

06,13

Сегнетоэлектрические пленки дейтерированного глицинфосфита: структура и диэлектрические свойства

© Е.В. Балашова, Б.Б. Кричевцов, Ф.Б. Свиначев, В.В. Леманов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: balashova@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 17 октября 2012 г.)

Поликристаллические текстурированные пленки дейтерированного глицинфосфита, состоящие из монокристаллических блоков с латеральными размерами $\sim (50-100)\mu$ и толщиной $d \sim (1-5)\mu$, выращены методом испарения на подложках $\text{NdGaO}_3(001)$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с предварительно нанесенной на них встречно-штыревой системой электродов, а также на подложках из Al. Кристаллическая ось c^* (Z) в блоках направлена нормально к плоскости пленки, а ось a (X) и полярная ось b (Y) находятся в плоскости пленки. Температурные зависимости емкости структур, измеренные с помощью встречно-штыревой системы электродов, показывают сильную диэлектрическую аномалию при переходе пленки в сегнетоэлектрическое состояние. Температура фазового перехода T_c зависит от степени дейтерирования D глицинфосфита. Максимальная величина $T_c = 275\text{ K}$, полученная в исследованных структурах, соответствует степени дейтерирования $D \sim 50\%$. Частотное поведение петель диэлектрического гистерезиса в пленках глицинфосфита принципиально отличается от исследованных ранее пленок дейтерированного бетаинфосфита, что свидетельствует о различии механизмов переключения поляризации в этих структурах. Обнаружено, что после приложения к электродам постоянного смещающего напряжения петли диэлектрического гистерезиса изменяются по форме и смещаются по оси электрического поля. Сдвиг петель зависит от знака, величины и времени приложения смещающего поля. Обсуждаются возможные механизмы наведенной униполярности.

Работа поддержана РФФИ (грант № 10-02-00557а).

1. Введение

Аминокислотные сегнетоэлектрики представляют собой большое семейство водорастворимых кристаллов, которые получают при соединении молекул аминокислот (бетаин, глицин, саркозин) и неорганических кислот (H_3PO_3 , H_3PO_4 , H_3AsO_4 , H_2SO_4 и др.) или солей. Наибольшее число сегнетоэлектрических и родственных кристаллов в этой группе было синтезировано на основе аминокислоты бетаин. Структурные, диэлектрические и акустические свойства этих кристаллов исследовались в ряде работ и основные результаты можно найти в [1–3]. Недавно тонкие пленки сегнетоэлектриков бетаинфосфита (BPI) и дейтерированного бетаинфосфита (DBPI) были выращены на различных подложках методом испарения [4–8]. Было показано, что бетаинфосфит кристаллизуется на подложке в виде больших монокристаллических блоков, ориентированных таким образом, что кристаллические оси c и b расположены в плоскости, а ось a^* — нормально к плоскости пленки. Площадь отдельных блоков может достигать $(20-30)\text{ mm}^2$. Переход пленки BPI (DBPI) в сегнетоэлектрическую фазу сопровождается сильной аномалией емкости структуры, состоящей из подложки со встречно-штыревой системой электродов и выращенной на ней пленки. В сегнетоэлектрическом состоянии в пленках наблюдаются петли диэлектрического гистерезиса, характеризующиеся специфическим частотным поведением. Петли обладают нулевыми значениями остаточной поляризации P_r и

коэрцитивного поля E_c на низких частотах ($f \sim 60\text{ Hz}$) и сильным увеличением P_r и E_c с частотой [8].

Сегнетоэлектрические свойства кристаллов глицинфосфита (GPI), $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO} \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$, представляющих собой соединение аминокислоты глицин с фосфористой кислотой, были обнаружены в [9]. Кристаллы GPI имеют моноклинную симметрию $P2_1/a$ при комнатной температуре и обладают структурным подобием с кристаллами бетаинфосфита (BPI) [10]. В них также имеются зигзагообразные цепочки тетраэдров HPO_3 , к которым присоединяются молекулы аминокислоты. В обоих кристаллах спонтанная поляризация появляется при $T < T_c \sim 220-225\text{ K}$ вдоль полярной оси второго порядка b (Y). Дейтерирование значительно повышает температуру сегнетоэлектрического фазового перехода в этих кристаллах, которая, в случае DGPI, достигает значения $T_c \cong 322\text{ K}$ [11]. Тем не менее, замещение аминокислоты (бетаин-глицин) приводит к тому, что кристаллическая структура глицинфосфита и механизм сегнетоэлектрического фазового перехода отличается от бетаинфосфита. Если в BPI полярная ось b , вдоль которой появляется спонтанная поляризация, совпадает с направлением зигзагообразных цепочек, образованных кислородными тетраэдрами HPO_3 , к которым водородными связями прикрепляются молекулы бетаина, то в GPI цепочки ориентированы вдоль неполярной оси c (Z) [10], и спонтанная поляризация появляется в направлении, перпендикулярном цепочкам. Имеются различия и в диэлектрических свойствах этих кристал-

