

ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ НАНОМЕТРОВОЙ ПЛЕНКИ НА СВОЙСТВА ДВУМЕРНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА ВДОЛЬ ГРАНИЦЫ ДВУХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Р. М. Гадиев^{a}, А. Н. Лачинов^{a,b}, Д. Д. Карамов^b, Д. А. Киселев^c, В. М. Корнилов^a*

*^a Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы
450000, Уфа, Россия*

*^b Уфимский научный центр Российской академии наук
450054, Уфа, Россия*

*^c Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
119991, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 27 октября 2015 г.

Работа посвящена экспериментальному исследованию механизма формирования двумерной проводимости вдоль границы двух органических полимерных диэлектриков. В качестве базовой гипотезы выдвинута идея «полярной катастрофы» довольно успешно примененная ранее для объяснения электронных свойств границы раздела двух перовскитов $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$. Методом микроскопии пьезоэлектрического отклика было установлено наличие спонтанной поляризации на поверхности полимерной пленки, причем величина остаточной поляризации уменьшается с ростом толщины пленки. Как и в случае перовскитов, было установлено сильное влияние толщины полимерной пленки на электропроводность вдоль границы. Однако обнаружены существенные различия в этих явлениях. Показано, что изменение электропроводности обусловлено значительным повышением подвижности носителей заряда при уменьшении толщины меньше некоторой критической. Обсуждается вопрос о взаимосвязи изменения подвижности носителей заряда с изменением величины спонтанной поверхностной поляризации полимерной пленки при уменьшении ее толщины.

DOI: 10.7868/S0044451016070166

1. ВВЕДЕНИЕ

Механизмы формирования двумерного электронного газа (ДЭГ) вдоль границы двух диэлектриков являются предметом активного исследования [1]. Граница раздела комплексных оксидов демонстрирует широкий спектр эффектов, таких как высокая подвижность носителей заряда, большие значения концентрации носителей, обнаруженная сверхпроводимость, а также гигантское магнитосопротивление [2]. Как было выяснено ранее [3], многое определяется механизмами формирования пограничной области, включая последовательность чередования атомарных слоев и связанным с этим характером дипольного упорядочения вблизи границы раздела [4].

* E-mail: gadiev.radik@gmail.com

Модель поляризационной катастрофы, привлеченная для объяснения условий возникновения двумерного слоя газа свободных электронов, оказалась достаточно правдоподобной и плодотворной [5]. В частности, в 2008 г. были опубликованы работы, в которых сообщалось об обнаружении аналогичных эффектов вдоль границы раздела органических кристаллов [6] и аморфных полимерных пленок [7].

Несмотря на большое число последовавших публикаций, многие вопросы остаются открытыми, в частности, влияние толщины слоев, участвующих в формировании высокопроводящего интерфейса. Подобное сильное влияние в структуре $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ (STO) ранее было обнаружено в работе [4]. При толщинах менее трех монослоев граница раздела демонстрирует диэлектрические свойства. Для того чтобы граница раздела начала обнаруживать высокую проводимость, толщина слоя LaAlO_3 (LAO) должна превышать критическую толщину в четыре монослоя, однако увеличение толщины свыше шести

монослоев приводит к постепенному снижению проводимости и концентрации носителей заряда в интерфейсе. В работе [3] было показано, что кристаллографическая ориентация и толщина слоя LaAlO_3 также определяет свойства границы раздела. Так, при ориентации (111) критическая толщина слоя LaAlO_3 для формирования ДЭГ доходит до десяти монослоев, а при ориентации (001) — до четырех монослоев. Восстановление диэлектрического состояния при превышении критической толщины происходит за счет увеличения поля деполяризации.

Каждый дополнительный слой LAO в рассматриваемых гетероструктурах изменяет электрическое поле на

$$E_{\text{polar}} = \frac{2\pi e}{\varepsilon_{\text{LAO}} \alpha_{\text{STO}}^2}, \quad (1)$$

где α_{STO} — постоянная решетки STO, ε_{LAO} — диэлектрическая постоянная для LAO. Это приводит к увеличению локального потенциала.

Перовскиты, однако, не единственная группа материалов, интерфейсы которых обнаруживают такие свойства. В 2008 г. были опубликованы работы [7, 8], в которых сообщалось об обнаружении аномального транспорта носителей заряда вдоль границы раздела двух органических диэлектриков — границы полимер/полимер и TTF/TCNQ. Предполагалось, что изгиб энергетических уровней в этой области создает повышенную локальную концентрацию заряда, что должно было отразиться на транспортных свойствах такой двумерной структуры.

