

06,13

Внутреннее поле и самополяризация в тонких пленках цирконата-титаната свинца

© В.В. Осипов^{1,2}, Д.А. Киселев³, Е.Ю. Каптелов², С.В. Сенкевич², И.П. Пронин²

¹ Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

³ Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, Москва, Россия

E-mail: Petrovich@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 11 марта 2015 г.)

Показано, что в поликристаллических пленках цирконата-титаната свинца (PZT) толщиной 300 nm, состав которых соответствует области морфотропной фазовой границы, с ростом температуры отжига происходят аномальные изменения состава и микроструктуры. Это приводит к существенным изменениям диэлектрического и пьезоэлектрического откликов, самопроизвольной поляризации и внутреннего электрического поля. Показано, что изменение самополяризации происходит немонотонно с ростом величины внутреннего поля и характеризуется пороговым эффектом. Обсуждается роль и влияние избыточного оксида свинца на возникновение самополяризации и изменение величины эффективной диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрического слоя.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках проектов № 13-02-12096 офи, № 14-02-31776 и № 11.1568.2014/К. АСМ исследования выполнены на оборудовании ЦКП „Материаловедение и металлургия“ при поддержке Минобрнауки (проект RFMEFI59414X0007).

1. Введение

Наблюдаемая в сегнетоэлектриках асимметрия петель диэлектрического гистерезиса ($P-E$) или вольтамперных ($C-V$) кривых, представляющая собой сдвиг этих зависимостей вдоль оси абсцисс (вправо или влево), говорит о наличии внутреннего электрического поля. В конце 50-х начале 60-х годов прошлого века было показано, что внутреннее поле может быть следствием радиационного облучения или легирования сегнетоэлектрика примесными атомами в сочетании с приложением к нему сильного внешнего поля [1–3]. В дальнейшем такое явление получило название импринта (imprint) [4,5]. Чаще всего импринт проявляется в тонкопленочных сегнетоэлектрических конденсаторах [4–8]. Причины его возникновения связывают с наличием точечных дефектов структуры (анионных или катионных вакансий), полярных (примесных) диполей в объеме пленки в сочетании со структурными нарушениями (например, дислокациями), глубокими ловушками на интерфейсах сегнетоэлектрик-электрод или в межкуристаллическом пространстве [4–8]. В [9,10] дается расширительное толкование импринта, в соответствии с которым появление внутреннего поля связывается с нелинейными механическими напряжениями, вызванными механическим изгибом (в ту или иную сторону) подложки со сформированной на ней конденсаторной структурой (флексозлектрический эффект [10]). С практической точки зрения, при использовании тонких сегнетоэлектрических пленок в устройствах неразрушаемой памяти (FRAM) импринт является паразитным

эффектом, приводящим к предпочтительной ориентации спонтанной поляризации (ее нормальной составляющей) в направлении либо нижнего, либо верхнего электрода сегнетоэлектрического конденсатора. В микроэлектромеханике (MEMS), напротив, присутствие внутреннего поля в тонкой пленке является условием повышенной надежности работы MEMS-устройств [11].

Внутреннее поле может формироваться в тонком слое сегнетоэлектрика и без какого-либо внешнего воздействия, электрического или механического, в процессе его синтеза [12–25]. Это означает, что, в отличие от импринта, в девственных пленках внутреннее поле является результатом неких внутренних процессов. Исследования, проведенные, в основном, на тонких пленках цирконата-титаната свинца $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ (PZT) и титаната бария $BaTiO_3$, показали, что внутреннее поле может приводить к возникновению в части или во всем объеме тонкой пленки макроскопического полярного состояния, называемого естественной униполярностью [19] или самопроизвольной поляризацией (сокращенно — самополяризацией (self-polarization)) [14]. Как и импринт, самополяризация и внутреннее поле в тонких сегнетоэлектрических пленках препятствуют их использованию в устройствах памяти. И, напротив, самополяризованные пленки, у которых естественная униполярность сравнима по величине со спонтанной поляризацией, позволяют создавать на их основе более дешевые и эффективные MEMS-устройства [16–18].

Формирование внутреннего поля в девственных пленках сложнее природы импринта и является результатом действия множества факторов. Так, в твердых растворах

PZT степень униполярности зависит от соотношения атомов Zr и Ti, сверхстехиометрического (избыточного) содержания свинца (в виде его оксида), ростовой ориентации, толщины пленок, различия в материалах электродов и подслоев, типа подложки, концентрации внутренних или примесных дефектов кристаллической структуры, структурного и морфологического несовершенства интерфейсов, технологических условий роста нижних подслоев и сегнетоэлектрического слоя, и т.д., которые приводят к возникновению линейных или нелинейных механических напряжений в тонком слое, химическому взаимодействию материала пленки с электродами или подложкой, образованию локальных объемных зарядов или упорядочению полярных диполей.

