

# Диэлектрические свойства пленок бетаин фосфита

© Е.В. Балашова, Б.Б. Кричевцов, В.В. Леманов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: balashova@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 3 июня 2008 г.)

Поликристаллические пленки бетаин фосфита выращены на монокристаллических подложках кварца и ниобата лития с предварительно нанесенными встречно-штыревыми преобразователями. С помощью поляризационного микроскопа в режиме отражения показано, что пленки состоят из больших (до 1 мм) монокристаллических блоков. Температурные зависимости емкости пленок на частотах 120 Hz–1 MHz демонстрируют сильный максимум при температуре сегнетоэлектрического фазового перехода. Исследовано влияние смещающего поля на диэлектрическую проницаемость пленок. Показано, что различия температурного поведения диэлектрической проницаемости в монокристаллах и пленках связаны с влиянием динамических деформаций подложки на пленку и присутствием эффективного деполяризующего поля.

Работа поддержана РФФИ (проекты № 07-02-01286 и 08-02-00112), программой НШ 2628.2008.2 и программой ОФН РАН.

PACS: 77.55.tf, 77.80.Bh, 77.84.Jd

## 1. Введение

Активное развитие исследований сегнетоэлектрических пленок позволило сделать их привлекательными для использования в различных областях техники. До последнего времени исследования были в основном сконцентрированы на неорганических оксидных сегнетоэлектриках со структурой перовскита, таких как  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ,  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$  и других [1]. В настоящее время возрос интерес к полимерным P(VDF–TrFE) пленкам и сверхтонким органическим пленкам, полученным методом Ленгмюра–Блоджет [2]. Органические пленки представляют собой альтернативу перовскитам для использования в устройствах памяти типа Nonvolatile Ferroelectric Random Access Memory (NV-RAM). В 70-х годах проводились исследования сегнетоэлектрических пленок TGS [3,4].

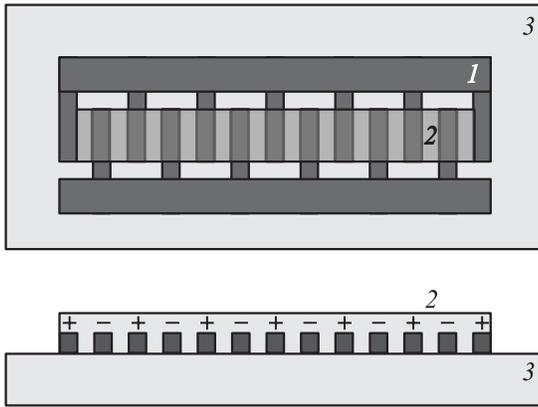
В середине 80-х годов прошлого века появилось большое число новых сегнетоэлектрических и родственных кристаллов, синтезированных на основе аминокислоты бетаин  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$  и различных неорганических кислот [5]. Эти кристаллы обладают большим разнообразием физических свойств, имеют сегнетоэлектрические, антисегнетоэлектрические, сегнетоэластические, антиферродисторсионные фазовые переходы, а также фазовые переходы в несоразмерные фазы, образуют твердые растворы. В сегнетоэлектрических кристаллах бетаин арсената (БА) диэлектрическая проницаемость достигает рекордных значений порядка  $\epsilon \sim 10^6$ . В сегнетоэлектрических кристаллах бетаин фосфита  $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COO} \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$  (BPI) и в дейтерированных кристаллах  $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COO} \cdot \text{D}_3\text{PO}_3$  (DBPI) максимум диэлектрической проницаемости может достигать значений  $10^4$ . Кристаллы BPI представляют собой соединение аминокислоты бетаин с фосфористой кислотой в соотношении 1:1. Сегнетоэлектрический фазовый пере-

ход в кристаллах BPI ( $P2_1/c \rightarrow P2_1$ ) происходит при температуре  $T_c = 200\text{--}225\text{ K}$  [6], которая увеличивается при дейтерировании вплоть до комнатной температуры для полностью дейтерированных кристаллов (DBPI) [7]. Насколько нам известно, тонкие пленки BPI ранее не исследовались. В настоящей работе приводятся результаты оптических и диэлектрических исследований пленок BPI, выращенных на подложках кварца и ниобата лития.

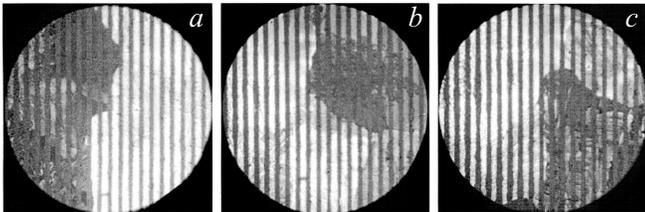
## 2. Методика измерений и экспериментальные результаты

Пленки BPI выращивались из водного раствора монокристаллов BPI методом испарения при температуре  $24^\circ\text{C}$  на подложках из монокристаллов ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3$ ) Y-среза и монокристаллического кварца ( $\text{SiO}_2$ ) Z-среза. На поверхность монокристаллических подложек предварительно методом фотолитографии были нанесены встречно-штыревые преобразователи (ВШП) из алюминия (рис. 1). Нанесение водных растворов кристаллов производилось как в области ВШП, так и непосредственно на поверхность подложек. Ширина электродов и расстояние между ними для ВШП на подложках из ниобата лития и кварца составляли 50 и  $25\ \mu\text{m}$  соответственно.

Визуализация выращенных пленок проводилась в поляризационном микроскопе на отражение. Температурные измерения емкости ВШП и тангенса диэлектрических потерь в присутствии пленки BPI, а также изучение влияния смещающего электрического поля на эти параметры проводились на частотах 0.12–100 kHz с помощью измерителя LCR-metter МИТ9216а, а на частоте 1 MHz — с помощью измерителя LCR E7-12. В исследованиях использовалась автоматизированная



**Рис. 1.** Схема расположения ВШП (1) и пленки ВРІ (2) на подложках (3) из ниобата лития и кварца. Знаки плюс и минус показывают знакопеременное распределение заряда на электродах ВШП.



