

## Нелинейные диэлектрические свойства планарных структур на основе сегнетоэлектрических пленок бетаинфосфита

© Е.В. Балашова, Б.Б. Кричевцов, Ф.Б. Свиначев, Е.И. Юрко

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: balashova@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 28 марта 2013 г.)

Методом испарения при комнатной температуре на подложках из  $\text{NdGaO}_3(001)$  со встречно-штыревой системой электродов на поверхности выращены сегнетоэлектрические пленки частично дейтерированного бетаинфосфита, обладающие высокими значениями емкости в области сегнетоэлектрического фазового перехода. Диэлектрическая нелинейность полученных структур исследована в режимах слабосигнального и сильносигнального отклика, а также в переходной между этими режимами области по измерениям емкости в смещающем постоянном поле, измерениям петель диэлектрического гистерезиса и фурье-спектров выходного сигнала в схеме Сойера–Тауэра. В области фазового перехода коэффициент управления емкостью при смещающем напряжении  $U_{\text{bias}} = 40 \text{ V}$  составляет  $k \cong 7$ . Диэлектрическая нелинейность структур в парафазе описывается моделью Ландау фазового перехода 2-го рода. В сегнетофазе дополнительный вклад в нелинейность связан с движением доменных границ и проявляется при превышении амплитуды входного сигнала значения  $U_{\text{st}} \sim 0.7\text{--}1.0 \text{ V}$ . Из анализа частотных зависимостей диэлектрического гистерезиса определены времена релаксации доменных границ.

### Введение

Сегнетоэлектрические пленочные структуры в настоящее время интенсивно исследуются и находят применения для создания устройств памяти, хранения и обработки информации, сенсоров различных полей, а также элементной базы электроники [1,2]. В последнем случае особый интерес представляют исследования нелинейных диэлектрических свойств сегнетоэлектрических пленочных структур. Именно эти свойства позволяют создавать емкости, зависящие от приложенного электрического напряжения (вариконды), смесители и преобразователи частоты, фазовращатели СВЧ-диапазона и т.п. [3–6]. Кроме того, в последнее время большой интерес проявляется к изучению электрокалорического эффекта и возможностям создания термоэлектрических преобразователей на основе сегнетоэлектрических структур [7–10]. Необходимым условием для создания таких структур является большая величина температурных изменений спонтанной поляризации или емкости структуры.

Недавно было показано, что пленочные структуры на основе аминокислотных сегнетоэлектриков, таких как бетаинфосфит ВРІ, глицинфосфит GPI и их дейтерированные аналоги DBPI, DGPI, могут быть получены методом испарения на различных подложках [11–16]. Сегнетоэлектрические пленки этих аминокислотных сегнетоэлектриков состоят из монокристаллических блоков, которые имеют определенную ориентацию кристаллических осей относительно плоскости подложки, т.е. являются текстурированными. Исследования слабосигнального диэлектрического отклика в таких планарных структурах, проведенные с использованием встречно-штыревой системы (ВШС) электродов на поверхности подложки, показали наличие сильных мак-

симумов емкости  $C$  при переходе пленки в сегнетоэлектрическое состояние при  $T = T_c$ . Величина емкости зависит от постоянного напряжения  $U_{\text{bias}}$ , подаваемого на электроды ВШС, что свидетельствует о проявлении диэлектрической нелинейности. Выше и ниже фазового перехода наблюдаются большие значения производной  $dC/dT$ .

Ниже температуры перехода в сегнетоэлектрическое состояние в таких структурах наблюдаются петли диэлектрического гистерезиса, которые также характеризуют диэлектрическую нелинейность. Как оказалось, характер петель зависит от соотношения между латеральными размерами кристаллических блоков и расстояния между электродами встречно-штыревой структуры. Если размеры монокристаллических блоков значительно превышают это расстояние, что имеет место в структурах на основе пленок ВРІ и DBPI, наблюдаются динамические петли гистерезиса. Они определяются только движением доменных стенок и характеризуются нулевыми значениями коэрцитивного поля и остаточной поляризации на низких частотах. Раскрытие петель происходит при увеличении частоты [16]. Представилось интересным подробно исследовать диэлектрическую нелинейность в таких DBPI-структурах. Отметим, что в структурах на основе GPI и DGPI, в которых размеры блоков сравнимы с межэлектродным расстоянием, петли раскрыты на самых низких частотах [17,18], как и в случае обычного объемного плоскопараллельного конденсатора.

Целью настоящей работы явилось изучение нелинейных диэлектрических свойств пленочных структур DBPI/ВШС/ $\text{NdGaO}_3$ , обладающих рекордной величиной емкости  $C$ , производной  $dC/dU_{\text{bias}}$ , динамическими пет-

лями диэлектрического гистерезиса, и проведение сравнительных исследований нелинейных свойств в режиме слабосигнального диэлектрического отклика при различных смещающих напряжениях, а также перехода из режима слабосигнального в режим сильносигнального отклика по исследованию фурье-спектров электрического сигнала и петель гистерезиса в схеме Сойера–Тауэра.

### 1. Приготовление структур и методы измерений

Пленки DBPI выращивались методом испарения раствора монокристаллов DBPI в тяжелой воде на подложках NdGaO<sub>3</sub>(001). Предварительно на подложки методом фотолитографии наносилась ВШС электродов из золота. Размеры одного электрода составляли 4000 × 50 × 0.3 μm, расстояние между электродами d = 50 μm, число пар электродов в ВШС-структуре N = 35. Схематическое изображение структуры приведено в [12,15]. Для предотвращения замены ионов дейтерия ионами водорода из воздуха пленка покрывалась тонким защитным диэлектрическим слоем (Plastic70).

Блочная структура пленок изучалась с помощью поляризационного микроскопа на отражение. Пленки состоят из больших монокристаллических блоков с латеральными размерами несколько mm<sup>2</sup>, намного превосходящими расстояние между электродами ВШС. Толщина пленок составляла h ~ 2–5 μm. Степень дейтерирования D в пленках определялась по температуре T<sub>c</sub> перехода в сегнетоэлектрическое состояние и составляла D ~ 10%.

