

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК БЕТАИН ФОСФИТА И ДЕЙТЕРИРОВАННОГО БЕТАИН ФОСФИТА

© 2011 г. Е. В. Балашова, Б. Б. Кричевцов, Н. В. Зайцева, Г. А. Панкова\*, И. Д. Фредерикс, В. В. Леманов

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

Email: balashova@mail.ioffe.ru

\*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 28.04.2010 г.

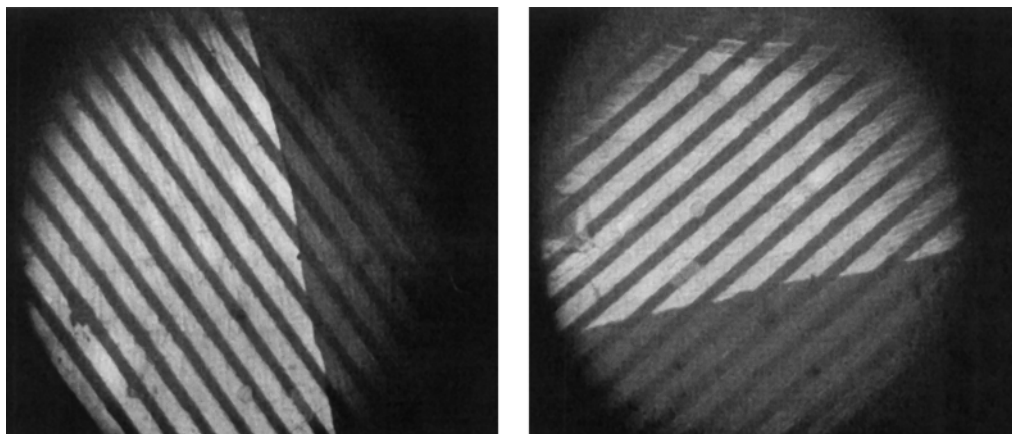
Поликристаллические пленки бетаин фосфита и дейтерированного бетаин фосфита выращены методом испарения на подложках  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\alpha\text{-SiO}_2$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NdGaO}_3$ . Пленки состоят из больших монокристаллических блоков, в которых полярная ось ( $b$ ) ориентирована в плоскости подложки. Приводятся результаты исследования диэлектрических свойств пленок с использованием встречно-штыревой структуры электродов, рентгеноструктурных исследований и изучения изображений блоков в поляризационном микроскопе на отражение. Переход пленок в сегнетоэлектрическое состояние при  $T = T_c$  сопровождается сильными аномалиями емкости структуры пленка/встречно-штыревая структура/подложка. Дейтерирование ВРІ приводит к повышению температуры  $T_c$  в пленках от  $T_c = 200$  К для структур на основе ВРІ до  $T_c = 280$  К для структур с высокой степенью дейтерирования ( $d \sim 90\%$ ).

### ВВЕДЕНИЕ

Изучение сегнетоэлектричества в тонких пленках в настоящее время является предметом многочисленных исследований, результаты которых можно найти в обзорах и книгах [1, 2]. Интерес к таким исследованиям связан, прежде всего, с перспективами использования сегнетоэлектрических пленок для создания устройств записи и хранения информации, элементной базы электроники, сенсоров различных полей и т.п. Основой для создания таких пленок являются оксидные сегнетоэлектрики со структурой перовскита типа PZT, PLZT, BST и др. [3]. Используя методы термического, магнетронного напыления или молекулярно-лучевой эпитаксии, можно получать тонкие монокристаллические пленки, обладающие сегнетоэлектрическими свойствами при комнатной температуре с ориентацией полярной оси, перпендикулярной плоскости подложки. В то же время методы получения таких пленок требуют использования специальных подложек и высоких температур роста, что накладывает определенные ограничения на возможности создания гибридных монокристаллических пленочных структур типа сегнетоэлектрик-полупроводник, сегнетоэлектрик-ферромагнетик и др. В связи с этим возникает интерес к поиску таких сегнетоэлектрических пленок, которые можно было бы выращивать на различных подложках при ком-

