

06,10

## Исследование динамики решетки макро-, микро- и наноструктурированного титаната бария методом спектроскопии комбинационного рассеяния света

© О.А. Маслова<sup>1</sup>, Ф.В. Широков<sup>1</sup>, Ю.И. Юзюк<sup>1</sup>, M.El Marssi<sup>2</sup>, M. Jain<sup>3</sup>, N. Ortega<sup>4</sup>, R.S. Katiyar<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Южный федеральный университет,  
Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup> Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Université de Picardie Jules Verne,  
Amiens Cedex, France

<sup>3</sup> Department of Physics, University of Connecticut,  
Hillside Road, Storrs, USA

<sup>4</sup> Department of Physics and Institute for Functional Nanomaterials,  
University of Puerto Rico, San Juan, USA

E-mail: yuzyuk@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 17 июня 2013 г.)

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света исследованы температурные зависимости компонент мягкой сегнетоэлектрической моды  $A_1$  (2TO) и  $E$  (1TO) при фазовых переходах в монокристалле, керамике, поликристаллической и эпитаксиальной тонких пленках титаната бария, а также сверхрешетки, состоящей из чередующихся слоев титанатов бария и стронция. В монокристалле наблюдались резкие изменения частот мягких мод при фазовых переходах между тетрагональной, орторомбической и ромбоэдрической фазами. В керамике и поликристаллической пленке наблюдалось сглаживание температурных зависимостей мягких мод и сосуществование фаз. В эпитаксиальной пленке последовательность структурных превращений кардинально отличается от наблюдаемой в монокристалле, а в сверхрешетке сегнетоэлектрическая фаза стабильна вплоть до 550 К.

Работа проведена в рамках реализации госконтракта Министерства образования и науки № 14.A18.21.0740.

### 1. Введение

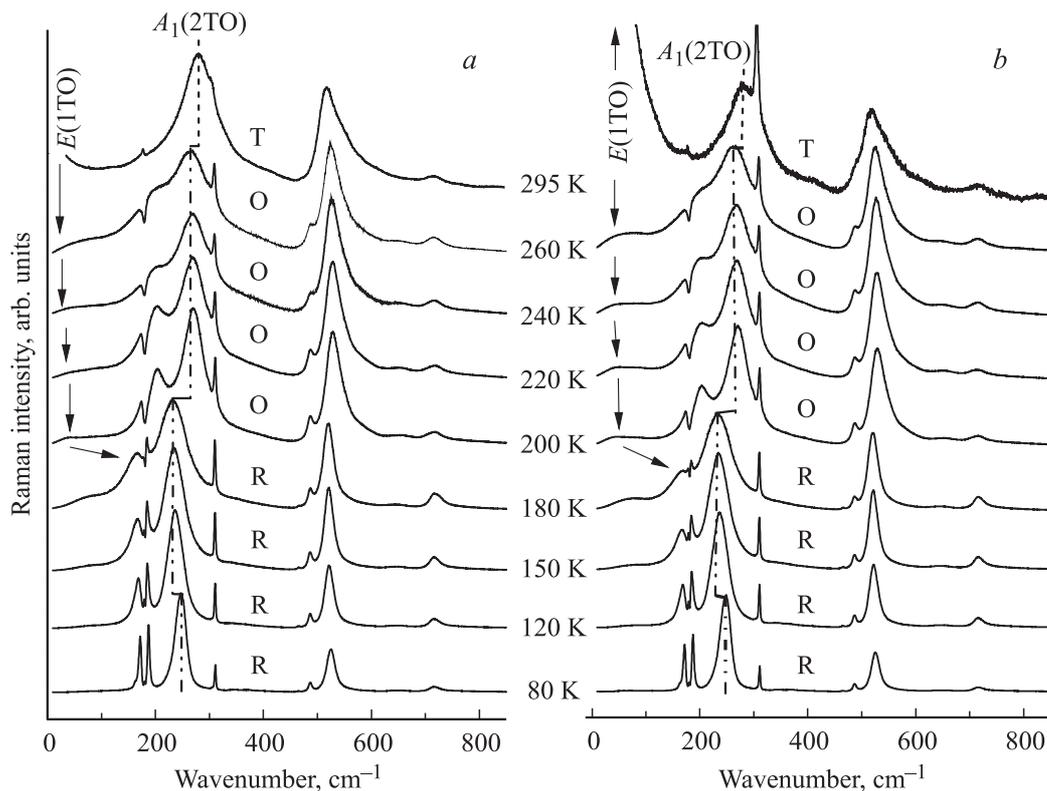
Сегнетоэлектрические материалы на основе титаната бария (BT) обладают целым рядом уникальных электрических и оптических характеристик, перспективных для практических применений в различных областях функциональной электроники [1–7]. Спонтанная поляризация, диэлектрическая проницаемость и диэлектрическая нелинейность, пьезоэлектрические и пироэлектрические свойства функциональных сегнетоэлектриков во многом зависят от способа их создания. В последние годы все чаще исследуются наноразмерные материалы BT: наночастицы, тонкие пленки и сверхрешетки [8–12], поскольку их свойства и характер структурных превращений существенно отличаются от тех, что наблюдаются в объемных кристаллах и керамике [13–21]. Влияние размеров кристаллитов на последовательность фазовых переходов наглядно продемонстрировано в работе [9] на примере крупно- (средний размер зерна — несколько микрон) и нано- (с размерами частиц 35 nm) зернистой керамики BT. В первом случае спектры комбинационного рассеяния света (KPC) и температуры фазовых переходов совпадают с известными для кристаллов, а во втором между тетрагональной и орторомбической фазами имеет место диффузный фазовый переход с сосуществованием фаз, и температура перехода из тетрагональной в кубическую фазу понижается до 378 К.