**Рис. 2.** Изображения пленки ВРІ/SiO<sub>2</sub>, полученные в поляризационном микроскопе на отражение при различных позициях скрещенных поляризаторов (расстояние между электродами ВШП 25 мкм). Угол поворота скрещенных поляризаторов  $\varphi$ , °: а — 0, b — 33, с — 58.

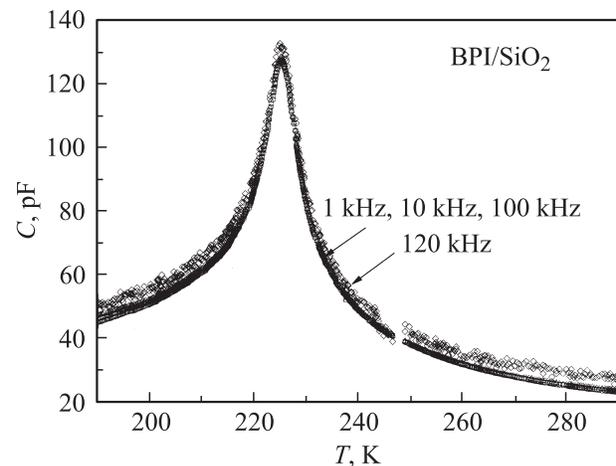
методика, позволяющая измерять диэлектрические параметры на различных частотах при изменении температуры со скоростью примерно 1 К/мин. Использование системы ВШП для измерений диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и потерь  $\text{tg } \delta$  предполагает, что главный вклад в диэлектрические параметры пленок вносит отклик на электрическое поле в плоскости пленки между электродами ВШП. Емкость ВШП без пленки ВРІ составляла  $C \cong 9.3$  пФ для кварца Z-среза и  $C \cong 40$  пФ для ниобата лития (Y-среза). Амплитуда переменного сигнала при измерениях составляла  $u_{\sim} = 0.1$  В. Толщина пленок определялась оптически с помощью микроскопа, а также при использовании профилометра и составила  $\sim 1$  мкм.

На рис. 2 представлены изображения пленки ВРІ, расположенной на поверхности кварца в области ВШП, полученные в поляризованном свете на отражение. Пластика кварца Z-среза не обладает двупреломлением и при нормальном падении линейно поляризованного света не дает просветления при вращении ее вокруг оси, нормальной к поверхности, когда поляризаторы находятся в положении погасания. Присутствие пленки на поверхности кварца приводит к появлению двупреломления. Видно (рис. 2), что при повороте кристалла

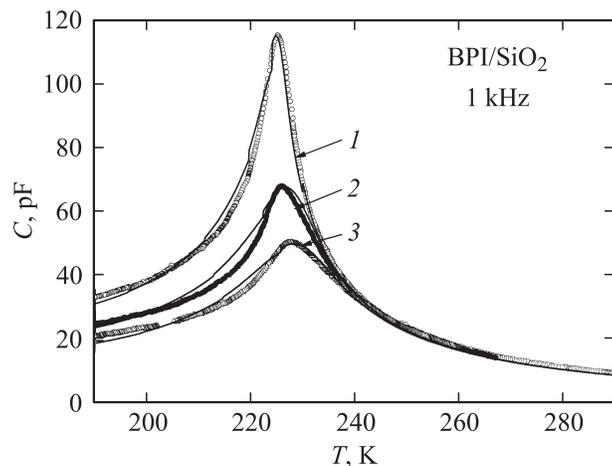
с пленкой относительно позиции скрещенных поляризаторов (или при повороте скрещенных поляризаторов относительно кристалла с пленкой) гасятся различные участки пленки. В каждом из этих участков гашение происходит при повороте на 90°. Таким образом, можно сделать вывод, что пленка ВРІ представляет собой поликристалл с размерами блоков много большими толщины пленки. Размеры блоков могут достигать  $\sim 1$  мкм, что легко видеть из рис. 1, сопоставляя их с размерами электродов ВШП и расстоянием между ними, которые в сумме составляют 50 мкм. Аналогичные результаты были получены и для пленок ВРІ на ниобате лития.

На рис. 3 показаны температурные зависимости емкости структуры ВРІ/SiO<sub>2</sub>, измеренные на электродах ВШП на частотах 120 Гц, 1, 10 и 100 кГц. При комнатной температуре емкость ВШП за счет пленки ВРІ увеличивается на 13.7 пФ и составляет 23 пФ. При понижении температуры емкость структуры значительно увеличивается и достигает максимума при температуре  $T \approx 225$  К, соответствующей температуре сегнетоэлектрического фазового перехода в объемном кристалле, а затем при дальнейшем понижении температуры уменьшается. Частотная дисперсия диэлектрической проницаемости практически отсутствует, и максимумы емкости на различных частотах не сдвигаются по температуре (рис. 3). Поскольку изменения диэлектрической проницаемости кварца в этом интервале температур незначительны, все температурные изменения емкости структуры следует отнести за счет изменения диэлектрической проницаемости в пленке ВРІ. Таким образом, диэлектрическая проницаемость пленки в максимуме увеличивается более чем в 10 раз по сравнению с комнатной температурой. Диэлектрические потери в структуре ВРІ/SiO<sub>2</sub> ниже комнатной температуры практически не меняются и характеризуются значениями, меньшими 0.02 в частотном диапазоне 120 Гц–100 кГц.