натной температуре. Базисом для их создания могут быть водорастворимые сегнетоэлектрики, которые получают методом испарения или медленного охлаждения из водных растворов. Примерами таких сегнетоэлектриков являются аминокислотные сегнетоэлектрики (триглицин сульфат (TGS), бетаин фосфит (ВРІ), бетаин арсенат (ВА) и их дейтерированные аналоги), аммониевые соли (сульфат аммония, сульфат лития аммония), а также KDP, DKDP, сегнетова соль и др.

Недавно было показано [4, 5], что тонкие ( $t \sim 0.5\text{--}1$  мк) поликристаллические пленки бетаин фосфита ВРІ могут быть выращены на различных подложках ( $\text{LiNbO}_3$ ,  $\alpha\text{-SiO}_2$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , стекло) методом испарения. Полученные пленки состояли из больших монокристаллических блоков размерами  $\sim 1$  мм<sup>2</sup> с ориентацией полярной оси в плоскости подложки. Монокристаллы ВРІ,  $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COO} \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$ , использованные для получения пленок, представляют собой соединение аминокислоты бетаин с фосфористой кислотой, имеют при комнатной температуре моноклинную симметрию (пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ) [6] и переходят в сегнетоэлектрическое состояние при  $T_c \sim 200\text{--}215$  К [6, 7]. Исследования диэлектрических свойств пленок ВРІ показало присутствие сильных максимумов диэлектрической проницаемости при температуре, совпадающей с температурой сегнетоэлектрического фазового перехода в



**Рис. 1.** Изображения монокристаллических блоков в структуре DBPI/NdGaO<sub>3</sub>, состоящей из двух блоков, полученные с помощью поляризационного микроскопа в режиме отражения при двух ориентациях структуры относительно скрещенных поляризаторов. Полосовая структура – изображение электродов ВШС. Диаметр изображения 1 мм.

объемных кристаллах ВРІ ( $T_c \sim 200$  К), что свидетельствует о переходе пленки в сегнетоэлектрическое состояние при  $T < T_c$ , и в то же время очень низких диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta < 0.01$ ). С точки зрения практических приложений недостатком пленок ВРІ является относительно низкая температура перехода  $T_c \sim 200$  К. Повышение  $T_c$  может быть достигнуто путем дейтерирования ВРІ, т.е. замены ионов водорода  $\text{H}^+$ , образующих водородные связи между тетраэдрами  $\text{HPO}_3$  в структуре кристалла ВРІ, на ионы дейтерия  $\text{D}^+$  [8]. В настоящей работе приводятся первые результаты по выращиванию, исследованию кристаллической и блочной структуры, изучению диэлектрических свойств и проводимости пленок дейтерированного бетаин фосфита DBPI и сравнение их с диэлектрическими свойствами чистого ВРІ. Также проведено сравнение диэлектрических свойств пленок ВРІ, выращенных на центро- и нецентросимметричных подложках.

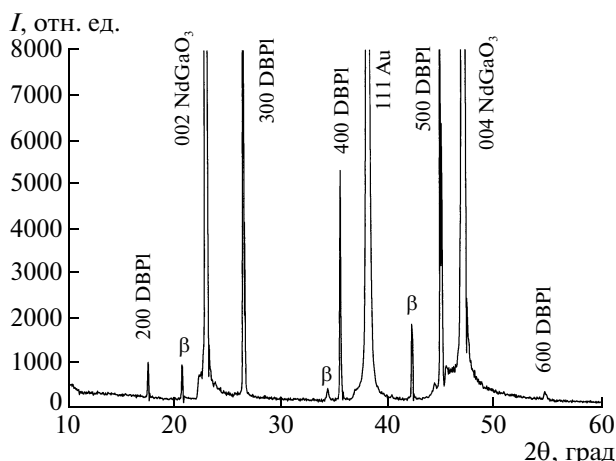
#### ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ, МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Пленки DBPI с различной степенью дейтерирования выращивались методом испарения из раствора (\*) монокристаллов ВРІ в дейтерированной воде, (\*\*) монокристаллов DBPI, полученных путем перекристаллизации кристаллов ВРІ в  $\text{D}_2\text{O}$ , а также (\*\*\*) монокристаллов DBPI, выращенных методом медленного охлаждения из раствора кислоты  $\text{D}_3\text{PO}_3$  и бетаина в дейтерированной воде. Степень дейтерирования определялась по температуре сегнетоэлектрического фазового перехода, которая, как показывают результаты исследований монокристаллов DBPI, возрастает с увеличением степени дейтерирования [8]. В качестве подложек использовались монокристаллы

