



УДК 537.226.4

ТОНКИЕ ПЛЕНКИ НОВОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ОДНОКОМПОНЕНТНОГО СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА 2-МЕТИЛБЕНЗИМИДАЗОЛА

Е.В. Балашова^а, Б.Б. Кричевцов^а, Ф.Б. Свиначев^а, Н.В. Зайцева^а^а ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021, Российская ФедерацияАдрес для переписки: svinarev@mail.ioffe.ru**Информация о статье**

Поступила в редакцию 01.07.16, принята к печати 30.07.16

doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-5-801-808

Язык статьи – русский

Ссылка для цитирования: Балашова Е.В., Кричевцов Б.Б., Свиначев Ф.Б., Зайцева Н.В. Тонкие пленки нового органического однокомпонентного сегнетоэлектрика 2-метилбензимидазола // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2016. Т. 16. № 5. С. 801–808. doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-5-801-808**Аннотация**

Предмет исследования. Представлены результаты структурных и диэлектрических исследований пленок органического сегнетоэлектрика 2-метилбензимидазола (МБИ). **Метод.** Пленки выращивались на металлических (золото, алюминий, платина) и диэлектрических (галлат неодима (NdGaO_3), лейкосапфир (Al_2O_3), плавный и кристаллический кварц (SiO_2), германат висмута ($\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$)) подложках. Пленки получались двумя методами: нанесением на подложку раствора в этиловом спирте кристаллов 2-метилбензимидазола с последующим испарением спирта; возгонкой при температуре около 375 К при атмосферном давлении. Исследования кристаллографической ориентации выполнены с использованием рентгеновского дифрактометра «ДРОН-3», а блочная структура пленок определена с использованием поляризационного микроскопа «ЛабоПол-3». Слабосигнальный диэлектрический отклик получен с использованием цифрового измерителя LCR «MIT 9216A», а сильносигнальный диэлектрический отклик – по схеме Сойера–Тауэра. **Основные результаты.** Показано, что полученные методом испарения пленки являются сплошными и текстурированными. Структура получаемой пленки зависит от концентрации раствора. Пленки могут состоять из блоков, представляющих собой расщепленные кристаллы типа сферолита. Компоненты спонтанной поляризации в таких пленках направлены как перпендикулярно плоскости пленки, так и в ее плоскости. Получены также структуры, состоящие из монокристаллических блоков, компоненты спонтанной поляризации в которых лежат в плоскости пленки. Размеры блоков составляют от нескольких единиц до сотен микрометров. Пленки, полученные методом возгонки, являются аморфными либо дендритными. Показано, что диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь полученных пленок возрастают при нагреве. В диапазоне температур 291–379 К наблюдаются петли диэлектрического гистерезиса. При увеличении температуры и неизменной амплитуде внешнего электрического поля остаточная поляризация возрастает и может достигать $4,5 \text{ мкКл/см}^2$, а коэрцитивное поле не изменяется. Высказано предположение, что это явление объясняется увеличением числа кристаллитов с переключающейся поляризацией из-за уменьшения коэрцитивного поля при нагреве. Остаточная поляризация уменьшается с увеличением частоты переменного поля. **Практическая значимость.** Предложенный метод получения сегнетоэлектрических пленок характеризуется простотой и дешевизной. Пленки не содержат, в отличие от многих других сегнетоэлектриков, свинец и редкие металлы. Полученные пленки 2-метилбензимидазола обладают низкими значениями коэрцитивных полей. Результаты работы могут быть полезны разработчикам изделий электроники.

Ключевые слова

2-метилбензимидазол, МБИ, сегнетоэлектричество, органические кристаллы, тонкие пленки, схема Сойера–Тауэра

Благодарности

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 16-02-00399). Авторы работы выражают благодарность С.Ю. Беловой за проведение профилометрических измерений.

THIN FILMS OF A NEW ORGANIC SINGLE-COMPONENT FERROELECTRIC 2-METHYLBENZIMIDAZOLE

E.V. Balashova^a, B.B. Krichevtsov^a, F.B. Svinarev^a, N.V. Zaitseva^a

^a Ioffe Institute, 194021, Saint Petersburg, Russian Federation

Corresponding author: svinarev@mail.ioffe.ru

Article info

Received 01.07.16, accepted 30.07.16

doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-5-801-808

Article in Russian

For citation: Balashova E.V., Krichevtsov B.B., Svinarev F.B., Zaitseva N.V. Thin films of a new organic single-component ferroelectric 2-methylbenzimidazole. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2016, vol. 16, no. 5, pp. 801–808. doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-5-801-808

Abstract

Subject of Research. We present results of structural and dielectric study of organic ferroelectric 2-methylbenzimidazole (MBI) thin films. **Method.** The films have been grown on substrates of *leuco-sapphire*, *fused and crystalline silica*, *neodymium gallate*, *bismuth germanate*, *gold*, *aluminium*, *platinum*. The films have been grown by two different methods: substrate covering by ethanol solution of MBI and subsequent ethanol evaporation; sublimation at the temperature near 375 K under atmospheric pressure. Crystallographic orientation studies have been performed by means of «DRON-3» X-ray diffractometer, block structure of the films has been determined by «LaboPol-3» polarizing microscope. Small-signal dielectric response has been received with the use of «MIT 9216A» digital LCR-meter, while strong-signal dielectric response has been studied by Sawyer-Tower circuit. **Main Results.** We have shown that the films obtained by evaporation are continuous and textured. Obtained film structure depends on the concentration of the solution. Films may consist of blocks that are splitted crystals like spherulite. Spontaneous polarization components in such films may be directed both perpendicularly and in the film plane. We have also obtained structures consisting of single-crystal blocks with spontaneous polarization components being allocated in the film plane. Block sizes vary from a few to hundreds of microns. Films obtained by sublimation are amorphous or dendritic. The dielectric properties of the films obtained by evaporation have been studied. We have shown that the dielectric constant and dielectric loss tangent increase under heating. The dielectric hysteresis loops are observed at the temperature equal to 291–379 K. The remnant polarization increases with temperature for constant amplitude of the external electric field, and achieves $4.5\mu\text{C}/\text{cm}^2$, while the coercive field remains constant. We propose that such behavior is explained by increase of the number of crystallites with switchable polarization due to decrease in the coercive field under heating. The remnant polarization decreases with frequency increase. **Practical Relevance.** Proposed method of ferroelectric films manufacture is characterized by low cost and convenience. Unlike many other ferroelectrics, the films contain no lead and rare metals. MBI films demonstrate the low value of the coercive fields. This paper may be useful for electronic components developers.

