

# Поляризационные характеристики градиентных толстых пленок $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$

© В.Н. Шут, С.Р. Сырцов, В.Л. Трубловский

Институт технической акустики НАН Белоруссии,  
Витебск, Белоруссия

E-mail: shut@vitebsk.by

(Поступила в Редакцию 28 февраля 2011 г.)

По толстопленочной технологии (методом шликерного литья) получена керамика титаната бария-стронция  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  с пространственным изменением состава. Содержание стронция по толщине изменялось от 0 до 30 mol.%. Исследованы структура и поляризационные характеристики полученных образцов. Установлено, что поляризационные характеристики многослойных структур определяются соотношением толщин слоев различного состава и их свойствами. Смещения петель гистерезиса в градиентных толстых пленках  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  ( $x = 0-0.3$ ) не обнаружено. Проведен анализ полученных результатов в рамках современных теоретических подходов.

## 1. Введение

В последние годы достигнут существенный прогресс в получении градиентных (многослойных) сегнетоэлектрических структур различного состава с электрофизическими характеристиками, превосходящими параметры пространственно однородных материалов. Особенно большой объем исследований был выполнен при изучении материалов на основе твердых растворов титаната бария-стронция  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  (BST) с пространственным изменением соотношения барий/стронций [1–3]. Отличительной особенностью твердых растворов BST является то, что их сегнетоэлектрические свойства (температура Кюри, спонтанная поляризация и др.) монотонно меняются с увеличением концентрации стронция [4–6]. Высокие диэлектрические характеристики этих материалов и возможность управлять параметрами с помощью внешних воздействий (в частности, электрическим полем) обуславливают их широкое применение при изготовлении элементов памяти, конденсаторов, варисторов, СВЧ-устройств [7–11]. Создание градиентных структур на основе BST позволило во многом преодолеть основной недостаток, присущий однородным материалам, — их температурную нестабильность, обусловленную сильным изменением диэлектрических характеристик в рабочей области температур [1–3, 12–14].

Кроме несомненной практической перспективы градиентные сегнетоэлектрики (GF) весьма интересны и с научной точки зрения в плане исследования в них особенностей сегнетоэлектрической неустойчивости, процессов поляризации и т.п. В отличие от однородных сегнетоэлектриков, характеризующихся петлей гистерезиса, симметричной относительно осей поляризации  $P$  (заряда  $Q$ ) и приложенного поля  $E$ , в некоторых градиентных тонкопленочных структурах наблюдается существенное смещение петли вдоль оси поляризации [15, 16].

Несмотря на значительный объем экспериментальных и теоретических исследований GF, отраженный в боль-

шом числе публикаций в авторитетных изданиях, четкого понимания природы поляризационных процессов в градиентных структурах до сих пор не достигнуто. Большинство исследований по данной тематике посвящено изучению тонкопленочных материалов (толщиной менее  $1\mu m$ ). На их свойства значительное влияние оказывает подложка, и в большинстве случаев можно говорить о сегнетоэлектрических характеристиках структуры тонкая пленка–подложка. Остается во многом загадочным наличие в поляризационных экспериментах по тонким пленкам сдвига петли гистерезиса лишь вдоль оси поляризации  $P$  и его отсутствие по оси  $E$ . В то же время известно, что для монокристаллов с градиентом состава (примеси) характерно наличие сдвига петли по обеим осям [17]. Поэтому исследование процессов поляризации в толстых градиентных (многослойных) пленках, которые могут быть получены в свободном состоянии (без подложки), представляет самостоятельный интерес [8, 9, 18–21]. Поскольку зависимости величины сдвига петли гистерезиса от толщины структур, полученные в рамках разных теоретических подходов, существенно различаются, проведение подобных исследований весьма интересно и с точки зрения проверки соответствия указанных теорий эксперименту. Целью настоящей работы является исследование процессов поляризации градиентных (многослойных) толстых пленок на основе твердых растворов титаната бария-стронций  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  ( $x = 0-0.3$ ).

## 2. Изготовление градиентных образцов и методика эксперимента

Объектом исследования являлись многослойные структуры  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ , состоящие из чередующихся слоев, содержание стронция в которых менялось с шагом 5 mol.% от  $x = 0$  до 0.3. Для их получения использовался метод шликерного литья. На первом

этапе из шихты заданного состава готовилась шликерная масса путем перемешивания керамического порошка с необходимыми пластификаторами, и затем отливались пленки толщиной  $28.5\ \mu\text{m}$ . Были получены пленки  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  семи составов:  $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$ . Пленки прессовались в пакеты с требуемой конфигурацией слоев. Однородные структуры (с фиксированной концентрацией стронция) собирались из пленок одинакового состава. Для изготовления градиентных структур совместно прессовались пленки различных составов (по две пленки каждого состава):  $\text{BaTiO}_3 + \text{BaTiO}_3 + \text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{TiO}_3 + \text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{TiO}_3 + \dots + \text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3 + \text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ . Затем из пакетов вырубались заготовки размером  $5.5 \times 4.0\ \text{mm}$ . Их толщина составляла  $340\ \mu\text{m}$  (при  $x = 0.25$ ) и  $400\ \mu\text{m}$  (при  $x = 0.3$ ). Полученные заготовки спекались при  $1300^\circ\text{C}$  в течение получаса на воздухе. Более подробно технология изготовления указанных материалов приведена в работах [13,14].