В пленках сегнетоэлектрическое состояние наблюдается вплоть до толщин в несколько нанометров. Исследования динамики решетки, выполненные методом спектроскопии микроKPC в эпитаксиальных пленках и сверхрешетках сегнетоэлектриков, показали, что двумерные напряжения приводят к повышению температуры перехода в параэлектрическую фазу. Более того, последовательность фазовых переходов в эпитаксиальных гетероструктурах может принципиально отличаться от последовательности в объемных аналогах [10–12].

В настоящей работе проведено сравнительное исследование кристалла, керамики, поликристаллической и эпитаксиальной пленок BT и сверхрешетки состава  $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  (BT/ST) методом спектроскопии микроKPC в широком диапазоне температур. Выполнен сравнительный анализ реализующихся последовательностей фазовых переходов в перечисленных выше объектах на основании исследования поведения компонент мягкой моды в спектрах KPC.

### 2. Экспериментальная часть

Монокристалл BT, используемый в нашей работе, был выращен на затравке в приповерхностном слое раствора-расплава (top-seeded-solution growth). Керамический образец BT изготовлен посредством традиционной технологии твердофазного синтеза. Размер кри-



**Рис. 1.** Спектры КРС монокристалла ВТ *a*) в диагональной (*VV*) и *b*) скрещенной (*HV*) геометриях рассеяния при различных температурах. Штрихпунктирной линией показано смещение моды  $A_1(2TO)$ . Стрелками указана трансформация  $E(1TO)$  мягкой моды. Обозначения фаз: Т — тетрагональная, О — орторомбическая, R — ромбоэдрическая.

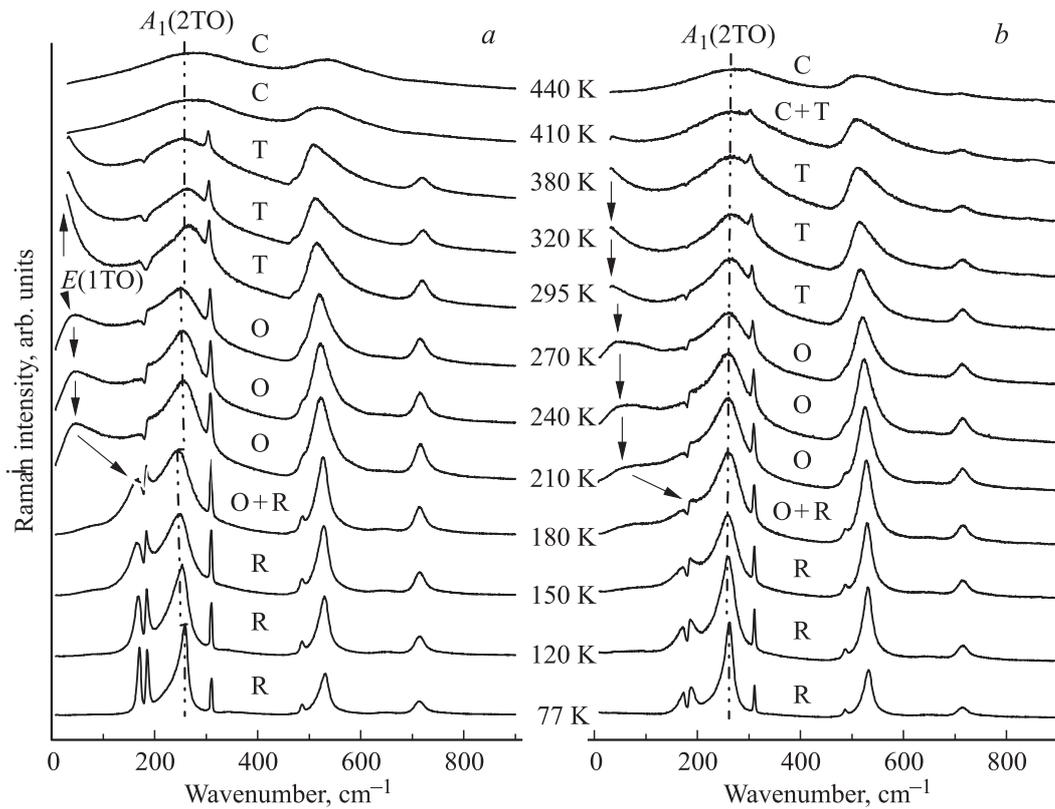
сталлитов керамики варьировался от 0.5 до 2  $\mu\text{m}$ . Поликристаллическая пленка ВТ на платиновой подложке (ВТ/Pt) получена золь-гель методом [22,23]. Размер кристаллитов этой пленки варьировался от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров. Эпитаксиальная пленка ВТ толщиной 500 nm на подложке (001) MgO (ВТ/MgO) была выращена методом импульсного лазерного напыления (pulsed laser deposition) [11]. Этот же способ синтеза применялся и для получения сверхрешетки ВТ/ST, осажденной на подложку MgO путем попеременной фокусировки пучка лазерного излучения на стехиометрические мишени ВТ и ST [24,25]. Толщина пленки составляла 600 nm, а число элементарных ячеек в каждом слое сверхрешетки ВТ/ST равнялось 10.