лов. В кристаллах GPI диэлектрическая аномалия вдоль полярной оси при переходе в сегнетоэлектрическое состояние характеризуется на порядок меньшей величиной константы Кюри–Вейсса, и соответственно более узким максимумом диэлектрической проницаемости ϵ_{YY} ($\epsilon_{YY}^{\max} \sim 400$), чем в кристаллах BPI ($\epsilon_{YY}^{\max} \sim 10^3 - 10^4$). В отличие от BPI, диэлектрическая проницаемость GPI вдоль неполярной оси c^* (Z) при $T > T_c$ характеризуется большими значениями $\epsilon_{ZZ} \sim 400$ и уменьшается до фоновых значений $\epsilon_{ZZ} \sim 10$ после перехода кристалла в сегнетоэлектрическое состояние при понижении температуры [9]. Различия в кристаллической структуре, диэлектрических свойствах, степени растворимости в обычной и тяжелой воде, смачиваемости подложек водными растворами BPI, DBPI и GPI, DGPI может привести к существенному отличию свойств пленочных структур на основе этих материалов. Первые результаты исследования пленок GPI и DGPI с низкой степенью дейтерирования приведены в [12]. Целью данной работы явилось приготовление и изучение структурных и диэлектрических свойств пленок дейтерированного глицинфосфита с высокой степенью дейтерирования, выращенных на подложках $\text{NdGaO}_3(001)$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ и Al, и сравнение их с пленками GPI и DBPI.

2. Приготовление пленок и методика измерений

Пленки GPI и DGPI выращивались на подложках $\text{NdGaO}_3(001)$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ и Al-методом испарения при комнатной температуре. Предварительно на подложки $\text{NdGaO}_3(001)$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ -методом фотолитографии наносилась встречно-штыревая система (ВШС) электродов из золота. Длина, ширина и толщина одного электрода составляли $4 \cdot 10^3 \times 50 \times 0.3 \mu\text{m}$, расстояние между электродами $50 \mu\text{m}$, число пар электродов в структуре $N = 35$. Пленки GPI (DGPI) выращивались из раствора монокристаллов GPI (DGPI) в обычной (тяжелой) воде. Для предотвращения замещения ионов дейтерия D^+ ионами водорода H^+ из окружающей среды и понижения степени дейтерирования некоторые пленки DGPI покрывались тонким диэлектрическим защитным слоем.

Блочная структура пленок изучалась с помощью поляризационного микроскопа на отражение. Пленки GPI и DGPI в отличие от BPI и DBPI кристаллизуются в виде небольших блоков с латеральными размерами $\sim (50 - 100) \mu\text{m}$. Толщина пленок определялась с помощью профилометра и составляла $(1 - 5) \mu\text{m}$.

Кристаллическая структура блоков GPI и DGPI изучалась с помощью дифракции рентгеновского излучения $\text{CuK}\alpha$. Кристаллические оси b и a в блоках расположены в плоскости, а ось c^* ориентируется перпендикулярно плоскости пленки. Таким образом, блоки отличаются направлением осей b и a в плоскости пленки [12].

Температурные зависимости емкости структур C и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ измерялись в диапазоне $(120 - 340) \text{K}$ с помощью измерителя

МТ9216А на частотах 0.12, 1, 10, 100 kHz с использованием ВШС электродов. Петли диэлектрического гистерезиса измерялись методом Сойера–Тауэра в частотном диапазоне $(0.06 - 3) \text{kHz}$ с помощью цифрового осциллографа GDS-71062А. На электроды встречно-штыревой системы подавалось переменное напряжение U_E амплитудой до 200 V, что соответствует приложению электрического поля между электродами $E = 4 \cdot 10^6 \text{V/m}$. Измеряемое напряжение U_P , отражающее поведение поляризации при переключении, снималось с опорного конденсатора $C_0 = 0.1 \mu\text{F}$. Для изучения наведенной униполярности к электродам ВШС прикладывалось постоянное напряжение величиной до $U_{\text{bias}} = 200 \text{V}$.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены температурные зависимости емкости $C - C_{\text{substr}}$ (C_{substr} — емкость структуры без пленки) и $\text{tg}\delta$ для структур, выращенных на подложках