В ряде работ было показано, что внутреннее поле и самополяризация в PZT пленках вызваны включениями оксида свинца в сегнетоэлектрическом слое [16–18,21]. Роль оксида свинца сводилась к формированию на интерфейсах конденсаторной структуры высокой концентрации ловушечных состояний, а также „вытягиванию“ подвижного кислорода из перовскитовой кристаллической структуры и образованию в ней кислородных вакансий. Учитывая, что формирование фазы перовскита в сегнетоэлектрической пленке происходит при отсутствии верхнего электрода, т.е. в условиях сильной асимметрии интерфейсов, нижний интерфейс структуры является областью формирования объемного заряда.

Целью настоящей работы являлась оценка влияния избыточного оксида свинца на величину самополяризации и внутреннего поля и выявление связи между ними в зависимости от температуры формирования (отжига) тонких пленок PZT.

2. Объекты и методы исследования

Тонкий слой PZT формировался методом высокочастотного магнетронного распыления керамической мишени [26]. Вначале аморфные пленки осаждались на „холодную“ подложку в аргонокислородной атмосфере при 150°C, а затем на воздухе осуществлялся высокотемпературный отжиг в диапазоне температур $T_{\text{ann}} = 535\text{--}570^\circ\text{C}$ с шагом 5°C. Толщина исследуемых пленок составляла 300 nm. Состав керамической мишени соответствовал процентному соотношению атомов Zr/Ti = 54/46. В мишень добавлялось 10 mol.% оксида свинца (PbO) для компенсации его потерь в процессе отжига. В качестве подложки использовалась кремниевая пластина с окисленным слоем двуокиси кремния толщиной 300 nm, адгезионным подслоем двуокиси титана и платиновым электродом толщиной 80 nm (Pt/TiO₂/SiO₂/Si-подложка).

Микроструктура пленок исследовалась растровым электронным микроскопом (REM) EVO-40 (Zeiss). Электрические параметры пленок изучались на частоте 10 kHz (измерительное напряжение –40 mV) с помощью измерителя иммитанса E7-20. Для определения вертикальной составляющей пьезоэлектрического отклика, по

которой можно судить о степени униполярности пленки, использовался атомно-силовой микроскоп (AFM) — Ntegra Prima (NT-MDT). Измерения проводились в контактом режиме (PFM, сигнал $\text{Mag} \cdot \text{Cos}$) посредством приложения на проводящий зонд переменного напряжения амплитудой 5 V и частотой 100 kHz. Область сканирования поверхности пленки составляла $40 \times 40 \mu\text{m}$. Величина остаточного пьезоотклика (пропорционального величине остаточной поляризации) определялась на пленках после приложения к ним отрицательного (положительного) постоянного напряжения величиной 25 V к области размером $25 \times 25 \mu\text{m}$.

3. Полученные результаты и их обсуждение

Зависимость эффективной диэлектрической проницаемости ϵ_k , измеренной при комнатной температуре в зависимости от T_{ann} , представлена на рис. 1, а. Здесь же (рис. 1, б) представлено изменение атомного содержания

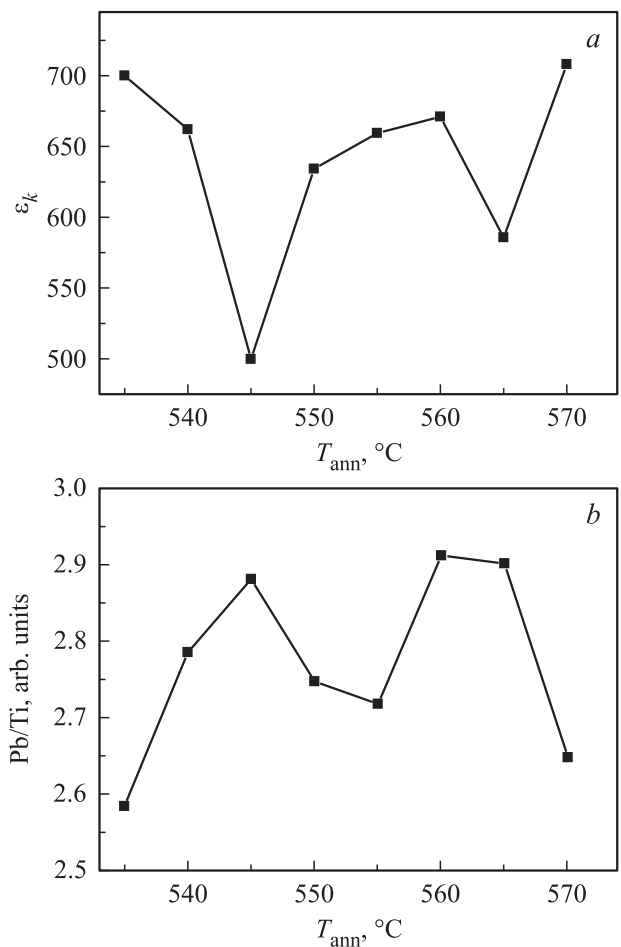


Рис. 1. (а) Зависимости изменения эффективной диэлектрической проницаемости ϵ_k и (б) атомного соотношения свинца к титану (Pb/Ti) тонких пленок PZT с ростом температуры отжига T_{ann} .