Кристаллическая структура и фазовый состав исследовались с помощью рентгеновского дифракционного анализа с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Исследование микроструктуры и пространственного распределения элементов проводилось на сканирующем электронном микроскопе MIRA (TESCAN) с микроанализатором. Диэлектрические измерения выполнялись с использованием универсального LCR-моста E7-8 на частоте  $1\ \text{kHz}$ . Определение спонтанной поляризации  $P_s$  и величины коэрцитивного поля  $E_c$  проводилось путем исследования петель гистерезиса (по схеме Сойера–Тауэра при частоте  $f = 50\ \text{Hz}$ ). Для электрофизических измерений на поверхность керамики наносились серебряные электроды.

### 3. Результаты экспериментов и обсуждение

Исследования распределения элементов показали, что высокотемпературная термообработка образцов в процессе спекания приводит к изменению ступенчатого закона пространственного распределения бария и стронция на квазинепрерывный (рис. 1).

Микроструктура различных областей градиентной керамики подобна микроструктуре однородных материалов [13]. В частности, наблюдалось характерное для системы BST уменьшение размера зерна с увеличением концентрации Sr. Это свидетельствует о том, что при выбранных условиях спекания значительного растворения соседних слоев не происходит. Рентгеноструктурные исследования как однородных, так и градиентных образцов показали, что используемая в настоящей работе технология позволяет получать однофазные структуры во всем диапазоне концентрации Sr ( $x = 0-0.3$ ). Приведенные данные позволяют предположить, что каждый из пространственных слоев градиентной структуры имеет

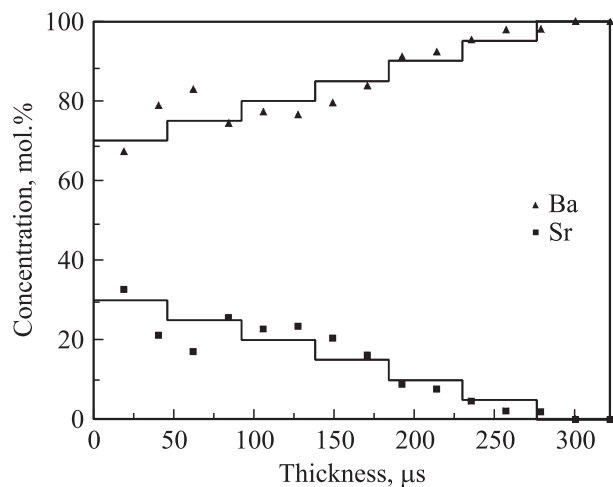


Рис. 1. Распределение Ba и Sr по толщине градиентной керамики  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  с изменением состава от  $x = 0$  до 0.3.

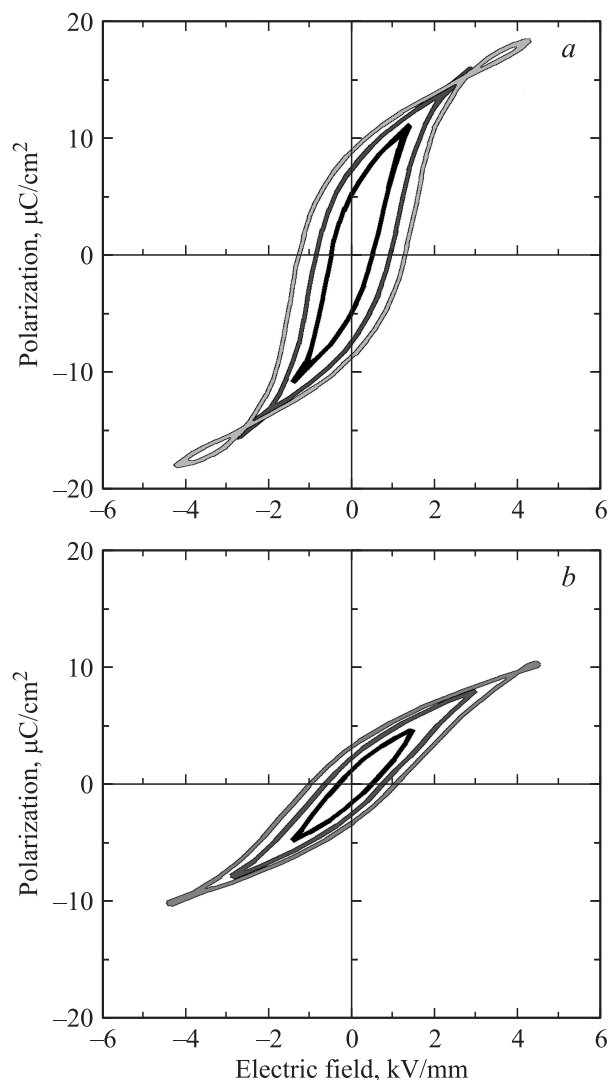


Рис. 2. Петли гистерезиса однородной керамики  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  при различных максимальных напряженностях электрического поля.  $x = 0.1$  (a) и 0.3 (b).

