

Динамическая диэлектрическая восприимчивость сегнетоэлектрических тонких пленок и их многослойных структур

© М.Д. Глинчук, Е.А. Елисеев, В.А. Стефанович*

Институт проблем материаловедения Национальной академии наук Украины,
03680 Киев, Украина

* Институт математики, Университет Ополе,
45-052 Ополе, Польша

E-mail: glin@materials.kiev.ua

(Поступила в Редакцию 7 июня 2001 г.

В окончательной редакции 6 августа 2001 г.)

В рамках феноменологической модели многослойной структуры, построенной из чередующихся тонких пленок из сегнетоэлектрика и параэлектрика, исследованы размерные эффекты в действительной и мнимой частях динамической диэлектрической восприимчивости. Показано, что частотные зависимости линейного диэлектрического отклика хорошо аппроксимируются формулой типа демпфированного осциллятора, в которой статическая восприимчивость, время релаксации и частота мягкой моды зависят от толщины слоев и температуры. Статическая восприимчивость и время релаксации становятся аномально большими при критических толщине и температуре, соответствующих наведенному толщине сегнетоэлектрическому фазовому переходу, и уменьшаются при увеличении толщины слоев. Предсказано существование спектров собственных колебаний поляризации, частоты которых зависят от толщины. Среди этих колебаний имеется мягкая мода, частота которой обращается в нуль как при критической толщине, так и при критической температуре. Показано, что все эти частоты лежат ниже частоты мягкой моды толстой пленки, в которой градиентом поляризации можно пренебречь. Проведено сравнение теории с результатами измерений дисперсии диэлектрического отклика в многослойной структуре $\text{PbTiO}_3\text{-Pb}_{0.72}\text{La}_{0.28}\text{TiO}_3$. Показано, что теория достаточно хорошо описывает эксперимент.

Сегнетоэлектрические тонкие пленки и их многослойные структуры в последние годы привлекают пристальное внимание ученых благодаря возможности их широкого применения в создании нового поколения устройств памяти, конденсаторов, микроэлектромеханических преобразователей, пьезоэлектрических детекторов и т.д. (см., например, [1,2]). Решение проблем, связанных с сегнетоэлектрическими свойствами тонких пленок, необходимо как для успешного их использования, так и для фундаментальной науки. Последнее представляется особенно важным в связи с экспериментальным обнаружением ряда необычных свойств сегнетоэлектрических тонких пленок и их многослойных структур, включая аномалии в температурах параэлектрического-сегнетоэлектрического фазового перехода [3], в росте многослойных структур [4], в особенностях их доменной структуры и колебательных спектров [5].

Особое внимание привлекает гигантский диэлектрический отклик, наблюдавшийся недавно в многослойных структурах, построенных из сегнетоэлектрических PbTiO_3 (PT) и параэлектрических $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ (PLT, $x = 0.28$) слоев, выращенных на подложке монокристаллического SrTiO_3 [6]. Авторы этой работы наблюдали частотную дисперсию дебаевского типа действительной и мнимой частей диэлектрической восприимчивости для многослойной структуры с периодом 400 и 2000 Å, где низкочастотная восприимчивость достигала соответственно значений 420 000 и 350 000 при $T \approx 50^\circ\text{C}$ и увеличивалась до 700 000 при $T = 125^\circ\text{C}$ на структурах

с периодом 400 Å. Недавно было показано [7], что такое поведение восприимчивости может быть обусловлено наведенным толщиной пленки фазовым переходом [8] и, таким образом, является проявлением размерных эффектов в сегнетоэлектрических тонких пленках. Существуют и иные объяснения гигантской восприимчивости: пиннинг доменных границ, связанный со специальным типом электродов [6], вклад электронной проводимости (механизм Максвелла-Вагнера) в низкочастотную восприимчивость [9], хотя в этом случае дисперсия должна существенно отличаться от дебаевского типа, что противоречит эксперименту. С другой стороны, до настоящего времени оставалось неясным, подчиняется ли динамическая восприимчивость закону дебаевского или иного типа в тонких сегнетоэлектрических пленках, где градиент поляризации играет важную роль в размерных эффектах, включая наведенный толщиной фазовый переход [8]. Решение этого вопроса представляется важным для выяснения механизмов аномального диэлектрического отклика сегнетоэлектрических тонких пленок и их многослойных структур.

В настоящей работе мы провели расчеты динамической диэлектрической восприимчивости в рамках феноменологической теории путем аналитического решения уравнения типа Ламе. Теория хорошо описывает дисперсию действительной и мнимой частей восприимчивости, наблюдавшейся в многослойной структуре PT-PLT.

1. Модель рассматриваемой структуры

В дальнейшем будем рассматривать многослойную структуру, построенную из чередующихся сегнетоэлектрических (A) и параэлектрических (B) слоев, подобную РТ-PLT. Толщины всех слоев одинаковы, т.е. $l_A = l_B = l$, так что общая толщина многослойной структуры $L = 2Nl$, где N — число периодов структуры, простирающейся вдоль направления оси z от $z = -L/2$ до $L/2$. Поскольку максимальная диэлектрическая восприимчивость может быть получена во внешнем поле E , приложенном вдоль оси x , т.е. $E = E_x$ (в этом случае емкость многослойной структуры равна сумме емкостей слоев, которые соединены параллельно), будем рассматривать случай a -доменной структуры A -слоев, т.е. поляризация $P_{Ax} = P_{Ay} \equiv P_A \neq 0$, $P_{Az} = 0$. В параэлектрических B -слоях спонтанная поляризация отсутствует и существует лишь наведенная полем поляризация, т.е. $P_{Bx} \equiv P_B \neq 0$, $P_{By} = P_{Bz} = 0$. В тонких пленках поляризация неоднородна по толщине пленки, т.е. $P_A = P_A(z)$ и $P_B = P_B(z)$, из-за наличия градиента поляризации вдоль оси z . Функционал свободной энергии может быть записан в виде

$$F = \sum_{j=0}^{N-1} (F_{Aj} + F_{Bj} + F_{ABj}), \quad (1)$$

$$F_{qj} = \frac{1}{l} \int_{z_{q1}(j)}^{z_{q2}(j)} dz \left[\frac{\alpha_q}{2} P_q^2(z) + \frac{\beta_q}{4} P_q^4(z) + \frac{\gamma_q}{2} \left(\frac{\partial P_q}{\partial z} \right)^2 - E P_q \right] + \frac{\gamma_q}{2\delta_{q1}} P_{q1}^2(z_{q1}(j)) + \frac{\gamma_q}{2\delta_{q2}} P_{q2}^2(z_{q2}(j)). \quad (2a)$$

Здесь введены следующие обозначения:

$$q \equiv A \text{ или } B, \quad z_{A1}(j) = -\frac{L}{2} + 2jl, \\ z_{A2}(j) = z_{B1}(j) = -\frac{L}{2} + (2j+1)l, \\ z_{B2}(j) = -\frac{L}{2} + 2(j+1)l. \quad (2b)$$

Два последних члена в (2a) описывают вклад поверхностной энергии, где $P_{q1,2}$ — поверхностная поляризация, $\delta_{q1,2}$ — экстраполяционные длины. Коэффициенты $\alpha_q, \beta_q, \gamma_q$ могут быть получены из соответствующих коэффициентов свободной энергии объемных материалов путем их перенормировки внутренними механическими напряжениями, возникающими из-за различия постоянных решетки, коэффициентов теплового расширения и несовершенств роста (см. [7,10]). Поскольку эта перенормировка может привести к преобразованию фазового перехода первого рода в переход второго рода [10], уравнение (2) может описывать переходы и второго, и первого рода.