Ранее в работе [8] были проведены электрофизические исследования интерфейса полимер/полимер. В процессе изготовления образца проводился контроль удельного сопротивления двухзондовым методом. После изготовления электродов на поверхности первой пленки (рис. 1а) удельное сопротивление составило $\rho \sim 10^7$ Ом·см (рис. 1з, кривая 2, $U = 10$ В); после нанесения второго полимерного слоя удельное сопротивление уменьшалось до $\rho \sim 10^3$ Ом·см (рис. 1з, кривая 1, $U = 10$ В).

Для уточнения возможного вклада переноса носителей заряда вдоль границы между полимером и подложкой были дополнительно изготовлены образцы с электродами на поверхности стеклянной подложки (рис. 1б). В этом случае удельное сопротивление составило $\rho \sim 10^8$ Ом·см (рис. 1з, кривая 3, $U = 10$ В).

Дальнейшие исследования на аналогичных структурах [8, 9] показали, что толщина области, вдоль которой осуществляется перенос носителей заряда не превышает 6–12 нм. Носителями заряда в

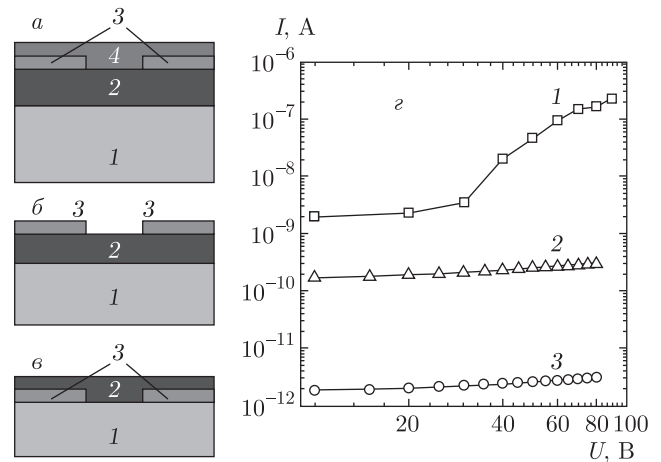


Рис. 1. Структуры экспериментальных образцов: а — образец с двумя слоями полимера (2, 4), электродами (3) и подложкой (1); б — образец с одним слоем полимера (2), электродом на поверхности полимера (3) и подложкой (1); в — образец с одним слоем полимера (2), электродом под полимерной пленкой (3) и подложкой (1); з — ВАХ структура: кривая 1 — образец а, кривая 2 — образец б, кривая 3 — образец в

этой квазидвумерной структуре являются электроны, а их подвижность на 4–8 порядков превышает подвижность электронов в объеме полимерной пленки. Кроме того было установлено, что при измерении четырехзондовым методом температурная зависимость проводимости имеет металлоподобный характер.

На рис. 2 показаны температурные зависимости электропроводности, измеренные для двух разных экспериментальных конфигураций. Измерения проводились на криостате замкнутого цикла фирмы Janis (USA) с помощью двух источников-измерителей Keithley 2400. Контроль температуры осуществлялся с помощью термоконтроллера LakeShore 335. Кривая 1 была построена на основе результатов измерений двухзондовым методом. Как видно на графике, с увеличением температуры электропроводность возрастает. Такое поведение ВАХ можно объяснить инжекцией носителей заряда из металлических электродов в полимерную пленку. Этот вывод согласуется с приведенным выше анализом вольт-амперных характеристик. Это означает, что двухзондовый метод не позволяет оценить истинную электропроводность вдоль границы между двумя полимерными пленками. В связи с этим были проведены измерения проводимости четырехзондовым методом, на основе полученных данных была построена кривая 2. Ход этой кривой существенно отличается от хода кривой 1. Электропровод-

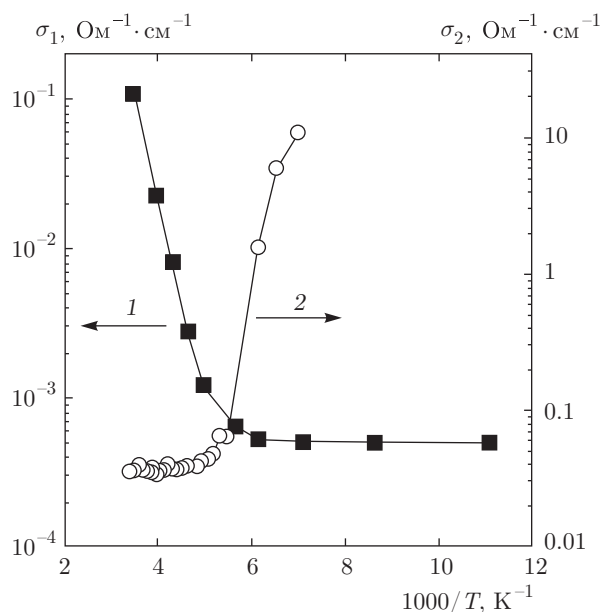


Рис. 2. Зависимость проводимости образца от температуры: кривая 1 соответствует проводимости, измеренной двухзондовым методом (ось ординат слева); кривая 2 — измерение четырехзондовым методом (ось ординат справа)

ность с увеличением температуры уменьшается, что может свидетельствовать о ее металлическом типе. Необходимо отметить, что ранее подобная разница в поведении температурной зависимости проводимости при измерениях по двух- и четырехэлектродному методам наблюдалась при проведении исследований свойств квазидвумерного электронного газа, сформированного вдоль интерфейсов LAO/STO [1] и TTF/TCNQ [7, 8].