Keywords

2-methylbenzimidazole, MBI, ferroelectricity, organic crystals, thin films, Sawyer-Tower circuit

Acknowledgements

This study was supported in part by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 16-02-00399). The authors are grateful to S.Y. Belova for profilometric measurements.

Введение

В технике широко используются сегнетоэлектрические пленки из неорганических сегнетоэлектриков кислородно-октаэдрического типа (цирконат-титанат свинца PZT и пр). Большинство из них содержат свинец или редкие металлы, поэтому в последние годы возрос интерес к поиску экологически чистых, биосовместимых, нетоксичных при производстве и непосредственном контакте сегнетоэлектриков и созданию пленочных структур на их основе. К настоящему времени обнаружено большое количество новых органических сегнетоэлектриков [1–5]. Активно разрабатываются технологии получения пленок из этих материалов [6–8]. Интерес к органическим сегнетоэлектрикам связан не только с возможностью создания на их основе элементов электроники, но и с фундаментальной проблемой выяснения механизмов фазовых превращений в органических кристаллах.

В 2012 году были обнаружены сегнетоэлектрические свойства ряда кристаллов, содержащих в своей структуре имидазольное кольцо [3]. В частности, 2-метилбензимидазол $\text{C}_8\text{N}_2\text{H}_8$ (MBI) является однокомпонентным органическим сегнетоэлектриком при комнатной температуре [3]. На рис. 1 приведена структурная формула молекулы этого вещества, включающая бензольное кольцо, имидазольное кольцо и метиловую группу. Кристалл MBI состоит из молекул, соединенных вдоль цепочек с водородными связями, и обладает псевдотетрагональной симметрией группы $P4_2/n$ (Pn) [3, 9]. Параметры решетки MBI составляют $a = b \approx 1,4$ нм, $c \approx 0,72$ нм [9]. Спонтанная поляризация возникает в направлениях типа $[110]_{\text{tetra}}$, перпендикулярных псевдотетрагональной оси $[001]$, и составляет $P_s \approx 5$ мкКл/см² [3]. MBI не испытывает фазовых переходов при нагревании до температуры сублимации $T \approx 400$ – 420 К, т.е. сегнетоэлектрический переход в этом веществе обнаружен не был [3]. Приложение давления к MBI вызывает структурные фазовые переходы [10].

В 2015 году методом «соскабливания раствора» (solution shearing) были получены первые пленки 2-метилбензимидазола [8]. Для того чтобы избежать образования дендритной структуры, использовались

гидрофильные и гидрофобные полосковые покрытия подложки. Отмечалось, что МВИ является многообещающим материалом для создания тонкопленочных сегнетоэлектрических устройств, так как он химически инертен, дешев, а полученные пленки обладают относительно большим значением спонтанной поляризации ($P_s \approx 2,5$ мкКл/см²) и малым значением коэрцитивного поля ($E_c \approx 2$ В/мкм) при комнатной температуре [8].

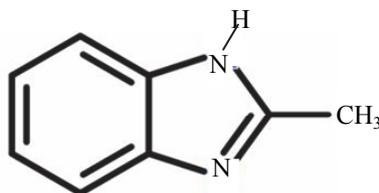


Рис. 1. Структурная формула молекулы 2-метилбензимидазола

Ранее в лаборатории магнетизма и сегнетоэлектричества ФТИ им. А.Ф. Иоффе была показана возможность получения методом испарения пленок аминокислотных сегнетоэлектриков [11–16], представляющих собой соединения аминокислот с неорганическими кислотами и солями. Выращенные методом испарения из водного раствора тонкие пленки аминокислотных сегнетоэлектриков, в частности, бетаинфосфита ВРІ, глицинфосфита GPI, бетаинарсената ВА и их дейтерированных аналогов являются текстурированными (ВРІ, DBPI, GPI, DGPI, ВА) [11–16] или поликристаллическими (DBA) [16]. Латеральные размеры блоков могут варьироваться от $d \approx 50$ –100 мкм, как в GPI и ВА [12, 16], до приблизительно 1 мм, как в ВРІ [14].

Целью настоящей работы являлось выращивание на различных подложках пленок 2-метилбензимидазола методом испарения (показавшим свою эффективность ранее при получении пленок аминокислотных сегнетоэлектриков), а также методом возгонки, исследование их структуры и диэлектрических свойств.

Методики приготовления и исследования пленок

Пленки МВИ выращивались как на металлических (золото, алюминий, платина), так и на диэлектрических (галлат неодима NdGaO₃, лейкосапфир Al₂O₃, плавный и кристаллический кварц SiO₂, германат висмута Bi₁₂GeO₂₀) подложках. На последние предварительно методом фотолитографии были нанесены встречно-штыревые структуры (ВШС) электродов из золота для проведения диэлектрических измерений. Число пар электродов в одной структуре – 35, длина одного электрода – 4 мм, ширина – 50 мкм, толщина – 200 нм, расстояние между соседними электродами – 50 мкм. Таким образом, площадь ВШС составляет 28 мм². В находящейся на ней части пленки возможно изучение слабосигнального диэлектрического отклика, а также переключения поляризации в поле, ориентированном в плоскости пленки.

