

На правах рукописи

Меределина Татьяна Александровна

**ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ ЭКРАНИРОВАНИЯ
НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕМПЕРАТУРУ КЮРИ
ПРОВОДЯЩИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор Барышников С.В.

Благовещенск

2016

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1 НОСИТЕЛИ ТОКА В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ (литературный обзор).....	10
1.1. УЧЕТ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В РАЗЛИЧНЫХ МОДЕЛЬНЫХ ТЕОРИЯХ.....	10
1.2. ОСОБЕННОСТИ ПРОВОДИМОСТИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ.....	17
1.3. ЭФФЕКТЫ, СВЯЗАННЫЕ С ЭКРАНИРОВАНИЕМ СПОНТАННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ... ..	25
1.4. СВОЙСТВА НЕОДНОРОДНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СИСТЕМ.....	30
1.5. ВЛИЯНИЕ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА НА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ (ОБЗОР ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РАБОТ).....	37
ГЛАВА 2 МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ.....	44
2.1. Приготовление и основные характеристики образцов.....	44
2.2. Методика измерений диэлектрических свойств.....	49
2.3. Метод нелинейной диэлектрической спектроскопии.....	52
2.4. Калориметрические исследования сегнетоэлектриков.....	57
ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СВОБОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА НЕОДНОРОДНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ.....	60
3.1. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОВОДЯЩИХ КРИСТАЛЛОВ KNbO_3 ПРИ ВЫСОКИХ И НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ.....	60
3.2. ЛИНЕЙНЫЕ И НЕЛИНЕЙНЫЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОЧНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР BaTiO_3/Si	70
3.3. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ $(\text{KN}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te})_x$	80
3.4. КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ В ПОРАХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТРИЦ.....	87
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	93
ЛИТЕРАТУРА.....	95

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Интерес к сегнетоэлектрикам-полупроводникам связан с сосуществованием в этих веществах полупроводниковых и сегнетоэлектрических свойств, благодаря чему в них наиболее существенно проявляются эффекты, связанные с электрон-фононным взаимодействием. Исследование электронных процессов в сегнетоэлектриках началось со времени открытия Б.М. Вулом сегнетоэлектрических свойств BaTiO_3 . Титанат бария и другие перовскитоподобные структуры явились первыми сегнетоэлектриками, в которых начали исследовать зонную структуру, электропроводность и фотопроводимость. Важным шагом в этом направлении явилось открытие В. Мерцем и Р. Нитше фотопроводящих сегнетоэлектриков типа SbSI с высокой фоточувствительностью. В настоящее время класс сегнетоэлектриков-полупроводников насчитывает достаточно большое число соединений, среди которых имеются вещества с различной шириной запрещенной зоны: SnTe , GeTe , $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ ($E_g = 0,2-0,5$ эВ); SbSI ($E_g \approx 2$ эВ); BaTiO_3 , PbTiO_3 , KNbO_3 ($E_g \approx 3$ эВ).

С макроскопической точки зрения влияние свободных носителей зарядов на свойства сегнетоэлектриков сводится к экранированию спонтанной поляризации, связанному с ним приэлектродному распределению потенциала, особенностям статики и динамики доменных границ в проводящих кристаллах.

На микроскопическом уровне свободные электроны в сегнетоэлектриках приводят к экранированию поля отдельных ионов и, как следствие, изменению упругих констант, решеточных частот и энергии всей системы. Теоретические аспекты этого влияния рассматривались с разных подходов в феноменологической теории Ландау-Гинзбурга-Девоншира [1-5], динамической теории Гинзбурга-Андерсона-Кокрена (ГАК) [6-8] и межзонной (вибронной) теории, основу которой составляют работы И.Б. Берсукера, Б.Г. Вехтера, П.И. Консина и Н.Н. Кристофеля [9-11]. В межзонной теории была теоретически показана принципиальная возможность возникновения сегне-

тоэлектрического фазового перехода, обусловленного межзонным электрон-фононным взаимодействием.

Присутствие свободных носителей заряда в кристалле приводит к изменениям температуры Кюри, спонтанной поляризации, диэлектрических и пьезоэлектрических свойств, причем влияние электронной подсистемы на фононный спектр увеличивается по мере уменьшения ширины запрещенной зоны.

Несмотря на большое число экспериментальных и теоретических работ по исследованию сегнетоэлектриков-полупроводников, до сих пор нет законченной картины влияния электронной подсистемы на сегнетоэлектрические свойства кристалла, что делает данную работу *актуальной в теоретическом плане*.

С другой стороны, в последнее время возрос интерес к неоднородным, в том числе проводящим сегнетоэлектрическим нано- и микроструктурам, которые становятся более перспективными для практических применений по сравнению с однородными материалами. В этой связи данные исследования являются *актуальными и в практическом плане*.

Целью данной работы является установление физических механизмов влияния свободных носителей заряда на диэлектрические свойства и температуру Кюри неоднородных сегнетоэлектрических структур.

В качестве объекта исследования выбраны: монокристаллы KNbO_3 , допированные Sm; гетероструктуры на основе пленок BaTiO_3 (*n*-типа) и кремниевых подложек (*p*-типа); проводящие композиты $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te})_x$ ($x = 0,2; 0,3; 0,4$); композиты на основе пористых металлических матриц с внедренными сегнетоэлектриками KNO_3 , NaNO_2 и TGS.

Для достижения указанной цели необходимо было **решить следующие задачи**:

1. Исследовать температурные и частотные зависимости диэлектрической проницаемости проводящих монокристаллов KNbO_3 с разными концентра-

циями свободных носителей.

2. Исследовать вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики гетероструктур на основе *n*-типа пленок BaTiO₃ и *p*-типа кремниевых подложек.
3. Исследовать линейные и нелинейные диэлектрические свойства пленок BaTiO₃ (70 и 100 нм), полученных методом импульсно-лазерного осаждения на кремниевой подложке.
4. Изучить влияние Pb_{0,95}Ge_{0,05}Te на диэлектрические свойства композитов (KH₂PO₄)_{1-x}/(Pb_{0,95}Ge_{0,05}Te)_x ($x = 0,2; 0,3; 0,4$).
5. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследовать фазовые переходы для сегнетоэлектриков KNO₃, NaNO₂, TGS в порах (2-20 мкм) металлических матриц.
6. Сопоставить экспериментальные результаты с теоретическими оценками и результатами других авторов.

Научная новизна

1. Впервые методом генерации третьей гармоники исследованы нелинейные диэлектрические свойства проводящих пленок BaTiO₃ толщиной 70 нм на кремниевой подложке и определены температурные сдвиги фазовых переходов.
2. Изучено влияние Pb_{0,95}Ge_{0,05}Te на сегнетоэлектрические свойства композитов (KH₂PO₄)_{1-x}/(Pb_{0,95}Ge_{0,05}Te)_x ($x = 0,2; 0,3; 0,4$) и обнаружен дополнительный механизм поляризации в сегнетоэлектрической фазе.
3. Применение метода дифференциальной сканирующей калориметрии позволило впервые исследовать фазовые переходы для сегнетоэлектриков в порах металлических матриц и обнаружить сдвиги T_c для KNO₃ и NaNO₂.

Практическая значимость. Проведенные исследования влияния проводимости на диэлектрические свойства неоднородных сегнетоэлектрических структур дополняют сведения о физических явлениях, происходящих в сегнетоэлектриках-полупроводниках вообще и в неоднородных сегнетоэлектрических структурах, в частности.

Исследования в данном направлении стимулируются возможностью широкого практического применения таких материалов в нано- и микроэлектронике. Использование сегнетоэлектриков в многослойных структурах, например, в контакте с полупроводниками, значительно расширяет их функциональные возможности, так как параметры таких структур могут перестраиваться под воздействием на них электрического поля. К таким устройствам можно отнести сегнетоэлектрические туннельные диоды, сегнетоэлектрические полевые транзисторы, управляемые конденсаторы, микро-датчики и т.д.

Значимость результатов, полученных в диссертации, состоит в том, что они уточняют и расширяют представления о влиянии свободных носителей заряда на свойства сегнетоэлектрических материалов, что является важным как в общефизическом плане, так и в плане конкретных приложений.

Методология и методы исследования

Для выполнения настоящего исследования был использован арсенал различных экспериментальных методов: линейной и нелинейной диэлектрической спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии. Производился целенаправленный поиск и отбор исследуемых материалов: проводящих сегнетоэлектрических монокристаллов, гетероструктур и композитов. Для контроля параметров и качества образцов использовались оптическая микроскопия, электронная растровая микроскопия и рентгеноструктурный анализ.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Экранирование поляризации свободными носителями заряда в KNbO_3 приводит к тому, что диэлектрическая проницаемость при нагреве и охлаждении имеет различные значения. Зависимость относительного изменения диэлектрической проницаемости $\delta\varepsilon(T) = (\varepsilon'_{heat} - \varepsilon'_{cool})/\varepsilon'_{heat}$ в сегнетоэлектрической фазе повторяет температурный ход спонтанной поляризации $P_s(T)$.
2. Для пленок BaTiO_3 (70 нм) на кремниевых подложках, изготовленных методом импульсно-лазерного осаждения, происходит значитель-

ное увеличение диэлектрической проницаемости по сравнению с монокристаллом. Наблюдается сдвиг температур фазовых переходов между кубической – тетрагональной и тетрагональной – ромбической фазами.

3. Увеличение доли проводящего компонента $\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}$ в сегнетоэлектрических композитах $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te})_x$ ($x = 0,2; 0,3; 0,4$) приводит к росту диэлектрической проницаемости, размытию фазового перехода и появлению гистерезиса на температурном ходе $\varepsilon'(T)$. На низких частотах в сегнетоэлектрической фазе появляется дополнительный вклад в поляризацию, пропорциональный концентрации свободных носителей заряда и величине спонтанной поляризации.
4. Экранирование поля малых сегнетоэлектрических частиц в порах металлической матрицы (2-20 мкм) приводит к сдвигу фазовых переходов для KNO_3 и NaNO_2 . Влияние экранирования тем сильнее, чем больше спонтанная поляризация сегнетоэлектрика.

Достоверность полученных результатов и обоснованность выводов определяется комплексным использованием современных экспериментальных методов, включая диэлектрическую спектроскопию, нелинейную диэлектрическую спектроскопию, метод дифференциальной сканирующей калориметрии, и воспроизводимостью результатов. Полученные результаты соответствуют существующим теоретическим представлениям.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: XII Китайско-Российском Симпозиуме «Новые материалы и технологии» (Китай, г. Канминг, 2013); XIII Международной конференции «Физика диэлектриков» (г. С.-Петербург, 2014); Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков «ВКС-XX» (г. Красноярск, 2014); Всероссийской молодежной научной конференции «Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование» (г. Благовещенск, 2012, 2014); IV научно-технической конференции «Методы создания, исследования микро-, наносистем и экономические аспекты микро,

-нанoeлектроники» (г. Пенза, 2013); XII региональной научной конференции «Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование» (г. Хабаровск, 2013, 2016).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 6 статей в ведущих рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ, 9 – в сборниках материалов международных, всероссийских и региональных конференций.

Личный вклад автора: основные результаты получены автором, либо при его непосредственном участии. Автором были подготовлены к публикации статьи и тезисы докладов на конференциях. В исследованиях, проведенных в соавторстве, автор принимал активное участие в планировании экспериментов и обсуждении результатов.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, трёх глав и заключения, включает 2 таблицы, 45 рисунков и библиографию из 239 наименования. Общий объём 119 страниц машинописного текста.

Первая глава «Носители тока в сегнетоэлектрических кристаллах» представляет собой обзор существующих в настоящее время теоретических подходов к описанию структурных фазовых переходов в сегнетоэлектриках и механизмов влияния свободных носителей заряда на параметры сегнетоэлектрических кристаллов. В этой же главе приводится обзор экспериментальных работ, связанных с исследованием влияния электронной подсистемы на сегнетоэлектрические свойства кристаллов, и рассмотрены особенности неоднородных сегнетоэлектрических систем.

Во второй главе «Методики исследования и приготовления образцов» рассмотрены основные возможности методов исследования сегнетоэлектриков (диэлектрические и калориметрические измерения, нелинейная диэлектрическая спектроскопия) для определения электрических параметров, а также методики приготовления и основные характеристики изучаемых образцов.

В третьей главе «Исследование влияния свободных носителей на свойства неоднородных сегнетоэлектрических материалов» приводятся ре-

зультаты автора по исследованию свойств проводящих сегнетоэлектрических материалов и структур: монокристаллов $\text{KNbO}_3\langle\text{Sm}\rangle$; гетероструктур на основе пленок BaTiO_3 (n -типа) и кремниевых подложек (p -типа); сегнетоэлектрических композитов $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}\langle\text{Ga}\rangle)_x$ ($x = 0,2; 0,3; 0,4$); композитов на основе пористых металлических матриц с внедренными сегнетоэлектриками KNO_3 , NaNO_2 и TGS.

ГЛАВА 1

НОСИТЕЛИ ТОКА В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

(литературный обзор)

1.1. Учет свободных электронов в различных модельных теориях

Феноменологическая теория Ландау-Гинзбурга-Девоншира. Феноменологическая теория сегнетоэлектричества зародилась в 50-е гг. XX в., когда В.Л. Гинзбург применил теорию фазовых переходов Л.Д. Ландау для описания сегнетоэлектриков с фазовым переходом второго рода [1-4]. Дальнейшее развитие эти идеи получили в работах А.Ф. Девоншира, который модернизировал теорию для описания фазовых переходов первого рода и обобщил одномерный случай на многоосные сегнетоэлектрики [5]. В настоящее время феноменологическая теория в том или ином контексте входит во все учебники и монографии по физике сегнетоэлектриков [12-15].

В рамках этой теории термодинамический потенциал сегнетоэлектрического кристалла представляется в виде разложения в степенной ряд по некоторому малому параметру, в качестве которого выбрана поляризация. Разложение термодинамического потенциала (точнее его плотности), согласно [16] для одноосного кристалла имеет вид

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \alpha P^2 + \frac{1}{4} \beta P^4 + \frac{1}{6} \gamma P^6 + (\text{grad } P)^2 - EP, \quad (1.1.1)$$

где $\alpha = \alpha_0(T - T_c)$, β , γ – коэффициенты разложения, в общем случае зависящие от температуры, E – напряженность электрического поля, P – поляризация кристалла. Слагаемое $(\text{grad } P)^2$ учитывает флуктуации поляризации [17].

Разложение (1.1.1), строго говоря, справедливо только вблизи точки перехода T_c (температура Кюри), причём при фазовом переходе второго рода $\beta > 0$ и $\gamma \geq 0$, а при переходе первого рода $\beta < 0$ и $\gamma > 0$. Параэлектрическая фаза $P_s(T) = 0$ имеет место при $T > T_c$, при условии $T < T_c$ возникает спонтанная поляризация

$$P_s^2 = -\frac{\alpha}{\beta} = \frac{\alpha_o(T_c - T)}{\beta}, \quad T < T_c. \quad (1.1.2)$$

С учетом равновесных условий, соответствующих минимуму термодинамического потенциала

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P} = 0, \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2} > 0, \quad (1.1.3)$$

получим

$$E = 2\alpha P + 2\beta P^3. \quad (1.1.4)$$

В слабом поле $P = P_s + ((\epsilon - 1)/4\pi)E$, где P_s – спонтанная поляризация, и, следовательно,

$$\alpha(T) = 2\pi/(\epsilon - 1) \text{ при } T > T_c, \quad (1.1.5)$$

$$\alpha(T) = -\pi/(\epsilon - 1) \text{ при } T < T_c.$$

Учитывая, что для сегнетоэлектрика $\epsilon \gg 1$, можем записать

$$\epsilon(T) = \frac{2\pi}{\alpha_o(T - T_c)}, \quad T > T_c \quad (1.1.6)$$

$$\epsilon(T) = \frac{\pi}{\alpha_o(T_c - T)}, \quad T < T_c.$$

Таким образом приходим к закону Кюри-Вейсса и, так называемому, «закону двойки», в силу которого $\epsilon_{(T > T_c)} / \epsilon_{(T < T_c)} = 2$ при том же значении $|T - T_c|$.

В дальнейшем теория Ландау-Гинзбурга-Девоншира совершенствовалась и развивалась. В последующие годы были получены модификации теории для описания фазовых переходов: в сегнетоэлектриках с двумя параметрами порядка [18]; для сегнетоэлектриков с несоразмерной фазой [19]; для антисегнетоэлектриков [20]; несобственных сегнетоэлектриков [21]. В работах [13, 22-24] были учтены дефекты кристаллической решетки и размерные эффекты в тонких пленках и малых частицах [25, 26].

Влияние электронного газа на сегнетоэлектрические свойства кристаллов рассматривалось в работах [12, 27-31]. Наиболее полно эти вопросы освещены в монографиях В.М. Фридкина [12, 27, 31]. Учет неравновесных

носителей дает добавку в свободную энергию $\Delta E_n = nE_g(P)$ [31], где n – концентрация, а E_g – ширина запрещенной зоны, так что свободная энергия (1.1.1) кристалла принимает вид

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6 + \dots + nE_g(P) . \quad (1.1.7)$$

Это ведет к смещению температуры перехода на величину

$$\Delta T_c = \frac{\Delta E_g C}{\pi P_s^2} n, \quad (1.1.8)$$

где C – константа Кюри-Вейсса, а ΔE_g – изменение ширины запрещенной зоны при фазовом переходе. Учитывая, что для большинства сегнетоэлектриков при фазовом переходе в параэлектрическую фазу энергия уменьшается ($\Delta E_g < 0$), из соотношения (1.1.8) следует, что наличие свободных носителей приводит к понижению температуры Кюри. Учет энергии, связанной с возбуждением неравновесных носителей заряда, приводит не только к изменению температуры Кюри, но и изменению спонтанной поляризации, спонтанной деформации, температурного гистерезиса, диэлектрических и пьезоэлектрических свойств.

Основное достоинство термодинамической теории заключается в ее математической простоте, широкой области применения и в возможности установления связей между различными макроскопическими параметрами сегнетоэлектриков. Ограниченность этой теории связана с чисто макроскопической картиной, которая исключает любое обсуждение микроскопических процессов, ответственных за сегнетоэлектричество, а также способность описывать только равновесные явления.

Динамическая теория Гинзбурга-Андерсона-Кокрена (ГАК). В рамках создания феноменологической теории В.Л. Гинзбургом была установлена непосредственная связь между коэффициентом при квадратичном члене разложения свободной энергии и коэффициентом упругости кристалла относительно некоторого нормального колебания решетки. Обращение в нуль этого коэффициента в точке фазового перехода II рода должно соответствовать

существованию в системе критического колебания, частота которого стремится к нулю при $T \rightarrow T_c$ [27]. Дальнейшее развитие эта идея получила в работах П. Андерсона [6] и В. Кокрена [7, 8], окончательно связавших вопрос о возникновении спонтанной поляризации с особенностями динамики решетки.

С этой точки зрения уравнение для собственных частот колебаний решетки имеет вид [32]

$$\left| \Phi_{\alpha\beta}^{kk'} - \mu_{k'} \omega^2 \delta_{kk'} \delta_{\alpha\beta} \right| = 0, \quad (1.1.9)$$

где $\Phi_{\alpha\beta}^{kk'}$ – динамическая матрица, $\mu_{k'}$ – приведенные массы атомов, ω – собственные частоты. Если в элементарной ячейке решетки содержится s различных атомов, то характеристическое уравнение (1.1.9) в общем случае даёт $3s$ вещественных решений $\omega^2_i = \omega^2_i(\mathbf{q})$ ($i = 1, 2, \dots, 3s$) или $3s$ ветвей колебаний. В случае двухатомной решётки, если учесть все элементы её симметрии, уравнение (1.1.9) упростится, и задача будет состоять в определении дисперсии частоты колебаний линейной цепочки атомов, характеризующейся тремя ветвями колебаний: одной продольной и двумя поперечными. Условие равновесия решётки сводится к требованию вещественности всех частот ω . Неустойчивость кристаллической решетки при фазовых переходах сегнетоэлектрик – параэлектрик объясняется обращением в нуль частоты одной из ветвей поперечных оптических TO -колебаний (так называемой, «мягкой» моды).

Для случая двухатомной решетки уравнение (1.1.9) принимает вид:

$$\mu \omega_{LO}^2 = R'_o + \frac{8\pi(\epsilon_\infty + 2)(Z'q)^2}{9v_o \epsilon_\infty}, \quad (1.1.10)$$

$$\mu \omega_{TO}^2 = R'_o - \frac{4\pi(\epsilon_\infty + 2)(Z'q)^2}{9v_o}. \quad (1.1.11)$$

Подставляя (1.1.10) и (1.1.11) в соотношение Лиддена-Сакса-Теллера

$$\frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2} = \frac{\epsilon_o}{\epsilon_\infty}, \quad (1.1.12)$$

нетрудно показать, что для выполнения закона Кюри-Вейсса необходимо выполнение условия

$$\omega_{TO}^2 \sim \left[1 - \frac{4\pi(\epsilon_\infty + 2)(Z'q)^2}{9v_0 R'_0} \right] \sim (T - T_0). \quad (1.1.13)$$

Дж. Слэтер [33] показал, что температурной зависимостью v_0 и ϵ_∞ можно пренебречь, а, следовательно, температурная зависимость ω_{TO} обусловлена зависимостью силовой константы R'_0 от амплитуды смещения ионов. Последнее указывает на необходимость учета ангармонизма колебаний. В качестве причины, приводящей к «размягчению» активного оптического поперечного колебания, рассматривается сокращение вклада сил близко- и дального действия в его частоту.

Влияние свободных электронов на температурную зависимость частоты «мягкой моды» ω_{TO} рассматривалось в ряде работ [28-31]. Основная их часть посвящена влиянию экранирования на температуру Кюри, однако, влияние свободных носителей заряда на ангармонизм решеточных колебаний в них не учитывалось.

При микроскопическом подходе полагают, что поле каждого иона независимо экранируется носителями

$$V(r) \sim \left[r \exp\left(\frac{r}{L_D}\right) \right]^{-1}, \quad (1.1.14)$$

где L_D – дебаевская длина экранирования,

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 kT}{nq^2}}. \quad (1.1.15)$$

В терминах теории ГАК это приводит к уменьшению лоренцевского поля (а также макроскопического поля) в правой части соотношения (1.1.13) и, соответственно, сдвигает температуру, при которой частота поперечной оптической моды колебаний обращается в нуль.

Учет экранирования в модели Кокрена для ионной решетки со структурой типа NaCl приводит соотношение (1.1.11) к виду

$$\mu\omega_{TO}^2 = R'_o - \frac{4\pi(\epsilon_\infty + 2)(Z'q)^2}{9v_o} G\left(\lambda_D \frac{a}{2}\right), \quad (1.1.16)$$

где a – параметр решетки, λ_D – постоянная экранирования ($\lambda_D = L_D^{-1}$), $G(x)$ – корреляционная функция [12]. При отсутствии свободных электронов $\lambda_D = 0$ и соотношение (1.1.16) переходит в (1.1.11).

Используя соотношения (1.1.11) и (1.1.16) и учитывая, что при температуре Кюри $\omega_{TO} \approx 0$, можно найти сдвиг температуры Кюри, обусловленный электронами

$$\Delta T_c = T_c - T'_c = \frac{C}{3} \left[1 - G\left(\lambda_D \frac{a}{2}\right) \right]_{T=T'_c}. \quad (1.1.17)$$

Из (1.1.17) следует, что поскольку $G(\lambda_D a/2)$ уменьшается с ростом концентрации свободных носителей заряда n [17], увеличение концентрации электронов смещает точку Кюри в сторону более низких температур. Вопрос о влиянии носителей, захваченных глубокими ловушками, на температуру сегнетоэлектрического фазового перехода рассматривался в работе [31].

Межзонная модель сегнетоэлектрика. Если ГАК развивался в рамках атомной теории ионных диэлектриков и метода действующего локального поля, то межзонная модель (часто называемая вибронной) базируется на использовании электрон-фононного гамильтониана Фрелиха, этот подход развивался в рамках зонной теории. Межзонная теория сегнетоэлектричества сформировалась в 70-е гг. XX в. Основы данной теории заложены в работах И.Б. Берсукера, Б.Г. Вехтера [11], П.И. Консина и Н.Н. Кристофеля [34, 35]. Дальнейшее развитие эта теория получила в работах Б.А. Волкова, О.В. Панкратова, Б.И. Стурмана, В.И. Белиничера, Я.Г. Гишрберга и других авторов [36-40].

Зависимость температуры Кюри T_c от концентрации неравновесных носителей в рамках вибронной теории рассматривалась в работах [34, 35]. Для примера рассмотрим идеальную одноэлектронную модель [34], где электронные корреляции не учитываются, а невозмущенные электронные зоны

заменяются простыми уровнями без дисперсии с энергиями E_1 и E_2 соответственно ($E_2 - E_1 = E_g$). Энергии взаимодействия между зонами определяются из уравнения

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}(E_1 + E_2) \pm \frac{1}{2}(E_g^2 + 4\gamma^2 u_0^2)^{1/2}, \quad (1.1.18)$$

где u_0 – статическое однородное смещение ионов, создающее сегнетоэлектрическое искажение.

В этой модели вклад в потенциальную энергию E_+ дают добавочные примесные электроны, а изменение энергии E_- происходит за счет появления дырок в валентной зоне. В результате, если N_e примесных электронов и N_h дырок малы по сравнению с полным числом энергетических уровней N в зоне, то эффективный потенциал электронного происхождения без учета постоянных членов можно записать в виде

$$E(u_0) = \frac{1}{2}(N_e + N_h - N)(E_g^2 + 4\gamma^2 u_0^2)^{1/2}. \quad (1.1.19)$$

Для собственной проводимости соотношение (1.1.18) примет вид

$$E(u_0) = -\frac{1}{2}N(E_g^2 + 4\gamma^2 u_0^2)^{1/2}, \quad (1.1.20)$$

при этом вклад примесных носителей будет равен

$$E_n = \frac{N}{2}(f_e + f_h)\sqrt{(E_g^2 + 4\gamma^2 u_0^2)}, \quad (1.1.21)$$

где величины $f_e = N_e/N$ и $f_h = N_h/N$ считаются малыми. Разлагая (1.1.21) по малому смещению u_0 , получим

$$E_n = \frac{1}{2}N(f_e + f_h)\left(E_g + \frac{\gamma^2}{E_g}u_0^2 - \frac{2\gamma^4}{E_g^3}u_0^4 + \dots\right). \quad (1.1.22)$$

Отсюда следует, что примесные носители увеличивают жесткость решетки и уменьшают ангармонизм, т.е. увеличивают сопротивление решетки по отношению к упорядочиванию. Другими словами, примесные носители уменьшают температуру Кюри сегнетоэлектрика.

Оценить снижение T_c количественно довольно трудно, так как кроме собственного влияния примесные ионы изменяют взаимодействия в решетке

«голых» ионных остовов. Неопределенно насколько сегнетоэлектрические свойства собственного полупроводника обусловлены электронным ангармонизмом, насколько ангармонизмом ионного происхождения.

В работе Я.Г. Гиршберга, В.И. Тамарченко [41] был предложен «электронный механизм» стабилизации TO колебаний. В рамках этого подхода неустойчивость и температурная стабилизация системы в окрестностях перехода связаны только с одним типом взаимодействия, независимо от ширины запрещенной зоны, температурное поведение критического колебания и параметра порядка может быть целиком определено межзонным электрон-фононным взаимодействием без привлечения фононного ангармонизма.