В работах [9–11] обсуждался полевой эффект и высокая чувствительность проводимости вдоль границы раздела к составу газов окружающей атмосферы.

В работе [12] рассматривали вопрос о роли боковых фталидных групп в возникновении высокой проводимости вдоль границы раздела полимер/полимер. Результаты работы показали, что возникновение на границе раздела двух полимерных пленок области с более высоким значением электропроводности может объясняться наличием спонтанной поляризации поверхностного слоя полимерной пленки по аналогии с механизмом поляризационной катастрофы в пределах одного монослоя молекул.

По-видимому, аналогичный эффект должны вызывать и другие процессы, приводящие к дипольной переориентации функциональных групп поверхностных молекул полимерных пленок. В связи с

этим, целью настоящей работы явилось изучение влияния толщины и поляризации тонких полимерных слоев на электропроводность интерфейса полимер/полимер.

2. МЕТОДИКА И ОБРАЗЦЫ

На рис. 3 представлено схематичное изображение экспериментального образца. Структуры, на которых проводились исследования, были изготовлены по следующей методике. На предварительно очищенную стеклянную подложку методом центрифугирования наносилась тонкая пленка из 5 вес. % раствора ПДФ в циклогексаноле. Скорость вращения центрифуги составляла 2000 об/мин. Для удаления остатков растворителя в объеме пленки образец выдерживался в вытяжном шкафу при 20 °С в течение 30 мин, затем в сушильном шкафу при температуре 250 °С в течение 40 мин. После этого на поверхности первой пленки методом термодиффузионного испарения через специальную маску формировалась система медных электродов. Расстояние между электродами составляло 30 мкм, их ширина — 1000 мкм. Для всех образцов использовалась одна и та же маска. Верхняя пленка отливалась из растворов (от 0.6 вес. % до 12 вес. %) по методике, использованной для первой пленки. Контроль толщины и однородности пленок осуществлялся с помощью атомно-силового микроскопа (СММ-2000Т). Толщина нижней полимерной пленки составляла примерно 360 нм.

На рис. 4 представлена зависимость толщины пленок от концентрации раствора полимера при условии одинаковой скорости вращения центрифуги.

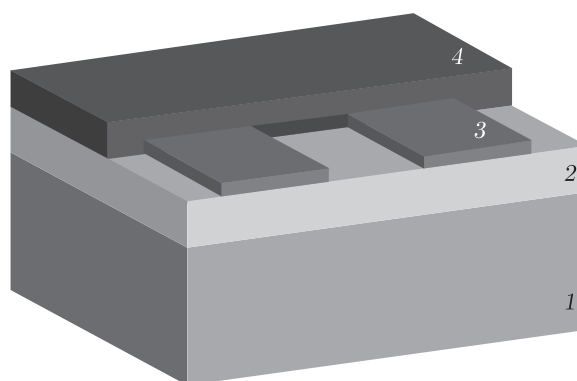


Рис. 3. Структура образца для измерения проводимости вдоль границы полимер/полимер: 1 — стеклянная пластинка, 2 — нижняя полимерная пленка, 3 — металлические электроды, 4 — верхняя полимерная пленка