Спектры КРС возбуждались поляризованным излучением аргонового лазера ( $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ ) и регистрировались спектрометром Jobin Yvon T64000, оснащенный CCD-детектором. Возбуждающее излучение фокусировалось на образец с помощью оптического микроскопа Olympus. В зависимости от объектива диаметр сфокусированного лазерного пучка на поверхности образца варьировался от 1 до 3  $\mu\text{m}$ . Все температурные измерения проводились в режиме нагревания. Низкотемпературные измерения проводились с использованием азотного криостата Linkam FSDC 196 с температурной стабильностью  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Высокотемпературные измерения

выполнялись в оптической микрорешетке Linkam TS 1500, обеспечивающей температурную стабильность  $\pm 1.5^\circ\text{C}$ . Все спектры были получены в геометрии обратного рассеяния. Для эпитаксиальной пленки ВТ и сверхрешетки ВТ/ST регистрация спектров осуществлялась в геометриях „рассеяния от торца пленки“ (side-view backscattering) [26]  $Y(ZX)\bar{Y}$  и  $Y(ZZ)\bar{Y}$ , при которых ориентация волнового вектора и поляризации падающей и рассеянной волн соответствовали кристаллографическим осям кубической подложки:  $X \parallel [100]$ ,  $Y \parallel [010]$ ,  $Z \parallel [001]$ . Для всех спектрограмм, приведенных в настоящей работе, произведена коррекция интенсивности с учетом фактора температурной заселенности.

### 3. Результаты и обсуждение

Фазовый переход из параэлектрической кубической в сегнетоэлектрическую тетрагональную фазу в кристаллах ВТ исследовался неоднократно [13–17]. Правила отбора для спектров КРС во всех фазах ВТ также хорошо известны [12]. В кубической фазе этого соединения с симметрией  $O_h^1$  все оптические моды в КРС запрещены, однако в экспериментальных спектрах КРС [15–17] в кубической фазе ВТ всегда наблюдаются две широкие полосы с максимумами 260 и 530  $\text{cm}^{-1}$ . Далее рассмот-



**Рис. 2.** Температурная зависимость спектров КРС двух различных материалов на основе ВТ: *a*) керамики и *b*) поликристаллической пленки на Pt подложке. Стрелками указана трансформация мягкой моды  $E(1TO)$ . Штрихпунктирной линией показано частотное изменение моды  $A_1(2TO)$ . Обозначения фаз: С — кубическая, Т — тетрагональная, О — орторомбическая, R — ромбоэдрическая.

рим лишь спектры КРС низкосимметричных модификаций кристалла ВТ. На рис. 1 показаны спектры микроКРС полидоменного монокристалла ВТ, полученные при температурах в интервале от 295 до 80 К в диагональной ( $VV$ ) и скрещенной ( $HV$ ) геометриях рассеяния. В сегнетоэлектрической тетрагональной фазе при 295 К спектры обеих геометрий рассеяния довольно хорошо различаются, несмотря на доменную структуру, т.к. в выбранном рассеивающем объеме не происходит полной деполяризации на доменных стенках. Ниже температуры перехода в орторомбическую фазу спектры имеют практически одинаковые профили, что обусловлено случайной ориентацией доменов в рассеивающем объеме.

Изменения, наблюдаемые в спектрах с понижением температуры, связаны с последовательными фазовыми переходами в кристалле. Так, при температуре 295 К спектры частично соответствуют правилам отбора для тетрагональной фазы, в которой широкое крыло, располагающееся в низкочастотной области спектров и относящееся к двукратно вырожденной передемпфированной (*overdamped*) компоненте мягкой моды  $E(1TO)$ , ярко выражено в геометрии  $HV$ . Согласно различным оценкам [16], частота данной моды в монокристаллах ВТ варьируется в пределах  $35 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ , а полуширина  $85\text{--}115 \text{ cm}^{-1}$ . Полносимметричная компонента мягкой

моды  $A_1(2TO)$  имеет частоту  $\sim 280 \text{ cm}^{-1}$  и доминирует в диагональной геометрии рассеяния  $VV$ .

В температурном диапазоне 260–200 К, соответствующем орторомбической фазе, компоненты мягкой моды, возникающие из  $E(1TO)$ -моды тетрагональной фазы, наблюдаются как недодемпфированные (*underdamped*) линии в  $VV$  и  $HV$  спектрах. Полуширины всех линий уменьшаются и интерференционный провал около  $180 \text{ cm}^{-1}$ , обусловленный взаимодействием мод  $A_1(TO)$ -типа, более четко выражен. Переход в орторомбическую фазу подтверждается и характерным скачкообразным уменьшением частоты  $A_1(2TO)$ -компоненты [21].