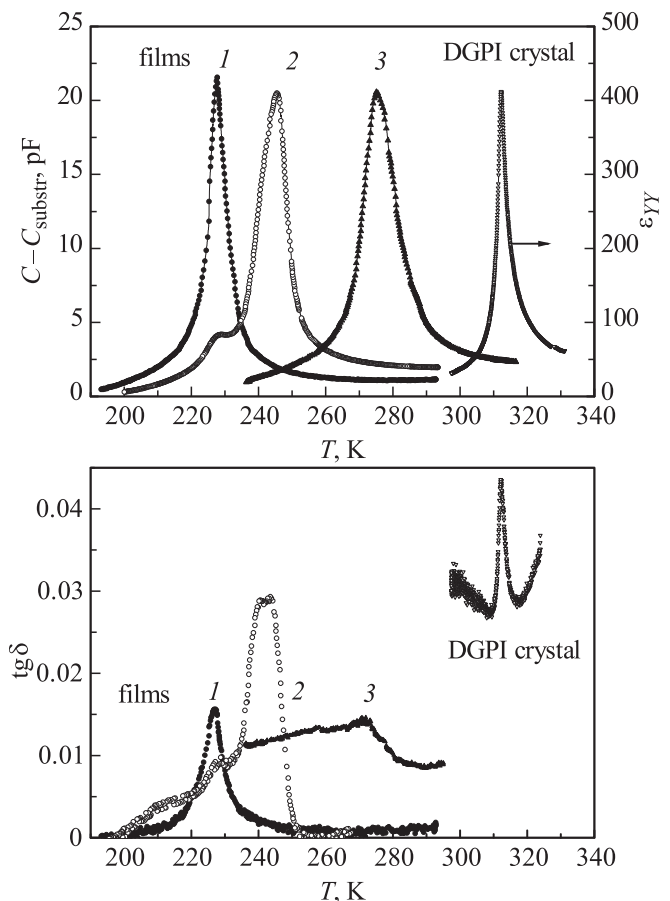


Рис. 1. Температурные зависимости емкости $C - C_{\text{substr}}$ и $\text{tg}\delta$ на частоте $f = 100 \text{kHz}$ для трех структур: 1, 2 — DGPI/ NdGaO_3 и 3 — DGPI/ Al_2O_3 с различной степенью дейтерирования пленки DGPI, а также диэлектрической проницаемости ϵ_{YY} в монокристалле DGPI с $T_c = 312 \text{K}$, использованном для приготовления пленки 3.

из NdGaO_3 (структуры 1,2) и Al_2O_3 (структура 3) с различной степенью дейтерирования пленок DGPI, а также диэлектрической проницаемости ϵ_{YY} в монокристалле DGPI, использованном для приготовления пленки 3. Переход пленок в сегнетоэлектрическое состояние при $T = T_c$ сопровождается появлением максимумов емкости, обусловленных возрастанием диэлектрической проницаемости ϵ_{YY} при фазовом переходе, и максимумов тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta \approx 0.02$), связанных с появлением и движением сегнетоэлектрических доменных стенок в измерительном поле. Пленки 1 и 2 были получены из раствора GPI в обычной (H_2O) и тяжелой (D_2O) воде соответственно, а пленка 3 из раствора монокристаллов DGPI в D_2O . Самой низкой температурой перехода обладает структура 1, для получения которой использовались монокристаллы недейтерированного GPI с температурой сегнетоэлектрического фазового перехода $T_c \approx 225$ К. В пленке 2 температурная зависимость емкости имеет два максимума: слабый при $T \approx 230$ К и сильный при ≈ 250 К, что свидетельствует о неравномерном распределении дейтерия по пленке. Пленка 3, выращенная из раствора монокристаллов DGPI ($T_c \cong 312$ К) в D_2O , показала максимальную температуру перехода $T_c \cong 275$ К, которая практически не изменялась со временем. Пленка 3 после кристаллизации была покрыта тонким защитным диэлектрическим слоем для предотвращения замещения ионов дейтерия ионами водорода из окружающей среды. Такое замещение, происходящее с поверхности пленки, может приводить к постепенному снижению степени дейтерирования. Как известно, в монокристаллах DGPI температура фазового перехода линейно зависит от степени дейтерирования D [11]. Для GPI ($D = 0$) и полностью дейтерированного DGPI ($D = 100\%$) величина T_c составляет 224 К и 322 К соответственно. Отсюда можно оценить степень дейтерирования $D \approx 0, 25, 50$ и 87% в структурах 1,2,3 и монокристаллах DGPI, использованных для приготовления пленки 3 соответственно.

Сильные максимумы емкости, измеряемой между ВШС электродами, при $T = T_c$ (рис. 1), подтверждают вывод о том, что полярная ось b в блоках DGPI ориентирована в плоскости структуры. Именно в этом направлении в кристаллах GPI и DGPI наблюдаются максимумы диэлектрической проницаемости ϵ_{YY} . Диэлектрическая аномалия в этих кристаллах при направлении измерительного поля вдоль оси c^* (Z) ($c^* \perp ab$) имеет совершенно другую форму. На рис. 2 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_{ZZ} в монокристаллах GPI, DGPI, емкости пленки DGPI в структуре, выращенной на подложке из Al, а также емкости структуры 1 при направлении измерительного поля перпендикулярно плоскости пленки. В последнем случае в качестве нижнего электрода использовались электроды ВШС, а верхним электродом служила тонкая фольга, притертая к поверхности пленки. В случае

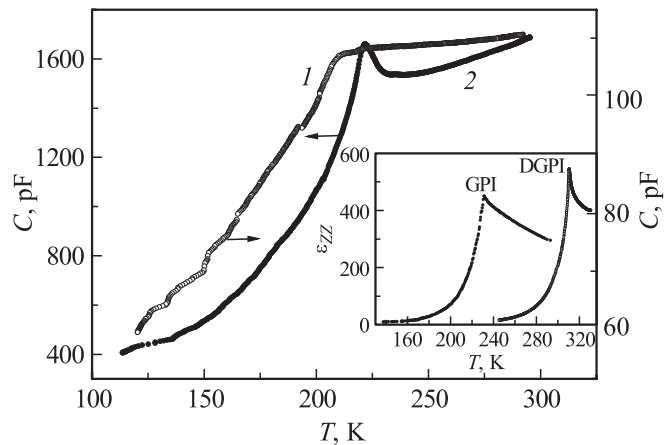


Рис. 2. Температурные зависимости емкости пленки GPI, выращенной на подложке Al (1), и емкости структуры 1 при направлении электрического поля перпендикулярно плоскости пленки (2). На вставке приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_{ZZ} в кристаллах GPI и DGPI.