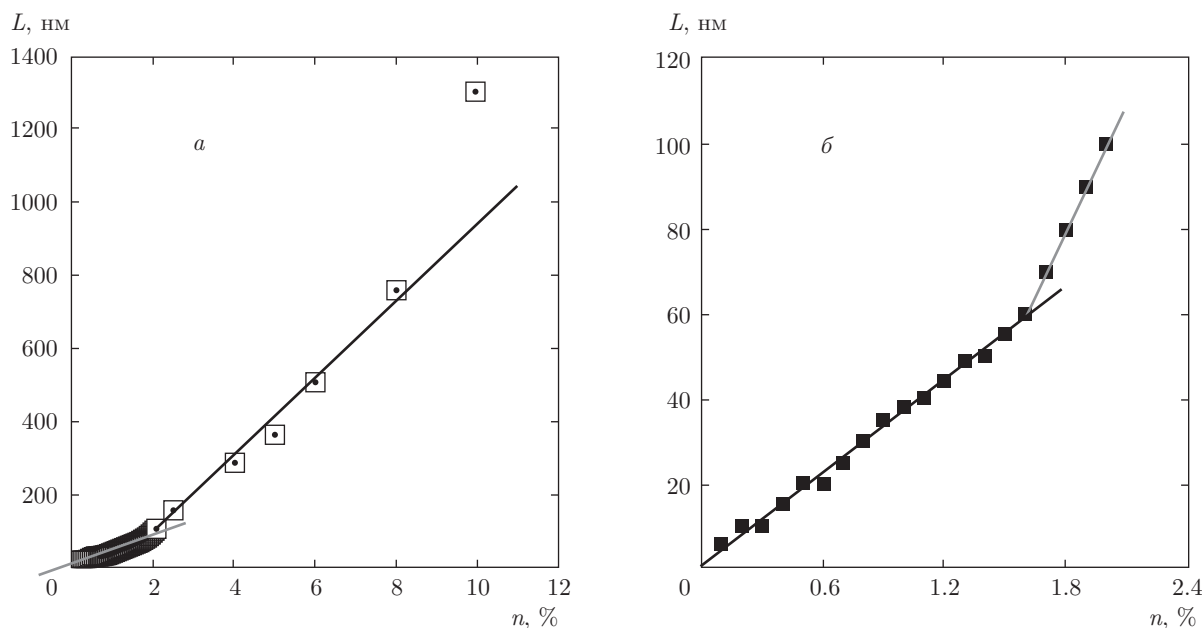


Рис. 4. Зависимости толщины полимерной пленки от концентрации раствора в области больших (а) и малых (б) концентраций раствора полимера

ги (3000 об/мин) для пленок, изготовленных на подложках из полированного кремния.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

На рис. 5 представлены зависимости проводимости полимерного интерфейса от толщины верхнего слоя, полученные на основе измеренных вольт-амперных характеристик. Измерения проводились с помощью источника-измерителя Keithley 2400.

Уменьшение толщины верхней пленки приводит к уменьшению сопротивления. Обнаружена граничная толщина, ниже которой сопротивление практически скачком меняется в несколько раз. Эта толщина находится в интервале 100–150 нм. Этот факт представляется нетривиальным, так как ожидать столь сильной зависимости от толщины не было оснований.

Хорошо известно, что электропроводность в двумерном случае сильно зависит от концентрации дефектов в граничном слое [1]. Однако уменьшение концентрации растворов, при которых отливались верхние пленки, должно скорее приводить к росту количества дефектов, так как при одинаковых условиях нанесения пленки увеличение доли растворителя могло приводить к дополнительному фрагментарному растворению нижней пленки и, соответ-

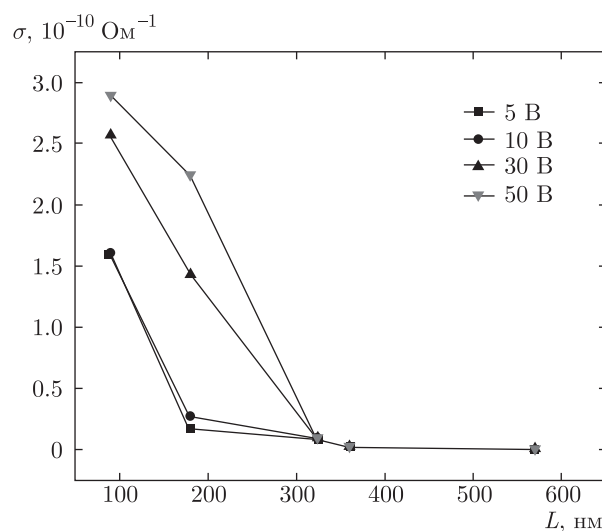


Рис. 5. Зависимость проводимости границы раздела полимер/полимер от толщины верхней пленки полимера

ственно, к росту дефектности интерфейса и уменьшению проводимости.

В то же время возможен и структурный вклад в формирование интерфейса. Подчеркнем, что указанная выше пороговая толщина получается при концентрации раствора полимера в интервале 1–2%. Очевидно, что толщина пленок зависит от вязкости (концентрации) раствора ПДФ. Представля-

ется важным, что концентрационная зависимость толщины может быть однозначно аппроксимирована двумя линейными участками. Обращает на себя внимание то, что при концентрациях раствора 1.4%–1.6% происходит переход от одного линейного участка к другому. Дополнительные измерения концентрационной зависимости вязкости исходного раствора дали хорошую корреляцию с данными, представленными на рис. 4б. Обнаруженная точка кроссовера (переход из режима разбавленных в режим умеренно-концентрированных растворов) находилась при концентрации около 1.05 вес. %. Известно, что такой переход сопровождается изменением как динамических (вязкость, коэффициент диффузии и т. п.), так и термодинамических свойств раствора (энергия активации вязкого течения). Так, например, в области разбавленных растворов массоперенос осуществляется за счет трансляционного переноса всей макромолекулы как целого, а в области умеренно-концентрированных растворов — за счет рептационных движений сегментов макромолекулы.

