выполнена на подложке Si в соответствии с процедурой, описанной в [14].

Результаты исследования монокристалла  $Zn^{2+}/Dy^{3+}$  методом PFM представлены на рис. 1. Изображение скана локальной топографии, наложенного на фазовую компоненту  $E_{OOP}$ , демонстрирует наличие доменной структуры (комплексы  $R$ ,  $R-1/S$ ,  $S-2$ ), идентичной исследованной нами на образцах монокристалла  $Zn^{2+}/Yb^{3+}$  в работе [10].

Одной из методик подтверждения локального переключения сегнетоэлектрической поляризации в образце является применение PFM-шаблона „квадрат в квадрате“ [15], где каждый из квадратов отличается знаком и амплитудой приложенного напряжения смещения (рис. 2, a). Рис. 2 демонстрирует результаты данной методики, примененной к образцу  $Zn^{2+}/Dy^{3+}$ . Из сигналов вертикальной (рис. 2, b) и латеральной (рис. 2, c) компонент PFM видно, что собственная доменная структура образца может быть изменена при приложении напряжения смещения +15 V, а затем успешно переключена более высоким напряжением смещения –20 V (переполяризация). Полученный результат показывает, что

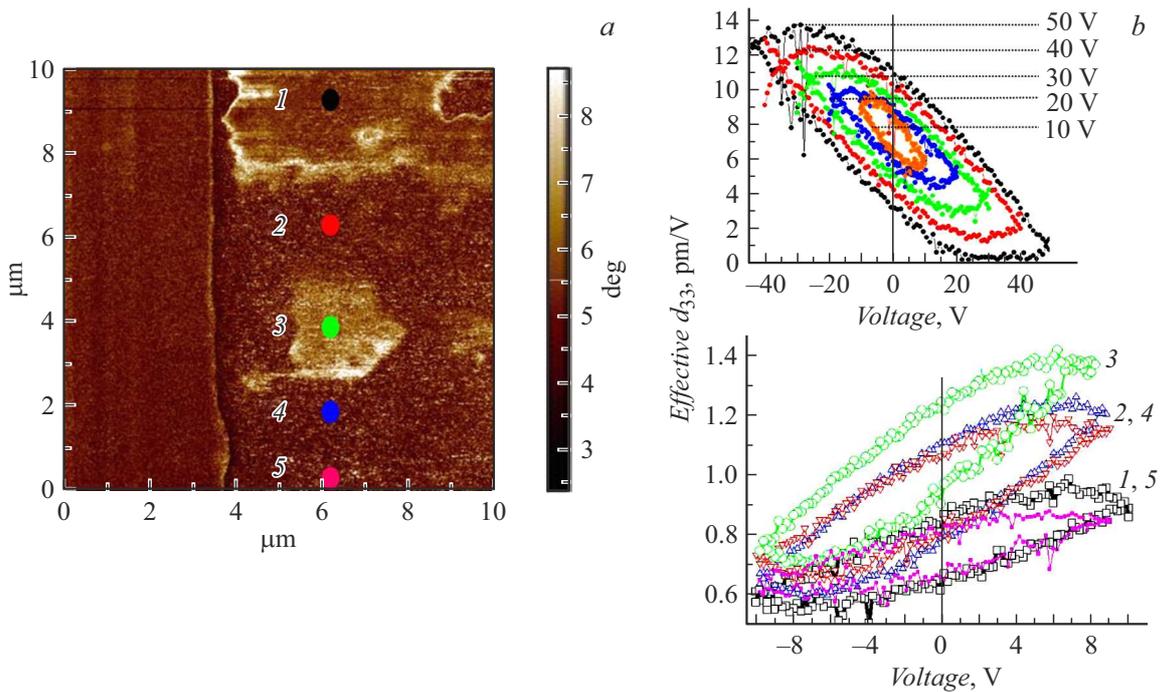


**Рис. 2.** Результаты применения PFM-шаблона „квадрат в квадрате“ на образце  $Zn^{2+}/Dy^{3+}$ : топография (a) и соответствующие компоненты вертикальной (b) и латеральной (c) составляющих PFM. На вставке — результаты спектроскопии силовых кривых подвода кантилевера (force-distance curve), полученные на первоначальной и переполаризованной областях.

