

Антисегнетоэлектрические пленки дейтерированного бетаинфосфата

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

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

E-mail: balashova@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 11 января 2016 г.)

Тонкие пленки частично дейтерированного бетаинфосфата выращены методом испарения на подложках $\text{Al}_2\text{O}_3(110)$ и $\text{NdGaO}_3(001)$ с предварительно нанесенной на них встречно-штыревой системой электродов. Пленки обладают поликристаллической блочной структурой с характерными размерами блоков порядка 0.1–1.5 мкм. Степень дейтерирования пленок D составляет 20–50%. В полученных структурах при температуре антисегнетоэлектрического фазового перехода $T_c^{\text{afe}} = 100\text{--}114\text{ К}$ наблюдается аномалия емкости C , которая не сопровождается изменением тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$. Сильно-сигнальный диэлектрический отклик характеризуется появлением сегнетоэлектрической нелинейности при $T > T_c^{\text{afe}}$, которая трансформируется в антисегнетоэлектрическую при $T < T_c^{\text{afe}}$. При дальнейшем понижении температуры в антисегнетоэлектрической фазе появляются двойные петли диэлектрического гистерезиса. Описание диэлектрических свойств пленок проводится в рамках термодинамической модели типа модели Ландау с учетом биквадратичной связи $\xi P^2 \eta^2$ между полярным P и неполярным η параметрами порядка ξ положительным коэффициентом ξ . Построена фазовая диаграмма $E\text{--}T$.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проект № 16-02-00399).

1. Введение

Бетаинфосфат $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COO}\cdot\text{H}_3\text{PO}_4$ (BP) представляет собой соединение аминокислоты бетаин и фосфорной кислоты в отношении 1:1 [1,2]. Каждая формульная единица BP включает в себя молекулу бетаина $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COO}$, тетраэдрический фосфорный остаток PO_4 и три водородные связи. Две из них связывают молекулу бетаина с фосфорным тетраэдром, а третья — тетраэдры между собой. За счет этой водородной связи тетраэдры образуют ориентированные вдоль кристаллографической оси b зигзагообразные цепочки. Молекулы бетаина ориентированы вдоль оси a . При $T_{c1} \approx 365\text{ К}$ в бетаинфосфате происходит антиферродисторсионный переход $P2_1/m(Z=2) \rightarrow P2_1/c(Z=4)$, при котором молекулы бетаина и фосфорные тетраэдры покидают плоскость зеркального отражения m и происходит удвоение кристаллической ячейки вдоль оси c [3]. При $T_{c2} \approx 86\text{ К}$ наблюдается фазовый переход первого рода, который сопровождается сильной аномалией диэлектрической проницаемости $\epsilon_b \approx 500$ [1]. При $T_{c3} = 81\text{ К}$ происходит фазовый переход первого рода в фазу $P2_1/c(Z=8)$ [3–5]. Ниже T_{c3} наблюдаются узкие прямоугольные двойные петли диэлектрического гистерезиса, характерные для антисегнетоэлектрика. Фазовая диаграмма BP в отсутствие электрического поля рассматривалась в работах [4–6] на основе модели Ландау с учетом биквадратичной связи между полярным и неполярными параметрами порядка. Фазовая диаграмма дейтерированного бетаинфосфата, насколько нам известно, до сих пор с точки зрения термодинамики не рассматривалась.

Дейтерирование бетаинфосфата существенно влияет на последовательность и характер фазовых переходов. В кристаллах частично дейтерированного бетаинфосфата (DBP) даже при степени дейтерирования $D \approx 10\%$ ниже комнатной температуры вместо двух переходов первого рода наблюдается только один антисегнетоэлектрический фазовый переход второго рода ($P2_1/c(Z=4) \rightarrow P2_1/c(Z=8)$) [7]. При высокой степени дейтерирования $D \approx 100\%$ температура антисегнетоэлектрического перехода составляет $T_c^{\text{afe}} \approx 155\text{ К}$, а на температуру и характер антиферродисторсионного перехода дейтерирование не влияет [8]. Фазовые переходы сопровождаются аномалиями диэлектрической проницаемости, а также скорости и затухания продольных акустических волн, распространяющихся вдоль оси b [8–10]. Ниже T_c^{afe} в DBP наблюдаются узкие двойные петли диэлектрического гистерезиса, как и в кристаллах BP [8].

Недавно было показано, что тонкие пленки аминокислотных сегнетоэлектриков, в частности бетаинфосфата (BPI), глицинфосфата (GPI), бетаинарсената (BA), и их дейтерированных аналогов (DBPI, DGPI, DBA) могут быть получены методом испарения на различных подложках с предварительно нанесенной на них встречно-штыревой системой электродов [11–20]. Пленки представляют собой поликристаллические (DBA) или текстурированные (BPI, DBPI, GPI, DGPI, BA) блочные структуры. Латеральные размеры блоков могут варьироваться от $d \approx 1\text{ мкм}$ (как в DBPI) до $\sim 50\text{--}100\text{ нм}$ (как в DBA). Сегнетоэлектрический фазовый переход в DBPI сопровождается сильными изменениями емкости структуры и большой диэлектрической нелинейностью [17]. В пленочных сегнетоэлектрических структурах при $T < T_c$ наблюдаются петли диэлектрического

гистерезиса [13,14,16–20]. Частотная зависимость петли гистерезиса определяется соотношением между размерами монокристаллических блоков d и периодом встречно-штыревой структуры λ , что связано с различием механизмов переключения в сегнетоэлектрических пленках с крупными и мелкими блоками [14,20].

До сих пор пленки аминокислотных антисегнетоэлектриков не выращивались и не изучались, поэтому целью настоящей работы является приготовление пленок DBP на различных подложках, исследование их блочной и кристаллической структуры, изучение в них сильно- и слабосигнального диэлектрического отклика, а также теоретическое описание диэлектрических свойств пленок в рамках модели связанных параметров порядка.

2. Приготовление пленочных структур DBP и методы их исследования

Пленки DBP выращивались методом испарения из растворов монокристаллов BP и DBP ($D = 90\%$) в тяжелой воде D_2O . Кристаллы BP выращивались методом медленного охлаждения в Институте высокомолекулярных соединений, кристаллы DBP (90%) были получены в лаборатории А. Клепперпипера (университет Саарланд, ФРГ). В качестве подложек использовались полированные пластинки сапфира $Al_2O_3(110)$ и галлата неодима $NdGaO_3(001)$ с предварительно нанесенной на них встречно-штыревой системой (ВШС) электродов. Длина, ширина и толщина одного электрода составляли соответственно $4 \cdot 10^3$, 50 и $0.3 \mu m$, расстояние между электродами $50 \mu m$, число пар электродов в структуре $N = 35$. Некоторые параметры полученных структур приведены в таблице.