Кристаллическая структура пленок исследовалась с помощью дифракции рентгеновских лучей. В монокристаллических блоках полярная ось b и ось c ориентированы в плоскости структуры, а ось a\* перпендикулярно плоскости bc (a\* ⊥ bc) [14].

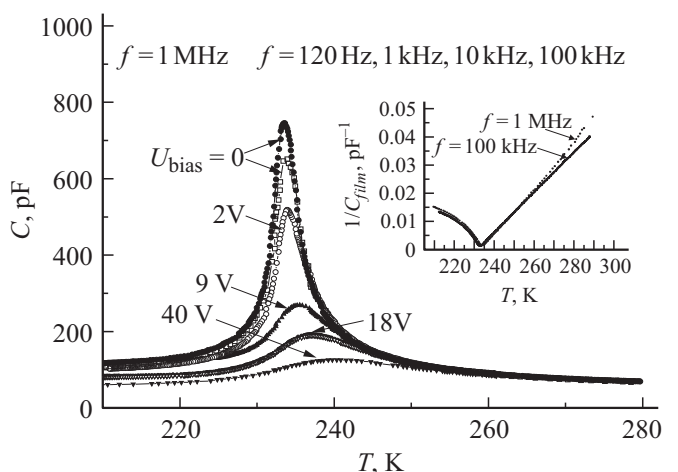
Емкость полученных структур исследовалась с помощью измерителя LCR-meter MIT 9216A в температурном интервале T = 200–300 K на частотах f = 0.12, 1, 10, 100 kHz при подаче на электроды ВШС переменного измерительного напряжения амплитудой U<sub>0</sub> = 0.1, 0.5 или 1 V. На частоте f = 1 MHz измерения проводились с помощью измерителя LCR E7-12 при U<sub>0</sub> = 0.025 V. При измерениях емкости на электроды ВШС могло подаваться постоянное смещающее напряжение до U<sub>bias</sub> = 40 V.

Исследование петель диэлектрического гистерезиса проводилось методом Сойера–Тауэра в частотном диапазоне f = 0.06–100 kHz и температурном интервале T = 200–300 K. На вход схемы подавалось переменное напряжение от генератора ГЗ-123. Выходной сигнал регистрировался цифровым осциллографом GDS71062A. В этой же схеме с осциллографа снимались фурье-спектры выходного сигнала.

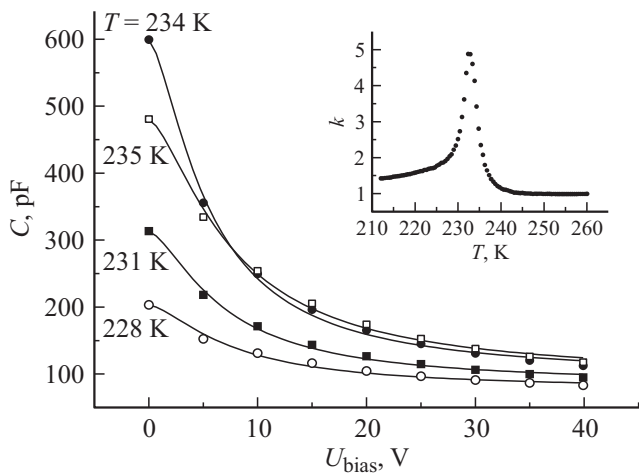
### 2. Экспериментальные результаты

На рис. 1 показаны температурные зависимости емкости структуры DBPI/NdGaO<sub>3</sub> на частотах f = 0.12, 1, 10, 100 kHz и величинах постоянного смещающего поля U<sub>bias</sub> = 0, 2, 9, 18 V, а также на частоте f = 1 MHz для U<sub>bias</sub> = 0 и 40 V. В частотном диапазоне f = 0.12–100 kHz емкость структуры практически не зависит от частоты. Максимальное значение емкости наблюдается при T = T<sub>c</sub> ≈ 233.6 K, U<sub>bias</sub> = 0 и составляет C<sub>max</sub> ≈ 750 pF. Величина C<sub>max</sub> определяется параметрами ВШС, толщиной пленки, отклонением кристаллографической полярной оси b в блоках от нормали к электродам ВШС и величиной диэлектрической проницаемости ε<sub>b</sub> кристаллов DBPI при T = T<sub>c</sub>. Приложение смещающего поля приводит к сильному уменьшению C<sub>max</sub> и небольшому смещению аномалии в область высоких температур (рис. 1). Наиболее сильное уменьшение емкости при приложении напряжения смещения U<sub>bias</sub> dC/dU<sub>bias</sub> ≈ –110 pF/V наблюдается при T ≈ T<sub>c</sub>. Напряжение U<sub>bias</sub> = 40 V практически полностью подавляет диэлектрическую аномалию.

Диэлектрические потери в диапазоне f = 0.12–100 kHz малы: tg δ ~ 0.01–0.02. При f = 100 kHz максимальная величина tg δ = 0.06 наблюдается в области фазового перехода при T = T<sub>c</sub>. На частоте f = 1 MHz величина этого максимума достигает tg δ ≈ 0.4. При приложении смещающего поля U<sub>bias</sub> = 40 V потери на этой частоте уменьшаются до tg δ ≈ 0.05. Величина C<sub>max</sub> = 650 pF для f = 1 MHz примерно на 7% меньше, чем в более низкочастотном диапазоне f < 100 kHz (C<sub>max</sub> = 750 pF).