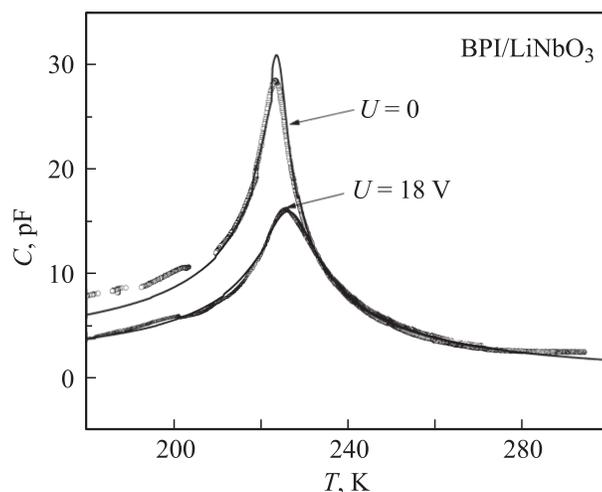
На рис. 4 и 5 представлены температурные зависимости емкости структур ВРІ/SiO<sub>2</sub> и ВРІ/LiNbO<sub>3</sub>, полу-



**Рис. 3.** Температурные зависимости емкости структуры ВРІ/SiO<sub>2</sub> на частотах 120 Гц, 1, 10 и 100 кГц.



**Рис. 4.** Температурные зависимости емкости пленки в структуре BPI/SiO<sub>2</sub>, полученные в отсутствие и при приложении смещающего поля  $U_{\pm} = 0$  (1), 9 (2) и 18 В (3). Сплошные линии показывают результаты расчета ( $a = -2.5$ ).

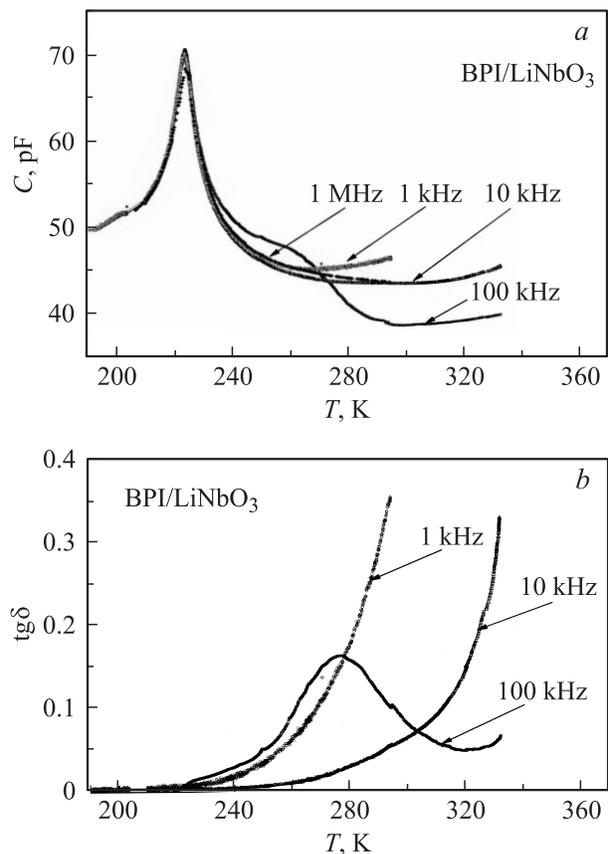


**Рис. 5.** Температурные зависимости емкости пленки в структуре BPI/LiNbO<sub>3</sub> в отсутствие и при приложении к ВШП смещающего поля  $U_{\pm} = 0$  и 18 В. Сплошные линии показывают результаты расчета ( $a = -2.5$ ).

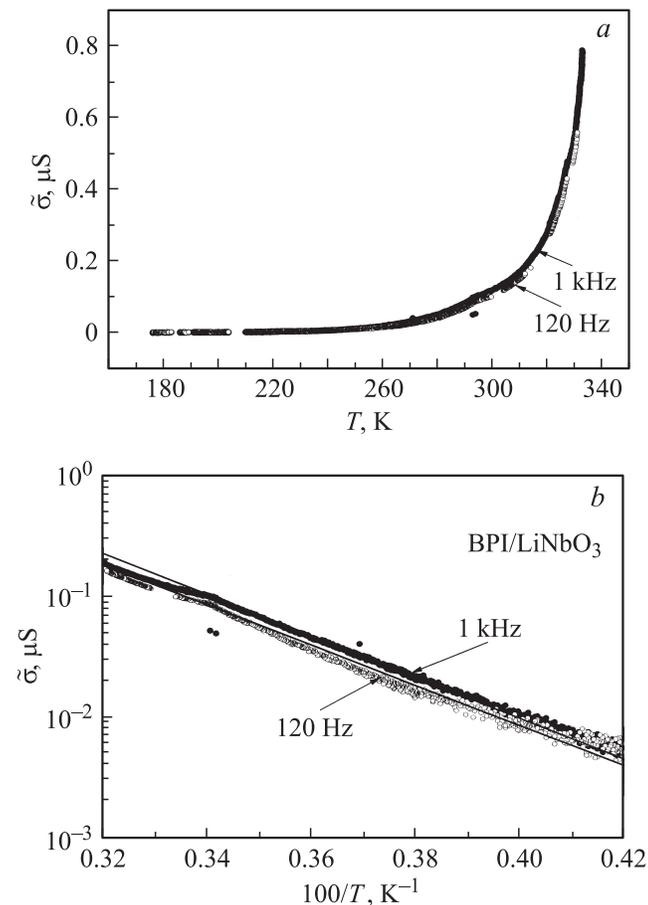
ченные в отсутствие и при приложении к ВШП смещающего поля  $U_{\pm} = 0, 9$  и 18 В. Видно, что температуры максимумов емкости в обеих структурах в отсутствие смещающего поля практически совпадают ( $T \approx 225$  К). Приложение смещающего поля приводит к уменьшению максимальной величины емкости, размытию максимума по температуре и смещению его в сторону более высоких температур, как и в объемных кристаллах BPI. При комнатной температуре емкость ВШП на LiNbO<sub>3</sub> увеличивается за счет пленки примерно на 3.8 pF. В максимуме при  $T = 225$  К величина емкости, обусловленная пленкой, увеличивается примерно на порядок, как и в структуре BPI/SiO<sub>2</sub>.

На рис. 6 показаны температурные зависимости емкости  $C$  и  $\text{tg } \delta$  структуры BPI/LiNbO<sub>3</sub> на частотах 1, 10, 100 kHz и 1 MHz. Так же как и в случае подложки из SiO<sub>2</sub>, в области максимума практически отсутствует частотная дисперсия емкости. Температура, при которой наблюдается максимум емкости, не зависит от частоты измерений. При повышении температуры выше комнатной появляется дисперсия диэлектрической проницаемости. Величина  $\text{tg } \delta$  имеет очень малые значения в области максимума емкости и уменьшается при понижении температуры на всех частотах, не превышая значения 0.01. Однако при повышении температуры выше комнатной  $\text{tg } \delta$  сильно нарастает (рис. 6, б).