Пленки выращивались двумя методами. Метод испарения заключен в нанесении на подложку раствора кристаллов 2-метилбензимидазола в этиловом спирте и последующем испарении спирта. Метод возгонки основан на том, что МВИ начинает переходить из твердой фазы в газовую при температурах около 375 К и атмосферном давлении. Таким образом, возможно напыление МВИ из газовой фазы на более холодную подложку при атмосферном давлении. Всего методом испарения была приготовлена 21 пленка, а методом возгонки – 10 пленок. В данной работе приводятся результаты измерений для двух пленок, выращенных методом испарения на одинаковых подложках из лейкосапфира (далее – пленки №1 и №2).

Блочная структура пленок изучалась в поляризационном микроскопе «ЛабОПол-3» в проходящем и в отраженном свете при различных ориентациях поляризаторов друг относительно друга и образца относительно поляризаторов. Толщина пленок, полученных испарением из раствора МВИ в этиловом спирте, определялась на профилометре. Средние значения толщины пленки составляли от 0,3 до 2,4 мкм.

Кристаллическая структура и ориентация кристаллографических осей в пленках изучались на рентгеновском дифрактометре «ДРОН-3». Использовалась CuK_α-линия характеристического излучения.

Температурные зависимости слабосигнального диэлектрического отклика (емкости и тангенса угла диэлектрических потерь) пленочных структур исследовались с использованием цифрового измерителя LCR «MIT 9216A» на частотах $f = 0,12, 1, 10$ и 100 кГц в интервале от комнатной температуры до температуры, при которой интенсивно происходит возгонка МВИ. Температура регистрировалась с помощью термометра медь-константан и вольтметра В7-65/2. Эксперимент был автоматизирован с помощью программы «LabView».

Сильносигнальный диэлектрический отклик (петли диэлектрического гистерезиса) исследовался в схеме Сойлера–Тауэра в том же температурном диапазоне, что и слабосигнальный. В цифровом виде на осциллографе GDS-71062A регистрировались зависимости напряжения на опорном конденсаторе U_p , отражающем поведение поляризации, от напряжения U_E , прикладываемого к электродам ВШС с помощью генератора сигналов ГЗ-123. Обработка результатов измерений сильносигнального диэлектрического отклика проводилась в пакете прикладных программ MATLAB. Частота прикладываемого к структуре

напряжения составляла от 20 до 1000 Гц, амплитуда приложенного электрического поля достигала 6 В/мкм.

Экспериментальные результаты

На рис. 2 показаны кристаллы МВИ, растущие в спиртовом растворе, сфотографированные при различных углах поворота образца относительно скрещенных поляризаторов. Кристаллы МВИ представляют собой расщепленные кристаллы типа сферолита, которые состоят из иглообразных кристаллитов, расходящихся по радиусу из одной точки. Как показано в [8], псевдотетрагональная ось в иглообразных кристаллитах МВИ совпадает с направлением наиболее быстрого роста. При наблюдении в скрещенных поляризаторах кристаллиты, ориентированные параллельно или перпендикулярно поляризации падающего света, затемняются, а наиболее яркими являются кристаллиты, ориентированные под углом в 45° .

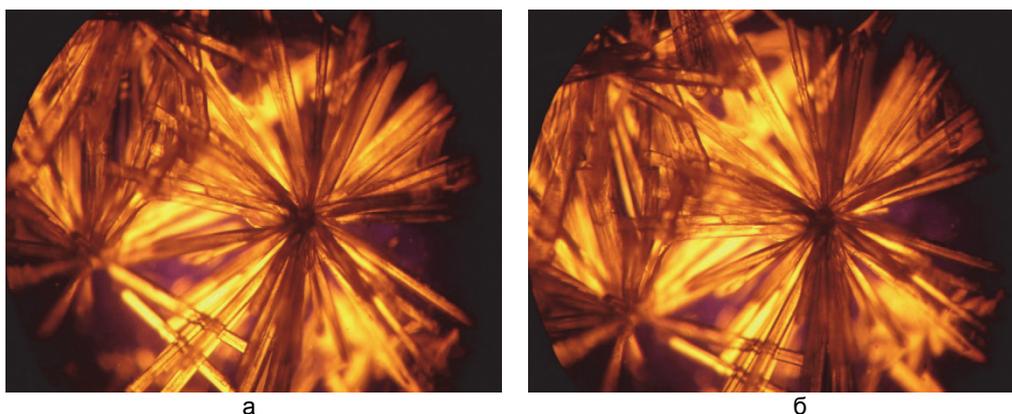


Рис. 2. Кристаллы МВИ типа сферолита, растущие в спиртовом растворе. Фотографии сделаны в скрещенных поляризаторах при различных углах поворота образца относительно поляризаторов (а)–(б). Размер области обзора $4 \times 3 \text{ мм}^2$

Рентгеноструктурный анализ показал, что пленки, полученные методом испарения, обладают одним из двух вариантов текстуры. На рис. 3 приведены дифрактограммы двух пленок различной текстуры (№1 и №2). В пленке №1 (рис. 3, а) в большинстве кристаллических блоков ось $[110]_{\text{tetra}}$ направлена перпендикулярно плоскости пленки – мы будем называть такие пленки пленками типа А. В пленках типа А спонтанная поляризация может содержать как компоненту, ориентированную в плоскости, так и компоненту, перпендикулярную плоскости пленки. В пленках типа Б в большинстве кристаллических блоков перпендикулярно плоскости пленки направлена ось $[001]_{\text{tetra}}$ (рис. 3, б), и спонтанная поляризация лежит в плоскости пленки.