Ниже 200 К деполяризация спектров усиливается, т.к. симметрия кристалла понижается до ромбоэдрической, и доменная структура усложняется. При переходе из орторомбической в ромбоэдрическую фазу частота компоненты  $E(1TO)$  резко увеличивается и достигает по некоторым оценкам  $250 \text{ cm}^{-1}$  [21], что, по-видимому, связано с упорядочением ионов Ti в кубической ячейке, и, как следствие, ужесточением данной моды.

На рис. 2 приведены температурные зависимости неполяризованных спектров КРС керамики ВТ и поликристаллической пленки ВТ/Pt. Две широкие полосы с максимумами около  $270$  и  $525 \text{ cm}^{-1}$ , возникаю-

щие в спектрах крупнозернистой керамики при 410 К (рис. 2, *a*), аналогичны тем, что наблюдаются в спектрах кристалла ВТ при переходе в параэлектрическую кубическую фазу [13–17]. При переходе в тетрагональную фазу на фоне этих широких полос появляются активные в КРС узкие линии, а в низкочастотной области видна передемпфированная  $E(1TO)$  компонента мягкой моды. Ее поведение в спектрах керамики практически сопоставимо с тем, что наблюдалось в кристалле в тех же температурных интервалах. Отметим, что при переходе между орторомбической и ромбоэдрической фазами изменения частоты  $A_1(2TO)$  моды не столь четко выражены, как в кристалле, что, по-видимому, обусловлено сосуществованием фаз в некотором температурном интервале вблизи 180 К.

Спектры КРС пленки ВТ/Pt (рис. 2, *b*) во всех фазах сходны со спектрами керамики. Однако, при 410 К в пленке наблюдается сосуществование фаз, т.к. в спектре присутствуют дополнительные линии при 304 и 713  $\text{cm}^{-1}$ , указывающие на наличие тетрагональной фазы в образце. Объяснить это можно наличием в мелкозернистой поликристаллической пленке большого количества дефектов на границах зерен и сохранением полярных наноразмерных областей на несколько десятков градусов выше температуры перехода, известной для кристалла, которая по разным данным варьируется от 393 до 403 К. Стоит также отметить и температурное поведение компоненты  $A_1(2TO)$ , частота которой, в отличие от монокристалла и керамики, меняется монотонно, что, по-видимому, обусловлено сосуществованием фаз в широких температурных интервалах. Следует отметить, что полуширина линий в районе 180  $\text{cm}^{-1}$  в спектрах пленки ВТ/Pt несколько больше, чем в керамике, что свидетельствует о дефектности кристаллической структуры.

На рис. 3 приведены спектры КРС гетероэпитаксиальной пленки ВТ/MgO для нескольких геометрий рассеяния при комнатной температуре. Обычно гетероэпитаксиальные пленки обнаруживают более простую доменную структуру [11–12], что позволяет, в отличие от кристалла, керамики или поликристаллических пленок, исследовать их поляризованные спектры КРС. Правила отбора для спектров КРС  $c$ -доменной (ось четвертого порядка перпендикулярна подложке) пленки с симметрией  $C_{4v}$  позволяют наблюдать моды типа  $A_1$  в геометриях рассеяния, связанных с компонентами  $a_{xx}$ ,  $a_{yy}$  и  $a_{zz}$  тензора рассеяния, а моды  $E$ -типа разрешены только для компонент  $a_{zx}$  и  $a_{zy}$ . В геометрии рассеяния, связанной с компонентой  $a_{xy} = a_{yx}$ , нет мод, разрешенных в КРС для  $c$ -доменной тетрагональной сегнетоэлектрической фазы. В нашем случае, спектры, полученные в диагональных и скрещенных геометриях рассеяния, достаточно хорошо поляризованы. Спектры, полученные в геометриях рассеяния  $Y(ZZ)\bar{Y}$  и  $Y(XX)\bar{Y}$  практически не отличаются, а наличие интенсивного спектра в геометрии  $Z(XY)\bar{Z}$  позволяет сделать вывод о том, что в данной пленке поляризация падающего