Из [41] следует, что температурная зависимость $\tilde{\omega}$ аналогична соответствующему выражению в теории ГАК

$$\tilde{\omega}^2 = A(T - T_c), \quad (1.1.23)$$

$$A = \frac{3}{2} \frac{\omega_0^2}{E}, \quad T_c = \frac{2}{3} |\Delta_0| \bar{E} \approx \frac{2}{3} \left(\frac{\bar{\omega}}{\omega_0} \right)^2 (4\Gamma^2 - \bar{E}). \quad (1.1.24)$$

Таким образом, на основании выше изложенного, можно сделать вывод, что наличие свободных носителей заряда в сегнетоэлектриках снижает устойчивость полярной фазы, т.е. уменьшает температуру Кюри. Этот факт может быть объяснен в рамках различных моделей.

1.2. Особенности проводимости сегнетоэлектрических кристаллов

Исследованию проводимости сегнетоэлектриков посвящено значительное число как экспериментальных, так и теоретических работ. В первых проводится анализ особенностей зонной структуры на основе результатов экспериментов по фотопроводимости, оптическим свойствам и кинетике носителей. Во вторых рассматривается теоретико-групповой анализ законов дисперсии энергии электронов в кристалле в окрестностях особых точек зоны Бриллюэна.

Электропроводность сегнетоэлектриков непосредственно не связана с аномалиями диэлектрических свойств в кристалле. Подвижность определяет

ся взаимодействием электронов с продольными оптическими и акустическими фононами, в то время как диэлектрическая проницаемость в основном определяется частотой «мягкой» моды. Температурная зависимость удельной электропроводности в первом приближении не отличается от таковой в обычном полупроводнике. Тем не менее, для ряда сегнетоэлектриков обнаруживаются особенности в районе фазовых переходов. Литература по электропроводности сегнетоэлектриков довольно обширна, и здесь мы приводим лишь краткий обзор, более полно это сделано в монографиях [12, 27].

Проводимость окисных сегнетоэлектриков. Титанаты бария и свинца (BaTiO_3 , PbTiO_3), ниобат калия (KNbO_3) являются сегнетоэлектриками с широкой запрещенной зоной. Расчет зонной структуры BaTiO_3 в кубической [42] и тетрагональной [43] фазах был сделан Ф. Мишелем-Календини и Дж. Меснардом, которые, используя приближение Вольфсберга-Гельмгольца и варьируя эффективные заряды ионов O и Ti (при зарядах O (-1,67) и Ti (+3)), добились удовлетворительного значения $E_g = 3,25$ эВ. Ч. Гивиллер [44] оценил скачок E_g в BaTiO_3 при сегнетоэлектрическом фазовом переходе и получил значение ΔE_g , которое превышало экспериментальное значение в более чем в два раза.

Исследования оптического поглощения BaTiO_3 были проведены в [45]. Скачок $\Delta E_g \sim 0,23$ эВ наблюдался в области фазового перехода при 203 К. При фазовых переходах 278 К и 393 К скачка E_g обнаружено не было. В работе [46] К.А. Верховской и В.М. Фридкиным на основе исследования края собственного поглощения был обнаружен скачок $\Delta E_g \sim 0,02$ эВ при переходе BaTiO_3 из тетрагональной фазы в кубическую (рис.1.2.1).

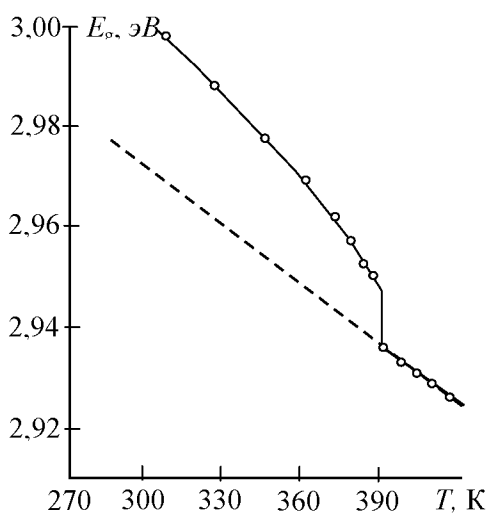


Рис.1.2.1. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны для BaTiO_3 [44]

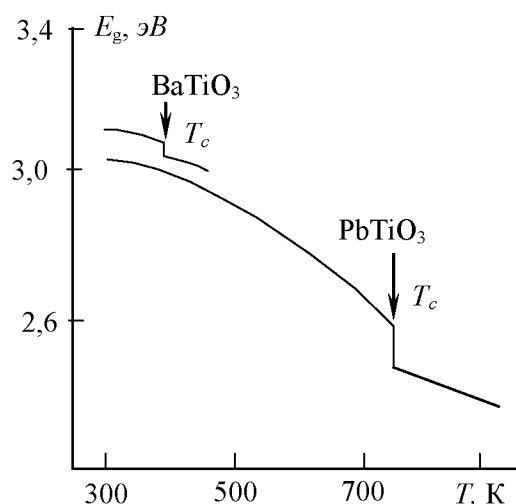


Рис.1.2.2. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны для PbTiO_3 [50]

Исследование электронных спектров окисных сегнетоэлектриков проводилось в следующих работах: PbTiO_3 [47], KNbO_3 [48, 49]. Ширина запрещенной зоны для PbTiO_3 вблизи комнатной температуры составляет $3,05 \pm 0,05$ эВ, температурный коэффициент ширины запрещенной зоны $(dE_g/dT)_p = -6,3 \cdot 10^{-4}$ эВ/К и с повышением температуры растет [50]. На фазовом переходе наблюдается скачок $\Delta E_g \approx 0,12$ эВ. Температурный ход E_g , полученный в работе [50] представлен на рисунке 1.2.2.

На рисунке 1.2.3 представлена зависимость ширины запрещенной зоны от температуры для KNbO_3 . Видно, что при переходе кристалла из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу ($T_c=703$ К) ширина запрещенной зоны испытывает скачок $\Delta E_g \approx 0,1$ эВ.

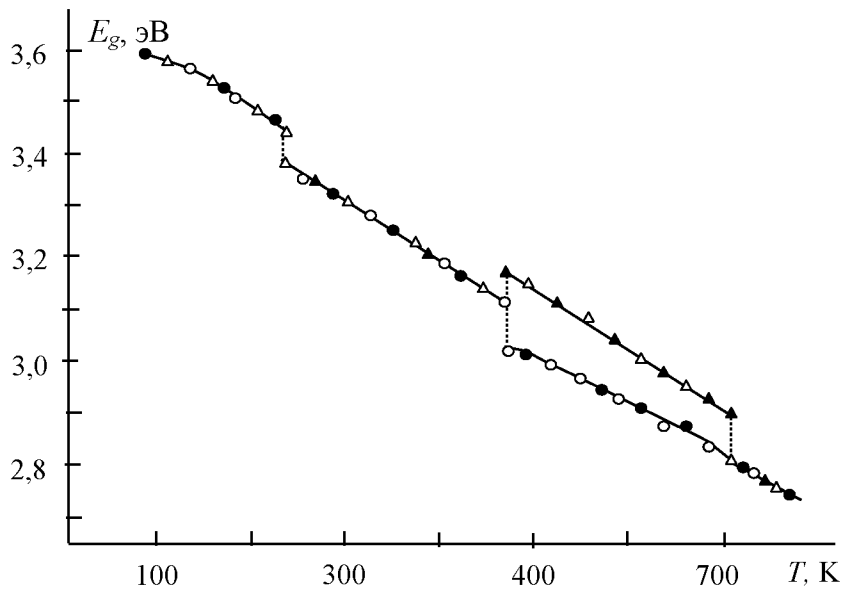


Рис. 1.2.3. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны для KNbO_3 [12]

Беспримесные сегнетоэлектрики, как правило, являются диэлектриками. Например, электропроводность керамики BaTiO_3 при комнатной температуре меньше $10^{-11}(\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$. Температурная зависимость проводимости подчиняется экспоненциальному закону с энергией активации 1,4-1,5 эВ, что согласуется с шириной запрещенной зоны по оптическим измерениям (~ 3 эВ). Положив, например, в соотношениях

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-W/kT), \quad \sigma_0 = en_0\mu \quad (1.2.1)$$

$n_0 = 10^{22} \text{ см}^{-2}$, $\mu = 10^{-1} \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, $W = 1,5 \text{ эВ}$, $T = 300 \text{ К}$, получаем $\sigma < 10^{-20} (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$. Проводимость кристаллов всегда больше, так как технология их получения сложнее и неизбежны загрязнения. Ничтожная примесь окисла Gd или Sm повышает электропроводность титаната бария сразу на 7 порядков [51].

Одним из распространенных способов получения проводящих окисных сегнетоэлектриков является восстановление путем прогрева в вакууме или водороде. Для этого кристаллы прогреваются в течение нескольких часов при температурах от 1073 К [52] до 1673 К [53]. Количественные данные разных авторов значительно отличаются. Причина кроется в различной концентрации не контролируемых примесей в исходных образцах. Например, в работе [54] показано, что прогрев в водороде кристаллов BaTiO_3 , выращенных

методом Ремейки, ведет сначала к испарению TiF_4 затем к образованию HF, а уже затем к образованию H_2O . Причем каждая реакция по-своему влияет на общий баланс электронов в кристалле.

Для получения проводимости в окисные сегнетоэлектрики часто вводят окислы редкоземельных элементов La, Co, Gd, Dy, Sm и т.д. [55-58]. На проводимость влияет не просто состав добавки, а весь спектр примесей, в том числе малые загрязнения. Примесь действует «эффективно» только в узком интервале концентраций. Известно, что Mg, Mn, Cu, Bi, Tl, In, как правило, понижают проводимость; Fe дает носители *p*-типа. При определенных сочетаниях возможна почти полная компенсация примесей, что важно для создания высокоомных образцов.

Влияние примеси определяется так называемым «правилом контролируемой валентности Вервея» [59], которое гласит, что при введении примесного катиона более высокой валентности на место одного из собственных катионов решетки, валентность соседнего катиона понижается, и он становится донором.

Явления переноса в перовскитах изучались в работах [49, 60, 61-64]. По температурной зависимости проводимости и измерению коэффициента внутризонного оптического поглощения [61] было показано, что носителями тока в перовскитах являются поляроны малого радиуса. При этом с ростом T_c подвижность носителей μ экспоненциально падает $\mu \sim e^{-aT_c}$, где a – положительный коэффициент [61,64]. Основные параметры электронного спектра для исследуемых титанатов и ниобатов приведены в таблице 1.2.1.

Таблица 1.2.1.

Вещество	Зона пров.	T_c (К)	E_g (эВ)	ΔE_g (эВ)	dE_g/dT (эВ/К)	dE_g/dP (эВ/кбар)	μ (см ² /Вс)
Титанаты							
BaTiO ₃	3d	393	3,2 [46]	0,01-0,02	$-4 \cdot 10^{-4}$	$-4,7 \cdot 10^{-4}$ [65]	0,5 [13]
PbTiO ₃		773	3,05 [50]	0,12	$-0,63 \cdot 10^{-3}$	$-20 \cdot 10^{-4}$ [65]	0,01 [49]
Ниобаты							
KNbO ₃	4d	700	3,5 [49]	0,1	$-1,3 \cdot 10^{-3}$	$-14 \cdot 10^{-4}$ [49]	0,5 [27]

Проводимость других широкощельных сегнетоэлектриков. Для TGS исследования края собственного поглощения проводились в области температур от 253 К до 363 К [66, 67] и было получено, что при комнатной температуре $E_g \sim 5,21$ эВ. Беспримесные кристаллы триглицинсульфата являются диэлектриками. В сегнетоэлектрической области ширина запрещенной зоны линейно возрастает с коэффициентом $(dE_g/dT)_p = -(6 \pm 0,25) \cdot 10^{-4}$ эВ/К, в параэлектрической фазе с коэффициентом $(dE_g/dT)_p = -(7,1 \pm 0,35) \cdot 10^{-4}$ эВ/К. Коэффициент $(dE_g/dT)_p$ в полярной фазе меньше, чем в неполярной. На фазовом переходе наблюдается скачок $\Delta(dE_g/dT)_p = (1,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$ эВ/К. Зависимость $E_g(T)$ показана на рисунке 1.2.4.

Исследования края собственного поглощения кристаллов NaNNO_2 проводились в [68], где было получено экспериментальное значение ширины запрещенной зоны, при комнатной температуре составляющее $\sim 3,14$ эВ. Зависимость $E_g(T)$ показана на рисунке 1.2.5.

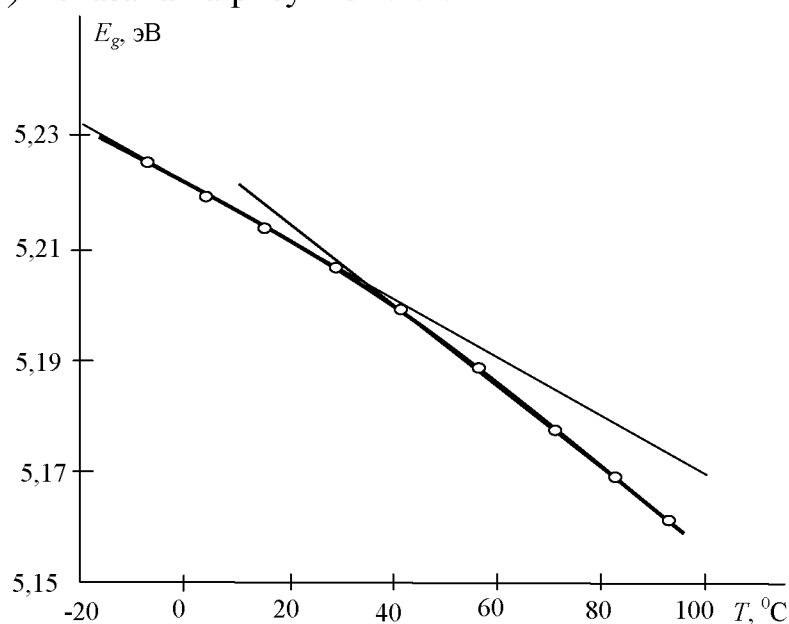


Рис. 1.2.4. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны для TGS в области фазового перехода [12]

Ширина запрещенной зоны E_g линейно изменяется с коэффициентом $(dE_g/dT)_p = -(7,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$ эВ/К в сегнетоэлектрической и параэлектрической

ской областях. Фазовый переход при температуре 433 К сопровождается изменением энергии $\Delta E_g \approx 0,02$ эВ.

Согласно [69] ширина запрещенной зоны для KNO_3 составляет $\sim 4,8$ эВ. Однако еще в работах А. Ф. Иоффе [70] было показано, что носителями заряда в KNO_3 являются не только электроны, но и ионы калия. На рисунке 1.2.6 приведена температурная зависимость электропроводности поликристаллических образцов нитрата калия.

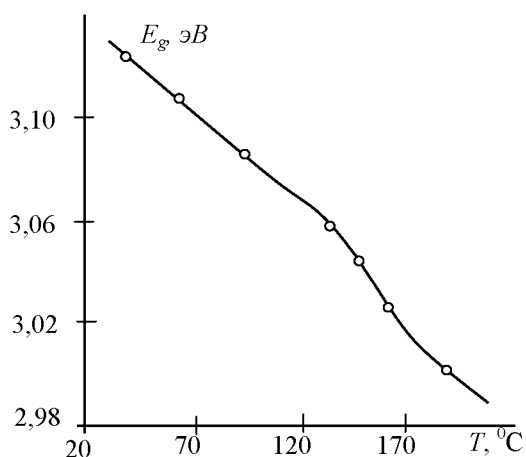


Рис.1.2.5. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны для NaNO_2

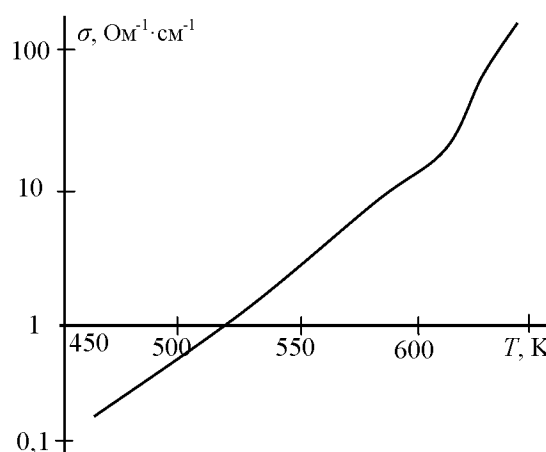


Рис.1.2.6. Температурная зависимость удельной электропроводности KNO_3

Установлено, что кристаллы KNO_3 могут находиться в двух качественно различных фазах. При температурах ниже критической они ведут себя подобно обычным ионным кристаллам (диэлектрическая фаза); при температурах выше критической они переходят в суперионное состояние, что оказывает существенное влияние на реакционную способность веществ, с которыми контактирует KNO_3 .

Сведения об электронном спектре дигидрофосфата калия KDP, имеющиеся в литературе, неоднозначны. В работе [71] сообщалось, что край пропускания находится в области 7,04 эВ. В работах [72, 73] дана оценка ширины запрещенной зоны KDP при возбуждении в УФ-области спектра при низких температурах, которая составляет 8,0-8,8 эВ. В работе [74] приводится

расчет энергетических характеристик зонной структуры дигидрофосфата калия с использованием метода молекулярного стехиометрического кластера; ширина запрещенной зоны, полученная в работе, составляла 4,02 эВ. По экспериментальным данным в [75] представлены значения для коэффициентов ширины запрещенной зоны KH_2PO_4 $(dE_g/dT)_p = 7 \cdot 10^{-2}$ эВ/К и $(dE_g/dT)_v = 5 \cdot 10^{-2}$ эВ/К.

Известно, что собственная проводимость кристаллов KDP в высокотемпературной области имеет протонный характер, и кристаллы KDP являются практически идеальными протонными проводниками [76]. Электрическая проводимость обусловлена термоактивационными процессами – миграцией и диффузией протонов, что приводит к возможности образования вакансий [77]. Наличие примесей, приводящее к искажению структуры, облегчает перемещения протонов и, следовательно, увеличивает проводимость. Энергия активации носителей заряда W_A по данным разных авторов составляет от 0,3 эВ до 0,8 эВ.

Узкощельные сегнетоэлектрики-полупроводники $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$. Сегнетоэлектрические соединения $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$ (PbTe, SnTe, GeTe) являются полупроводниками с узкой запрещенной зоной ($E_g \sim 0,2-0,4$ эВ). Исследованию полупроводниковых свойств $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$ посвящен ряд монографий [27, 51, 78] и статей [79-91]. Эти соединения обладают довольно простой кристаллической структурой, на одну элементарную ячейку приходится 10 валентных электронов, т.к. элементарная ячейка кристаллической решетки содержит по одному атому каждого компонента. Согласно [27, 78] экстремумы зоны проводимости и валентной зоны расположены в L – точках зоны Бриллюэна. Состояние L_6^- может соответствовать либо дну зоны проводимости, либо потолку валентной зоны в зависимости от химического состава соединения. Исследование E_g в зависимости от температуры и состава для $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ проводилось в [55]. На рисунке 1.2.7 приведены полученные в этой работе температурные зависимости ширины запрещенной зоны для некоторых составов.

В работах [92-97] рассматривалось влияние примесей на электрические свойства $A^{IV}B^{VI}$, в [98] было показано, что в твердых растворах $PbTe-GeTe$ примесь Ga образует уровень, расположенный вблизи середины запрещенной зоны. Легирование Ga даёт возможность получать материалы на основе $A^{IV}B^{VI}$ с концентрациями носителей близкими к собственной. В [97] исследовалась электропроводность в сегнетофазе для твердых растворов $Pb_{1-x}Ge_xTe$, в результате установлена зависимость подвижности от диэлектрической проницаемости и резкое падение электропроводности при $T < T_c$.

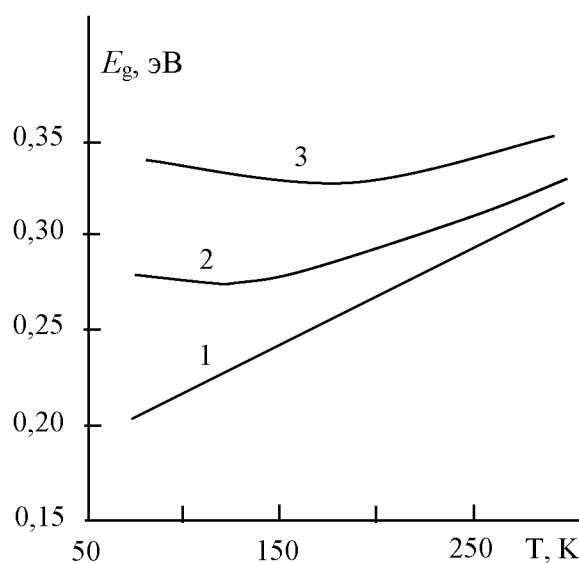


Рис. 2.1.7. Зависимость $E_g(T)$: 1 – $PbTe$; 2 – $Pb_{0,95}Ge_{0,05}Te$; 3 – $Pb_{0,90}Ge_{0,10}Te$ [97]

1.3. Эффекты, связанные с экранированием спонтанной поляризации

Монодоменное состояние сегнетоэлектрического кристалла энергетически невыгодно, поэтому кристалл разбивается на домены. Данное разбиение продолжается до тех пор, пока не установится равновесие между вкладами в свободную энергию кристалла деполяризующего поля и поля доменных границ. Ширина доменов в сегнетоэлектриках может меняться, такая возможность реализуется через механизмы экранирования спонтанной поляризации носителями заряда. В непроводящих сегнетоэлектриках такая возможность мала, хотя экранирование может осуществляться адсорбированными на поверхности ионами или другими заряженными частицами [98].

В сегнетоэлектриках-полупроводниках экранирование спонтанной поляризации осуществляется собственными свободными носителями заряда. Возникновение спонтанной поляризации сопровождается накоплением на границах кристалла и доменных стенках компенсирующего заряда, который распределяется так, чтобы свести энергию поля вне и внутри кристалла к минимуму.

В собственном сегнетоэлектрике-полупроводнике экранирование поля спонтанной поляризации приводит к образованию приповерхностных слоев с электронной и дырочной проводимостью, а так же симметричному изгибу энергетических зон, сравнимому с шириной запрещенной зоны (рисунок 1.3.1). Это явление называют «собственным» эффектом поля [12].

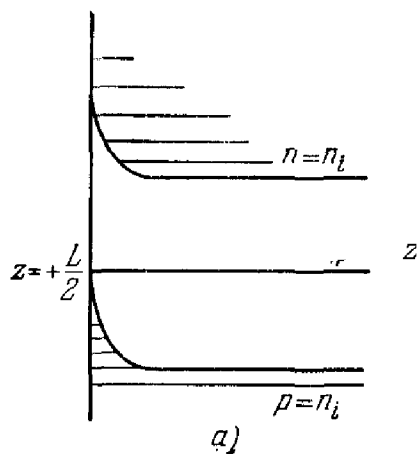


Рис. 1.3.1. Изгиб зон в собственном сегнетоэлектрике-полупроводнике [12]

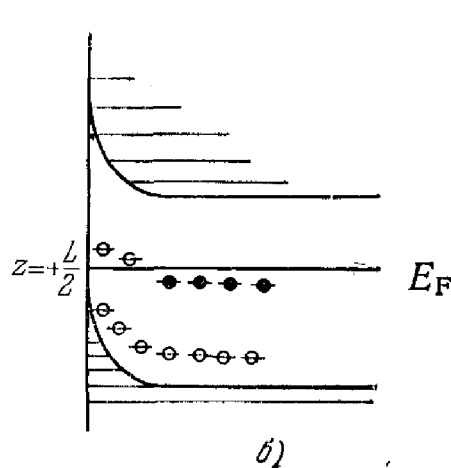


Рис. 1.3.2. Изгиб зон в примесном сегнетоэлектрике-полупроводнике [12]

Если в кристалле имеется один донорный и один акцепторный уровень и при этом концентрации N_e и N_h велики, то ионизованные доноры полностью экранируют отрицательный конец домена, а акцепторы – его положительный конец. Этот случай реализуется при выполнении условий

$$N_e \geq \frac{P_s}{ql_\lambda}, \quad N_h \geq \frac{P_s}{ql_\lambda}, \quad (1.3.1)$$

где P_s – спонтанная поляризация, l_λ – корреляционная длина [12]. Зонная схема такого сегнетоэлектрика приведена на рисунке 1.3.2. В этом случае, $q\Delta\phi_1 = E_e$ и $q\Delta\phi_2 = E_h$, и «собственный» эффект поля выражен слабо, а, следовательно, отсутствует высокая поверхностная электропроводность.

В случае, если концентрации N_e и N_h малы и для экранирования спонтанной поляризации необходимо большее число свободных электронов и дырок, то это влечет сильный приповерхностный изгиб зон. Данный случай соответствует условиям [12]

$$N_e \ll \frac{P_s}{ql_\lambda}, \quad N_h \ll \frac{P_s}{ql_\lambda} . \quad (1.3.2)$$

Таким образом, величина и асимметрия изгиба зон определяются типом проводимости, концентрацией свободных носителей, контактной разностью потенциалов и величиной нормальной составляющей спонтанной поляризации на границе раздела.

При экранировании спонтанной поляризации свободными носителями заряда уменьшается энергия деполяризующего поля и соответственно увеличивается равновесная ширина домена. Следует отметить факт существования критической концентрации носителей n_c , при которой равновесная ширина домена скачком увеличивается до бесконечности и происходит монодоменизация кристалла [99].

Если кристалл снабжен электродами, то после их замыкания компенсирующий заряд через внешнюю цепь попадает на электроды, откуда затем проникает в поверхностный слой кристалла [100]. В отсутствие электродов за счет электропроводности самого кристалла объемный заряд будет накапливаться на поверхностных уровнях либо, при малой плотности поверхностных уровней, распределяется в объеме кристалла на донорных (акцепторных) уровнях с плотностью $\rho = \text{div}\mathbf{D}$. Глубина проникновения заряда характеризуется дебаевской длиной экранирования L_D (см. 1.1.15), которая для проводящих сегнетоэлектриков всегда много меньше размеров кристалла. Так, например, в BaTiO_3 $L_D \sim 2 \cdot 10^{-7}$ см, а соответствующая приповерхностная концентрация носителей заряда составляет $n_o \sim 5 \cdot 10^{20}$ см⁻³. Нелинейная связь между \mathbf{D} и \mathbf{E} , а также разница работы выхода электронов из кристалла и электрода приводят к сложным картинам распределения потенциала и заряда вблизи границы домена [101-103].

Таким образом, в проводящих кристаллах уменьшение поля деполяризации происходит не за счет разбиения на домены, а за счет экранирования свободными зарядами – так называемый, фазовый переход Векслер-Либерман-Рид-типа [104]. Как показано в [105], указанный тип перехода имеет место даже при относительно малых концентрациях носителей. После ухода фазовой границы или доменной стенки в данном месте кристалла может оставаться след в виде объемного заряда.

В кристаллах с большим сопротивлением даже небольшая концентрация носителей может играть важную роль в процессе переполаризации, так как обуславливает нелинейное распределение потенциала. Поле в приэлектродной области оказывается много выше среднего и является достаточным для ядрообразования. Это существенно снижает среднее коэрцитивное поле [106] и время переполаризации.

Следует отдельно сказать о роли поверхностных слоев. Этот слой не является чужеродной пленкой, а представляет собой приповерхностную область кристалла, в которой имеет место диэлектрическое насыщение и пьезоэлектрическое зажатие. Поверхностные состояния могут быть связаны с нарушением периодичности кристаллической решетки, дефектами и сорбированными частицами. Физическая природа поверхностного слоя, как указывает ряд исследователей, связана с экранированием спонтанной поляризации [107].