NdGaO<sub>3</sub>(001), лейкосапфира  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ , кварца  $\alpha\text{-SiO}_2(001)$ , на которые предварительно методом фотолитографии наносились встречно-штыревые структуры (ВШС) из золота.

Структура образующихся на поверхности подложки в процессе кристаллизации монокристаллических блоков анализировалась с помощью поляризационного микроскопа на отражение. Поскольку кристаллы ВРІ и DBPI при комнатной температуре являются моноклинными, они обладают сильной оптической анизотропией, что позволяет получать изображения блоков с хорошим оптическим контрастом. При вращении пленки относительно скрещенных поляризаторов погасание в блоках происходит через каждые  $90^\circ$ . На рис. 1 представлены изображения блоков в пленке DBPI, полученной из раствора кристаллов ВРІ в  $\text{D}_2\text{O}$ . Пленка состоит из двух монокристаллических блоков размерами  $\sim 5 \times 3$  мм<sup>2</sup>. Толщина пленок определялась оптическим методом по интерференционной окраске блоков, а также с помощью профилометра и составляла 1–4 мк.

Ориентация кристаллографических осей в блоках определялась рентгенодифракционным методом с использованием установки Дрон-3. На рис. 2 представлена дифрактограмма  $\theta-2\theta$  для пленки, состоящей из двух блоков (рис. 1), с использованием рентгеновского излучения  $\text{CuK}\alpha$ . Присутствие сильных узких линий на дифрактограммах, соответствующих отражению от плоскостей типа (200), (300), (400), (500) и (600), свидетельствует о наличии выраженной кристаллической структуры ВРІ практически без примеси посторонних фаз. Отсутствие других рефлексов показывает, что полярная ось (моноклинная ось  $b$ ) в обоих блоках ориентирована в плоскости подложки, а блоки различаются ориентацией осей  $b$  и  $c$  в плоскости пленки. В обоих блоках плоскость



**Рис. 2.** Дифрактограммы, полученные методом  $\theta$ – $2\theta$ , в структуре DBPI/NdGaO<sub>3</sub>, состоящей из двух монокристаллических блоков (рис. 1). Идентификация пиков, возникающих от подложки, пленки и золотых электродов ВШС приведена на рисунках. Полосы, обозначенные символом  $\beta$ , связаны с паразитным излучением  $\text{CuK}\beta$ .

(100) параллельна плоскости подложки (соответственно ось ( $a^*$ ) направлена перпендикулярно плоскости пленки).

Диэлектрические свойства пленок исследовались с помощью измерения емкости и тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) ВШС, на которую наносилась исследуемая пленка. Использование ВШС для определения диэлектрической проницаемости и потерь в пленке предполагает, что главный вклад в диэлектрические параметры дает отклик на электрическое поле между электродами ВШС. Емкость ВШС без пленки ( $C_{\text{substr}}$ ) составляла примерно 40 пФ на подложке NdGaO<sub>3</sub> и 20 пФ на  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и практически не изменялась при изменении температуры. Измерения проводились в частотном диапазоне  $f = 0.12\text{--}100$  кГц с помощью измерителя LCR-meter MIT916a и температурном диапазоне 120–350 К. Диэлектрическая проницаемость пленок рассчитывалась с помощью выражений, полученных в [9] для емкости ВШС, расположенной на интерфейсе между подложкой и пленкой.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температурная зависимость емкости пленок ВРІ, выращенных на пьезоэлектрических подложках LiNbO<sub>3</sub> и  $\alpha\text{-SiO}_2$ , характеризуется сильным максимумом при  $T_c \sim 200$  К и, практически, отсутствием потерь ( $\text{tg}\delta < 0.01$  на частотах 0.1–100 кГц) как выше, так и ниже температуры фазового перехода [4, 5]. Потери появляются при вы-