образец  $Zn^{2+}/Dy^{3+}$  выращен в полярной фазе и обладает сегнетоэлектрическими свойствами. Исследование силовых кривых подвода кантилевера (force-distance curve) в первоначальной и переполаризованной областях (вставка на рис. 2) демонстрирует существенное изменение уровня силы вдали от контакта (сила адгезии) и площади между силовыми кривыми подвода и отвода (работа адгезии, которая отмечена как закрашенная область на вставке). Изменение силы адгезии указывает на наличие поверхностных изменений: деформация поверхности вследствие перераспределения ионов при приложении сильного электрического поля в течение длительного периода времени (закон Вегарда), что приводит к наведению некогерентной компоненты непоключаемой части остаточной поляризации (экранирующий поверхностный потенциал). Изменение в работе адгезии также указывает на наличие поверхностного электростатического по-

тенциала, который вызывает залипание кантилевера на поверхности образца. В предыдущих исследованиях на образце  $Zn^{2+}/Dy^{3+}$  [12] было показано, что поверхностный электростатический потенциал образует деполаризирующее поле, которое экранирует поле, приложенное к образцу в методике PFM.

Методом SS-PFM были измерены локальные петли гистерезиса на областях, отмеченных точками на рис. 3, a: первоначальной (точки 1 и 5), поляризованной (+15 V, точки 2 и 4) и переполаризованной (-20 V, точка 3). Из анализа локальных петель гистерезиса на рис. 3, b (нижний фрагмент) видно, что амплитуды отклика в одинаковых областях (точки 1 и 5, 2 и 4) имеют равные высоты петель. Различия в амплитудах петель, измеренных на разных областях, указывают на существенные изменения в электромеханических свойствах на первоначальном, поляризованном



**Рис. 3.** Изображение скана локальной топографии, наложенного на фазовую компоненту  $E_{OOP}$  (a), и расположение позиций зонда для измерений локальных петель гистерезиса (b). Верхний фрагмент на части b показывает результаты измерения локальных петель гистерезиса при вариации приложенного напряжения смещения. Нижний фрагмент на части b показывает результаты измерения локальных петель гистерезиса при расположении позиции зонда на первоначальной (точки 1 и 5), поляризованной (+15 V) (точки 2 и 4) и реполяризованной (–20 V) (точка 3) областях. Использованные параметры сканирования: контактная атомно-силовая микроскопия в режиме пьезоотклика (сила прижима 2 DFL), частота и амплитуда подаваемого переменного напряжения 50 kHz и 10 V соответственно.

и реполяризованном участках. Наиболее измененной областью является реполяризованная. Насыщение петли локального гистерезиса и соответствующий нормированный локальный эффективный пьезоэлектрический коэффициент ( $\sim d_{33}$ ) измерялись методом SS-PFM на первоначальной (точка 1 на рис. 3, a) области образца (верхний фрагмент на рис. 3, b). Результаты измерений демонстрируют увеличение площади петли локального гистерезиса и значения эффективного пьезокоэффициента при увеличении значения приложенного напряжения смещения. Максимум приложенного напряжения смещения составил 50 V, а соответствующий пьезокоэффициент  $d_{33} \sim 14$  pm/V. Следует отметить, что максимальное приложенное электрическое поле составляло порядка 2 GV/m, что на три порядка превышало значение поля, которое прикладывалось в макроскопических измерениях в работе [12]. При этом локальные измерения пьезоотклика не искажены токами утечки, а петли гистерезиса демонстрируют переключение доменной структуры образца, что подтверждает сегнетоэлектрические свойства, достигнутые при синтезе одноионного молекулярного хирального комплекса  $Zn^{2+}/Dy^{3+}$ .

В результате выбранной стратегии синтеза интегрированных магнитоэлектрических молекулярных систем был выращен одноионный молекулярный монокристалл Zn/Dy. Методом локальной атомно-силовой микроско-

пии в сигнале пьезоотклика продемонстрировано переключение собственной доменной структуры в образце Zn/Dy при приложении напряжения смещения +15 V, а также возможность реполяризации наведенной доменной структуры при приложении напряжения смещения –20 V. Эффективный локальный пьезоэлектрический коэффициент  $d_{33}$  достигает порядка 14 pm/V при приложении напряжения смещения 50 V.