Блочная структура пленок исследовалась с помощью поляризационного микроскопа „ЛабoПол-3“ в геометрии на отражение. Поскольку кристаллы BP и DBP при комнатной температуре являются моноклинными, они обладают сильной оптической анизотропией, что позволяет получать изображения монокристаллических блоков с хорошим оптическим контрастом. При вращении пленки относительно скрещенных поляризаторов погасание в

Обозначение структуры, исходный кристалл, использованный для получения пленки, температура антисегнетоэлектрического перехода T_c^{afe} и рассчитанная степень дейтерирования D пленки

Номер структуры	Исходный кристалл	Подложка	T_c^{afe} , К	D , %
1	BP	$Al_2O_3(110)$		
2	BP	$Al_2O_3(110)$	100.8	23
3	BP	$NdGaO_3(001)$		
4	BP	$Al_2O_3(110)$	101.8	25
5	BP	$Al_2O_3(110)$	113.7	43
6	DBP (90%)	$Al_2O_3(110)$	110.1	37

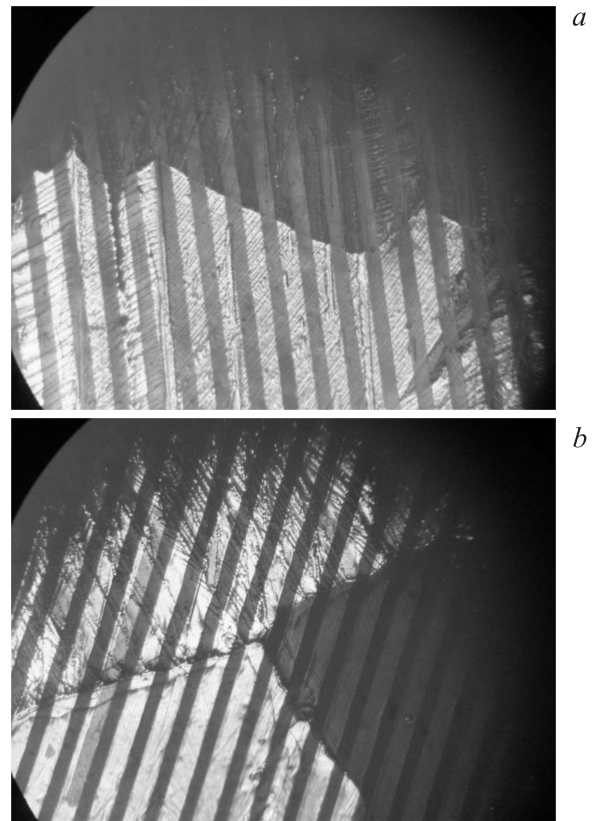


Рис. 1. Изображения блоков в пленке DBP № 2 на подложке из Al_2O_3 (a) и № 3 на подложке $NdGaO_3$ (b), полученные в поляризационном микроскопе в геометрии на отражение. Размер изображения ~ 1 мм. Чередующиеся темные и светлые полосы — изображение ВШС.

блоках происходит через каждые 90° . Характерные латеральные размеры блоков $d \approx 0.1–1.5$ мм заметно превышали расстояние между электродами ВШС. Типичные изображения блоков в структурах № 2 и 3 представлены на рис. 1.

Кристаллическая структура пленок DBP изучалась с помощью дифракции рентгеновского излучения CuK_α методом $(\theta-2\theta)$ с использованием установки Дрон-3. На рис. 2 представлена дифрактограмма $\theta-2\theta$ структуры № 4. Аналогичные дифрактограммы были получены для пленок № 1, 2, 5. Присутствие узких линий, соответствующих отражению от различных типов плоскостей $\{12\bar{1}\}$, $\{112\}$, $\{312\}$, $\{221\}$, свидетельствует о поликристаллической структуре пленок.

Толщина пленок оценивалась с помощью оптического микроскопа, а также по величине слабосигнального диэлектрического отклика при температурах значительно выше температуры фазового перехода с использованием выражений для емкости структуры [21] и среднего значения диэлектрической проницаемости кристалла DBP и составляла $0.5–5 \mu m$.

Температурные зависимости емкости C структуры и тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ измеря-

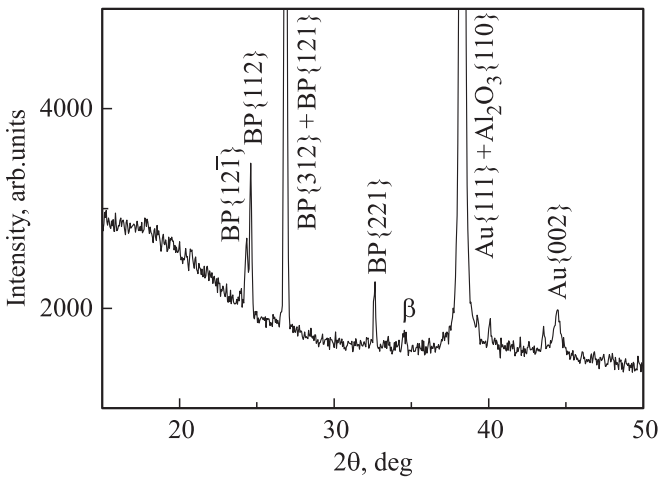


Рис. 2. Дифрактограмма структуры № 4 DBP/Al₂O₃. Приведена идентификация пиков, возникающих от подложки и пленки. β — линия паразитного излучения.

лись в диапазоне 90–350 К с помощью измерителя LCR MIT9216A на частотах 0.12, 1, 10, 100 kHz с использованием ВШС электродов. Сильносигнальный диэлектрический отклик измерялся методом Сойера–Тауэра на частоте $f = 60$ Hz с помощью цифрового осциллографа GDS-71062A. На электроды ВШС подавалось переменное напряжение U_E амплитудой 280 V, что соответствует приложению электрического поля между электродами $E = 5.6 \cdot 10^6$ V/m. Измеряемое напряжение U_P , отражающее поведение поляризации при переключении, регистрировалось на опорном конденсаторе емкостью $C_0 = 0.1 \mu\text{F}$. Цифровая обработка полученных осциллограмм проводилась с помощью написанной в пакете „MatLab“ программы и включала в себя усреднение по ближайшим точкам и периодам, центрирование, вычитание линейного вклада и паразитной эллиптичности.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 3, *a* представлены температурные зависимости емкости пленки $C_{\text{film}} = C - C_{\text{substr}}$ (где C_{substr} — емкость структуры без пленки) на различных частотах для структур № 4 и 5. Максимум емкости в полученных структурах определяет температуру антисегнетоэлектрического фазового перехода T_c^{afe} . В области фазового перехода емкость C_{film} не зависит от частоты в диапазоне $f = 120$ Hz–100 kHz, диэлектрические потери ($\text{tg } \delta \approx 0.01$) не возрастают, что характерно для антисегнетоэлектрического фазового перехода.