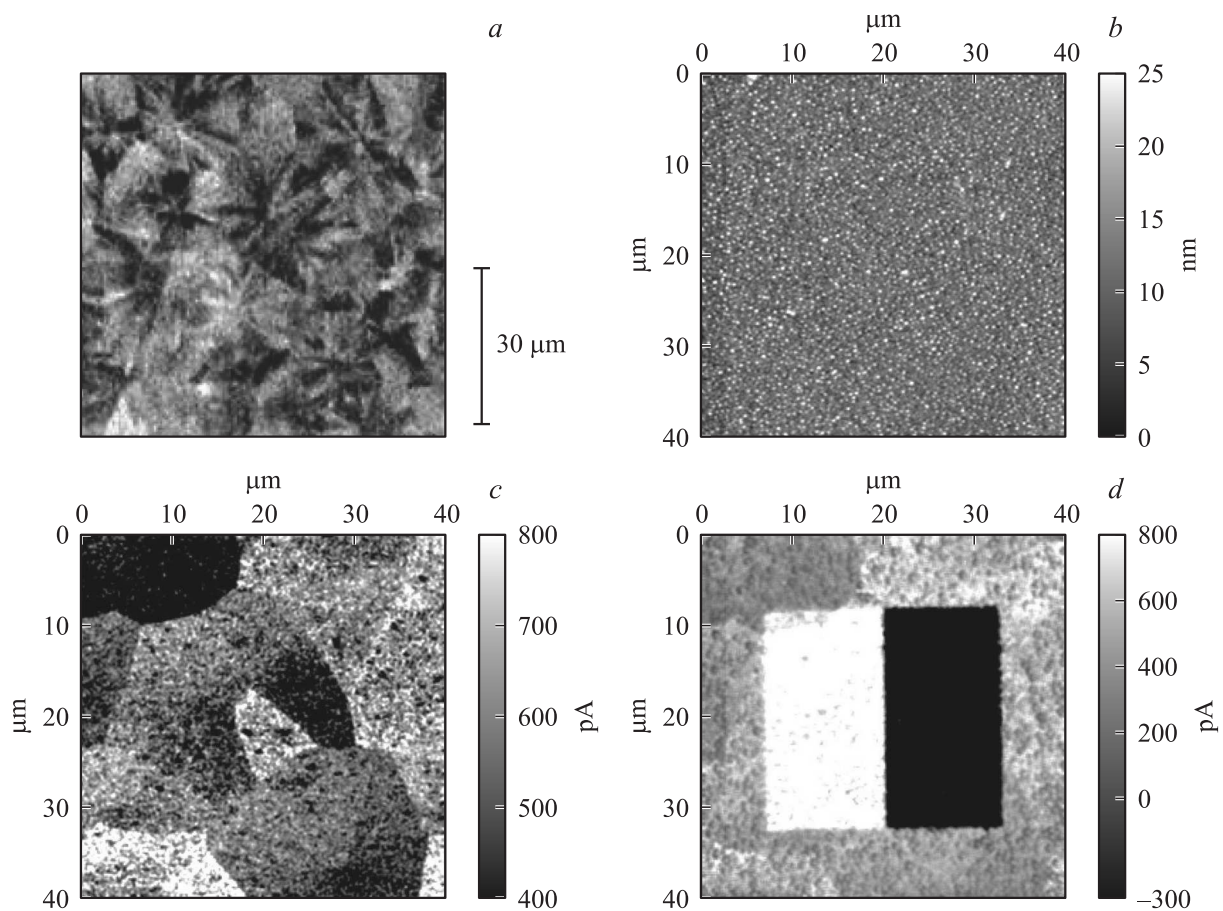


Рис. 2. (а) Характерное REM-изображение лучистой сферолитовой микроструктуры, (b) морфологическое AFM-изображение фрагмента поверхности пленки, а также PFM-изображение (c) девственной пленки и (d) после приложения $+25\text{ V}$ к левому полуквадрату и -25 V — к правому полуквадрату. Область сканирования — $40 \times 40\ \mu\text{m}$, область приложения внешнего поля — $25 \times 25\ \mu\text{m}$.

свинца (в виде атомного соотношения Pb/Ti , данного в относительных единицах), отражающего изменение количества избыточного свинца в слое сегнетоэлектрика [27]. Зависимость Pb/Ti ($T_{\text{анн}}$) представляла собой немонотонную кривую с двумя максимумами. Согласно [28], подобное поведение вызвано конкуренцией механизмов зарождения и роста фазы перовскита в пироклорной матрице в процессе высокотемпературного отжига на интерфейсах сегнетоэлектрического слоя и в его объеме. Увеличение концентрации избыточного свинца в пленке приводит к образованию композита PZT-PbO [29] и сопровождается уменьшением величины ϵ_k более чем на 30% (рис. 1, а). Подобное уменьшение ϵ_k при увеличении содержания PbO примерно на 10% (менее 4% в объемном выражении) можно трактовать как одновременное увеличение объема включений PbO (с диэлектрической проницаемостью $\epsilon_{\text{PbO}} \approx 10$), как в межкристаллитном пространстве, так и на интерфейсах сегнетоэлектрического слоя (с диэлектрической проницаемостью $\epsilon_{\text{PZT}} \approx 1000$), причем в последнем случае суммарная емкость конденсатора должна резко падать. Приведенную (и достаточ-

но разумную) трактовку снижения диэлектрической проницаемости с ростом концентрации оксида свинца в слое сегнетоэлектрика, однако, нельзя считать единственной — ниже будет высказана и иная точка зрения.