Как видно из рис. 6, температурные зависимости емкости и  $\text{tg } \delta$ , измеренные на частоте 100 kHz, выпадают из общего ряда зависимостей на четырех частотах. В интервале температур 240–270 К емкость на частоте 100 kHz больше, чем на частотах 1, 10 kHz и 1 MHz, а при температурах выше 270 К — меньше, чем на других частотах. В отличие от других частот на частоте 100 kHz наблюдается максимум  $\text{tg } \delta$  при температуре примерно 270 К (рис. 6, б). Следует отметить, что емкость ВШП на ниобате лития при комнатной температуре в отсутствие пленки также на частоте 100 kHz имела меньшее значение, чем на частотах 0.12, 1, 10 kHz и 1 MHz. Таким образом, необычные температурные за-



**Рис. 6.** Температурные зависимости емкости (а) и  $\text{tg } \delta$  (б) структуры BPI/LiNbO<sub>3</sub> на частотах 1, 10, 100 kHz и 1 MHz.



**Рис. 7.** *a)* Температурные зависимости проводимости  $\tilde{\sigma} = C\omega \operatorname{tg} \delta$  структуры ВРІ/LiNbO<sub>3</sub> на частотах 120 Hz и 1 kHz в линейном масштабе. *b)* Зависимости  $\tilde{\sigma}$  от обратной температуры в полулогарифмическом масштабе.

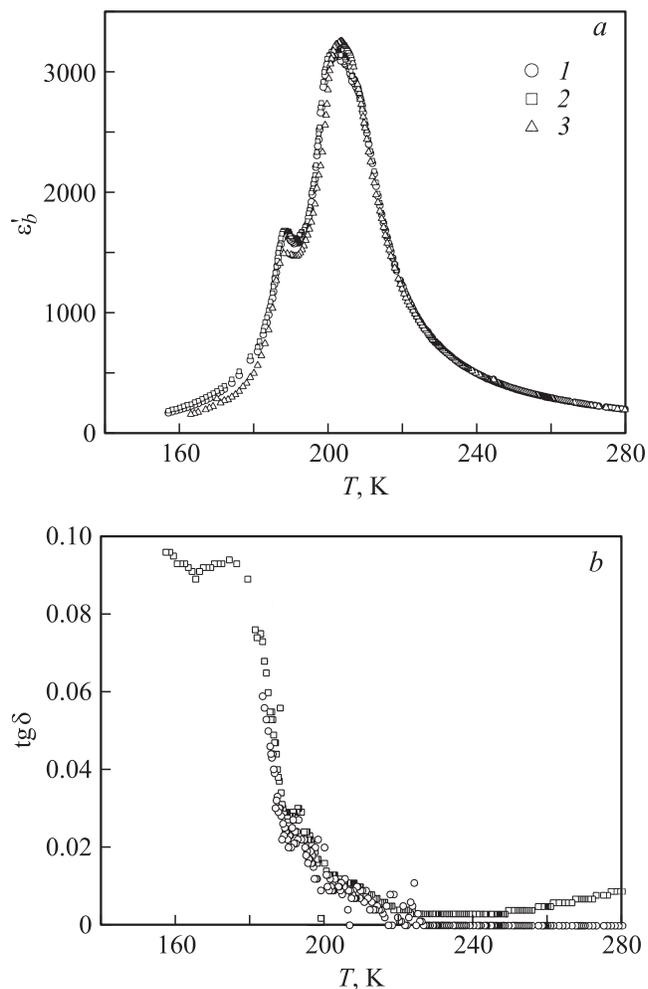
всисмости емкости и  $\operatorname{tg} \delta$  на частоте 100 kHz в структуре ВРІ/LiNbO<sub>3</sub> связаны не с пленкой ВРІ, а со свойствами подложки — пьезоэлектрического кристалла ниобата лития.

При повышении температуры в диапазоне 294–340 К величина  $\operatorname{tg} \delta$  сильно возрастает и достигает значений  $\sim 1$ . Это возрастание на частотах 120 Hz–1 kHz обратно пропорционально частоте измерительного поля. На рис. 7 показаны температурные зависимости проводимости ( $\tilde{\sigma} = C\omega \operatorname{tg} \delta$ ), полученные из температурных зависимостей  $C$  и  $\operatorname{tg} \delta$  на частотах 120 Hz и 1 kHz для структуры ВРІ/LiNbO<sub>3</sub>. Из рис. 7 видно, что кривые  $\tilde{\sigma}(T)$  на этих частотах практически совпадают. Данное обстоятельство указывает на то, что основной вклад в эти зависимости обусловлен проводимостью по постоянному току. На рис. 7, *b* зависимости  $\tilde{\sigma}$  от  $T^{-1}$  представлены в полулогарифмическом масштабе. Полученные зависимости хорошо описываются экспоненциальной функцией с энергией активации около  $10^3$  К ( $\approx 0.1$  eV), характерной для процесса термоактивационной диффузии в пленках. Наиболее вероятно, что проводимость обусловлена диффузией атомов водорода.

### 3. Обсуждение результатов

Проведенные исследования показали, что пленки ВРІ в структурах ВРІ/SiO<sub>2</sub> и ВРІ/LiNbO<sub>3</sub> представляют собой поликристалл, состоящий из монокристаллических блоков с размерами, много большими толщины пленки. При температуре  $T_c = 225$  К в пленках ВРІ происходит сегнетоэлектрический фазовый переход, аналогичный наблюдаемому в монокристаллах ВРІ. В связи с этим представляет интерес сравнить черты фазового перехода в пленках и монокристаллах.