На рис. 3, *b* показаны температурные зависимости величины $k_N \Delta C = k_N (C_{\text{film}} - C_{\text{bg}})$, пропорциональной емкости пленок, за вычетом не зависящего от температуры фона, а также диэлектрической проницаемости кристалла DBP (90%) за вычетом фона $\Delta \epsilon = \epsilon - \epsilon_{\text{bg}}$

на частоте $f = 100$ kHz. Величины численных множителей k_N выбирались таким образом, чтобы значения $k_N \Delta C$ для всех исследованных структур и значения $\Delta \epsilon$ совпадали при высоких температурах $T > 200$ К. Степень дейтерирования D пленок (см. таблицу) оценивалась по температуре, соответствующей максимуму емкости в предположении линейной зависимости T_c^{afe} от степени дейтерирования [7].

На рис. 4, 5 представлен сильносигнальный диэлектрический отклик $U_P(U_E) - \alpha U_E$ в структурах № 4 ($T_c^{\text{afe}} = 100.9$ К) и № 6 ($T_c^{\text{afe}} = 110$ К) при различных температурах. На рис. 4, *a* и 5 величина параметра α выбиралась таким образом, чтобы через начало координат зависимости $U_P(U_E) - \alpha U_E$ проходили горизонтально. Вычитание линейного вклада αU_E соответствует исключению линейной зависимости, связанной с емкостью структуры C в нулевом поле. В паразитной фазе при $T > T_c^{\text{afe}} + 20$ К зависимость $U_P(U_E) - \alpha U_E$ практически совпадает с осью абсцисс (рис. 4, *a*, кривая 1). Это означает, что система представляет собой линейный диэлектрик. При приближении к T_c^{afe} появляется слабая нелинейность сегнетоэлектрического типа, характеризующаяся отрицательными значениями $U_P(U_E) - \alpha U_E$ в сильных положительных полях и положительными в отрицательных полях (рис. 4, *a*, кривая 2). Такая нелинейность наблюдается выше температуры сегнетоэлектрического перехода второго рода, в частности, в сегнетоэлектрических кристаллах ВРІ [22] и пленках DBPI и DGPI [14, 18] и характеризуется уменьшением емкости с ростом поля. При температурах немного ниже температуры антисегнетоэлектрического перехода ($T \leq T_c^{\text{afe}}$) характер нелинейности изменяется. В этой области температур величина $U_P(U_E) - \alpha U_E$ положительна (отрицательна) в сильных положительных (отрицательных) полях, что соответствует увеличению емкости в поле в отличие от области $T > T_c^{\text{afe}}$. На рис. 4, *b* приведены зависимости $U_P(U_E) - \alpha U_E$ для тех же температур, что на рис. 4, *a*, при величине α , соответствующей исключению постоянного, не зависящего от температуры вклада αU_E , описывающего зависимость $U_P(U_E)$ при высоких температурах.

При понижении температуры в области $T < 105$ К в пленке № 6 наблюдаются двойные петли диэлектрического гистерезиса (рис. 5, *a*), которые расширяются до тех пор, пока поле насыщения меньше максимального поля, прикладываемого к структуре ($U_E = 280$ V). После этого двойные петли становятся неполными, сужаются и сдвигаются в область более сильных полей.

На рис. 5, *b* показаны зависимости $U_P(U_E) - \alpha U_E$ в структуре № 4 ($T_c^{\text{afe}} = 100.9$ К) при различных температурах. Сегнетоэлектрическая нелинейность в этой структуре выражена слабее, т.е. она ведет себя как линейный диэлектрик вплоть до T_c^{afe} . Ниже T_c^{afe} , так же как и в структуре № 6 (рис. 4, *a*), проявляется нелинейность антисегнетоэлектрического типа, сопровождающаяся увеличением емкости с ростом поля. Увеличе-