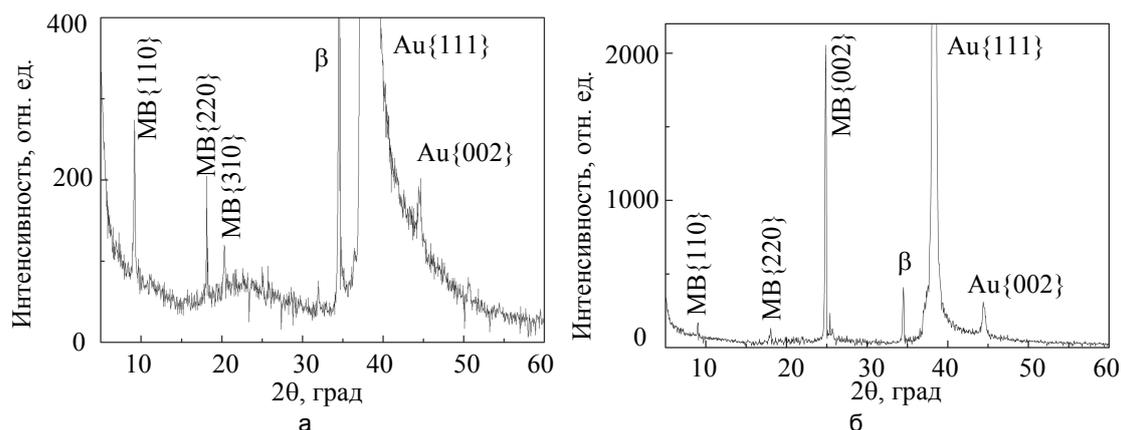


Рис. 3. Дифрактограммы двух пленок МВИ, выращенных на подложках из лейкосапфира. Указаны пики, соответствующие МВИ, и пики, вызванные отражением от электродов из золота. β – линия, вызванная отражением излучения $\text{CuK}\beta$: пленка типа А (а); пленка типа Б (б)

Различие в текстурах пленок проявляется при наблюдении в поляризационный микроскоп на отражение (рис. 4). Пленки типа А состоят из блоков с латеральными размерами в десятки, реже сотни микрометров (рис. 4, а–в). На рис. 4, а, б, представлены две фотографии одного и того же блока пленки типа А при различных углах поворота образца относительно скрещенных поляризаторов. В каждом блоке появляется крестообразная область затемнения. Лучи крестов ориентированы вдоль и перпендикулярно поляризации падающего света вне зависимости от угла поворота образца. Таким образом, при поворо-

те затемняются различные области. Это возможно, если каждый блок, в свою очередь, является расщепленным кристаллом – двумерным аналогом кристаллов типа сферолита, появляющихся в растворе (рис. 2). Каждый блок состоит из кристаллитов, расходящихся по радиусу из центра кристаллизации, псевдотетрагональная ось в которых направлена вдоль оси наиболее быстрого роста. При любом угле поворота образца в блоке находятся кристаллиты, ориентированные вдоль и перпендикулярно поляризации падающего света. Они затемняются, а центр креста совпадает с центром кристаллизации расщепленного кристалла. Такое поведение наблюдается только в пленках типа А.

Фотографии (рис. 4, в, г) сделаны в параллельных поляризаторах. На рис. 4, в, видна концентрическая текстура пленки №1 (типа А). Остальные пленки типа А имеют радиально-лучистую структуру без концентрических зон (рис. 4, а, б). Пленки типа Б состоят из блоков с латеральными размерами порядка микрометров или десятков микрометров (рис. 4, г). Темные области на рис. 4, г, представляют собой вкрапления кристаллитов с осью $[110]_{tetra}$, направленной перпендикулярно плоскости пленки. При вращении образца в скрещенных поляризаторах практически вся пленка затемняется, в то время как вкрапления просветляются, что подтверждает ориентацию псевдотетрагональной оси $[110]_{tetra}$ перпендикулярно плоскости пленки везде, кроме вкраплений. Наличие таких вкраплений видно и на дифрактограмме (рис. 3, б, небольшие пики, подписанные $MVI\{110\}$ и $MVI\{220\}$).