На рис. 2, а показано характерное REM-изображение микроструктуры исследуемых пленок, представляющее собой скопление лучистых сферолитов, размер которых менялся с ростом температуры отжига [29]. В отличие от REM-изображения, морфологическое AFM-изображение пленки практически не различает границ блоков, рис. 2, b. Напротив, сильный структурный контраст PFM-изображения этой же области пленки (рис. 2, c) свидетельствует о различной степени униполярности отдельных блоков девственной пленки. При этом в пределах каждого из блоков можно видеть достаточно однородное распределение пьезоэлектрического отклика (пьезоотклика). Сильный черно-белый контраст (остаточный пьезоотклик) отражает результат приложения напряжения величиной $+25\text{ V}$ к левому и -25 V — к правому полуквадрату заполяризованной области свободной поверхности пленки, отожженной при 545°C

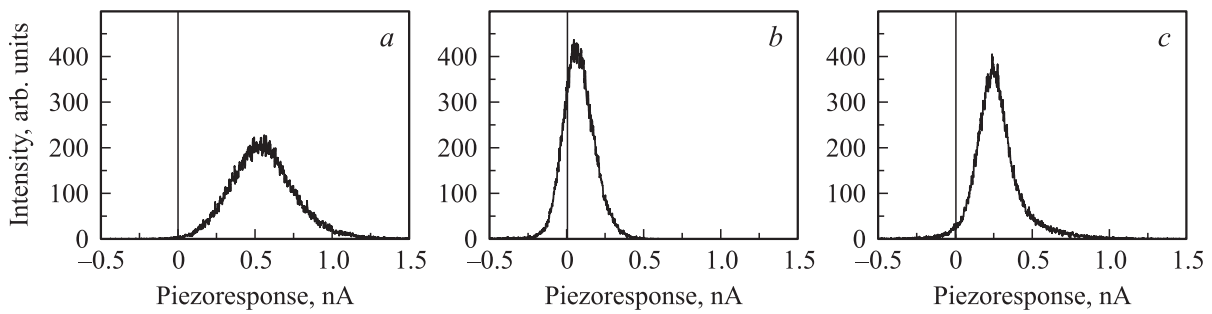


Рис. 3. Гистограммы распределения пьезоотклика пленок, отожженных при различных температурах T_{ann} : (a) 545°C, (b) 555°C, (c) 565°C.