Наличие поверхностного слоя вносит специфику в характер распределения внутреннего поля при экранировании спонтанной индукции. Ряд экспериментальных данных обнаруживает расхождение с теоретическими представлениями экранирования без учета поверхностных уровней в сегнетоэлектриках. Например, анализ внутреннего экранирования в монодоменном кристалле показывает, что монодоменное состояние невозможно в пленках более тонких, чем дебаевская длина экранирования. В [108] было показано, что при измельчении кристаллов TGS до размеров порядка 10^{-5} см их спонтанная поляризация не изменяется. Множество экспериментов по исследованию сегне-

тоэлектриков [109, 110] показали, что с уменьшением толщины пленок сегнетоэлектриков наблюдается монодоменизация. Попытки обнаружить «собственный» эффект поля либо не дали результатов, либо величина эффекта была много ниже предсказываемой теорией. Исследованию эффектов экранирования и вкладу поверхностных электронных состояний в свободную энергию закороченного кристалла посвящен ряд работ Б.В. Селюка [108-110].

Сегнетоэлектрические свойства керамики будут существенно зависеть от размеров зерен. Наличие поверхности и дефектов определяет диэлектрическое поведение мелкозернистой керамики, в которой значительная доля объема вещества приходится на границы раздела. Если поляризация соседних зерен не параллельна, то неравный нулю скачок поляризации на границе раздела порождает деполяризующие поле, которое в равновесном состоянии может быть скомпенсировано свободными зарядами. При этом вблизи температуры Кюри будут меняться и диэлектрическая проницаемость и проводимость [111, 112].

Таким образом, для гетерогенных систем во многих случаях следует учитывать накопление заряда на межфазных границах, когда движение носителей заряда тормозится границами зерен и барьерными слоями, что приводит к образованию межслойной поляризации. Эта поляризация существенно повышает электрическую емкость конденсатора, содержащего неоднородный сегнетоэлектрик. Величина смещения зарядов при миграционной поляризации может составлять несколько микрон.

Неоднородные системы, как правило, обладают повышенной проводимостью по сравнению с однородными. Влиянию проводимости на свойства сегнетоэлектрических материалов было посвящено существенное количество экспериментальных и теоретических работ [12, 31, 100-112], в которых данная проблема рассматривается как в макроскопическом, так и в микроскопическом аспектах.

Из вышесказанного следует, что наличие свободных носителей заряда приводит к экранированию спонтанной поляризации и, как следствие, оказывает влияние на линейные и нелинейные свойства сегнетоэлектрических материалов.

1.4. Свойства неоднородных сегнетоэлектрических систем

Под неоднородными сегнетоэлектрическими системами понимаются материалы с неоднородным распределением поляризации. К ним относятся сегнетоэлектрические твердые растворы, композиты на основе сегнетоэлектриков, поликристаллы, кристаллы, в которых присутствуют включения различных фаз и т.д.

Сегнетоэлектрические неупорядоченные микро- и наноструктуры, в частности композиты, состоящие из различных по своим свойствам компонентов или фаз, часто являются более перспективными для практических применений, чем однородные материалы. Такие композиты могут иметь различную структуру: полярные частицы в слабо или сильно поляризуемых матрицах, полярные частицы в полярной матрице и т.д. Физические свойства композитов зависят от объемных соотношений компонент, размера и геометрии частиц, а также существенную роль могут играть взаимодействия частиц с матрицей и между собой [113, 114].

С точки зрения электродинамики эффективная диэлектрическая проницаемость неоднородной среды ϵ_{eff} определяется как коэффициент, связывающий среднее поле и среднее значение индукции

$$\langle \mathbf{D} \rangle = \epsilon_0 \epsilon_{eff} \langle \mathbf{E} \rangle, \quad (1.4.1)$$

где угловые скобки означают усреднение по объему.

В случае линейной электродинамики соотношение между индукцией и напряженностью поля удовлетворяет принципу причинности [115]

$$\mathbf{D}(t) = \epsilon^* \mathbf{E} = \int_{-\infty}^t \epsilon(t, t') \mathbf{E}(t') dt' \quad (1.4.2)$$

Если воздействие электромагнитного поля считать единственным, то соотношение (1.4.2) принимает вид

$$\mathbf{D}(t) = \varepsilon^* \mathbf{E} = \int_{-\infty}^t \varepsilon(t-t') \mathbf{E}(t') dt' = \int_0^{\infty} \varepsilon(\tau) \mathbf{E}(t-\tau) d\tau \quad (1.4.3)$$

или, переходя к Фурье компонентам:

$$\mathbf{D}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{D}(t) e^{i\omega t} dt, \quad \mathbf{E}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{E}(t) e^{i\omega t} dt, \quad \mathbf{D}(\omega) = \left[\int_0^{+\infty} \varepsilon(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau \right] \mathbf{E}(\omega). \quad (1.4.4)$$

Из (1.4.4) следует, что для Фурье компонент материальные уравнения имеют привычный вид, используемый в статике

$$\mathbf{D}(\omega) = \varepsilon(\omega) \mathbf{E}(\omega), \quad \text{причем } \varepsilon(\omega) = \int_0^{\infty} \varepsilon(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau, \quad \varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon'' = |\varepsilon| e^{i\delta}.$$

Для вычисления эффективной диэлектрической проницаемости ε_{eff} в неоднородных диэлектриках существует множество соотношений. Для случая равномерного распределения включений по объему основного диэлектрика используется формула Лоренц-Лорентца. Для вычисления ε_{eff} мелкодисперсных смесей при близких концентрациях, входящих в нее компонентов, используется формула Лихтенекера. Формула Винера применяется для случая вытянутых частиц с преобладанием ориентации вдоль поля. Формулы Бруггемана – для случая сферических частиц и частиц в форме плоских дисков. Формула Оделевского – для хаотического распределения частиц [116-119]. Расчеты по этим формулам дают приближенные значения, более точное решение данной задачи можно получить для периодических структур с известными свойствами среды [120, 121].

Как правило, эти формулы не применимы для сегнетоэлектрических неоднородных систем. Наличие спонтанной поляризации и большой разницы диэлектрических проницаемостей компонент приводит к значительной межслоевой поляризации. Кроме этого в поляризации сложных сегнетоэлектрических систем необходимо учитывать все поляризационные процессы.

$$P = P_s + P_i + P_d + P_{MW} + \dots, \quad (1.4.5)$$

где P_s – вклад доменной поляризации, P_i – вклад ионной поляризации, P_d – поляризация дефектов и примесей, P_{MW} – вклад поляризации Максвелл-Вагнера и т.д. Каждый из вкладов имеет свою температурную и частотную зависимости:

$$\varepsilon^*(T, \omega) = \varepsilon_1^*(T, \omega) + \varepsilon_2^*(T, \omega) + \varepsilon_3^*(T, \omega) + \varepsilon_4^*(T, \omega) + \dots,$$

где $\varepsilon_1^*(T, \omega)$ – вклад за счет спонтанной поляризации, $\varepsilon_2^*(T, \omega)$ – ионный вклад, $\varepsilon_3^*(T, \omega)$ – вклад дефектов, $\varepsilon_4^*(T, \omega)$ – вклад поляризации Максвелл-Вагнера и т.д.

Поляризация Максвелл-Вагнера дает существенный вклад на границе двух сред, отличающихся диэлектрическими проницаемостями ε'_1 , ε'_2 и электропроводностями σ_1 , σ_2 . Так, в модели Вагнера примеси с диэлектрической проницаемостью ε'_2 и электропроводностью σ_2 существуют в виде сфер малого радиуса, разбросанных в диэлектрической матрице с диэлектрической проницаемостью ε'_1 и малой электропроводностью. В этом случае уравнения для действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости имеют вид [122]:

$$\varepsilon' = \varepsilon'_\infty \left(1 + \frac{k}{1 + \omega^2 \tau^2} \right), \quad \varepsilon'' = \frac{\varepsilon'_\infty k \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (1.4.6)$$

$$\varepsilon'_\infty = \varepsilon'_1 \left[1 + \frac{3s(\varepsilon'_2 - \varepsilon'_1)}{2\varepsilon'_1 + \varepsilon'_2} \right], \quad k = \frac{9s\varepsilon'_1}{2\varepsilon'_1 + \varepsilon'_2}, \quad \tau = \frac{\varepsilon_0(2\varepsilon'_1 + \varepsilon'_2)}{\sigma_2}. \quad (1.4.7)$$

Для описания электрических свойств системы, состоящей из включений с полупроводниковыми свойствами (проводимость σ_2 и диэлектрическая проницаемость ε_2), окруженных средой с проводимостью $\sigma_1 \ll \sigma_2$ и диэлектрической проницаемостью ε_1 в [13], было получено соотношение типа формулы Дебая

$$\varepsilon = \varepsilon_2 + \frac{\varepsilon_1 / X}{1 + \omega^2 \tau_2^2}, \quad (1.4.8)$$

где $\tau_1 = \varepsilon_0(\varepsilon_1^2 / \sigma_1 \sigma_2 X)^{1/2}$, $\tau_2 = \varepsilon_0 \varepsilon_1 / \sigma_2 X$ – времена релаксации, X – отношение толщины граничного слоя к толщине зерна.

Существующие в настоящее время соотношения для расчета эффективной диэлектрической проницаемости различных диэлектрических смесей имеют множество ограничений и допущений и применимы, как правило, только к частным случаям.

С точки зрения термодинамики существуют различные подходы для описания неоднородных сегнетоэлектрических систем [123]. Для твердых растворов изменение свойств обусловлено постепенной заменой одних ионов другими при сохранении исходной структуры ячейки [124, 125]. Согласно [126] для твердого раствора термодинамический потенциал имеет вид

$$\Phi = \varphi(p, T) + xkT \ln \frac{x}{e} + x\varphi_1(p, T) + x^2\varphi_2(p, T), \quad (1.4.9)$$

где x – концентрация примеси, первое слагаемое описывает термодинамический потенциал основной подсистемы, второе слагаемое – вклад концентрационной подсистемы, а последние характеризуют их взаимодействие. Величина $\varphi(p, T)$ может быть разложена по степеням поляризации с коэффициентами α , β и γ

$$\varphi(p, T) = \varphi_0 + \alpha P^2 + \frac{1}{2} \beta P^4 + \frac{1}{3} \gamma P^6. \quad (1.4.10)$$

Предполагая, что функции $\varphi_1(p, T)$ и $\varphi_2(p, T)$ так же можно разложить с коэффициентами $(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1, \alpha_2, \beta_2, \gamma_2)$, получаем:

$$\Phi = \Phi_0 + (\alpha + \alpha_1 x + \alpha_2 x^2) P^2 + \frac{1}{2} (\beta + \beta_1 x + \beta_2 x^2) P^4 + \frac{1}{3} (\gamma + \gamma_1 x + \gamma_2 x^2) P^6, \quad (1.4.11)$$

что соответствует обычному разложению термодинамического потенциала в рамках теории Ландау-Гинзбурга-Девоншира, коэффициенты которого являются функциями концентрации примеси.

Теоретические подходы к описанию сегнетоэлектрических композитов пока находятся в стадии зарождения, и по данному вопросу имеются только единичные работы [127]. Композитные материалы являются термодинамически неравновесными открытыми системами с развитой сетью внутренних границ раздела и градиентов химических потенциалов. Для сегнетоэлектрических композитов свободная энергия системы частиц (в отсутствии внешне-

го электрического поля) записывается в виде суммы энергий частиц первого компонента, системы энергий частиц второго компонента и энергии их взаимодействия, где в качестве энергии взаимодействия чаще всего берется энергия диполь-дипольного взаимодействия F_{dd} [128, 129]

$$F = \frac{1}{2} \alpha_o (T_c - T) P^2(\mathbf{r}) + \frac{1}{4} \beta P^4(\mathbf{r}) + \frac{1}{6} \gamma P^6(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \lambda (\nabla P(\mathbf{r}))^2 + F_{dd}. \quad (1.4.12)$$

Коэффициент λ учитывает вид неоднородности, а электрическое взаимодействие компонент будет учитываться как энергия диполь-дипольного взаимодействия

$$F_{dd} = - \sum_i \mathbf{p}_i^* \mathbf{E}_i^* = \sum_{i,j} \int_V \int_V \left[\frac{\mathbf{p}_i^* \mathbf{p}_j^*}{r_{ij}^3} - \frac{3(\mathbf{r}_{ij} \mathbf{p}_i^*)(\mathbf{r}_{ij} \mathbf{p}_j^*)}{r_{ij}^5} \right] dV_i dV_j, \quad (1.4.13)$$

где V_i, V_j и $\mathbf{p}_i, \mathbf{p}_j$ – объемы и поляризация частиц матрицы и частиц включений соответственно; r_{ij} – экстраполяционная длина, которая определяется распределением частиц в образце.

При рассмотрении электрического взаимодействия дипольных частиц в поляризуемой среде необходимо учитывать отличие поля, действующего на диполь, от макроскопического поля. Это отличие приводит к тому, что в энергии диполь-дипольного взаимодействия фигурируют эффективные дипольные моменты \mathbf{p}^* и некоторое эффективное поле \mathbf{E}^* , действующее на i -й диполь со стороны ближайших частиц [125,126]. В [126] показано, что в сильно поляризуемых матрицах появляются особенности, связанные с пространственной дисперсией диэлектрической проницаемости, которая существенна в средах с большой поляризуемостью. При этом локальное поле будет определяться соотношением

$$\mathbf{E}^*(\mathbf{r}) = \sum_q e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \left[\frac{4\pi}{3} L \mathbf{P}_q - \frac{4\pi\mathbf{q}}{q^2} (\mathbf{q} \mathbf{P}_q) (1 - \delta_{q0}) \right], \quad (1.4.14)$$

где \mathbf{P}_q – фурье-компоненты поляризации, L – фактор локального поля в месте нахождения диполя.

Первое слагаемое в соотношении (1.4.14) учитывает отличие действующего на диполь внутреннего поля от макроскопического. Второе слагаемое

соответствует макроскопическому полю, усредненному по некоторому элементарному объему. Символ Кронекера δ_{q0} учитывает, что, при возникновении однородной поляризации, в образце макроскопическое поле равно нулю. Зависимость фактора L от величины дипольного момента частиц в модели точечных диполей рассматривалось в [128].

Зависимость свойств вещества от размеров образца понимается в физике как размерные эффекты. Ограничение размеров приводит к возрастанию поверхностного вклада в свободную энергию. Кроме того, зависимость свойств материалов от размера частиц обусловлена соизмеримостью геометрических размеров с характерным размером одного из физических параметров, длиной свободного пробега электрона, длиной волны де Бройля и т.д. При этом размерные эффекты могут иметь как классическую, так и квантовую природу.

В сегнетоэлектриках размерные эффекты, например при уменьшении размера частицы или толщины пленки, приводят к существенному изменению всего комплекса свойств. Характерный размер, при котором сегнетоэлектрическое состояние уже не может реализоваться, называется критическим размером. Последнее является существенным фактором, определяющим возможности применений сегнетоэлектриков в качестве элементов нанoeлектроники. Причиной изменения свойств сегнетоэлектриков являются те же эффекты, о которых мы говорили выше. Остановимся на этих причинах подробнее в рамках существующих теорий.

С точки зрения теории Ландау-Гинзбурга-Девоншира функционал свободной энергии сегнетоэлектрических тонких пленок должен включать вклад поверхностной энергии, градиент поляризации, энергию поля деполяризации и упругую энергию [122, 130].

Для сегнетоэлектрической пленки, спонтанная поляризация P_s , которая направлена перпендикулярно поверхности ($-L/2 \leq z \leq +L/2$), является функцией расстояния от поверхности, поэтому свободная энергия (при $E = 0$)

должна содержать члены, зависящие от градиента поляризации $(\nabla P)^2$ и скачка поляризации на поверхности $(\Delta P)^2$

$$F = F_0 + \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{+L/2} \left[\frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\beta}{4} P^4 + \frac{\gamma}{6} P^6 + \frac{\eta}{2} \left(\frac{\partial P}{\partial z} \right)^2 \right] dz + \frac{\eta}{2\delta} \left[(\Delta P_+)^2 + (\Delta P_-)^2 \right], \quad (1.4.15)$$

где η – корреляционный фактор, δ – коэффициент, определяющий поверхностную энергию (коэффициент связи), ΔP_{\pm} – значения спонтанной поляризации на границах пленки $z = \pm L/2$ (при нахождении пленки в неполярной среде необходимо положить $\Delta P_{\pm} = P_{\pm}$).

Численное решение (1.4.15) с учетом граничных условий позволяет получить размерный эффект в виде $P = P(L)$. Характер зависимости спонтанной поляризации P_s и температуры фазового перехода T_c от толщины пленки определяется знаком коэффициента связи δ . Уменьшению P_s и T_c с утоньшением пленки отвечает $\delta > 0$. Напротив, при $\delta < 0$ наблюдается увеличение P_s и T_c с утоньшением пленки.

Учет поля деполяризации, возникающего на границе ($z = \pm L$), приводит к дополнительному слагаемому в разложение свободной энергии

$$F = F_0 + \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{+L/2} \left[\frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\beta}{4} P^4 + \frac{\gamma}{6} P^6 + \frac{\eta}{2} \left(\frac{\partial P}{\partial z} \right)^2 \right] dz + \frac{\eta}{2\delta} \left[P_+^2 + \Delta P_-^2 \right] - \int_{-L/2}^{+L/2} \left[\frac{V}{L + L_e} P(z) + \frac{1}{2} E_d(z) P(z) \right] dz, \quad (1.4.16)$$

а, следовательно, и к дополнительному вкладу в размерный эффект. Причем следует учитывать, что вклад поля деполяризации будет зависеть не только от размера частицы, но и от её формы.

Учет электрострикции дает еще дополнительные члены в разложение Ландау-Гинзбурга-Девоншира, которые в зависимости от знака (растяжение или сжатие решетки) могут приводить к стабилизации или подавлению сегнетоэлектрической фазы [131]. Более подробно размерные эффекты в сегнетоэлектриках рассмотрены в обзорах [132-139].

1.5. Влияние носителей заряда на сегнетоэлектрические свойства кристаллов (обзор экспериментальных работ)

Данный параграф представляет собой литературный обзор экспериментальных работ по исследованию взаимосвязи сегнетоэлектрических и электронных свойств различных кристаллов. Еще в 1960 г. В. Кенцигом [140] указывалось на возможность экранирующего влияния свободных носителей заряда на коллективные взаимодействия, которые обуславливают сегнетоэлектрические свойства кристаллов. Позже взаимосвязь характеристик электронной и фононной подсистем в сегнетоэлектрических кристаллах рассматривались в монографиях В.М. Фридкина [12, 27, 31], Э.В. Бурсиана [141-143] и работах других авторов [144-148].

В сегнетоэлектриках с установлением спонтанной поляризации неизбежно происходит накопление компенсирующего заряда. Задача распределения объемного заряда и потенциала решалась в работах [100-102]. Г.М. Гуро и др. в своей статье [149] делают вывод о том, что высокую концентрацию носителей заряда имеет поверхностный слой кристалла, электропроводность по поверхности намного выше, чем в перпендикулярном направлении к ней. Здесь же была высказана идея о том, что при переполяризации сквозь кристалл прорастают зародыши, на концах которых так же скапливаются неравновесные свободные носители. Накопление свободного заряда на доменных стенках приводит к значительному росту их проводимости. Исследованию электропроводности доменных стенок, зависимости проводимости от ориентации доменов, взаимному влиянию сегнетоэлектричества и проводимости посвящено множество современных экспериментальных работ [150-168].

Проводящие кристаллы обладают фазовым переходом Векслер-Либерман-Рид-типа [15], где уменьшение поля деполяризации происходит за счет экранирования свободными зарядами поляризованных областей кристалла. Изменение доменной структуры в условиях экранирования спонтанной поляризации рассматривается в работах [169, 170]. В [99] показана зависимость энергии деполяризующего поля и равновесной ширины домена от

концентрации свободных носителей, дана оценка критической концентрации носителей, при которой происходит монодоменизация.

Вопросы о влиянии проводимости на частотное поведение действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости при наличии релаксационной поляризации дебаевского или кваздебаевского типа рассматривались в работе [171].

Особенно сильно электрон-фононные взаимодействия проявляются в сегнетоэлектриках-полупроводниках. Сегнетоэлектрические свойства в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ предполагались давно. Дж. Кокрен еще в 1964 г. предсказал возможность существования в этих веществах мягкой поперечной оптической моды и, следовательно, высоких значений диэлектрической проницаемости. Позднее методом рассеяния медленных нейтронов было показано, что в PbTe [172] и SnTe [173] имеется низкочастотная мода колебаний, частота которой зависит от температуры по закону

$$\omega_{TO}(T) = \omega_{TO}(0) + A \exp[\hbar\omega(0)/KT]. \quad (1.5.1)$$

Существование мягкой TO -моды в PbTe было также подтверждено в экспериментах по отражению в далекой ИК-области [174].

Для GeTe температура фазового перехода T_c зависит от стехиометрии и изменяется в пределах 630-700 К. Ниже этой температуры теллурид германия переходит в ромбоэдрическую (α -фаза) или ромбическую (γ -фаза) модификации. Переход в γ -фазу наблюдается при содержании в сплаве Te более 50,4 %, и по некоторым литературным данным эта фаза не является сегнетоэлектрической [175]. На сегнетоэлектрический характер фазового перехода $\beta \rightarrow \alpha$ в GeTe указывалось в [176, 177].

Для SnTe так же имеет место фазовый переход, однако значение T_c в разных работах варьируется от 0 до 100 К. Причина расхождения стала ясной после обнаружения сильной зависимости T_c от концентрации свободных носителей [178-180]. По данным [178] наибольшее значение $T_c = 97,5$ К наблюдается для образцов с концентрацией носителей $8,8 \cdot 10^{19}$ см⁻³. С возрастанием

концентрации носителей T_c уменьшается, и при $n \sim 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ $T_c \approx 0 \text{ К}$ (рис.1.5.1). Возможное объяснение такого поведения в рамках межзонной теории было дано в работе [181].

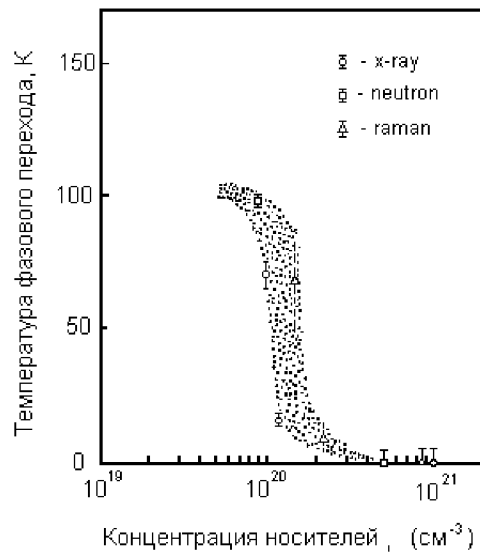


Рис.1.5.1. Зависимость температуры фазового перехода от концентрации свободных носителей в SnTe по данным [178]

Однако проводящие кристаллы, как правило, получают добавлением примеси, которая в свою очередь может влиять на динамику решетки и сегнетоэлектрические свойства. Множество исследований, проведенных для примесных сегнетоэлектрических кристаллов, показывает уменьшение ширины запрещенной зоны, увеличение электропроводности в допированных образцах в [179-184]. Влияние дефектов и примесей на сегнетоэлектрические свойства широкощельных кристаллов рассматривалось в ряде работ [22, 76, 185, 186].

Влияние примесей на сегнетоэлектрические свойства сегнетоэлектриков полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ исследовалось в работах [187-189]. Согласно [190] дефекты могут, как способствовать, так и препятствовать сегнетоэлектрической неустойчивости, понижая или повышая температуру Кюри. Так, в [187] изучалось влияние примесей Cd, Ga, In, Tl, Sb, Bi, Mn на фазовый переход в $Pb_{1-x}Ge_xTe$ и было обнаружено, что эти примеси понижают температуру Кюри $Pb_{1-x}Ge_xTe$ на 20-50 К. Понижение T_c объясняется влиянием на упорядоче-

ние дипольных моментов нецентральной примеси, случайных электрических и деформационных полей. Величина конкретного влияния различна для каждой примеси и определяется её свойствами. В работе [191] при исследовании зависимости сегнетоэлектрических свойств $\text{Pb}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{Te}$ от концентрации индия было установлено, что рост концентрации In (0,1; 0,5; 1,0 ат. %) приводит к уменьшению концентрации свободных носителей ($n_{0,1} = 3,6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$; $n_{0,5} = 2,8 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$; $n_{1,0} = 3,0 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ при 300 К) и усилению сегнетоэлектрических свойств. По оценкам авторов этой работы при изменении концентрации индия с 0,5 ат. % до 1,0 ат. % спонтанная поляризация увеличивается с 12 мкКл/см² до 15 мкКл/см².

Существует целый ряд работ где, для исключения влияния примесей, носители заряда генерируются за счет фотоэффекта. Влияние освещения на сегнетоэлектрические свойства изучалось, в основном, на кристаллах SbSI [192-195], которые обладают значительным фотоэффектом в видимой области спектра. На рисунке 1.5.2 представлена температурная зависимость диэлектрической проницаемости SbSI в темноте и при освещении. Температурный сдвиг фазового перехода составляет ~1,5 К, что находится в хорошем согласии с выводами [31]. Измерения T_c , выполненные в [194] для одного из кристаллов SbSI, привели к значению $n \sim 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Согласно [4,6] эффект имеет насыщение при $n \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

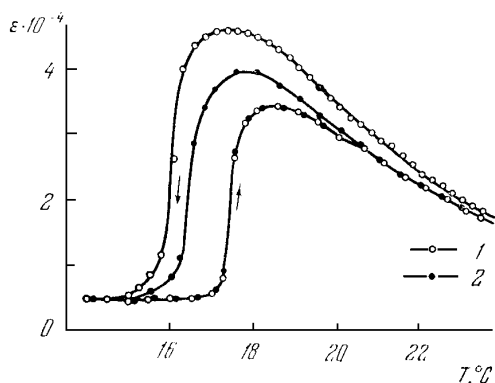


Рис. 1.5.2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости SbSI в темноте (1) и при освещении (2) [27]

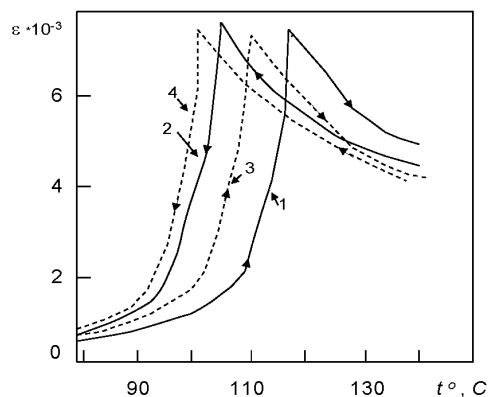


Рис.1.5.3. $\epsilon'(T)$ для BaTiO_3 : 1, 2 – нагревание и охлаждение в темноте; 3, 4 – нагревание и охлаждение при освещении [196]

Согласно [196, 197] величина сдвига температуры Кюри T_c и уменьшение температурного гистерезиса $\delta\Delta T_c$ с ростом концентрации неравновесных носителей описывается соотношениями

$$\Delta T_c = -\frac{C}{2\pi} a_2 n, \quad \frac{\delta\Delta T_c}{\Delta T} = 2 \frac{a_4 n}{\beta} - \frac{a_6 n}{\gamma}, \quad (1.5.2)$$

где a_1, a_2, a_3 – соответственно коэффициенты при P^2, P^4 и P^6 в разложении ширины запрещенной зоны сегнетоэлектрика по степеням поляризации P ; β и γ – коэффициенты разложения Ландау-Гинзбурга при P^4 и P^6 ; C – константа Кюри – Вейсса, n – концентрация возбужденных носителей.