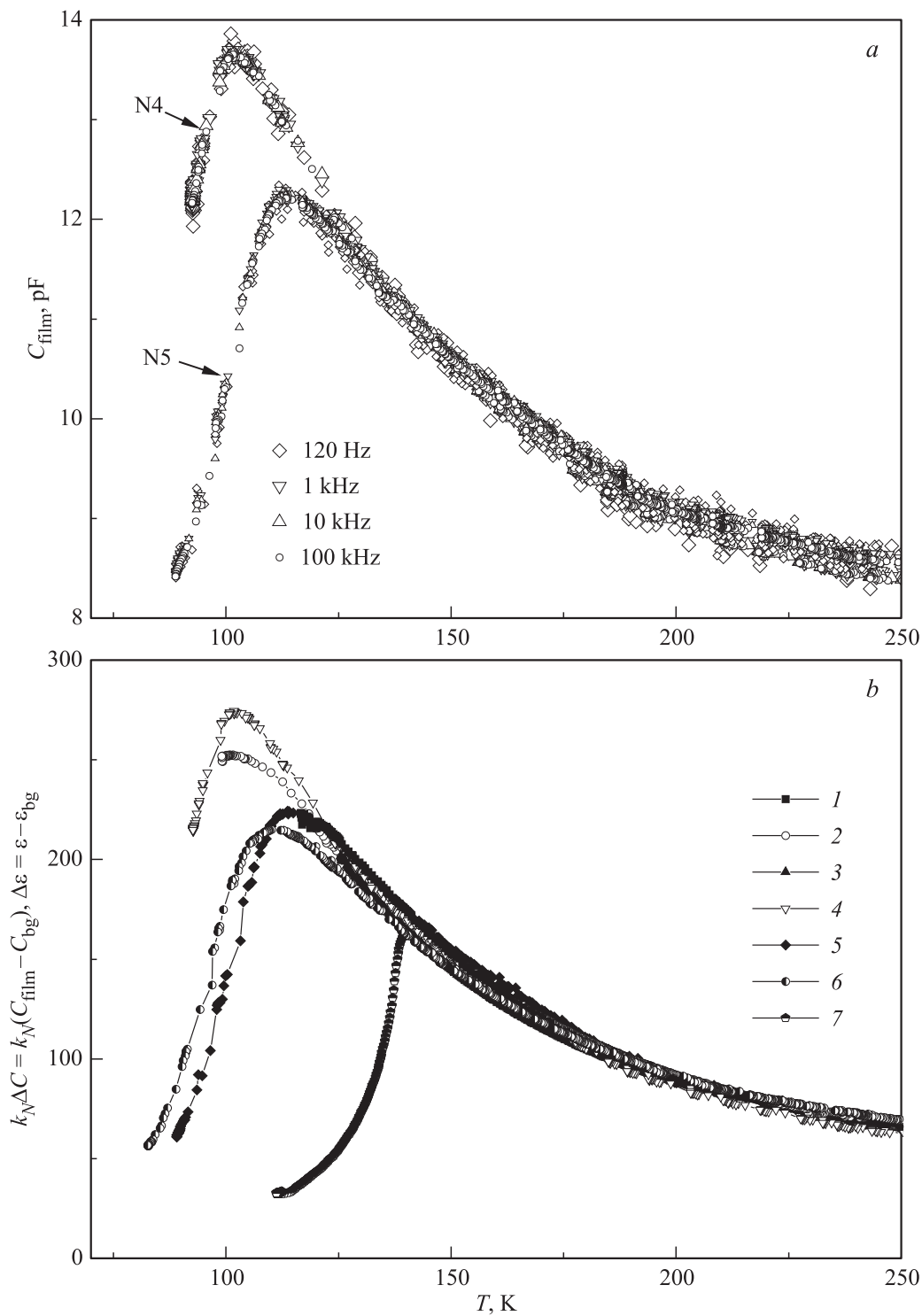


Рис. 3. Температурные зависимости емкости пленок C_{film} структур № 4 и 5 при различных частотах (а) и величины $k_N \Delta C = k_N (C_{\text{film}} - C_{\text{bg}})$ на частоте $f = 100 \text{ kHz}$ (b) (k_N — численный множитель, выбранный таким образом, чтобы величины $k_N \Delta C$ для всех исследованных структур совпадали при высоких температурах) в структурах № 1–6 (1–6) и температурная зависимость диэлектрической проницаемости кристалла DBP (90%) за вычетом фона $\Delta \epsilon = \epsilon - \epsilon_{\text{bg}}$ (7).

ние наклона зависимостей $U_P(U_E) - \alpha U_E$ происходит в виде квазиизлома, причем величина поля, при котором происходит квазиизлом, увеличивается с понижением температуры.

При повышении температуры выше $T \approx 240 \text{ K}$ в пленочных структурах наблюдается сильное увеличение емкости, которое сопровождается ростом диэлектрических потерь. Емкость пленки становится частотно-зависимой,

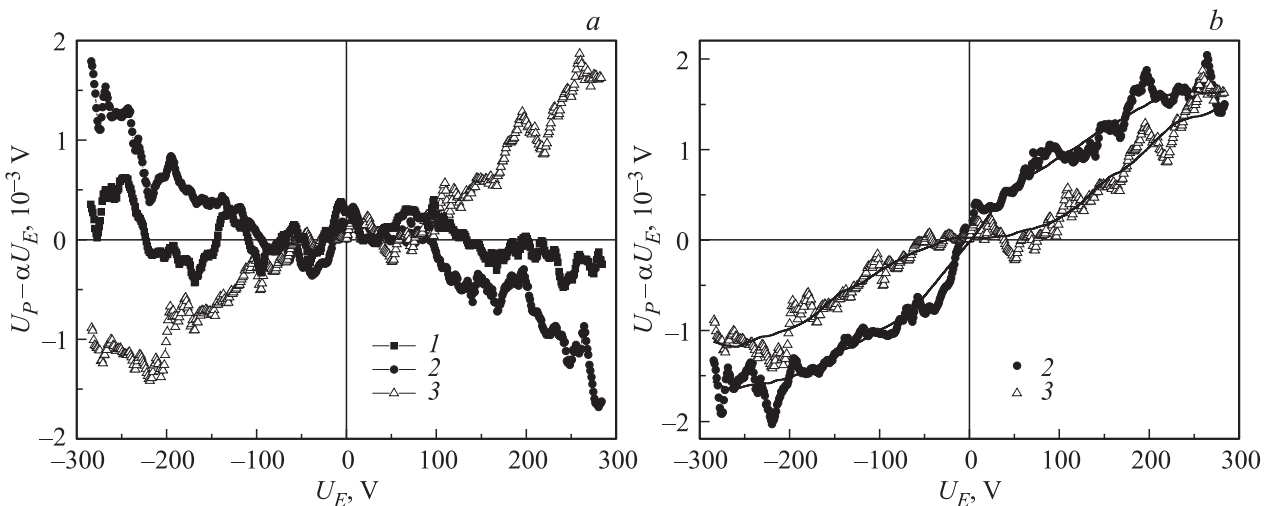


Рис. 4. *a)* Зависимости $U_P(U_E) - \alpha U_E$ в структуре № 6 ($T_c^{afe} = 110$ К) при температурах $T = 157.0$ (1), 112.6 (2) и 104.8 К (3). Величина параметра α выбрана таким образом, чтобы через начало координат зависимости проходили горизонтально. *b)* Те же зависимости при температурах $T = 112.6$ (2) и 104.8 К (3). Величина параметра α выбрана одинаковой для кривых 2 и 3 (такой, чтобы через начало координат кривая 3 проходила горизонтально). Линии проведены для наглядности.

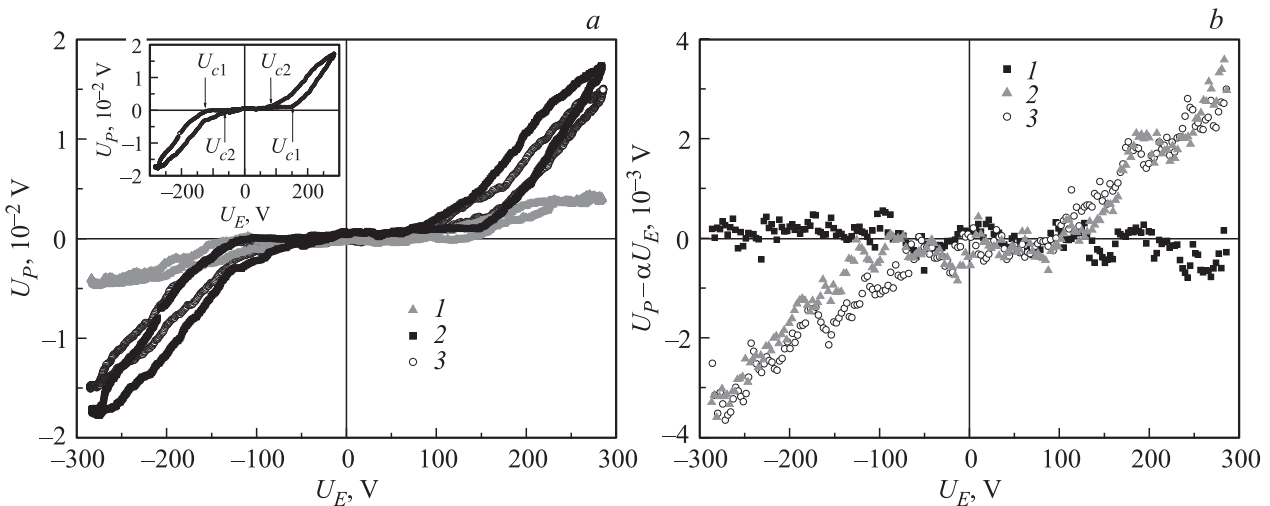


Рис. 5. *a)* Петли диэлектрического гистерезиса в структуре № 6 при $T = 100.8$ (1), 85.5 (2) и 81.5 К (3). Частота $f = 60$ Hz. На вставке показаны точки, по которым определялось положение критических полей. *b)* Температурные зависимости $U_P(U_E) - \alpha U_E$ в структуре № 4 ($T_c^{afe} = 100.9$ К) при различных температурах. T , К: 1 — 104.6, 2 — 97.5, 3 — 94.3. Линейные зависимости вычтены таким образом, чтобы через начало координат кривая проходила горизонтально.