соких температурах  $T > 300$  К и увеличиваются при приближении к температуре плавления ВРІ ( $T_m \sim 450$  К). Отсутствию дисперсии диэлектрической проницаемости и потерь при  $T < T_c$  свидетельствует об отсутствии вклада в диэлектрическую релаксацию, обусловленного движением доменных границ. Это может быть связано с сильным пиннингом доменных стенок на дефектах интерфейса пленка–подложка и/или реализацией в блоках монокристаллического сегнетоэлектрического состояния. Иная картина наблюдается в пленках ВРІ, выращенных на подложках, обладающих центром инверсии ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , NdGaO<sub>3</sub>, плавленый кварц), в которых отсутствует пьезоэффект. На рис. 3а, 3б представлены температурные зависимости емкости и  $\text{tg}\delta$  в пленке ВРІ на сапфире  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , измеренные непосредственно после выращивания. На рис. 3в, 3г представлены те же зависимости, измеренные через месяц после приготовления. Как видно из рисунка, температура  $T_c$  практически не меняется со временем, величина максимума емкости при  $T = T_c$  немного уменьшается. Через месяц после приготовления полностью исчезает частотная дисперсия емкости и потерь в области температур  $T > 260$  К. В отличие от этого, ниже температуры  $T_c$  дисперсия диэлектрического отклика остается, что свидетельствует о том, что движение доменных стенок дает вклад в диэлектрическую релаксацию. Это позволяет заключить, что в пленках ВРІ/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ниже  $T_c$  присутствует доменная структура и доменные стенки слабее связаны с дефектами интерфейса между центросимметричной подложкой и пленкой, чем в случае подложки, обладающей пьезоэффектом (ВРІ/LiNbO<sub>3</sub> и ВРІ/ $\alpha\text{-SiO}_2$ ).

Присутствие в только что выращенных структурах сильной низкочастотной дисперсии емкости и потерь при  $T > 240$  К (рис. 3а, 3б), которые исчезают с течением времени (рис. 3в, 3г), связано с тем, что кристаллизация ВРІ начинается с поверхности, непосредственно граничащей с воздухом. Именно из этого тонкого слоя происходит испарение воды, и фронт кристаллизации постепенно распространяется в глубь к подложке. Однако закристаллизованная часть пленки затрудняет испарение из слоев, близких к интерфейсу пленка–подложка, поэтому на этом интерфейсе достаточно долгое время могут оставаться не докристаллизованные участки, которые исчезают с течением времени. Эти участки обладают определенной проводимостью, которая приводит к низкочастотной дисперсии емкости и потерям.

Другим отличием в свойствах пленок, выращенных на центросимметричных и нецентросимметричных подложках, является вклад в емкость структуры взаимодействия между подложкой и пленкой. Это взаимодействие возникает вследствие динамических деформаций, вызываемых в

