

06

## Электродинамические свойства тонких пленок цирконата-титаната свинца в терагерцевом диапазоне частот

© Г.А. Командин<sup>1</sup>, О.Е. Породинков<sup>1</sup>, Л.Д. Исхакова<sup>2</sup>, И.Е. Спектор<sup>1</sup>, А.А. Волков<sup>1</sup>,  
К.А. Воротилов<sup>3</sup>, Д.С. Серегин<sup>3</sup>, А.С. Сигов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,  
Москва, Россия

<sup>2</sup> Научный центр волоконной оптики РАН,  
Москва, Россия

<sup>3</sup> Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики,  
Москва, Россия

E-mail: oporodinkov@ran.gpi.ru

(Поступила в Редакцию 14 мая 2014 г.)

В диапазоне частот  $5\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  измерены спектры пропускания/отражения двухслойных структур, состоящих из тонких аморфных и поликристаллических сегнетоэлектрических пленок  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ , осажденных на диэлектрические подложки оксида магния  $\text{MgO}$  и сапфира  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . На их основе методом дисперсионного анализа смоделированы спектры комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^*(\nu)$  и динамической проводимости  $\sigma'(\nu)$  пленок, определены электродинамические параметры пленок и найдена диэлектрическая дисперсия, ответственная за формирование статической диэлектрической проницаемости.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-02-00203а).

### 1. Введение

Твердые растворы цирконата-титаната свинца (PZT) относятся к классу кислородно-октаэдрических сегнетоэлектрических материалов, которые нашли широкое практическое применение благодаря их пьезо- и нелинейно-оптическим свойствам. Синтез этих материалов возможен в широком диапазоне концентраций  $\text{Zr}\text{--}\text{Ti}$  в виде монокристаллов, керамики и тонких пленок [1].

Сегнетоэлектрик титанат свинца (PT) обладает тетрагональной симметрией, которая сохраняется и в твердых растворах  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  при легировании до  $x \sim 0.48$ . При больших концентрациях  $\text{Zr}$  (до 90%) в твердых растворах преобладает ромбоэдрическая фаза [2]. При концентрациях  $\text{Zr}$  более 90% на структуру твердых растворов оказывает влияние ромбоэдрическая фаза анти-сегнетоэлектрика  $\text{PbZrO}_3$  [3]. Колебательные спектры системы объемных образцов твердых растворов PT и PZT изучены методами комбинационного рассеяния света [4–6] и инфракрасной спектроскопии [7]. В работах [8,9] измерены спектры пропускания тонкопленочных образцов PT и PZT в дальнем инфракрасном диапазоне и исследована температурная эволюция параметров мягких мод.

Для электроники наибольший интерес представляют многослойные гетероструктуры с тонкими сегнетоэлектрическими PZT-пленками. Возможность управления поляризацией таких пленок определила, в частности, их применение в конденсаторных элементах энергонезависимых сегнетоэлектрических запоминающих устройств (FRAM) [10–12]. Тонкие сегнетоэлектрические слои  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  получают с применением

различных технологий: распыления в вакууме, химического осаждения из газовой фазы, химического осаждения из аэрозольных источников и др. [13]. Удобным способом получения планарных PZT-пленок является химическое осаждение из растворов (золь-гель метод) с характерными температурами их формирования  $400\text{--}650^\circ$ , которые соответствуют температурам „традиционных“ технологических циклов кремниевой электроники [14,15].

Важным электродинамическим параметром этих пленок является величина диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$ . Для ее определения в кило- и мегагерцевом диапазоне традиционно применяют мостовые импедансометрические методы, что требует использования металлических электродов. Влияние электродов на структуру пленки приводит к дополнительным погрешностям в определении  $\epsilon'$  [16].

Цель настоящей работы — бесконтактное определение электродинамических параметров аморфных и поликристаллических пленок PZT в терагерцевом (THz)–инфракрасном (IR) диапазоне, в котором динамические процессы в кристаллической решетке формируют статическую диэлектрическую проницаемость пленки.

Избранный твердый раствор состава  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$  расположен на фазовой диаграмме в области морфотропной границы [17–21], которая разделяет две фазы с сегнетоэлектрическими свойствами: ромбоэдрическую с повышенным содержанием циркония и тетрагональную с повышенным содержанием титана. В семействе  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  раствор имеет максимальную диэлектрическую проницаемость [22].