параметры (в частности, диэлектрическую проницаемость  $\epsilon$  и спонтанную поляризацию  $P_s$ ), близкие к параметрам однородных материалов соответствующего состава.

Нами были изучены поляризационные характеристики однородных пленок BST с составами, используемыми в дальнейшем при создании градиентных структур ( $x = 0-0.3$ ). Электрическая индукция  $D$  в сегнетоэлектрике связана с напряженностью электрического поля соотношением

$$D = \epsilon_0 \epsilon E + P, \quad (1)$$

где  $P$  — поляризация, обусловленная спонтанным упорядочением диполей в сегнетоэлектрике,  $\epsilon$  — относительная диэлектрическая проницаемость.

Экспериментально полученные петли гистерезиса для однородных образцов имели стандартный вид (рис. 2) и хорошо аппроксимировались выражением [22]

$$P = \pm P_s \operatorname{th} \left( \frac{\pm E - E_c}{2\delta} \right) \pm P_r (1 - a), \quad (2)$$

где  $P_s$  — поляризация насыщения,  $P_r$  — остаточная поляризация,  $E_c$  — коэрцитивное поле (верхний знак соответствует восходящей ветви петли, нижний знак — нисходящей).

Параметр  $0 < a \leq 1$  связан с максимальным полем  $E_m$  ненасыщенной петли соотношением

$$a = 1 - \frac{P_s}{2P_r} \left[ \operatorname{th} \left( \frac{E_m + E_c}{2\delta} \right) - \operatorname{th} \left( \frac{E_m - E_c}{2\delta} \right) \right]. \quad (3)$$

Значение  $\delta$  определяется выражением

$$\delta = E_c \left[ \ln \left( \frac{1 + \frac{P_r}{P_s}}{1 - \frac{P_r}{P_s}} \right) \right]^{-1}. \quad (4)$$

Концентрационные зависимости основных параметров  $P_r$  и  $E_c$ , характеризующих гистерезисные явления, представлены на рис. 3.

Пространственная зависимость электрофизических характеристик в градиентных структурах и связанное с этим неоднородное распределение приложенного поля усложняют описание поляризационных процессов. Полагая, что свойства исследуемых материалов меняются лишь в одном направлении (перпендикулярно электродам), можно записать следующие соотношения для напряженности электрического поля  $E_i(0, 0, E_z)$  и переключаемой части поляризации  $P_i$  в различных частях многослойной структуры:

$$\sum d_i E_i = U, \quad (5)$$

$$D_i = \epsilon_0 \epsilon E_i + P_i = \text{const}, \quad (6)$$

где  $U$  — напряжение между электродами,  $d_i$  — толщина  $i$ -го слоя.

Условие (6) следует из уравнения Максвелла ( $\operatorname{div} \mathbf{D} = 0$ ) и означает постоянство нормальной компоненты вектора индукции  $\mathbf{D}$  при отсутствии свободного