**Рис. 1.** Температурные зависимости емкости C структуры DBPI/NdGaO<sub>3</sub> на частотах f = 0.12, 1, 10, 100 kHz для величин U<sub>bias</sub> = 0, 2, 9, 18 V, измеренные при амплитуде подаваемого напряжения U<sub>0</sub> = 0.1 V и на частоте f = 1 MHz для U<sub>bias</sub> = 0 и 40 V при U<sub>0</sub> = 0.025 V. На вставке показана температурная зависимость обратной емкости C<sub>film</sub><sup>-1</sup> для f = 100 kHz и 1 MHz.



**Рис. 2.** Вольтфарадные зависимости DBPI-структуры при разных температурах для  $f = 1$  МГц. На вставке показана температурная зависимость коэффициента управления емкостью  $K = C(0)/C(U_{\text{bias}})$  при  $U_{\text{bias}} = 18$  В и  $f = 100$  кГц. Линии — результаты аппроксимации с использованием выражения (4) (см. текст).

Вольтфарадные зависимости DBPI структуры при разных температурах представлены на рис. 2. На вставке рис. 2 показана температурная зависимость коэффициента управления емкостью  $K = C(0)/C(U_{\text{bias}})$  для  $U_{\text{bias}} = 18$  В на частотах  $f = 0.12$ –100 кГц. При  $f = 1$  МГц и  $U_{\text{bias}} = 40$  В максимальная величина параметра  $K$  достигает  $K \cong 7$ . Наибольшие температурные изменения емкости проявляются примерно на два градуса выше и ниже перехода и достигают  $dC/dT \cong \pm 350$  пФ/К соответственно.

Присутствие в области фазового перехода сильной зависимости емкости структуры  $C$ , измеряемой в режиме слабосигнального отклика, от смещающего поля  $U_{\text{bias}}$ ,  $C(U_{\text{bias}})$  обусловлено нелинейной зависимостью поляризации  $P$  сегнетоэлектрической пленки от электрического напряжения, подаваемого на электроды ВШС. Нелинейная зависимость  $P(U)$  может, кроме того, проявляться в (\*) появлении дополнительных гармоник в фурье-спектре выходного электрического сигнала  $U_{\text{out}}$ , снимаемого с опорной емкости  $C_0 \gg C$  схемы Сойера–Тауэра, при подаче на вход гармонического сигнала  $U_{\text{in}} = U_0 \cos \omega t$ , (\*\*) в зависимости емкости структуры от амплитуды входного сигнала  $C(U_{\text{in}})$ , а также (\*\*\*) может непосредственно наблюдаться в схеме Сойера–Тауэра на зависимостях  $U_{\text{out}}(U_{\text{in}})$ .

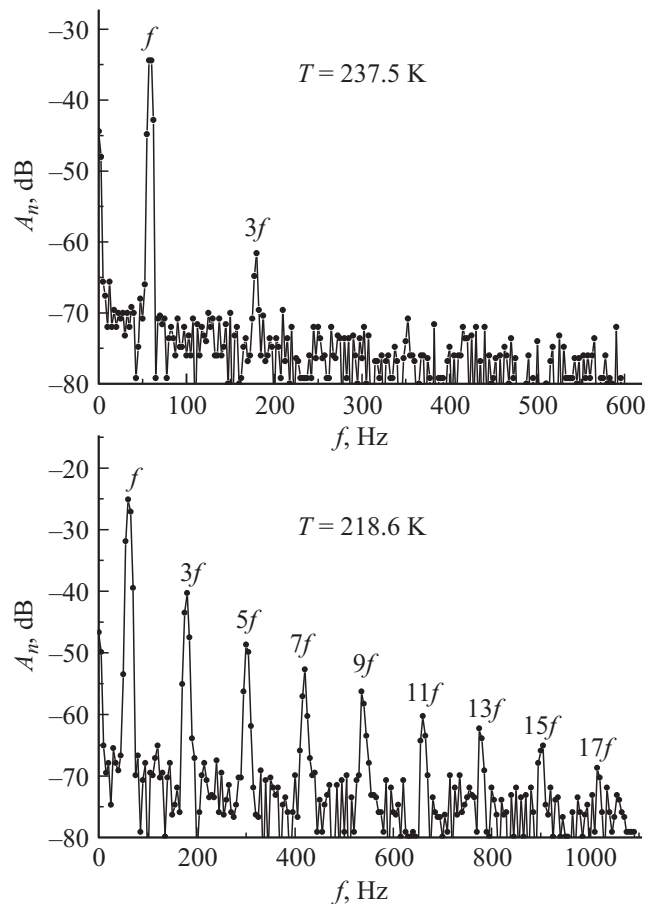
Фурье-спектры выходного сигнала  $U_{\text{out}}(t)$  при подаче на вход схемы Сойера–Тауэра переменного напряжения амплитудой  $U_0 = 14.7$  В на частоте  $f = 60$  Hz при  $T = 237.5$  К и 218.6 К представлены на рис. 3. В параэлектрической области вблизи фазового перехода ( $T = 237.5$  К) в выходном сигнале проявляются гармоники 1-го и 3-го порядков, в то время как в сегнетофазе ( $T = 218.6$  К) присутствуют нечетные

( $2k + 1$ ) $f$ -гармоники высших порядков вплоть до  $k = 8$ . Амплитуды гармоник  $A_n$  ( $n = 2k + 1$ ) зависят от температуры  $T$ , частоты  $f$  и величины приложенного напряжения  $U_0$ .

На рис. 4 представлены температурные зависимости амплитуд  $A_n$ -гармоник ( $n = 1, 3, 5, 7$ ) для  $f = 60$  Hz и при различных амплитудах входного сигнала  $U_0$ . При  $U_0 = 0.5$  В температурная зависимость  $A_1$  имеет максимум при  $T = T_c$  аналогично зависимости  $C(T)$  (рис. 1). При больших значениях амплитуды  $U_0 = 1.5$  и  $U_0 = 14.7$  В в сегнетофазе при понижении температуры наблюдаются монотонное возрастание амплитуды  $A_1$  и выход на постоянное значение.