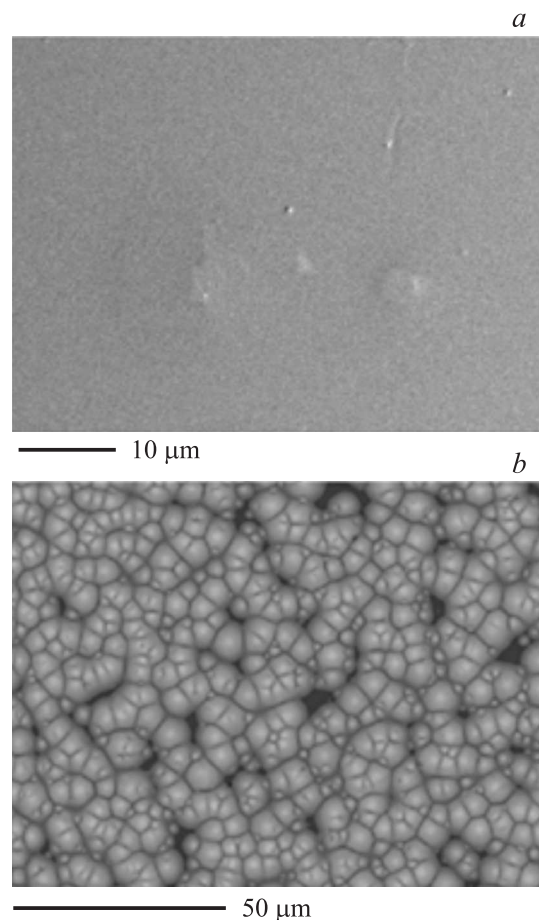
## 2. Приготовление пленок

Для спектральных измерений в THz–IR-диапазоне были изготовлены три образца двухслойных структур. Первый образец — аморфная пленка PZT/сапфир, второй — поликристаллическая пленка PZT/сапфир, третий — поликристаллическая пленка PZT/MgO. Толщина пленок для этих измерений составила  $\sim 250$  nm. Толщина сапфировых подложек 0.48 mm, толщина подложки MgO 0.53 mm.

Пленки наносились на подложки золь-гель методом. Пленкообразующие растворы состава  $Pb_{1+x}Zr_yTi_{1-y}$  получались растворением в 2-метоксиэтанол расчетных количеств компонентов при  $x = 0.15$  и  $y = 0.48$ . В качестве свинецсодержащего компонента использовался ацетат свинца  $Pb(CH_3COO)_2$ , приготовленный методом твердофазного синтеза [23]. Zr вводился в виде раствора кристаллического моносолявата изопропилата циркония  $Zr(O^iPr)_4 \cdot nHO^iPr$  в 2-метоксиэтанол, Ti — в виде изопропилата титана  $Ti(O^iPr)_4$ .

Формирование сегнетоэлектрического слоя на подложках из MgO и  $\alpha-Al_2O_3$  проводилось послойным нанесением пленкообразующего раствора методом центрифугирования со скоростью вращения  $\sim 2500$  rpm. Сушка полученных пленок осуществлялась в две стадии. Вначале пленки подвергались сушке в инфракрасной печи при температуре около  $150^\circ C$ , затем проводилась изотермическая сушка (пиролиз) при температуре  $400^\circ C$  в течение 10 min. После сушки на структуры наносился следующий слой, и этот цикл операций нанесения и сушки выполнялся до получения необходимой толщины пленки. На этой стадии технологического цикла для проведения спектроскопических исследований был отобран образец — аморфная пленка/ $\alpha-Al_2O_3$ . На остальных образцах проводилась кристаллизация PZT при температуре  $650^\circ C$  в течение 15 min. Толщина полученных пленок измерялась методом многоугольной эллипсометрии.

Морфология и элементный состав пленок исследовались на электронном микроскопе JEOL JSM-5910LV с системой энергодисперсионного микроанализа AztecEnergy (Oxford Instruments). Анализ фазового состава пленок проводился с использованием рентгеновского дифрактометра D2 PHASER (Bruker) на  $CuK_\alpha$ -излучении. Как известно, кристаллизация пленок PZT происходит при температурах выше  $550^\circ C$  [24]. При кристаллизации на подложках Si с нижним электродом Pt (111) вследствие гетерогенного механизма зародышеобразования формируются слои со столбчатой структурой зерен перовскита, которые в зависимости от условий получения имеют ориентацию (111) или (100) [24,25]. Платина хорошо соответствует по параметрам кристаллической решетки PZT (расогласование параметров решетки 2.9% [26]), однако такая многослойная подложка неудобна для модельных исследований. Используемые в настоящей работе подложки MgO также обладают хорошим соответствием параметров решетки (расогласование 4.3%), в то время

