

06

Сегнетоэлектрические пленки дейтерированного глицинфосфита, выращенные в атмосфере азота

© Е.В. Балашова, Б.Б. Кричевцов, Н.В. Зайцева,
Г.А. Панкова, Ф.Б. Свиначев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург
E-mail: balashova@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 18 июня 2013 г.

Тонкие сегнетоэлектрические пленки дейтерированного глицинфосфита выращены методом испарения в атмосфере азота на подложках NdGaO_3 и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. С помощью встречно-штыревой системы электродов, предварительно нанесенных на подложку, исследован сильно- и слабосигнальный диэлектрический отклик полученных структур. Кристаллизация пленок в атмосфере азота позволила существенно повысить (до 291 К) температуру появления петель диэлектрического гистерезиса, характеризующих переход пленки в сегнетоэлектрическое состояние. В отличие от пленок, выращенных в обычной атмосфере, слабосигнальная диэлектрическая аномалия сильно размыта по температуре, что связано с неоднородным распределением дейтерия по пленке.

Сегнетоэлектрические пленочные структуры являются предметом многочисленных исследований, что обусловлено перспективами их применения в устройствах памяти, хранения и обработки информации, в качестве сенсоров различных полей, а также элементной базы электроники [1,2]. Для создания таких структур используют сегнетоэлектрики со структурой перовскита — PZT, PLZT и др. Эти материалы, однако, обладают определенными недостатками. В частности, приготовление из них пленок требует высоких температур, что сказывается на качестве планарных структур, кроме того, эти материалы не экологичны, поскольку содержат свинец. В настоящее время ведется интенсивный поиск экологических сегнетоэлектрических материалов, которые могли бы использоваться для создания пленочных структур.

Одним из возможных типов таких материалов являются аминокислотные сегнетоэлектрики. Преимуществами пленок водорастворимых аминокислотных сегнетоэлектриков являются простота, быстрота и дешевизна их приготовления и, кроме того, их экологичность. Такие пленки не требуют для приготовления высоких температур, высокого вакуума и т.п. В работах [3,4] методом вакуумного распыления на подложках из кремния были получены пленки триглицинсульфата и исследованы их диэлектрические свойства. Недавно было показано, что пленочные структуры на основе таких аминокислотных сегнетоэлектриков, как бетаинфосфит BPI, глицинфосфит GPI и их дейтерированные аналоги DBPI, DGPI, могут быть получены методом испарения раствора монокристаллов в обычной или тяжелой воде на различных подложках [5–9]. Выбор подложек определяется только условием смачиваемости их водным раствором монокристаллов.

Измерения слабосигнального диэлектрического отклика в планарных структурах на основе DBPI и DGPI с помощью встречно-штыревой системы электродов, нанесенных на подложку, показывают сильную аномалию емкости структуры при переходе пленки в сегнетоэлектрическое состояние при $T = T_c$, а ниже температуры T_c в таких структурах наблюдаются петли диэлектрического гистерезиса. Пленки DBPI и DGPI представляют собой текстурированные структуры, в которых имеются монокристаллические блоки с ориентацией определенных осей (b и c в случае DBPI и b и a в случае DGPI) в плоскости пленок. В обоих случаях полярная ось b ориентирована в плоскости структуры. Латеральные размеры блоков в пленках DBPI составляют несколько миллиметров, а в пленках DGPI они порядка 50–100 μm . В пленках DBPI наблюдается сильная диэлектрическая нелинейность, проявляющаяся в зависимости емкости планарной структуры от величины смещающего напряжения. Коэффициент управления емкостью в структурах DBPI составляет $K = C(0)/C(U) \sim 8$ при $U = 40 \text{ V}$.

В монокристаллах DBPI и DGPI температура сегнетоэлектрического перехода T_c линейно зависит от степени дейтерирования D . Максимальное значение температуры фазового перехода, полученное в кристаллах DBPI [10] и DGPI [11], составляет $T_c = 310 \text{ K}$ и $T_c = 322 \text{ K}$ соответственно. Увеличение T_c при частичной замене ионов водорода H^+ на ионы дейтерия D^+ наблюдается также и в тонких пленках DBPI [9] и DGPI [8]. Однако в отличие от монокристаллов в дейтерированных пленках проявляются процессы замещения дейтерия водородом

на поверхности и взаимной диффузии этих ионов внутри пленки [9], которые приводят к появлению зависящей от времени неоднородности распределения дейтерия D (и температуры T_c) по толщине пленки. Этот процесс сопровождается медленными изменениями ширины и положения диэлектрической аномалии и характеризуется особенностями частотного поведения петель гистерезиса. Отметим, что наиболее сильно процессы $D^+ \leftrightarrow H^+$ замещения на поверхности проявляются во время и сразу после кристаллизации, когда концентрация дейтерия на поверхности максимальна. Несмотря на то что обычно кристаллизация основного объема пленки происходит достаточно быстро и заканчивается через несколько минут после нанесения раствора, до настоящего момента не удавалось получить планарные структуры с температурой Кюри при комнатной температуре.