В объемных кристаллах ВРІ сильный максимум диэлектрической проницаемости наблюдается только вдоль оси второго порядка ( $Y$ ) (рис. 8), вдоль которой появляется спонтанная поляризация при сегнетоэлектрическом фазовом переходе [6]. Перпендикулярно полярной оси диэлектрическая проницаемость не показывает заметных аномалий и имеет низкие значения. Максимум емкости в структурах ВРІ/SiO<sub>2</sub> и ВРІ/LiNbO<sub>3</sub> при температуре  $T \approx 225$  К, очевидно, обусловлен изменением диэлектрической проницаемости в пленках,



**Рис. 8.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon'_b$  (*a*) и  $\operatorname{tg} \delta$  (*b*) в объемных кристаллах ВРІ на различных частотах: 100 Hz (*1*), 1 kHz (*2*) и 1 MHz (*3*).

так как диэлектрическая проницаемость подложек не имеет заметных изменений в исследованном интервале температур, а температура максимума соответствует температуре сегнетоэлектрического фазового перехода в объемных кристаллах ВРІ. В обеих структурах величина диэлектрической проницаемости пленки в максимуме примерно на порядок превышает значение диэлектрической проницаемости пленки при комнатной температуре. Так же как и в монокристаллах, максимум емкости не сдвигается по температуре при изменении частоты измерений в широком диапазоне частот от 120 Hz до 1 MHz. При приложении смещающего поля максимумы уменьшаются по величине, размываются и сдвигаются в сторону более высоких температур, как и максимумы диэлектрической проницаемости при сегнетоэлектрическом фазовом переходе в объемном кристалле ВРІ.

В отличие от объемного кристалла ВРІ (рис. 8) фазовый переход в пленке (рис. 6, *b*) не сопровождается значительным увеличением тангенса диэлектрических потерь, связанных с движением доменных стенок. Отсутствие доменного вклада в диэлектрические потери, по-видимому, связано с тем, что сегнетоэлектрические домены в поликристаллических пленках ВРІ либо закрепляются на дефектах вблизи границы с подложкой, либо блоки, в которых поляризация ориентируется вдоль поля в плоскости пленки, являются монодоменными из-за малого значения деполяризующего фактора.

Аномальное поведение емкости  $C$  и  $\operatorname{tg} \delta$  при температурах выше температуры максимума емкости (рис. 6), наблюдающееся в структуре ВРІ/LiNbO<sub>3</sub> на частоте 100 kHz, позволяет предположить, что на частоте 100 kHz структура попадает в область резонанса, растянутого по температуре примерно на 100 K. При  $T > 270$  K измерительная частота оказывается выше резонансной, а при  $T < 270$  K — ниже. Низкая частота резонанса ( $\sim 100$  kHz) характерна для объемного электромеханического резонанса подложки, не связанного со свойствами пленки. Действительно, на частоте 100 kHz длина волны сдвиговой акустической моды в ниобате лития составляет примерно 3.6 см, при этом половина длины волны может быть соизмерима с размерами подложки. Изменение частоты резонанса с температурой связано с увеличением скорости акустических волн в ниобате лития при понижении температуры.

Таким образом, температурные, полевые и частотные зависимости емкости пленок подобны аналогичным зависимостям для объемных кристаллов ВРІ. В то же время имеется несколько различий в сегнетоэлектрической фазе: 1) в отсутствие смещающего поля емкость пленок уменьшается с температурой медленнее, чем в объемном кристалле; 2) в пленках не наблюдается доменный вклад в диэлектрические потери; 3) в пленках смещающее поле сильно уменьшает емкость не только в области  $T_c$ , но и при более низких температурах; 4) максимум температурной зависимости диэлектрической проницаемости в пленках более узкий, чем в объемном кристалле.

Для расчета диэлектрической проницаемости пленок можно использовать формулы, полученные в работе [8], для емкости ВШП, расположенного на интерфейсе между подложкой и пленкой. В случае тонкой пленки при  $\gamma_0^1 h < 1$  и расстоянии между электродами ВШП, равном ширине электрода, выражение для емкости одной пары электродов ВШП сводится к простому виду

$$C_0 = (\pi^3 w / 32) \{ \varepsilon_0 + \varepsilon_p^{\text{I}} + \varepsilon_p^{\text{I}} \operatorname{th}(\gamma_0^1 h) \}, \quad (1)$$

где  $w$  — длина электрода ВШП,  $h$  — толщина пленки,  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума,  $\varepsilon_p = [\varepsilon_{xx} \varepsilon_{zz} - \varepsilon_{zx}^2]^{1/2}$  ( $x$  — направление в плоскости подложки, перпендикулярное электродам ВШП,  $z$  — направление, перпендикулярное плоскости подложки),  $\gamma = k \varepsilon_p / \varepsilon_{zz}$  ( $k = 2\pi/\lambda$ , где  $\lambda$  — пространственный период поля ВШП). Верхние индексы I и II относятся к пленке и подложке соответственно. При комнатной температуре в кристаллах ВРІ диэлектрическая проницаемость вдоль и перпендикулярно полярной оси составляет  $\varepsilon_b \approx 160-200$  ( $\varepsilon_{xx}$ ) и  $\varepsilon_a \approx \varepsilon_c \approx 10$  ( $\varepsilon_{zz}$ ) соответственно. Для кварца  $\varepsilon_{xx} \approx \varepsilon_{zz} \approx 5$ . Значения  $\varepsilon_p$  для пленки и подложки имеют величину  $\varepsilon_p^{\text{I}} \approx 45$  и  $\varepsilon_p^{\text{II}} \approx 5$  соответственно, а величина  $\gamma_0^1 h \approx 0.28$  при толщине пленки  $h = 1 \mu\text{m}$  и  $\lambda = 100 \mu\text{m}$ . При таких значениях параметров  $\gamma_0^1 h \ll 1$ , и выражение (1) можно свести к следующему виду:

$$C_0 = (\pi^3 w / 32) (\varepsilon_0 + \varepsilon_p^{\text{I}} + \varepsilon_{xx}^{\text{I}} k h). \quad (2)$$

Полная емкость ВШП определяется произведением  $C_0$  на число пар электродов ВШП. Расчеты с использованием выражений (1) и (2) показывают, что емкость ВШП на кварце и ниобате лития в отсутствие пленки ВРІ ( $h = 0$ ) составляет 9.3 и 40 pF соответственно в согласии с измеренными значениями. Согласно расчету, присутствие пленки толщиной  $1 \mu\text{m}$  с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_{xx} = 200$  и  $\varepsilon_{zz} = 10$  увеличивает емкость ВШП на 13.7 pF на подложке кварца и на 4 pF на ниобате лития, что и наблюдается в эксперименте. Отсюда следует, что диэлектрическая проницаемость пленки ВРІ на кварце при комнатной температуре близка к значениям диэлектрической проницаемости объемного кристалла ВРІ вдоль моноклинной оси  $b$ . Это означает, что ось  $b$  в монокристаллических блоках пленки ориентирована приблизительно перпендикулярно штырям ВШП.