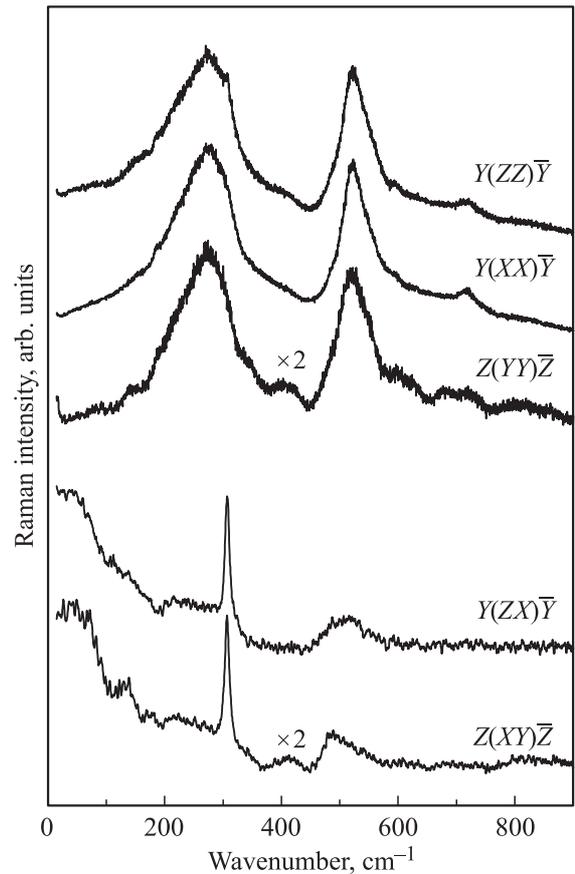
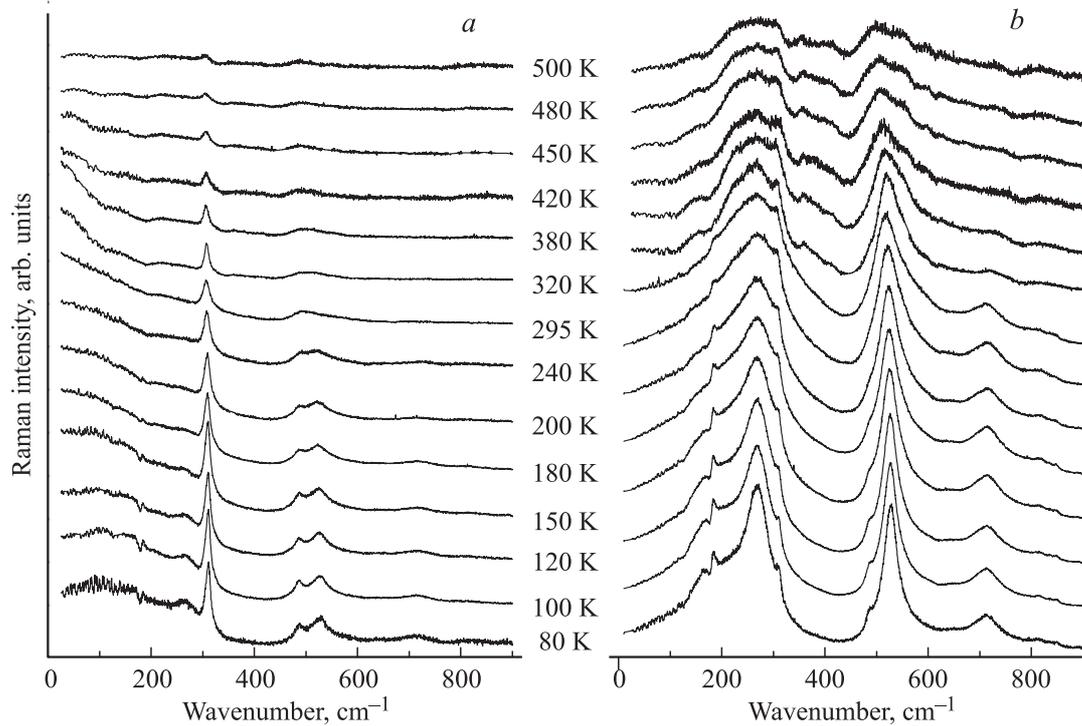


Рис. 3. Поляризованные спектры КРС эпитаксиальной пленки ВТ на MgO, полученные в разных геометриях рассеяния.

и рассеянного света лежит в плоскости подложки, т.е. пленка не является  $c$ -доменной. Согласно теоретическим фазовым диаграммам для пленок ВТ [27,28], симметрия такой  $aa$ -фазы — орторомбическая с пространственной группой  $C_{2v}^{14}$ .

Для исследования температурной зависимости компонент мягкой моды в эпитаксиальной пленке поляризованные спектры микроКРС регистрировались в геометриях рассеяния  $Y(ZX)\bar{Y}$  и  $Y(ZZ)\bar{Y}$ . Из рис. 4 очевидно, что температурные изменения спектров двух геометрий рассеяния носят постепенный характер, и резких скачков компонент мягкой моды не наблюдается. Так, мягкая мода в геометрии рассеяния  $Y(ZX)\bar{Y}$ , возникающая из  $E(1TO)$  и имеющая в интервале температур 450–295 К максимум около 30  $\text{cm}^{-1}$ , с понижением температуры смещается монотонно вверх по частоте и достигает значения порядка 90  $\text{cm}^{-1}$  при 80 К. При высоких температурах эта мода передемпфирована, и даже при низких температурах ее полуширина остается достаточно большой по сравнению с рассмотренными ранее образцами, в которых наблюдаются переходы в орторомбическую и ромбоэдрическую фазы. Частота  $A_1(2TO)$  компоненты мягкой моды в спектре  $Y(ZZ)\bar{Y}$  слабо зависит от температуры. Отметим, что при понижении температуры в