Замедление процесса $D^+ \leftrightarrow H^+$ замещения, по-видимому, может быть достигнуто при кристаллизации раствора в инертной атмосфере, с пониженной концентрацией ионов H^+ и последующим нанесением на пленку тонкого диэлектрического защитного слоя. Целью данной работы было приготовление и исследование пленок DGPI, выращенных в атмосфере газообразного азота, и сравнение их структурных и диэлектрических характеристик с пленками DGPI, выращенными в обычной атмосфере.

Пленки DGPI выращивались методом испарения раствора монокристаллов DGPI в тяжелой воде D_2O на подложках $\alpha-Al_2O_3$ (структура N 2) и $NdGaO_3(001)$ (структура N 3). Предварительно на подложки методом фотолитографии наносилась встречно-штыревая структура (ВШС) электродов из золота. При нанесении раствора и в процессе кристаллизации пленки структура обдувалась потоком газообразного азота N_2 при комнатной температуре. После кристаллизации пленка покрывалась тонким защитным диэлектрическим слоем. Для сравнения в этой работе мы приводим также результаты для пленки DGPI/ Al_2O_3 , выращенной в обычной атмосфере (структура N 1). Толщина пленок составляла $\sim 1-3 \mu m$.

Блочная структура пленок изучалась с помощью поляризационного микроскопа на отражение. Кристаллическая структура пленок исследовалась с помощью дифракции рентгеновских лучей. Исследование слабосигнального диэлектрического отклика проводилось с помощью измерителя LCR-meter MIT 9216A в температурном интервале

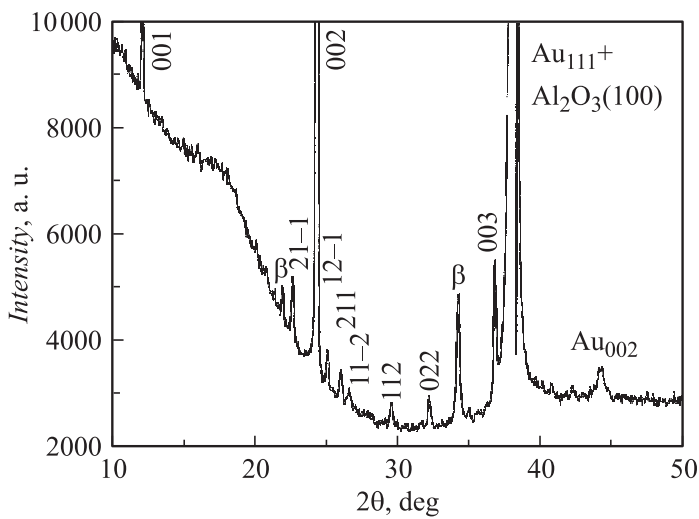


Рис. 1. Дифрактограмма, полученная методом $\theta-2\theta$, в структуре N 2 (DGPI/ Al_2O_3); идентификация пиков, возникающих от подложки, пленки и золотых электродов ВШС. Полосы, обозначенные символом β , связаны с паразитным излучением $\text{CuK}\beta$.

$T = 200-340$ К на частотах $f = 0.12, 1, 10, 100$ кГц. Петли диэлектрического гистерезиса измерялись с помощью метода Сойера–Тауэра в частотном диапазоне $0.06-3$ кГц.

Как показали результаты рентгеновского анализа, в пленке, выращенной в атмосфере азота (структура N 2), на дифрактограммах $\theta-2\theta$ наблюдаются сильные пики, соответствующие отражению от плоскостей (001), (002), (003) (рис. 1). Такие пики наблюдаются и в структурах на основе пленок DGPI, выращенных в обычной атмосфере [7]. Кроме этих пиков на дифрактограмме пленки, полученной в азоте (рис. 1), присутствуют дополнительные пики, свидетельствующие о том, что в ней имеются блоки с другими ориентациями оси c . Таким образом, в отличие от пленок DGPI, выращенных в обычной атмосфере, пленки, полученные в атмосфере азота, являются поликристаллическими, но имеющими тем не менее признаки текстуры.