Изменение сегнетоэлектрических свойств, обусловленное внутренним фотоэффектом, получило название фотосегнетоэлектрических явлений. Влияние света на сегнетоэлектрические параметры кристалла наблюдается в области собственного или примесного поглощения. Влияние освещения на доменную структуру и непосредственно связанные с доменной структурой свойства (такие, как пирозаряд, электромеханический гистерезис и т.д.) получило название фотодоменного эффекта. В кристаллах SbSI спектральное распределение фотодоменного эффекта совпадает со спектральным распределением фотопроводимости. Эффект наблюдается в широком температурном интервале в сегнетофазе и растет по мере приближения к точке Кюри. Фотодоменный эффект зависит от интенсивности света, но наблюдается лишь для достаточно высокоомных кристаллов. В сегнетоэлектриках-полупроводниках, обнаруживающих фазовый переход первого рода, в некотором температурном интервале вблизи точки Кюри наблюдается сосуществование обеих фаз, причем участки сегнетоэлектрической фазы являются монодоменными. При этом спонтанная поляризация экранируется вблизи границы раздела фаз свободными или связанными на уровнях прилипания носителями (рис. 1.5.3).

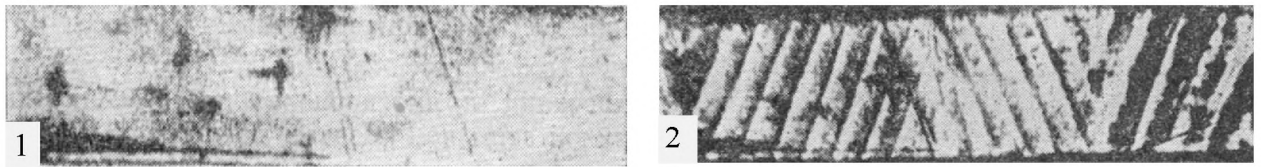
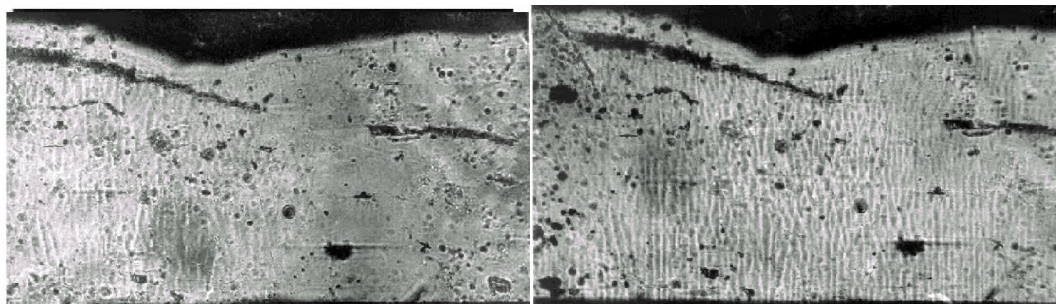


Рис.1.5.3. Исходный кристалл SbSI (1). Тот же кристалл с периодической структурой (2) [198]

В [199] обнаружено, что и в узкощельных сегнетоэлектриках – полупроводниках $Pb_{1-x}Ge_xTe$ при освещении температура фазового перехода снижается. Основные работы в этой области выполнены В.М. Фридкиным, А.А. Грековым, Т.Р. Волк, И.Н. Григасом и другими авторами [192-195, 200-203], большинство результатов этих работ обобщено в монографиях [12, 27].

Исследованию сегнетоэлектриков в интенсивных лазерных полях посвящены работы [204, 205]. При интенсивности освещения $I \geq 10^7$ Вт/см² в сегнетоэлектриках SbSI и BaTiO₃ был обнаружен дополнительный фотоэлектрический эффект, не связанный с возрастанием концентрации свободных носителей. Диэлектрическая проницаемость кристалла возрастает с увеличением интенсивности освещения ($\Delta\epsilon_I/\epsilon \sim I^{(2,2\pm 0,2)}$). Температура Кюри в поле сильной электромагнитной волны повышается [204]. В [205, 206] обнаружено появление периодической структуры в монокристаллах SbSI в интенсивном лазерном поле. Периодическая структура наблюдается для длин волн 650-660 нм (рис. 1.5.4), соответствующих переходам зона-зона, при некотором пороговом поле $E > E_c$ ($E_c \sim 10^5$ В/см) в окрестности ниже фазового перехода ($T_c - T \leq 11$ К). Величина порогового поля E_c растет по мере удаления от точки фазового перехода, период структуры зависит от интенсивности излучения.



а)

б)

Рис.1.5.4. Возникновение периодической структуры в SbSI при интенсивном облучении: а) $\lambda = 650$ нм, $T=288$ К, $E \leq E_c$; б) $\lambda = 650$ нм, $T=288$ К, $E > E_c$ [205]

Влияние сегнетоэлектрического фазового перехода на подвижность носителей заряда. В серии работ [60-63] изучались явления переноса в полупроводниковых сегнетоэлектриках-перовскитах. По измерению коэффициента внутризонного оптического поглощения [49], температурной зависимости проводимости и термо-э.д.с. сначала в BaTiO_3 , SrTiO_3 [62], затем в PbTiO_3 и KNbO_3 [63], NaNbO_3 [60], LiNbO_3 [61] было показано, что носителями тока во всех случаях являются поляроны малого радиуса. Причем в сегнетоэлектриках ABO_3 с ростом T_c подвижность носителей μ экспоненциально падает $\mu \sim e^{-aT_c}$, где a – положительный коэффициент [49, 63]. Связь подвижности носителей с температурами переходов в оксидных сегнетоэлектриках приведена на рисунке 1.5.5. Основные параметры электронного спектра для титанатов и ниобатов собраны в таблице 1.2.1.

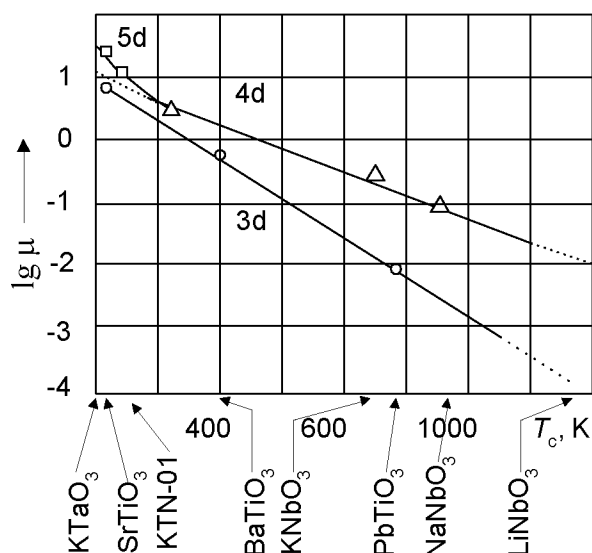


Рис. 1.5.5. Экспериментальные данные связи подвижности носителей с температурами переходов в оксидных сегнетоэлектриках [207]

ГЛАВА 2

МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

В данной главе рассмотрены основные характеристики изучаемых в диссертационной работе сегнетоэлектриков и технология приготовления образцов. Описана методика проведения электрических и калориметрических измерений для определения свойств сегнетоэлектриков. Рассмотрены возможности применяемых методов и точность измерения параметров исследуемых сегнетоэлектрических систем.

2.1. Приготовление и основные характеристики образцов

Для исследования влияния проводимости на диэлектрические свойства сегнетоэлектриков нами были выбраны следующие материалы: проводящие монокристаллические образцы $\text{KNbO}_3(\text{Sm})$, гетероструктуры BaTiO_3/Si , пористые металлические матрицы, заполненные KNO_3 , NaNO_2 , TGS и композиты на основе сегнетоэлектрика-полупроводника $\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}(\text{Ga})$ и KH_2PO_4 .

Титанат бария (BaTiO_3) классический сегнетоэлектрик первого рода с температурой Кюри 393 К. При этой температуре BaTiO_3 переходит из параэлектрической (кубической) в сегнетоэлектрическую (тетрагональную) фазу. Дальнейшее охлаждение приводит к перестройке кристаллической решетки из тетрагональной в ромбическую структуру (при температуре 278 К) и из ромбической в ромбоэдрическую (при 183 К). Все переходы являются переходами первого рода. При комнатной температуре титанат бария имеет значение спонтанной поляризации $P_s \approx 18 \cdot 10^{-6}$ Кл/см² [15].

Гетероструктуры, состоящие из пленок BaTiO_3 *n*-типа и кремниевых подложек *p*-типа, были изготовлены в Балтийском федеральном университете им. И. Канта (г. Калининград). Образцы получены путем импульсного напыления при помощи сфокусированного излучения четвертой гармоники импульсного твердотельного лазера *Nd:YAG* с длиной излучения 266 нм, длительностью импульса 18 нс и частотой следования импульсов 10 Гц. Под-

ложка из монокристаллического кремния толщиной 380 мкм, проводимостью *p*-типа и ориентацией перпендикулярно плоскости (100) сначала травилась плавиковой кислотой, затем обжигалась в сверхвысоком вакууме при температуре 973 К. После удаления оксидного слоя на поверхность кремниевой пластины наносились поликристаллические пленки BaTiO₃ толщиной 70 нм и 100 нм при давлении 0,27 Па в кислородной среде во избежание потери кислорода и восстановления титаната бария. Качество поверхности пленки отслеживалось при помощи электронной микроскопии и рентгеновской рефлектометрии. На последнем этапе подготовки образцов под давлением 10⁻⁷ Па на поверхность пленок титаната бария наносились серебряные электроды толщиной около 200 нм. Для контакта с кремнием применялась *In-Ga*-паста.

Линейные и нелинейные диэлектрические свойства гетероструктур сравнивались со свойствами эталонных образцов монокристаллов BaTiO₃, которые были выращены в лаборатории сегнетоэлектриков РГПУ им. А.И. Герцена по модифицированной методике Ремейки (из раствора в расплаве *KF*) и представляли собой тонкие пластинки толщиной 100-200 мкм светло-жёлтого цвета. Температура Кюри данного BaTiO₃ составляла 391-393 К, постоянная Кюри по низкочастотным измерениям – порядка 1,2·10⁵ град.

Ниобат калия является сегнетоэлектриком с температурой Кюри 708 К и испытывает при охлаждении ту же последовательность фазовых переходов, что и титанат бария. При $T_c = 708$ К ниобат калия переходит из кубической структуры в тетрагональную, где вектор спонтанной поляризации ориентирован в направлении [001]. При $T_{c1} = 498$ К происходит фазовый переход в ромбическую структуру и вектор поляризации направлен по направлению [110]. При комнатной температуре значение спонтанной поляризации KNbO₃ составляет $P_s \approx 22 \cdot 10^{-6}$ Кл/см² [14]. Ниже $T_{c2} = 263$ К симметрия кристалла переходит в ромбоэдрическую и поляризация направлена вдоль [111]. Все эти фазовые переходы являются переходами первого рода и сопровождаются выделением или поглощением скрытой теплоты перехода.

В ромбической модификации KNbO_3 (комнатная температура) углы между направлениями спонтанной поляризации соседних доменов могут составлять 60° ; 90° ; 120° и 180° ; в ромбоэдрической – 70° ; 109° и 180° ; в тетрагональной модификации – 90° и 180° . Доменные конфигурации в ромбической фазе KNbO_3 обычно чрезвычайно сложны, и этот факт объясняется тем, что спонтанная поляризация при комнатной температуре может иметь двенадцать допустимых направлений. Механизмы проводимости в чистых кристаллах KNbO_3 и KNbO_3 с примесями исследовались в [8-11], где было показано, что для кристаллов ниобата калия с Sm имеет место проводимость n -типа с подвижностью носителей $\mu \approx 0,5 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Данные объясняются в терминах модели «полярона малого радиуса» [15].

Использованные в работе кристаллы KNbO_3 были выращены в МГУ им. В.М. Ломоносова по методу Чохральского, которые являлись полидоменными и имели различные удельные проводимости за счет добавления самария Sm (0,005-0,02 ат. %). Удельная проводимость образцов при комнатной температуре составляла: $\sigma_1 \approx 0,63 \cdot 10^{-2} (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$; $\sigma_2 \approx 2,3 \cdot 10^{-2} (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$; $\sigma_3 \approx 20,5 \cdot 10^{-2} (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$.

В качестве металлических проводящих матриц использовались объемно-пористые аноды электролитических конденсаторов (K52-2). Аноды получают посредством прессования и спекания в печи танталового порошка. Оценка размеров пор матриц была сделана по фотографиям, полученным с помощью электронного микроскопа *Hitachi TM-1000* (рис.2.1.1). Размер пор, исследуемых матриц, лежал в диапазоне 2-20 мкм. Для заполнения матриц использовались: нитрат калия, нитрит натрия и триглицинсульфат.

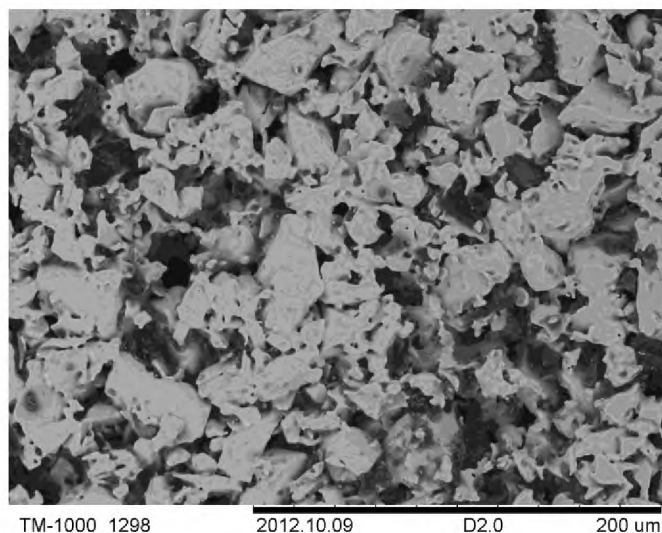


Рис. 2.1.1. Фотография поверхности танталовой матрицы, полученная с помощью электронного микроскопа *Hitachi TM-1000*

Нитрат калия (KNO_3) при нагреве и охлаждении обнаруживает различную последовательность фаз. При нагреве вблизи 401 К происходит переход из фазы II в фазу I; при этом кристаллическая решетка ромбической структуры (пространственной группы $Pm\bar{c}n$) перестраивается в кальцитоподобную тригональную структуру ($R\bar{3}m$). Для получения сегнетоэлектрической фазы III необходимо образец прогреть выше 443 К и охладить. Фаза III существует в температурном промежутке от 397 К до 383 К. Максимальная спонтанная поляризация в фазе III составляет $P_s \approx 12 \cdot 10^{-6}$ Кл/см² [208].

Нитрит натрия (NaNO_2) при комнатной температуре является сегнетоэлектриком со структурой, принадлежащей к объемно-центрированной ромбической группе. Значение спонтанной поляризации при температуре 293 К составляет $P_s \approx 7,4 \cdot 10^{-6}$ Кл/см². При $T_o \approx 436$ К имеют место два близких фазовых перехода, выше которых кристаллическая структура неполярная и принадлежит к орторомбической системе. Особенность фазовых переходов в нитрите натрия заключается в том, что сегнетоэлектрическая упорядоченная фаза отделена от неупорядоченной параэлектрической фазы несоизмеримой фазой, стабильной лишь в узком температурном интервале около 1-1,5 К [209].

Триглицинсульфат (TGS) представляет собой сегнетоэлектрик с фазовым переходом второго рода. Выше температуры Кюри ($T_c \approx 322$ К) кристалл TGS имеет моноклинную симметрию и относится к centrosymmetric классу $2/m$. Ниже T_c кристалл принадлежит к полярной точечной группе 2 моноклинной системы. Полярная ось лежит вдоль моноклинной оси 2-го порядка. Элементарная ячейка кристалла TGS содержит более 100 атомов. Структура TGS представляет собой сетку молекул глицина $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$ и тетраэдров SO_4 , связанных между собой водородными связями. Значение спонтанной поляризации при комнатной температуре $P_s = 2,8 \cdot 10^{-6}$ Кл/см² [209].

Внедрение в поры матрицы сегнетоэлектриков KNO_3 , NaNO_2 и TGS осуществлялось из насыщенного раствора.

Для исследования диэлектрических свойств неоднородных сегнетоэлектрических систем были выбраны два компонента: дигидрофосфат калия KH_2PO_4 (KDP) и теллурид свинца-германия $\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}(\text{Ga})$ (PGT) легированного галлием. KH_2PO_4 и $\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}(\text{Ga})$ имеют различное строение кристаллической решетки, отличные физико-химические свойства, но подобраны таким образом, что обладают одинаковой температурой Кюри.

Дигидрофосфат калия (KH_2PO_4) в парафазе имеет тетрагональную решетку, принадлежащую к нецентральносимметричной пространственной группе $I42d$. При температуре 123 К происходит фазовый переход второго рода, и структура кристалла становится ромбической, относящаяся к пространственной группе Fdd . Дигидрофосфат калия обладает дипольной структурой, кристаллическая решетка состоит из тетраэдров PO_4 , соединенных водородными связями, в промежутках между тетраэдрами расположены ионы калия [210]. При температуре 100 К спонтанная поляризация составляет $P_s = 4,7 \cdot 10^{-6}$ Кл/см². Для приготовления образцов использовался порошок KH_2PO_4 марки ХЧ.

Соединение теллурида свинца-германия ($\text{Pb}_{1-y}\text{Ge}_y\text{Te}$) является полупроводником с узкой запрещенной зоной, имеет сегнетоэлектрические свой-

ства. Кристаллическая структура – ионная, за счет неустойчивости атома Ge, сильно поляризуемая. При фазовом переходе кубическая структура пере-страивается в ромбоэдрическую; температура фазового перехода растет с увеличением концентрации германия в образце. Для нашего случая при $y = 0,05$ температура точки Кюри составляла 123 К [211]. Составы $Pb_{1-y}Ge_yTe$ с Ga, на которых проводились исследования, были изготовлены в Санкт-Петербургском отделении ВНИИ Источников тока. Нами на основе этих составов были приготовлены образцы композитов $(K_2HPO_4)_{1-x}/(Pb_{0,95}Ge_{0,05}Te(Ga))_x$ с объемными долями $x = 0,2; 0,3; 0,4$. Компоненты измельчались и просеивались через сито с ячейками в 50 мкм, затем тщательно перемешивались и прессовались при комнатной температуре и давлении 600-700 МПа. Образцы имели форму таблеток с диаметром 12 мм и толщиной 2 мм. Качество поверхности образцов отслеживалось при помощи электронного микроскопа *Hitachi TM-1000*, пористость не превышала 3 %, размеры частиц PGT составляли от 5 до 30 мкм (рис. 2.1.2). В качестве эталонных использовались керамические образцы $Pb_{0,95}Ge_{0,05}Te(Ga)$ и поликристаллы KH_2PO_4 .

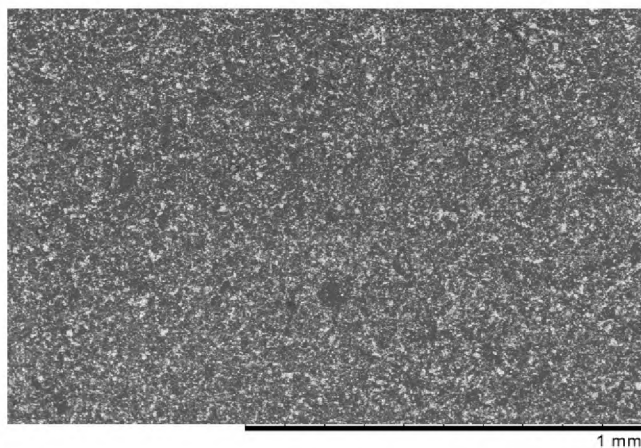


Рис. 2.1.2. Электронная фотография поверхности $(K_2HPO_4)_{0,8}/(Pb_{0,95}Ge_{0,05}Te)_{0,2}$ (светлые вкрапления – частицы $Pb_{0,95}Ge_{0,05}Te$)

2.2. Методика измерений диэлектрических свойств

Для измерения комплексной диэлектрической проницаемости образцов использовались цифровые измерители импеданса *LCR-819* или *E7-25*. Изме-

Измеритель импеданса цифровой *LCR-819* [212] позволяет производить измерения в частотном диапазоне частот $12\text{-}10^5$ Гц. Базовая погрешность прибора при измерении сопротивления, ёмкости и индуктивности составляет 0,05 % по последовательной или параллельной эквивалентной схеме. Время измерения: в режиме *SLOW* – 0,896 с, *MEDI* – 0,286 с, *FAST* – 0,135 с. Особенностью прибора является возможность усреднения от 1 до 255 результатов измерения при тестовом напряжении от 5 мВ до 1,275 В с шагом 5 мВ. В приборе предусмотрена память на 100 ячеек и возможность подачи внутреннего смещения по напряжению 2 В и внешнего до 30 В.

Измеритель иммитанса цифровой *E7-25* [213] позволяет проводить измерения в частотном диапазоне 25 Гц -1 МГц с уровнем измерительного сигнала 40 мВ -1 В. Диапазоны измерения проводимости: $10^{-11}\text{-}10$ Ом⁻¹; модуля комплексного сопротивления: $10^{-5}\text{-}10^9$ Ом; угла фазового сдвига: $-180^\circ\text{-}+180^\circ$; индуктивности: $10^{-11}\text{-}10^4$ Гн; ёмкости: $10^{-15}\text{-}1$ Ф; тангенса диэлектрических потерь: $10^{-4}\text{-}10^4$. Средняя погрешность прибора составляет 0,15 %. Особенностью *E7-25* является возможность его использования для измерения параметров нелинейных объектов. В приборе предусмотрены режимы низкого уровня сигнала и возможность подачи смещающего постоянного напряжения в пределах: 0-60 В. Для повышения точности предусмотрен режим усреднения за 10 и 100 одиночных измерений. Для сопряжения с компьютером *E7-25* имеет интерфейс *USB 2.0*.

Измерение температуры осуществлялось с использованием электронных термометров: *CENTER-304* [214] или *TC-6621* [215].

CENTER-304 имеет цену деления 0,1 град и скоростью измерения 0,33 изм/с. Использование хромель-алюмелевой термопары позволяет проводить измерение температуры в широком диапазоне от 73 К до 1643 К с базовой погрешностью $\pm 0,2$ %. В процессе измерений прибор позволяет автоматически учитывать температуру окружающей среды. Сопряжение с компьютером осуществляется через *COM*-порт.

ТС-6621 является калибратором термопар, что позволяет его использовать со всеми известными термопарами (K , T , J , E , R , S , B , U , L , C , N , $NiMo/NiCo$ Platine, Mo). Погрешность измерений составляет $\pm 0,02$ К. Прибор имеет возможность регистрации температуры с программируемой частотой и хранения данных в памяти. Связь с ПК осуществляется через *USB*-порт.

Схема измерительной установки для частотно-температурных измерений электрических параметров образцов приведена на рисунке 2.2.1.

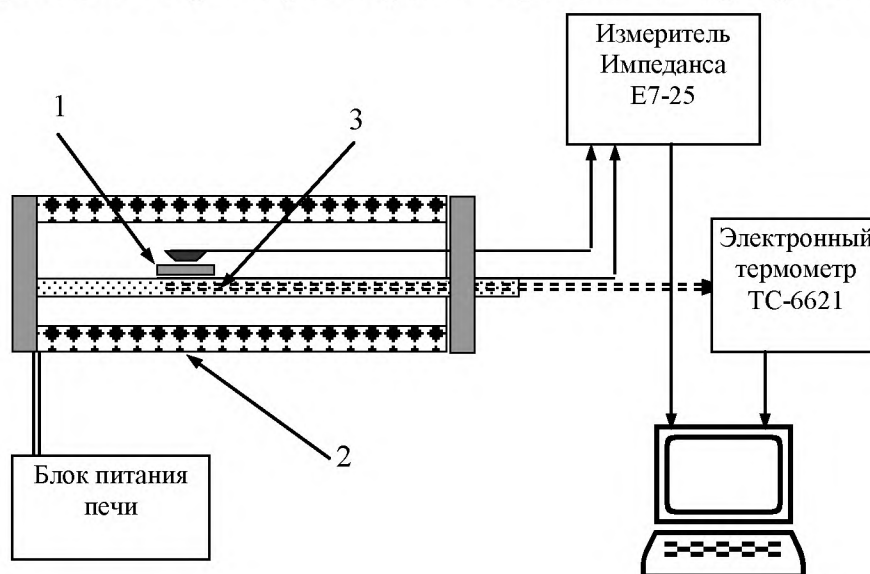


Рис. 2.2.1. Блок схема установки для температурных измерений диэлектрических свойств образцов: 1 – исследуемый образец; 2 – нагреватель; 3 – термопара для контроля температуры образца

Образец зажимался между двумя никелевыми электродами. Под нижним контактом находилась хромель-алюмелевая термопара. Нагрев проводился в печи, питание которой для уменьшения наводок осуществлялось постоянным током. В качестве нагревательного элемента применялась нихромовая проволока. Печь представляла собой трубу длиной 35 см и внутренним диаметром 3 см, торцы которой закрывались теплоизолирующими заглушками.

Максимальная мощность печи была 660 Вт, что позволяло проводить измерения до температуры 973 К. Градиент температуры в образце при скорости нагревания 1 град/мин, в температурном интервале 293-473 К не превышал 0,1-0,2 град/см. В температурном интервале 473-673 К градиент со-

ставлял 0,2-0,5 град/см и выше 773 К доходил до 1 град/см. Результирующая погрешность исследуемых образцов составляла 2-5 % для определения действительной части диэлектрической проницаемости и 5-10 % для $tg\delta$.

При проведении низкотемпературных измерений (77-300 К) в качестве термостата использовался сосуд Дьюара, наполненный жидким азотом. Образец помещался в вакуумный держатель ($P \approx 10^{-3}$ мм. рт. ст.), измерительная камера которого для уменьшения градиента температур была изготовлена из

меди (рис. 2.2.2.) Держатель охлаждался парами азота, чем достигалось медленное изменение температуры. Для измерения температур использовался медный термометр-сопротивление ($R_0 = 200$ Ом) и прецизионный измеритель импеданса LCR-819, что позволяло гарантировать точность определения температуры 0,2 К.

Автоматизация эксперимента и обработка полученных данных проводилась с использованием программного обеспечения, разработанного в лаборатории «Сегнетоэлектриков и диэлектриков» БГПУ [216].