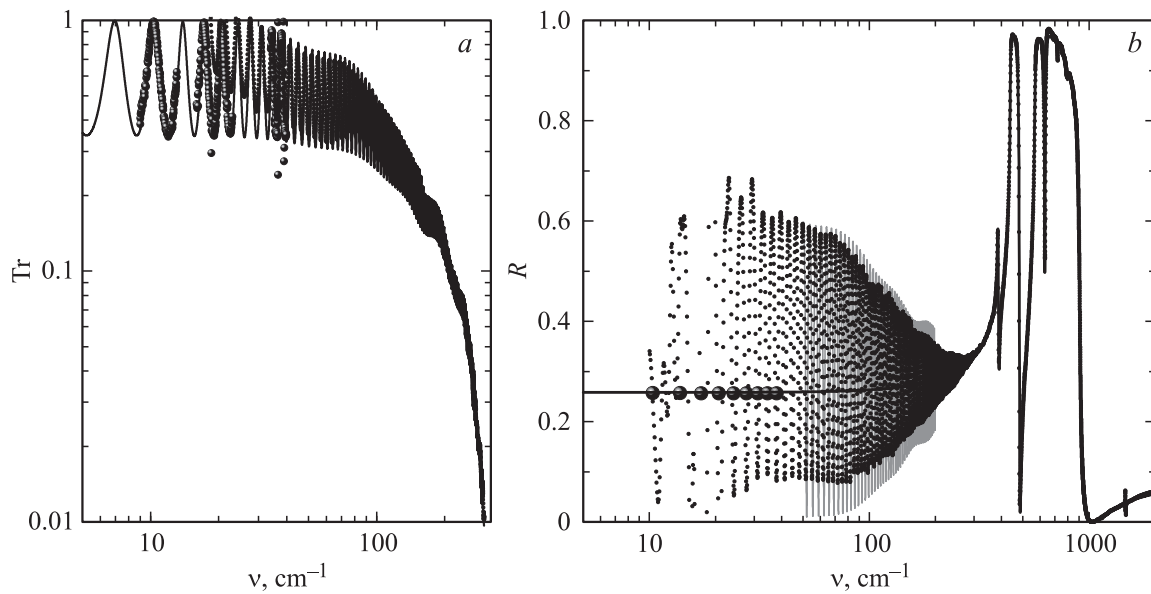


**Рис. 1.** Микрофотографии тонких сегнетоэлектрических пленок PZT на подложке  $\alpha-Al_2O_3$ . *a* — аморфной пленки в топографическом контрасте, *b* — поликристаллической пленки в Z-контрасте.

как  $\alpha-Al_2O_3$  имеет значительное расхождение параметров кристаллической решетки (15.2%). В ходе наших предыдущих исследований процессов кристаллизации золь-гель-пленок титаната-бария стронция показано, что пленки, выращенные на разных подложках, имеют различия в кристаллической структуре [27].

Как и следовало ожидать, пленка, нанесенная на подложку  $\alpha-Al_2O_3$  и подвергнутая изотермической сушке при  $400^\circ C$ , по данным рентгенофазового анализа была рентгеноаморфной с достаточно гладкой поверхностью (рис. 1, *a*).

Отжиг такой же пленки при  $650^\circ C$  приводил к изменению ее морфологии из-за кристаллизации, вследствие чего на рентгенограмме появлялись соответствующие твердому раствору PZT рефлексы. Размер кристаллитов в пленке составлял около  $1\ \mu m$  (рис. 1, *b*), что значительно превышает типичный размер зерен в пленках, сформированных на Pt-электроде (100–300 nm [25]). Вероятной причиной могла быть меньшая скорость зародышеобразования на поверхности  $\alpha-Al_2O_3$ , однако этот факт требует проведения дополнительных исследований.



**Рис. 2.** Спектры пропускания (а) и отражения (b) монокристаллической подложки  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Мелкие точки — данные, полученные с помощью ИК-Фурье-спектрометра. Крупные точки на части а — данные ЛОВ-спектроскопии. Крупные точки на части b — расчет по формулам Френеля. Сплошные линии — расчет по дисперсионным моделям.

Пленка, нанесенная на подложку MgO, демонстрировала похожую микроструктуру.

### 3. Диэлектрические измерения и обработка данных

Диэлектрические измерения проводились с использованием двух спектроскопических методик. В области  $30\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  измерялись спектры отражения и пропускания структур на инфракрасном Фурье-спектрометре Bruker IFS-113v. Для калибровки низкочастотного участка IR-спектров в диапазоне  $5\text{--}40\text{ cm}^{-1}$  измерялись спектры пропускания структур методом монохроматической ЛОВ-спектроскопии (ЛОВ — лампа обратной волны) [28,29].

Расчет дисперсионных параметров пленок выполнялся по формулам Френеля для пропускания и отражения двухслойной среды с комплексными показателями преломления  $n^*(\nu)$  и коэффициентами экстинкции  $k^*(\nu)$ , дисперсия которых в области фоновых резонансов описывалась в рамках модели гармонических осцилляторов [30]. При этом расчет экспериментальных спектров осуществлялся при помощи аддитивной трехпараметрической модели с тремя подгоночными параметрами ( $\nu_j$  — собственная частота,  $\Delta\epsilon_j$  — диэлектрический вклад,  $\gamma_j$  — затухание  $j$ -го гармонического осциллятора):

$$\epsilon^*(\nu) = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^n \frac{\Delta\epsilon_j \nu_j^2}{\nu_j^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_j}.$$

Дополнительно для большей наглядности рассчитывались спектры динамической проводимости. Этим под-

черкивалось, что действительная часть проводимости  $\sigma'(\nu) = \nu\epsilon''(\nu)/2$  пропорциональна мнимой части диэлектрической проницаемости, а площадь под спектром проводимости (спектральный вес) пропорциональна ряду Борна  $q$ :

$$\int_0^\infty \sigma'(\nu) d\nu = \frac{\pi}{2} \sum_j \frac{(q_j)^2}{M_j},$$

где  $M$  — приведенная масса. Таким образом, площадь под контуром  $j$ -го колебания в спектре проводимости отражает величину его борновского заряда.