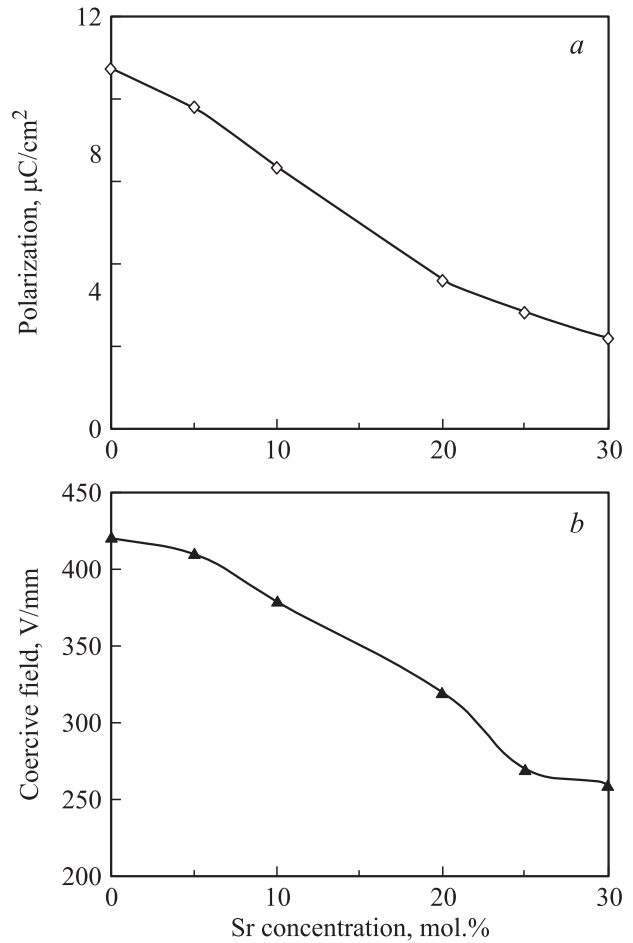


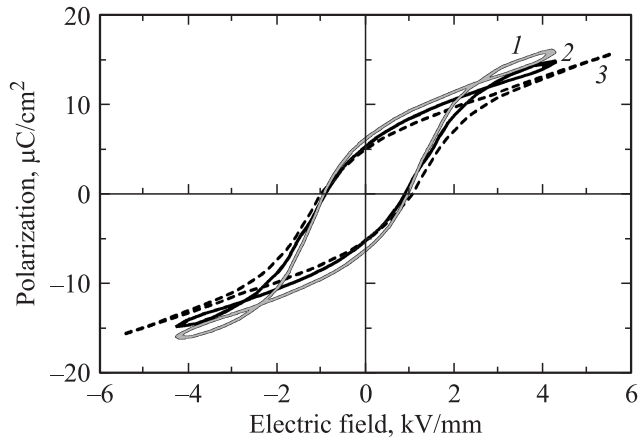
Рис. 3. Зависимость остаточной поляризации  $P_r$  (a) и коэрцитивного поля  $E_c$  (b) однородной керамики  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  от концентрации стронция.

пространственного заряда. На практике это реализуется при выполнении условия

$$\omega \epsilon_0 \epsilon \rho_i \gg 1, \quad (7)$$

где  $\omega = 2\pi f$  — круговая частота,  $\rho_i$  — удельное сопротивление материала  $i$ -го слоя. Именно быстрое переключение поляризации исключает ее экранирование свободными зарядами [23]. Исследования проводимости однородных образцов различных составов ( $x = 0-0.3$ ) показали, что во всем диапазоне температур (20–100°C) величина  $\rho$  имела тенденцию к увеличению с ростом концентрации Sr и составляла более  $5 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{m}$ . Поэтому при частоте  $f = 50 \text{ Hz}$ , используемой для наблюдения петлей гистерезиса, указанное соотношение надежно выполнялось.

При сделанных выше предположениях можно заключить, что поляризация различных слоев происходит независимым образом и определяется величиной падения напряжения на каждом из слоев. Используя формулы (5) и (6), можно получить результирующую петлю гистерезиса для многослойного образца „суммированием“



**Рис. 4.** Петли гистерезиса градиентных образцов BST-керамики. 1 —  $x = 0-0.3-0$ ; 2 —  $x = 0-0.3$ ; 3 — расчетная петля для  $x = 0-0.3$ .

ординат петель отдельных слоев структуры. В общем случае сделать это достаточно сложно ввиду невозможности определения напряженности поля в каждом из слоев, а следовательно, невозможности определения не только параметров их петель гистерезиса, но даже типа петли (в частности, петли в отдельных слоях могут оказаться ненасыщенными). Лишь при достижении напряженности  $E_c^*$ , когда поляризация в любом сечении оказывается насыщенной ( $a(x) = 1$  для любого  $x$ ), возможно определение петли гистерезиса всего образца по предложенной выше схеме. Нетрудно показать, что величина коэрцитивного поля  $E_c^*$  (определенная из условия  $D = 0$ ) и остаточная поляризация  $P_r^*$  (при  $E = 0$ ) для материалов с изменяющимся составом определяются соотношениями

$$E_c^* = \frac{\sum d_i E_{ic}}{\sum d_i} = \frac{1}{d} \int E_c(z) dz, \quad (8)$$

$$P_r^* = \frac{\sum P_{ir}}{N} = \frac{\int P_r(z) dz}{d}. \quad (9)$$

Проведенные исследования поляризационных характеристик многослойных образцов  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  показали, что вид и параметры экспериментальных петель удовлетворительным образом согласуются с теорией при использовании значений  $E_c$  и  $P_r$ , определенных для однородных материалов (рис. 4). Из изложенного выше следует, что поляризационные характеристики многослойных структур определяются соотношением толщин слоев различного состава  $\alpha_i = d_i/d$ . Действительно, отличие петель гистерезиса для градиентных образцов с различной конфигурацией состава ( $x = 0-0.3$  и  $0-0.3-0$ ) было незначительным (рис. 4). Ранее нами было показано, что диэлектрические характеристики исследуемых систем также носят „усредненный“ характер, а поведение диэлектрической проницаемости удовлетворительно описывается соотношением  $\varepsilon = \sum d_i / \sum (d_i/\varepsilon_i)$  [13]. Особо отметим, что сдвига петля гистерезиса (ни

по оси  $P$ , ни по оси  $E$ ) в исследуемых материалах обнаружено не было.