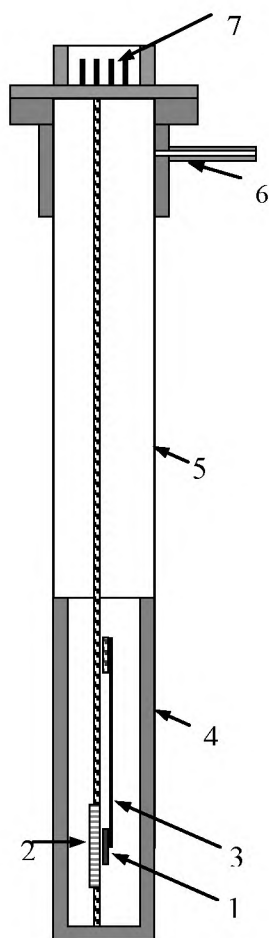


Рис. 2.2.2. Вакуумный держатель для низкотемпературных измерений: 1 – образец, 2 – термометр-сопротивление, 3 – прижимной контакт, 4 – толстостенный медный цилиндр, 5 – тонкостенная труба из нержавеющей стали, 6 – патрубок для откачки воздуха, 7 – вакуумный разъем

2.3. Метод нелинейной диэлектрической спектроскопии

Основными свойствами сегнетоэлектриков, благодаря которым они находят широкое применение, являются – большая диэлектрическая проницаемость, наличие спонтанной поляризации P_s , а так же зависимость ϵ и P_s от напряженности электрического поля. Метод нелинейной диэлектрической

спектроскопия (НДС) заключается в генерации гармоник второго и более высоких порядков при подаче на образец переменного электрического поля. Анализируя поведение тока основной частоты и гармоник, можно определять диэлектрическую проницаемость, спонтанную поляризацию, тип фазового перехода, а так же рассчитывать коэффициенты разложения Ландау-Гинзбурга.

При малых электрических полях между поляризацией P и внешним полем E выполняется линейная зависимость

$$P = P_s + \chi_1 E, \quad (2.3.1)$$

где χ_1 – линейная диэлектрическая восприимчивость. При более высоких электрических полях или при большой нелинейности уравнение (2.3.1) нарушается и связь между поляризацией и электрическим полем описывается степенным рядом по E

$$P = P_s + \chi_1 E + \chi_2 E^2 + \chi_3 E^3 + \dots, \quad (2.3.2)$$

который содержит члены более высокого порядка по отношению к внешнему электрическому полю, где χ_i – нелинейные восприимчивости i -го порядка.

Согласно феноменологической теории Ландау-Гинзбурга (см. глава 1, параграф 1), уравнение состояния сегнетоэлектрика в электрическом поле имеет вид

$$E = P[\alpha + \beta P^2 + \gamma P^4], \quad (2.3.3)$$

дифференцирование которого относительно P дает выражение линейной восприимчивости. Для сегнетоэлектрика второго рода χ_1 будет иметь вид [217]

$$\chi_1 = \frac{\partial P}{\partial E} = [\alpha_0(T - T_0) + 3\beta P_s^2]^{-1}. \quad (2.3.4)$$

Дальнейшие дифференцирования приводят к выражениям для χ_2 или χ_3 , соответственно

$$\chi_2 = -3\chi_1^3 \beta P_s, \quad (2.3.5)$$

$$\chi_3 = -\chi_1^4 (\beta - 18\chi_1 \beta^2 P_s^2). \quad (2.3.6)$$

Диэлектрическая восприимчивость второго порядка пропорциональна поляризации P_s , поэтому она меняет знак при изменении направления P_s . Кроме того χ_2 исчезает при $P_s = 0$, поэтому χ_2 выступает как индикатор спонтанной поляризации, но она не подходит для определения рода фазового перехода. В соотношениях (2.3.4) и (2.3.6) χ_1 и χ_3 зависят от квадрата поляризации, что делает их нечувствительными к ориентации поляризации. Более того, χ_1 и χ_3 не исчезают при $P_s = 0$. Для классических сегнетоэлектриков при нагреве спонтанная поляризация P_s исчезает в точке фазового перехода и равна нулю в парафазе, в результате чего уравнение (2.3.6) упрощается до

$$\chi_3 = -\beta\chi_1^4. \quad (2.3.7)$$

В связи с положительным β , χ_3 отрицательна выше точки фазового перехода второго рода. В сегнетоэлектрической фазе $P = P_s$ и

$$P_s^2 = \frac{\alpha_o}{\beta} (T_o - T), \quad (2.3.8)$$

следовательно, в сегнетоэлектрической фазе χ_3 имеет положительный знак

$$\chi_3 \approx 17\beta\chi_1^4. \quad (2.3.9)$$

Таким образом, теория Ландау-Гинзбурга предсказывает изменение знака χ_3 при фазовом переходе второго рода.

Для фазового перехода первого рода $\beta < 0$, $\gamma > 0$, что дает $\chi_3 > 0$ при всех температурах, в частности, выше фазового перехода [217]. В этом случае линейная восприимчивость определяется соотношением

$$\chi_1 = \frac{\partial P}{\partial E} = [\alpha_o(T - T_o) + 3\beta P_s^2 + 5\gamma P_s^4]^{-1}. \quad (2.3.10)$$

Дальнейшие дифференцирования приводят к выражениям χ_2 и χ_3 для сегнетоэлектриков первого рода:

$$\chi_2 = -(\beta + 10\gamma P_s^2)P_s\chi_1^3 \quad (2.3.11)$$

и
$$\chi_3 = [-\beta - P_s^2(10\gamma + 18\beta^2\chi_1 + 120\chi_1\beta\gamma P_s^2) + 200\chi_1\gamma^2 P_s^4]\chi_1^4. \quad (2.3.12)$$

Следовательно, знак χ_3 является чувствительным индикатором для разделения сегнетоэлектрических фазовых переходов первого и второго родов.

Схема установки для исследований сегнетоэлектриков методом НДС показана на рисунке 2.3.1.

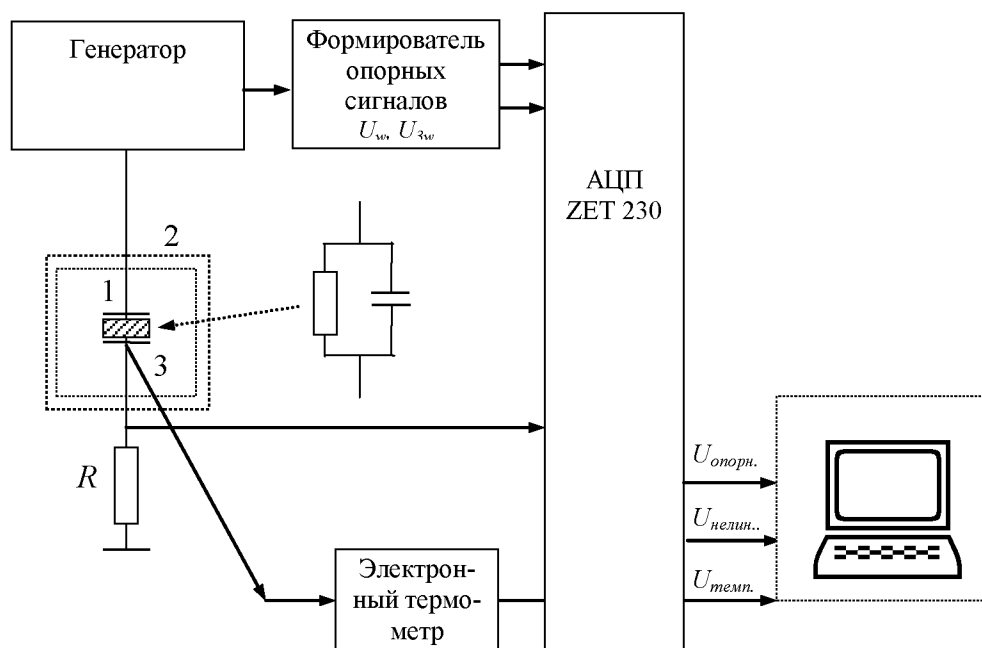


Рис. 2.3.1. Блок-схема экспериментальной установки для НДС. Образец представлен в виде эквивалентной схемы с сопротивлением R и ёмкостью C : 1 – исследуемый образец; 2 – термостат; 3 – датчик температуры

При проведении измерений выше и ниже комнатной температуры использовались системы нагрева и охлаждения, описанные в предыдущем параграфе. Измерительная система представляла собой генератор ГЗ-117 с максимальным выходным напряжением 10 В. Сигнал кратных гармоник снимался с резистора, включенного последовательно с образцом, и подавался на цифровой анализатор спектра, в качестве которого служил компьютер с АЦП *ZET-230* и специальным программным обеспечением, разработанным в лаборатории сегнетоэлектриков и диэлектриков БГПУ. Частота основного сигнала составляла 2 кГц, что обусловлено временами переключения поляризации в сегнетоэлектриках и характеристиками измерительной системы. Опорные напряжения необходимы для определения фазы гармоник.

ZET-230 с 24-разрядным АЦП предназначен для измерения параметров сигналов с большим динамическим и частотным диапазоном, поступающих с различных первичных преобразователей. Модуль *ZET-230* подключается к компьютеру по интерфейсу *USB 2.0*. Основные технические характеристики

АЦП ZET-230 [218]: количество входов – 4 синфазных / 4 дифференциальных, частота преобразования по каждому каналу – до 100 кГц, количество разрядов АЦП – 24, максимальное входное напряжение – ± 10 В, входное сопротивление – 100 кОм, динамический диапазон – 100 дБ, частотный диапазон – от 2 Гц до 20 кГц, входная ёмкость – 20 пФ.

На выходе измерительной установки в качестве данных формировались температура образца и амплитуды соответствующих гармоник тока. Используя плотности гармоник тока смещения j_i , можно рассчитать линейную и нелинейную диэлектрические восприимчивости χ_i [217].

$$\begin{cases} \chi_1 = \frac{1}{\omega} E_0^{-1} (j_1 + j_3 + j_5 + \dots) - 1, \\ \chi_2 = \frac{1}{\omega} E_0^{-2} (j_2 + 2j_4 + \dots), \\ \chi_3 = \frac{1}{\omega} E_0^{-3} \left(-\frac{4}{3} j_3 - 4j_5 + \dots\right), \\ \chi_4 = \frac{1}{\omega} E_0^{-4} (-2j_4 + \dots), \\ \chi_5 = \frac{1}{\omega} E_0^{-5} \left(\frac{16}{5} j_5 + \dots\right), \end{cases} \quad (2.3.13)$$

где ω и E_0 – частота и амплитуда приложенного электрического поля, соответственно. Зная восприимчивости χ_1 , χ_2 и χ_3 , можно найти коэффициенты α , β и γ .

Все предыдущие выводы сделаны для условия малых модулирующих полей ($E \ll E_c$, где E_c – коэрцитивное поле). В случае больших полей ($E > E_c$) при изменении направления поля происходит переключение P_s поэтому использовать полученные выводы нельзя. Из теории гармонического анализа известно, что любой сигнал, выраженный функцией от времени, можно представить в виде суммы гармонических составляющих, отличающихся друг от друга амплитудой, частотой и начальной фазой. Для периодического напряжения $u(t)$ с периодом T спектр будет состоять из бесконечного числа гармонических составляющих, частоты которых равны $n\Omega$, где $\Omega = 2\pi/T$, $n = 1, 2, 3, \dots$. Амплитуды спектральных составляющих являются в этом случае коэффициентами ряда Фурье [219]

$$u(t) = \frac{U_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} U_n \cos(n\Omega t - \varphi_n), \quad (2.3.14)$$

где U_0 – напряжение на нулевой частоте, U_n – амплитуда гармоник.

$$U_0 = \frac{2}{T} \int_0^T u(t) dt, \quad U_n = \sqrt{a_n^2 + b_n^2}, \quad \operatorname{tg} \varphi = \frac{b_n}{a_n},$$

$$a_n = \frac{2}{T} \int_0^T u(t) \cos(n\Omega t) dt, \quad b_n = \frac{2}{T} \int_0^T u(t) \sin(n\Omega t) dt. \quad (2.3.15)$$

Если переключение поляризации описывать прямоугольными импульсами, то амплитуда гармоник будет определяться соотношением

$$j_n = \sqrt{a_n^2 + b_n^2} = \frac{2j_{\max}}{\pi n} \sqrt{\sin^2(n\Omega t_u) + (1 - \cos(n\Omega t_u))^2} = \frac{2j_{\max}}{\pi n} \left| \sin\left(\frac{n\Omega t_u}{2}\right) \right|, \quad (2.3.16)$$

где j_{\max} – амплитуда плотности тока, пропорциональная напряжению на образце. При больших полях ($E > E_c$) в сегнетоэлектрике происходит переключение спонтанной поляризации с $-P_s$ на $+P_s$ и ток через резистор будет определяться как ток переполяризации $j_{\max} = dP/dt = (dP/dE)(dE/dt)$, откуда следует, что $j_{\max} \sim P_s/E_c$.

Согласно соотношению (2.3.16) амплитуды гармоник j_n будут периодически меняться, уменьшаясь с увеличением n , а амплитуды всех гармоник в сегнетофазе при больших полях будут пропорциональны спонтанной поляризации P_s [220]. Если положить, что длительность импульса $t_u \approx T/2$, то из (2.3.16) следует, что максимум амплитуды будет приходиться на третью гармонику.

2.4. Калориметрические исследования сегнетоэлектриков

Калориметрия – совокупность различных методик определения количества теплоты, которое участвует в обмене при протекании различных физических и химических процессов. Для определения изобарной теплоемкости вещества наиболее чувствительным является метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Измеренная таким методом величина теплоемкости позволяет определить температуру фазового перехода и степень размытости его границ. Метод основывается на сравнении температур иссле-

дуемого и эталонного образцов, установлении временной зависимости разницы температур. Для чего в установке ДСК имеются две максимально симметричные измерительные ячейки (одинаковые расстояния от нагревателя до сенсора, одинаковые сенсоры, одинаковые тигли и т.д.). В одну из ячеек помещают исследуемый образец, в другую – эталонный, по теплофизическим свойствам близкий к исследуемому [221].

Для исследования фазовых переход сегнетоэлектриков, внедренных в поры танталовой матрицы, использовалась установка, представленная на рисунке 2.4.1. Сигнал с дифференциальной термопары усиливался Ф-195 и подавался на АЦП ZET-210, затем на компьютер. Сигнал с термопары для определения температуры образцов усиливался усилителем постоянного тока ZET-411 и подавался сначала на АЦП ZET-210 и затем в компьютер. Дальнейшая обработка осуществлялась в программной среде ZET Lab [222]. Установка позволяла проводить измерения температуры в интервале от 293 К до 573 К. Скорость нагрева и охлаждения составляла 2 град/мин, разрешение – порядка 5 мкВт. Измерения и запись осуществлялись в автоматическом режиме на компьютере с интервалом в 1 с. Погрешность измерения температуры составляла $\pm 0,1$ К.

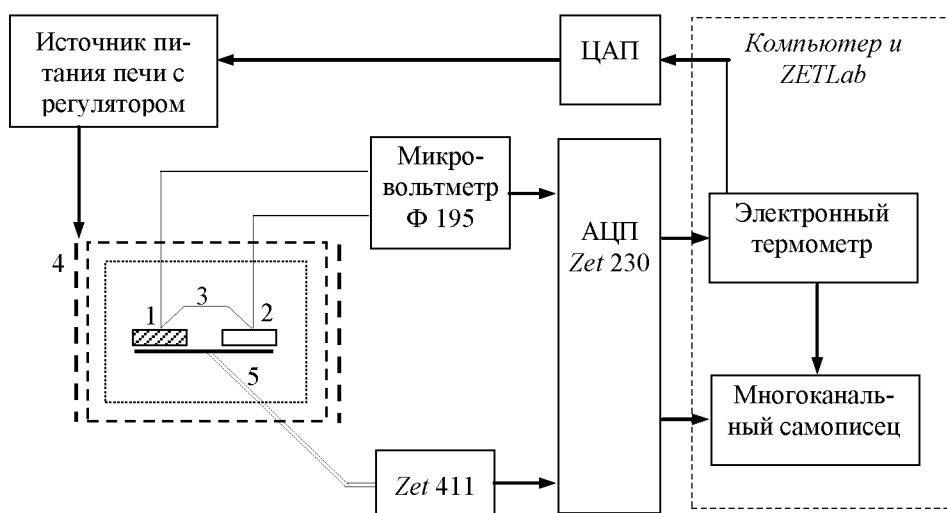


Рис. 2.4.1. Блок-схема измерительной системы ДСК: 1 – исследуемый образец; 2 – эталонный образец; 3 – дифференциальная термопара; 4 – термостат; 5 – термопара для контроля температуры образца

ZET-210 – многофункциональное устройство, предназначенное для обработки большого динамического диапазона входных сигналов с частотой дискретизации до 400 кГц. Базовое программное обеспечение *ZET Lab*, входящее в комплект *ZET-210*, позволяет автономно производить измерение и анализ электрических сигналов. Для дальнейшей обработки результатов по шине *USB 2.0* модуль подключается к ПЭВМ и работает в режиме непрерывного ввода/вывода аналоговых и цифровых сигналов в память ПК. Оцифровывание выбранных каналов происходит с использованием аналого-цифрового преобразователя (АЦП). АЦП имеет 16 синфазных/8 дифференциальных входов, суммарную частоту преобразования по всем каналам до 500 кГц, 2 синфазных аналоговых выхода.

Основные технические характеристики АЦП / ЦАП: количество разрядов – 16/14, максимальное входное напряжение – ± 7 В. Для аналогового входа сопротивление – 2 кОм, динамический диапазон – 84 дБ, входная ёмкость – 20 пФ [223].

Расширить функциональные возможности измерительного прибора *ZET-210* возможно, используя предварительный усилитель *ZET-411*.

ZET-411 – предварительный усилитель предназначен для повышения чувствительности и передачи на измерительный прибор сигналов, поступающих от первичных преобразователей физических величин в электрические. Входные характеристики усилителя: частотный диапазон до 80 кГц, сопротивление – 100 кОм, емкость – 7 пФ. Входные/ выходные параметры: максимальное напряжение – ± 10 В/ ± 7 В; ток – 3 нА/ 10 мА. Усилитель *ZET-411* имеет 2 дифференциальных входных канала, коэффициенты усиления (КУ) – 1, 10, 100, 1000; питание осуществляется через *USB* от внешнего источника + 5 В [224].

ГЛАВА 3

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СВОБОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА НЕОДНОРОДНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

В данной главе приводятся экспериментальные результаты по исследованию диэлектрических свойств проводящих сегнетоэлектрических материалов: монокристаллов $\text{KNbO}_3\langle\text{Sm}\rangle$; гетероструктур на основе пленок BaTiO_3 (n -типа) и кремниевых подложек (p -типа); проводящих композитов $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}\langle\text{Ga}\rangle)_x$; композитов на основе пористых металлических матриц с внедренными сегнетоэлектриками KNO_3 , NaNO_2 и TGS.

3.1. Диэлектрические свойства проводящих кристаллов KNbO_3 при высоких и низких температурах

Основные свойства ниобата калия приведены в параграфе 2.1. Для исследования влияния проводимости на диэлектрические свойства ниобата калия использовались номинально чистые кристаллы KNbO_3 и кристаллы с добавкой Sm (0,005-0,02 ат. %), выращенные по методу Чохральского, с проводимостью при $T = 300 \text{ K}$: $\sigma_{300\text{K}} = 0,63 \cdot 10^{-2} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ (0,005 ат. % Sm), $\sigma_{300\text{K}} = 2,3 \cdot 10^{-2} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ (0,007 ат. % Sm), $\sigma_{300\text{K}} = 20,5 \cdot 10^{-2} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ (0,01 ат. % Sm). В качестве электродов использовалась *In-Ga* паста, что позволяло получить омические контакты.

При определении диэлектрических свойств применялся цифровой измеритель иммитанса E7-25 с частотным диапазоном 25 Гц – 1 МГц. Измерения проводились в режимах нагрева и охлаждения на температурном интервале от 80 К до 720 К. Выше 300 К температура фиксировалась электронным термометром ТС-6621 с хромель-алюмелевой термопарой. Для низкотемпературных измерений в качестве датчика температуры использовался медный термометр-сопротивление (100 Ом). Изменение сопротивления фиксирова-

лось прецизионным измерителем импеданса *LCR-819*, что обеспечивало точность определения температуры 0,1 К. Измерения выполнялись в автоматическом режиме с одновременной записью на компьютер.

На рисунке 3.1.1 представлена температурная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости номинально чистых кристаллов ниобата калия на разных частотах.

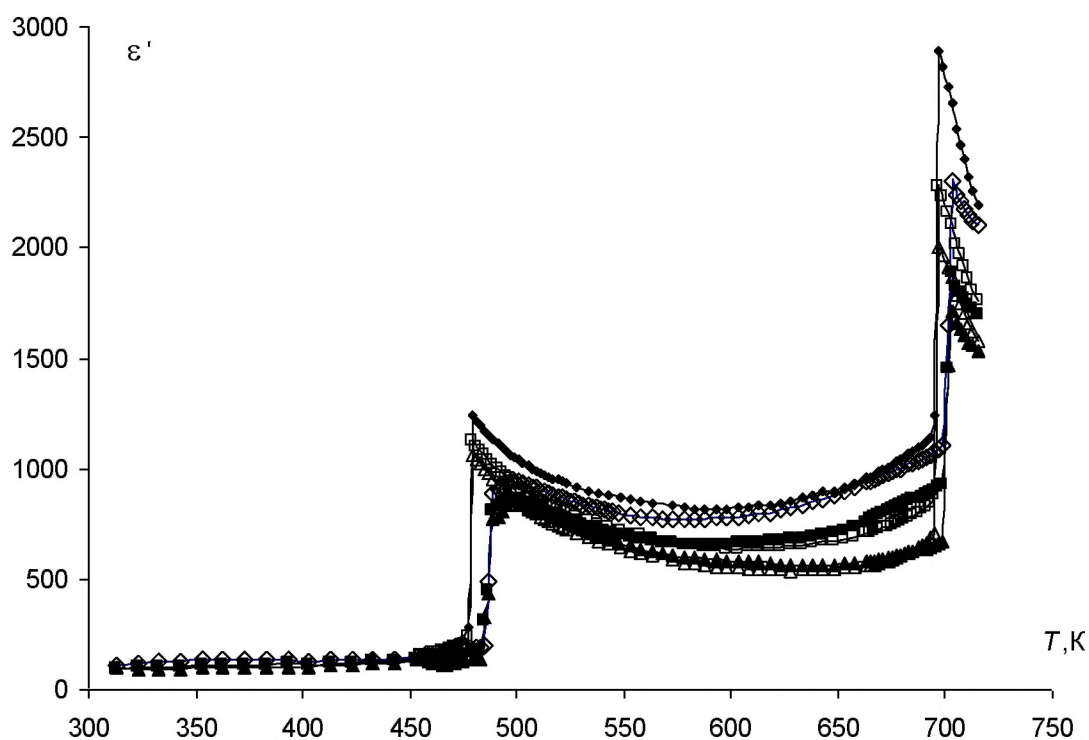


Рис. 3.1.1. Температурный ход $\epsilon'(T)$ для чистого образца KNbO_3 на различных частотах: 10 кГц (\diamond), 100 кГц (\square), 1 МГц (Δ). Заполненные маркеры нагрев, пустые – охлаждение

Как следует из представленных графиков $\epsilon'(T)$ диэлектрическая проницаемость слабо зависит от частоты и её значения совпадают при нагреве и охлаждении. Тангенс диэлектрических потерь для беспримесных кристаллов лежит в пределах от 0,05 при низких температурах, до 0,3-0,4 в районе верхнего фазового перехода. В температурном интервале 400-700 К значения $\text{tg}\delta$ при охлаждении больше, чем при нагревании (рис. 3.1.2).

Для проводящих кристаллов KNbO_3 исследовалось влияние свободных носителей заряда на частотную, температурную и временную зависимости диэлектрических свойств.

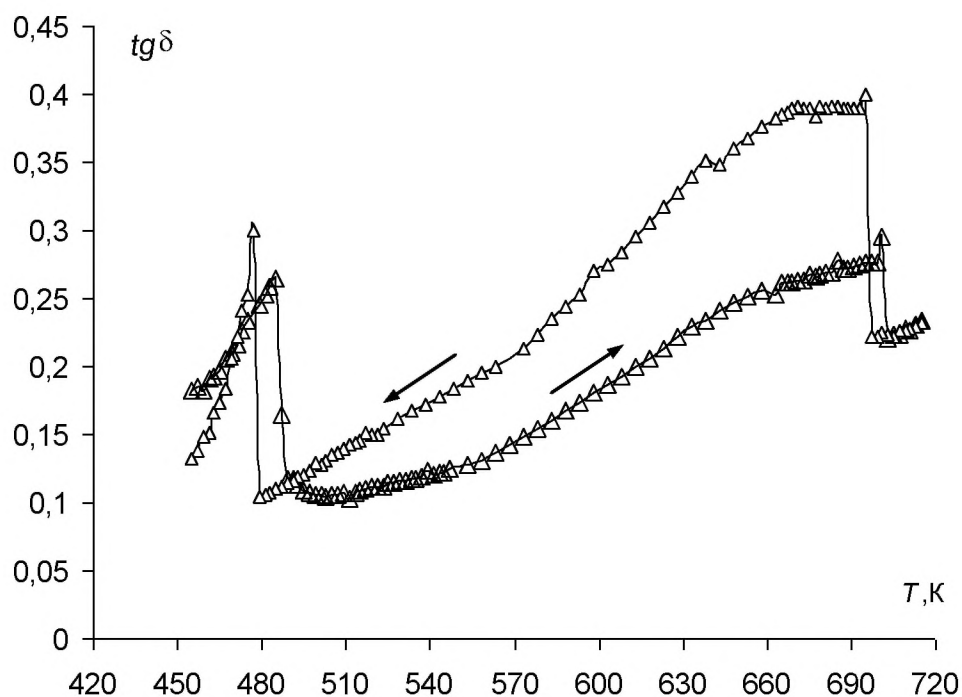


Рис. 3.1.2. Температурный ход $tg\delta$ чистого образца $KNbO_3$ на частоте 10 кГц. Стрелками показан нагрев и охлаждение

Частотная зависимость диэлектрической проницаемости чистого $KNbO_3$ и проводящих образцов при температуре $T \approx 300$ К показана на рисунке 3.1.3.

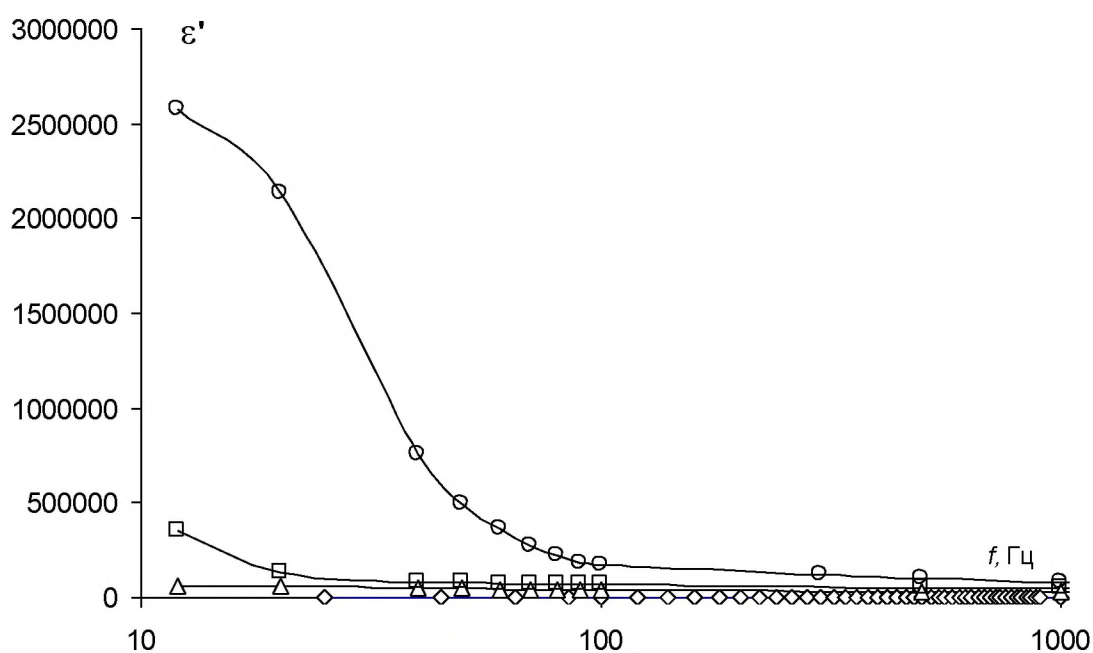


Рис. 3.1.3. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости образцов $KNbO_3$: номинально чистый кристалл (\diamond), $\sigma_{300K} = 0,63 \cdot 10^{-2} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ (Δ); $\sigma_{300K} = 2,3 \cdot 10^{-2} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ (\square); $\sigma_{300K} = 20,5 \cdot 10^{-2} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ (\circ)

Можно заметить, что на низких частотах ($25 \cdot 10^3$ Гц) $\varepsilon'(f)$ растет с увеличением концентрации носителей заряда и уменьшается с ростом частоты измерительного поля.