Использование формулы (2) справедливо только при малых значениях  $\gamma_0^1 h < 0.5$ , когда нелинейность функции  $\operatorname{th}(\gamma_0^1 h)$  несущественна. При больших значениях аргумента линейная связь между  $C$  и  $\varepsilon_{xx}$  отсутствует. Увеличение диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_{xx}$  в области  $\gamma_0^1 h > 0.5$  будет сопровождаться более медленным ростом емкости ВШП. Как показывает расчет, для пленки толщиной  $1 \mu\text{m}$  на SiO<sub>2</sub> и при  $\lambda = 100 \mu\text{m}$  пропорциональность между  $C$  и  $\varepsilon_{xx}$  будет существенно сказываться при значениях  $\varepsilon_{xx} > 1500$  (при  $\varepsilon_{xx} = 2000$  расчет по формуле (1) дает величину емкости на 15% меньше, чем по формуле (2)). Это обстоятельство

следует иметь в виду при описании температурных зависимостей диэлектрической проницаемости пленок, поскольку величина  $\varepsilon_{xx}$  в области фазового перехода может превышать это значение. Однако максимальные значения диэлектрической проницаемости наблюдаются только в узком температурном интервале вблизи  $T_c$ . При температурах на несколько градусов выше или ниже  $T_c$  диэлектрическая проницаемость ВРІ значительно уменьшается, и условие  $\gamma_0^1 h < 0.5$  выполняется. В случае пленки ВРІ на  $\text{LiNbO}_3$ , когда  $\lambda = 200 \mu\text{m}$ , условие  $\gamma_0^1 h < 0.5$  заведомо выполняется, и для описания температурных зависимостей емкости ВШП можно пользоваться выражением (2).

Как показано в [9,10], сегнетоэлектрический фазовый переход при  $T = T_{c2} = 200\text{--}225 \text{ K}$  в объемных кристаллах ВРІ является триггерным и стимулируется параметром порядка  $\eta$  высокотемпературного антиферродисторсионного фазового перехода ( $T_{c1} = 355 \text{ K}$ ), близкого к трикритической точке. Для анализа температурных зависимостей емкости структур за счет изменения диэлектрической проницаемости в пленках ВРІ воспользуемся термодинамическим потенциалом, уже использованном в [9,10] для описания диэлектрических свойств объемных кристаллов ВРІ, и учтем в нем упругую и стрикционную энергии

$$F = \frac{1}{2} \alpha_1 \eta^2 + \frac{1}{6} \gamma_1 \eta^6 + \frac{1}{2\chi_0} P^2 + \frac{1}{4} \beta_2 P^4 + \frac{1}{2} \xi \eta^2 P^2 - \frac{1}{2} s_0 \sigma^2 - QP^2 \sigma - PE, \quad (3)$$

где  $\alpha_1 = \lambda_1(T - T_{c1})$ ,  $\beta_1 = 0$ ,  $\beta_2 > 0$ ,  $\xi < 0$ ,  $\mathbf{E}$  — макроскопическое поле,  $\chi_0$  и  $s_0$  — фоновые диэлектрическая восприимчивость и упругая податливость,  $P$  — поляризация,  $\sigma$  — напряжение,  $Q$  — константа электрострикции.

Термодинамический потенциал (3) может быть приведен к безразмерному виду

$$f = \frac{1}{2} ta^2 q^2 + \frac{1}{6} q^6 - ap^2 + \frac{1}{2} p^4 - q^2 p^2 - \frac{1}{2} \varpi^2 - \Delta s^{1/2} p^2 \varpi + 2ape, \quad (4)$$

где  $t = (T - T_c)/\Delta T$  — приведенная температура,  $\Delta T = \frac{\gamma_1}{\lambda_1 \chi_0^2 \xi^2}$  определяет температурный интервал устойчивости параэлектрической антиферродисторсионной фазы ( $q \neq 0$ ,  $p = 0$ ) (в кристаллах ВРІ  $\Delta T = T_{c1} - T_{c2}$  [10]),  $f = F \frac{8\beta_2^3 \gamma_1^2}{\xi^6}$ ,  $q^2 = \frac{2\beta_2 \gamma_1}{\xi^2} \eta^2$ ,  $p^2 = -\frac{2\beta_2^2 \gamma_1}{\xi^3} p^2$ ,  $e = \frac{\sqrt{2\gamma_1 \beta_2 \chi_0}}{(-\xi)^{3/2}} \mathbf{E}$ ,  $\varpi^2 = \frac{8s_0 \beta_2^3 \gamma_1^2}{\xi^6} \sigma$ ,  $\Delta s = \frac{2Q^2}{s_0 \beta_2}$  — относительная величина скачка упругой податливости при  $T_{c2}$ . Безразмерный параметр  $a = \frac{2\beta_2 \gamma_1}{\chi_0 \xi^3} < 0$  определяет область устойчивости смешанной полярной фазы ( $q \neq 0$ ,  $p \neq 0$ ) и род триггерного сегнетоэлектрического фазового перехода. Вся информация о поляризационном

отклике кристалла и близости сегнетоэлектрического фазового перехода к трикритической точке заключена в величине безразмерного параметра  $a$ . (В объемных кристаллах ВРІ  $a = -2.5$  [10]).