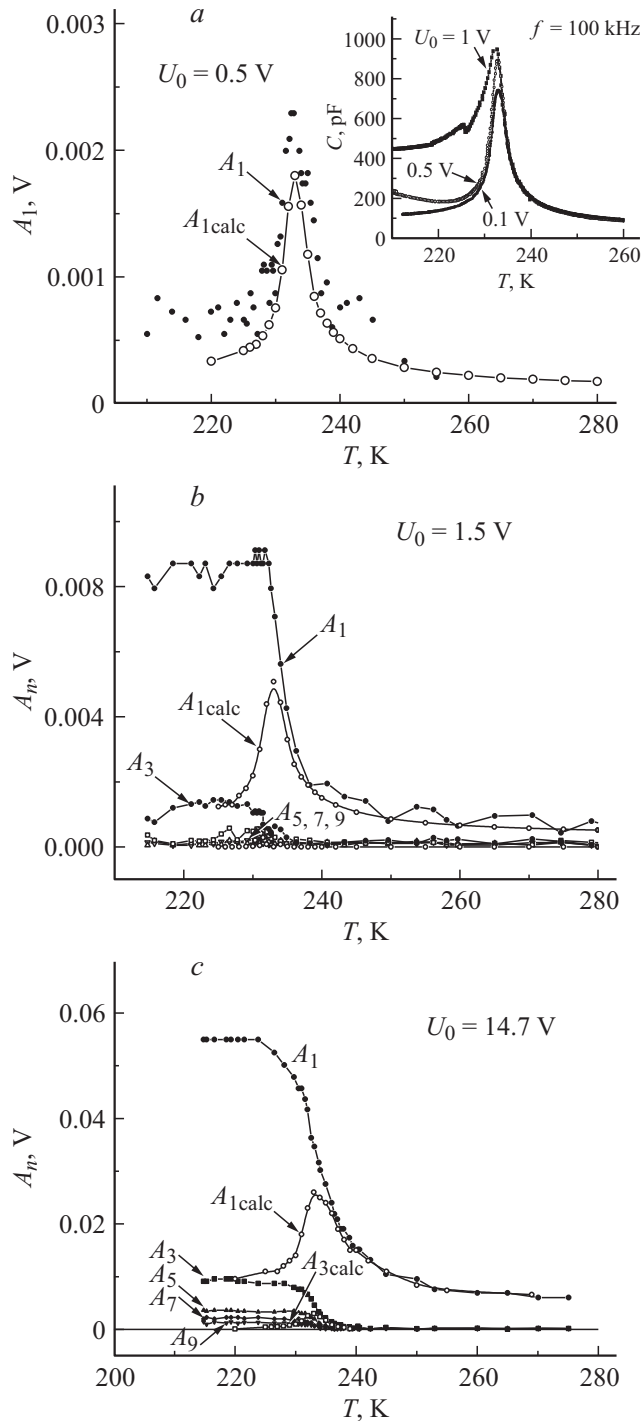
Температурные зависимости емкости структуры при различных амплитудах  $U_0$  измерительного напряжения ( $U_0 = 0.1, 0.5, 1$  В) показаны на вставке рис. 4, а. Видно, что в сегнетоэлектрической фазе увеличение  $U_0$  приводит к увеличению емкости структуры.

При  $U_0 = 14.7$  В в парафазе величина  $A_1$  слабо зависит от частоты в диапазоне  $f = 0.1$ –100 кГц. В сегнетофазе наблюдается небольшое ( $\sim 10\%$ ) увеличение амплитуды с частотой.

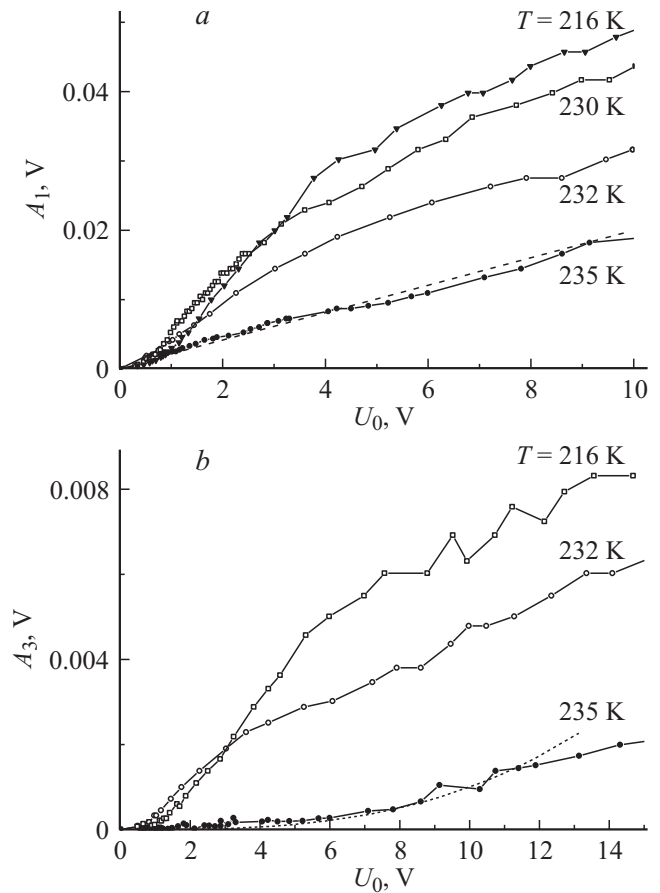


**Рис. 3.** Фурье-спектры выходного напряжения  $U_{\text{out}}$  при  $U_0 = 14.7$  В и  $f = 60$  Hz в парафазе при температуре  $T = 237$  К и сегнетофазе при  $T = 218.6$  К.