Последний член в (1) описывает взаимодействие между слоями A и B , и его основной член может быть записан следующим образом [11]:

$$F_{ABj} = Q \left[P_A(z_{B1}(j)) P_B(z_{B1}(j)) + P_A(z_{B2}(j)) P_B(z_{B2}(j)) \right]. \quad (3)$$

Укажем, что в (3) и в поверхностную энергию в (2a) включены первые ненулевые члены поверхностной поляризации.

Для рассмотрения динамических свойств будем следовать процедуре, предложенной в [12]. Она приводит к следующему уравнению движения [7]:

$$\rho_q \frac{\partial^2 P_q}{\partial t^2} + \eta_q \frac{\partial P_q}{\partial t} + \frac{\delta F}{\delta P_q} = 0. \quad (4)$$

Здесь феноменологические параметры ρ_q и η_q имеют смысл соответственно массового коэффициента и затухания колебаний поляризации. Последний член в (4) представляет собой вариацию свободной энергии (1). Выполняя варьирование (1) с учетом (2), (3) и подставляя результаты в (4), находим

$$\rho_q \frac{\partial^2 P_q}{\partial t^2} + \eta_q \frac{\partial P_q}{\partial t} + \alpha_q P_q + \beta_q P_q^3 - \gamma \frac{\partial^2 P_q}{\partial z^2} = E \quad (5)$$

и граничные условия

$$\left[-\frac{\partial P_q}{\partial z} + \frac{1}{\delta_{q1}} P_q + \frac{Q}{\gamma_q} P_{\bar{q}} \right] \Big|_{z=z_{q1}(j)} = 0, \\ \left[-\frac{\partial P_q}{\partial z} + \frac{1}{\delta_{q2}} P_q + \frac{Q}{\gamma_q} P_{\bar{q}} \right] \Big|_{z=z_{q2}(j)} = 0, \quad (6)$$

где $\bar{q} = A$ или B , но $\bar{q} \neq q$, т.е. если $q = A$, то $\bar{q} = B$, и наоборот.

Поляризация должна удовлетворять также условиям периодичности

$$P_q(z + 2jl) = P_q(z), \quad j = 0, 1, 2, \dots, N-1. \quad (7)$$

Для случая многослойной структуры, построенной из A - и B -слоев, модель системы может быть упрощена. Прежде всего из-за нулевой спонтанной поляризации в B -слоях энергия взаимодействия $F_{ABj} = 0$, так что слои можно рассматривать как независимые. В граничных условиях (6) не будет последних перекрестных членов, обусловленных энергией взаимодействия. Для таких граничных условий нулевая поляризация на поверхности соответствует нулевым экстраполяционным длинам, т.е. для параэлектрических слоев $\delta_{B1} = \delta_{B2} = 0$ [13]. Далее рассмотрим простейший случай, когда и $\delta_{A1} = \delta_{A2} = 0$, т.е. $P_A|_{z_{1,2j}} = 0$. Физически такая модель соответствует случаю 180° доменных границ на поверхностях сегнетоэлектрических слоев. В этой модели динамическая поляризация может быть получена на основе решения уравнения (5) для P_A и P_B при граничных условиях

$$P_A|_{z=z_{1,2j}} = 0, \quad P_B|_{z=z_{1,2j}} = 0. \quad (8)$$

2. Размерные эффекты в динамической поляризации и мягкой моде

1) Начнем с рассмотрения спонтанной поляризации $P_s \equiv P_{As}$. Будем искать решение для спонтанной поляризации P_s в сегнетоэлектрическом слое $0 \leq z \leq l$ в виде суммы двух членов, первый из которых описывает стационарное распределение спонтанной поляризации, а второй отвечает за изменение поляризации во времени в отсутствие внешнего воздействия ($E = 0$)

$$P_s(z, t) = P_{s0}(z) + e^{\mu t} \delta P(z). \quad (9)$$

Здесь величина μ определяет характер изменения поляризации во времени и должна рассчитываться при решении уравнения (5) с краевыми условиями (8).

Стационарная часть поляризации $P_{s0}(z)$ удовлетворяет следующему уравнению с краевыми условиями

$$\alpha P_{s0} + \beta P_{s0}^3 - \gamma \frac{\partial^2 P_{s0}}{\partial z^2} = 0, \quad P_{s0}|_{z=0} = 0, \quad P_{s0}|_{z=l} = 0. \quad (10)$$

Здесь $\alpha \equiv \alpha_A$, $\beta \equiv \beta_A$, $\gamma \equiv \gamma_A$; $\alpha = \alpha_0(T - T_c)$, где T_c — температура сегнетоэлектрического фазового перехода в толстых пленках. Решения этого уравнения можно выразить через эллиптические функции [14]. Для случая когда коэффициент $\alpha < 0$ (т.е. при $T < T_c$), ограниченное решение уравнения (10), удовлетворяющее нулевым краевым условиям, имеет вид

$$P_{s0}(z) = P_{st} \sqrt{\frac{2m}{1+m}} \operatorname{sn}\left(\frac{z}{l_0 \sqrt{1+m}} | m\right). \quad (11)$$

В (11) введены следующие обозначения: $P_{st} = \sqrt{-\alpha/\beta}$ — спонтанная поляризация толстой пленки, $l_0 = \sqrt{-\gamma/\alpha}$ — корреляционная длина, $\operatorname{sn}(u|m)$ — эллиптический синус [14], параметр m которого определяется из уравнения

$$l = 2l_0 \sqrt{1+m} K(m), \quad (12)$$

где $K(m)$ — полный эллиптический интеграл первого рода [14]. В этом выражении параметр m изменяется от 0 до 1, иначе спонтанная поляризация (10) была бы комплексной величиной. Тогда из формулы (12) следует, что предел $m \rightarrow 1$ соответствует толстой пленке $l \gg l_0$, а предел $m \rightarrow 0$ соответствует $l \rightarrow l_0 \pi$. Этот предел показывает, что существует некоторая критическая толщина пленки $l_c = \pi l_0$, которой отвечает нулевая спонтанная поляризация (см. (11)), а при меньшей толщине пленки спонтанной поляризации не существует. Следовательно, фазовый переход из сегнетоэлектрической ($P_s \neq 0$) в параэлектрическую фазу ($P_s = 0$) может произойти при уменьшении толщины пленки (наведенный толщиной фазовый переход) при фиксированной температуре, меньшей температуры перехода в толстой пленке T_c .

С другой стороны, в пленке с толщиной больше критической фазовый переход происходит при изменении температуры, так как корреляционная и критическая длины зависят от температуры в силу соотношения $l_0 = \sqrt{\gamma/\alpha_0(T - T_c)}$. Температуру перехода в пленке T_{cl} можно получить из условия $l = \pi l_0(T = T_{cl})$, что дает следующее выражение:

$$T_{cl} = T_c \left(1 - \left(\frac{l_c(0)}{l} \right)^2 \right), \quad l_c(0) = \pi \sqrt{\frac{\gamma}{\alpha_0 T_c}}, \quad (13)$$

где $l_c(0)$ — критическая толщина пленки при $T = 0$. При $l \leq l_c(0)$ температура перехода $T_{cl} \leq 0$ — пленка находится в параэлектрической фазе во всем температурном интервале.