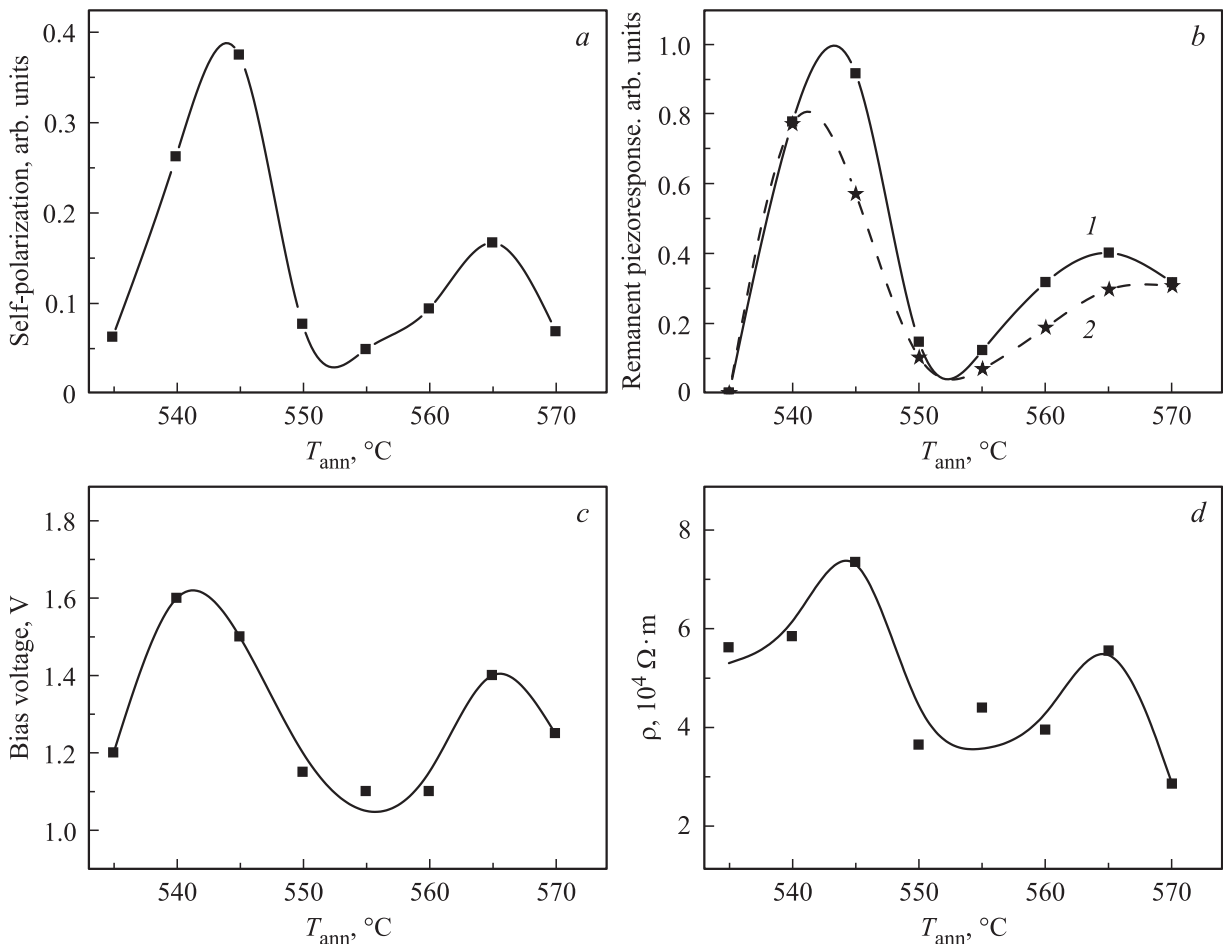


Рис. 4. Изменения (a) величины униполярности, (b) остаточной поляризации, измеренной сразу после приложения +40 V к левому полуквадрату и -40 V — к правому полуквадрату (кривая 1) и после 10 min старения (кривая 2), (c) величины внутреннего поля, (d) удельного сопротивления пленок PZT в зависимости от T_{ann} .

(рис. 2, d), и говорит о практически полной и однородной заполяризованности по площади. При других температурах отжига подобного сильного остаточного пьезоотклика не достигалось.

Относительные изменения величин самопроизвольной и остаточной поляризации определялись интегрированием величин локального пьезоотклика по площади сканирования и определением положения максимума на

кривой распределения, положение и форма которого существенно изменялись с ростом температуры отжига (рис. 3, a–c). Ориентация униполярного состояния во всех образцах была одинаковой и была обращена в сторону нижнего интерфейса структуры, при этом сама степень униполярности уменьшалась радикально.

С ростом T_{ann} величина самопроизвольной поляризации P_{self} резко возрастала в соответствии с увеличением

концентрации избыточного свинца (рис. 4, *a*). Второй максимум на кривой $P_{\text{self}}(T_{\text{ann}})$ также приходился на второй максимум кривой $\text{Pb}/\text{Ti}(T_{\text{ann}})$. Таким образом, в пленках с ростом T_{ann} наблюдалась отчетливая корреляция в поведении кривых избыточного оксида свинца и степени (естественной) униполярности. Аналогичным образом вела себя зависимость остаточной поляризации, которая представляла собой изменение полусуммы величин остаточной поляризации $P_{\text{rem}} = (P_{\text{rem}}^- + P_{\text{rem}}^+)/2$, полученных, соответственно, после приложения к пленке отрицательного и положительного напряжения — $P_{\text{rem}}(T_{\text{ann}})$, рис. 4, *b*.

Сравнение кривых $P_{\text{self}}(T_{\text{ann}})$ и $P_{\text{rem}}(T_{\text{ann}})$ говорит не только об их практически идентичном поведении, но и о том, что в отсутствие верхнего электрода условия сохранения как самополяризованного состояния, так и макроскопической поляризации, сохраняющейся после воздействия внешнего поля, связаны с наличием избыточного оксида свинца в пленках PZT, хотя причины образования самополяризации и остаточной поляризации различны. Можно полагать, что избыточный оксид свинца, локализованный вблизи интерфейса с нижним электродом тонкой пленки, выполняет роль „аккумулятора“ носителей заряда, формируя в процессе высокотемпературного отжига пленки необходимую для образования макроскопического полярного состояния концентрацию глубоких ловушечных состояний. Аналогично, при поляризации пленки внешним полем (в отсутствие верхнего электрода) заполненные ловушки не дают „развалиться“ макроскопическому полярному состоянию. При недостаточной концентрации глубоких ловушек величина остаточной поляризации со временем снижалась (рис. 4, *b*).

Оценка соотношения $P_{\text{self}}(T_{\text{ann}})/P_{\text{rem}}(T_{\text{ann}})$ в пленке, отожженной при 545°C , сразу после приложения внешнего поля дает величину 0.43, а после 10-минутной выдержки — 0.76. Это свидетельствует о том, что по своему действию приложение огромного локального электрического поля величиной 830 kV/cm дает практически тот же эффект, что и объемный заряд, накопленный в процессе кристаллизации и последующего охлаждения тонкой пленки в отсутствие какого-либо внешнего воздействия.