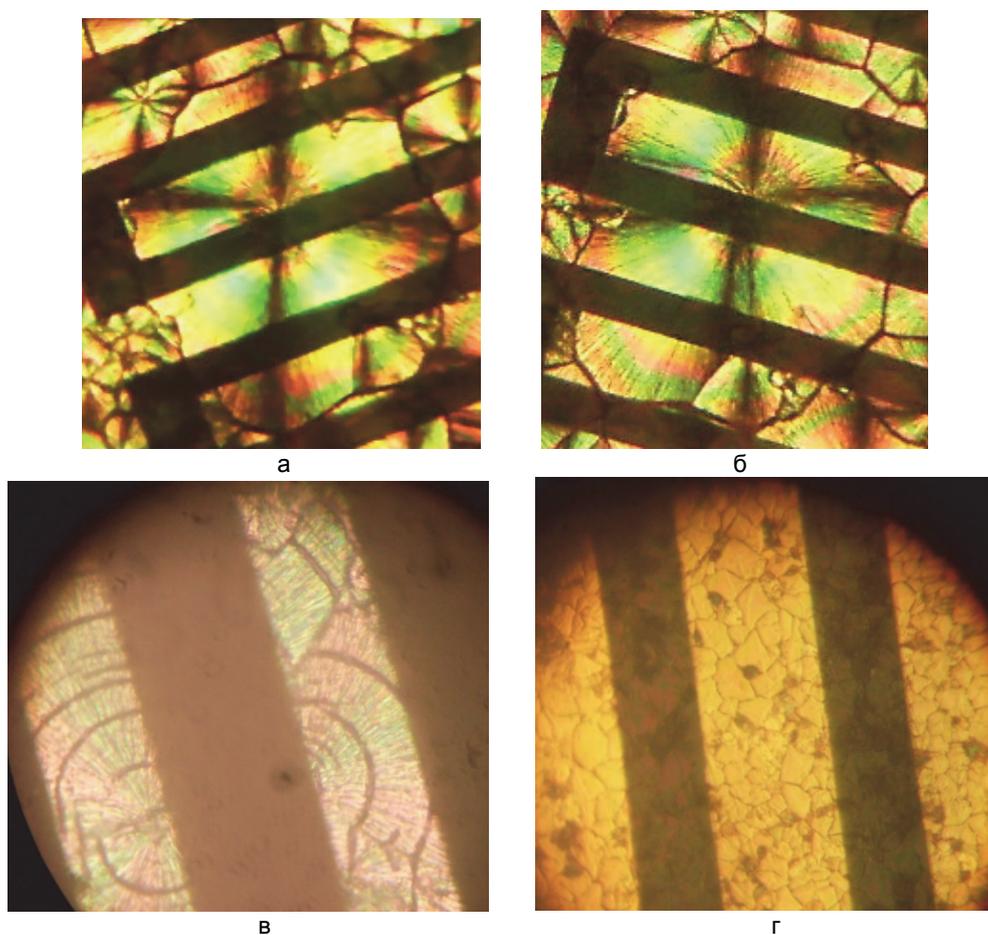


Рис. 4. Фотографии пленок МВИ типа А (а)–(в) и типа Б (г). Фотографии (а)–(б) сделаны в скрещенных, а фотографии (в)–(г) – в параллельных поляризаторах. Чередующиеся светлые и темные полосы представляют собой встречно-штыревую структуру электродов, ширина одной полосы составляет 50 мкм

Пленки, полученные методом возгонки, могут представлять собой кристаллические дендритные структуры либо сплошные аморфные пленки с изредка встречающимися иглообразными кристаллитами.

Почти во всех пленках МВИ, выращенных методом испарения на ВШС, при комнатной и более высоких температурах наблюдались петли диэлектрического гистерезиса. Пленка, в которой петли не наблюдались, была наиболее тонкой, и, по-видимому, островковой. На рис. 5 представлены петли гистерезиса в пленках типа А и Б при различных температурах. На рис. 5, а, приведены петли гистерезиса в пленке №1 толщиной 2 мкм, измеренные на частоте 60 Гц. По оси абсцисс отложено прикладываемое к электродам ВШС напряжение U_E , по оси ординат – напряжение на опорном конденсаторе U_P , отражающее поведение поляризации. Амплитуда переменного напряжения составляла 200 В, что соответствует электрическому полю 4 В/мкм. Величина переключаемой поляризации резко растет при нагревании.

Максимальное значение U_p составляет 0,25 В, соответствует остаточной поляризации $P_r \approx 4,5$ мкКл/см², и достигается при температуре 373 К. При более высоких температурах происходит возгонка МВИ, и петля исчезает. На рис. 5, б, показаны петли гистерезиса в пленке №2 толщиной 0,8 мкм, измеренные на частоте 30 Гц. Амплитуда переменного напряжения составляла 234 В, что соответствует электрическому полю 4,7 В/мкм. Также, как и в случае пленки №1, остаточная поляризация увеличивается с ростом температуры. При нагреве до 340 К U_p возрастает до 0,01 В, что соответствует остаточной поляризации $P_r \approx 0,45$ мкКл/см².

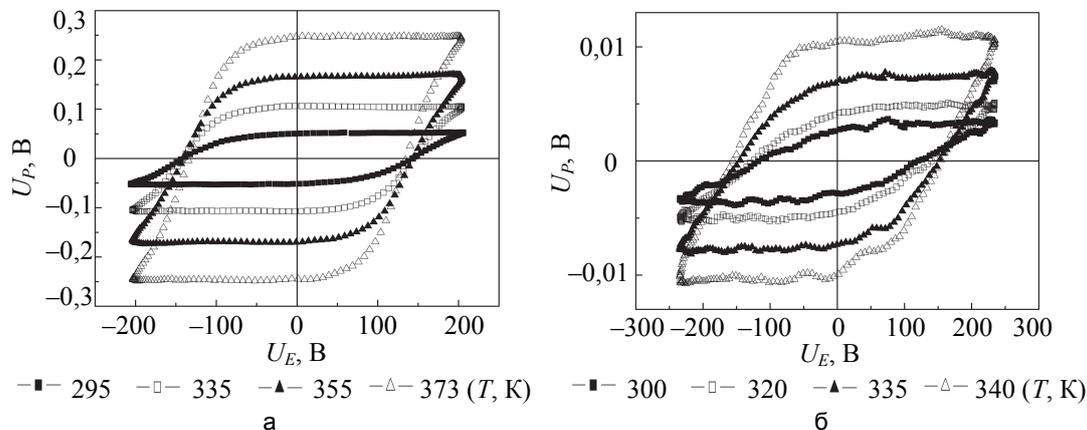


Рис. 5. Петли диэлектрического гистерезиса в пленках МВИ при различных температурах. U_E – прикладываемое к встречно-штыревым структурам напряжение, U_p – напряжение на опорном конденсаторе, пропорциональное поляризации P . Линейная зависимость $U_p(U_E)$, обусловленная емкостью структуры, вычтена: пленка типа А (а), пленка типа Б (б)

На рис. 6 представлены петли диэлектрического гистерезиса в тех же структурах на различных частотах при комнатной температуре. При увеличении частоты остаточная поляризация уменьшается в пленках обоих типов, при этом в пленках типа Б гистерезис практически исчезает.