Уравнение для переменной части поляризации получим, подставив (9) в уравнение (5). Считая, что отклонение поляризации от стационарного распределения мало, и учитывая, что стационарная часть поляризации удовлетворяет (10), получаем уравнение

$$(\rho \mu^2 + \eta \mu + \alpha + 3\beta P_{s0}^2(z)) \delta P(z) - \gamma \frac{d^2(\delta P(z))}{dz^2} = 0 \quad (14)$$

с нулевыми краевыми условиями $\delta P(z)|_{z=0, l=0} = 0$. Используя выражение (11) и вводя новую переменную $u = z/l_0 \sqrt{1+m}$, перепишем уравнение (14) и краевые условия к нему в следующем виде:

$$\frac{d^2(\delta P)}{du^2} + \left((1+m) \left(1 + \frac{\eta \mu + \rho \mu^2}{\alpha} \right) - 6m \operatorname{sn}^2(u|m) \right) \delta P = 0, \quad \delta P|_{u=0} = \delta P|_{u=2K(m)} = 0. \quad (15)$$

Поскольку и уравнение (15), и краевые условия к нему однородны, нетривиальное решение существует, только если параметр $q_m = (1+m)(1 + (\eta \mu + \rho \mu^2)/\alpha)$ равен одному из собственных чисел краевой задачи (15), решение которой определяет так называемые функции Ламе первого рода [15]. Наименьшее и следующее за ним собственные функции имеют вид

$$q_{m1} = 1 + 4m, \quad \delta P(u) = \operatorname{sn}(u|m) \operatorname{dn}(u|m), \\ q_{m2} = 4 + m, \quad \delta P_2(u) = \operatorname{sn}(u|m) \operatorname{cn}(u|m), \quad (16)$$

где $\operatorname{dn}(u|m)$ и $\operatorname{cn}(u|m)$ — дельта-амплитуды и эллиптический косинус [14]. Остальные собственные значения по величине больше вышеуказанных, а их собственные функции имеют более громоздкий вид.

Зная дискретный набор собственных значений q , можно найти соответствующие величины μ . Используя приведенные выше собственные значения, легко получить, что либо μ чисто мнимое, т.е. нестационарная часть поляризации ведет себя как незатухающая стоячая волна; либо действительная часть μ меньше нуля, т.е. отклонения от стационарного распределения затухают

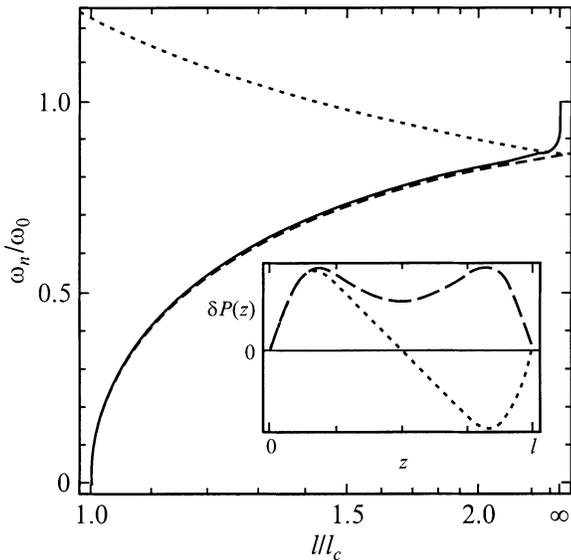


Рис. 1. Зависимость двух нижайших частот собственных колебаний поляризации (пунктирная и штриховая линии) от толщины сегнетоэлектрического слоя. Сплошная линия — частота колебания, полученная в приближенной формуле (29) для низкочастотной восприимчивости. На вставке — амплитуды этих двух колебаний, рассчитанных по (16) для $m = 0.9$.

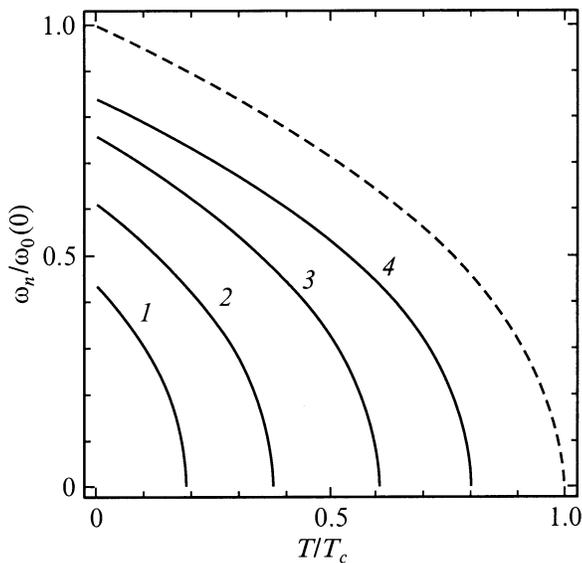


Рис. 2. Температурная зависимость частоты мягкой моды сегнетоэлектрических тонких пленок толщиной $l/l_0(0) = 3.5$ (1), 4 (2), 5 (3), 7 (4) и толстой пленки (штриховая кривая).

во времени с осцилляциями или в релаксационном режиме. Для каждого конкретного собственного значения тип колебаний поляризации зависит от соотношения между материальными константами в разложении функционала свободной энергии (2) и кинетическим коэффициентом из уравнения (4).

Чтобы получить явное решение для нестационарной поляризации, необходимо учесть начальное распределе-

ние поляризации, разложение которого по собственным функциям δP определяет вклад каждой моды колебаний в поляризацию (9).

Зависимости от толщины слоя и температуры частот колебаний поляризации, определяемых значений $q_{1,2}$ из (16) для случая малого затухания ($\eta \approx 0$), приведены на рис. 1 и 2. На вставке к рис. 1 показана зависимость от координаты собственных функций (16).

Из рис. 1 видно, что частота, соответствующая наименьшему собственному значению q_{m1} , обращается в нуль при критической толщине $l = l_c$, т.е. ее можно считать мягкой модой, характеризующей наведенный толщиной фазовый переход. Изменение амплитуды поляризации по толщине пленки для этой мягкой моды представлено штриховой кривой на вставке к рис. 1. Температурная зависимость частоты мягкой моды показана на рис. 2 для пленок разной толщины. Видно, что частота равна нулю при температуре наведенного толщиной фазового перехода $T = T_{cl}$, зависящей от толщины пленки (см. (13)). Для сравнения штриховой кривой на рис. 2 показана частота мягкой моды толстой пленки, которая всегда больше, чем в тонких пленках. Видно также, что частота мягкой моды при фиксированной температуре убывает с уменьшением толщины (рис. 1), а при фиксированной толщине в случае $T \rightarrow T_{cl}$ обращается в нуль как при $l = l_c$, так и при $T = T_{cl}$ (рис. 1, 2).

Заметим, что на этих рисунках частоты представлены в единицах, связанных с частотой мягкой моды толстой пленки в сегнетоэлектрической фазе; $\omega_0 = \sqrt{2\alpha_0(T_c - T)}/\rho = \omega_0(0)\sqrt{1 - T/T_c}$.

2) В параэлектрических либо в сегнетоэлектрических слоях произвольной толщины при $T > T_c$ ($\alpha > 0$), а также при $l < l_c$, $T < T_c$ ($\alpha < 0$) спонтанная поляризация отсутствует, только динамическая часть отлична от нуля и определяется уравнением (14), в котором $P_{s0}(z)$ положено равным нулю. Краевая задача для такого уравнения решается элементарно, что позволяет нам найти набор значений параметра μ , действительная и мнимая части которого определяют затухание и частоту колебаний поляризации. В частности, в отсутствие градиентного члена ($\gamma = 0$) и затухания ($\eta = 0$) находим $\mu = i\omega_0$, где $\omega_0 = \sqrt{\alpha_0(T - T_c)}/\rho$ — частота мягкой моды толстой пленки в параэлектрической фазе.

В тонких пленках вместо одной частоты появляется спектр колебаний, зависящих от температуры и толщины пленки. Для пленок произвольной толщины при температурах $T > T_c$ ($\alpha > 0$) получаем следующие значения μ :

$$\mu_n = \left[-\tau_0 \pm \sqrt{\tau_0^2 - \frac{4}{\omega_0^2} \left(1 + \left(\frac{nl_p}{l} \right)^2 \right)} \right] \frac{\omega_0^2}{2}, \quad (17)$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$, $\tau_0 = \eta/\alpha$ — время релаксации мягкой моды толстой пленки в параэлектрической фазе, $l_p = \pi\sqrt{\gamma/\alpha}$ — параметр, характеризующий корреляционную длину. Видно, что всегда $\text{Re}(\mu) < 0$, что соответствует затухающим колебаниям, а при малом

затухании ($\tau_0 \approx 0$) возникает набор частот собственных колебаний $\omega_n = \omega_0 \sqrt{1 + (nl_p/l)^2}$, который вырождается в одну частоту мягкой моды ω_0 толстой пленки при $l \gg nl_p$. Для достаточно тонких пленок ($l \ll l_p$) частоты колебаний не зависят от температуры.