Тангенс диэлектрических потерь в исследованном диапазоне частот имеет немонотонный характер (рис. 3.1.4); максимум $tg\delta(f)$ с увеличением концентрации носителей сдвигается в сторону более высоких частот и одновременно наблюдается увеличение его абсолютного значения. Это может быть связано с тем, что при наличии свободных носителей появляется дополнительный механизм релаксационной поляризации с максвелловским временем $\tau = \varepsilon_0 \varepsilon / \sigma$. Согласно этому соотношению с ростом проводимости время релаксации τ уменьшается, что приводит к сдвигу максимума $tg\delta$ в область более высоких частот:

$$\omega_{tg\max} = \frac{1}{\tau} \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty}}$$

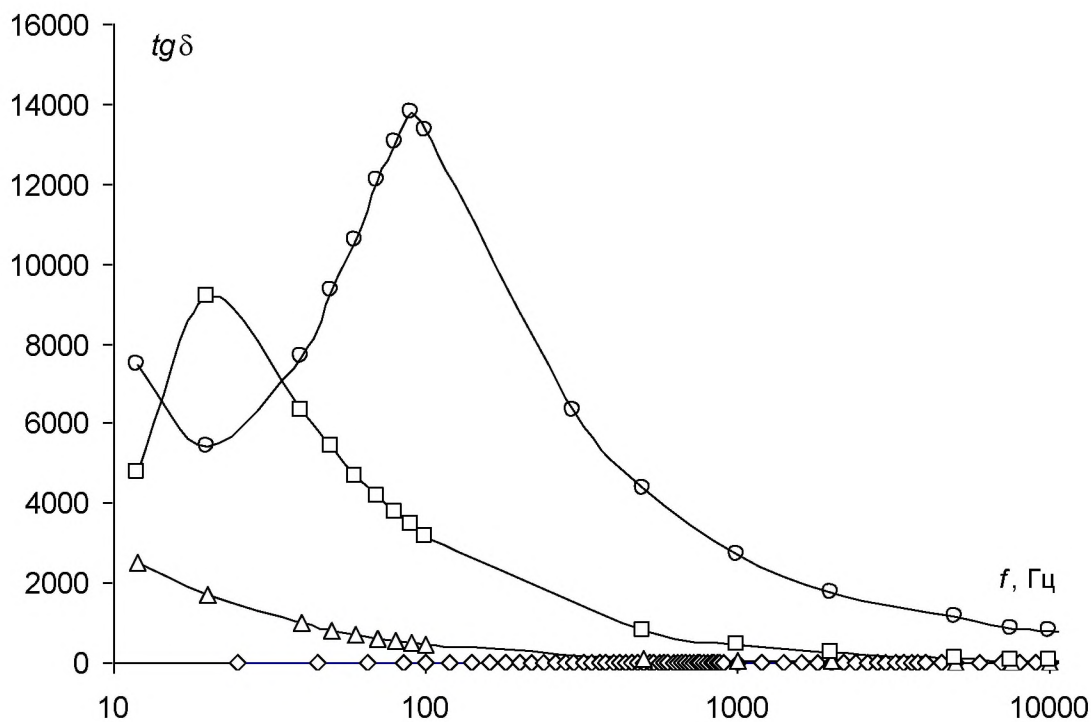


Рис. 3.1.4. Частотная зависимость $tg\delta$ образцов $KNbO_3$: номинально чистый кристалл (\diamond), $\sigma_{300K} = 0,63 \cdot 10^{-2} (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ (Δ); $\sigma_{300K} = 2,3 \cdot 10^{-2} (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ (\square); $\sigma_{300K} = 20,5 \cdot 10^{-2} (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ (\circ)

Исследование временной релаксации диэлектрических свойств KNbO_3 проводилось в два этапа. В ходе первого этапа образцы нагревались от комнатной температуры до 720 К и снова охлаждались до комнатной температуры. На втором этапе образцы, выдержанные при комнатной температуре в течение суток, охлаждались до температуры жидкого азота и затем нагревались до первоначальной температуры.

На первом этапе было установлено, что для проводящих образцов ниобата калия с примесью Sm наблюдается значительное возрастание действительной части диэлектрической проницаемости по сравнению с номинально чистыми образцами KNbO_3 (рис. 3.1.5). Причем при нагревании $\varepsilon'(T)$ значительно больше, чем при охлаждении, эта разница растет с увеличением удельной проводимости образцов. Для $\text{tg}\delta$ наблюдается такая же зависимость, как и для беспримесного образца – он меньше при нагреве и больше при охлаждении (рис. 3.1.6), но разность значений диэлектрических потерь при нагреве и охлаждении для проводящего образца значительно больше.

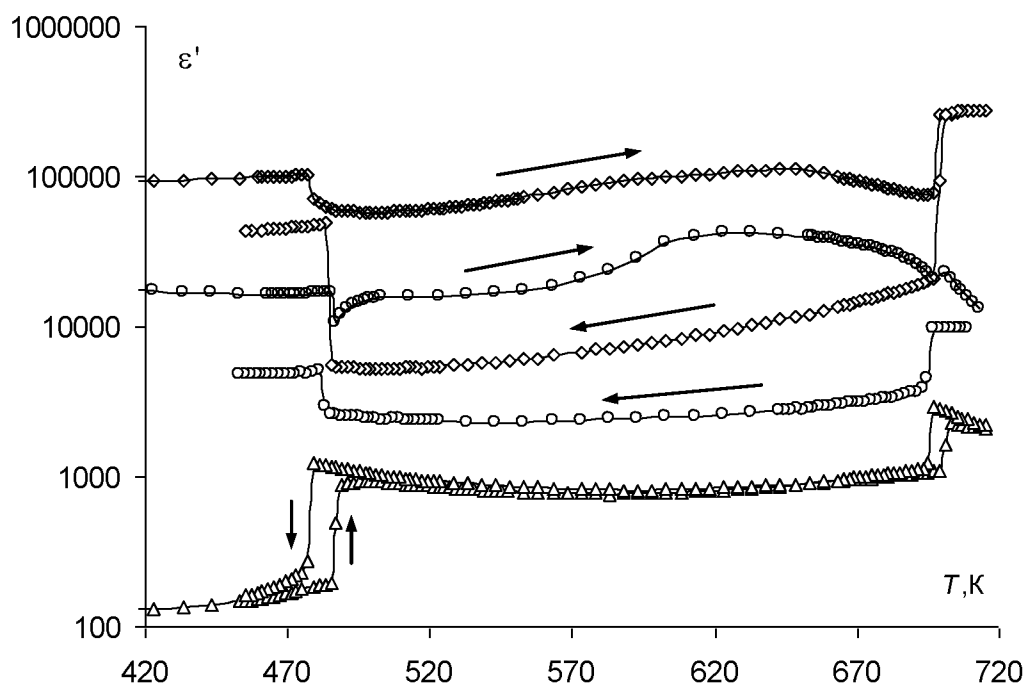


Рис. 3.1.5. Температурный ход $\varepsilon'(T)$ образцов KNbO_3 : номинально чистый кристалл (Δ); $\sigma_{300\text{K}} = 0,63 \cdot 10^{-2} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ (\diamond); $\sigma_{300\text{K}} = 2,3 \cdot 10^{-2} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ (\circ) на частоте 10 кГц. Стрелками показан нагрев и охлаждение

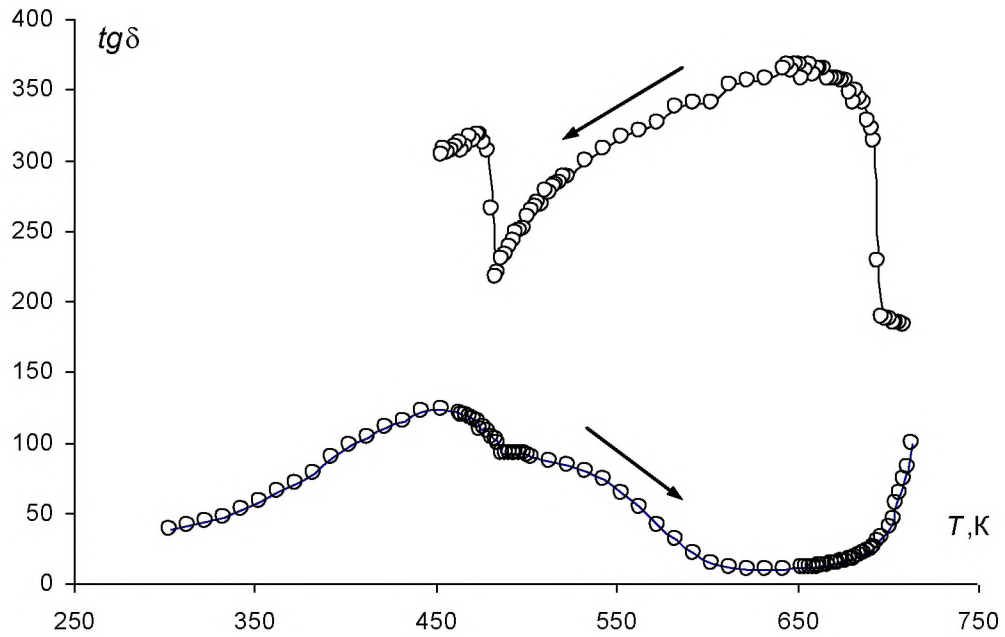


Рис. 3.1.6. Температурный ход $tg\delta(T)$ образца $KNbO_3$ $\sigma_{300K} = 0,63 \cdot 10^{-2}$ (Ом·см) $^{-1}$ на частоте 10 кГц. Стрелками показан нагрев и охлаждение

На рисунке 3.1.7 приведен температурный ход $\epsilon'(T)$ для $KNbO_3$ с проводимостью $\sigma_{300K} = 0,63 \cdot 10^{-2}$ (Ом·см) $^{-1}$ на разных частотах. Как следует из графиков, $\epsilon'(T)$ существенно уменьшается с ростом частоты измерительного поля. Кроме того, с ростом частоты наблюдается уменьшение разности проницаемостей при нагреве и охлаждении ($\epsilon'_{heat} - \epsilon'_{cool}$), а в процессе нагревания при некоторых температурах (628-633 К) перед фазовым переходом наблюдается максимум $\epsilon'(T)$, который увеличивается с понижением частоты. Наличие максимума $\epsilon'(T)$ перед фазовым переходом на низких частотах можно объяснить наличием двух механизмов влияния на величину межслоевой поляризации (см. глава 1, параграф 1.3). Это активационный рост проводимости при высоких температурах, который увеличивает эффективную проницаемость, и уменьшение спонтанной поляризации перед фазовым переходом, которое ведет к обратному эффекту.

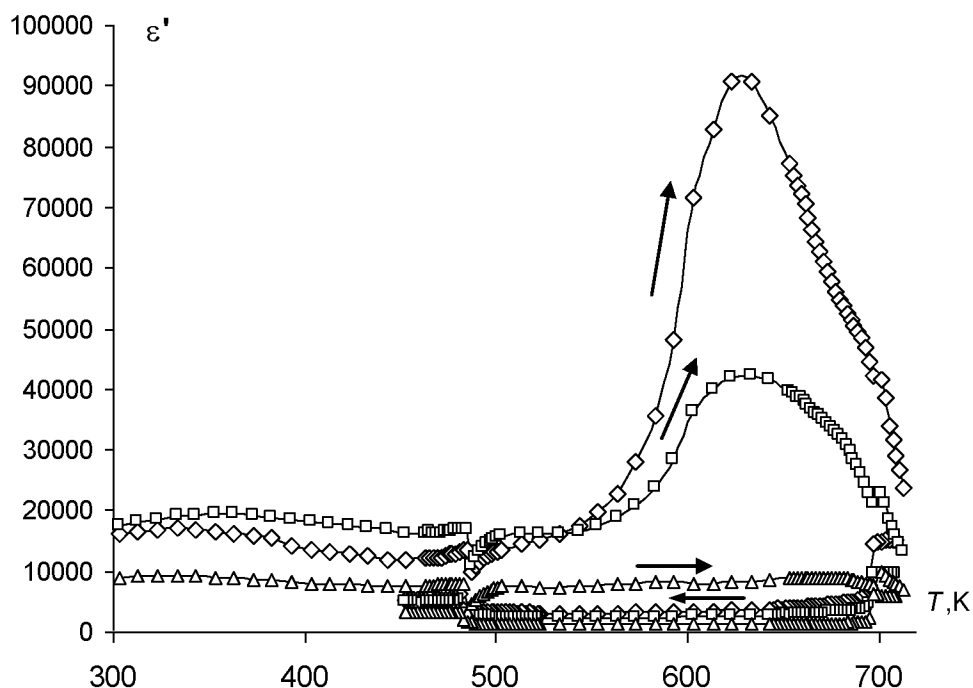


Рис. 3.1.7. Температурный ход $\epsilon'(T)$ образца KNbO_3 $\sigma_{300\text{K}} = 0,63 \cdot 10^{-2} (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ на разных частотах: 10 кГц (\diamond); 100 кГц (\square); 1 МГц (Δ). Стрелками показан нагрев и охлаждение

Подобные аномалии $\epsilon'(T)$ наблюдались для PbTiO_3 в [225]. Авторы этой статьи предположили, что за аномалии диэлектрической проницаемости кристаллов титаната свинца ответственна электронно-релаксационная поляризация, создаваемая ловушками электронов. Этими ловушками могут быть как вакансии по кислороду V_O , так и вакансии по свинцу V_{Pb} . Удерживая слабосвязанные электроны, находящиеся в полярном состоянии (в связи с чем, они имеют низкую подвижность) [226], ловушки вносят большой вклад как в ϵ' , так и обуславливают низкочастотную дисперсию. При нагревании происходит термическое опустошение ловушек, и релаксирующие диполи исчезают. Такой механизм не исключен и для KNbO_3 , однако он не может объяснить всех полученных результатов.

Для второго этапа, когда образцы охлаждались от комнатной температуры до температуры жидкого азота и нагревались до первоначальной температуры, наблюдается иная зависимость. Диэлектрическая проницаемость при охлаждении до $T_{cl} = 198 \text{ K}$ больше, чем при нагреве. Ниже T_{cl} диэлектриче-

ская проницаемость при нагреве и охлаждении одинаковая (рисунок 3.1.8). Температурный гистерезис, соответствующий переходу ромбическая - ромбоэдрическая фазы, также зависит от концентрации носителей и составляет: $\Delta T_c \approx 7$ К для чистого кристалла, $\Delta T_c \approx 16$ К для образца $\sigma_{300\text{К}} = 0,63 \cdot 10^{-2}$ (Ом·см) $^{-1}$ и $\Delta T_c \approx 21$ К для образца $\sigma_{300\text{К}} = 2,3 \cdot 10^{-2}$ (Ом·см) $^{-1}$.

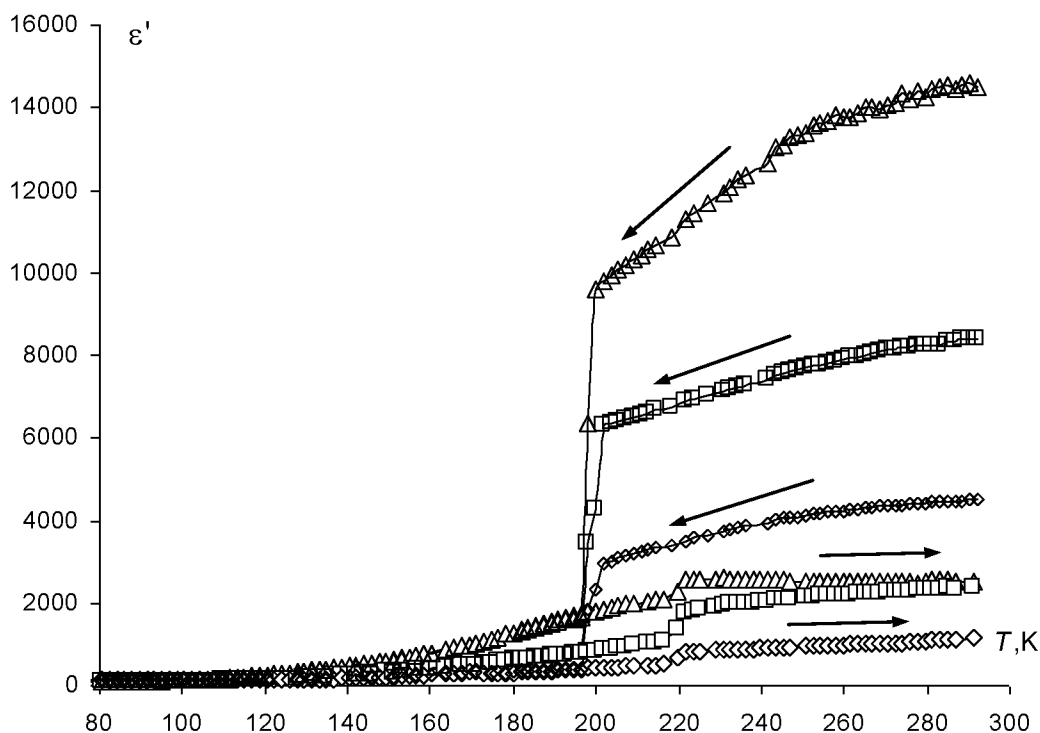


Рис. 3.1.8. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образца KNbO_3 $\sigma_{300\text{К}} = 2,3 \cdot 10^{-2}$ (Ом·см) $^{-1}$ на разных частотах: 10 кГц (Δ), 100 кГц (\square), 1 МГц (\diamond). Стрелками показан нагрев и охлаждение

Для объяснения полученных результатов следует учесть, что при наличии свободных носителей заряда уменьшение поля деполяризации достигается не только разбиением на домены, но и экранированием поля доменов свободными зарядами. Приходящие на границы доменов заряды существенно повышают эффективную диэлектрическую проницаемость. Количество зарядов, а, следовательно, и величина этого вклада в диэлектрическую проницаемость кристалла пропорциональна спонтанной поляризации и площади доменных границ.

В параэлектрической фазе доменные границы, а, следовательно, и межслоевая поляризация исчезают. При охлаждении кристалла ниже точки

Кюри происходит появление P_s , но за счет больших времен натекания зарядов межслоевая поляризация не успевает полностью сформироваться. В результате измерения показывают уменьшение действительной части диэлектрической проницаемости, при этом наличие несвязанных зарядов приводит к возрастанию тангенса диэлектрических потерь. При фиксации температуры в районе 300 К наблюдается процесс восстановления диэлектрических свойств до первоначального состояния, длительность которого составляет от одного до нескольких часов. Так, например, при комнатной температуре в конце второго этапа восстановления диэлектрических свойств образца с равновесной проводимостью $\sigma_{300K} = 0,63 \cdot 10^{-2} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ происходит за 45 мин, а образца с равновесной проводимостью $\sigma_{300K} = 2,3 \cdot 10^{-2} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ за 2 ч 35 мин.

На рисунке 3.1.9 приведена зависимость относительного изменения диэлектрической проницаемости $\delta_\varepsilon(T) = (\varepsilon'_{heat} - \varepsilon'_{cool})/\varepsilon'_{heat}$, которая свидетельствует о том, что $\delta_\varepsilon(T)$ в первом приближении повторяет ход $P_s(T)$. Полученный результат подтверждает гипотезу о том, что число свободных носителей в сегнетоэлектриках-полупроводниках, находящихся на границах доменов, пропорционально величине спонтанной поляризации.

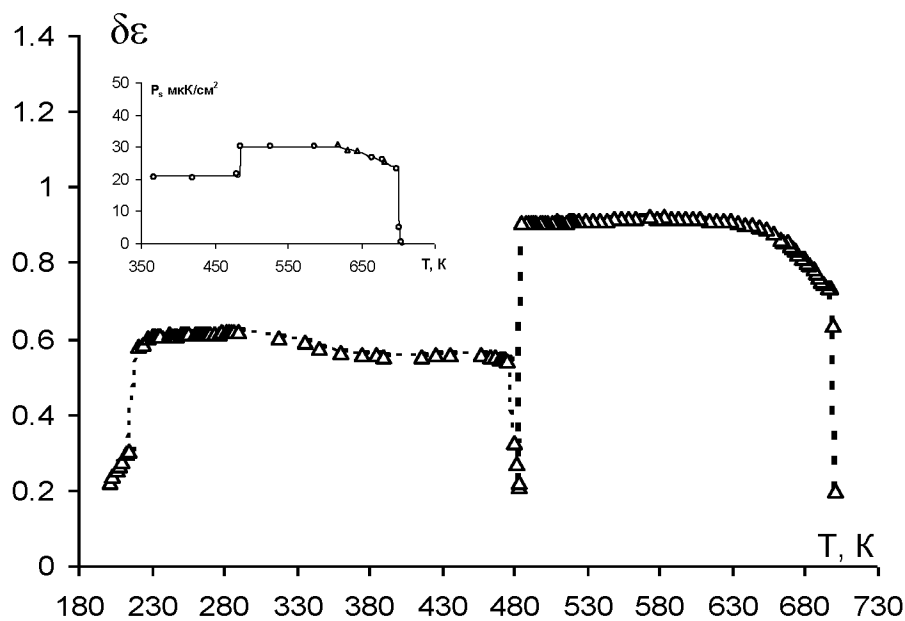


Рис. 3.1.9. Температурная зависимость относительного изменения диэлектрической проницаемости $\delta_\varepsilon(T) = (\varepsilon'_{heat} - \varepsilon'_{cool})/\varepsilon'_{heat}$ на частоте 100 кГц. На вставке показан температурный ход спонтанной поляризации KNbO_3 [209]

Малые изменения диэлектрических свойств при низких температурах (77-180 К) объясняются тем, что проводимость сама по себе не является постоянной величиной. Если при $T \approx 300$ К удельная проводимость составляет $2,3 \cdot 10^{-2}$ $(\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$, то при $T \approx 77$ К она уменьшается до $\sim 10^{-8}$ $(\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$, а, следовательно, вклад её в эффективную диэлектрическую проницаемость ничтожно мал. О чем свидетельствуют результаты по измерению удельной проводимости при низких температурах (рисунок 3.1.10).

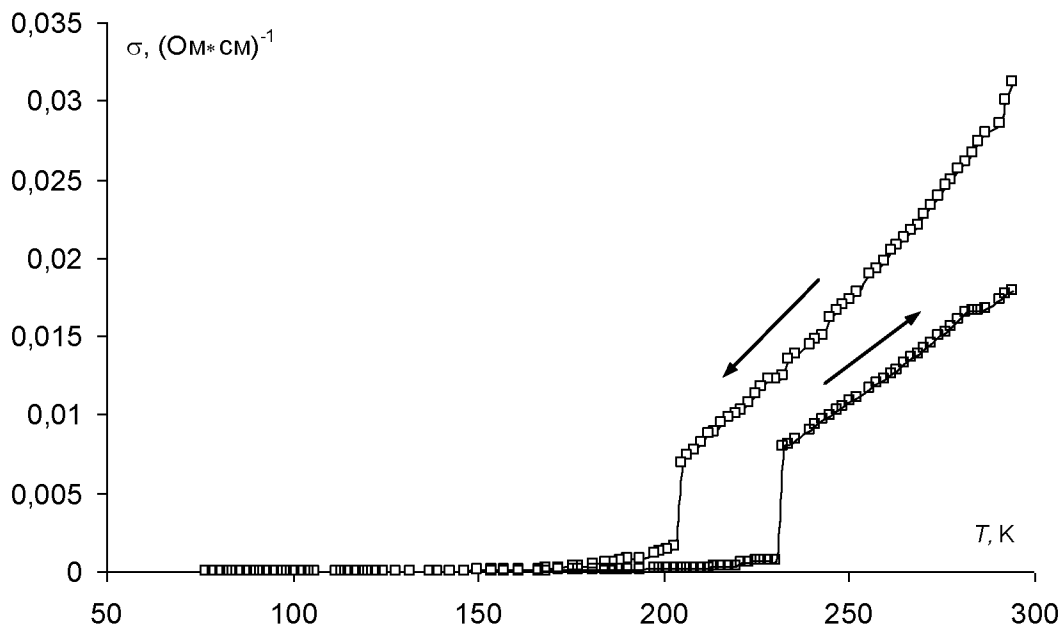


Рис. 3.1.10. Температурная зависимость проводимости образца KNbO_3 $\sigma_{300\text{К}} = 2,3 \cdot 10^{-2}$ $(\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$. Стрелками показан нагрев и охлаждение

Таким образом, как показали исследования, наличие носителей заряда в сегнетоэлектрических кристаллах приводит к возникновению межслоевой поляризации с большими временами релаксации. Выдержанные при комнатной температуре образцы KNbO_3 находятся в квазиравновесном состоянии, при выходе из этого состояния, как при нагреве, так и при охлаждении, происходит перестройка доменной структуры и соответственно перераспределение свободных носителей. Процесс перестройки доменной структуры и последующего перераспределения зарядов является достаточно медленным и зависит от концентрации свободных носителей,

температуры и от того, насколько кристалл был выведен из равновесного состояния.

3.2. Линейные и нелинейные диэлектрические свойства пленочных гетероструктур BaTiO₃/Si

Использование сегнетоэлектрических материалов в многослойных структурах, например, в контакте с полупроводниками, существенно расширяет их функциональные возможности, так как параметры таких структур могут перестраиваться после воздействия импульсов поляризирующего электрического поля. В настоящее время это направление быстро развивается в связи с развитием нанoeлектроники [227-229]. Однако, несмотря на значительный интерес к пленочным гетероструктурам полупроводник-сегнетоэлектрик, многие вопросы, связанные с влиянием технологии на характеристики гетеропереходов и на сегнетоэлектрические свойства пленок, остаются до конца нерешенными.

В настоящем параграфе приводятся результаты исследования нанопленочных *n-p* гетероструктур BaTiO₃/Si, полученных методом импульсного лазерного осаждения. Методика получения пленочных гетероструктур BaTiO₃/Si описана в параграфе 2.1. В работе использовались образцы с толщиной пленок титаната бария 70 нм и 100 нм.

Для измерения линейных диэлектрических свойств применялся цифровой измеритель иммитанса E7-25. Измерения проводились в режиме непрерывного охлаждения и нагрева в диапазоне от 77 К до 420 К со скоростью 2 К/мин. Погрешность определения диэлектрической проницаемости не превышала 5 %. Точность определения температуры составляла 0,1 К. Описание установки для исследования температурных зависимостей нелинейных диэлектрических свойств образцов приведено в параграфе 2.2.

Вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики. Прямые и обратные ветви вольт-амперных характеристик гетероперехода Si/BaTiO₃/Ag с толщиной пленки BaTiO₃ 100 нм при различных температурах приведены на

рисунке 3.2.1. Вольт-амперные характеристики гетеропереходов с толщиной пленки BaTiO₃ 70 нм незначительно отличаются абсолютными значениями, поэтому мы их не приводим. При комнатной температуре структура обладает хорошими выпрямляющими свойствами. Дифференциальное сопротивление в прямом направлении (рис. 3.2.1.*b*) на линейном участке для структуры с толщиной пленки BaTiO₃ 100 нм составляет 450-500 Ом, и с толщиной 70 нм составляет 300-350 Ом, что, по-видимому, обусловлено меньшим объемным сопротивлением пленки титаната бария. Ток утечки при обратном напряжении -1 В составляет около 20 мкА для обоих образцов. При температуре 393 К дифференциальное сопротивление в прямом направлении для образца с толщиной BaTiO₃ 100 нм составляет 500-550 Ом, для образца 70 нм – 400-430 Ом. Ток утечки при напряжении -1 В возрастает до 300 мкА.

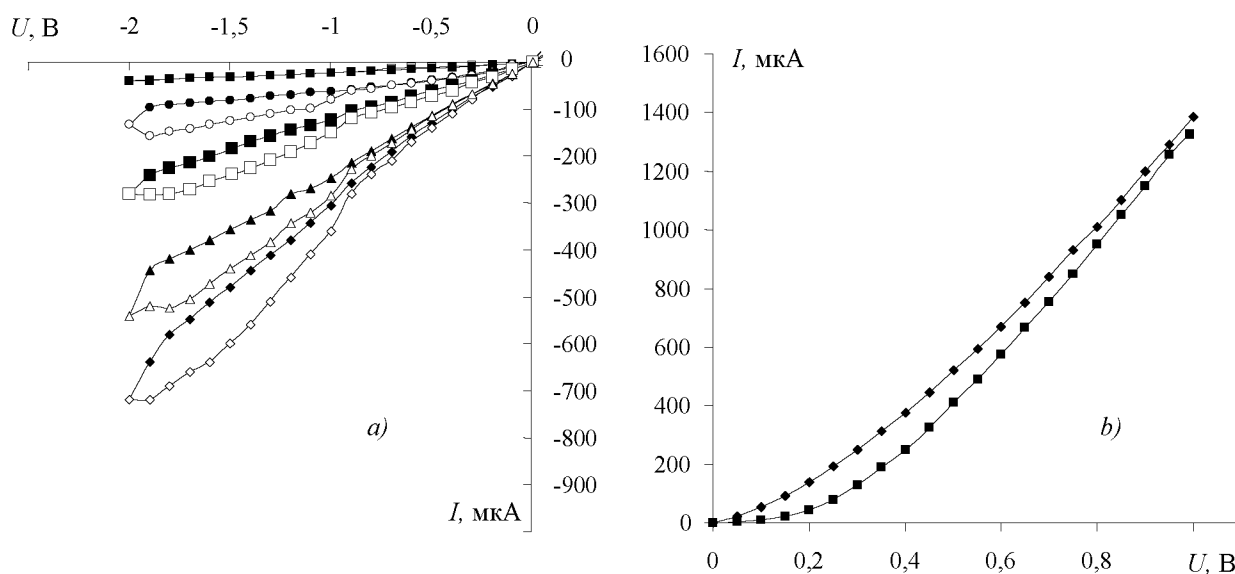


Рис. 3.2.1. Прямой (*b*) и обратный (*a*) ход вольт-амперных характеристик гетероперехода Si/BaTiO₃/Ag с толщиной BaTiO₃ 100 нм при разных температурах: 300 К (□); 345 К (○); 363 К (□); 382 К (Δ); 393 К (◇). Темные символы соответствуют увеличению поля, светлые – уменьшению

При температурах выше 343 К на обратных ветвях вольтамперных характеристик появляются петли гистерезиса (рис. 3.2.1 *a*). Последнее нельзя объяснить переполяризацией сегнетоэлектрика, так как петли не исчезают выше температуры Кюри и, по-видимому, связаны с накоплением на барьерном слое носителей зарядов с большими временами релаксации.

На рисунке 3.2.2 представлены вольт-фарадные характеристики при различных температурах для образца Si/BaTiO₃/Ag с толщиной BaTiO₃ 100 нм. Удельная емкость для данного перехода на частоте 1 кГц составляет ~ 10⁴ пФ/см² при комнатной температуре и возрастает до ~ 1,3·10⁵ пФ/см² при температуре $T = 393$ К.

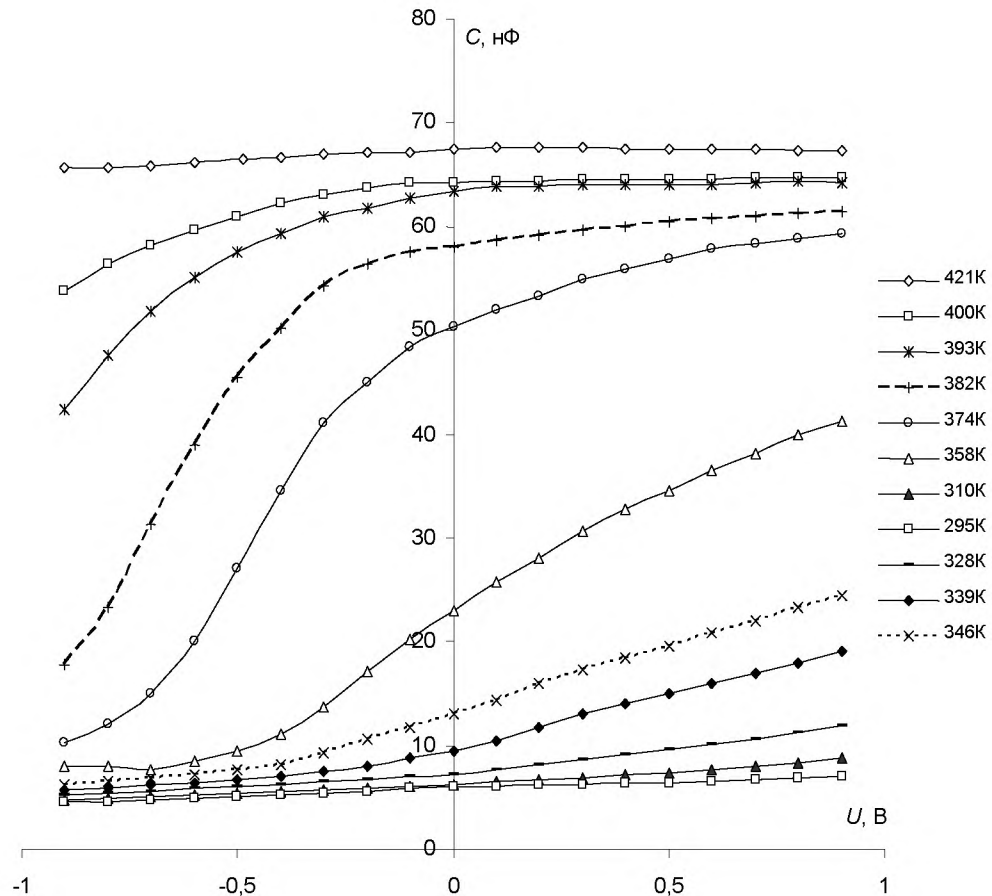


Рис. 3.2.2. Вольт-фарадные характеристики гетероперехода Si/BaTiO₃/Ag с толщиной пленки BaTiO₃ 100 нм при разных температурах на частоте 1кГц

Зависимость $C(U)$ для сегнетоэлектрических структур отлична от степенного закона, известного для классических $p-n$ переходов. Это объясняется тем, что емкость гетероструктуры Si/BaTiO₃ складывается из двух последовательно включенных емкостей: барьерной емкости кремния – C_{Si} и титаната бария – C_{BT} :

$$C_{Si} = \sqrt{\frac{e\epsilon_{Si}\epsilon_o N_p}{2(\phi_k - U)}} \quad \text{и} \quad C_{BT} = \sqrt{\frac{e\epsilon_{BT}\epsilon_o N_n}{2(\phi_k - U)}}, \quad (3.2.1)$$

где ϕ_k – контактная разность потенциалов, U – напряжение на переходе, ϵ_{Si} и ϵ_{BT} – диэлектрические проницаемости кремния и титаната бария соответственно, N_p и N_n – число дырок в кремнии и электронов в титанате бария соответственно. При подаче напряжения на гетеропереход будет изменяться не только толщина обедненного слоя BaTiO_3 , но и диэлектрическая проницаемость ϵ_{BT} . Таким образом, данная структура одновременно обладает свойствами варикапа и вариконда. Как следует из эксперимента, нелинейные свойства гетероструктур на основе n -типа пленок BaTiO_3 и p -типа кремниевых подложек (100), выражены сильнее, чем у классических p - n переходов, но существенно зависят от температуры и нелинейных свойств самого сегнетоэлектрика.

Температурная зависимость линейных и нелинейных свойств пленочной структуры BaTiO_3/Si . На рисунке 3.2.3 приведены температурные зависимости емкости и $\text{tg}\delta$ пленочной структуры BaTiO_3/Si на частоте 1 МГц. Измерения проводились при смещающем напряжении 1 В, при котором гетеропереход заперт. В качестве контактов использовались электроды на поверхности пленки титаната бария и на свободной поверхности кремниевой подложки. На графике имеется выраженная аномалия емкости около 400 К, сопровождающаяся ростом потерь. Температура аномалии соответствует точке Кюри для титаната бария, при которой происходит понижение симметрии от кубической до тетрагональной [230]. Аномалии, соответствующие двум последующим структурным фазовым переходам [230] на кривых, приведенных на рисунке 3.2.3, не заметны, аномалия при сегнетоэлектрическом переходе сильно размыта и не позволяет с хорошей точностью определить температуру перехода. Поэтому в той же геометрии эксперимента были проведены исследования температурной зависимости коэффициента генерации третьей гармоники γ_3 , рассчитываемого по формуле

$\gamma = U_3/U_o$, где U_3 и U_o – амплитуды третьей гармоники и основного сигнала.

Результаты нелинейных измерений показаны на рисунке 3.2.4.

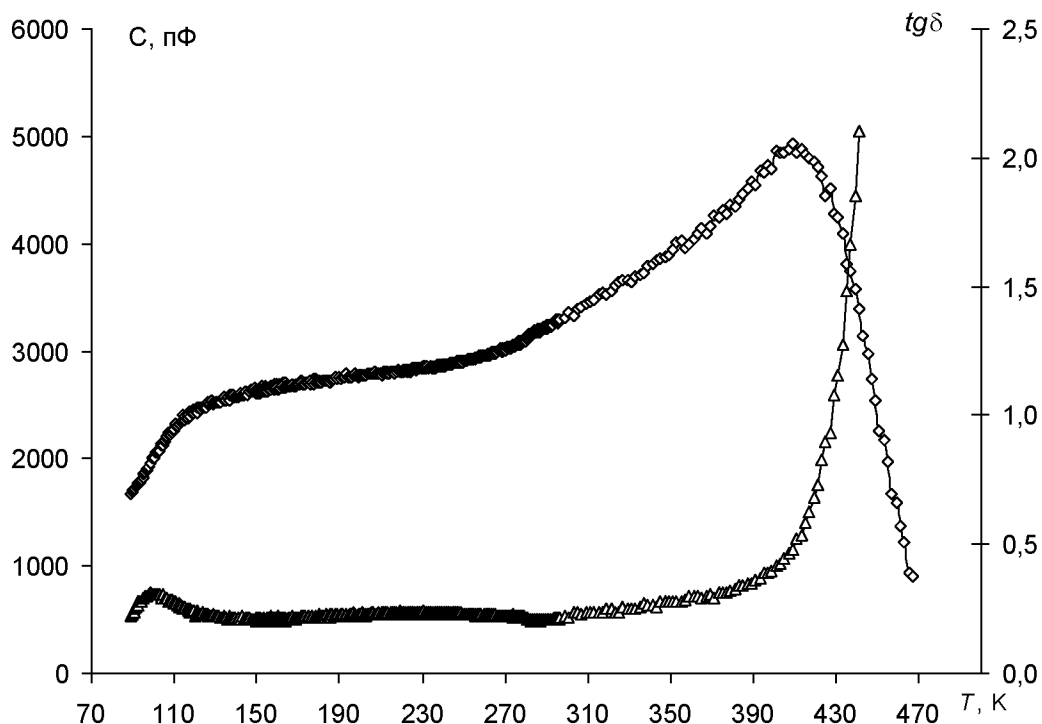


Рис. 3.2.3. Температурные зависимости емкости C (левая ось, \square) и $\text{tg} \delta$ (правая ось, Δ) гетероструктуры BaTiO_3/Si при отрицательном смещении 1 В, измеренные в процессе нагрева

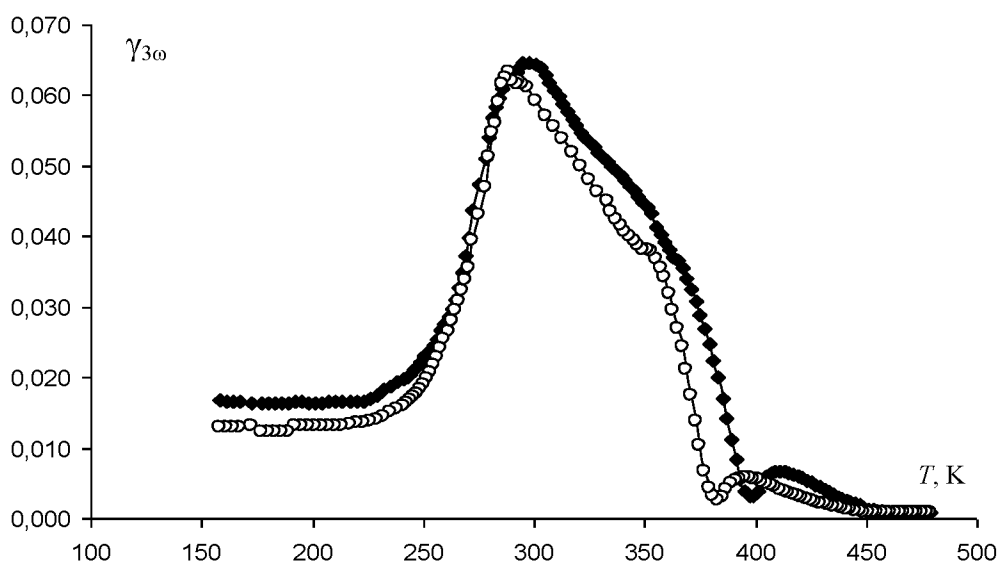


Рис. 3.2.4. Температурная зависимость коэффициента третьей гармоники γ_3 , полученная при отрицательном смещении 1 В. Темные символы – нагрев, светлые символы – охлаждение

Как показано в [217], при переходе в сегнетоэлектрическое состояние нелинейные свойства резко возрастают. При этом минимум коэффициента генерации третьей гармоники наблюдается при температуре Кюри. Таким образом, по данным, приведенным на рисунке 3.2.4, можно определить температуры сегнетоэлектрического перехода в режиме нагрева и охлаждения. Эти температуры приведены в таблице 3.2.1 вместе с данными для монокристалла титаната бария. Видно, что гистерезис при фазовом переходе значительно увеличивается в основном за счет понижения температуры перехода в режиме охлаждения.

Таблица 3.2.1.

BaTiO ₃	T_{c3} , К	T_{c2} , К	T_{c1} , К
Монокристалл	173/183	268/278	391/393
Пленка (70 нм)	176/176	250/284	385/395

Рассмотрим причины, по которым проведенные линейные диэлектрические исследования не выявили структурных переходов из тетрагональной фазы в ромбическую и из ромбической в ромбоэдрическую.

Емкость пленочной слоистой структуры представляет собой последовательное соединение емкости гетероперехода C_{p-n} и емкости пленки титаната бария C_{BT} . Для расчета емкости гетероперехода можно воспользоваться известными формулами [231], дающими в данном случае выражение

$$C_{p-n} = \sqrt{\frac{e\epsilon_0\epsilon_{Si}\epsilon_{BT}N_pN_n}{2(\phi_k - U)(\epsilon_{Si}N_p + \epsilon_{BT}N_n)}}, \quad (3.2.2)$$

где ϕ_k – контактная разность потенциалов, U – напряжение на переходе, ϵ_{Si} и ϵ_{BT} – диэлектрические проницаемости кремния и титаната бария, соответственно, N_p и N_n – число дырок в кремнии и электронов в титанате бария, соответственно.

На основе проведенных измерений проводимости кремниевой подложки показано, что при комнатной температуре для кремния $N_p \sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$

и $\epsilon_{Si} \approx 12$. Для монокристаллов титаната бария, подвергнутых отжигу в атмосфере кислорода при низком давлении, при комнатной температуре плотность носителей заряда и диэлектрическая проницаемость имеют большие величины: $N_n \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и $\epsilon_{BT} \approx 10^3$. Вследствие этого соотношение (3.2.2) можно привести к виду:

$$C_{p-n} \approx \sqrt{\frac{e\epsilon_0\epsilon_{Si}N_p}{2(\varphi_k - U)}}. \quad (3.2.3)$$

Отсюда следует, что емкость гетероперехода слабо зависит от ϵ_{BT} . Емкость образца с учетом емкости пленки титаната бария имеет вид:

$$C = \frac{C_{BT}C_{p-n}}{C_{BT} + C_{p-n}}. \quad (3.2.4)$$

За счет большой величины диэлектрической проницаемости емкость пленки титаната бария превышает емкость гетероперехода, так что $C \approx C_{p-n}$ и слабо зависит от проницаемости сегнетоэлектрической пленки. Известно, что пики на кривой температурной зависимости диэлектрической проницаемости при фазовых переходах из тетрагональной в ромбическую фазу и из ромбической в ромбоэдрическую фазу для объемного BaTiO_3 значительно слабее пика при сегнетоэлектрическом переходе [230]. Вследствие этого, хотя пик диэлектрической проницаемости при температуре Кюри еще виден при измерении емкости последовательного соединения гетероперехода и пленки титаната бария, диэлектрические аномалии в области двух других фазовых переходов могут быть не заметны. Поэтому для выявления существования низкотемпературных фазовых переходов в пленке титаната бария нами были проведены диэлектрические исследования и измерения проводимости в геометрии, при которой оба электрода наносились на свободную поверхность сегнетоэлектрической пленки (вставка рисунок 3.2.5).

На рисунке 3.2.5 приведены зависимости удельной проводимости $\sigma(T)$ для пленки титаната бария и подложки кремния. Измерение сопротивления пленки осуществлялось при малом напряжении $\sim 0,1 \text{ В}$, в результате чего

гетеропереход был закрыт и подложка не влияла на характеристики пленки. Сопротивление кремневой подложки измерялось в отсутствии пленки титаната бария. Измерения проводились на частоте 1 кГц.

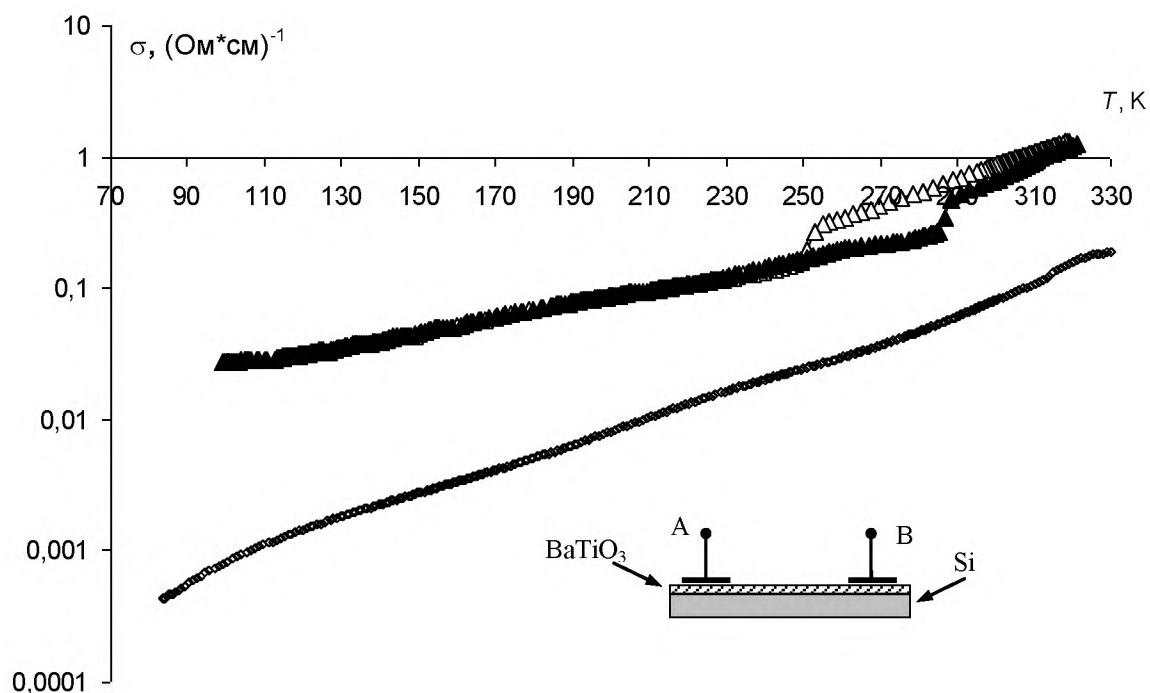


Рис. 3.2.5. Зависимость удельной электропроводности σ пленки BaTiO_3 (Δ) и кремневой подложки (\diamond) от температуры. Темные символы – нагрев, светлые символы – охлаждение. На вставке показано расположение электродов

На температурной зависимости удельной проводимости для пленки титаната бария видны скачок при фазовом переходе между ромбической и тетрагональной фазами и гистерезис при нагреве и охлаждении. Аналогичные скачки наблюдались при фазовом переходе в проводящих монокристаллах титаната бария и в керамике [232], и объяснялись влиянием анизотропии проводимости в тетрагональной фазе, что при перестройке кристаллической структуры и изменении направления спонтанной поляризации приводит к скачку электропроводности. Таким образом, измеряя электропроводность, можно определять температуры фазового перехода. Как будет показано ниже, полученные из электропроводности температуры перехода совпадали с температурами перехода, найденными по диэлектрическим измерениям. Температуры фазового перехода тетрагональная – ромбическая фазы приведены в таблице 3.2.1, где T_{c1} , T_{c2} ,

T_{c3} температуры фазовых переходов между кубической и тетрагональной, тетрагональной и ромбической, ромбической и ромбоэдрической фазами соответственно в процессе охлаждения-нагрева.

Зависимости емкости планарного конденсатора на частоте 10 кГц и коэффициента третьей гармоники от температуры в интервале 100-300 К показаны на рисунке 3.2.6. Из зависимости $C(T)$ следует, что для выбранной геометрии расположения электродов фазовый переход тетрагональная – ромбическая фаза хорошо виден на температурной зависимости емкости и имеет большой температурный гистерезис (в три раза шире, чем для монокристаллов). Температуры перехода совпадают с температурами, полученными из измерений электропроводности. Фазовый переход ромбическая-ромбоэдрическая фазы на графике зависимости емкости от температуры не наблюдается.

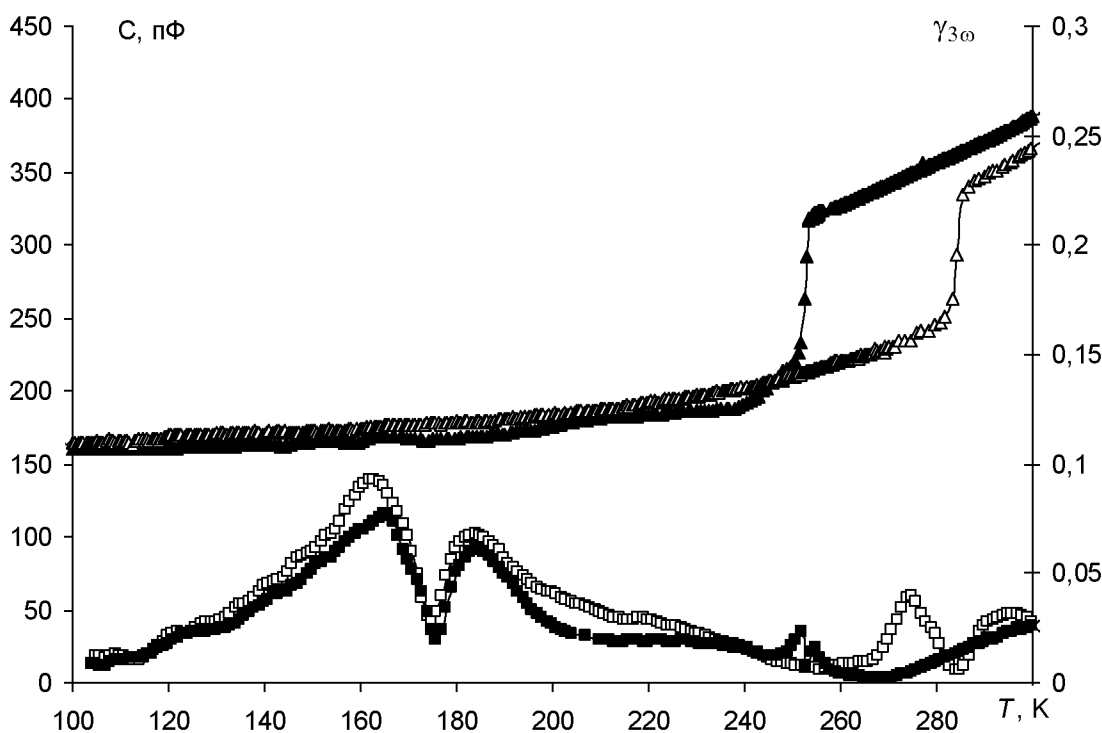


Рис. 3.2.6. Температурные зависимости емкости C на частоте 10 кГц (левая ось, Δ) и коэффициента третьей гармоники γ_3 (правая ось, \square) при планарной геометрии электродов. Темные символы – охлаждение, светлые – нагрев

Значение эффективной диэлектрической проницаемости пленки BaTiO_3 , рассчитанное из емкости планарного конденсатора [233], на частоте

10^4 Гц составляет: $\sim 5 \cdot 10^7$ при температуре 100 К и $\sim 2 \cdot 10^8$ при температуре 300 К; на частоте 10^6 Гц это значение уменьшается в 1,2 раза для температуры 100 К и в 1,4 раза для 300 К, в то время, как для монокристаллического титаната бария $\varepsilon \sim 10^4$. Зависимость $\text{tg}\delta(T)$ на разных частотах показана на рисунке 3.2.7.