структуры DGPI/Al нижним электродом служила проводящая подложка, а верхний электрод наносился с помощью серебряной пасты. Во всех случаях наблюдается примерно одинаковое поведение, характеризующееся высокими значениями диэлектрической проницаемости со слабой температурной зависимостью при $T > T_c$ и резким уменьшением ϵ_{ZZ} до фоновых значений при понижении температуры ниже T_c . Таким образом, как рентгеновские, так и диэлектрические измерения показывают, что в монокристаллических блоках DGPI кристаллографическая ось c^* ориентирована нормально к поверхности структуры, а оси b (Y) и a (X) расположены в плоскости пленки. В отличие от пленок BPI и DBPI, в пленках DGPI зигзагообразные цепочки из кислородных тетраэдров ориентированы перпендикулярно полярной оси, а спонтанная поляризация, так же как и в BPI, лежит в плоскости пленки.

В сегнетоэлектрической фазе дейтерированного глицинофосфита в структурах DGPI/ВШС/подложка наблюдаются петли диэлектрического гистерезиса. На рис. 3 показаны зависимости напряжения $U_p^* = U_p - \alpha U_E$, характеризующего спонтанную поляризацию, от напряжения U_E , прикладываемого к электродам ВШС, в структуре 3 на частоте $f = 0.12$ kHz при различных температурах. Величина параметра α определялась из зависимостей $U_p(U_E)$ при больших значениях U_E , когда нелинейные процессы уже закончились. При температуре, превышающей T_c более, чем на 10 К, U_p линейно зависит от U_E и $U_p^* \approx 0$. Вблизи $T_c \cong 275$ К в параэлектрической фазе DBPI зависимость U_p от U_E становится нелинейной. При $T < T_c$ петля гистерезиса открывается, т.е. характеризуется ненулевыми значениями коэрцитивного поля E_c и остаточной поляризации P_r . Величина коэрцитивного поля E_c и остаточной поляризации P_r пропорциональна напряжению U_E^c и U_p^r соответственно измеря-

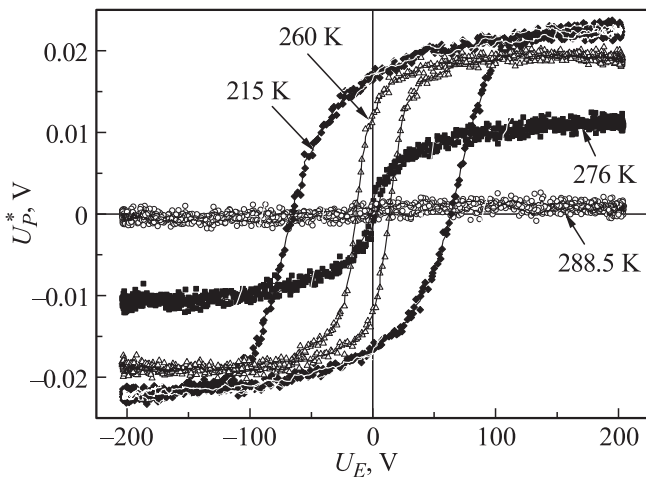


Рис. 3. Петли диэлектрического гистерезиса в структуре 3 на частоте $f = 120$ Hz при разных температурах. Напряжение $U_P^* = U_P - \alpha U_E$, получено после вычитания из экспериментально измеряемого напряжения U_P линейной зависимости αU_E (см. текст).

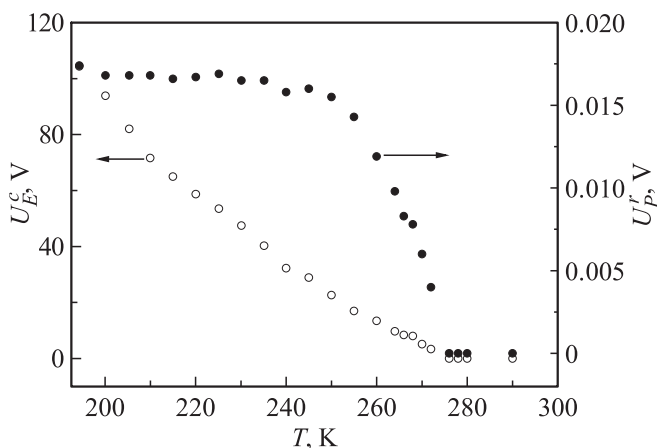


Рис. 4. Температурные зависимости напряжения U_E^c , пропорционального коэрцитивному полю E_c , и напряжения U_P^r , пропорционального остаточной поляризации P^r , в структуре 3 на частоте $f = 120$ Hz при амплитуде переменного напряжения $U_E^{\max} = 200$ V.