Величина внутреннего поля (E_{int}) определялась из асимметрии реверсивных $\epsilon_k - V$ зависимостей диэлектрической проницаемости (аналог $C - V$ зависимостей) по их смещению вдоль оси абсцисс (рис. 5). Согласно [17] это поле является результатом действия объемного заряда, локализованного вблизи нижнего интерфейса сегнетоэлектрического конденсатора. Во всех исследованных образцах $\epsilon_k - V$ кривые были смещены в сторону отрицательных напряжений. Внутреннее поле сохранялось во всех исследованных пленках, а его величина варьировалась от -1 до -1.6 V (рис. 5, *a, b* и рис. 4, *c*), что соответствовало значениям $E_{\text{int}} \approx 30 - 50\text{ kV/cm}$. Ориентация внутреннего поля соответствовала ориентации самопроизвольной поляризации.

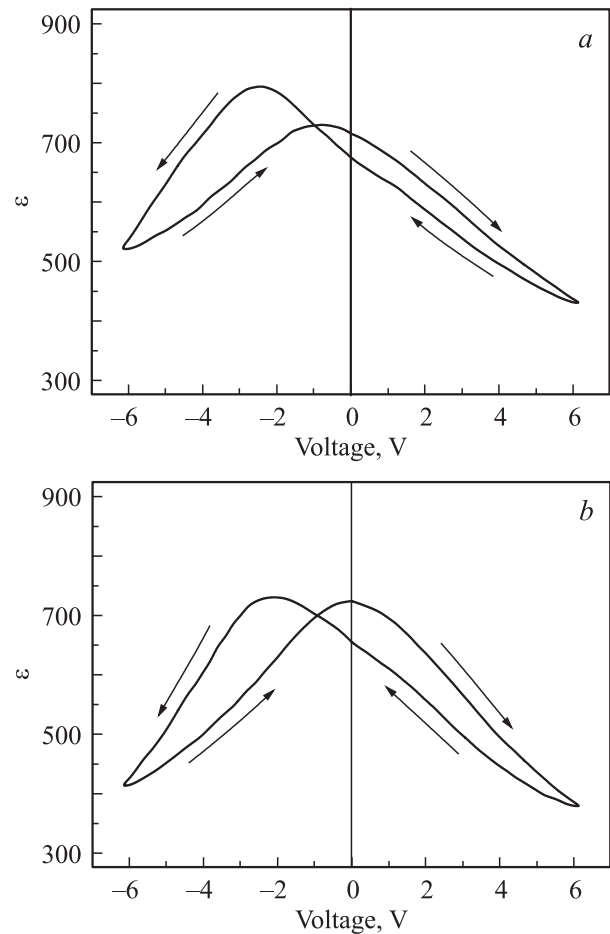


Рис. 5. Реверсивные $\epsilon_k - V$ зависимости пленок, отожженных при (а) 540°C и (б) 560°C .

Поведение зависимости $E_{\text{int}}(T_{\text{ann}})$ хорошо коррелировало с поведением зависимостей избыточного оксида свинца, униполярности и остаточной поляризации. Однако высокие значения униполярности наблюдались лишь в пленках с величиной внутреннего поля, близкого к максимально наблюдаемому ($\approx 50\text{ kV/cm}$) и достаточному для переориентации и выстраивания полярных диполей в направлении этого поля.

Изменение удельного сопротивления $\rho(T_{\text{ann}})$ соответствовало поведению выше перечисленных зависимостей (рис. 4, *d*). На первый взгляд, подобное поведение нелогично, поскольку увеличение концентрации включений оксида свинца, являющегося полупроводником (с шириной запрещенной зоны $\approx 1.7\text{ eV}$), на фоне перовскитового диэлектрика PZT (с шириной запрещенной зоны $\approx 3.2 - 3.4\text{ eV}$), должно приводить не к увеличению, а, напротив, к снижению величины „ ρ “. Для объяснения характера зависимости $\rho(T_{\text{ann}})$ следует привлечь понятие „мертвого“ или „пассивного“ слоя („dead“ or „passive“ layer) тонкопленочного сегнетоэлектрического конденсатора, характеризующего приэлектродную область, в которой переключение спонтанной поляризации затруднено, а величина диэлектрической