Подбор дисперсионных параметров пленки проводился при заданных параметрах подложки. Поскольку толщина пленки на несколько порядков меньше толщины подложки, требования к точности нахождения диэлектрических параметров подложки столь высоки, что предопределили проведение предварительных исследований [31]. Дисперсионные параметры подложки из монокристаллического MgO были определены с учетом результатов работ [32,33] по однофононному и разностному двухфононному поглощению.

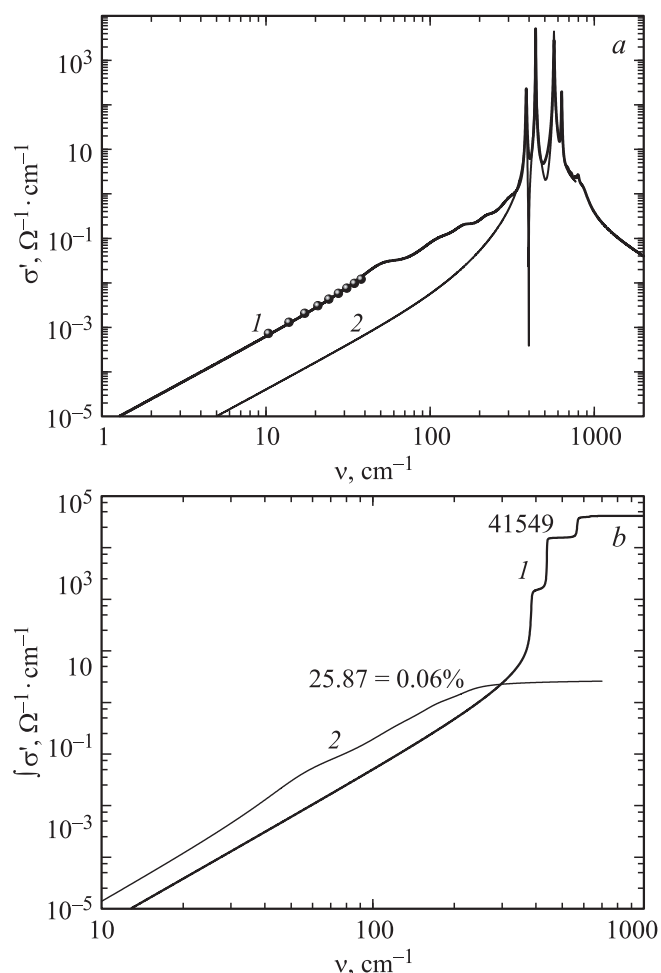
Спектры пропускания и отражения подложки из саффира  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  были измерены в настоящей работе специально, они представлены на рис. 2. Похожие данные по диэлектрическим IR-спектрам саффира  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  содержатся в работах [34–36], однако там они не доведены до уровня, необходимого для использования в моделировании структуры пленка-подложка. На рис. 3, а приведен расчетный спектр проводимости подложки  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Видно, что в частотной области ниже фоновых резонансов общая проводимость (линия 1) уверенно

**Таблица 1.** Дисперсионные параметры поликристаллической пленки PZT на подложках из  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (№ 1) и MgO (№ 2), а также данные [37] для керамики  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 

Осциллятор	Мода [37]	$\Delta\epsilon$			$\nu, \text{cm}^{-1}$			$\gamma, \text{cm}^{-1}$		
		№ 1	№ 2	[37]	№ 1	№ 2	[37]	№ 1	№ 2	[37]
1	<i>E</i>	<b>184</b>	<b>300</b>	<b>360</b>	<b>22</b>	<b>23</b>	<b>30</b>	<b>50</b>	<b>68</b>	<b>66</b>
2	<i>E</i>	<b>109</b>	<b>81</b>	<b>19</b>	<b>57</b>	<b>60</b>	<b>69</b>	<b>70</b>	<b>52</b>	<b>50.5</b>
3	<i>E</i>	17	20	16	203	203	203	50	57	42
4	<i>A</i> <sub>1</sub>	2.1	1.2	0.3	312	312	337	81	70	43
5	<i>E</i>	0.9	0.8	1.6	521	522	518	66	66	78
6	<i>A</i> <sub>1</sub>	0.2	0.2	0.1	586	586	586	62	62	51

Примечание. Жирным шрифтом выделены данные для переторможенных мод, вносящих доминирующий вклад (более 90%) в статическую диэлектрическую проницаемость.

превосходит фоновую (линия 2). Соотношение фоновую и дополнительного поглощения оценивалось из величин интегралов суммы фоновых контуров и контуров



**Рис. 3.** а) Модельный спектр динамической проводимости монокристаллической подложки  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Расчет с учетом (1) и без учета (2) THz-потерь, регистрируемых в спектре пропускания. Точки — данные ЛОВ-спектроскопии. б) Частотные зависимости интегральной проводимости фоновых контуров (1) и контуров дополнительного THz-поглощения подложки  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (2).