а на температурных зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь наблюдаются пики релаксационного характера. Температурные зависимости $C(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$ в этой области температур зависят от времени, прошедшего между приготовлением пленки и измерениями. Со временем температурные зависимости сдвигаются в область высоких температур, и пленки перестают проводить ток при комнатной температуре. Проводимость определяется термоактивационным механизмом с энергией активации $E_a \approx 1.1$ eV, что близко к значениям E_a в объемных кристаллах DBP для проводимости, связанной с движением протонов [23].

4. Обсуждение результатов

Первой термодинамической моделью, описывающей антисегнетоэлектрический фазовый переход, является модель Киттеля [24]. Параметрами порядка в этой модели являются подрешеточные поляризации P_1 и P_2 , взаимодействие между которыми учитывается билинейным инвариантом $\alpha P_1 P_2$. Выбирая в качестве параметров порядка линейные комбинации $P = P_1 + P_2$ (полярный параметр порядка) и $Q = P_1 - P_2$ (неполярный параметр порядка) [25,26], можно записать термодинамический потенциал, учитывающий члены второго и четвертого

порядков по P и Q и биквадратичную связь между ними $\propto P^2 Q^2$. Коэффициенты при членах, пропорциональных P^2 и Q^2 , обращаются в нуль при $T = T_c^{fe}$ (температура виртуального сегнетоэлектрического перехода) и $T = T_c^{afe}$ (температура антисегнетоэлектрического перехода) соответственно, причем $T_c^{afe} > T_c^{fe}$. Коэффициент связи при члене $\propto P^2 Q^2$ положителен, поэтому перехода в сегнетоэлектрическое состояние в отсутствие поля не происходит. В безразмерном виде такой термодинамический потенциал рассмотрен в [27].

Модель Киттеля можно рассматривать как частный случай более общей модели, впервые предложенной в [28], учитывающей в термодинамическом потенциале два независимых параметра порядка и биквадратичную связь между ними. Возможные типы фазовых диаграмм для такого потенциала приведены в [29]. Для описания диэлектрических аномалий в антисегнетоэлектриках аналогичный потенциал без учета члена $\propto P^4$ использовался в [30]. Фазовая диаграмма в электрическом поле, а также сильно- и слабосигнальный отклики рассмотрены в [31] на основе безразмерного обобщенного потенциала с учетом взаимодействия поляризации с полем.

Фазовая диаграмма кристаллов бетаинфосфата в рамках термодинамической модели типа модели Ландау со связанными параметрами порядка рассмотрена в [4]. Поскольку в ВР кроме антиферродисторсионного перехода при $T_{c1}^{afd} \approx 365$ К реализуются два перехода первого рода при температурах $T_{c2}^{afe} \approx 86$ К и $T_{c3} \approx 81$ К, в термодинамическом потенциале учитывались четыре параметра порядка и биквадратичное взаимодействие между ними.

В дейтерированном бетаинфосфате при низких температурах реализуется только один фазовый переход второго рода в антисегнетоэлектрическое состояние, поэтому для его описания можно ограничиться учетом только двух (полярного и неполярного) параметров порядка и взаимодействия между ними. Мы пренебрежем взаимодействием между этими параметрами и параметром порядка высокотемпературного антиферродисторсионного перехода, поскольку различие между температурами антисегнетоэлектрического и антиферродисторсионного перехода велико ($T_c^{afd} - T_c^{afe} \approx 250$ К) и закон Кюри–Вейсса в DBP выполняется в широком температурном интервале в параэлектрическом состоянии (рис. 6).

Термодинамический потенциал в такой модели имеет вид

$$F = \frac{\alpha_1}{2} \eta^2 + \frac{\beta_1}{4} \eta^4 + \frac{\alpha_2}{2} P^2 + \frac{\beta_2}{4} P^4 + \frac{\gamma}{2} \eta^2 P^2 - EP, \quad (1)$$

где $\alpha_1 = \lambda_1(T - T_c^{afe})$, $\alpha_2 = \lambda_2(T - T_c^{fe})$, $\beta_1, \beta_2 > 0$, $T_c^{afe} > T_c^{fe}$, E — электрическое поле, $\lambda_1, \lambda_2, \beta_1, \beta_2, \gamma$ — постоянные положительные коэффициенты.

Потенциал (1) можно записать в безразмерном виде [31]

$$f = \frac{\Delta t}{2} q^2 + \frac{1}{4} q^4 + \frac{1+t}{2} p^2 + \frac{1}{4} p^4 + \frac{\varphi}{2} q^2 p^2 - ep, \quad (2)$$

где

$$f = \frac{\beta_2}{\lambda_2^2 (T_c^{afe} - T_c^{fe})^2} F, \quad \Delta = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \sqrt{\frac{\beta_2}{\beta_1}} > 0, \quad t = \frac{T - T_c^{afe}}{T_c^{afe} - T_c^{fe}},$$

$$q = \sqrt{\frac{\sqrt{\beta_1 \beta_2}}{\lambda_2 (T_c^{afe} - T_c^{fe})}} \eta, \quad p = \sqrt{\frac{\beta_2}{\lambda_2 (T_c^{afe} - T_c^{fe})}} P,$$

$$\varphi = \frac{\gamma}{\sqrt{\beta_1 \beta_2}} > 0, \quad e = \frac{\sqrt{\beta_2}}{\lambda_2^{3/2} (T_c^{afe} - T_c^{fe})^{3/2}} E.$$

Свойства системы зависят от двух безразмерных параметров Δ и φ . Параметр Δ определяет отношение между энергиями неполярного и полярного состояний, а параметр φ — силу связи между параметрами порядка. В зависимости от Δ и φ на плоскости (Δ, φ) имеется шесть областей ($W1, W2, I, S, U, T$), характеризующихся различным диэлектрическим поведением. Тип диэлектрической аномалии в кристаллах и пленках DBP соответствует областям $U(1/\Delta < \varphi < 1/(4\Delta) + [3/2 + 1/(16\Delta^2)]^{1/2})$, $T(\varphi > -1/(4\Delta) + [3/2 + 1/(16\Delta^2)]^{1/2}, \Delta > 1)$, или $S(1/\varphi < \Delta < 1)$. В этих областях температурное поведение приведенной обратной восприимчивости в параэлектрической и антисегнетоэлектрической областях имеет вид [31]

$$X^{-1} = \frac{de}{dp} = 1 + t, \quad t > 0 \quad (T > T_c^{afe}), \quad (3)$$

$$X^{-1} = \frac{de}{dp} = 1 + t - \Delta \varphi t, \quad t < 0 \quad (T < T_c^{afe}). \quad (4)$$

Различие наклонов зависимости $\Xi^{-1}(t)$ в пара- и антисегнетоэлектрической областях определяется произведением $\Delta \varphi$.