На рис. 5 представлены зависимости амплитуды 1-й  $A_1$  и 3-й  $A_3$ -гармоник от величины  $U_0$  при разных температурах. В парафазе при  $T = 235$  К амплитуда  $A_1$  линейно зависит от  $U_0$  при  $U_0 < 10$  В, а  $A_3$  примерно пропорциональна  $U_0^3$ . При переходе в сегнетофазу зависимости амплитуд  $A_{1,3}$  от  $U_0$  изменяются.



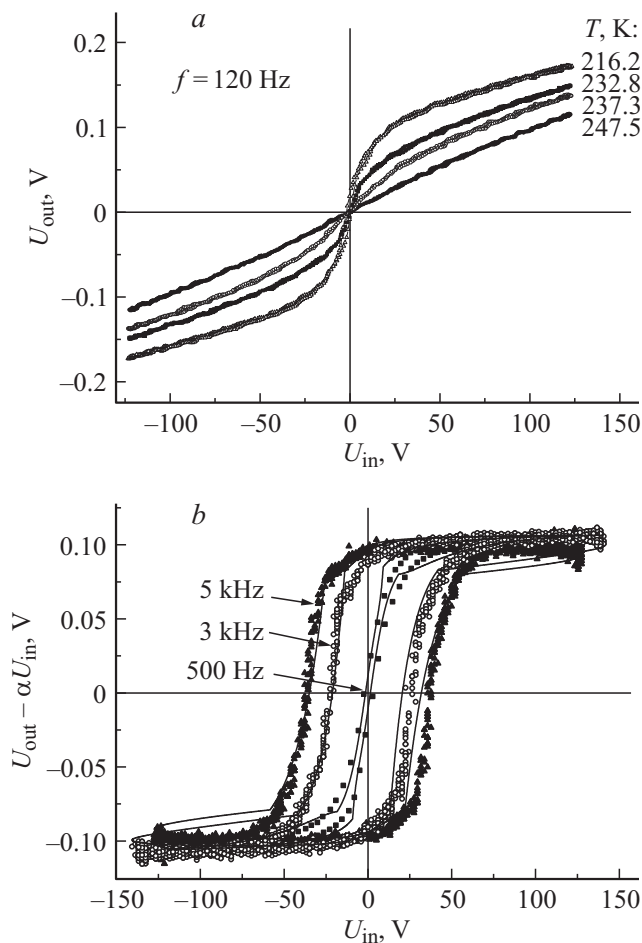
**Рис. 4.** Температурные зависимости амплитуд 1, 3, 5, 7, 9-й гармоник для  $f = 60$  Hz,  $U_0 = 0.5$  В (a), 1.5 В (b), 14.7 В (c).  $A_{1calc}$  и  $A_{3calc}$  — рассчитанные амплитуды 1-й и 3-й гармоник.



**Рис. 5.** Зависимости амплитуд 1-й (a) и 3-й (b) гармоник от величины  $U_0$  при разных температурах. Штриховые линии соответствуют линейной (a) и кубической (b) аппроксимациям.

Зависимости  $U_{out}(U_{in})$ , измеренные с помощью схемы Сойера–Тауэра на частоте  $f = 120$  Hz при различных температурах, представлены на рис. 6, a. При температурах примерно на 10 К выше  $T_c$  структура ведет себя как линейный диэлектрик. Нелинейность зависимости  $U_{out}(U_{in})$  появляется при подходе к фазовому переходу и увеличивается с понижением температуры.

На рис. 6, b показаны петли диэлектрического гистерезиса, полученные на различных частотах при температуре  $T = 213$  К после вычитания из  $U_{out}$  линейной зависимости  $\alpha U_{in}$ , которая наблюдается при больших значениях  $U_{in}$ , когда структура находится в области насыщения. При  $T < T_c$  петли гистерезиса закрыты на низких частотах  $f \leq 500$  Hz и зависимости  $U_{out}(U_{in})$  аналогичны показанным на рис. 6, a. Увеличение частоты  $f$  приводит к раскрытию петель и изменению их формы, что сопровождается возрастанием коэрцитивного поля и остаточной поляризации (рис. 6, b).



**Рис. 6.** *a* — зависимости выходного напряжения  $U_{\text{out}}$  от входного  $U_{\text{in}}$  в схеме Сойера–Тауэра, полученные при разных температурах на частоте  $f = 120$  Hz. *b* — петли гистерезиса, полученные на разных частотах при  $T = 213$  K после вычитания линейной зависимости  $U_{\text{out}}(U_{\text{in}})$ , проявляющейся в насыщенном состоянии. Линии на рис. 6 — результаты расчета (см. текст).

### 3. Обсуждение результатов

Диэлектрическая нелинейность сегнетоэлектрика определяется зависимостью диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_{ij}$  (или нелинейной зависимостью электрической поляризации  $\mathbf{P}$ ) от электрического поля  $\mathbf{E}$ . В теории фазовых переходов Ландау зависимость  $P(E)$  описывается нелинейным уравнением [19]:

$$AP + BP^3 + DP^5 = E, \quad (1)$$

где  $A = \lambda(T - T_c)$ ,  $B$  и  $D$  — коэффициенты теории фазовых переходов Ландау при учете в термодинамическом потенциале инвариантов, пропорциональных  $P^2$ ,  $P^4$  и  $P^6$  [19]. В случае фазового перехода 2-го рода достаточно учитывать два первых инварианта, причем  $B > 0$ . Уравнение (1) может применяться как в парафазе, так и в сегнетофазе, если образец не разбивается на домены или если доменные стенки закреплены и не

движутся под действием поля. Последнее условие приблизительно выполняется для достаточно слабых полей, что соответствует режиму слабосигнального отклика. С помощью уравнения (1) можно получить выражения для описания температурного поведения диэлектрической проницаемости при фазовом переходе, изменения диэлектрической аномалии при приложении смещающего электрического поля и появления дополнительных гармоник в спектре  $P(E)$  при подаче гармонического входного сигнала.