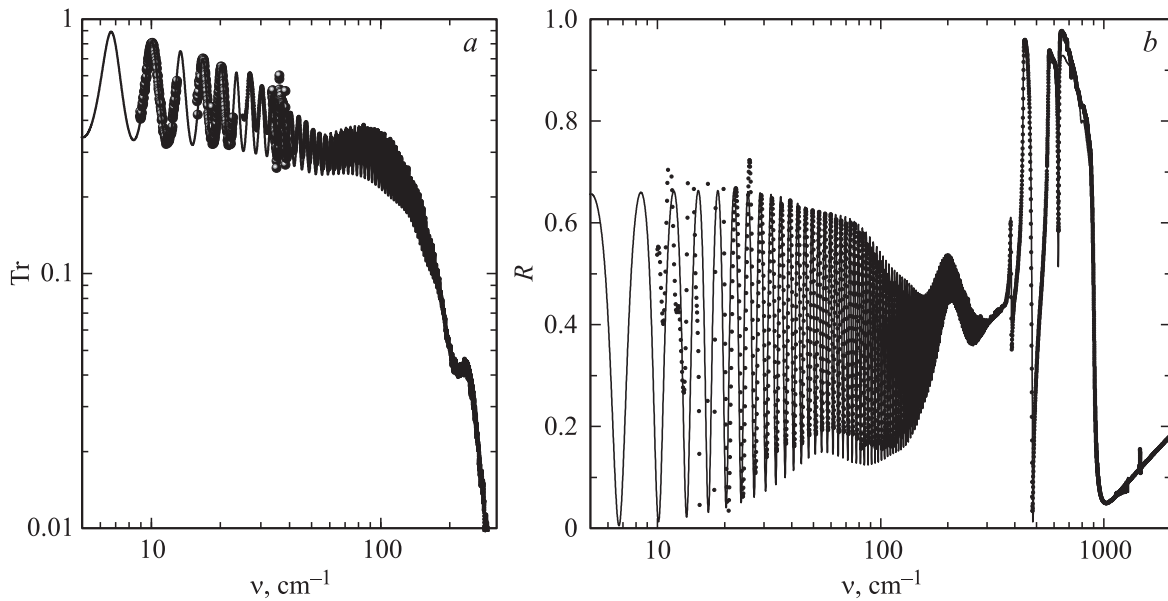
дополнительного поглощения, частотные зависимости которых приведены на рис. 3, б. Хотя на высоких частотах при выходе интегралов на константу вклад в THz-потери дополнительных потерь не превосходит 0.06% от фоновую вклад, ниже  $200 \text{ cm}^{-1}$  он превосходит фоновую вклад на порядок.

С учетом отмеченного выше, для пленок на подложках по измеренным спектрам пропускания/отражения (рис. 4) были смоделированы диэлектрические спектры  $\epsilon'(v)$ ,  $\epsilon''(v)$  и  $\sigma'(v)$ , представленные на рис. 5, 6.

#### 4. Результаты и обсуждение

Экспериментальные и расчетные спектры пропускания и отражения PZT-структур приведены на рис. 4 в том же масштабе, что и спектры подложки  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  на рис. 2. Визуальное сравнение спектров обнаруживает их заметную разницу. При сравнении хорошо видны полосы поглощения пленки PZT, ответственной за дополнительные линии, проявляющиеся на фоне спектров подложки. Заметны различия в спектрах поликристаллической и аморфной пленок: в то время как аморфная пленка в THz-диапазоне дает незначительные изменения спектра пропускания, она оказывает сильное влияние на высокочастотную часть спектра отражения, где дает три новые полосы. Для поликристаллических пленок, наоборот, в большей степени характерны низкочастотные преобразования спектров. В структуре поликристаллической пленки PZT на  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  появление новых полос отчетливо регистрируется в области  $50\text{--}70 \text{ cm}^{-1}$  в спектре пропускания и в области  $200\text{--}300 \text{ cm}^{-1}$  в спектре отражения. Аналогичные полосы наблюдаются и для поликристаллической пленки PZT на подложке MgO. В количественной форме дисперсионные параметры наблюдаемых полос представлены в табл. 1 и 2.

При интерпретации результатов, суммированных на рис. 5, 6 и в табл. 1 и 2, целесообразно сравнивать их с данными работ [8,37], в которых, в частности, исследовались образцы PZT одинакового с нашим состава — 52/48. В первом случае, как и в нашем, исследования проводились на пленочных образцах, однако измерени-



**Рис. 4.** Типичные спектры пропускания (a) и отражения (b) структуры пленка/подложка. Точки — эксперимент, сплошная линия — расчет. Пленка PZT поликристаллическая, толщина 250 нм, подложка сапфировая, толщина 0.47 мм.

ями не в полной мере был охвачен низкочастотный участок спектра, и поэтому не была найдена критическая для формирования статической диэлектрической проницаемости дисперсия.

Во втором случае (в [37]) выполнено особенно подробное исследование твердых растворов PZT на объемных керамических образцах. Был проведен теоретико-групповой анализ фоновых мод для тетрагональной, моноклинной и ромбоэдрической фаз с учетом всех особенностей структуры твердых растворов PZT. Набор дисперсионных параметров оптических фононов был получен из спектров отражения/пропускания керамических образцов с использованием четырехпараметрической модели дисперсии.