На рис. 6 представлены температурные зависимости $(k_N \Delta C)^{-1}$ в пленках DBP с различной степенью дейтерирования и $(\Delta \epsilon)^{-1}$ в кристалле DBP (90%). Как выше, так и ниже T_c^{afe} эти зависимости линейны по температуре, причем отношение наклонов в пара- и сегнетоэлектрической фазе у них практически одинаково. Это позволяет определить произведение $\Delta \varphi \approx 11.7$. Из наклона температурной зависимости обратной диэлектрической проницаемости $(\Delta \epsilon)^{-1}$ при $T > T_c^{afe}$ мы получили величину константы Кюри–Вейсса $C_{CW} \approx 11400$ К, что близко к известным литературным данным для кристалла ВР ($C_{CW} \approx 13800$ К [1]).

При $T > T_c^{afe}$ температурные зависимости обратных величин емкости $(k_N \Delta C)^{-1}$ и диэлектрической проницаемости $(\Delta \epsilon)^{-1}$ ложатся практически на одну прямую, пересекающую ось абсцисс при $T_c^{fe} \approx 73.5$ К (рис. 6). Это температура виртуального фазового перехода в сегнетоэлектрическое состояние, к которому система стремится при понижении температуры в области $T > T_c^{afe}$, но которое не реализуется, так как $T_c^{afe} > T_c^{fe}$. Близкое значение $T_c^{fe} \approx 75 \pm 5$ К было оценено по приведенным в [8] температурным зависимостям диэлектрической проницаемости кристалла DBP со степенью дейтерирования

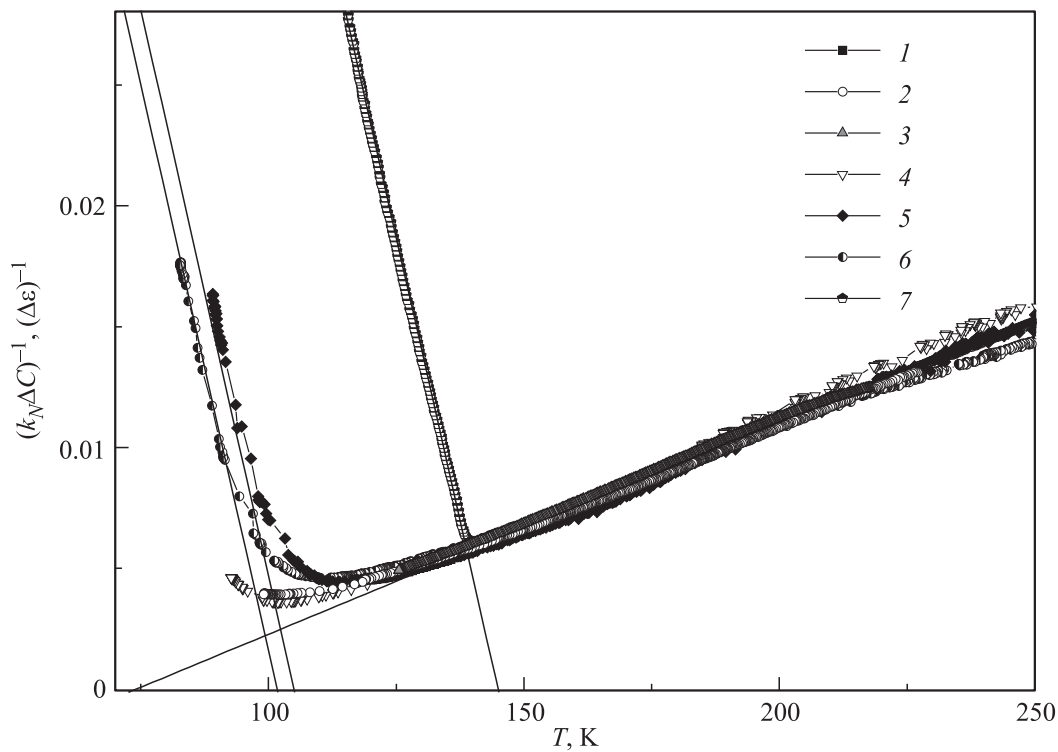


Рис. 6. Температурные зависимости обратных величин емкости $(k_N \Delta C)^{-1}$ структур № 1–6 (1–6) и диэлектрической проницаемости $(\Delta \epsilon)^{-1}$ кристалла DBP (90%) (7).

$D = 90\%$. Температура виртуального перехода в чистом ВР ($D = 0$) оценивалась как $T_c^{fe} \approx 72$ К [1]. Таким образом, температура виртуального сегнетоэлектрического перехода T_c^{fe} не зависит от степени дейтерирования в отличие от температуры антисегнетоэлектрического перехода T_c^{afe} . Большая величина константы Кюри–Вейсса $C_{CW} = 11\,400$ К и отсутствие заметного влияния дейтерирования на температуру виртуального сегнетоэлектрического перехода показывают, что этот переход не является переходом типа порядок–беспорядок, связанным с упорядочением ионов водорода или дейтерия в водородных связях, а определяется механизмом, обусловленным, например, смягчением фононной моды, наблюдавшимся ранее в [32].

С помощью потенциала (2) можно качественно описать сильносигнальный диэлектрический отклик в пленках. На рис. 7 приведены рассчитанные зависимости $p(e) - \alpha e$ для температур выше и ниже температуры антисегнетоэлектрического перехода. Величина параметра α выбиралась таким образом, чтобы в нулевом поле эти зависимости были горизонтальными. В парафазе вблизи T_c^{afe} в сильносигнальном отклике появляется диэлектрическая нелинейность сегнетоэлектрического типа, которая при $T < T_c^{afe}$ сменяется нелинейностью антисегнетоэлектрического типа, что качественно согласуется с экспериментом (рис. 4).