Известны различные теоретические подходы для описания особенностей поляризационного поведения градиентных (многослойных) сегнетоэлектрических структур. В большинстве из них эти особенности (в частности, сдвиг петли гистерезиса по оси  $P$ ) связывались с пространственной зависимостью поляризации  $P(z)$ . Так, в цикле работ Mantese и Alpay (обобщенных в монографии [16]) показано, что величина сдвига петли обусловлена зависимостью от координаты термодинамических коэффициентов и наличием градиентного члена  $\sim (dP/dz)^2$  в разложении Ландау–Гинзбурга–Девоншира для свободной энергии. Было получено простое выражение для „встроенного“ заряда, проявляющегося в сдвиге петли гистерезиса вдоль оси поляризации,

$$\Delta Q = \frac{k}{d} \int_0^d z \frac{dP}{dz} dz, \quad (10)$$

где  $k = C_Q/C_F$ ,  $C_F$  — емкость сегнетоэлектрика,  $C_Q$  — эталонная емкость в схеме Сойера–Тауэра. Аналогичное выражение для сдвига петли гистерезиса получено в работе [24] на основе микроскопической модели (поперечная модель Изинга).

В модели, которую развили Marvan и Fousek [25,26], обосновывается необходимость учета в разложении свободной энергии добавочного члена  $\Delta F = -\gamma P \text{grad } c$ , обусловленного изменением химического состава  $c(z)$ . Введение такого члена эквивалентно наличию в системе эффективного „градиентного“ электрического поля  $E_{ef} = \gamma \text{grad } c$ . Подчеркивая динамический характер эффектов, проявляющихся при поляризации градиентных структур в сильных электрических полях  $E = E_0 \cos \omega t$ , авторы показали, что их количественное описание возможно лишь на основе строгого решения кинетических уравнений. При разумных допущениях было установлено, что величина смещения центра петли гистерезиса пропорциональна градиенту состава в образце:

$$\Delta Q = f(P_s, E_0, T) \gamma \text{grad } c. \quad (11)$$

Подобный результат ( $\Delta Q \sim \text{grad } c$ ) был получен Mantese [27] в рамках модифицированной модели Слэтера.

Ряд работ посвящен теоретическому исследованию поведения градиентных сегнетоэлектрических структур на основе анализа уравнений электродинамики [28–32]. Наиболее последовательно данный подход был реализован в работе [28], где поляризационный сдвиг петли гистерезиса был объяснен присутствием непереключаемой части поляризации, обусловленной различием состава слоев. Этот сдвиг определяется выражением

$$\Delta Q = \sqrt{n \left( \sum_{i=1}^n \frac{1}{\varepsilon_i} \right)^{-1} \left( \sum_{i=1}^n \frac{P_i^2}{\varepsilon_i} \right)}, \quad (12)$$

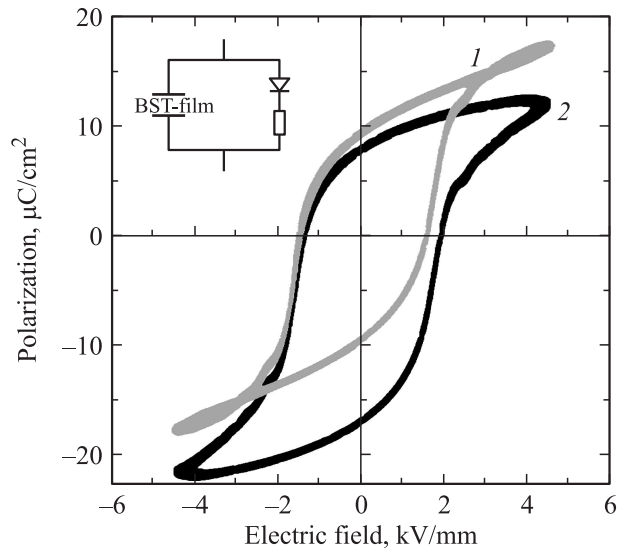
где  $P_i$  — непереключаемая часть поляризации  $i$ -го слоя,  $n$  — число слоев в структуре.

В рамках „комбинированной“ модели описания эффектов в GF [31] традиционный феноменологический подход дополнен рассмотрением электростатического взаимодействия, возникающего вследствие наличия в системе локальных пространственных зарядов (с поверхностной плотностью  $\sigma$ ) на границах слоев. Численными расчетами показано, что наличие добавочного электрического поля в градиентных сегнетоэлектриках приводит к одновременному сдвигу петли гистерезиса вдоль осей  $P$  и  $E$ . Величина сдвига существенным образом определяется значением  $\sigma$ , которое, по мнению авторов, в силу технологических причин в тонкопленочных структурах может быть значительным.