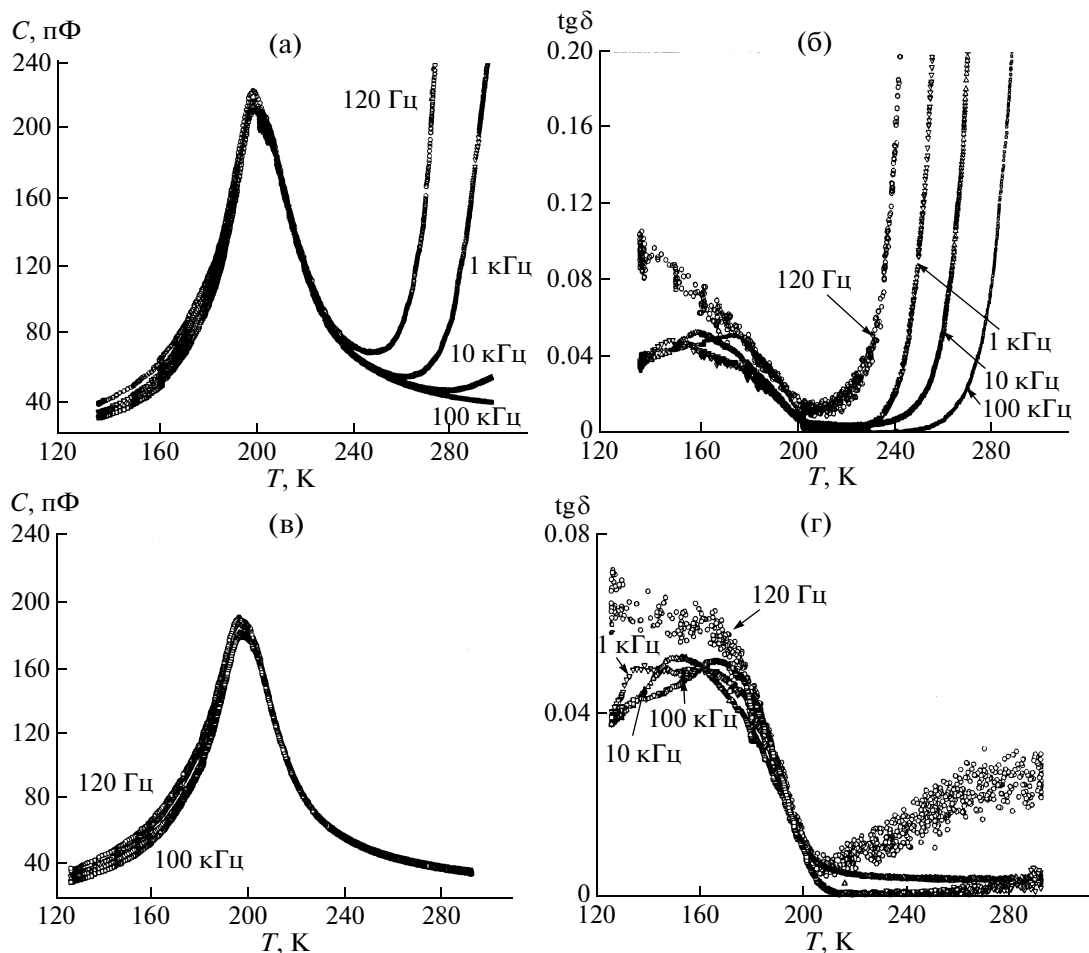


Рис. 3. Температурные зависимости емкости и  $\text{tg } \delta$  в структуре  $\text{BPI}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  непосредственно после приготовления (а, б) и через месяц (в, г).

пьезоэлектрической подложке электрическим полем, подаваемым на электроды ВШС (обратный пьезоэффект), которые деформируют пленку и приводят к дополнительному вкладу в емкость структуры при  $T < T_c$  вследствие прямого пьезоэффекта. Такое взаимодействие приводит к более медленному спадаю емкости при понижении температуры ниже  $T_c$ , чем в объемных кристаллах [4, 5]. Очевидно, этот эффект не должен присутствовать при использовании centrosymmetric подложек, в которых динамические деформации отсутствуют. На рис. 4 приведено сравнение зависимости нормированной емкости  $C_n$  от  $(T - T_c)$  для структур  $\text{BPI}/\alpha\text{-SiO}_2$ ,  $\text{BPI}/\text{LiNbO}_3$  и  $\text{BPI}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Нормировка емкости производилась таким образом, чтобы зависимости  $C_n(T - T_c)$  во всех структурах совпадали в парафазе. Видно, что в структуре с centrosymmetric подложкой  $\text{BPI}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  уменьшение емкости при понижении температуры ниже  $T_c$  происходит значительно быстрее. Уже при