емому в эксперименте. Температурные зависимости U_P^r и U_E^c представлены на рис. 4. Сравнение коэрцитивных полей в пленке DGPI ($T_c \cong 275$ K) и монокристаллах GPI ($T_c \cong 225$ K) [13] при одинаковой величине $T_c - T$ показывает, что коэрцитивное поле пленки примерно в 6 раз больше, чем у монокристаллов. Такая разница может быть связана с присутствием в пленке блочной структуры, состоящей из большого числа мелких монокристаллических блоков. На рис. 5 представлены зависимости коэрцитивного поля U_E^c и остаточной поляризации U_P^r от амплитуды переменного напряжения U_E на частоте $f = 120$ Hz в структуре 3. Как и в объемных сегнетоэлектриках, петли диэлектрического гистерезиса в пленочных DGPI структурах зависят от амплитуды при-

ложенного электрического поля [14]. При увеличении амплитуды переменного напряжения U_E остаточная поляризация U_P^r выходит на насыщение при $U_E > 120$ V, в то время, как коэрцитивное поле продолжает нарастать.

Петли диэлектрического гистерезиса в структуре 3 зависят от частоты измерительного поля. Наиболее широкая петля наблюдается для самой низкой частоты $f = 60$ Hz, использованной в эксперименте. Повышение частоты приводит к уменьшению коэрцитивного поля, остаточной поляризации и, в конце концов, к исчезновению петли. Такое частотное поведение типично для петель, измеряемых в схеме планарного конденсатора в объемных сегнетоэлектриках [14]. В то же время это поведение принципиально отличается от наблюдаемого в планарных структурах, в которых пленки DBPI, выращены на подложках с ВШС [7,8]. Как отмечалось выше, в этих структурах на низкой частоте $f = 60$ Hz петля закрыта ($U_E^c = 0$ и $U_P^r = 0$), а раскрытие петли происходит при повышении частоты. Такое необычное частотное поведение петель связано с тем, что при использовании ВШС электродов переход от одного состояния насыщения пленки к другому происходит между двумя многодоменными состояниями, представляющими собой системы полосовых сегнетоэлектрических доменов, период которых совпадает с периодом ВШС структуры [7,8]. Переключение в этом случае может происходить путем движения доменных стенок без зарождения доменов противоположной фазы. Раскрытие петель при повышении частоты происходит из-за того, что движение доменных стенок не успевает за изменениями поля, т.е. по существу это динамические петли. Для реализации такого механизма переключения необходимо, чтобы размеры монокристаллических блоков были значительно больше, чем период ВШС. В том случае, когда размеры монокристаллических блоков сравнимы или меньше расстояния между электродами ВШС, движение доменных стенок ограничено размерами блоков и переключение

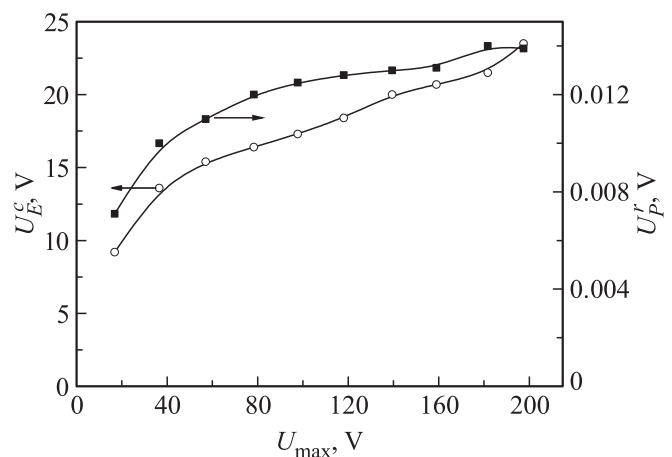


Рис. 5. Зависимости напряжения U_E^c и U_P^r от амплитуды переменного напряжения U_E в структуре 3 при $T = 250$ K и $f = 120$ Hz.