Известно, что при больших концентрациях в растворе повышается вероятность формирования надмолекулярных структур типа ассоциатов, при меньших концентрациях формируются глобулы. Точка кроссовера соответствует режиму перехода от одной формы организации макромолекул в растворе к другой. Изменение свойств раствора при переходе через точку кроссовера должно отражаться и на свойствах пленок, получаемых из раствора.

Однако возникает вопрос: сохраняется ли структура макромолекулярных ассоциатов, сформированная в растворе, в полимерной пленке при ее получении методом центрифугирования? С целью получения ответа на этот вопрос были проведены исследования внутреннего строения полимерных пленок методом атомно-силовой микроскопии.

На рис. 6 представлены двумерное и объемное АСМ-изображения края скола полимерной пленки. Толщина пленки составляет величину порядка 290 нм. Особый интерес представляет участок с надмолекулярными образованиями рис. 6а, увеличенное изображение которого представлено на рис. 6б. Диаметр надмолекулярных образований составляет величину порядка 100 нм. Многократное наблюдение показало, что средние размеры надмолекулярных образований лежат в пределах от 40 до 100 нм и не зависят от материала подложки.

Было обнаружено, что форма и средние размеры надмолекулярных образований не зависят от концентрации раствора полимера в интервале концен-

траций 2–10% и практически не зависят от способа изготовления пленки. При исследовании пленок толщиной менее 100 нм рис. 6в (концентрации исходных растворов менее 1%) подобное надмолекулярное строение не обнаружено. Аналогичные результаты были получены для пленок, изготовленных на подложках из полированного монокристаллического кремния.

Суммируя полученные результаты, можно заключить, что уменьшение толщины полимерной пленки в структуре полимер/полимер приводит к монотонному уменьшению сопротивления вдоль границы раздела диэлектрических пленок. При достижении определенной толщины (в обсуждаемом случае около 55–60 нм) наблюдается резкое, более, чем на порядок, дополнительное уменьшение сопротивления. Установлено, что данная толщина полимерных пленок коррелирует с точкой кроссовера на зависимости вязкости от концентрации полимерного раствора и с точкой перегиба на зависимости толщины полимерной пленки от концентрации раствора.

С целью изучения характера изменения параметров носителей заряда в области интерфейса полимер/полимер были проведены оценки подвижностей носителей заряда от толщины полимерных пленок.

Ранее в работе [9] было показано, что вольт-амперные характеристики образца вдоль области интерфейса хорошо описываются в рамках теории инжекционных токов. При этом точка перехода от линейного к сверхлинейному участку соответствует ситуации, когда концентрация термически генерируемых равновесных свободных зарядов становится сравнимой с концентрацией инжектируемых зарядов. По положению этой точки можно определить равновесную концентрацию и максимально возможное значение подвижности носителей заряда.

Равновесная концентрация находилась из условия равенства уравнений зависимости тока от напряжения для линейного и квадратичного участка в точке перегиба:

$$J_1 = en_0\mu U_n/L, \quad J_2 = e\mu U_n^2/L^3, \quad (2)$$

где J — плотность тока, L — расстояние между электродами, U_n — напряжение, соответствующее точке перехода, n_0 — равновесная концентрация, μ — максимальная подвижность носителей заряда.