$(T - T_c) = -40$  К емкость этой структуры практически совпадает с фоновой, к которой стремится при высоких температурах  $(T - T_c) \approx 60$  К. В отличие от этого в структуре  $\text{BPI}/\alpha\text{-SiO}_2$  и  $\text{BPI}/\text{LiNbO}_3$  при  $(T - T_c) = -40$  К емкость примерно в 2 раза превышает фоновое значение.

На рис. 5 представлены температурные зависимости емкости и диэлектрических потерь в структуре, выращенной из раствора монокристалла  $\text{BPI}$  в  $\text{D}_2\text{O}$  на подложке  $\text{NdGaO}_3$  непосредственно после приготовления. Температура фазового перехода исходных монокристаллов  $\text{BPI}$ , использованных для роста пленки, составляла  $T_c \sim 200$  К. Перекристаллизация  $\text{BPI}$  из раствора в дейтерированной воде приводит к увеличению  $T_c$  на 20 К, что соответствует степени дейтерирования примерно 20%. Как и в структуре  $\text{BPI}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , в сегнетоэлектрической фазе структуры  $\text{DBPI}/\text{NdGaO}_3$  присутствует дисперсия емкости и  $\text{tg } \delta$ , что свидетельствует о вкладе доменных стенок в диэлектрическую релаксацию. Так же, как и

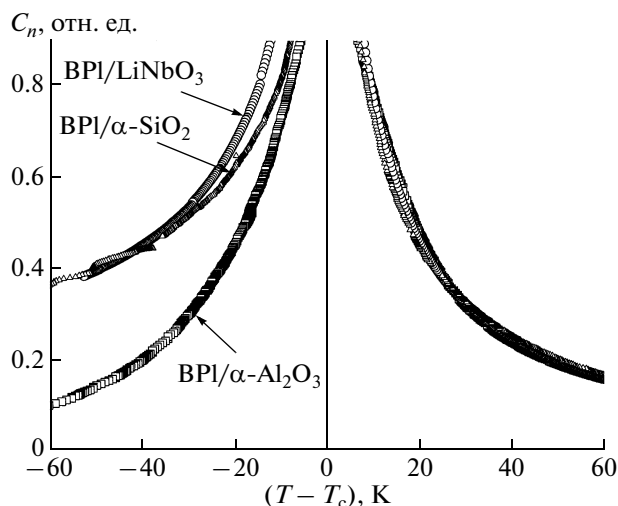


Рис. 4. Температурные зависимости нормированной емкости в структурах на основе ВРІ, выращенных на нецентросимметричных подложках LiNbO<sub>3</sub>,  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> и центросимметричной подложке  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

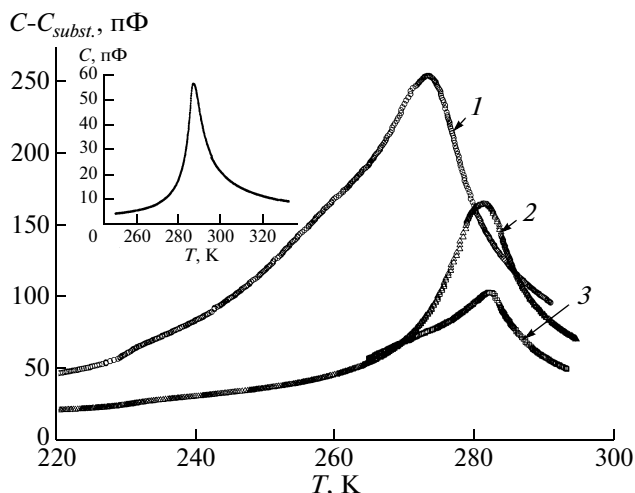


Рис. 6. Температурные зависимости емкости, вносимой в структуру пленкой ДВРІ ( $C - C_{substr}$ ), измеренные на частоте  $f = 100$  кГц, в структурах на основе ДВРІ на различных подложках: 1 -  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 - SiO<sub>2</sub>, 3 - NdGaO<sub>3</sub>. На вставке представлена температурная зависимость емкости в исходном кристалле ДВРІ.