**Таблица 2.** Дисперсионные параметры аморфной пленки PZT на подложке из  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

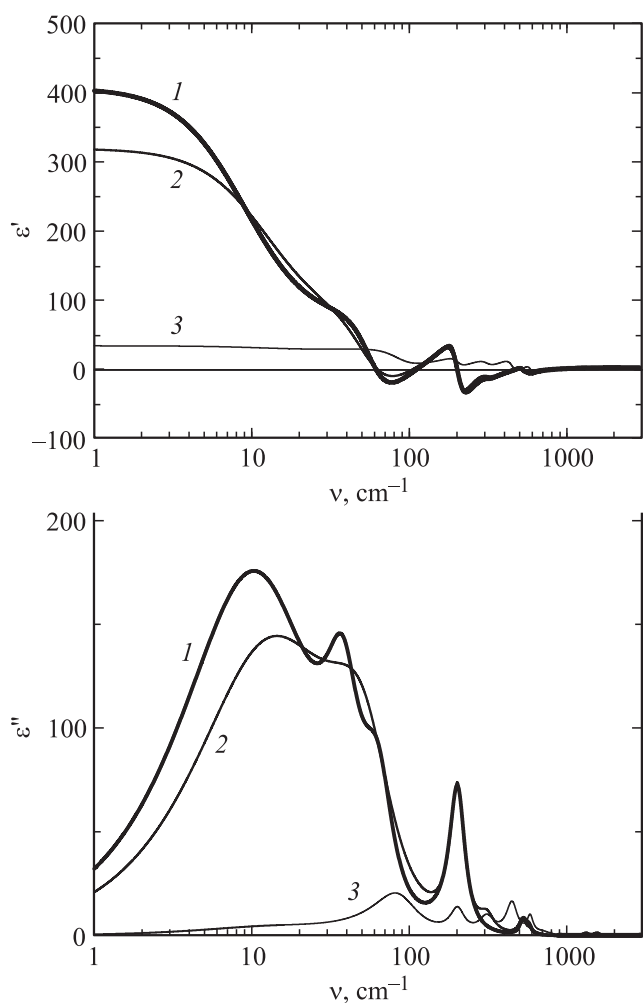
Осциллятор	$\Delta\epsilon$	$\nu, \text{cm}^{-1}$	$\gamma, \text{cm}^{-1}$
1	<b>5</b>	<b>22</b>	<b>50</b>
2	<b>15</b>	<b>88</b>	<b>70</b>
3	2.8	203	50
4	2.0	312	81
5	2.9	450	87
6	0.9	586	62
7	0.4	707	190
8	<i>0.08</i>	<i>1330</i>	<i>100</i>
9	<i>0.08</i>	<i>1550</i>	<i>120</i>
10	<i>0.09</i>	<i>3500</i>	<i>200</i>

Примечание. Жирным шрифтом выделены данные для переторможенных мод, вносящих доминирующий вклад ( $\sim 70\%$ ) в статическую диэлектрическую проницаемость, курсивом — для мод, отсутствующих в поликристаллических пленках.

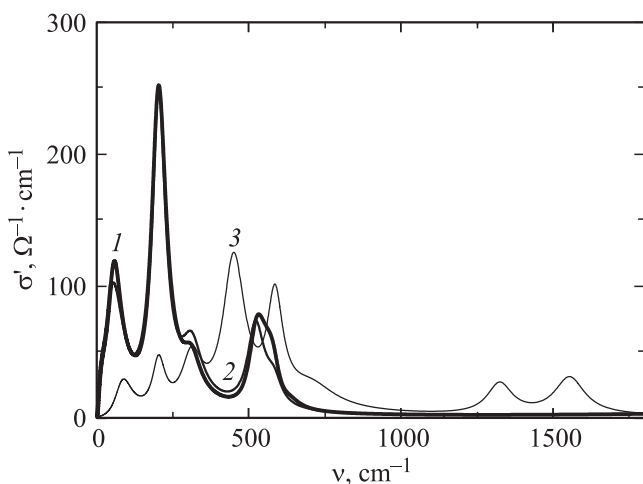
Сравнение дисперсионных параметров наших поликристаллических пленок и керамик из работы [37] (табл. 1) показывает идентичность колебательных спектров пленочных и объемных образцов как по распределению частот фононов, так и по величинам диэлектрических вкладов. Суммарный вклад всех резонансов (300–400) в полной мере отвечает величине статической диэлектрической проницаемости PZT  $\epsilon(0) \approx 900$  [22]. Высокое значение диэлектрической проницаемости достигается на обеих подложках:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и MgO, но различие все же есть и, возможно, достаточно принципиальное и практически важное. Оно состоит в том, что решеточные параметры подложки влияют на форму диэлектрического спектра пленки (спектры 1 и 2 на рис. 5). Решетка MgO, как видно, обеспечивает лучшую структуризацию спектра пленки (спектр 1) и, главное, способствует перекачке потерь в низкочастотную область спектра. В полном соответствии с этим в пленке PZT на MgO низкочастотная диэлектрическая проницаемость возрастает более чем на 20%. Данная тема требует отдельного исследования. В любом случае можно отметить, что золь-гель-технология приготовления кристаллических пленок PZT достигает в отношении диэлектрической проницаемости показателей, близких к максимальным.