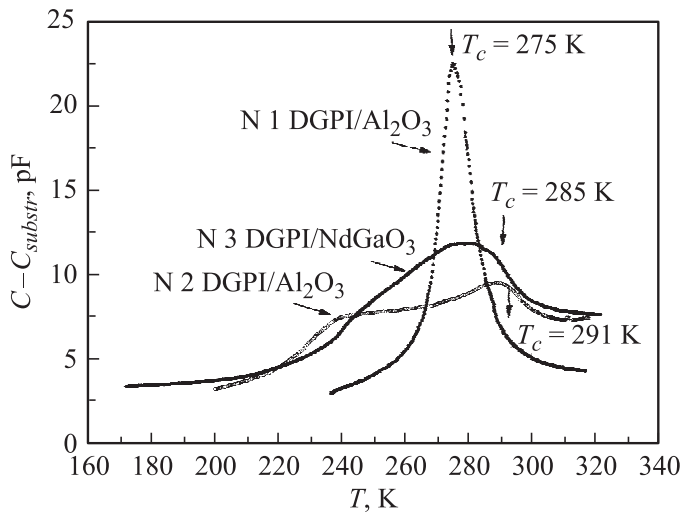


Рис. 2. Температурная зависимость вклада пленки DGPI в емкость структуры $C - C_{substr}$ при $f = 100$ kHz. В структуре N 1 пленка DGPI получена испарением в обычной атмосфере, N 2, 3 — испарением в потоке газообразного азота.

На рис. 2 представлены температурные зависимости разности $C - C_{substr}$ в структурах N 1–3, где C — емкость структуры и C_{substr} — емкость, вносимая подложкой. Величина $C - C_{substr}$ определяет вклад пленок DGPI в емкость структур. Температурная зависимость вклада пленки N 1, полученной испарением раствора в обычной атмосфере, характеризуется сильным и узким максимумом при $T_c = 275$ К. Полуширина максимума составляет $\Delta T \sim 10$ К. Аналогичный максимум наблюдается в монокристаллах DGPI на температурной зависимости диэлектрической проницаемости при ориентации измерительного электрического поля вдоль полярной оси b [11]. В отличие от этого диэлектрическая аномалия в пленках, выращенных в потоке азота (структуры N 2, 3), размыта и занимает температурный диапазон $\Delta T \sim 80$ К. Такое размытие аномалии свидетельствует о том, что в этих пленках присутствуют области с различной температурой перехода T_c в сегнетоэлектрическое состояние. Как видно на рис. 2, интервал температур, в котором распределены величины T_c , составляет

$\sim 220\text{--}300$ К. Поскольку в монокристаллах DGPI и DBPI температура перехода в сегнетоэлектрическое состояние линейно зависит от степени дейтерирования D , различие температур T_c связано с дисперсией степени дейтерирования $D(\mathbf{r})$ глицинфосфита в объеме пленки аналогично тому, как это наблюдалось в пленках дейтерированного бетаинфосфита [10]. Отметим, что диэлектрическая аномалия в исследованных структурах обладает очень слабой частотной дисперсией, поэтому можно исключить из рассмотрения релаксационный механизм размытия диэлектрической аномалии, который проявляется в случае размытых фазовых переходов.

Различие в температурном поведении $C-C_{substr}$ в структурах N 2 и N 3 может быть обусловлено несколькими причинами. Во-первых, пленки могут обладать различными объемами областей $V(T_c)$, имеющих определенную величину T_c , иными словами, характеризоваться различным распределением степени дейтерирования $D(\mathbf{r})$ по объему пленки. Во-вторых, это различие может быть связано с различным распределением кристаллических осей в блоках относительно плоскости подложки. Как показал рентгеноструктурный анализ, в пленках DGPI, выращенных в потоке азота, могут присутствовать блоки с ориентациями кристаллических осей, отличными от структур, выращенных в обычной атмосфере. В последних присутствуют только блоки, в которых кристаллические оси $a(X)$ и $b(Y)$ находятся в плоскости пленки, а ось $c^*(Z) \perp ab$. Как известно, диэлектрическая аномалия при фазовом переходе в монокристаллах DGPI анизотропна. При ориентации электрического поля вдоль полярной оси $b(Y)$ она имеет вид максимума при $T = T_c$, а при ориентации поля вдоль оси $c^*(Z)$ диэлектрическая проницаемость имеет большую величину ($\epsilon \cong 400$ при $T > T_c$) и уменьшается до фонового значения ($\epsilon \cong 10$) при понижении температуры ниже T_c . Вдоль оси $a(X)$ диэлектрическая проницаемость мала ($\epsilon \cong 8\text{--}10$) и аномалия практически отсутствует. В текстурированных структурах DGPI, в которых полярная ось b и ось a ориентированы в плоскости, диэлектрическая аномалия проявляется в виде максимума, а в поликристаллических структурах она может проявляться в виде комбинации максимумов при $T = T_c$ и спадающих при $T < T_c$ зависимостей. В таких условиях форма диэлектрической аномалии будет зависеть от соотношения объемов блоков с ориентацией оси $c^* \perp (ba)$ перпендикулярно плоскости пленки и блоков с другими ориентациями оси $c^*(Z)$ относительно плоскости пленки.