Температурное поведение емкости в исследованных структурах в отсутствие и при приложении смещающих полей (рис. 1) отражает поведение диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_b$  вдоль полярной оси  $b$  кристаллов ДВР1 при фазовом переходе 2-го рода. На вставке рис. 1 показаны температурные зависимости обратной емкости, вносимой в структуру пленкой,  $C_{\text{film}} = C - C_{\text{sub}}$ , где  $C_{\text{sub}} \cong 40$  pF — емкость подложки без сегнетоэлектрической пленки. При  $T > T_c$  зависимости  $C_{\text{film}}^{-1}(T)$  для  $f = 0.12, 1, 10, 100$  kHz и 1 MHz описываются линейной зависимостью, соответствующей закону Кюри–Вейсса для обратной диэлектрической проницаемости. В сегнетоэлектрической области при  $T < T_c$  эта зависимость нелинейна, что свидетельствует о том, что в зависимостях  $P(E)$  имеется вклад от движения доменных границ. При  $U_0 = 0.1$  V вклад этого механизма невелик и основная часть зависимости  $P(E)$  обусловлена термодинамическим вкладом, описываемым выражением (1). Если толщина пленки много меньше расстояния между электродами ВШС, то можно считать, что вклад пленки в емкость структуры  $C_{\text{film}}$  и ее зависимость от смещающего поля  $U_{\text{bias}}$  приблизительно описываются выражением  $C_{\text{film}}(T, U_{\text{bias}}) = L\varepsilon_0\varepsilon_b(T, U_{\text{bias}})$ , где  $L$  — геометрический параметр, зависящий от конфигурации ВШС электродов, ориентации полярной оси  $b$  в монокристаллических блоках и толщины пленки  $h$ . В случае неподвижных границ зависимость  $\varepsilon_b(T, U_{\text{bias}})$  в широком температурном диапазоне можно описать при использовании выражения (1) и учета связи  $E = U/d$ .

При увеличении амплитуды входного сигнала  $U_0$  температурная зависимость емкости исследуемой структуры меняется (вставка на рис. 4, *a*), что свидетельствует о проявлении диэлектрической нелинейности. Переход от режима слабосигнального к сильносигнальному отклику иллюстрирует рис. 4, где представлены температурные зависимости амплитуд гармоник  $A_n$  выходного сигнала в схеме Сойера–Тауэра при различных амплитудах входного сигнала  $U_0$ . Отметим, что величина  $A_1$  пропорциональна емкости структуры  $C$ . Если бы в сегнетофазе доменные стенки не двигались, то зависимости  $C(T, U)$ , а также амплитуды гармоник  $A_n$  как при  $T > T_c$ , так и при  $T < T_c$  описывались с помощью выражения (1).

Для сравнения нелинейных свойств структуры, проявляющихся в различных экспериментах, мы рассчитали температурное поведение амплитуд гармоник  $A_n$  при различных амплитудах входного сигнала  $U_0 = 0.5, 1.5$  и 14.7 V, используя экспериментальные зависимости

$C(T, U_{\text{bias}})$ , измеренные в слабых переменных полях при различных величинах смещающего поля (рис. 1, 2), т.е. при минимальном вкладе доменных стенок в диэлектрическую нелинейность. В расчетах мы использовали выражения, полученные с помощью фурье-преобразования мгновенной динамической емкости структуры [4] и производной по времени выходного напряжения  $U_{\text{out}}$ :

$$A_n = \frac{U_0(C_{n-1} - C_{n+1})}{2nC_b}, \quad (2)$$

$$C_n = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} C(U_0 \cos n\omega t) d(\omega t), \quad (3)$$

где  $C_b = 0.1 \mu\text{F}$  — опорная емкость в схеме Сойера–Тауэра. В расчетах экспериментальные зависимости  $C(U_{\text{bias}})$  (рис. 2) при разных температурах аппроксимировались выражением, аналогичным предложенному в [20]:

$$C(U_{\text{bias}}) = \frac{C(0)}{M} \left( 1 + \frac{M-1}{1 + \left| \frac{U_{\text{bias}}}{U_1} \right|^{1.5}} \right), \quad (4)$$

где  $C(0)$  — емкость в отсутствие смещающего напряжения,  $M$  и  $U_1$  — подгоночные параметры. Результаты расчета амплитуд гармоник для величины  $U_0 = 0.5, 1.5, 14.7 \text{ V}$  представлены на рис. 4. В парафазе рассчитанные и экспериментальные амплитуды  $A_1$  совпадают, а в сегнетофазе для  $U_0 = 1.5$  и  $14.7 \text{ V}$  между ними имеется сильное различие, связанное с проявлением движения доменных границ. При  $T < 225 \text{ K}$  и  $U_0 = 14.7 \text{ V}$  величина  $A_1$  практически на 80%, а амплитуда 3-й гармоники  $A_3$  и более высоких гармоник практически полностью определяются движением доменных стенок. Как указывалось выше, в частотном диапазоне  $0.12\text{--}100 \text{ kHz}$  амплитуда  $A_1$  слабо зависит от частоты. Это означает, что по крайней мере до частот порядка  $f = 100 \text{ kHz}$  доменные стенки движутся под действием приложенного электрического поля примерно с одинаковой амплитудой. Как следует из вставки на рис. 1, даже в слабых полях ( $U_0 = 0.025 \text{ V}$ ) движение доменных границ не исчезает вплоть до  $f = 1 \text{ MHz}$ .