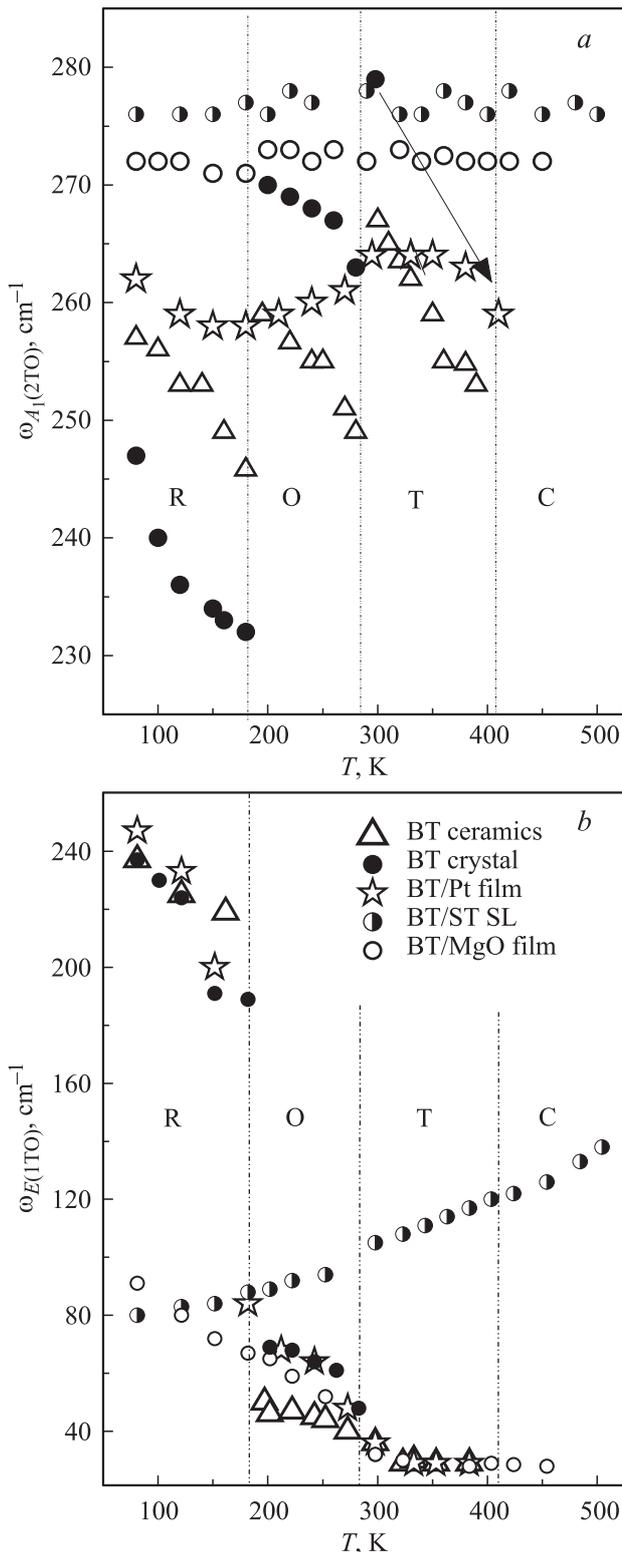
**Рис. 4.** Спектры КРС эпитаксиальной пленки ВТ/МgО при различных температурах для двух геометрий рассеяния: *a)*  $Y(ZX)\bar{Y}$  и *b)*  $Y(ZZ)\bar{Y}$ .

спектрах  $Y(ZX)\bar{Y}$  наблюдается активация мод симметрии  $A_1(2TO)$  ( $187, 262$  и  $525\text{ cm}^{-1}$ ), перетекающих из  $Y(ZZ)\bar{Y}$  спектра, что может быть связано с понижением симметрии до моноклинной при низких температурах. Температурная зависимость спектров КРС эпитаксиальной пленки принципиально отличается от зависимостей в объемных аналогах. Переход в параэлектрическую фазу в данной пленке размыт и происходит вблизи  $480\text{ K}$ . Выше этой температуры в спектрах наблюдаются лишь широкие полосы, а узкие линии полярных мод исчезают.

На рис. 5 представлены температурные зависимости частот обеих компонент мягкой моды для каждого из рассмотренных выше образцов. В случае компоненты  $A_1(2TO)$  очевидно, что наиболее резкие изменения ее частоты с понижением температуры происходят в кристалле. Как видно из рис. 5, *a*, частота данной моды постепенно возрастает с понижением температуры, а при переходах в орторомбическую и ромбоэдрическую фазы уменьшается скачком на  $20\text{--}40\text{ cm}^{-1}$ . Температурная зависимость  $A_1(2TO)$  моды в тетрагональной фазе показана стрелкой на основании литературных данных [15–17]. Частота моды  $E(1TO)$  в монокристалле повышается скачкообразно при переходах Т–О и О–R (см. рис. 5) и ниже  $180\text{ K}$  продолжает возрастать (рис. 5, *b*). Поведение частот мод  $E(1TO)$  и  $A_1(2TO)$  для керамики ВТ качественно сопоставимо с тем, что наблюдалось для монокристалла с той лишь разницей, что изменения частоты компоненты  $A_1(2TO)$  при переходах несколько

меньше ( $10\text{--}20\text{ cm}^{-1}$ ). В поликристаллической пленке ВТ/Рt частота  $A_1(2TO)$  моды не испытывает скачков при фазовых переходах и плавно изменяется в температурном интервале  $77\text{--}410\text{ K}$ . Температурное поведение частоты компоненты  $E(1TO)$  в этой пленке качественно сопоставимо с зависимостями частоты данной моды для кристалла и керамики, но имеет монотонный характер при переходе Т–О, что обусловлено сосуществованием фаз в окрестности этого перехода. При переходе О–R в поликристаллической пленке ВТ/Рt частота  $E(1TO)$  повышается скачком, однако в диапазоне  $180\text{--}200\text{ K}$  также имеет место сосуществование орторомбической и ромбоэдрической фаз.