4* Письма в ЖТФ, 2013, том 39, вып. 22

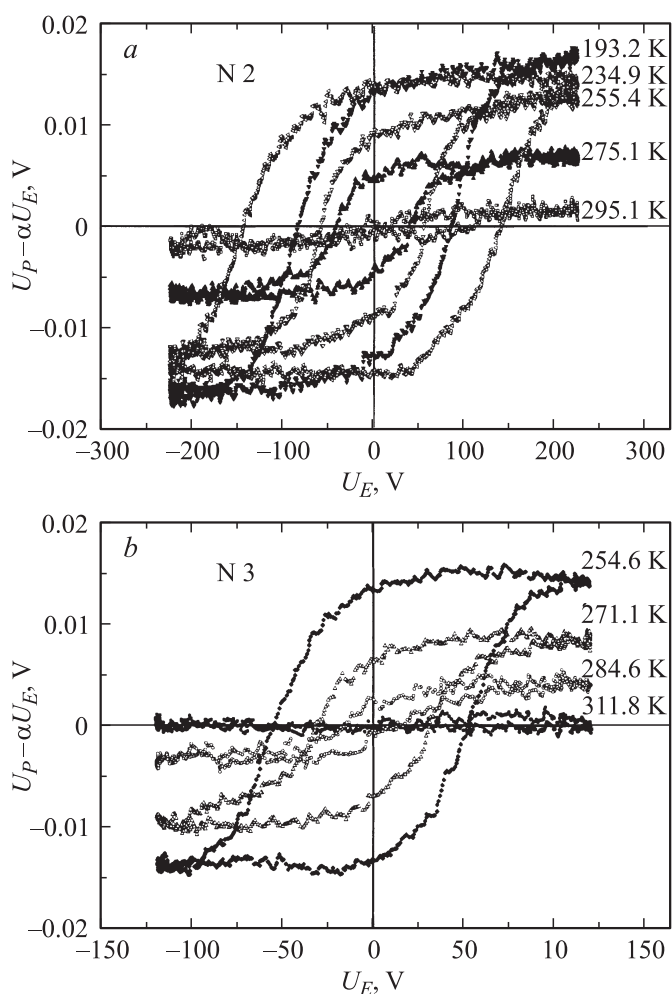


Рис. 3. Петли диэлектрического гистерезиса при различных температурах в структурах N 2 (a) и N 3 (b). Температурные зависимости отношения U^r/U_{\max}^r от $(T - T_c)$ в структурах N 1–3 (c). U^r — напряжение, измеряемое схемой Сойера–Тауэра, пропорциональное остаточной поляризации P^r ; U_{\max}^r — максимальная величина этого напряжения. Для структур N 2,3 величина $T_c = T_c^{\max}$.

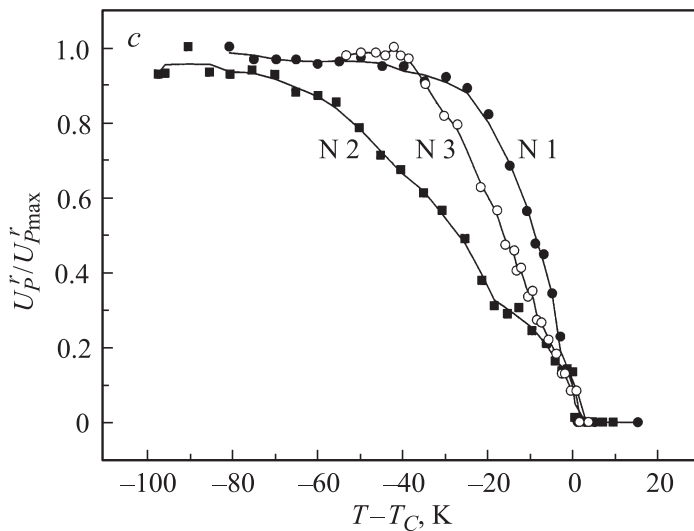


Рис. 3 (продолжение).