Для сегнетоэлектрической пленки с толщиной, меньшей критической ($\alpha < 0$, $l < l_c = \pi \sqrt{-\gamma/\alpha}$), выражение для параметра μ получается из (17) заменой $\alpha(T)$ на $-\alpha(T)$ в ω_0 , τ_0 и l_0 (при этом l_p переходит в критическую толщину l_c). В случае $\tau_0 \approx 0$ частоты собственных колебаний $\omega_n = \omega_0 \sqrt{(nl_c/l)^2 - 1}$. Отсюда видно, что наименьшая частота, соответствующая $n = 1$, стремится к нулю при $l \rightarrow l_c$, т.е. когда толщина пленки приближается к критической. Этот размерный эффект и является главной отличительной чертой параэлектрической фазы тонких ($l < l_c$) сегнетоэлектрических слоев A по сравнению с параэлектрическими слоями B .

3. Диэлектрическая восприимчивость

Будем рассматривать линейный по внешнему полю диэлектрический отклик сегнетоэлектрических слоев. В этом случае наведенная полем поляризация мала по сравнению со спонтанной и суммарную поляризацию можно представить в виде

$$P(z, t) = P_s(z, t) + \chi(z, t) E(t), \quad (18)$$

где P_s — спонтанная поляризация, удовлетворяющая (5) при $E = 0$; $\chi(z, t)$ — линейная диэлектрическая восприимчивость.

Уравнение для восприимчивости χ получим, подставив разложение (18) в уравнение (5), при этом будем считать, что внешнее поле E зависит от времени по гармоническому закону $E(t) = E \exp(-i\omega t)$, где ω — частота внешнего поля. Рассмотрение будем проводить в простейшей модели, в которой можно пренебречь нестационарной частью спонтанной поляризации, так как последняя является лишь малой поправкой, которая затухает во времени и не вносит вклада в линейную восприимчивость.

В этом случае зависимость наведенной поляризации от времени определяется только временной зависимостью внешнего поля; получаем, что восприимчивость не зависит от времени. В рассматриваемом случае, когда $E = E_x$, все слои соединены параллельно друг другу, и восприимчивость многослойной системы будет выражаться суммой значений восприимчивости отдельных слоев, т.е.

$$\chi_{xx} = \frac{1}{L} \sum_{j=0}^{N-1} \left[\int_{z_{A1}(j)}^{z_{A2}(j)} \chi_{xxA}(z) dz + \int_{z_{B1}(j)}^{z_{B2}(j)} \chi_{xxB}(z) dz \right], \quad (19a)$$

где $z_{1,2}$ даются (2b). Поскольку слои можно считать независимыми, (19a) переписывается в виде

$$\chi_{xx} = \frac{1}{l} \int_0^l (\chi_{xxA}(z) + \chi_{xxB}(z)) dz. \quad (19b)$$

Начнем с рассмотрения сегнетоэлектрических слоев, т.е. $\chi_{xxA} \equiv \chi$. Эта восприимчивость удовлетворяет уравнению вида (14), в котором μ заменяем на $-i\omega$, а нуль в правой части — на единицу. Используя переменную u , введенную выше, это уравнение и краевые условия к нему можно переписать следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \chi(u)}{du^2} + ((1+m)(1+2w) - 6m \operatorname{sn}^2(u|m)) \chi(u) \\ = -2(1+m)\chi_0, \quad \chi|_{u=0} = \chi|_{u=2K(m)} = 0. \end{aligned} \quad (20)$$

Здесь введены обозначения $w = \chi_0(\rho\omega^2 + i\eta\omega)$, $\chi_0 = 1/(-2\alpha)$ — статическая восприимчивость толстой пленки при температуре $T < T_c$ (т.е. $\alpha < 0$). Выражение (20) представляет собой неоднородное уравнение Ламе [15]; его решение будем искать в виде тригонометрического ряда, каждый член которого удовлетворяет краевым условиям

$$\chi(u) = \chi_0 \frac{8}{\pi} (1+m) \sum_{n=1}^{+\infty} B_n \sin(n \operatorname{am}(u|m)), \quad (21)$$

где $\operatorname{am}(u|m)$ — эллиптическая амплитуда [14]. Подставляя ряд (21) в уравнение (20) и приравнявая множители при $\sin(n \operatorname{am}(u|m))$ к нулю, получаем систему алгебраических уравнений для неизвестных коэффициентов B_n . Эти уравнения представляют собой систему бесконечного порядка, поэтому найти точные выражения для коэффициентов B_{2k-1} при $k > 1$ невозможно. Тем не менее можно получить приближенное решение, считая отличными от нуля только несколько первых коэффициентов. Точность приближения можно контролировать, последовательно увеличивая количество учтенных коэффициентов и отмечая всякий раз их изменение. Удовлетворительная точность была достигнута для случая не равных нулю первых четырех коэффициентов B_1, B_3, B_5, B_7 ($B_n = 0$ при $n > 7$).

Следует отметить, что это количество членов ряда (21) не позволяет получить достаточно гладкое распределение по координате для динамической восприимчивости; с другой стороны, осцилляции будут сглаживаться при расчете средней восприимчивости (19b) (см. [16]).

Выполнив интегрирование в первом члене (19b), среднюю восприимчивость $\langle \chi \rangle$ можно записать как

$$\begin{aligned} \langle \chi \rangle = \chi_0 \frac{8}{\pi} (1+m) \sum_{k=1}^{\infty} B_{2k-1} (m\omega) I_{2k-1}(m), \\ I_n = \frac{1}{2K(m)} \int_0^{2K(m)} \frac{\sin(n\varphi) d\varphi}{1 - m \sin^2(\varphi)}. \end{aligned} \quad (22)$$

Основной вклад вносит первый член суммы (22), для которого $B_1 = 1/(3m - 2(1+m)\omega)$, а $I_1(m) = \ln((1 + \sqrt{m})/(1 - \sqrt{m})) / (2\sqrt{m}K(m))$. Укажем, что

именно этот первый член в (22) представляет вклад мягкой моды. Явный вид функций $I_1(m)$, $B_n(m, w)$ для $n = 3, 5, 7$ приведен в Приложении.

Формула (22) описывает зависимость средней восприимчивости пленки $\langle \chi \rangle$ от частоты внешнего поля и материальных параметров системы, так как параметр m однозначно связан с толщиной пленки l , температурой T и коэффициентами в разложении свободной энергии (2) в силу соотношения (12).

Решение уравнения (20) существенно упрощается в некоторых предельных и физических интересных случаях.

Для пленок с толщиной $l \gg l_0$ параметр m , как следует из выражения (12), стремится к единице. Тогда решение уравнения (20) не зависит от координаты (достаточно далеко от границ пленки) и имеет вид

$$\chi_T = \frac{\chi_0}{1-w} = \frac{\chi_0}{1-i\omega\tau_0 - (\omega/\omega_0)^2}. \quad (23)$$

Видно, что восприимчивость толстой пленки χ_T описывается моделью демпфированного осциллятора с частотой $\omega_0 = 1/\sqrt{\chi_0\rho}$ и временем релаксации $\tau_0 = \chi_0\eta$.