В эпитаксиальной пленке ВТ/МgО температурное поведение мягких мод принципиально отличается от зависимостей, полученных из спектров монокристалла, керамики и поликристаллической пленки, что, очевидно, связано с иной последовательностью фазовых переходов в такой пленке с понижением температуры. Согласно феноменологической теории [27,28] температура фазового перехода в параэлектрическую фазу в эпитаксиальных пленках повышается, причем величина сдвига температуры Кюри зависит от величины деформации пленки. В исследованной пленке ВТ/МgО полярные моды сегнетоэлектрической орторомбической фазы надежно наблюдаются при  $450\text{ K}$ , а при дальнейшем повышении температуры исчезают, а в спектре  $Y(ZZ)\bar{Y}$  наблюдаются широкие полосы, обусловленные беспорядком. Структу-



**Рис. 5.** Зависимости частот мод *a*)  $A_1(2TO)$  и *b*)  $E(1TO)$  от температуры для различных материалов на основе ВТ. Температурная зависимость  $A_1(2TO)$  моды в тетрагональной фазе показана стрелкой на основании литературных данных [15–17]. Обозначения фаз для монокристалла: С — кубическая, Т — тетрагональная, О — орторомбическая, R — ромбоэдрическая. Штрихпунктирными линиями показаны границы фазовых переходов для кристалла.

ра этих полос в пленке ВТ/MgO несколько отличается от аналогичных полос в керамике, что может быть обусловлено искажением пленки в параэлектрической тетрагональной фазе с симметрией  $D_{4h}^1$ , а также наличием наноразмерных полярных областей в пленке [26]. Частота полностью симметричной компоненты в геометрии рассеяния  $Y(ZZ)\bar{Y}$  практически не изменяется во всем исследованном интервале температур. Напротив, частота мягкой моды в геометрии рассеяния  $Y(ZX)\bar{Y}$  в пределах погрешности совпадает с частотой  $E(1TO)$  мягкой моды в монокристалле и керамике, а ниже 295 К возрастает, достигая  $90 \text{ cm}^{-1}$  при 80 К. Согласно феноменологической теории [27–28] при  $\sim 295 \text{ K}$  в пленке происходит фазовый переход из орторомбической фазы  $aa$  в моноклинную фазу с симметрией  $C_s^3$ , что согласуется с нашими экспериментальными данными.

Далее рассмотрим поведение мягких мод в сверхрешетке, состоящей из одинаковых по толщине ( $\sim 4 \text{ nm}$ ) чередующихся слоев ВТ и СТ. Спектры КРС этой гетероструктуры при различных температурах исследовались ранее в [10], потому в настоящей работе мы ограничимся лишь представлением температурных зависимостей частот компонент  $E(1TO)$  и  $A_1(2TO)$ , определенных при помощи компьютерного моделирования соответствующих спектров из [10]. Как видно из рис. 5, частота мягкой моды  $E(1TO)$  имеет практически линейную зависимость от температуры, и в отличие от предыдущих случаев не обнаруживает признаков фазовых переходов. Более того, мягкая мода в такой сверхрешетке всегда имеет недодемпфированный характер, что, очевидно, обусловлено двумерными деформациями слоев ВТ и СТ из-за их взаимного искажения ввиду несоответствия параметров решеток [10]. Частота компоненты  $A_1(2TO)$  в интервале температур 80–550 К практически не меняется. Полярные моды в сверхрешетке ВТ/СТ наблюдаются до 550–600 К, что указывает на существенное повышение температуры Кюри в такой гетероструктуре. Очевидно, взаимодействие между слоями ВТ и СТ предотвращает фазовые переходы в низкосимметричные фазы с наклоном полярной оси в слоях ВТ. В свою очередь, слои ВТ стабилизируют окружающие их слои СТ, не допуская в них разворот кислородных октаэдров, характерный для структурного фазового перехода, реализующегося в кристалле СТ.

#### 4. Заключение

Методом спектроскопии КРС выполнено сравнительное исследование поведения мягких мод в титанате бария, изготовленном в разных дизайнах. В монокристалле ВТ наблюдались скачкообразные изменения частот  $A_1(2TO)$ - и  $E(1TO)$ -компонент мягкой моды при фазовых переходах между тетрагональной, орторомбической и ромбоэдрической фазами, которые согласуются с представленными в литературе [13–17]. В крупнозернистой керамике ВТ поведение мягких мод аналогично наблю-

даемому в монокристалле. Небольшие различия частот фононных мод в кристалле и керамике обусловлены, по-видимому, микродеформациями кристаллитов керамики. В мелкозернистой поликристаллической пленке существенную роль играют поверхностные слои кристаллитов, что приводит к сосуществованию фаз вблизи температур фазовых переходов и сглаживанию температурных зависимостей мягких мод. В эпитаксиальной пленке наблюдалась совсем другая последовательность структурных превращений. Двумерные напряжения, обусловленные подложкой, повышают температуру фазового перехода в пленке ВТ/MgO из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую орторомбическую фазу до 450 К. Ниже комнатной температуры в этой пленке происходит переход в моноклинную фазу, а переход в ромбоэдрическую фазу, характерный для объемного ВТ, не наблюдается. В сверхрешетке ВТ/ST сильные структурные искажения, обусловленные взаимодействием эпитаксиальных слоев, стабилизируют тетрагональную сегнетоэлектрическую фазу в интервале температур 80–550 К.