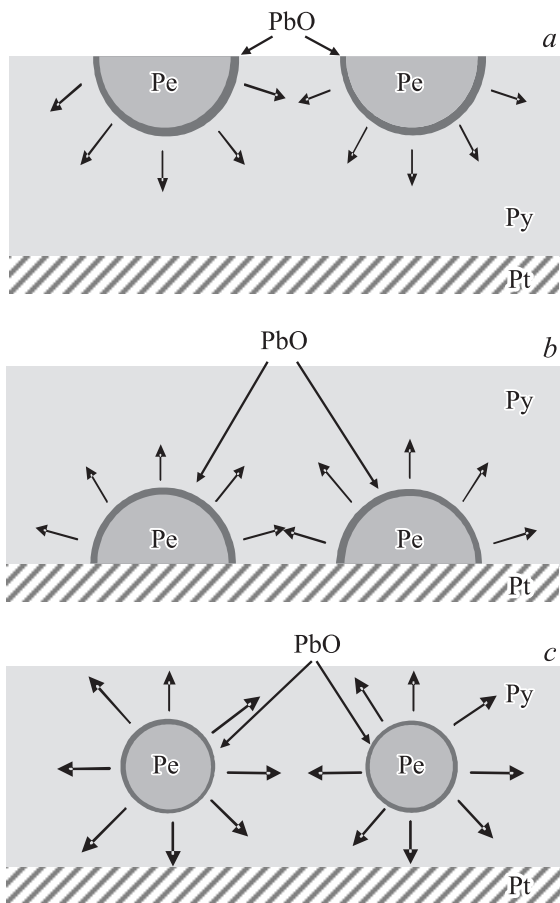


Рис. 6. Схематическое изображение зародышеобразования фазы перовскита (Pe) в матрице фазы пирохлора (Py) (a) на верхнем и (b) нижнем интерфейсах, а также (c) в объеме тонкой пленки. Стрелками показано направление разрастания Pe-фазы и вытеснения избыточного оксида свинца к нижнему платиновому электроду или к свободной поверхности.

проницаемости существенно ниже, чем в объеме тонкого слоя сегнетоэлектрика [5,20]. „Мертвый“ слой может быть следствием структурных (ростовых) нарушений, химического взаимодействия материала пленки и металлического электрода, развитой морфологии интерфейса, присутствия паразитных (несегнетоэлектрических) фаз, таких как микро-(нано)включения фазы пирохлора или оксида свинца, и т. д.

К „мертвому“ слою можно отнести и область объемного заряда, локализованного на ловушках, созданных включениями оксида свинца. Эта область характеризуется, кроме всего прочего, и меньшей концентрацией подвижных зарядов, в результате чего можно полагать, что сопротивление слоя выше, чем переключаемой внешней полем остальной области пленки. Разрушение области объемного заряда можно осуществить приложением очень сильного переменного электрического поля, однако проще всего это сделать путем нагрева образца до температуры, соответствующей температуре Кюри (температуре фазового перехода из сегнетоэлек-

трической в неполярную фазу) или выше. При этом можно ожидать, наряду с уменьшением удельного сопротивления, увеличения диэлектрической проницаемости за счет большей подвижности доменных стенок, ранее демпфированных объемным зарядом [30].

Подтверждением вышесказанному служат результаты отжига образца с максимальным удельным сопротивлением (приготовленным при $T_{\text{ann}} = 545^\circ\text{C}$) до температуры $\approx 420^\circ\text{C}$, превышающей температуру Кюри, согласно которым величина „ ρ “ уменьшалась в 2–2.5 раза, а диэлектрическая проницаемость ϵ_k возрастала до практически максимальных значений (650–700), характерных для пленок данной серии.

Полученные в работе результаты позволяют качественно оценить изменение местоположения „мертвого слоя“ с ростом T_{ann} в тонких пленках. Для этого воспользуемся предложенным в [28] механизмом кристаллизации фазы перовскита, согласно которому процесс образования перовскитовых зародышей на свободной поверхности пленки с ростом температуры отжига сменяется зарождением фазы перовскита в ее объеме [28] или на нижнем интерфейсе (рис. 6). В первом случае (рис. 6, a) это приводит к образованию квазислоя оксида свинца в нижней части пленки и формированию на границе с нижним электродом высокой концентрации ловушек и, как следствие, объемного заряда, высоких значений внутреннего поля, униполярности и остаточной поляризации. Во втором случае значительная часть имеющегося в пленке оксида свинца выдавливается в сторону свободной поверхности (рис. 6, b), что приводит к уменьшению плотности глубоких ловушек на нижнем интерфейсе со всеми вытекающими последствиями. В отсутствие верхнего электрода наличие оксида свинца в верхней части сегнетоэлектрического слоя, в свою очередь, не способствуют образованию объемного заряда и существенного внутреннего поля, ориентация которого противоположна направлению электрического поля, сформированного вблизи нижнего интерфейса. К аналогичным результатам в процессе высокотемпературного отжига может приводить преимущественное зародышеобразование фазы перовскита в объеме тонкой пленки PZT [31].

4. Выводы

1. Показано, что в субмикронных пленках PZT, отожженных в диапазоне $535\text{--}570^\circ\text{C}$, необычные изменения диэлектрической проницаемости, удельного сопротивления, пьезоэлектрического отклика, внутреннего поля определяются вариациями избыточного оксида свинца, вызванными конкуренцией механизмов зарождения фазы перовскита на интерфейсах и в объеме сегнетоэлектрического слоя.

2. Внутреннее поле и естественная униполярность (самополяризация) фиксировались во всех исследованных образцах, однако степень униполярности, достигая

максимальных значений только при высоких значениях внутреннего поля (выше 50 kV/cm), радикально изменялась в соответствии с изменением условий образования глубоких ловушечных состояний вблизи нижнего (или верхнего) интерфейса тонких пленок при вариации температуры их формирования. Таким образом, в работе показано, что выбор температуры формирования фазы перовскита в тонких пленках PZT имеет решающее значение для их использования в MEMS-устройствах.