Различие между областями U , T и S на фазовой диаграмме рассматриваемой системы проявляется в сильносигнальном отклике. В областях T и S ниже

определенной температуры появляются двойные петли диэлектрического гистерезиса, а в области U при температурах ниже T_c^{afe} проявляется нелинейность антисегнетоэлектрического типа, но двойные петли не возникают. Тот факт, что в структуре № 6 наблюдаются двойные петли гистерезиса, позволяет отнести ее поведение к области T или S . Выражения для критических полей, соответствующих переходу под действием поля из сме-

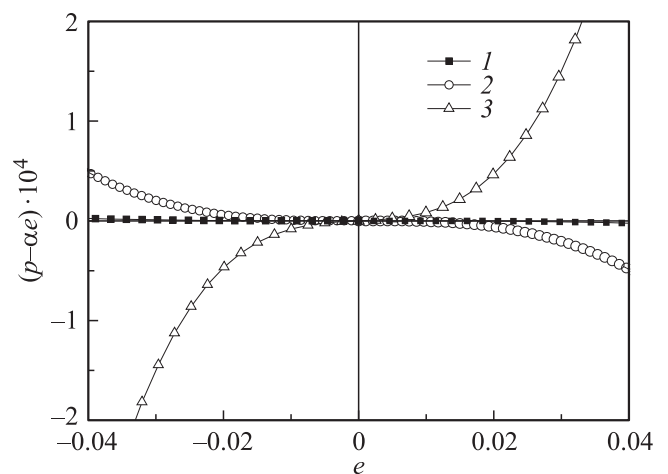


Рис. 7. Рассчитанные зависимости $p(e) - \alpha e$ для параметров $\Delta = 0.836$ и $\varphi = 14$ при температурах выше (1, 2) и ниже (3) температуры антисегнетоэлектрического перехода. $t = 1.29$ (1), 0.07 (2), -0.14 (3).

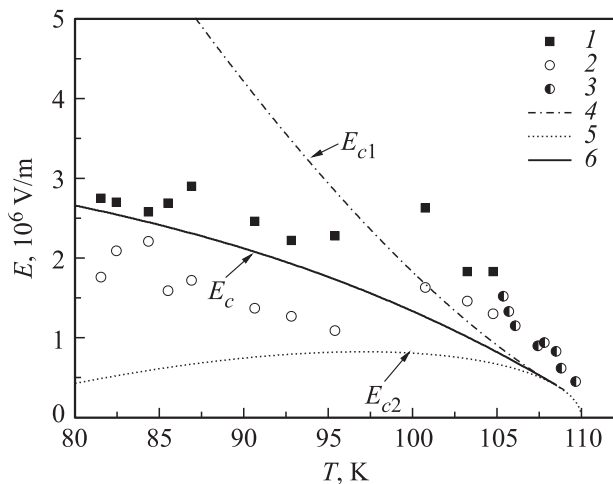


Рис. 8. Фазовая диаграмма $E-T$, полученная для структуры № 6. Точки — экспериментальные значения E_{c1} (1), E_{c2} (2) и поля квазиизлома (3), линии — рассчитанные зависимости E_{c1} (4), E_{c2} (5) и поля E_c (6), соответствующего равенству энергий фаз ($\eta \neq 0, p \neq 0$) и ($\eta = 0, p \neq 0$). Расчеты проведены для параметров $\Delta = 0.836$ и $\varphi = 14$.

шанного состояния ($\eta \neq 0, p \neq 0$) в состояние ($\eta = 0, p \neq 0$) — e_{c1} и обратно — e_{c2} , имеют вид [31]

$$e_{c1} = \frac{2(1 - t(\varphi\Delta - 1))^{3/2}}{3^{3/2}\sqrt{\varphi^2 - 1}}, \quad (5)$$

$$e_{c2} = \left(1 - \frac{\Delta}{\varphi}\right) \left(t + \left(1 - \frac{\Delta}{\varphi}\right)^{-1}\right) \sqrt{-t \frac{\Delta}{\varphi}}. \quad (6)$$

Отметим, что критическое поле e_{c2} при температуре t определяется только отношением Δ/φ .

На рис. 8 представлена фазовая диаграмма $E-T$, рассчитанная с помощью выражений (5), (6) для структуры № 6. Линиями показано температурное поведение критических полей E_{c1} и E_{c2} . Параметры $\Delta = 0.836$ и $\varphi = 14$ ($\Delta/\varphi \approx 0.06$) выбраны таким образом, чтобы линия равенства энергий $E_c(T)$ двух состояний ($\eta \neq 0, p \neq 0$) и ($\eta = 0, p \neq 0$) проходила между экспериментально определенными критическими полями, которые в свою очередь должны лежать в области сосуществования двух устойчивых состояний, ограниченной кривыми $E_{c1}(T)$ и $E_{c2}(T)$. Точки соответствуют экспериментально полученным значениям критических полей E_{c1} и E_{c2} . Для температур немного ниже T_c^{afe} , когда двойные петли еще не наблюдаются, на рис. 8 представлены поля квазиизлома, при которых сильносигнальный отклик становился существенно нелинейным.

Как видно из рис. 5, а, двойные петли диэлектрического гистерезиса в пленке не прямоугольные, а характеризуются сильным наклоном. Наклонные петли гистерезиса наблюдались ранее в кристаллах дейтерированного бетаинфосфата [9], однако наклон петель в кристаллах DBP значительно меньше, чем в пленках. Это различие обусловлено поликристаллической струк-

турой пленок. Разные блоки в пленках имеют различную проекцию поля на ось b , и поэтому переключение может происходить при различных полях. Показанные точками на рис. 8 критические поля E_{c1} и E_{c2} определялись по части петли, лежащей вблизи оси абсцисс (см. вставку на рис. 5, а), и, таким образом, представляют собой критические поля для блоков, в которых ориентация оси b наиболее близка к внешнему полю.

Используемая термодинамическая модель предсказывает появление петель при 108 К и их расширение при понижении температуры (рис. 8). Однако в эксперименте петли раскрываются при более низкой температуре $T \approx 105$ К. Следует учесть, что рассчитанные поля E_{c1} и E_{c2} — это поля потери устойчивости соответствующей фазы, а фазовый переход может произойти раньше, и наблюдаемая в эксперименте петля будет уже, чем рассчитанная. При $105 < T < 108$ К двойные петли настолько узки, что не заметны в эксперименте.

Параметры, использованные для расчета фазовой диаграммы $E-T$ ($\Delta = 0.836$ и $\varphi = 14$), соответствуют области S . Различие систем, принадлежащих областям T и S , состоит в том, что в области S в отличие от области T при низких температурах может происходить переход первого рода из антисегнетоэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую. При этом двойные петли гистерезиса должны смениться одинарными. Такой переход наблюдался в кристаллах DBA [8,33,34]. В монокристаллах DBP фазовый переход первого рода из антисегнетоэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую не наблюдался, однако это не запрещает использование области S . Температура фазового перехода первого рода t_c^I из антисегнетоэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую определяется параметром $\Delta(t_c^I = -(1 - \Delta)^{-1})$. При $\Delta = 0.836$ реальная температура оказывается отрицательной ($T_c^{\text{fe}1} \approx -113$ К), и сегнетоэлектрический переход первого рода в DBP не реализуется.