- [20] J. Petzelt, G.V. Kozlov, A.A. Volkov. *Ferroelectrics* **73**, 101 (1987).
- [21] K. Laabidi, M. Fantana, B. Jannot. *Solid State Commun.* **76**, 765 (1990).
- [22] M. Jain, Yu.I. Yuzyuk, R.S. Katiyar, Y. Somiya, A.S. Bhalla, F.A. Miranda, F.W. VanKeuls. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **811**, D3.36.1 (2004).
- [23] M. Jain, S.B. Majumder, Yu.I. Yuzyuk, R.S. Katiyar, A.S. Bhalla, F.A. Miranda, F.W. VanKeuls. *Ferroelectric Lett.* **30**, 99 (2003).
- [24] О.А. Маслова, Ю.И. Юзюк, N. Ortega, A. Kumar, R.S. Katiyar. *ФТТ* **53**, 999 (2011).
- [25] N. Ortega, A. Kumar, O.A. Maslova, Yu.I. Yuzyuk, J.F. Scott, R.S. Katiyar. *Phys. Rev. B* **83**, 144 108 (2011).
- [26] Yu.I. Yuzyuk, A. Almeida, M.R. Chaves, V.A. Alyoshin, I.N. Zakharchenko, E.V. Sviridov. *Phys. Status Solidi B* **222**, 535 (2000).
- [27] V.B. Shirokov, Yu.I. Yuzyuk, B. Dkhil, V.V. Lemanov. *Phys. Rev. B* **75**, 224 116 (2007).
- [28] В.Б. Широков, Ю.И. Юзюк, B. Dkhil, В.В. Леманов. *ФТТ* **50**, 889 (2008).

## Список литературы

- [1] G.H. Haertling. *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 797 (1999).
- [2] S.E. Park, S. Wada, L.E. Cross, T.R. Shrout. *J. Appl. Phys.* **86**, 2746 (1999).
- [3] M. Dawber, K.M. Rabe, J.F. Scott. *Rev. Mod. Phys.* **77**, 1083 (2005).
- [4] S. Gevorgian. *Ferroelectrics in Microwave Devices. Circuits and Systems.* Springer-Verlag, London (2009). 394 p.
- [5] J.G. Cheng, X.J. Meng, J. Tang, S.L. Guo, J.H. Chu. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3402 (1999).
- [6] В.М. Мухортов, Ю.И. Юзюк. Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение. ЮНЦ РАН, Ростов н/Д (2008). 224 с.
- [7] M.W. Cole, C.V. Weiss, E. Ngo, S. Hirsch, L.A. Coryell, S.P. Alpay. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 182 906 (2008).
- [8] D.A. Tenne, X.X. Xi, Y.L. Li, L.Q. Chen, A. Soukiassian, M.H. Zhu, A.R. James, J. Lettieri, D.G. Schlom, W. Tian, X.Q. Pan. *Phys. Rev. B* **69**, 174 101 (2004).
- [9] Y. Shiratori, C. Pithan, J. Dornseiffer, R. Waser. *J. Raman Spectr.* **38**, 1288 (2007).
- [10] R.R. Das, Yu.I. Yuzyuk, P. Bhattacharya, V. Gupta, R.S. Katiyar. *Phys. Rev. B* **69**, 132 302 (2004).
- [11] M.El. Marssi, F.Le. Marrec, I.A. Lukyanchuk, M.G. Karkut. *J. Appl. Phys.* **94**, 3307 (2003).
- [12] Ю.И. Юзюк. *ФТТ* **54**, 963 (2012).
- [13] C.H. Perry, D.B. Hall. *Phys. Rev. Lett.* **15**, 17 (1965).
- [14] M.Di. Domenico, S.H. Wemple, S.P.S. Porto, R.P. Bauman. *Phys. Rev.* **174**, 522 (1968).
- [15] M.P. Fontana, M. Lambert. *Solid State Commun.* **10**, 1 (1972).
- [16] A. Scalabrin, A.S. Chaves, D.S. Shim, S.P.S. Porto. *Phys. Status Solidi B* **79**, 731 (1977).
- [17] G. Burns, F.H. Dacol. *Phys. Rev. B* **18**, 5750 (1978).
- [18] Y. Luspain, J.L. Servoin, F. Gervais. *J. Phys. C* **13**, 3761 (1980).
- [19] H. Vogt, J.A. Sanjurjo, G. Rossbroich. *Phys. Rev. B* **26**, 5904 (1982).