Список литературы

- [1] F.T. Jr. Rogers. *J. Appl. Phys.* **27**, 1066 (1956).
- [2] В.П. Константинова, В.А. Юрин. *Кристаллография* **2**, 294 (1957).
- [3] И.С. Желудев, М.А. Проскурнин, В.А. Юрин, А.С. Баберкин. *Докл. АН СССР* **103**, 207 (1955).
- [4] W.L. Warren, D. Dimos, G.E. Pike, B.A. Tuttle, M.V. Raymond, R. Ramesh, J.T. Evans, Jr. *Appl. Phys. Lett.* **67**, 866 (1995).
- [5] A.K. Tagantsev, G. Gerra. *J. Appl. Phys.* **100**, 051 607 (2006).
- [6] J. Lee, R. Ramesh. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 484 (1996).
- [7] M. Alexe, C. Harnagea, D. Hesse, U. Gosele. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 242 (2001).
- [8] R.D. Klissurska, A.K. Tagantsev, K.G. Brooks, N. Setter. *Microelectron. Eng.* **29**, 271 (1995).
- [9] A. Gruverman, B.J. Rodriguez, A.I. Kingon, R.J. Nemanich, A.K. Tagantsev, J.S. Cross, M. Tsukada. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 728 (2003).
- [10] Э.В. Бурсиан, О.И. Зайковский, К.В. Макаров. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **33**, 1098 (1969).
- [11] P. Murali. *Rep. Progr. Phys.* **64**, 1339 (2001).
- [12] N.F. Foster. *J. Appl. Phys.* **40**, 420 (1969).
- [13] K. Ijima, R. Takayama, Y. Tomita, I. Ueda. *J. Appl. Phys.* **60**, 2914 (1986).
- [14] E. Sviridov, I. Sem, V. Alyoshin, S. Biryukov, V. Dudkevich. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **361**, 141 (1995).
- [15] R. Bruchhaus, D. Pitzer, M. Schreiter, W. Wersing. *J. Electroceram.* **3**, 151 (1999).
- [16] A.L. Kholkin, K.G. Brooks, D.V. Taylor, S. Hiboux, N. Setter. *Integrated Ferroelectrics* **22**, 525 (1998).
- [17] V.P. Afanasjev, A.A. Petrov, I.P. Pronin, E.A. Tarakanov, A.V. Pankrashkin, E.Yu. Kaptelov, J. Graul. *J. Phys.: Cond. Matter.* **13**, 8755 (2001).
- [18] G. Suchanek, T. Sandner, A. Deineka, G. Gerlach, L. Jastrabik. *Ferroelectrics* **289**, 309 (2004).
- [19] В.Г. Гавриляченко, В.П. Дудкевич, Е.Г. Фесенко. *Кристаллография* **13**, 342 (1968).
- [20] K.A. Vorotilov, M.I. Yanovskaya, O.A. Dorokhova. *Integrated Ferroelectrics* **3**, 33 (1993).
- [21] В.П. Афанасьев, И.П. Пронин, А.Л. Холкин. *ФТТ* **48**, 1143 (2006).
- [22] B.E. Watts. *Proc. Appl. Ceram.* **3**, 97 (2009).
- [23] E.C. Lima, E.B. Araujo, I.K. Bdikin, A.L. Kholkin. *Mater. Res. Bull.* **47**, 3548 (2012).
- [24] Y. Luo, X.-Y. Li, L. Chang, W.-X. Gao, G.-L. Yuan, J. Yin, Z.-G. Liu. *AIP Advances* **3**, 122 101 (2013).
- [25] E.C. Lima, E.B. Araujo, I.K. Bdikin, A.L. Kholkin. *Ferroelectrics* **465**, 106 (2014).
- [26] И.П. Пронин, Е.Ю. Каптелов, С.В. Сенкевич, В.А. Климов, Н.В. Зайцева, Т.А. Шаплыгина, В.П. Пронин, С.А. Кукушкин. *ФТТ* **52**, 124 (2010).
- [27] С.В. Сенкевич, И.П. Пронин, Е.Ю. Каптелов, О.Н. Сергеева, Н.А. Ильин, В.П. Пронин. *Письма ЖТФ* **39**, 86 (2013).
- [28] В.П. Пронин, С.В. Сенкевич, Е.Ю. Каптелов, И.П. Пронин. *ФТТ* **55**, 92 (2013).
- [29] S.V. Senkevich, D.A. Kiselev, V.V. Osipov, V.P. Pronin, E.Yu. Kaptelov, I.P. Pronin. *Ferroelectrics* **477**, 84 (2015).
- [30] I.P. Pronin, E.Yu. Kaptelov, S.V. Senkevich, O.N. Sergeeva, A.A. Bogomolov, A.L. Kholkin. *Integrated Ferroelectrics* **106**, 81 (2009).
- [31] Д.Н. Хмеленин, О.М. Жигалина, К.А. Воротилов, И.Г. Лобо. *ФТТ* **54**, 939 (2012).