Другой физически важный случай — предел высоких частот: при выполнении условий $\omega \gg \omega_0$ или $\omega\tau_0 \gg 1$ можно считать, что $|w| \gg 1$. Тогда уравнение (20) сводится к алгебраическому, решая которое, получаем, что высокочастотная восприимчивость χ_H не зависит от координаты z и толщины пленки l и имеет следующий вид:

$$\chi_H = -\frac{\chi_0}{w} = -\frac{\chi_0}{i\omega\tau_0 + (\omega/\omega_0)^2}, \quad (24)$$

что совпадает с восприимчивостью толстой пленки χ_T (23) в пределах высоких частот.

Необходимо подчеркнуть, что функционал свободной энергии вида (2) с критической зависимостью $\alpha(T)$ учитывает вклад лишь ионной подсистемы и не учитывает влияния электронной подсистемы, которая определяет основной вклад в высокочастотную восприимчивость. Поэтому формула (24) описывает вклад в линейную восприимчивость только ионной подсистемы, который существенно уменьшается с ростом частоты. При оптических частотах ионная поляризация может быть рассмотрена как статическая в адиабатическом приближении для „легкой“ электронной подсистемы. В результате она действует подобно внешнему электрическому полю, которое с учетом квадратичного электрооптического эффекта приводит к появлению в коэффициенте преломления света дополнительного члена с $P_s^2(z)$. Зависимость $P_s^2(z)$, представленная (11), хорошо описывает профили коэффициента преломления, недавно наблюдавшиеся в пленках PZT[13].

Чтобы проанализировать поведение восприимчивости в низкочастотной области, где вклад движения ионной подсистемы является определяющим, начнем со статической восприимчивости (когда внешнее поле постоянно, $\omega = 0$), которая может быть найдена в конечном виде [7].

Решение уравнения (20) при $w = 0$ имеет вид [15]

$$\begin{aligned} \chi|_{\omega=0}(u) &= C_1\chi_1(u) + C_2\chi_2(u) + \chi_3(u), \\ \chi_1(u) &= \text{cn}(u|m) \text{dn}(u|m), \quad \chi_2(u) = \chi_1(u) \int_0^u \frac{d\tilde{u}}{\chi_1^2(\tilde{u})}, \\ \chi_3(u) &= -2(1+m)\chi_0 \frac{1+m-2m \text{sn}(u|m)^2}{(1-m)^2}, \end{aligned} \quad (25)$$

где $C_{1,2}$ — константы, определяемые краевыми условиями (20). Решение на произвольной ненулевой частоте может быть найдено методом вариации постоянных $C_{1,2}$ в (25). Раскладывая коэффициенты $C_{1,2}$ в ряды по малому параметру $\varepsilon = 2(1+m)w$, можно получить восприимчивость в пределе низких частот в конечном виде. Опуская громоздкие преобразования, приведем явное выражение для усредненной низкочастотной восприимчивости $\langle \chi_L \rangle$

$$\langle \chi_L \rangle = \chi_S(m)(1 + \tau(m)w), \quad (26)$$

где χ_S — усредненная статическая восприимчивость, которую можно получить на основе формул (19b), (25)

$$\begin{aligned} \chi_S(m) &= \frac{2\chi_0}{K(m)} \frac{1+m}{1-m} \left(K(m) - \frac{2E(m)}{1-m} + \frac{1+m}{1-m} \frac{1}{g(m)} \right), \\ g(m) &= E(m) - \frac{1-m}{1+m} K(m), \end{aligned} \quad (27)$$

где $E(m)$ — полный эллиптический интеграл второго рода [14]; а $\tau(m)$ — безразмерное время релаксации,

$$\begin{aligned} \tau(m) &= 2(1+m) \left[(1+7m+7m^3+m^4)E(m) \right. \\ &\quad - (1+2m-3m^2+4m^3-4m^4)K(m) \\ &\quad - 6m(3+2m+3m^2)g(m) + 3m(4(1+m)E(m) \\ &\quad - (1+2m-3m^2)K(m))g(m)^2 \\ &\quad \left. + (1+m)^3g(m)^3 \right] / \left\{ 9m(1-m)^2g(m) \right. \\ &\quad \left. \times \left[1+m + ((1-m)K(m) - 2E(m))g(m) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (28)$$

Низкочастотная восприимчивость (26) неограниченно возрастает при увеличении частоты в отличие от высокочастотной восприимчивости (24), поэтому было бы желательно найти приближенную формулу, описывающую выражения (26) и (24) одновременно. Используя аппроксимацию дробно-рациональными выражениями или метод Падэ-аппроксимации [16], можно получить на основе (26) следующее выражение:

$$\chi_A = \frac{\chi_S(m)}{1-\tau(m)w} = \frac{\chi_S(m)}{1-\tau(m)(i\omega\tau_0 + (\omega/\omega_0)^2)}. \quad (29)$$

Очевидно, что выражение (29) совпадает с (26) в пределе низких частот и качественно согласуется с (24)

при больших частотах. Отметим также, что приближенная восприимчивость (29) имеет вид восприимчивости демпфированного осциллятора (23) с χ_S вместо χ_0 , перенормированными временем релаксации $\tau_R = \tau(m)\tau_0$ и частотой собственных колебаний осциллятора $\omega_R = \omega_0\sqrt{\tau(m)}$.

Зависимость этой частоты от толщины пленки показана сплошной линией на рис. 1. Видно, что для пленок с толщиной порядка нескольких значений критической толщины l_c частота ω_R совпадает с наименьшей частотой собственных колебаний поляризации (штриховая линия на рис. 1). Расхождение между частотами для пленок большей толщины можно объяснить тем, что с увеличением толщины и с приближением параметра m к единице, собственные функции δP_i вырождаются, спектр частот колебаний изменяется: различные частоты смешиваются из-за нелинейности в уравнении (5).

Зависимости действительной и мнимой частей восприимчивости от частоты внешнего поля ω приведены на рис. 3, *a* и *b* соответственно для случая чисто релаксационного отклика ($\rho = 0$). Как видно из рис. 3, *a*, имеются три частотных диапазона, в которых свойства динамической восприимчивости существенно различаются.

При низких частотах $\tau_0\omega \ll 1$ восприимчивость пленки, полученная из (22) и показанная сплошными линиями, достаточно хорошо описывается приближенной формулой (29) для низкочастотной восприимчивости, изображенной линиями с крестиками. В области высоких частот $\tau_0\omega \gg 1$ (см. вставку на рис. 3, *a*) восприимчивость совпадает с восприимчивостью толстой пленки (23), представленной штриховой линией; наблюдается также значительное расхождение (в несколько раз) между описываемой (22) и рассчитанной в области низких частот восприимчивостями. В частотной окрестности обратного времени релаксации ($\tau_0\omega \approx 1$) видно отчетливое изменение в поведении средней восприимчивости (22) — переход от низкочастотной зависимости, когда время релаксации (27) и статическая восприимчивость (28) существенно зависят от толщины (параметра m), к высокочастотному интервалу, где различия между пленками разной толщины стираются (кривые 1–4 сливаются).

Отличия между различными описаниями мнимой части восприимчивости, изображенной на рис. 3, *b*, качественно подобны обсуждаемому выше поведению действительной части, хотя в области промежуточных частот и на высоких частотах они не проявляются так явно. Обращает на себя внимание, что восприимчивость тонких пленок на частотах $\omega < 1/\tau_0$ всегда больше, чем в случае толстой пленки (штриховая кривая на рис. 3, *a, b*).

Еще раз подчеркнем, что динамическая восприимчивость пленки (22) в областях низких и высоких частот хорошо описывается восприимчивостью демпфированного осциллятора (29) и (23) соответственно, но параметры существенно различаются: время релаксации и статическая восприимчивость зависят от толщины пленки только на низких частотах.