Включение упругой и стрикционной энергии в потенциалы (3) и (4) позволяет учесть в поляризационном отклике влияние деформации пленки за счет подложки [11]. Уравнения состояния с учетом деформации пленки подложкой принимают следующий вид:

$$\begin{aligned} u_s &= +\varpi + \Delta s^{1/2} p^2, \\ q(ta^2 + q^4 - 2p^2) &= 0, \\ p(-a + p^2 - q^2 - \Delta s^{1/2} \varpi) &= -ae, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $u_s$  — деформация, создаваемая в пленке подложкой. Из уравнений состояний (5) получаем следующее уравнение состояний в фазе ( $q \neq 0$ ,  $p \neq 0$ ):

$$-ap + (1 + \Delta s)p^3 - \Delta s^{1/2} u_s p - p\sqrt{2p^2 - ta^2} = -ae. \quad (6)$$

Из уравнения состояния (6) получаем выражение для диэлектрической восприимчивости

$$\chi = \frac{\chi_0 \left( -a + \Delta s^{1/2} p \frac{\partial u_s}{\partial e} \right) \sqrt{2p^2 - ta^2}}{\left[ \left( -a - \Delta s^{1/2} u_s + 3(1 + \Delta s)p^2 \right) \times \right. \\ \left. \times \sqrt{2p^2 - ta^2} - 4p^2 + ta^2 \right]}. \quad (7)$$

Поскольку пленки ВРІ на различных подложках имеют примерно одинаковую температуру максимума диэлектрической проницаемости, близкую к температуре сегнетоэлектрического перехода в объемном кристалле ВРІ, можно пренебречь влиянием статической деформации подложки на пленку и положить  $u_s \approx 0$  в отсутствие смещающего поля. При приложении смещающего поля к ВШП за счет пьезоэффекта в пьезоэлектрической подложке возникают периодические в соответствии с периодом ВШП деформации, воздействующие на пленку. Влияние этих постоянных во времени, но периодических в пространстве деформаций может приводить к периодическому в пространстве изменению температуры фазового перехода в пленке в зависимости от знака и величины деформации и проявляться в уширении максимума диэлектрической проницаемости. Однако заметного уширения максимума не наблюдается, напротив, пик диэлектрической проницаемости уже, чем в объемном кристалле. Кроме статических деформаций возможно влияние на поляризационный отклик динамических деформаций пьезоэлектрической подложки, меняющихся во времени и в пространстве под действием измерительного поля. Влияние динамических деформаций на диэлектрическую проницаемость пленки, как видно из (7), определяется выражением  $\Delta s^{1/2} p \partial u_s / \partial e$ . Это выражение представляет собой произведение пьезокоэффициентов в пленке и подложке в относительных единицах. В размерных единицах оно имеет вид  $QPd_s/s_0$ , гдк  $d_s$  —

пьезокоэффициент подложки,  $QP/s_0 = h_f$  — пьезокоэффициент пленки, обусловленный линеаризованной электрострикцией. Отметим, что при таком подходе пленка является свободной относительно статических деформаций и зажатой относительно динамических деформаций. Деформация пленки осуществляется только за счет динамических деформаций подложки.

Вклад динамических деформаций должен зависеть от доменного состояния пленки. Рассмотрим влияние динамических деформаций при двух вариантах доменного состояния пленки ВРІ в сегнетоэлектрической фазе: 1) пленка является монодоменной; 2) пленка имеет периодическую доменную структуру в соответствии с периодом смещающего поля, приложенного к ВШП.

Переменное электрическое поле, создаваемое ВШП в пленке, можно приближенно описать выражением

$$E(x, t) = E_0 \cos(\omega t) M(kx), \quad (8)$$

где  $M(kx)$  — функция типа меандра, описывающая пространственное распределение поля ( $M(kx) = 0$ , когда координата  $x$  находится на электродах ВШП, и  $M(kx) = \pm 1$ , когда  $x$  находится между электродами),  $k = 2\pi/\lambda$ ,  $\lambda$  — период поля ВШП,  $E_0$  — амплитуда электрического поля. Постоянное смещающее поле  $E_{dc}$ , приложенное к ВШП, будет иметь то же пространственное распределение, что и  $E$ , т.е. описываться функцией  $M(kx)$ . Пренебрегая эффектами рассеяния, можно считать, что эти поля в пленке имеют только одну компоненту, направленную вдоль оси  $x$ .

Монодоменное состояние пленки характеризуется однородной спонтанной поляризацией  $P = P_0$  в плоскости пленки. Переменное электрическое поле, прикладываемое к электродам ВШП, создает в подложке и соответственно в пленке динамические деформации  $u_{sd} = dE_0 \cos(\omega t) M(kx)$ , где  $d_s$  — коэффициент пьезоэффекта подложки. Суммарное изменение поляризации в пленке определяется как электрическим полем  $E$ , так и внешними динамическими деформациями за счет пьезоэффекта в пленке и имеет вид

$$\Delta P(t, x) = (\chi + d_s e_f) E_0 \cos(\omega t) M(kx), \quad (9)$$

где  $\chi$  — диэлектрическая восприимчивость,  $e_f = \chi_0 h_f$  — пьезокоэффициент пленки, возникающий за счет линеаризации электрострикции. Из (9) следует, что оба вклада в изменение поляризации синхронизированы как во времени, так и в пространстве с переменным электрическим полем (8). Это означает, что вклад в емкость ВШП от изменяющейся во времени поляризации и  $\Delta P(t)$ , пропорциональной  $M(kx)$ , в данном случае определяется параметром  $\chi + e_f d_s$ .

Полидоменное состояние, создаваемое постоянным полем, приложенным к ВШП, характеризуется периодическим изменением направления поляризации  $P = P_0 M(kx)$ . В этом случае изменяется вклад в поляризацию за счет динамической деформации, который будет менять знак в соответствии с изменением направления

поляризации. Суммарное изменение поляризации будет выражаться следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta P(t, x) &= \chi E_0 \cos(\omega t) M(kx) + e_f d_s E_0 \cos(\omega t) M(kx)^2 \\ &= (\chi + e_f d_s M(kx)) E_0 \cos(\omega t) M(kx). \end{aligned} \quad (10)$$

Как следует из (10), вклад динамической деформации в изменение поляризации не синхронизирован в пространстве с изменением электрического поля (8). Вклад пленки в емкость ВШП будет определяться величиной  $\chi$ , а знакопеременный вклад динамических деформаций исчезает при суммировании по  $x$ .