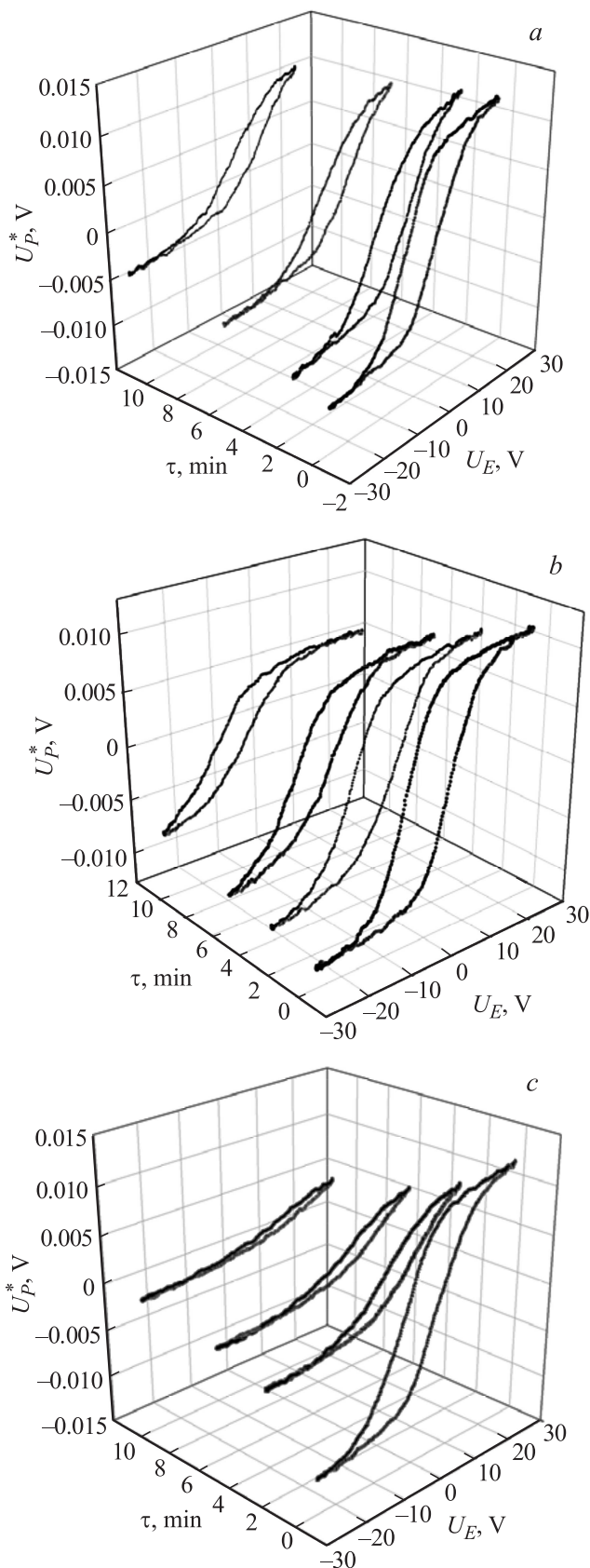


Рис. 6. Петли гистерезиса в структуре 3 при $T = 265$ К, полученные после приложения постоянного напряжения $U_{\text{bias}} = +100$ В (а), -100 В (б) и $+200$ В (с) в течение временных интервалов τ различной длительности.

поляризации в блоках происходит аналогично схеме плоского конденсатора. Именно такая ситуация реализуется в структуре 3. Аналогичное частотное поведение петель наблюдается в структурах 1 и 2.

Петли диэлектрического гистерезиса в пленках DGPI, представленные на рис. 3, симметричны относительно начала координат. Они получены при непрерывном измерении петель и постепенном понижении температуры от $T = 294$ К. Было обнаружено, что в структуре 3 (DGPI/ВШС/ Al_2O_3) приложение к электродам ВШС постоянного напряжения U_{bias} в течение времени τ до начала измерения петель приводит к сильным изменениям как положения, так и формы петель гистерезиса. На рис. 6 представлены петли гистерезиса в структуре 3, полученные после приложения постоянного напряжения $U_{\text{bias}} = \pm 100$ В и $+200$ В в течение различных интервалов времени τ при $T = 265$ К. В зависимости от знака постоянного напряжения U_{bias} петли сдвигаются в ту или иную сторону по оси абсцисс. Существенно изменяется форма петли. С увеличением τ увеличивается сдвиг петли, уменьшается величина переключаемой поляризации и степень прямоугольности петли. Сдвиг и изменение формы петли зависят также от величины приложенного напряжения смещения U_{bias} (рис. 6). Такое изменение петель можно объяснить присутствием в пленке внутреннего электрического поля E_{int} , которое появляется вследствие приложения смещающего напряжения U_{bias} , и зависит от величины, знака и времени приложения τ этого напряжения. В результате, после снятия смещения U_{bias} электрическое поле E , действующее на поляризацию при переключении, складывается из переменного внешнего поля $E_{\text{ext}} = E_{\text{ext}}^{\text{max}} \cos \omega t$, пропорционального U_E , и постоянного внутреннего поля E_{int} , т.е. $E = E_{\text{ext}} + E_{\text{int}}$. Если при противоположном направлении полей E_{ext} и E_{int} насыщение пленки не достигается, то записывается неполная петля гистерезиса. При этом петля смещается, и величина переключаемой поляризации уменьшается. Поле E_{int} или соответствующее напряжение U_{int} можно оценить из сдвига петель диэлектрического гистерезиса, взяв полусумму коэрцитивных напряжений $U_E^c(\pm)$. Такая оценка является весьма приближенной [14], поскольку смещение петли по оси абсцисс должно сопровождаться ее смещением по оси ординат и форма петли должна зависеть от амплитуды напряжения, прикладываемого к пленке при измерении петель (рис. 5). Тем не менее, полусумма $[U_E^c(+)+U_E^c(-)]/2$ дает возможность определить порядок величины U_{int} и направление смещения петель. Зависимость U_{int} от времени τ при $T = 265$ К и $U_{\text{bias}} = \pm 100$ В показана на рис. 7. Величина смещения монотонно возрастает с τ и при $\tau > 5$ min превышает коэрцитивное напряжение U_E^c несмещенной петли. Кроме того, U_{int} увеличивается с ростом U_{bias} .