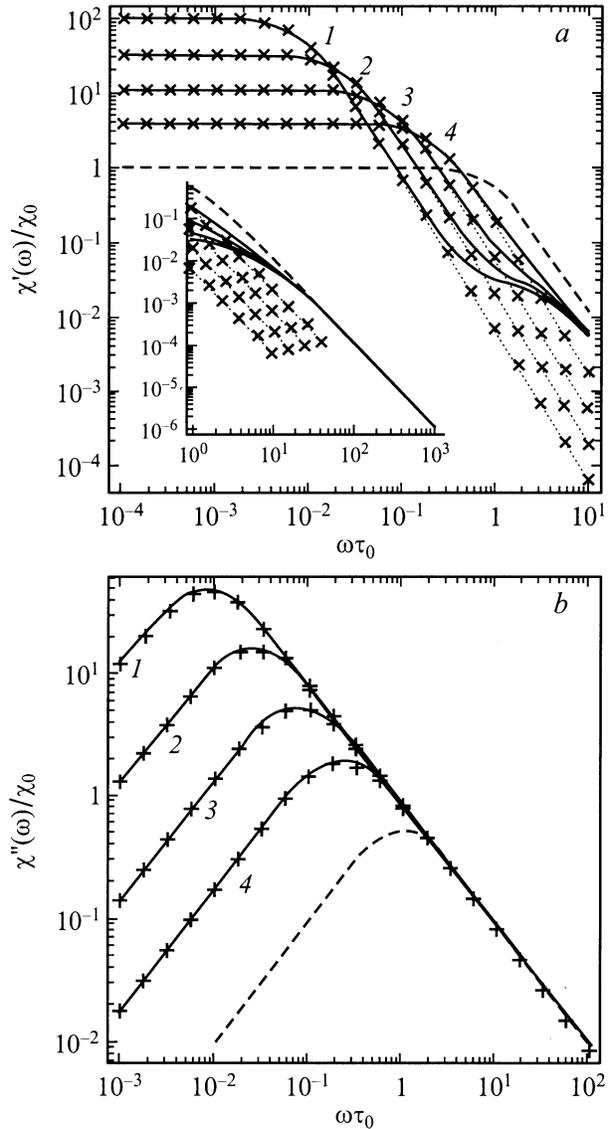


Рис. 3. Частотные зависимости действительной (*a*) и мнимой (*b*) частей восприимчивости сегнетоэлектрических слоев для случая чисто релаксационного отклика. Кривые, обозначенные крестиками, построены по формуле (29) для $m = 0.0054$ (1), 0.0171 (2), 0.054 (3), 0.1709 (4); штриховая линия — восприимчивость толстой пленки, рассчитанная по (2.3). На вставке (часть *a*) представлена восприимчивость в области высоких частот.

Весьма громоздкие выражения для времени релаксации τ_R и статической восприимчивости χ_S можно упростить в двух предельных случаях: в окрестности наведенного толщиной фазового перехода, т.е. для достаточно тонких пленок, и для достаточно толстых пленок. Раскладывая выражения (12), (27), (28) в ряды при $m \rightarrow 0$ и $m \rightarrow 1$, можно получить приближенные формулы для пленок с толщиной, близкой к критической,

$$\chi_S \approx \frac{4\chi_0/\pi^2}{l/l_c - 1}, \quad \tau_R \approx \frac{\tau_0/2}{l/l_c - 1}, \quad l - l_c \ll l_c \quad (30)$$

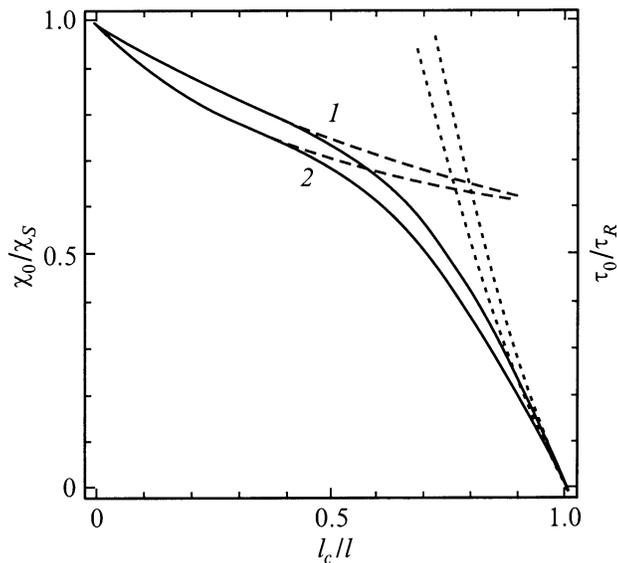


Рис. 4. Зависимости статической восприимчивости (1) и времени релаксации (2) от обратной толщины, рассчитанные соответственно по формулам (27) и (28), а также по приближенным формулам (30) (пунктирные линии) и (31) (штриховые линии).

и для пленок достаточно большой толщины

$$\chi_S \approx \chi_0 \left(1 + \frac{3}{\sqrt{2}} \frac{l_0}{l}\right),$$

$$\tau_R \approx \tau_0 \left(1 + \frac{59/12}{3 + \sqrt{2}l/l_0}\right), \quad l \gg l_0 \quad (31)$$

Используя упомянутые выше разложения и соотношения (13), можно также найти выражения, описывающие поведение статической восприимчивости и времени релаксации в окрестности температуры фазового перехода

$$\chi_S \approx \frac{4/(\pi^2\alpha_0)}{T_{cl} - T}, \quad \tau_R \approx \frac{\eta/(2\alpha_0)}{T_{cl} - T}, \quad T_{cl} - T \ll T_c. \quad (32)$$

Выражения (32) качественно подобны температурным зависимостям статической восприимчивости $\chi_0 = 1/(2\alpha_0(T_c - T))$ и времени релаксации $\tau_0 = \eta/(2\alpha_0 \times (T_c - T))$ толстой пленки.

Как видно из приведенных выше формул, статическая восприимчивость и время релаксации для пленок конечной толщины расходятся в точке фазового перехода, зависящего от толщины, а с увеличением толщины пленки эти величины стремятся к значениям, соответствующим толстой пленке.

Зависимости статической восприимчивости и времени релаксации от толщины пленки приведены на рис. 4 вместе с приближенными зависимостями, полученными с помощью (30) и (31). Из рис. 4 видно, что приближенные формулы неплохо описывают статическую восприимчивость и время релаксации в достаточно широком интервале значений толщины пленок. Температурная

зависимость времени релаксации τ , рассчитанная по формуле (28) и по приближенной формуле (32), а также время релаксации толстой пленки $\tau_0(T)$ показаны на рис. 5. Видно, что приближенная формула достаточно хорошо описывает время релаксации и что время релаксации толстой пленки меньше, чем для тонких пленок, во всем температурном интервале. Время релаксации тонких пленок расходится при $T = T_{cl}$, а толстой — при $T = T_c$, причем $T_{cl} < T_c$ (см. (13)).

В параэлектрической фазе линейная восприимчивость $\chi(z)$ может быть найдена из уравнения, следующего из (5)

$$(-\rho\omega^2 - i\eta\omega + \alpha)\chi - \gamma \frac{d^2\chi}{dz^2} = 1, \quad (33)$$

решение которого записывается в виде суммы тригонометрических функций. Средняя восприимчивость в этом случае имеет вид

$$\chi(l) = \chi_A(l) + \chi_B(l), \quad (34a)$$

$$\chi_{A,B}(l) \equiv \frac{1}{\alpha_{A,B} + i\eta_{A,B}\omega + \rho_{A,B}\omega^2} \times \left(\frac{2(1 - \cos(q_{A,B}l))}{q_{A,B}l \sin(q_{A,B}l)} - 1 \right), \quad (34b)$$

где $q^2 = (\rho\omega^2 + i\eta\omega - \alpha)/\gamma$.