Важным, нетривиальным и до сих пор не понятным является огромное затухание низкочастотных полос поглощения, вносящих решающий вклад в  $\epsilon'$  (до 90% и более). Этот факт уже отмечался в [37] в отношении керамик. В наших спектрах пленок он подтверждается (см. моды 1 и 2 в табл. 1, их параметры выделены жирным шрифтом; отношение  $\gamma/\nu$ , как видно, порядка и больше единицы). Своей низкой добротностью





**Рис. 5.** Сводные THz–IR-спектры  $\epsilon'(v)$  и  $\epsilon''(v)$  пленок PZT. 1 — поликристаллическая пленка PZT на подложке MgO. 2 — поликристаллическая пленка PZT на подложке  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3 — аморфная пленка PZT на подложке  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Рис. 6.** Сводные THz–IR-спектры  $\sigma'(v)$  пленок PZT. 1 — поликристаллическая пленка PZT на подложке MgO, 2 — поликристаллическая пленка PZT на подложке  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3 — аморфная пленка PZT на подложке  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

моды 1 и 2 резко отличаются от всех остальных, более высокочастотных. Они сильно заторможены, но остаются резонансными, на что указывает стремление  $\epsilon'(v)$  к отрицательным значениям на частотах, превышающих  $60 \text{ cm}^{-1}$ .

Как видно из рис. 5 и табл. 1 и 2, в аморфном состоянии диэлектрический отклик пленки PZT в терминах  $\epsilon'(v)$ ,  $\epsilon''(v)$  существенно ослаблен. Значение диэлектрической проницаемости аморфной пленки PZT на порядок меньше, чем в случае кристаллической. Это, однако, обусловлено не столько общей слабостью диэлектрических потерь, сколько расположением полос поглощения в спектре. Для иллюстрации на рис. 6 приведены сравнительные спектры пленок в терминах динамической проводимости  $\sigma'(v)$  (в нормальном масштабе). Спектры наглядно демонстрируют, что при переходе от аморфной пленки к кристаллической происходит смещение центра тяжести диэлектрических потерь в низкочастотную область. Интегральная площадь под спектрами при этом в соответствии с правилом сумм остается практически неизменной. Преобразование, ведущее к радикальному изменению  $\epsilon(0)$ , в одинаковой степени затрагивает весь спектр  $\sigma'(v)$ . В данной ситуации затруднительно выделять первые две моды как особо ответственные за  $\epsilon(0)$ . Остается фактом тем не менее, что выделенность мод 1 и 2, ярко выраженная в кристаллической фазе, сохраняется и в аморфной фазе. Несмотря на общую малость диэлектрического вклада фоновых резонансов в  $\epsilon(0)$  в аморфной пленке, именно моды 1 и 2 формируют до 70% диэлектрического вклада. Можно предположить, что не специфичность (мягкомодовый характер) одной или двух неустойчивых мод отвечает за преобразование диэлектрических спектров, а более общий механизм, затрагивающий все степени свободы кристаллической матрицы.

## 5. Заключение

Методом моделирования электродинамического отклика двухслойных структур пленка/подложка получены панорамные диэлектрические THz–IR-спектры поликристаллической и аморфной пленок PZT состава 52/48 и определены параметры решеточных колебаний PZT. Обнаружена близость параметров колебаний поликристаллической пленки PZT к параметрам объемных керамических образцов PZT, известным из литературы. Установлено, что за формирование высокой статической проницаемости  $\sim 400$  в пленке, как и в керамике, всецело ответственны две самые низкочастотные моды с аномально низкой добротностью.

Показано, что диэлектрическая проницаемость поликристаллической пленки PZT на порядок больше, чем для аморфной. Причиной названо смещение центра тяжести спектра диэлектрических потерь в сторону низких частот в результате кристаллизации.