Отметим, что полученные значения Δ и φ близки к определенным ранее для кристаллов дейтерированного бетаинарсената ($\Delta = 0.78, \varphi = 15, \Delta\varphi = 11.7$) [33]. По химическому составу DBA отличается от DBP заменой иона фосфора на ион мышьяка. Эти кристаллы обладают подобной структурой, характеризующейся присутствием зигзагообразных цепочек неорганических тетраэдров, связанных водородными связями, и присоединенных к ним водородными связями молекул бетаина. Различие между фазовыми превращениями в кристаллах DBP и DBA с высокой степенью дейтерирования состоит в том, что в DBA критические температуры $T_c^{\text{afe}} = 172$ К и $T_c^{\text{fe}} = 164$ К расположены выше, чем в DBP ($T_c^{\text{afe}} = 155$ К и $T_c^{\text{fe}} = 73.5$ К), и разность температур $T_c^{\text{afe}} - T_c^{\text{fe}}$ в DBA ($T_c^{\text{afe}} - T_c^{\text{fe}} = 8$ К) существенно меньше, чем в DBP ($T_c^{\text{afe}} - T_c^{\text{fe}} \approx 82$ К). Вследствие этого, как показывает расчет, даже при близких значениях параметров Δ и φ сегнетоэлектрический переход первого рода, который в DBA реализуется при $T_c^{\text{fe}1} = 136$ К, в случае DBP попадает в область отрицательных температур.

5. Заключение

Таким образом, пленки частично дейтерированного бетаинфосфата, полученные методом испарения на различных подложках, имеют поликристаллическую структуру с размерами блоков порядка 1 мкм. Степень дейтерирования пленок D составляет 20–50%. При понижении температуры в пленках наблюдается антисегнетоэлектрический фазовый переход второго рода, сопровождающийся аномалией емкости структур, изменением типа диэлектрической нелинейности при фазовом переходе и появлением двойных петель диэлектрического гистерезиса в антисегнетоэлектрической фазе. Описание диэлектрических свойств пленок DBP в модели связанных параметров порядка показывает, что параметры Δ и φ относятся к области S и их произведение $\Delta\varphi \approx 11.7$. Температура потенциального сегнетоэлектрического фазового перехода T_c^{fe} не зависит от степени дейтерирования. При высоких температурах пленки показывают появление проводимости, характеризующейся энергией активации $E_a \approx 1.1$ eV.

Список литературы

- [1] J. Albers, A. Klöpperpieper, H.J. Rother, K.H. Ehses. Phys. Status Solidi A **74**, 553 (1982).
- [2] J. Albers. Ferroelectrics **78**, 3 (1988).
- [3] W. Shildkamp, Y. Spilker. Z. Krist. **168**, 159 (1984).
- [4] M. Iwata, Y. Ishibashi. J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 9, 2900 (1996).
- [5] K. Hara, H. Umeda, Y. Ishibashi, I. Suzuki. J. Phys. Soc. Jpn. **58**, 4215 (1989).
- [6] S. Launer, M. Le Maire, G. Schaack, S. Haussühl. Ferroelectrics **135**, 257 (1992).
- [7] J. Kroupa, J. Albers. Ferroelectrics **108**, 341 (1990).
- [8] J. Albers, A. Klöpperpieper, H.E. Müser, H.J. Rother. Ferroelectrics **54**, 45 (1984).
- [9] J. Albers, E.V. Balashova, A. Klöpperpieper, V.V. Lemanov, H.E. Müser, A.B. Sherman. Ferroelectrics **108**, 357 (1990).
- [10] E.V. Balashova, V.V. Lemanov, J. Albers, A. Klöpperpieper. Ferroelectrics **208–209**, 63 (1998).
- [11] Е.В. Балашова, Б.Б. Кричевцов, В.В. Леманов. ФТТ **51**, 3, 525 (2009).
- [12] Е.В. Балашова, Б.Б. Кричевцов, Н.В. Зайцева, Г.А. Панкова, И.Д. Фредерикс, В.В. Леманов. Кристаллография **56**, 1, 42 (2011).
- [13] E.V. Balashova, B.B. Krichevstov, G.A. Pankova, V.V. Lemanov. Ferroelectrics **433**, 138 (2012).
- [14] Е.В. Балашова, Б.Б. Кричевцов, В.В. Леманов. ФТТ **53**, 6, 1150 (2011).
- [15] E.V. Balashova, B.B. Krichevstov, V.V. Lemanov. Integr. Ferroelectrics **106**, 1, 29 (2009).
- [16] E.V. Balashova, B.B. Krichevstov. Ferroelectrics Lett. **39**, 4–6, 88 (2012).
- [17] Е.В. Балашова, Б.Б. Кричевцов, Ф.Б. Сви́нарев, Е.И. Юрко. ЖТФ **84**, 2, 44 (2014).
- [18] Е.В. Балашова, Б.Б. Кричевцов, Ф.Б. Сви́нарев, В.В. Леманов. ФТТ **55**, 5, 916 (2013).
- [19] Е.В. Балашова, Б.Б. Кричевцов, Н.В. Зайцева, Е.И. Юрко, Ф.Б. Сви́нарев. ФТТ **56**, 12, 2376 (2014).
- [20] Е.В. Балашова, Б.Б. Кричевцов, Е.И. Юрко, Г.А. Панкова. ФТТ **56**, 10, 1934 (2014).
- [21] G.S. Kino, R.S. Wagers. J. Appl. Phys. **44**, 1480 (1973).
- [22] Е.В. Балашова, В.В. Леманов. ФТТ **44**, 8, 1522 (2002).
- [23] J. Totz, D. Michel, J. Banys, A. Klöpperpieper. J. Phys.: Condens. Matter **10**, 9281 (1998).
- [24] C. Kittel. Phys. Rev. **82**, 729 (1951).
- [25] A.F. Devonshire. Adv. Phys. **3**, 85 (1954).
- [26] L.E. Cross. Phil. Mag. **1**, 76 (1956).
- [27] K. Okada. J. Phys. Soc. Jpn. **27**, 420 (1969).
- [28] Е.М. Лифшиц. ЖЭТФ **14**, 9, 353 (1944).
- [29] Ю.М. Гуфан, Е.С. Ларин. ФТТ **22**, 463 (1980).
- [30] А.П. Леванюк, Д.Г. Санников. ЖЭТФ **55**, 256 (1968).
- [31] E.V. Balashova, A.K. Tagantsev. Phys. Rev. B **48**, 9979 (1993).
- [32] M.L. Santos, A. Almeida, M.R. Chaves, A. Klöpperpieper, J. Albers, J.A. Gomes-Moreira, F. Gervais. J. Phys.: Condens. Matter **9**, 38, 8119 (1997).
- [33] E.V. Balashova, V.V. Lemanov, A.K. Tagantsev, A.B. Sherman, Sh.H. Shomuradov. Phys. Rev. B **51**, 14, 8747 (1995).
- [34] E.V. Balashova, V.V. Lemanov, A.B. Sherman, Sh.H. Shomuradov. Ferroelectrics **159**, 1 (1994).