Сдвиги петель диэлектрического гистерезиса, измеряемые при температуре $T_{\text{meas}} < T_c$, наблюдаются и в том случае, когда смещающее электрическое поле прикладывается при более высокой температуре, чем

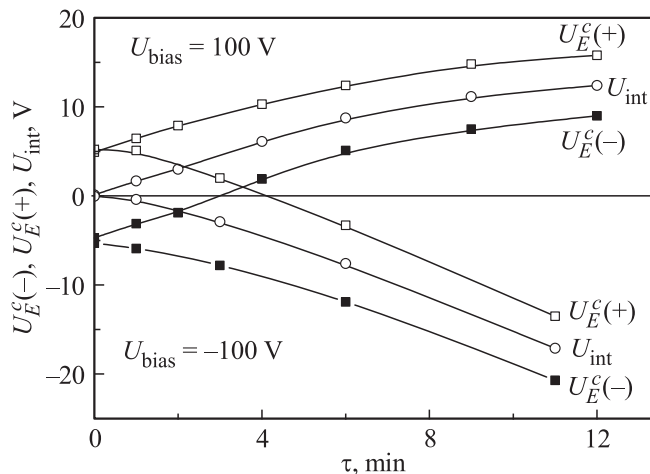


Рис. 7. Зависимость напряжений $U_E^c(+)$ и $U_E^c(-)$ и их полу-суммы $U_{int} = [U_E^c(+) + U_E^c(-)]/2$ от времени τ приложения $U_{bias} = \pm 100$ V.

T_{meas} (например, при $T > T_c$). Стирание униполярности достигается с помощью термического отжига, для чего достаточно нагреть структуру до комнатной температуры. Уменьшение наведенного внутреннего поля может быть достигнуто и без повышения температуры при подаче на электроды ВШС переменного напряжения, значительно превышающего по амплитуде U_{bias} .

Важно отметить, что скорость $dE_{int}/d\tau$, с которой увеличивается внутреннее поле при приложении смещения, зависит от низкочастотной проводимости пленки и связанной с ней диэлектрическими потерями. Увеличение $\tan \delta$ от 0.04 до 0.16 при $T = 265$ K на частоте $f = 120$ Hz сопровождается увеличением скорости $dU_{int}/d\tau$ примерно на порядок. Это обстоятельство свидетельствует о том, что образование внутреннего поля обусловлено движением носителей заряда под действием смещающего поля.

Для объяснения униполярности в пленках сегнетоэлектриков предложено несколько механизмов [14]. В частности, смещение петель связывается с появлением объемных зарядов в области контакта металл–диэлектрик; присутствием в сегнетоэлектрике в области интерфейса градиента напряжений, приводящим к появлению внутреннего поля за счет флексоэлектрического эффекта; наличием в области интерфейса между электродом и сегнетоэлектриком тонкого пассивного диэлектрического слоя, не обладающего сегнетоэлектрическими свойствами; присутствием или ориентацией в смещающем поле диполей, образованных в образце дефектами или примесями.

Неподвижные объемные заряды, появляющиеся в области контакта металл–диэлектрик, а также механизм, связанный с проявлением флексоэлектричества могут приводить к униполярности без приложения смещающего поля, если электроды изготовлены из различных металлов и исследуемая система несимметрична. В на-

шем случае этот механизм можно исключить, поскольку электроды ВШС изготовлены из одного и того же материала (Au), система симметрична и смещения петель без приложения U_{bias} не наблюдается.

Проявление механизма, связанного с существованием пассивного слоя вблизи электродов, существенно в случае ультратонких пленок, в которых расстояние между электродами сравнимо с толщиной пассивного слоя, что не выполняется в нашем случае, поскольку расстояние между электродами (50μ) значительно превышает толщину слоя. Заметим, что действие этого механизма должно приводить к смещению петель в направлении, противоположном тому, которое наблюдается в эксперименте.

В монокристаллах аминокислотных сегнетоэлектриков, допированных различными примесями, в частности, триглицинсульфата TGS, содержащего ионы Cr^{3+} [15] или примесь *L*-аланина [16,17], а также глицинфосфита GPI с примесью глицинфосфата GP [13], смещение петель диэлектрического гистерезиса наблюдается без приложения смещающего электрического поля и связывается с присутствием в кристалле ориентированных дипольных дефектов. В случае TGS в качестве примесных диполей могут выступать молекулы *L*-аланина, обладающие дипольным моментом. К появлению униполярности в TGS может также приводить неоднородное распределение примесей, в частности, ионов Cr^{3+} [15]. В случае GPI:GP, предполагается, что в качестве диполей могут выступать комплексы $[HPO_3]^{-2}$ и $[PO_4]^{-3}$, образующиеся в процессе роста кристаллов [13]. Величина внутреннего поля в GPI:GP достигает $E_{int} \sim 5$ kV/cm, в то время как в номинально чистых кристаллах GPI оно не превышает 1 kV/cm. Оценка внутреннего поля, наведенного в пленке DGPI смещающим напряжением $U_{bias} = 100$ V, приложенном в течение $\tau = 10$ min при $T = 265$ K, дает величину $E_{int} \sim 4$ kV/cm, т.е. оно сравнимо с допированными кристаллами.