Несмотря на то что указанные теории были созданы для объяснения экспериментального поведения тонкопленочных градиентных структур, ограничений для их использования при описании объемных материалов не существует. Результаты, полученные в их рамках, должны соответствовать экспериментальным данным по толстопленочным структурам, исследуемым в нашей работе.

Попытки сделать количественные оценки эффектов в градиентных сегнетоэлектриках в рамках феноменологических подходов наталкиваются на сложность определения ключевых параметров:  $\gamma$ ,  $\sigma$  и др. Кроме того, в этом случае состояние доменной структуры (являющееся важным фактором при исследовании процесса поляризации) не может быть учтено в полной мере. В отмеченных выше работах отсутствует последовательный анализ влияния размеров (толщин) структур на величину  $\Delta Q$ . В то же время ее зависимость от толщины градиентных структур существенно различается в рамках разных подходов. Как следует из формулы (10), при фиксированной разности концентрации  $\Delta c$  (и соответственно  $\Delta P(c)$ ) на границах пленки величина  $\Delta Q \sim d$ , т.е. увеличивается с ростом толщины. Концентрация Sr в исследуемых нами материалах изменялась по толщине в интервале от  $x = 0$  (чистый титанат бария) до  $x = 0.3$  (с шагом  $\Delta x = 0.05$ ). Общая толщина образцов составляла  $d = 330 \mu\text{m}$ . Оценки величин „встроенного“ заряда для объемных материалов BST (с  $x = 0-0.3$ ), сделанные по формуле (10), дают значения  $\sim 10^3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Сдвиг петли на такую величину, очевидно, должен регистрироваться экспериментально, однако заметного сдвига петли гистерезиса в толстопленочных структурах нами не наблюдалось. Отметим, что максимальное значение напряженности переменного электрического поля, используемого в наших экспериментах, составляло  $E = 4 \text{ kV}/\text{mm}$ . При таких напряженностях в градиентных тонкопленочных структурах BST аномальные поляризационные эффекты ( $\Delta Q \neq 0$ ) уже проявляются [16].

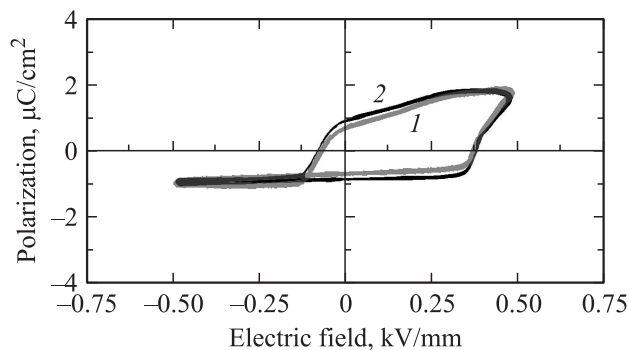
Более реалистичными являются оценки, полученные в рамках теории Margan-Fousek, где (при  $\Delta c = \text{const}$ )  $\Delta Q \sim 1/d$ , т.е. эффект может быть значителен только в тонкопленочных GF. В рамках этого подхода можно провести сравнительный анализ для тонкопленочных и объемных материалов. Действительно, суммарная величина



**Рис. 5.** Петли гистерезиса однородной BST-керамики ( $x = 0.05$ ) с параллельно включенным диодом (на вставке). 1 — переменный ток, 2 — переменный и постоянный ток.

изменения концентрации  $\Delta c$  (или  $\Delta x$ ) в тонкопленочных структурах  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  и структурах, исследуемых в нашей работе, равны. Однако толщины  $d$  образцов существенно различаются (в  $10^2-10^3$  раз). Поэтому в толстопленочных (объемных) материалах сдвиг петли не может быть значительным ( $\Delta Q \approx 0.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ), что согласуется с нашими экспериментами. Из соотношений, полученных в рамках „комбинированного“ подхода [31], следует, что толщина структуры не является определяющим параметром при оценке величины „диагонального“ сдвига петли гистерезиса (одновременно по осям  $P$  и  $E$ ). Отсутствие такого сдвига в исследуемых нами толстых пленках BST может быть объяснено отсутствием значительной поверхностной плотности заряда  $\sigma$  на границах раздела слоев для данного типа структур.

Отметим, что изучение поляризационных явлений даже в однородных по составу тонких пленках достаточно сложно [33–35]. Правдоподобность результатов таких исследований во многих случаях подвергается сомнению ввиду неоднозначности их интерпретации [36]. Понятно, что в случае градиентных тонкопленочных структур эта проблема существенно возрастает. Ряд авторов при интерпретации экспериментальных данных по градиентным тонким пленкам ставит под сомнение „внутреннюю“ природу эффектов. Известно, что в тонких пленках существенное влияние на процессы переключения оказывает внутреннее поле, связанное с несимметричностью системы сегнетоэлектрик–подложка относительно полярной оси [34,37]. По указанным причинам в работах [38–40] особенности поведения градиентных тонких пленок в сильном переменном электрическом поле связываются с контактными явлениями на границе электрод–пленка и наличием в образце асимметричного тока проводимости. С помощью создания искусственной



**Рис. 6.** Петли гистерезиса неоднородного монокристалла ТГС:Cr<sup>3+</sup>. 1 — переменный ток, 2 — переменный и постоянный ток.