Отсюда, приравняв правые части уравнений, получаем выражение для концентрации

$$n_0 = \varepsilon\varepsilon_0 U_n/eL^2. \quad (3)$$

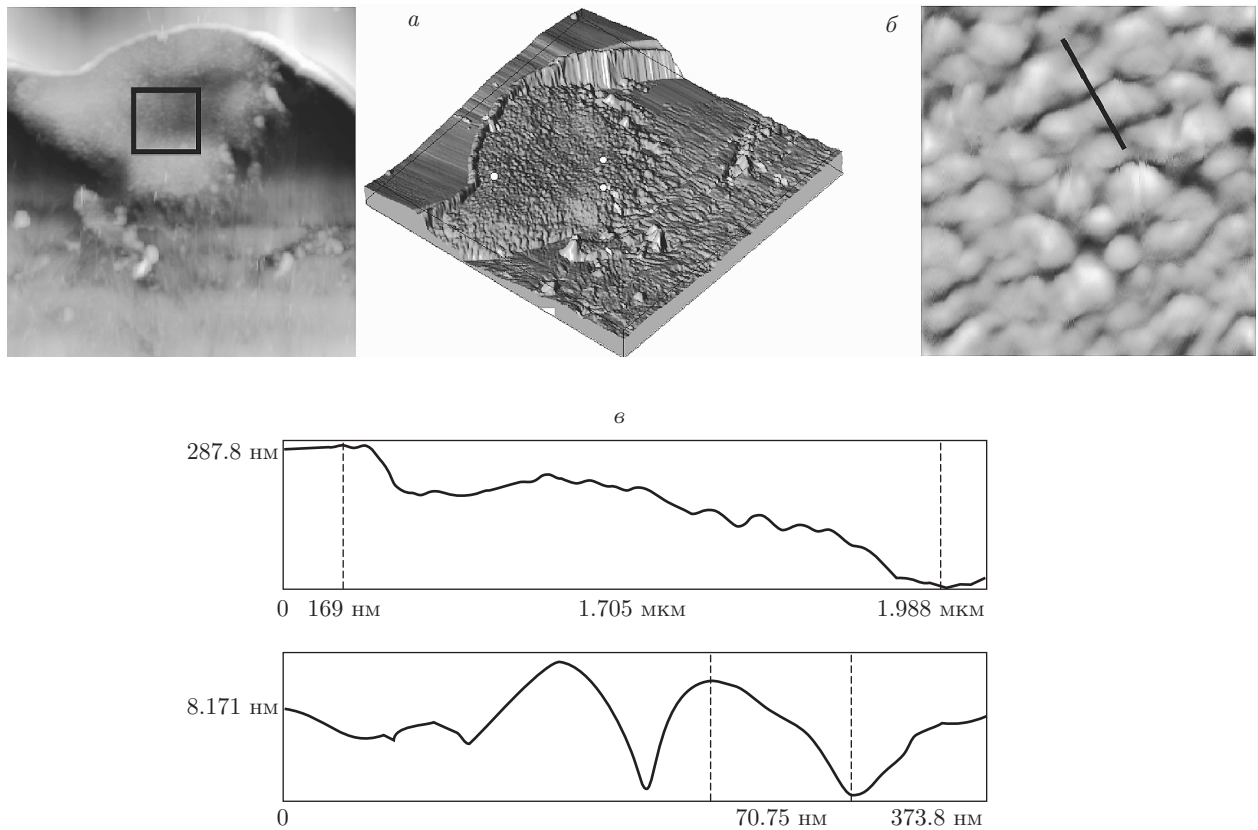


Рис. 6. Строение полимерной пленки: *a* — морфология поверхности и трехмерное представление края царапины с отслоившейся пленкой; *б* — увеличенное изображение внутреннего слоя; *в* — оценка линейных размеров надмолекулярных образований

Подвижность носителей рассчитывалась по следующей формуле:

$$\mu = JL^3 / \epsilon \epsilon_0 U_n^2. \tag{4}$$

На рис. 7 представлены зависимости подвижности и концентрации носителей заряда от толщины верхней полимерной пленки. Из анализа полученных данных следует, что концентрация носителей фактически не зависит от толщины верхней полимерной пленки, что ожидаемо, поскольку концентрация должна определяться геометрией переходной области, сформированной в области контакта двух пленок. Подвижность же, наоборот, резко уменьшается на 5 порядков, при увеличении толщины с 90 нм до 570 нм, что может быть связано с ростом поля деполяризации и уменьшением эффективного поля в переходной области.

Таким образом, можно ожидать, что увеличение сопротивления границы раздела при увеличении толщины полимерной пленки может быть свя-

зано с уменьшением подвижности носителей заряда под влиянием деполяризующего поля.

Одним из возможных объяснений обнаруженной зависимости проводимости структуры границы раздела является ее шунтирование через верхнюю пленку. Однако логично предположить, что если бы перенос происходил через объем верхней полимерной пленки, то, согласно уравнению для инжекционных токов, величина тока должна быть обратно пропорциональна толщине пленки в третьей степени. Таким образом, кривая зависимости величины тока от $1/L^3$ должна быть линейной. Это условие выполняется для тонких пленок полидифениленфталаида, однако для границы раздела линейаризации этой зависимости не наблюдается (рис. 8). Кроме того, как видно на графике, при сравнимых величинах толщины, сопротивление интерфейса значительно меньше.