### Благодарности

Авторы благодарят Проф. Ж. Лонга (Университет Монпелье) за сотрудничество в области синтеза образцов.

### Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-79-10223).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Y.Y. Tang, P.F. Li, W.Q. Liao, P.P. Shi, Y.M. You, R.G. Xiong, *J. Am. Chem. Soc.*, **140** (26), 8051 (2018). DOI: 10.1021/jacs.8b04600
- [2] A.S. Tayi, A. Kaeser, M. Matsumoto, T. Aida, S.I. Stupp, *Nat. Chem.*, **7** (4), 281 (2015). DOI: 10.1038/nchem.2206
- [3] W. Qin, B. Xu, S. Ren, *Nanoscale*, **7** (20), 9122 (2015). DOI: 10.1039/c5nr01435b
- [4] W. Wang, L.Q. Yan, J. Z. Cong, Y.L. Zhao, F. Wang, S.P. Shen, T. Zou, D. Zhang, S.G. Wang, X.F. Han, Y. Sun, *Sci. Rep.*, **3**, 2024 (2013). DOI: 10.1038/srep02024
- [5] F. Kagawa, S. Horiuchi, M. Tokunaga, J. Fujioka, Y. Tokura, *Nat. Phys.*, **6** (3), 169 (2010). DOI: 10.1038/nphys1503
- [6] M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Meier, M. Trassin, *Nat. Rev. Mater.*, **1** (8), 16046 (2016). DOI: 10.1038/natrevmats.2016.46
- [7] А.П. Пятаков, А.К. Звездин, *УФН*, **182** (6), 593 (2012). DOI: 10.3367/UFNr.0182.201206b.0593 [A.P. Pyatakov, A.K. Zvezdin, *Phys. Usp.*, **55** (6), 557 (2012). DOI: 10.3367/UFNe.0182.201206b.0593].
- [8] C. Lu, W. Hu, Y. Tian, T. Wu, *Appl. Phys. Rev.*, **2** (2), 021304 (2015). DOI: 10.1063/1.4921545
- [9] J.F. Scott, R. Blinc, *J. Phys.: Condens Matter*, **23**, 113202 (2011). DOI: 10.1088/0953-8984/23/11/113202
- [10] J. Long, M.S. Ivanov, V.A. Khomchenko, E. Mamontova, J.-M. Thibaud, J. Rouquette, M. Beaudhuin, D. Granier, R.A.S. Ferreira, L.D. Carlos, B. Donnadieu, M.S.C. Henriques, J.A. Paixão, Y. Guari, J. Larionova, *Science*, **367** (6478), 671 (2020). DOI: 10.1126/science.aaz2795
- [11] S. Horiuchi, Y. Tokunaga, G. Giovannetti, S. Picozzi, H. Itoh, R. Shimano, R. Kumai, Y. Tokura, *Nature*, **463** (7282), 789 (2010). DOI: 10.1038/nature08731
- [12] J. Long, J. Rouquette, J.M. Thibaud, R.A.S. Ferreira, L.D. Carlos, B. Donnadieu, V. Vieru, L.F. Chibotaru, L. Konczewicz, J. Haines, Y. Guari, J. Larionova, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54** (7), 2236 (2015). DOI: 10.1002/anie.201410523
- [13] Y. Zhang, S. Liu, Z.S. Zhao, Z. Wang, R. Zhang, L. Liu, Z.B. Han, *Inorg. Chem. Front.*, **8** (3), 590 (2021). DOI: 10.1039/d0qi01191f
- [14] E. Soergel, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **44** (46), 464003 (2011). DOI: 10.1088/0022-3727/44/46/464003
- [15] R.K. Vasudevan, N. Balke, P. Maksymovych, S. Jesse, S.V. Kalinin, *Appl. Phys. Rev.*, **4** (2), 021302 (2017). DOI: 10.1063/1.4979015