## Список литературы

- [1] M. Dawber, K.M. Rabe, J.F. Scott. *Rev. Mod. Phys.* **77**, 1083 (2005).
- [2] C.E. Land, P.D. Thacher, G.H. Haertling. In: *Applied solid state science, advances in materials and device research* / Ed. R. Wolfe. Academic Press, NY (1974). V. 4. P. 137.
- [3] R.W. Whatmore, A.M. Glazer. *J. Phys. C* **12**, 1505 (1979).
- [4] G. Burns, B.A. Scott. *Phys. Rev. Lett.* **25**, 167 (1970).
- [5] L. Sun, Y.-F. Chen, L. He, C.-Z. Ge, D.-S. Ding, T. Yu, M.-S. Zhang, N.-B. Ming. *Phys. Rev. B* **55**, 12 218 (1997).
- [6] A.G. Souza Filho, K.C.V. Lima, A.P. Ayala, I. Guedes, P.T.C. Freire, F.E.A. Melo, J. Mendes Filho, E.B. Araujo, J.A. Eiras. *Phys. Rev. B* **66**, 132 107 (2002).
- [7] V. Sivasubramanian, V.R.K. Murthy, B. Viswanathan, M. Sieskind. *J. Phys.: Cond. Matter* **8**, 2447 (1996).
- [8] I. Fedorov, J. Petzelt, V. Zelezny, G.A. Komandin, A.A. Volkov, K. Brooks, Y. Huang, N. Setter. *J. Phys.: Cond. Matter* **7**, 4313 (1995).
- [9] V. Zelezny, I. Fedorov, J. Petzelt. *Czech. J. Phys.* **48**, 537 (1998).
- [10] К.А. Воротилов, А.С. Сигов. *ФТТ* **54**, 843 (2012).
- [11] C.H. Ahn, K.M. Rabe, J.M. Triscone. *Science* **303**, 488 (2004).
- [12] N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng, G. Fox, S. Gevorgian, S. Hong, A. Kingon, H. Kohlstedt, N.Y. Park, G.B. Stephenson, I. Stolitchnov, A.K. Taganstev, D.V. Taylor, T. Yamada, S. Streiffer. *J. Appl. Phys.* **100**, 051 606 (2006).
- [13] К.А. Воротилов, А.С. Сигов. *Нано- и микросистемная техника* **10**, 30 (2008).
- [14] I.M. Reaney, D.V. Taylor, K.G. Brooks. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **13**, 813 (1998).
- [15] К.А. Воротилов, М.И. Яновская, Е.Р. Туревская, А.С. Сигов. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **16**, 109 (1999).
- [16] P. Lunkenheimer, V. Bobnar, A.V. Pronin, A.I. Ritus, A.A. Volkov, A. Loidl. *Phys. Rev. B* **66**, 052 105 (2002).
- [17] B. Jaffe, W.R. Cook, Jr, H. Jaffe. *Piezoelectric ceramics*. Academic Press, London (1971). 317 p.
- [18] B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, R. Guo, B. Jones, L.E. Cross. *Phys. Rev. B* **63**, 014 103 (2000).
- [19] B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, J.A. Gonzalo, L.E. Cross, S.E. Park. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2059 (1999).
- [20] B. Noheda, J.A. Gonzalo, A.C. Caballero, C. Moure, D.E. Cox, G. Shirane. *Ferroelectrics* **237**, 237 (2000).
- [21] B. Noheda, J.A. Gonzalo, L.E. Cross, R. Guo, S.E. Park, D.E. Cox, G. Shirane. *Phys. Rev. B* **61**, 8687 (2000).
- [22] U. Böttger, G. Arlt. *Ferroelectrics* **127**, 95 (1992).
- [23] Н.М. Котова, Ю.В. Подгорный, Д.С. Серегин, К.А. Воротилов, А.С. Сигов. *Нано- и микросистемная техника* **10**, 11 (2010).
- [24] K. Vorotilov, A. Sigov, D. Seregin, Yu. Podgorny, O. Zhigalina, D. Khmelinin. *Phase Trans.* **86**, 11, 1152 (2013).
- [25] A.S. Sigov, K.A. Vorotilov, O.M. Zhigalina. *Ferroelectrics* **433**, 1, 146 (2012).
- [26] N. Izyumskaya, Y.-I. Alivov, S.-J. Cho, H. Morkoç, H. Lee, Y.-S. Kang. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **32**, 3-4, 111 (2007).
- [27] О.М. Жигалина, К.А. Воротилов, Д.Н. Хмеленин, А.С. Сигов. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* **9**, 3 (2008).
- [28] G.V. Kozlov, A.A. Volkov. *Topics Appl. Phys.* **74**, 51 (1998).
- [29] A.A. Volkov, Yu.G. Goncharov, G.V. Kozlov, S.P. Lebedev, A.M. Prokhorov. *Infrared Phys.* **25**, 369 (1985).
- [30] М. Борн, Э. Вольф. *Основы оптики*. Наука, М. (1973). 721 с.
- [31] Г.А. Командин, А.А. Волков, И.Е. Спектор, К.А. Воротилов, В.М. Мухортов. *ФТТ* **51**, 1280 (2009).
- [32] J.R. Jasperse, A. Kahan, J.N. Plendl, S.S. Mitra. *Phys. Rev.* **146**, 526 (1966).
- [33] Г.А. Командин, О.Е. Породинков, И.Е. Спектор, А.А. Волков. *ФТТ* **51**, 1928 (2009).
- [34] A.S. Barker, Jr. *Phys. Rev.* **132**, 1474 (1963).
- [35] А.А. Волков, Ю.Г. Гончаров, Г.В. Козлов, С.П. Лебедев. *Тр. ИОФАН* **25**, 3 (1990).
- [36] E.V. Loewenstein, D.R. Smith, R.L. Morgan. *Appl. Opt.* **12**, 398 (1973).
- [37] E. Buixaderas, D. Nuzhnyy, J. Petzelt, L. Jin, D. Damjanovic. *Phys. Rev. B* **84**, 184 302 (2011).