Против этой модели так же свидетельствуют результаты оценки дрейфовой подвижности носителей заряда. Для интерфейса значение подвижност-

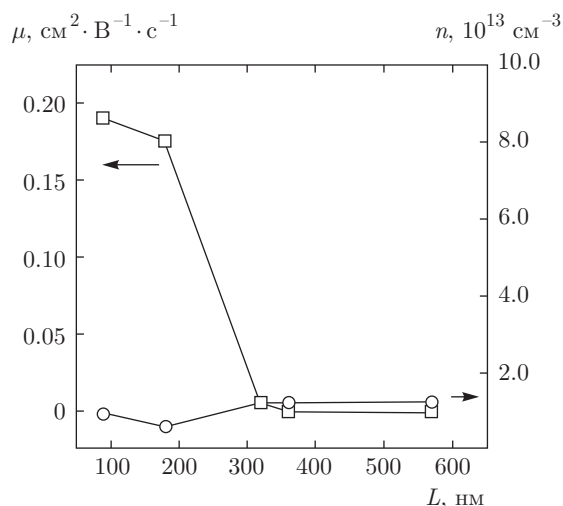


Рис. 7. Зависимости подвижности (слева) и концентрации (справа) носителей заряда в области интерфейса от толщины верхней полимерной пленки

ти носителей, оцененное по формуле (4), составило $\mu = 0.536 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Эта величина является слишком большой для такого типа материалов и почти на три порядка превышает объемную подвижность, измеренную времяпролетным методом и равную $\mu \sim 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ для тонких пленок такой же толщины [13].

Экспериментальные результаты позволяют предположить, что условия локализации двумерного электронного газа вдоль границы раздела сильно зависят от поляризации образующих границу поверхностей. Можно предположить, что при толщине 55–60 нм эффективное значение поля поляризации принимает максимальное значение. Дальнейшее увеличение толщины приводит к снижению величины этого поля за счет увеличения дезориентирующего вклада объема пленки.

Подобное явление наблюдается в сегнетоэлектрических органических полевых транзисторах [14, 15]. Сегнетоэлектрик за счет спонтанной поляризации создает равномерное электрическое поле в области интерфейса, что способствует улучшению условий для переноса носителей заряда. Причем известно, что более тонкие диэлектрические слои создают более сильное поле [13].

Влияние толщины слоя сегнетоэлектрического (полярного) диэлектрика обусловлено тем, что при рассмотрении таких пленок важно учитывать вклад поля деполяризации. Согласно [16] величина поля деполяризации в случае поляризации, направленной перпендикулярно поверхности, определяется следующим соотношением:

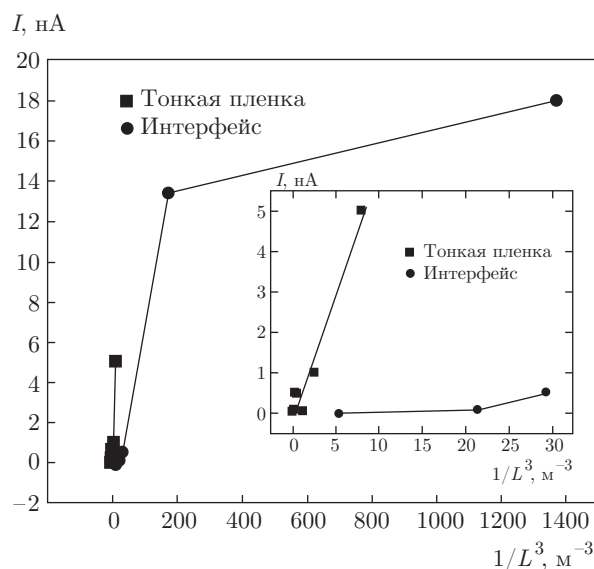


Рис. 8. Зависимость тока от величины $1/L^3$, для тонкой пленки ПДФ и интерфейса. На вставке показана область больших толщин

$$E_z^d = -4\pi \left(P_z - \frac{1}{l} \int_0^l P_z dz \right), \quad (5)$$

где P_z — поляризация монослоя, dz — приращение толщины.

Из соотношения следует, что поле деполяризации будет равно нулю при том условии, что пространственный вклад поляризации одинаков. При наличии лишь поверхностной поляризации с ростом толщины пленки величина этого поля будет уменьшаться. Таким образом, следует предположить, что аналогичные изменения проводимости в наших структурах обусловлены изменениями подвижности носителей заряда в области интерфейса за счет роста деполяризующего поля в области границы раздела.

Для проверки этой гипотезы были проведены исследования распределения сигнала пьезоотклика поверхности пленок ПДФ различной толщины. На рис. 9 представлены типичные гистограммы распределения сигнала пьезоотклика на примере пленок толщиной 50 нм (кривая 1) и 900 нм (кривая 2), полученные из анализа СМП-изображений.