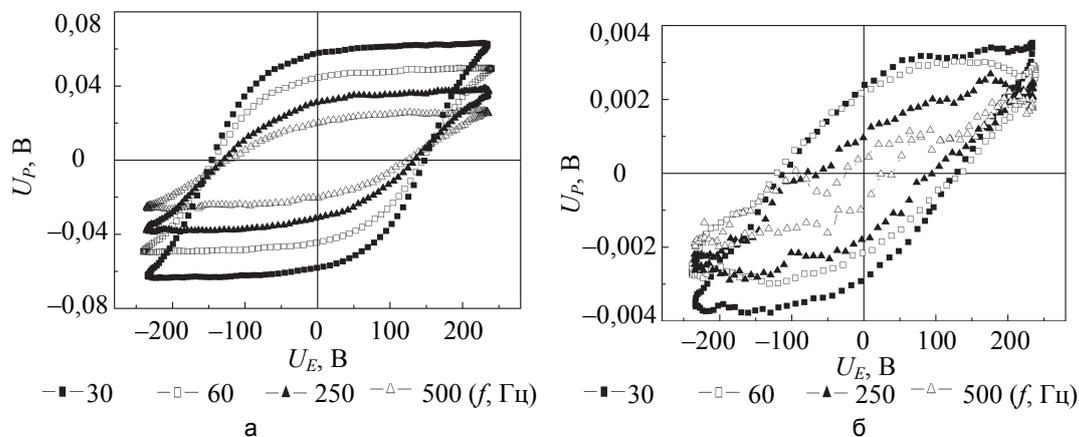


Рис. 6. Петли диэлектрического гистерезиса в пленках МВИ при различных частотах. Линейная зависимость $U_p(U_E)$, обусловленная емкостью структуры, вычтена: пленка типа А, температура 294 К (а); пленка типа Б, температура 295 К (б)

Измерения температурной зависимости слабосигнального диэлектрического отклика в пленочных структурах №1 и №2 показали, что при комнатной температуре дисперсия емкости незначительна, а диэлектрические потери не превышают погрешности эксперимента ($\text{tg} \delta \leq 0,01$ при $f = 1$ кГц). При нагревании увеличиваются емкость и диэлектрические потери, причем тем сильнее, чем ниже частота, т.е. возникает частотная дисперсия.

Обсуждение результатов

Параметры решетки пленок МВИ, рассчитанные по положению пиков на дифрактограмме, составляют $a = b \approx 1,38$ нм, $c \approx 0,72$ нм, что близко к значениям, известным из литературы для монокристаллов МВИ [3, 8, 9].

Отсутствие аномалий на температурной зависимости слабосигнального диэлектрического отклика говорит о том, что МВИ остается в сегнетоэлектрической фазе вплоть до температуры возгонки. Это же подтверждается наблюдением петель диэлектрического гистерезиса. В пленках типа А остаточная поля-

ризация P_r может при нагревании достигать величины $P_r \approx 4,5$ мкКл/см², что близко к данным, известным из литературы для монокристаллов МВІ [3]. В пленках типа Б остаточная поляризация намного меньше, несмотря на то, что именно в этих пленках обе компоненты спонтанной поляризации лежат в плоскости пленки.

Петли диэлектрического гистерезиса в пленках МВІ являются ненасыщенными, остаточная поляризация резко растет при нагреве, в то время как коэрцитивное поле почти не изменяется. Такое поведение, принципиально отличающее пленки от монокристаллов МВІ, в которых остаточная поляризация при нагреве возрастает незначительно, а коэрцитивное поле уменьшается [3], может быть объяснено следующим образом. Пленка состоит из кристаллитов, по-разному ориентированных относительно внешнего поля. Напряженность внешнего поля, при которой происходит переключение поляризации, зависит от коэрцитивного поля и ориентации кристаллита. Коэрцитивное поле в кристалле МВІ при нагреве уменьшается с 3 до 1 В/мкм [3] (отметим, что в пленке эти значения могут быть больше). Если к образцу приложено электрическое поле амплитудой 4 В/мкм, то при комнатной температуре переключаются только те блоки, в которых одна из полярных осей направлена под небольшим углом φ к внешнему полю. Нагрев приводит к уменьшению коэрцитивного поля и тем самым увеличивает диапазон углов $\Delta\varphi$, в котором могут лежать полярные оси переключающихся кристаллитов. Это объяснение справедливо как для пленок типа Б, состоящих из разориентированных блоков, так и для пленок типа А, состоящих из расщепленных кристаллов. Чем больше кристаллитов переключается, тем больше величина остаточной поляризации.

Уменьшение остаточной поляризации при увеличении частоты объясняется возрастанием коэрцитивного поля в МВІ, показанным в [3, 8]. Это также согласуется с тем, что размеры монокристаллических блоков меньше межэлектродного расстояния, поэтому насыщенным является моно-, а не полидоменное состояние, как в пленках с крупноблочной структурой [14].

Анализ зависимости проводимости от температуры показал, что энергия активации составляет около 1 эВ. Величины того же порядка наблюдались нами ранее и в пленках других органических сегнетоэлектриков с водородными связями [17].