Из сравнения экспериментальных и рассчитанных значений амплитуд гармоник в сегнетофазе (рис. 4,  $a\text{--}c$ ) можно заключить, что вклад движения доменных границ в диэлектрическую нелинейность зависит от амплитуды входного напряжения  $U_0$ . При  $T < T_c$  в диапазоне  $U_0 = 0.5\text{--}1.5 \text{ V}$  происходит смена основного источника диэлектрической нелинейности DBPI-структуры. При  $U_0 < 0.5 \text{ V}$  — это в основном термодинамическая нелинейность, а при  $U_0 > 1.5 \text{ V}$  основным механизмом нелинейности является движение доменных границ. Переход между этими режимами проявляется на зависимостях амплитуд  $A_n$  от  $U_0$  (рис. 5). При  $T < T_c$  амплитуды первой  $A_1$ , третьей  $A_3$  и более высоких гармоник резко увеличиваются при увеличении  $U_0$  выше некоторого

значения  $U_{\text{st}}$ , величина которого составляет  $U_{\text{st}} \approx 0.7 \text{ V}$  при  $T = 235 \text{ K}$  и  $U_{\text{st}} \approx 1 \text{ V}$  при  $T = 216 \text{ K}$ .

Как отмечалось выше, при  $T < T_c$  движение доменных стенок происходит и в слабых полях. Естественно предположить, что доменные стенки в отдельных местах закреплены на дефектах, и в слабых полях ( $U < 0.5 \text{ V}$ ) происходит движение только незакрепленных частей стенки. Когда величина поля, действующего на стенку, становится достаточной для того, чтобы сорвать ее с дефектов, стенка начинает двигаться как целое, и вклад движения доменных стенок в зависимость  $P(E)$  резко увеличивается. Это происходит при  $U_0 > 0.7\text{--}1 \text{ V}$ , что соответствует полю старта  $E_{\text{st}} \approx 10\text{--}20 \text{ V/mm}$ .

Нелинейная зависимость  $P(E)$  при  $T < T_c$  непосредственно проявляется на зависимостях  $U_{\text{out}}(U_{\text{in}})$  в режиме сильносигнального отклика, представленных на рис. 6. В исследованных структурах на низких частотах  $f < 0.5 \text{ kHz}$  петли гистерезиса практически закрыты, т.е. остаточная поляризация и коэрцитивное поле в них очень малы (рис. 6,  $a$ ). Как отмечено выше, это связано с тем, что при использовании ВШС и большой величине монокристаллических блоков переключение в пленке происходит между двумя многодоменными состояниями путем движения доменных стенок. Раскрытие петель при повышении частоты происходит из-за того, что стенки не успевают за изменениями поля в пленке. В простой модели запаздывание стенок можно характеризовать одним временем релаксации  $\tau$ , считая, что скачкообразное изменение поля  $E$  сопровождается приближением поляризации  $P$  к своему новому равновесному значению по экспоненциальному закону [15,16]. Такая модель описывает частотное поведение коэрцитивных полей и остаточной поляризации, однако при частотах  $f > 2 \text{ kHz}$  степень прямоугольности экспериментальных петель оказывается значительно более высокой, чем теоретических. Лучшее согласие с экспериментом получается при описании петель с использованием двух времен релаксации  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , соответствующих начальному и конечному участкам петли гистерезиса. Начальный участок соответствует изменению  $U_{\text{out}}$  в диапазоне  $(-0.7U_{\text{out}}^{\text{sat}}, +0.7U_{\text{out}}^{\text{sat}})$ , а конечный — диапазонам  $(-0.7U_{\text{out}}^{\text{sat}}, -U_{\text{out}}^{\text{sat}})$  и  $(0.7U_{\text{out}}^{\text{sat}}, U_{\text{out}}^{\text{sat}})$ . Различие времен релаксации в этих диапазонах может быть связано с изменением характера движения доменных стенок. В отсутствие электрического поля доменная структура одноосных сегнетоэлектриков представляет собой систему полосовых доменов, в которой незаряженные  $180^\circ$ -градусные доменные границы параллельны полярной оси (т.е. оси  $b$  в DBPI). На начальном участке движение доменных стенок происходит в основном боковым движением, т.е. перпендикулярно направлению электрического поля между штырями ВШС. Это сопровождается увеличением объема выгодных и уменьшением невыгодных доменов, а также появлением зарядов на изгибах стенок. Состояние насыщения структуры представляет собой систему полосовых доменов, ориентированных примерно вдоль электродов ВШС. В отличие от начального участка движение заряженных

доменных стенок на конечных участках происходит вдоль направления электрического поля и характеризуется другим временем релаксации. Результаты расчета петель, представленные линиями рис. 6, б, получены при  $\tau_1 = 4 \mu\text{s}$  и  $\tau_2 = 50 \mu\text{s}$ . Небольшое время релаксации  $\tau_1 \cong 4 \mu\text{s}$  начального участка показывает, что движение доменных стенок в этом диапазоне может происходить на частотах до 1 МГц, что согласуется с экспериментом. Отметим также, что это время релаксации определено из измерений в режиме сильносигнального отклика и характеризует движение уже оторванных от дефектов стенок. В слабосигнальном отклике на частоте  $f = 1 \text{ МГц}$  проявляется движение не всей стенки, а ее свободных частей, не закрепленных на дефектах. Это движение может характеризоваться меньшим временем релаксации и проявляться на еще более высоких частотах.

Раскрытие петель при повышении частоты сказывается на фазе гармоник выходного сигнала. В частности, при  $T < T_c$  на частотах  $f < 500 \text{ Hz}$  фаза первой гармоники совпадает с фазой входного напряжения. При более высоких частотах появляется сдвиг фаз, пропорциональный коэрцитивному полю, полученному из измерений петель.

## Заключение

Таким образом, в DBPI/ВШС/NdGaO<sub>3</sub>-структурах в частотном интервале  $f = 0.1 \text{ kHz} - 1 \text{ MHz}$  наблюдается сильная диэлектрическая нелинейность, которая появляется при приближении к сегнетоэлектрическому фазовому переходу 2-го рода и наблюдается как выше, так и ниже  $T_c$ . В параэлектрической фазе диэлектрическая нелинейность определяется термодинамическим вкладом, а в сегнетофазе добавляется вклад, связанный с движением доменных границ. При амплитуде входного сигнала  $U_0 < 0.7 - 1 \text{ V}$  диэлектрическая нелинейность в основном определяется термодинамическим вкладом как выше, так и ниже  $T_c$ . При больших значениях  $U_0$  при  $T < T_c$  она обусловлена механизмом движения доменных стенок. Отметим, что движение доменных границ в исследованных структурах проявляется и в слабых полях ( $U_0 = 0.025 \text{ V}$ ) вплоть до частот  $f \sim 1 \text{ MHz}$ , но, однако, не дает большого вклада в нелинейность. Резкое возрастание вклада доменных границ при  $U_0 > 0.7 - 1 \text{ V}$  связывается с отрывом доменных стенок от дефектов структуры, что проявляется в существенном увеличении амплитуд нечетных гармоник фурье-спектра выходного сигнала.