В сегнетоэлектрических слоях А параэлектрическая фаза возникает при $l < l_c$ и $T < T_c$ ($\alpha < 0$) либо $T > T_c$ ($\alpha > 0$), тогда как в параэлектрических слоях В она существует либо во всем температурном интервале (виртуальные сегнетоэлектрики), либо при $T > T_c$ ($\alpha > 0$).

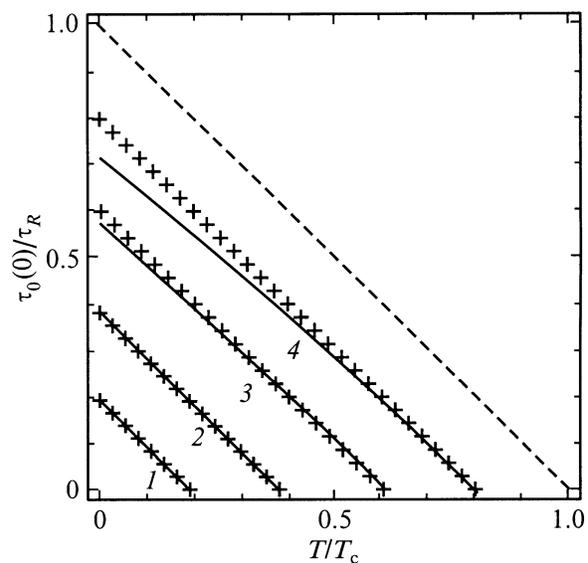


Рис. 5. Температурная зависимость времени релаксации, рассчитанная по формуле (28) (сплошные линии) и по приближенной формуле (32) (крестики). Линии построены для $l/l_0 = 3.5$ (1), 4 (2), 5 (3) и 7 (4). Время релаксации толстой пленки $\tau_0(T)$ показано штриховой линией.

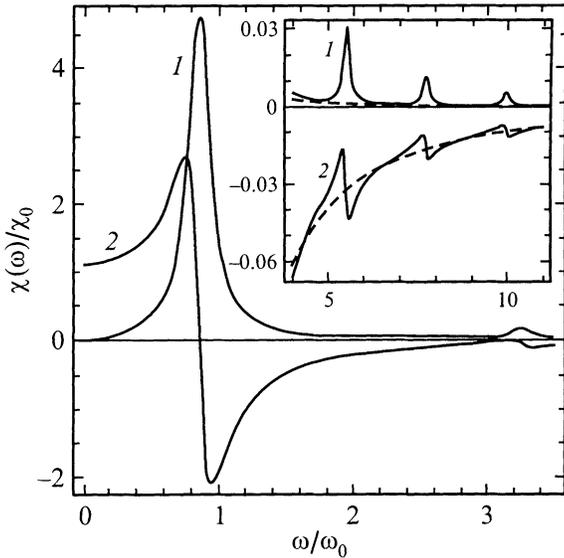


Рис. 6. Частотная зависимость мнимой (1) и действительной (2) частей диэлектрической восприимчивости в параэлектрической фазе сегнетоэлектрических слоев с толщиной $l = 2l_c/\pi$ и слабым затуханием колебаний ($\omega_0\tau_0 = 0.2$). На вставке представлены детали поведения в области высоких частот, штриховая линия построена по формуле, соответствующей высокочастотному пределу.

Частотная зависимость диэлектрической восприимчивости для случая слабого затухания колебаний ($\omega_0\tau_0 = 0.2$) в параэлектрической фазе сегнетоэлектрических слоев ($l < l_c$) представлена на рис. 6. Видно, что существование спектра собственных колебательных частот (см. предыдущий раздел) приводит к появлению набора максимумов восприимчивости в высокочастотной области (см. вставку к рис. 6). Поскольку амплитуда этих максимумов уменьшается с ростом частоты, диэлектрический отклик достаточно хорошо описывается формулой, соответствующей высокочастотному пределу $\chi(\omega) \approx -1/(\rho\omega^2 + i\eta\omega)$. Видно, что высокочастотная восприимчивость не зависит от толщины и существенно уменьшается с ростом ω . Это согласуется с тем, что в высокочастотной области вклад ионной подсистемы пренебрежимо мал.

Заметим, что в случае сегнетоэлектрической фазы пленок А ($l > l_c$) и параэлектрической фазы пленок В в (34а) следует подставлять $\chi_A(l)$ в виде либо (22), либо аппроксимационной формулы (29), а $\chi_B(l)$ — в виде (34б) для $\alpha > 0$.

4. Сравнение с экспериментом. Обсуждение результатов

Проведенные в работе расчеты показали, что диэлектрическая восприимчивость тонких сегнетоэлектрических пленок достаточно хорошо описывается формулой (29), имеющей вид восприимчивости демпфирован-

ного осциллятора, в которой частота колебаний, статическая восприимчивость и время релаксации зависят от толщины пленки и температуры, как показано на рис. 1, 2, 4, 5. В случае чисто релаксационного отклика ($\omega_0 \rightarrow \infty$) вид (29) совпадает с формулой Дебая, параметры которой зависят от толщины. В частности, статическая восприимчивость и время релаксации растут с уменьшением толщины пленки и приближением ее к критической толщине. Такое поведение действительно наблюдалось на РТ-PLT-многослойных структурах S-10 и S-2 с толщиной слоев 200 и 1000 Å соответствен-

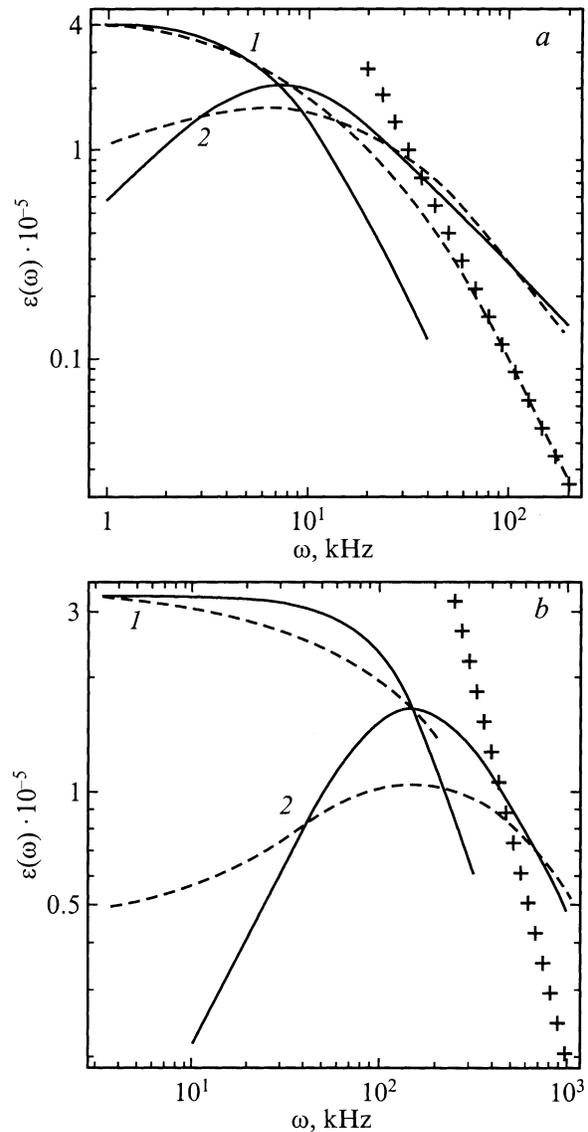


Рис. 7. Частотная зависимость действительной (1) и мнимой (2) частей диэлектрической проницаемости многослойной системы PL-PLT для образцов S-10 (а) и S-2 (б). Сплошные линии — теория для случая чисто релаксационного отклика $\epsilon(\omega) = \epsilon_0/(1 - i\omega\tau)$ при $\epsilon_0 = 4.1 \cdot 10^5$, $\tau = 1.4 \cdot 10^{-4}$ s (образец S-10) и $\epsilon_0 = 3.3 \cdot 10^5$, $\tau = 6.7 \cdot 10^{-6}$ s (образец S-2). Штриховые линии — эксперимент, линия, обозначенная крестиками, описывает высокочастотный предел по формуле $\epsilon_B/(\omega\tau_B)^2$ при $\epsilon_B/\tau_B^2 = 2 \cdot 10^{11}$ s⁻².