Заключение

Таким образом, показано, что методом испарения могут быть получены сплошные сегнетоэлектрические пленки 2-метилбензимидазола на различных подложках. Пленки являются кристаллическими и могут обладать одним из двух вариантов текстуры. Пленки первого типа состоят из расщепленных кристаллов из иглообразных кристаллитов. Ось роста кристаллитов совпадает с псевдотетрагональной осью и лежит в плоскости пленки. Пленки второго типа состоят из блоков, псевдотетрагональная ось в которых ориентирована перпендикулярно плоскости пленки. Размеры блоков варьируются от микрон до сотен микрометров. При температуре около 375 К начинается возгонка 2-метилбензимидазола, который может быть затем осажден в виде пленки. В структурах, полученных методом испарения, наблюдаются петли диэлектрического гистерезиса. Остаточная поляризация и коэрцитивное поле согласуются с известными из литературы. Остаточная поляризация уменьшается с частотой. При нагреве остаточная поляризация резко возрастает. Это объясняется увеличением количества кристаллитов с переключаемой поляризацией при уменьшении коэрцитивного поля. Простота и дешевизна изготовления, малые величины коэрцитивных полей, экологичность делают пленки МВІ перспективными для создания компонент электроники.

Литература

1. Horiuchi S., Ishii F., Kumai R. et al. Ferroelectricity near room temperature in co-crystals of nonpolar organic molecules // *Nature Materials*. 2005. V. 4. N 2. P. 163–166. doi: 10.1038/nmat1298
2. Horiuchi S., Tokura Y. Organic ferroelectrics // *Nature Materials*. 2008. V. 7. N 5. P. 357–366. doi: 10.1038/nmat2137
3. Horiuchi S., Kagawa F., Hatahara K. et al. Above-room-temperature ferroelectricity and antiferroelectricity in benzimidazoles // *Nature Communications*. 2012. V. 3. Art. 2322. doi: 10.1038/ncomms2322
4. Fu D.-W., Cai H.-L., Liu Y. et al. Diisopropylammonium bromide is a high-temperature molecular ferroelectric crystal // *Science*. 2013. V. 339. N 6118. P. 425–428. doi: 10.1126/science.1229675
5. Li J., Liu Y., Zhang Y., Cai H.-L., Xiong R.-G. Molecular ferroelectrics: where electronics meet biology // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013. V. 15. N 48. P. 20786–20796. doi: 10.1039/c3cp52501e
6. Thompson N.J., Jandl A.C., Spalenka J.W., Evans P.G. Thin films of a ferroelectric phenazine/chloranilic acid organic cocrystal // *Journal of Crystal Growth*. 2011. V. 327. P. 258–261. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2011.05.027

References

1. Horiuchi S., Ishii F., Kumai R. et al. Ferroelectricity near room temperature in co-crystals of nonpolar organic molecules. *Nature Materials*, 2005, vol. 4, no. 2, pp. 163–166. doi: 10.1038/nmat1298
2. Horiuchi S., Tokura Y. Organic ferroelectrics. *Nature Materials*, 2008, vol. 7, no. 5, pp. 357–366. doi: 10.1038/nmat2137
3. Horiuchi S., Kagawa F., Hatahara K. et al. Above-room-temperature ferroelectricity and antiferroelectricity in benzimidazoles. *Nature Communications*, 2012, vol. 3, art. 2322. doi: 10.1038/ncomms2322
4. Fu D.-W., Cai H.-L., Liu Y. et al. Diisopropylammonium bromide is a high-temperature molecular ferroelectric crystal. *Science*, 2013, vol. 339, no. 6118, pp. 425–428. doi: 10.1126/science.1229675
5. Li J., Liu Y., Zhang Y., Cai H.-L., Xiong R.-G. Molecular ferroelectrics: where electronics meet biology. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, vol. 15, no. 48, pp. 20786–20796. doi: 10.1039/c3cp52501e
6. Thompson N.J., Jandl A.C., Spalenka J.W., Evans P.G. Thin films of a ferroelectric phenazine/chloranilic acid organic cocrystal. *Journal of Crystal Growth*, 2011, vol. 327,