асимметрии проводимости по методу, описанному в работах [34,38] (при включении параллельно исследуемому образцу диода с ограничительным сопротивлением), нами наблюдались „эффекты“, характерные для тонкопленочных структур. Регистрировалось смещение петли гистерезиса вдоль оси поляризации (рис. 5). Значение такого смещения зависело от величины приложенного поля и ограничительного сопротивления. При изменении полярности включения диода направление сдвига петли менялось на противоположное. Однако влияние асимметрии тока легко исключить, если регистрирующий осциллограф будет работать в режиме пропуска только переменной составляющей электрического сигнала. В этом случае петля гистерезиса принимает обычный симметричный вид. К сожалению, в работах по градиентным тонким пленкам методы регистрации петель детально не описывались.

Исследуемые в нашей работе материалы имели достаточно большое сопротивление по постоянному току ( $\rho \approx 10^9 \Omega \cdot \text{m}$ ), не зависящее от полярности приложенного поля. Кроме того, в системе BST изменение состава происходит за счет замены элементов, являющихся гомологами (Ba и Sr), которые обладают близкими электронными конфигурациями и одинаковым зарядом ионов. Это, на наш взгляд, препятствует появлению эффективного внутреннего поля, приводящего к сдвигу петли гистерезиса. Как следствие, петли исследованных нами градиентных BST-структур были симметричными.

В других системах, где происходит замена (внедрение) химических элементов с отличными зарядами ионов (например, в градиентных монокристаллах ТГС:Cr<sup>3+</sup>, ТГС — триглицинсульфат), эффекты самополяризации проявляются достаточно явно. Это выражается в наличии пиросигнала без предварительной поляризации и смещении петли гистерезиса по обоим осям. Причем при наблюдении петель гистерезиса как в режиме переменного тока, так и в режиме полного тока (постоянного и переменного) смещение петель гистерезиса сохранялось, что свидетельствует о сегнетоэлектрической природе рассматриваемого явления (рис. 6). Кроме

того, симметрия связей в водородных кристаллах ТГС может быть нарушена более слабыми возмущениями по сравнению с ионными перовскитными материалами, что позволяет наблюдать эффекты при меньших градиентах состава.

## 4. Заключение

По толстопленочной технологии получена однородная и градиентная керамика титаната бария-стронция Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> с пространственным изменением состава. В градиентных материалах содержание стронция по толщине изменялось от 0 до 30 mol.%. Исследованы поляризационные характеристики полученных структур. Для однородной керамики значение спонтанной поляризации снижалось с увеличением концентрации стронция ( $dP_s/dx \sim 0.24 \mu\text{C}/\text{cm}^2 \cdot \text{mol.}\%$ ). Петли гистерезиса градиентных структур Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> ( $x = 0-0.3$ ) были симметричными. Смещения петель гистерезиса по осям *E* и *P* не обнаружено. Поляризационные характеристики многослойных структур определяются соотношением толщин слоев различного состава и их свойствами. Проведен анализ полученных результатов в рамках современных теоретических подходов. Отсутствие смещения петель гистерезиса в толстопленочных структурах BST наилучшим образом согласуется с теорией Marvan-Fousek. Обоснована необходимость исключения асимметрии токов утечки при анализе поляризационных процессов в градиентных сегнетоэлектриках.

## Список литературы

- [1] M.W. Cole, E. Ngo, S. Hirsch, J.D. Demaree, S. Zhong, S.P. Alpay. *J. Appl. Phys.* **102**, 034 104 (2007).
- [2] R. Slowak, S. Hoffmann, R. Liedtke, R. Waser. *Integrated Ferroelectrics* **24**, 169 (1999).
- [3] M.Y. El-Naggar, K. Dayal, D.G. Goodwin, K. Bhattacharya. *J. Appl. Phys.* **100**, 114 115 (2006).
- [4] V.V. Lemanov, E.P. Smirnova, P.P. Syrnikov, E.A. Tarakanov. *Phys. Rev. B* **54**, 3151 (1996).
- [5] A.D. Hilton, B.W. Ricketts. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **29**, 1321 (1996).
- [6] R.C. Pullar, Y. Zhang, L. Chen, S. Yang, J.R.G. Evans, P.K. Petrov, A.N. Salak, D.A. Kiselev, A.L. Kholkin, V.M. Ferreira, N.McN. Alford. *J. Eur. Ceram. Soc.* **27**, 4437 (2007).
- [7] A.K. Tagantsev, V.O. Sherman, K.F. Astafiev, J. Venkatesh, N. Setter. *J. Electroceram.* **11**, 5 (2003).
- [8] P. Bao, T.J. Jackson, X. Wang, M.J. Lancaster. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 063 001 (2008).
- [9] B. Su, T.W. Button. *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**, 2641 (2001).
- [10] E.A. Nenasheva, A.D. Kanareykin, N.F. Kartenko, A.I. Dedyk, S.F. Karmanenko. *J. Electroceram.* **13**, 235 (2004).
- [11] A.I. Dedyk, E.A. Nenasheva, A.D. Kanareykin, J.V. Pavlova, O.V. Sinjukova, S.F. Karmanenko. *J. Electroceram.* **17**, 433 (2006).
- [12] S. Marković, M. Mitrić, N. Cvjetćanin, D. Uskoković. *J. Eur. Ceram. Soc.* **27**, 505 (2007).