Во всех исследованных структурах наблюдаются петли диэлектрического гистерезиса. На рис. 3 представлены петли диэлектрического гистерезиса в структурах N 2, 3 при различных температурах. В структуре N 1 (DGPI/Al₂O₃), выращенной в обычной атмосфере, петли появляются при $T \leq T_c = 275$ К, при которой наблюдается максимум на температурной зависимости емкости (рис. 1). В структурах DGPI/Al₂O₃ (N 2) и DGPI/NdGaO₃ (N 3), выращенных в атмосфере азота, петли наблюдаются при $T \leq 291$ К и при $T \leq 285$ К соответственно, т.е. выше температур, соответствующих максимуму емкости. Поскольку в этих структурах имеются блоки с различной температурой перехода, появление раскрытых петель гистерезиса при понижении температуры определяется переключением поляризации в блоках с наибольшей величиной T_c . При понижении температуры переключение поляризации происходит во все большем объеме пленки, поэтому параметры петель гистерезиса в структурах, выращенных в обычной атмосфере и атмосфере азота, показывают различное температурное поведение. На рис. 3 показаны температурные зависимости отношения U^r / U_{\max}^r

от $T - T_c$ в структурах N 1–3, где U^r — это напряжение, измеряемое схемой Сойлера–Тауэра, пропорциональное остаточной поляризации P^r , U_{\max}^r — максимальная величина этого напряжения в исследованном температурном диапазоне. U^r/U_{\max}^r в текстурированной пленке структуры N 1 с однородным распределением дейтерия быстро выходит на насыщение при понижении температуры. В структурах N 2,3 насыщение U^r/U_{\max}^r достигается при более низких температурах, причем наименьшая температура наблюдается в структуре N 2 с наиболее широкой температурной аномалией емкости.

Таким образом, пленки DBPI, выращенные в атмосфере азота, обладают диэлектрической аномалией, проявляющейся в широком температурном интервале, что связано с неоднородным распределением концентрации дейтерия по объему пленки. Раскрытие петель диэлектрического гистерезиса в таких структурах происходит при существенно более высоких температурах ($T_c^{\max} = 291$ К), чем в пленках, выращенных в обычной атмосфере. Диэлектрическая аномалия в выращенных структурах стабильна, т. е. практически не зависит от времени в течение более чем полугода.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 11-02-00016а).

Список литературы

- [1] *Dawber M., Rabe K.M., Scott J.F.* // *Rev. Mod. Phys.* 2005. V. 77. P. 1083.
- [2] *Ducharme S., Palto S.P., Fridkin V.M.* // *Ferroelectric and Dielectric Thin Films* / Ed. by H.S. Nalwa. Academic, San Diego, CA, United States, 2002. P. 545.
- [3] *Wurfel P., Barta I.P., Jacobs T.* // *Phys. Rev. Lett.* 1973. V. 30. P. 1218.
- [4] *Wurfel P., Barta I.P.* // *Phys. Rev.* 1973. V. 8. P. 5126.
- [5] *Balashova E.V., Krichevstov B.B., Lemanov V.V.* // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 104. P. 126 104.
- [6] *Balashova E.V., Krichevstov B.B.* Amino-acid ferroelectric thin films, *Ferroelectrics* // *Material Aspects*. 2011. Michael Lallart (ed.). ISBN: 978–953–307–332–3. InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/articles/show/title/amino-acid-ferroelectric-thin-films>
- [7] *Balashova E.V., Krichevstov B.B., Pankova G.A., Lemanov V.V.* // *Ferroelectrics* 2012. V. 433. P. 138–145.

- [8] *Балашова Е.В., Кричевцов Б.Б., Свиначев Ф.Б., Леманов В.В.* // ФТТ. 2013. Т. 55. В. 5. С. 916–922.
- [9] *Balashova E.V., Krichevstov B.B.* // *Ferroelectrics Letters*. 2012. V. 39. P. 88–95.
- [10] *Bauch H., Banys J., Böttcher R.* et al. // *Ferroelectrics*. 1995. V. 163. P. 59.
- [11] *Dacko S., Czaplá Z.* // *Ferroelectrics Letters*. 2000. V. 27. N 1–2. P. 17.