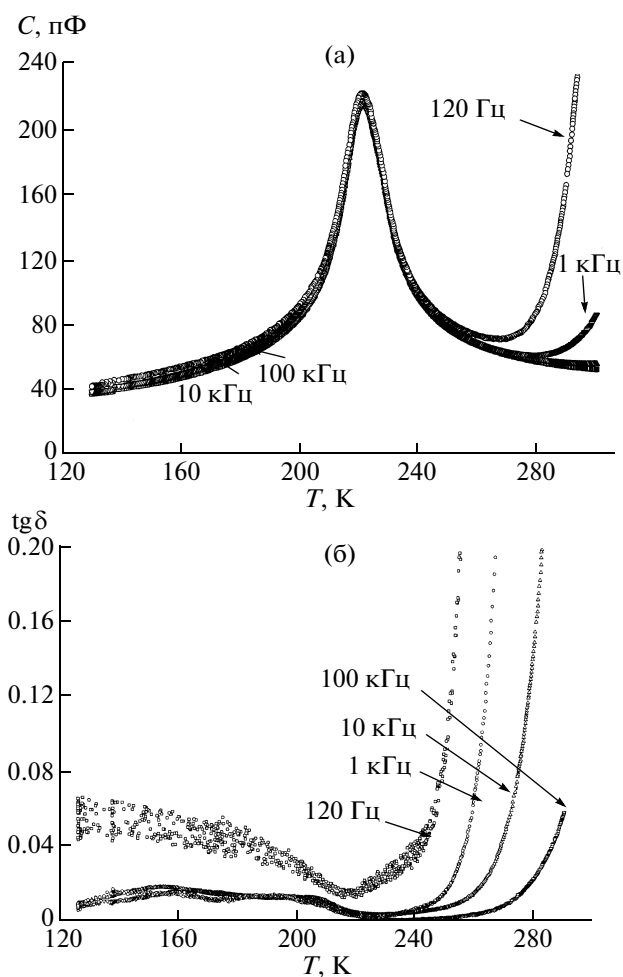


Рис. 5. Температурные зависимости емкости и  $\text{tg } \delta$  в структуре ДВРІ/NdGaO<sub>3</sub>.

в структуре ВРІ/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в ДВРІ/NdGaO<sub>3</sub> наблюдается быстрое уменьшение емкости при понижении температуры ниже  $T_c$ .

На рис. 6 представлены температурные зависимости емкости структур, выращенных из раствора в D<sub>2</sub>O кристаллов ДВРІ, полученных перекристаллизацией ВРІ в тяжелой воде. Максимум диэлектрической проницаемости в этих структурах находится в области температур 270–285 К, что соответствует степени дейтерирования  $d \sim 80$ –90%. По сравнению с образцами на основе ВРІ в этих структурах аномалия емкости сильно уширена, что особенно хорошо заметно для образца, выращенного на  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Такое уширение может быть связано с неоднородностью степени дейтерирования структуры, что должно приводить к размытию фазового перехода. Различная величина максимума емкости в представленных на рис. 6 структурах связана с различной ориентацией полярной оси в блоках относительно нормали к направлению электродов ВШС и с некоторыми различиями в толщине.