По своей сути данные гистограммы отражают направление спонтанной поляризации в исследуемых материалах [17]. Положительные значения пьезоотклика свидетельствуют о том, что вектор поляризации в пленках направлен к подложке, на которую нанесен полимер. С увеличением толщины по-

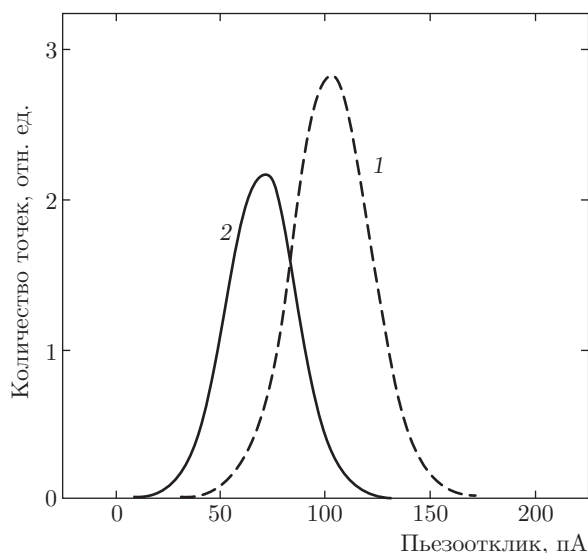


Рис. 9. Гистограммы распределения величины сигнала пьезоэлектрического отклика для пленок толщиной 50 нм (кривая 1) и 900 нм (кривая 2)

лимерной пленки положение максимума распределения сигнала пьезоотклика смещается в левую сторону, что свидетельствует об уменьшении величины спонтанной поляризации. Подобный эффект уменьшения поляризации в зависимости от толщины наблюдался ранее и в сегнетоэлектрических материалах [18].

4. ВЫВОДЫ

На основе полученных данных можно сделать вывод о том, что определяющим механизмом в формировании высокопроводящего слоя на границе раздела двух полимерных диэлектриков является поверхностная поляризация, обусловленная спонтанным дипольным упорядочением боковых фталидных групп. Сформированное этими диполями локальное поле формирует в области интерфейса благоприятные условия для переноса зарядов, о чем свидетельствуют большие значения подвижностей. Параметрами этого локального поля можно управлять, либо изменяя геометрию устройства, либо с помощью внешнего электрического поля, что открывает широкие перспективы для создания высокоэффективных органических устройств.

Авторы выражают благодарность В. А. Крайкину за предоставление данных по вискозиметрии растворов ПДФ.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания в сфере научной дея-

тельности Минобрнауки России, а также при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 14-02-01224, 14-02-97009).

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Gozar, G. Logvenov, I. Bozovic et al., *Nature* **455**, 782 (2008).
2. M. Ben Shalom, M. Sachs, D. Rakhmievitch et al., *Phys. Rev. Lett.* **104**, 126802 (2010).
3. G. Herranz, F. Sánchez, N. Dix et al., *Sci. Rep.* **2**, 758 (2012).
4. S. Thiel, G. Hammerl, A. Schmehl et al., *Science* **313**, 1942 (2006).
5. N. Nakagawa, H. Y. Hwang, and D. A. Muller, *Nature Mater.* **5**, 204 (2006).
6. J. R. Kirtley and J. Mannhart, *Nature Mater.* **7**, 520 (2008).
7. Р. Б. Салихов, А. Н. Лачинов, Р. Г. Рахмеев, Письма в ЖТФ **34**, 88 (2008).
8. Р. М. Гадиев, А. Н. Лачинов, В. М. Корнилов и др., Письма в ЖЭТФ **90**, 821 (2009).
9. R. M. Gadiev, A. N. Lachinov, and V. M. Kornilov, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 173305 (2011).
10. R. B. Salikhov, A. N. Lachinov, R. G. Rakhmiev et al., *Molec. Cryst. Liq. Cryst.* **535**, 74 (2011).
11. R. Salikhov and A. Lachinov, *Adv. Chem. Sens.*, 215 (2012).
12. Р. М. Гадиев, А. Н. Лачинов, А. Ф. Галиев и др., Письма в ЖЭТФ **100**, 276 (2014).
13. A. R. Tameev, A. N. Lachinov, R. B. Salikhov, A. A. Bunakov, and A. V. Vannikov, *Russ. J. Phys. Chem.* **79**, 2025 (2005).
14. A. Laudari and S. Guha, *J. Appl. Phys.* **117**, 105501 (2015).
15. H. Sun, Q. Wang, Y. Li et al., *Sci. Rep.* **4**, 7227 (2014).
16. M. D. Glinchuk, E. A. Eliseev, and V. A. Stepanovich, *Physica B: Condens. Matter* **322**, 356 (2002).
17. D. A. Kiselev, R. N. Zhukov, S. V. Ksenich et al., *Thin Solid Films* **556**, 142 (2014).
18. A. L. Kholkin, K. G. Brooks, D. V. Taylor et al., *Integrated Ferroelectrics: An Int. J.* **22**, 525 (1998).