- [13] V.N. Shut, S.R. Syrtsov, V.L. Trublovsky, A.D. Poleyko, S.V. Kostomarov, L.P. Mastyko. *Ferroelectrics* **386**, 125 (2009).
- [14] В.Н. Шут, С.Р. Сырцов, В.Л. Трубловский, Б.А. Струков. *Неорган. материалы* **47**, 94 (2011).
- [15] N.W. Schubring, J.V. Mantese, A.L. Micheli, A.B. Catalan, R.J. Lopez. *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 1778 (1992).
- [16] J.V. Mantese, S.P. Alpay. *Graded ferroelectrics, transpacitors and transponents*. Springer, N.Y. (2005). 153 p.
- [17] В.Н. Шут, И.Ф. Кашевич, С.Р. Сырцов. *ФТТ* **50**, 115 (2008).
- [18] N.H. Fletcher, A.D. Hilton, B.W. Ricketts. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **29**, 253 (1996).
- [19] A. Navarro, R.W. Whatmore, J.R. Alcock. *J. Electroceram.* **13**, 413 (2004).
- [20] Y.T. Or, C.K. Wong, B. Ploss, F.G. Shin. *J. Appl. Phys.* **93**, 4112 (2003).
- [21] V.N. Shut, S.R. Surtsov, V.L. Trublovsky. *Phase trans.* **83**, 368 (2010).
- [22] Л.С. Берман, И.Е. Титков. *ФТП* **38**, 710 (2004).
- [23] В.В. Лазарев, С.П. Палто, Л.М. Блинов, С.Г. Юдин. *ФТТ* **57**, 1274 (2009).
- [24] H.-X. Cao, Y.-H. Gao, Q. Jiang, Z.-Y. Li. *J. Appl. Phys.* **96**, 1628 (2004).
- [25] M. Marvan, P. Chvosta, J. Fousek. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 221922 (2005).
- [26] M. Marvan, J. Fousek. *Phase Trans.* **79**, 485 (2006).
- [27] J.V. Mantese, N.W. Schubring, A.L. Micheli, A.B. Catalan. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2047 (1997).
- [28] L. Pintilie, I. Boerasu, M.J.M. Gomes. *J. Appl. Phys.* **93**, 9961 (2003).
- [29] J. Zhang, M.H. Tang, J.X. Tang, F. Yang, H.Y. Xu, W.F. Zhao, X.J. Zheng, Y.C. Zhou, J. He. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 162908 (2007).
- [30] I.B. Misirlioglu, M. Alexe, L. Pintilie, D. Hesse. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 022911 (2007).
- [31] M.B. Okatan, J.V. Mantese, S.P. Alpay. *Acta Mater.* **58**, 39 (2010).
- [32] A.L. Roytburd, J. Shutsker. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 042907 (2006).
- [33] A.K. Tagantsev, G. Gerra. *J. Appl. Phys.* **100**, 051607 (2006).
- [34] И.П. Пронин, Е.Ю. Каптелов, Е.А. Тараканов, Т.А. Шапльгина, В.П. Афанасьев, А.В. Панкрашкин. *ФТТ* **44**, 739 (2002).
- [35] N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng, G. Fox, S. Gevorgian, S. Hong, A. Kingon, H. Kohlstedt, N.Y. Park, G.B. Stephenson, I. Stolitshnov, A.K. Tagantsev, D.V. Taylor, T. Yamada, S. Streiffner. *J. Appl. Phys.* **100**, 051606 (2006).
- [36] J.F. Scott. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 021001 (2008).
- [37] А.С. Сидоркин, Л.П. Нестеренко, С.В. Рябцев, А.А. Сидоркин. *ФТТ* **51**, 1277 (2009).
- [38] R. Bouregba, G. Poullain, B. Vilquin, G. Le Rhun. *J. Appl. Phys.* **93**, 5583 (2003).
- [39] G. Poullain, R. Bouregba, B. Vilquin, G. Le Rhun, H. Murray. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 5015 (2002).
- [40] C.K. Wong, C.H. Tsang, F.G. Shin, J. Appl. Phys. **96**, 575 (2004).