Насколько нам известно, смещение петель, индуцированное внешним смещающим полем, в монокристаллах GPI, DGPI, GPI:GP не наблюдалось. Это обстоятельство указывает на то, что диполи, ответственные за униполярность, достаточно сильно закреплены и не переключаются внешним полем.

Вероятным механизмом образования наведенной внешним электрическим полем униполярности в структуре 3 представляется присутствие в пленке или в интерфейсной области пленка–подложка носителей зарядов с низкой подвижностью. Это могут быть ионы, образующиеся при росте пленки и диффузно перемещающиеся по узлам или междоузлиям решетки под действием смещающего поля. Отметим, что в структурах, полученных методом испарения, часть пленки, непосредственно примыкающая к подложке, кристаллизуется в последнюю очередь [5,7]. В результате можно ожидать присутствия в интерфейсном слое достаточного числа дефектов, подвижных ионов и ловушек, необходимых для наведения диэлектрической униполярности.

4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе показано, что тонкие пленки дейтерированного глицинфосфита DGPI, выращенные методом испарения на различных подложках, представляют собой текстурированные структуры, состоящие из мелких монокристаллических блоков. Кристаллические оси a и b , а также спонтанная поляризация P в блоках ориентированы в плоскости пленки, а кристаллическая ось c^* и зигзагообразные цепочки кислородных тетраэдров HPO_3 — перпендикулярно плоскости пленки. Температура сегнетоэлектрического перехода в пленках определяется степенью дейтерирования и может варьироваться в широких пределах. Покрытие пленки DGPI тонким диэлектрическим защитным слоем стабилизирует состояние пленки, предотвращая понижение степени дейтерирования за счет замещения дейтерия на водород на поверхности пленки и диффузии водорода в объеме пленки. Мелкокристаллическая текстурированная структура пленок обуславливает частотное поведение петель диэлектрического гистерезиса, характерное для случая плоского конденсатора. Такое поведение принципиально отличается от наблюдаемого в пленках бетаинфосфита BPI и DBPI, состоящих из больших монокристаллических блоков, значительно превышающих по размерам период встречно-штыревой системы. В пленках DGPI наблюдается сильная униполярность, наводимая внешним смещающим электрическим полем. Величина и знак наводимого внутреннего электрического поля может варьироваться в широких пределах изменением величины, знака и времени приложения смещающего поля. Стирание униполярности производится процедурой термического отжига.

Авторы выражают благодарность Г.А. Панковой за приготовление монокристаллов DGPI и Н.В. Зайцевой за проведение рентгеноструктурного анализа образцов.

Список литературы

- [1] J. Albers. *Ferroelectrics* **78**, 3 (1988).
- [2] G. Schaack. *Ferroelectrics* **104**, 147 (1990).
- [3] E.V. Balashova, V.V. Lemanov. *Ferroelectrics* **285**, 179 (2003).
- [4] E.V. Balashova, B.B. Krichevstov, V.V. Lemanov. *J. Appl. Phys.* **104**, 126 104 (2008).
- [5] Е.В. Балашова, Б.Б. Кричевцов, В.В. Леманов. *ФТТ* **51**, 3, 525 (2009).
- [6] E.V. Balashova, B.B. Krichevstov, V.V. Lemanov. *Integr. Ferroelectrics* **106**, 29 (2009).
- [7] E.V. Balashova, B.B. Krichevstov. *Amino-Acid Ferroelectric Thin Films, Ferroelectrics–Material Aspects* / Ed. Mickaël Lallart. (2011) <http://www.intechopen.com/articles/show/title/amino-acid-ferroelectric-thin-films>
- [8] Е.В. Балашова, Б.Б. Кричевцов, В.В. Леманов. *ФТТ* **53**, 1150 (2011).
- [9] S. Dacko, Z. Czapla, J. Baran, M. Drozd. *Phys. Lett. A* **223**, 217 (1996).
- [10] M.-Th. Averbuch-Pouchot. *Acta Cryst. C* **49**, 815 (1993).
- [11] S. Dacko, Z. Czapla. *Ferroelectrics Lett.* **27**, 1–2, 17 (2000).
- [12] E.V. Balashova, B.B. Krichevstov, G.A. Pankova, V.V. Lemanov. *Ferroelectrics* **433**, 1, 138 (2012).
- [13] В.В. Леманов, С.Г. Шульман, В.К. Ярмаркин, С.Н. Попов, Г.А. Панкова. *ФТТ* **46**, 1246 (2004).
- [14] A.K. Tagantsev, L.E. Cross, J. Fousek. *Domains in Ferroic Crystals and Thin Films*. Springer, N.Y. (2010) 821 p.
- [15] V.N. Shut, I.F. Kushevich. *Ferroelectrics* **350**, 57 (2007).
- [16] P.J. Lock. *Appl. Phys. Lett.* **19**, 390 (1971).
- [17] E.T. Keve, K.L. Bye, P.W. Whipp, A.D. Annis. *Ferroelectrics* **3**, 39 (1971).