но [6]. Статическая восприимчивость достигала значений 420 000 для $S-10$ и 350 000 для $S-2$ при $T \approx 50^\circ\text{C}$. Времена релаксации, оцененные по частоте положения максимума $\chi''(\omega)$, оказались порядка 10^{-4} и 10^{-5} s соответственно для образцов $S-10$ и $S-2$.

Вид частотной зависимости диэлектрического отклика, рассчитанной теоретически и наблюдавшейся на образцах $S-2$ и $S-10$ многослойной структуры PT-PLT, представлен на рис. 7, *a, b*. Видно, что теория достаточно хорошо описывает эксперимент как в низкочастотной, так и в высокочастотной области (порядка МГц) (см. линию, обозначенную крестиками).

Отсутствие дисперсии в интервале $1-10^3$ kHz на образцах $S-40$ с толщиной слоя 50 \AA , которая оказалась меньше критической, как показано ранее [7], может быть связано с тем, что в параэлектрической фазе, соответствующей $l < l_c$, время релаксации очень мало $\tau \ll 10^{-6}$ s, так что релаксационным членом в рассматриваемом интервале частот можно пренебречь.

Вывод теории о том, что частота мягкой моды тонкой пленки всегда меньше частоты мягкой моды толстой пленки (рис. 2), согласуется с экспериментальными данными, полученными методом рамановского рассеяния на многослойной структуре $\text{BaTiO}_3\text{-PbTiO}_3$ [5]. В частности, уменьшение периода сверхструктуры этой системы сдвигало положение пика, соответствующего E_{TO} -моды, в сторону низких частот. Заметим, однако, что эта многослойная структура не содержит параэлектрических слоев, так что данный эксперимент можно рассматривать лишь как иллюстрацию поведения, подобного полученному теоретически.

Теория предсказывает также наличие серии особенностей на частотной зависимости диэлектрического отклика многослойных структур, в том числе в параэлектрической фазе, которые наблюдаются в окрестностях соответствующих собственных частот колебаний поляризации в пленках (рис. 6). Видно, однако, что амплитуды этих дополнительных максимумов восприимчивости значительно меньше амплитуды основного низкочастотного максимума вблизи $\omega \sim \omega_0$ в мнимой части восприимчивости, так что их экспериментальное обнаружение может быть затруднительным.

В заключение отметим, что, поскольку в исследованной многослойной системе, где один из слоев находится в параэлектрической фазе во всем температурном интервале, слои можно рассматривать как независимые, полученные результаты могут быть справедливы как для многослойных структур, так и для изолированных пленок. В последнем случае, однако, граничные условия могут отличаться от таковых в многослойных структурах, и расчеты для сегнетоэлектрических пленок следует проводить при произвольной экстраполяционной длине подобно тому, как это было сделано для статической диэлектрической проницаемости ранее [17]. Полученные в [17] результаты расчетов для ряда значений положительных экстраполяционных длин показали, что основная особенность нулевой экстраполяционной длины заключается в максимальном значении критической

толщины $l_c = kl_0$, $k_{\max} = \pi$, тогда как для ненулевой экстраполяционной длины $k < \pi$ и, например, для $\delta = 0.6l_0$ $k = 2$.

В остальном все зависимости от толщины и температуры для разных экстраполяционных длин подобны. В связи с этим можно считать, что размерные и температурные зависимости динамической восприимчивости, полученные в этой работе, могут быть справедливыми как для многослойных систем, так и для отдельных пленок.

Приложение

$$B_3 = \frac{B_1}{30\Delta} (160h^3 - 24(240 - 97m)h^2 + 36(1280 - 792m + 43m^2)h - 27m(5120 - 4864m + 945m^2)),$$

$$B_5 = \frac{B_1}{70\Delta} (224h^3 - (6272 - 3464m)h^2 + 24(896 - 708m + 45m^2)h - 9m(3584 - 5520m + 1725m^2)),$$

$$B_7 = 8 \frac{B_1}{35\Delta} (10h^3 - 4(40 - 23m)h^2 + 3(160 - 96m - m^2)h - 9m(80 - 88m + 35m^2)).$$

Здесь введены обозначения $h = (1 + m)w$,

$$\Delta = 16h^3 - 4(160 - 71m)h^2 + 6(1152 - 992m + 173m^2)h - 9(2048 - 2496m + 848m^2 - 75m^3).$$

Интегралы $I_n(m)$ легко разложить на сумму стандартных интегралов, приведенных, например, в [14]. После несложных преобразований можно получить интересные нас выражения

$$I_3(m) = \frac{m-2}{m} I_1(m) + \frac{2}{mK(m)},$$

$$I_5(m) = \frac{m^2 - 6m + 6}{m^2} I_1(m) - \frac{6 - 4m}{m^2 K(m)},$$

$$I_7(m) = \frac{m^3 - 12m^2 + 30m - 20}{m^3} I_1(m) + \frac{18m^2 - 70m + 60}{3m^3 K(m)}.$$

Список литературы

- [1] S.L. Swartz, V.E. Wood. Cond. Matter News **1**, 5, 4 (1992).
- [2] H. Tabata, T. Kawai. Appl. Phys. Lett. **70**, 321 (1997).
- [3] E.D. Specht, H.-M. Christen, D.P. Norton, L.A. Boatner. Phys. Rev. Lett. **80**, 19, 4317 (1998).
- [4] J.C. Jiang, X.Q. Pan, W. Tian, C.D. Theis, D. Schlom. Appl. Phys. Lett. **74**, 2851 (1999).
- [5] F. Le Marrec, R. Farhi, M.El. Marssi, J.L. Dellis, M.G. Karkut, D. Arios. Phys. Rev. **B61**, R6447 (2000).

- [6] Y. Kim, R.A. Gerhardt, A. Erbil. Phys. Rev. **B55**, 14, 8766 (1997).
- [7] M.D. Glinchuk, E.A. Eliseev, V.A. Stephanovich, M.G. Karkut, R. Farhi. Cond-mat/0004258.
- [8] Y. Ishibashi, H. Orihara, D.R. Tilley. J. Phys. Soc. Jap. **67**, 9, 3292 (1998).
- [9] D.O. Neill, R.M. Bowman, J.M. Gregg. Appl. Phys. Lett. **77**, 10, 1520 (2000).
- [10] N.A. Pertsev, A.G. Zembrilgotov, A.K. Tagantsev. Phys. Rev. Lett. **80**, 9, 1988 (1998).
- [11] B.D. Qu, W.L. Zhong, R.H. Prince. Phys. Rev. **B55**, 17, 11 218 (1997).
- [12] В.Г. Вакс. Введение в микроскопическую теорию сегнето-электриков. Наука, М. (1973).
- [13] A. Deineka, M.D. Glinchuk, L. Jastrabik, G. Suchanek, G. Gerlach. Phys. Stat. Sol. (a) **175**, 443 (1999).
- [14] И.С. Градштейн, И.М. Рыжик. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. Физматгиз, М. (1963). 1100 с.
- [15] Г. Бейтмен, А. Эрдейи. Высшие трансцендентные функции. Наука, М. (1967). Т. 3. 296 с.
- [16] Р.В. Хемминг. Численные методы для научных работников и инженеров. Наука, М. (1968). 400 с.
- [17] M.D. Glinchuk, E.A. Eliseev, V.A. Stephanovich. Cond-mat/0103083.