При  $T > T_c$ , а также в частотном диапазоне  $0 < f < 500 \text{ Hz}$  при  $T < T_c$  нелинейная зависимость  $P(E)$  в сильных полях обратима и слабо зависит от частоты. На более высоких частотах при  $T < T_c$  появляется необратимость зависимости  $P(E)$ , связанная с конечным временем релаксации доменных стенок, что проявляется в раскрытии петель диэлектрического гистерезиса. Различные участки петель характеризуются

разными временами релаксации. Такое поведение связывается с особенностями движения доменных границ в исследованных структурах.

Полученные структуры характеризуются высокими значениями производных  $\frac{\partial C}{\partial U} \sim 100 \text{ pF/V}$  и  $\frac{\partial C}{\partial T} \sim 350 \text{ pF/K}$  в частотном диапазоне  $f = 0.1 \text{ kHz} - 1 \text{ MHz}$ , что может быть привлекательным для создания элементов электроники или термоэлектрических преобразователей на их основе. Сильные диэлектрические аномалии в монокристаллах ВРІ и DBPI проявляются до частот  $f \sim 2 - 5 \text{ GHz}$  [21,22], выше которых наблюдается дисперсия критической полярной моды. Соответственно исследованные планарные DBPI-структуры могут быть использованы в этом частотном диапазоне.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (Проект 11-02-00016).

Авторы выражают благодарность Н.Н. Зайцевой за проведение рентгеновских измерений и Г.А. Панковой за выращивание кристаллов DBPI.

## Список литературы

- [1] Dawber M., Rabe K.M., Scott J.F. // Rev. Mod. Phys. 2005. V. 77. P. 1083.
- [2] Ducharme S., Palto S.P., Fridkin V.M. Ferroelectric and Dielectric Thin Films // Ed. by H.S. Nalwa. San Diego: Academic, 2000. P. 545.
- [3] Буслов О.Ю., Кейс В.Н., Козырев А.Б., Котельников И.В., Кулик П.В. // ЖТФ. 2005. Т. 75. Вып. 9. С. 89–94.
- [4] Самойлова Т.Б., Козырев А.Б., Тумаркин А.В., Николаенко А.М., Гагарин А.Г. // ЖТФ. 2005. Т. 75. Вып. 10. С. 85–93.
- [5] Тумаркин А.В., Тепина Е.Р., Ненашева Е.А., Карпенко Н.Ф., Козырев А.Б. // ЖТФ. 2012. Т. 82. Вып. 6. С. 53–57.
- [6] Вендик О.Г., Зубко С.П., Никольский М.А. // ЖТФ. 1999. Т. 69. Вып. 4. С. 1–7.
- [7] Вольпяк В.А., Козырев А.Б., Солдатенков О.И., Тепина Е.Р. // ЖТФ. 2012. Т. 82. Вып. 6. С. 58–62.
- [8] Zhu H., Pruvost S., Cottinet P.J., Guyomar D. // Appl. Phys. Lett. 2011. Vol. 98. P. 222901.
- [9] Childress J.D. // J. Appl. Phys. 1962. Vol. 33. N 5. P. 1793–1798.
- [10] Kar-Narayan S., Crossley S., Moua X., Kovalova V., Abergel J., Bontempi A., Baier N., Defay E., Mathur N.D. // Appl. Phys. Lett. 2013. Vol. 102. P. 032903.
- [11] Balashova E.V., Krichevstov B.B., Lemanov V.V. // J. Appl. Phys. 2008. Vol. 104. P. 126104.
- [12] Балашова Е.В., Кричевцов Б.Б., Леманов В.В. // ФТТ. 2009. Т. 51. С. 525.
- [13] Balashova E.V., Krichevstov B.B., Lemanov V.V. // Ineg. Ferroelectrics, 2009. Vol. 106. P. 29.
- [14] Балашова Е.В., Кричевцов Б.Б., Зайцева Н.В., Панкова Г.А., Фредерикс И.Д., Леманов В.В. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 1. С. 42.
- [15] Balashova E.V., Krichevstov B.B. (2011). Ferroelectrics—Material Aspects / Ed. by M. Lallart. InTech, 2011. 518 p.

- [16] *Балашова Е.В., Кричевцов Б.Б., Леманов В.В.* // ФТТ. 2011. Т. 53. С. 1150.
- [17] *Balashova E.V., Krichevstov B.B., Pankova G.A., Lemanov V.V.* // *Ferroelectrics*. 2012. Vol. 433. P. 138–145.
- [18] *Балашова Е.В., Кричевцов Б.Б., Свиначев Ф.Б., Леманов В.В.* // ФТТ. 2013. Т. 55. Вып. 5. С. 916–922.
- [19] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. 4-е изд., М.: Наука, 1995. С. 656.
- [20] Сегнетоэлектрики в технике СВЧ / Под ред. О.Г. Вендика. М.: Сов. Радио, 1979. С. 272.
- [21] *Sobiestianskas R., Grigas J., Czaplak Z., Dasko S.* *Phys. Stat. Solid: A*. 1993. Vol. 136. P. 223.
- [22] *Banys J., Sobiestianskas R., Klimm S., Volkel G.* // *Lithuan. J. Phys.* 1997. Vol. 37. P. 505.