Таким образом, вклад динамических деформаций, создаваемых подложкой в емкость ВШП, обусловленную пленкой, может быть существенным только в случае монодоменного состояния сегнетоэлектрической пленки. Образование периодической доменной структуры полностью исключает эффект динамических деформаций.

Выражение (7) для диэлектрической восприимчивости соответствует случаю монодоменной сегнетоэлектрической пленки, когда вклад динамических деформаций описывается членом  $\Delta s^{1/2} p \partial u_s / \partial e$ . В случае полидоменной пленки с периодом доменной структуры, равной периоду ВШП, этот член в (7) следует заменить следующим:  $\Delta s^{1/2} p(1 - 2\nu) \partial u_s / \partial e$ , учитывая домены с отрицательным ( $\nu$ ) и с положительным ( $1 - \nu$ ) направлением поляризации.

Для пленок ВРІ экспериментально наблюдаемые максимумы диэлектрической проницаемости оказались более узкими, чем рассчитанные по формуле (7) с учетом воздействия подложки. Это не может быть связано с присутствием или отсутствием вклада динамических деформаций, поскольку он мал вблизи фазового перехода, где мала спонтанная поляризация. Сужение диэлектрических аномалий может быть связано с присутствием деполяризирующего поля, уменьшающего внешнее поле  $e$  на величину  $(e - np)$ , пропорциональную величине  $n$  — эффективного деполяризирующего фактора, выраженного в относительных единицах ( $n = 4\pi N \chi_0$ ). Выражение (7) для диэлектрической восприимчивости с учетом динамических деформаций и деполяризирующего фактора принимает следующий вид:

$$\chi = \frac{\chi_0 \left( -a + \Delta s^{1/2} p(1 - 2\nu) \frac{\partial u_s}{\partial e} \right) \sqrt{2p^2 - ta^2}}{\left[ (-a(1+n) + 3(1+\Delta s)p^2) \times \sqrt{2p^2 - ta^2} - 4p^2 + ta^2 \right]}, \quad (11)$$

где  $p(t)$  рассчитывается из уравнения состояния (6). В отсутствии смещающего поля величину  $\chi(0)$  в полярной смешанной фазе ( $q \neq 0, p \neq 0$ ) можно получить из выражения (11) при использовании значений  $p(t)$ , рассчитанных из (6) при  $e = 0$ , а в параэлектрической антиферродисторсионной фазе ( $q \neq 0, p = 0$ ) — из (11) при  $p(t) = 0$ . Для получения диэлектрической восприимчивости в поле  $\chi(E)$  с помощью выражения (11), значения  $p(t)$  численно рассчитываются из уравнения состояния (6) при  $e \neq 0$ .

На рис. 4, 5 представлены рассчитанные с помощью выражения (11) температурные зависимости емкости в различных смещающих полях для структур ВРІ/SiO<sub>2</sub> и ВРІ/LiNbO<sub>3</sub> соответственно. Хорошее согласие между экспериментальными и рассчитанными зависимостями получено при учете: 1) степени монодоменности пленки; 2) динамических деформаций; 3) деполяризующего поля. В отсутствие смещающего поля предполагалось, что пленка монодоменна ( $\nu = 0$ ), и соответственно полностью учитывался вклад динамических деформаций. При приложении смещающего поля наилучшее описание экспериментальных кривых достигалось при  $\nu \neq 0$ . В максимальном поле величина  $\nu$ , определяющая объем доменов противоположного знака, составляла 25%. В меру этого учитывался вклад динамических деформаций. Величина эффективного деполяризующего фактора в обеих структурах оказалась малой  $N \cong 0.001$ . Можно предположить, что небольшое деполяризующее поле связано с появлением нескомпенсированных связанных зарядов на свободной границе пленок.

Таким образом, нами впервые получены пленки ВРІ, состоящие из крупных монокристаллических блоков. Исследования показали, что направления спонтанной поляризации в различных блоках пленки распределены не случайным образом, а находятся в плоскости пленки, близки друг к другу и приблизительно перпендикулярны электродам ВШП. Это возможно в тех случаях, когда моноклинная ось второго порядка, вдоль которой появляется спонтанная поляризация, в различных блоках приблизительно одинаково ориентирована в плоскости пленки, но различные блоки могут быть разориентированы в плоскости, перпендикулярной направлению спонтанной поляризации. Сильные, неразмытые максимумы диэлектрической проницаемости, наблюдающиеся в пленках, свидетельствуют о достаточно высоком качестве пленок, которое не уступает объемным образцам.

## Список литературы

- [1] M. Dawber, K.M. Rabe, J.F. Scott. *Rev. Mod. Phys.* **77**, 1083 (2005).
- [2] S. Ducharme, S.P. Palto, V.M. Fridkin. In: *Ferroelectric and dielectric thin films* / Ed. H.S. Nalwa. Academic, San Diego (2002). P. 545.
- [3] P. Wurfel, I.P. Batra, J.T. Jacobs. *Phys. Rev. Lett* **30**, 1218 (1973).
- [4] P. Wurfel, I.P. Barta. *Phys. Rev. B* **8**, 5126 (1973).
- [5] J. Albers. *Ferroelectrics* **78**, 3 (1988).
- [6] J. Albers, A. Klöpperpieper, H.J. Rother, S. Haussühl. *Ferroelectrics* **81**, 27 (1988).
- [7] J. Banys, R. Sobiestianskas, G. Völkel, C. Klimm, A. Klöpperpieper. *Phys. Status Solidi A* **155**, 541 (1996).
- [8] G.S. Kino, R.S. Wagers. *J. Appl. Phys.* **44**, 1480 (1973).
- [9] E.V. Balashova, V.V. Lemanov. *Ferroelectrics* **285**, 179 (2003).
- [10] Е.В. Балашова, В.В. Леманов, А. Klöpperpieper. *ФТТ* **44**, 1522 (2002).
- [11] N.A. Pertsev, A.G. Zembilgotov, A.K. Tagantsev. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1988 (1998).