Следует отметить, что структуры на основе ДВРІ с высокой степенью дейтерирования оказываются менее стабильными, чем структуры на основе ВРІ. Это проявляется в том, что температура перехода в них со временем медленно понижается. На рис. 7 представлены температурные зависимости емкости структуры ДВРІ/NdGaO<sub>3</sub>, измеренные на частоте  $f = 100$  кГц непосредственно после выращивания и спустя один месяц. Относительно узкий пик емкости при  $T = 282$  К, наблюдаемый в только что выращенной структуре, превращается в довольно размытую аномалию с

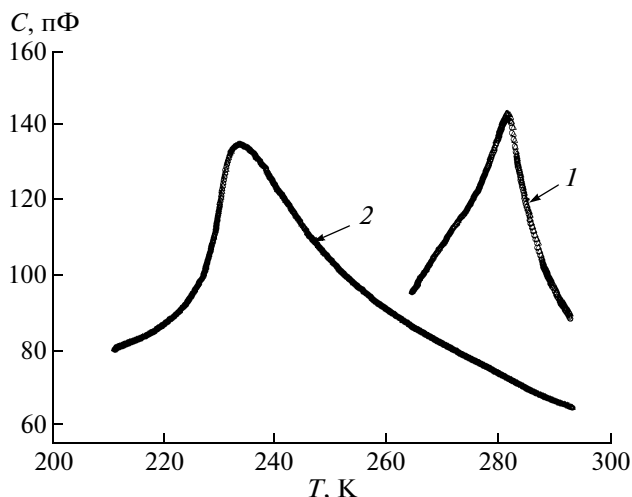


Рис. 7. Температурные зависимости емкости в структуре DBPI/NdGaO<sub>3</sub> непосредственно после приготовления (1) и через месяц (2).

максимумом в районе  $T = 233$  К. Это свидетельствует о том, что в пленочной структуре происходят очень медленные изменения, отсутствующие в объемных кристаллах. Можно предположить, что причиной такого поведения является постепенное уменьшение концентрации дейтерия в пленке вследствие замены его протонами из окружающей среды благодаря процессам диффузии.

Таким образом, проведенные исследования показали, что сегнетоэлектрические пленочные структуры на основе ВРІ и DBPI, состоящие из больших по размеру монокристаллических блоков, могут быть выращены методом испарения на различных подложках (LiNbO<sub>3</sub>,  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NdGaO<sub>3</sub>, плавленый кварц, стекло и др.). Полярная ось в монокристаллических блоках ориентирована в плоскости подложки. Диэлектрический отклик структур в плоскости характеризуется

сильной аномалией при температуре сегнетоэлектрического фазового перехода. Пленки ВРІ, а также DBPI с низкой степенью дейтерирования ( $d \sim 25\%$ ), показывают хорошую стабильность, и их сегнетоэлектрические свойства остаются неизменными по крайней мере в течение полугода. Дейтерирование ВРІ повышает температуру сегнетоэлектрического перехода в пленках, которая в структурах с высокой степенью дейтерирования ( $\sim 90\%$ ) приближается к комнатной и достигает  $T_c \sim 282$  К. В то же время пленки с высокой степенью дейтерирования оказываются менее стабильными, что проявляется в медленном понижении величины  $T_c$  с течением времени.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-02-00557-а).

### 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. // Ferroelectrics and dielectrics thin films / Ed. Nalwa H.S. San Diego: Academic, 2002. P. 545.
3. Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскиты. Настоящее и будущее. (Многообразие прафаз, фазовые превращения, возможности синтеза новых соединений). Новосибирск: Наука. Сиб.отд-ние, 2004. 231 с.
4. Balashova E.V., Krichevstov B.B., Lemanov V.V. // J. Appl. Phys. 2008. V. 104. P. 126104.
5. Балашова Е.В., Кричевцов Б.Б., Леманов В.В. // ФТТ. 2009. Т. 51. С. 525.
6. Fehst I., Paasch M., Hutton S.L. et al. // Ferroelectrics. 1993. V. 138. P. 1.
7. Albers J. // Ferroelectrics. 1988. V. 78. P. 3.
8. Bauch H., Banys J., Böttcher R. et al. // Ferroelectrics. 1995. V. 163. P. 59.
9. Kino G.S., Wagers R.S. // J. Appl. Phys. 1973. V. 44. P. 1480.