7. Gao W., Chang L., Ma He et al. Flexible organic ferroelectric films with a large piezoelectric response // *NPG Asia Materials*. 2015. V. 7. Art. e189. doi: 10.1038/am.2015.54
8. Noda Y., Yamada T., Kobayashi K., et al. Few-volt operation of printed organic ferroelectric capacitor // *Advanced Materials*. 2015. V. 27. N 41. P. 6475–6481. doi: 10.1002/adma.201502357
9. Obodovskaya A.E., Starikova Z.A., Belous S.N., Pokrovskaya I.E. Crystal and molecular structure of 2-methylbenzimidazole // *Journal of Structural Chemistry*. 1991. V. 32. N 3. P. 421–422. doi: 10.1007/BF00745764
10. Zielinski W., Katrusiak A. Colossal monotonic response to hydrostatic pressure in molecular crystal induced by a chemical modification // *Crystal Growth and Design*. 2014. V. 14. N 9. P. 4247–4253. doi: 10.1021/cg5008457
11. Balashova E.V., Krichevtsov B.B., Lemanov V.V. Ferroelectric betaine phosphite films: growth, optical imaging, and dielectric properties // *Journal of Applied Physics*. 2008. V. 104. N 12. Art. 126104. doi: 10.1063/1.3053081
12. Balashova E.V., Krichevtsov B.B., Pankova G.A., Lemanov V.V. Structural and dielectric properties of glycine phosphite thin films // *Ferroelectrics*. 2012. V. 433. N 1. P. 138–145. doi: 10.1080/00150193.2012.696414
13. Балашова Е.В., Кричевцов Б.Б., Сви́нарев Ф.Б., Леманов В.В. Сегнетоэлектрические пленки дейтерированного глицинфосфита: структура и диэлектрические свойства // *ФТТ*. 2013. Т. 55. № 5. С. 916–922.
14. Балашова Е.В., Кричевцов Б.Б., Юрко Е.И., Панкова Г.А. Диэлектрические свойства тонких пленок частично дейтерированного бетаинфосфита с крупно- и мелкоблочной структурой // *ФТТ*. 2014. Т. 56. № 10. С. 1934–1940.
15. Balashova E.V., Krichevtsov B.B. Ferroelectric thin films of betaine phosphite, glycine phosphite and of their deuterated analogs // *Ferroelectrics*. 2014. V. 469. N 1. P. 26–42. doi: 10.1080/00150193.2014.948347
16. Балашова Е.В., Кричевцов Б.Б., Зайцева Н.В., Юрко Е.И., Сви́нарев Ф.Б. Диэлектрические и структурные свойства сегнетоэлектрических пленок бетаинарсената // *ФТТ*. 2014. Т. 56. № 12. С. 2376–2383.
17. Балашова Е.В., Кричевцов Б.Б., Юрко Е.И., Сви́нарев Ф.Б., Панкова Г.А. Диэлектрические свойства сегнетоэлектрических кристаллов бетаинфосфита с высокой степенью дейтерирования // *ФТТ*. 2015. Т. 57. № 12. С. 2313–2318.
- pp. 258–261. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2011.05.027
7. Gao W., Chang L., Ma He et al. Flexible organic ferroelectric films with a large piezoelectric response. *NPG Asia Materials*, 2015, vol. 7, art. e189. doi: 10.1038/am.2015.54
8. Noda Y., Yamada T., Kobayashi K., et al. Few-volt operation of printed organic ferroelectric capacitor. *Advanced Materials*, 2015, vol. 27, no. 41, pp. 6475–6481. doi: 10.1002/adma.201502357
9. Obodovskaya A.E., Starikova Z.A., Belous S.N., Pokrovskaya I.E. Crystal and molecular structure of 2-methylbenzimidazole. *Journal of Structural Chemistry*, 1991, vol. 32, no. 3, pp. 421–422. doi: 10.1007/BF00745764
10. Zielinski W., Katrusiak A. Colossal monotonic response to hydrostatic pressure in molecular crystal induced by a chemical modification. *Crystal Growth and Design*, 2014, vol. 14, no. 9, pp. 4247–4253. doi: 10.1021/cg5008457
11. Balashova E.V., Krichevtsov B.B., Lemanov V.V. Ferroelectric betaine phosphite films: growth, optical imaging, and dielectric properties. *Journal of Applied Physics*, 2008, vol. 104, no. 12, art. 126104. doi: 10.1063/1.3053081
12. Balashova E.V., Krichevtsov B.B., Pankova G.A., Lemanov V.V. Structural and dielectric properties of glycine phosphite thin films. *Ferroelectrics*, 2012, vol. 433, no. 1, pp. 138–145. doi: 10.1080/00150193.2012.696414
13. Balashova E.V., Krichevtsov B.B., Svinarev F.B., Lemanov V.V. Ferroelectric films of deuterated glycine phosphite: Structure and dielectric properties. *Physics of the Solid State*, 2013, vol. 55, no. 5, pp. 995–1001. doi: 10.1134/S106378341305003X
14. Balashova E.V., Krichevtsov B.B., Yurko E.I., Pankova G.A. Dielectric properties of thin films of partially deuterated betaine phosphite with large- and small-block structures. *Physics of the Solid State*, 2014, vol. 56, no. 10, pp. 1997–2004. doi: 10.1134/S1063783414100059
15. Balashova E.V., Krichevtsov B.B. Ferroelectric thin films of betaine phosphite, glycine phosphite and of their deuterated analogs. *Ferroelectrics*, 2014, vol. 469, no. 1, pp. 26–42. doi: 10.1080/00150193.2014.948347
16. Balashova E.V., Krichevtsov B.B., Zaitseva N.V., Yurko E.I., Svinarev F.B. Dielectric and structural properties of ferroelectric betaine arsenate films. *Physics of the Solid State*, 2014, vol. 56, no. 12, pp. 2376–2383. doi: 10.1134/S1063783414120038
17. Balashova E.V., Krichevtsov B.B., Yurko E.I., Svinarev F.B., Pankova G.A. Dielectric properties of ferroelectric betaine phosphite crystals with a high degree of deuteration. *Physics of the Solid State*, 2015, vol. 57, no. 12, pp. 2382–2388. doi: 10.1134/S1063783415120082

Авторы

Балашова Елена Владимировна – доктор физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021, Российская Федерация, balashova@mail.ioffe.ru

Кричевцов Борис Борисович – доктор физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021, Российская Федерация, boris@mail.ioffe.ru

Свинарев Федор Борисович – аспирант, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021, Российская Федерация, svinarev@mail.ioffe.ru

Зайцева Нина Васильевна – научный сотрудник, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021, Российская Федерация, Nvz@mail.ioffe.ru

Authors

Elena V. Balashova – D.Sc., senior researcher, leading researcher, Ioffe Institute, Saint Petersburg, 194021, Russian Federation, balashova@mail.ioffe.ru

Boris B. Krichevtsov – D.Sc., senior researcher, leading researcher, Ioffe Institute, Saint Petersburg, 194021, Russian Federation, boris@mail.ioffe.ru

Fedor B. Svinarev – postgraduate, Ioffe Institute, Saint Petersburg, 194021, Russian Federation, svinarev@mail.ioffe.ru

Nina V. Zaitseva – scientific researcher, Ioffe Institute, Saint Petersburg, 194021, Russian Federation, Nvz@mail.ioffe.ru