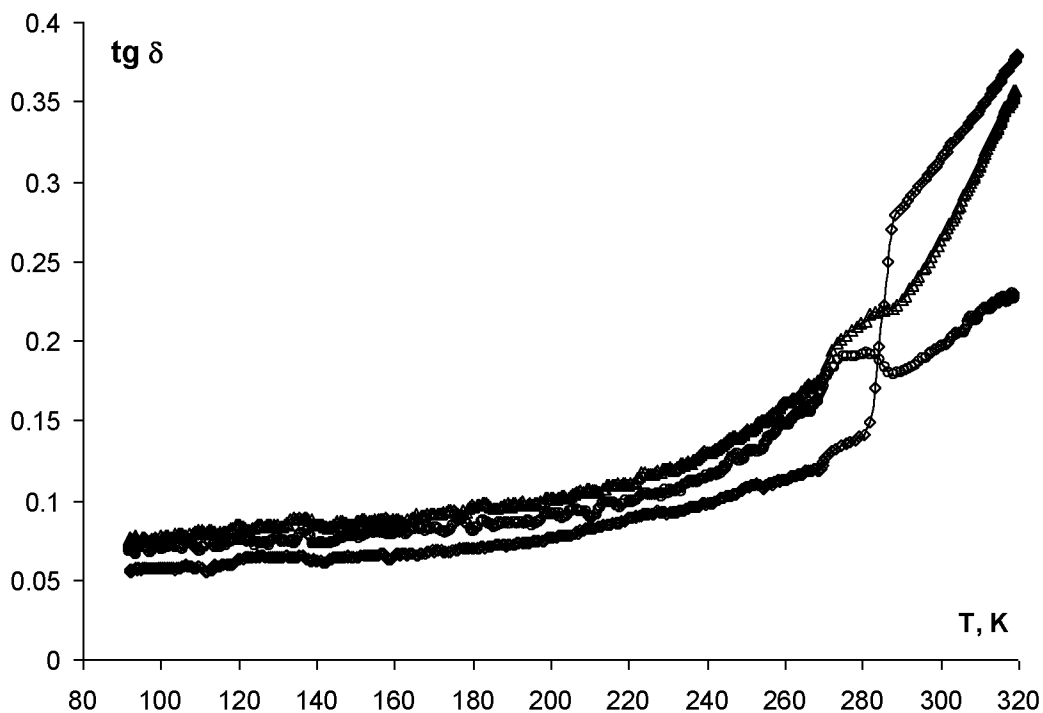


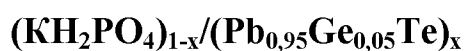
Рис. 3.2.7. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ для планарного конденсатора на разных частотах: 10 кГц (Δ), 100 кГц (\circ), 1 МГц (\diamond)

Можно предположить, что большие значения эффективной диэлектрической проницаемости и частотная дисперсия связаны со структурой пленок, полученных методом импульсно-лазерного осаждения. Такие пленки являются поликристаллическими и, как уже отмечалось, проводящими. Свободные носители концентрируются на границах зерен, что приводит к возрастанию эффективной диэлектрической проницаемости и частотной дисперсии.

Для коэффициента третьей гармоники аномалия в области фазового перехода между ромбической и ромбоэдрической фазами хорошо видна при температуре 176 К. Причем для данного перехода температурный гистерезис в пленке титаната бария практически отсутствует (рис. 3.2.6).

Таким образом, как показали результаты проведенных исследований, пленки BaTiO_3 , полученные методом импульсного лазерного осаждения, являются поликристаллическими мелкозернистыми и имеют достаточно высокую проводимость $\sim 0,1-1 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$. Свободные носители заряда концентрируются на границах зерен, в результате чего возникает Максвелл-Вагнеровская поляризация, приводящая к возрастанию эффективной диэлектрической проницаемости и низкочастотной дисперсии. Различия температур фазовых переходов в пленке и монокристалле сводятся преимущественно к расширению температурного гистерезиса для двух высокотемпературных фазовых переходов и схлопыванию гистерезиса при низкотемпературном переходе. Можно предположить, что изменения в характере фазовых переходов могут быть обусловлены как проводимостью, так и возможными механическими напряжениями в пленке, вызванными различием постоянных решеток титаната бария и кремния.

3.3. Диэлектрические свойства сегнетоэлектрических композитов



Как отмечалось в первой главе, неоднородные сегнетоэлектрические микро- и наноструктуры по сравнению с однородными становятся более перспективными для технических применений, в связи с чем растет интерес к изучению их свойств. Данный параграф посвящен исследованию композитов $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te})_x$ с целью установления зависимости диэлектрических свойств от наличия проводимости и взаимного влияния компонент.

Для исследования были выбраны образцы поликристаллического KH_2PO_4 ; керамики $\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}$ и композиты на их основе: $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{0,8}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te})_{0,2}$, $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{0,7}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te})_{0,3}$ и $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{0,6}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te})_{0,4}$. Образцы имели форму таблеток, которые готовились путем прессования механических смесей исходных компонент. В качестве электродов использовалась индий-галлиевая эвтектика (см. параграф 2.1).

Для измерения электрических свойств применялся цифровой измеритель иммитанса E7-25. Измерения проводились в режиме охлаждения и нагрева в диапазоне от 80 до 300 К со скоростью 1 К/мин. Амплитуда измерительного напряжения составляла 0,7 В. Для измерения температуры использовался медный термометр-сопротивление.

На рисунке 3.3.1 приведен температурный ход действительной части диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ для керамики $\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}$. Как показали исследования, для этого состава наблюдается сильное размытие фазового перехода и существенная зависимость ϵ' от частоты. На частоте 10^4 Гц значение $\epsilon'(T_c)$ составляет примерно $1,5 \cdot 10^5$ при $\text{tg}\delta(T_c) \approx 24$; на частоте 10^5 Гц – $\epsilon'(T_c) \approx 1,38 \cdot 10^5$ при $\text{tg}\delta(T_c) \approx 2,4$; на частоте 10^6 Гц – $\epsilon'(T_c) \approx 8,8 \cdot 10^4$ при $\text{tg}\delta(T_c) \approx 1,36$. Максимум при 122 К соответствует фазовому переходу; аномалии на низких частотах обусловлены наличием нецентральной примеси германия, как было показано в [234].

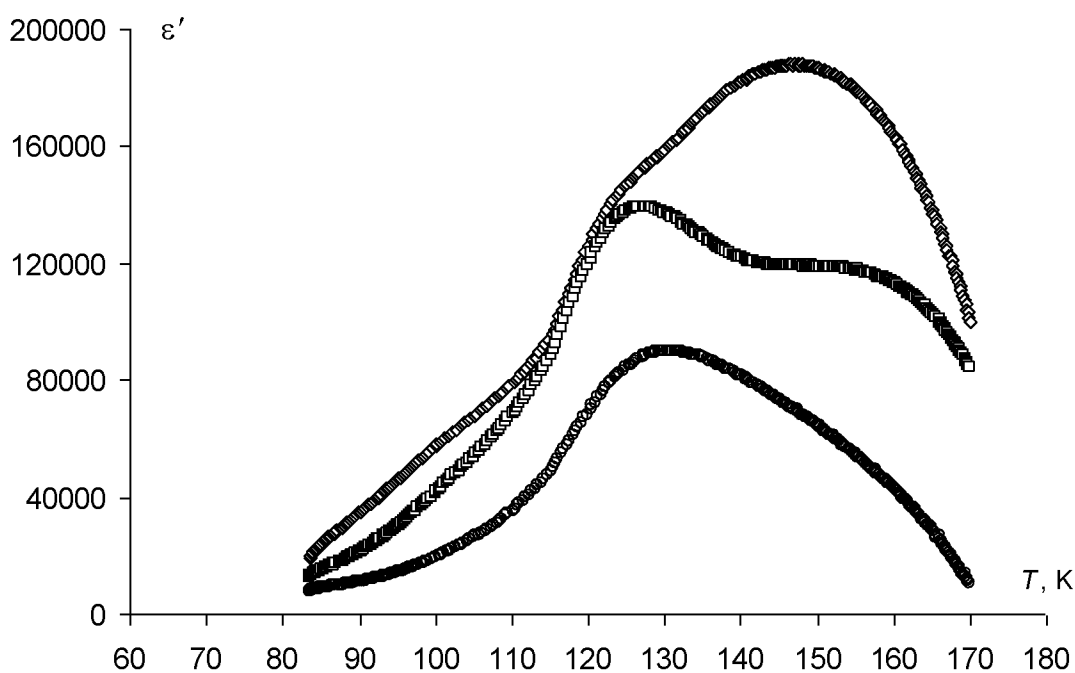


Рис. 3.3.1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}$ на разных частотах: 10 кГц (◇), 100 кГц (□), 1 МГц (○)

Для композитов $(\text{KN}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te})_x$ диэлектрическая проницаемость с увеличением x значительно возрастает и сильно зависит от частоты. На частоте 10^6 Гц для состава с $x = 0,2$ значение $\varepsilon'(T_c)$ составляет примерно 220 при $\text{tg}\delta(T_c) \approx 0,21$; для состава с $x = 0,3$ – $\varepsilon'(T_c) \approx 280$ при $\text{tg}\delta(T_c) \approx 0,25$; для состава с $x = 0,4$ – $\varepsilon'(T_c) \approx 450$ при $\text{tg}\delta(T_c) \approx 0,34$. Кроме того, в композитах наблюдается температурный гистерезис фазового перехода, зависящий от состава: для $x = 0,2$ – $\Delta T_c \approx 1$ К; для $x = 0,3$ – $\Delta T_c \approx 1,5$ К; для $x = 0,4$ – $\Delta T_c \approx 2$ К. На рисунке 3.3.2 представлены зависимости $\varepsilon'(T)$ для образца $(\text{KN}_2\text{PO}_4)_{0,7}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te})_{0,3}$ в режиме нагрева и охлаждения. На рисунке 3.3.3 представлены зависимости $\varepsilon'(T)$ для образца $(\text{KN}_2\text{PO}_4)_{0,7}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te})_{0,3}$ на разных частотах и для сравнения зависимость $\varepsilon'(T)$ поликристаллического образца KDP. Фазовый переход для KDP наблюдается при 123 К, а диэлектрическая проницаемость в максимуме достигает порядка 50 и в пределах 10^3 - 10^6 Гц не зависит от частоты.

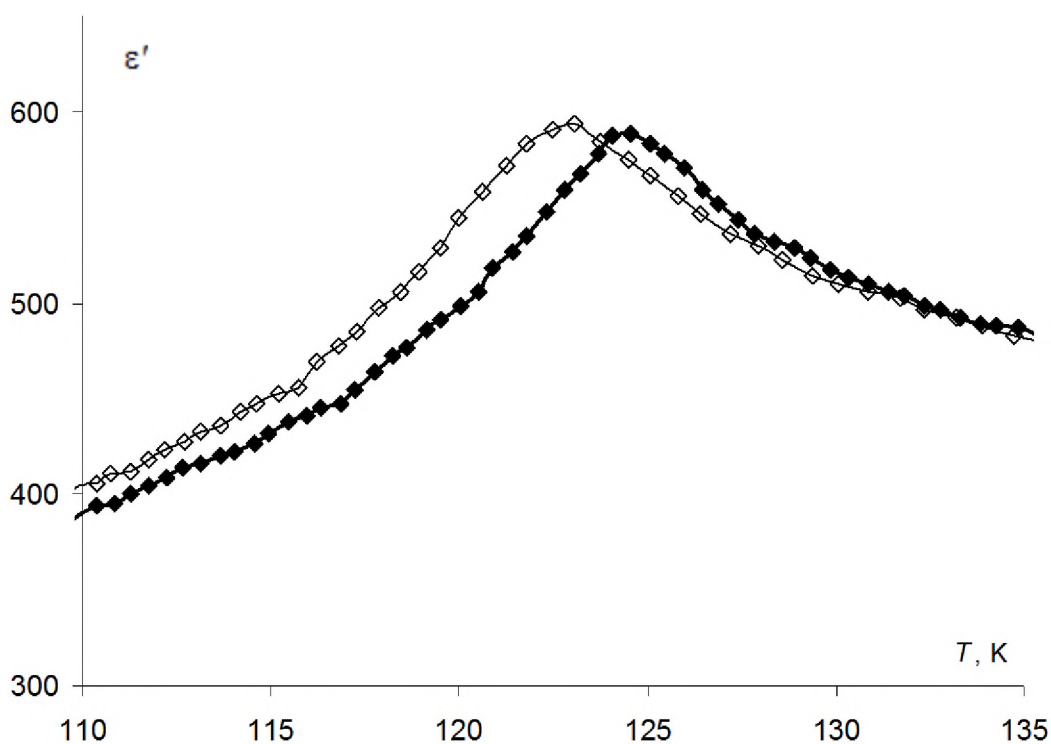


Рис. 3.3.2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для образца $(\text{KN}_2\text{PO}_4)_{0,7}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te})_{0,3}$ в режиме нагрева (◆) и охлаждения (◇)

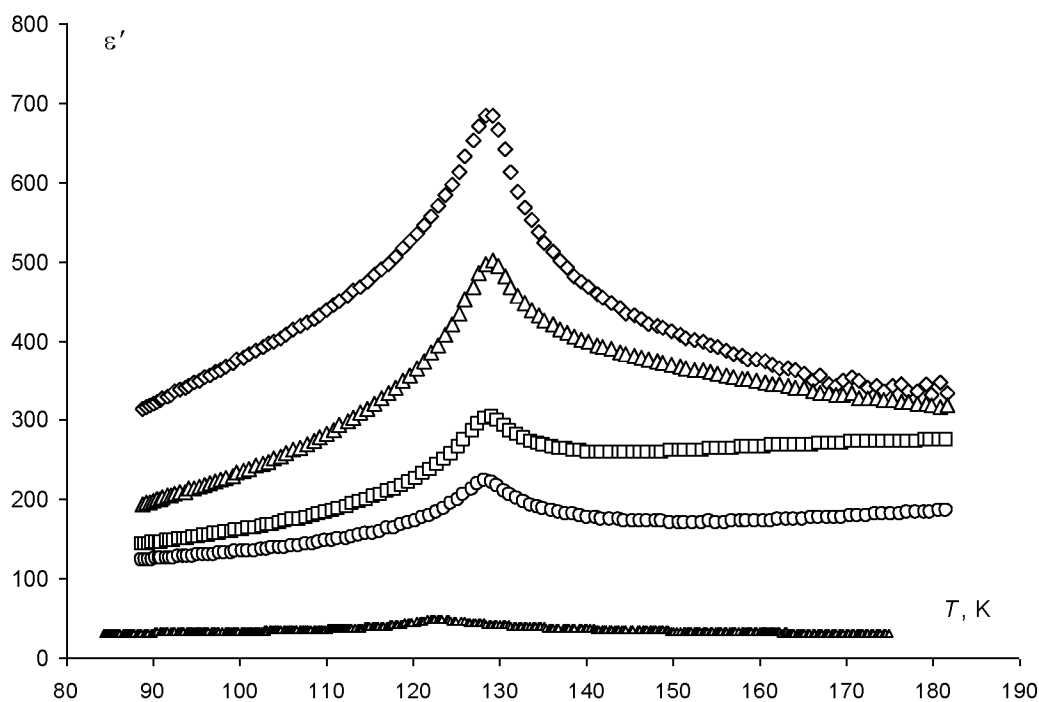


Рис. 3.3.3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для поликристаллического образца KDP (◆) и образца $(\text{K}_2\text{PO}_4)_{0,7}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te})_{0,3}$ на разных частотах: 1 кГц (◇), 10 кГц (□), 100 кГц (Δ), 1 МГц (○)

Подобная частотная зависимость прослеживается и для $\text{tg}\delta$ диэлектрических потерь (рис. 3.3.4), с ростом частоты он значительно уменьшается для всех образцов, в которых имеется $\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}$.

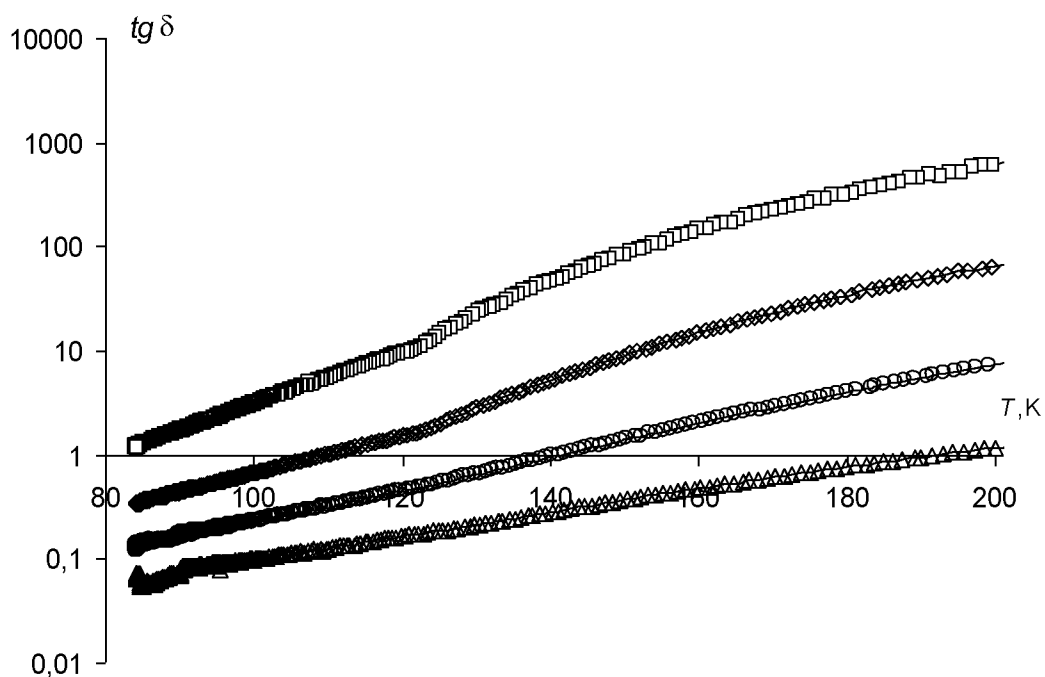


Рис. 3.3.4. Температурная зависимость $\text{tg}\delta$ для образца $(\text{K}_2\text{PO}_4)_{0,7}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te})_{0,3}$ при нагревании на разных частотах: 1 кГц (□), 10 кГц (◇), 100 кГц (○), 1 МГц (Δ)

На рисунке 3.3.5 приведена температурная зависимость коэффициента $\varphi(T) = \Delta\varepsilon'(x)/\Delta x$ для образца $(\text{KN}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te})_x$. Коэффициент φ характеризует степень влияния добавки $\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}$ на эффективную диэлектрическую проницаемость композита. Как следует из рисунка, в сегнетоэлектрической фазе на частоте 10 кГц коэффициент φ больше, чем в параэлектрической фазе, а функция $\varphi(T)$ напоминает зависимость спонтанной поляризации от температуры. На частоте 1 МГц значения φ в сегнетоэлектрической и параэлектрической фазах примерно равны, что говорит о присутствии дополнительного механизма поляризации на низких частотах в сегнетоэлектрической фазе.

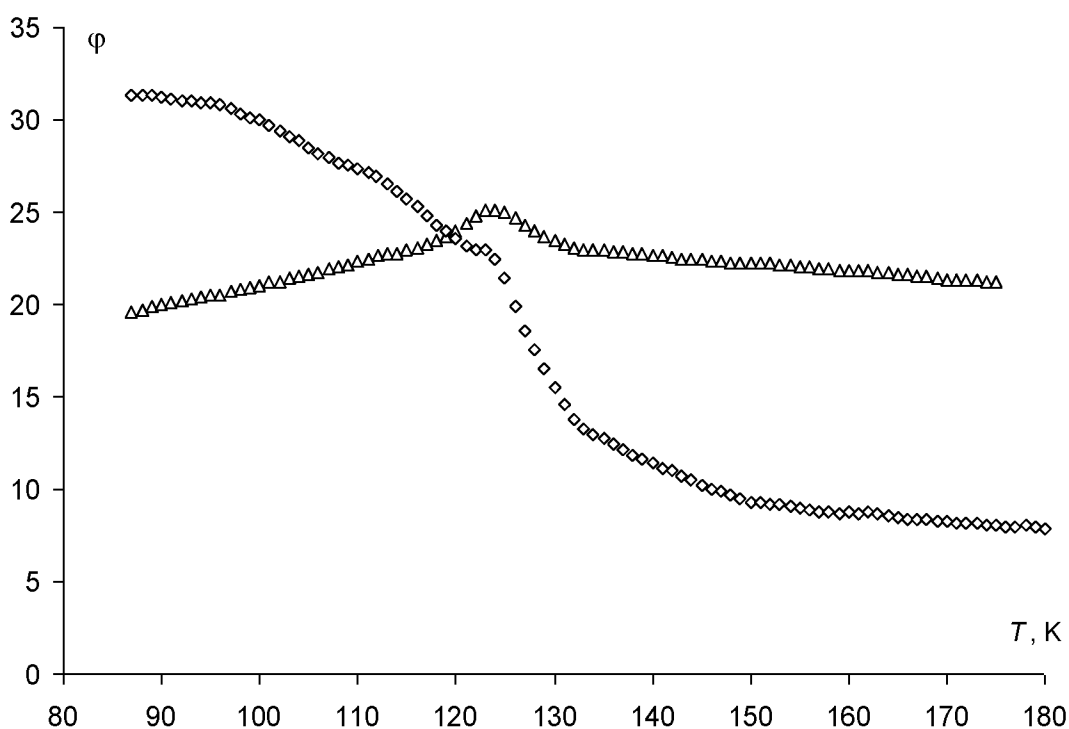


Рис. 3.3.5. Температурные зависимости $\varphi(T)$ для композита $(\text{KN}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te})_x$ на частотах: 1 МГц (Δ), 10 кГц (\diamond)

Основные результаты, полученные в ходе эксперимента с композитами $(\text{KN}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te})_x$, сводятся к следующему: с увеличением доли $\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}$ происходит рост как действительной, так и мнимой частей диэлектрической проницаемости; коэффициент $\varphi(T) = \Delta\varepsilon'(x)/\Delta x$ на низких частотах в сегнетоэлектрической фазе больше, чем в параэлектрической; фазо-

вый переход размывается и на температурном ходе $\varepsilon'(T)$ появляется гистерезис.

Чтобы объяснить увеличение диэлектрической проницаемости с ростом доли $\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}$, следует учесть, что композитные материалы являются термодинамически неравновесными открытыми системами с развитой сетью внутренних границ раздела и градиентов химических потенциалов между компонентами. Эмиссии электронов или ионов, а также ориентации диполей в поле поверхностных сил, приводят к образованию двойного электрического слоя на межфазной границе. В результате возникает энергетический барьер, определяющий физические процессы на границе фаз [235, 236].

Барьерная поляризация и диэлектрическая проницаемость в параэлектрической фазе для $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te})_x$ определяются площадью контактной поверхности (т.е. размером частиц), концентрацией свободных носителей заряда и соотношением диэлектрических проницаемостей компонент. Вклад свободных носителей в диэлектрическую проницаемость определяется временем релаксации Максвелла ($\tau_M = \varepsilon\varepsilon_0/\sigma$) и дает существенный вклад на частотах $f \leq 1/\tau_M$.

Рассматривая диэлектрическую проницаемость при $T < 121$ К, когда $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te})_x$ находится в сегнетоэлектрическом состоянии, необходимо учитывать наличие спонтанной поляризации. В работе [237] при определении величины потенциального барьера на границе сегнетоэлектрик-металл спонтанная поляризация учтена в виде дополнительного вклада:

$$\Delta F = \sqrt{\frac{eP_s}{4\pi\pi_0^2\varepsilon_\infty\varepsilon_{st}}}, \quad (3.3.1)$$

где e – заряд электрона, P_s – спонтанная поляризация, ε_{st} – статическая диэлектрическая проницаемость, ε_∞ – высокочастотная (оптическая) проницаемость, ε_0 – электрическая постоянная.

При наличии свободных носителей установление спонтанной поляризации в сегнетоэлектрике сопровождается накоплением компенсирующего заряда, который сводит энергию электрического поля образца к минимуму.

Если поляризация соседних зерен не параллельна, то неравный нулю скачок поляризации на границе между зёрнами порождает деполяризующие поля, которые в равновесном состоянии могут компенсироваться свободными зарядами на границе раздела. При этом с изменением спонтанной поляризации вблизи температуры Кюри меняется не только действительная, но и мнимая часть диэлектрической проницаемости. Очевидно, что при высоких частотах электрические свойства определяются свойствами в объёме зёрен, тогда как при низких частотах доминирует эффект граничных слоёв.

Вопрос о температурном гистерезисе $\varepsilon'(T)$ для сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом второго рода неоднократно обсуждался в литературе [13]. Наличие микронеоднородностей в композитах может приводить к нескольким причинам появления температурного гистерезиса:

1) образование механических напряжений и освобождение от них при последовательных циклах нагрева и охлаждения образцов; 2) появление внутренних электрических полей дефектов на границах неоднородностей; 3) экранирование свободными носителями зарядов поляризованных областей микрокристаллов. Для композита $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te})_x$ наиболее вероятными являются вторая и третья причины – появление внутренних электрических полей дефектов и экранирование поляризованных областей микрокристаллов. Температурный гистерезис диэлектрической проницаемости может быть обусловлен и другими причинами. Например, «затягиванием» сегнетоэлектрических доменов в параэлектрическую фазу вследствие закрепления доменных границ дефектами решетки.

Таким образом, проведенные исследования указывают на то, что в сегнетоэлектрических композитах $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te})_x$ диэлектрическая проницаемость с увеличением x значительно возрастает и сильно зависит от частоты. Кроме того, в композитах наблюдается температурный гистерезис фазового перехода, зависящий от состава. Для образца $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te})_x$ температурная зависимость коэффициента

$\varphi(T) = \Delta\varepsilon'(x)/\Delta x$, характеризующего степень влияния добавки $\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}$ на эффективную диэлектрическую проницаемость композита, в сегнетоэлектрической фазе на низких частотах больше, чем в параэлектрической фазе, а функция $\varphi(T)$ напоминает зависимость спонтанной поляризации от температуры. На частоте 1 МГц значения φ в сегнетоэлектрической и параэлектрической фазах примерно равны. Это говорит о присутствии дополнительного механизма поляризации (с большими временами релаксации), связанного с накоплением свободных носителей на границах доменных стенок и зёрен, компенсирующих спонтанную поляризацию.

3.4. Калориметрические исследования сегнетоэлектриков в порах металлических матриц

Интерес к металлическим матрицам обусловлен тем, что в проводящих матрицах исключается электрическое взаимодействие между отдельными полярными частицами и электрическое поле отдельных частиц экранировано, что ведет к изменению свободной энергии системы. При исследовании сегнетоэлектриков в металлических матрицах нельзя пользоваться электрическими методами в связи с чем, был использован калориметрический метод. В данном параграфе приводятся результаты исследования сегнетоэлектрических фазовых переходов KNO_3 , NaNO_2 и TGS в матрицах из пористого тантала (рис. 2.1.1) методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Методика ДСК подробнее изложена в параграфе 2.4.

Экспериментальная установка (рис. 2.4.1) позволяла проводить измерения в температурном интервале от 293 К до 573 К. Скорость нагрева-охлаждения составляла 2 К/мин, разрешение – порядка 5 мкВт. Измерения осуществлялись в автоматическом режиме с записью на компьютер с интервалом в 1 с.

Результаты измерений поликристаллического нитрата калия и нитрата калия в матрице из пористого тантала методом сканирующей калориметрии при охлаждении после первого прогрева образцов до температуры 453 К приведены на рисунке 3.4.1. Как можно заключить из графика для KNO_3 в порах происходит расширение области существования сегнетоэлектрического состояния, при этом температура $T_{\text{II-III}}$ снижается с 395 К до 392 К, а $T_{\text{III-I}}$ – от 375 К до 366 К.

Результаты калориметрических исследований для образцов поликристаллического NaNO_2 и NaNO_2 в металлической пористой матрице показаны на рисунке 3.4.2. На представленных графиках можно заметить, что для NaNO_2 в матрице наблюдается сдвиг температуры фазового перехода в область более низких температур (от 435 К для объемного до 431 К для NaNO_2 в порах).

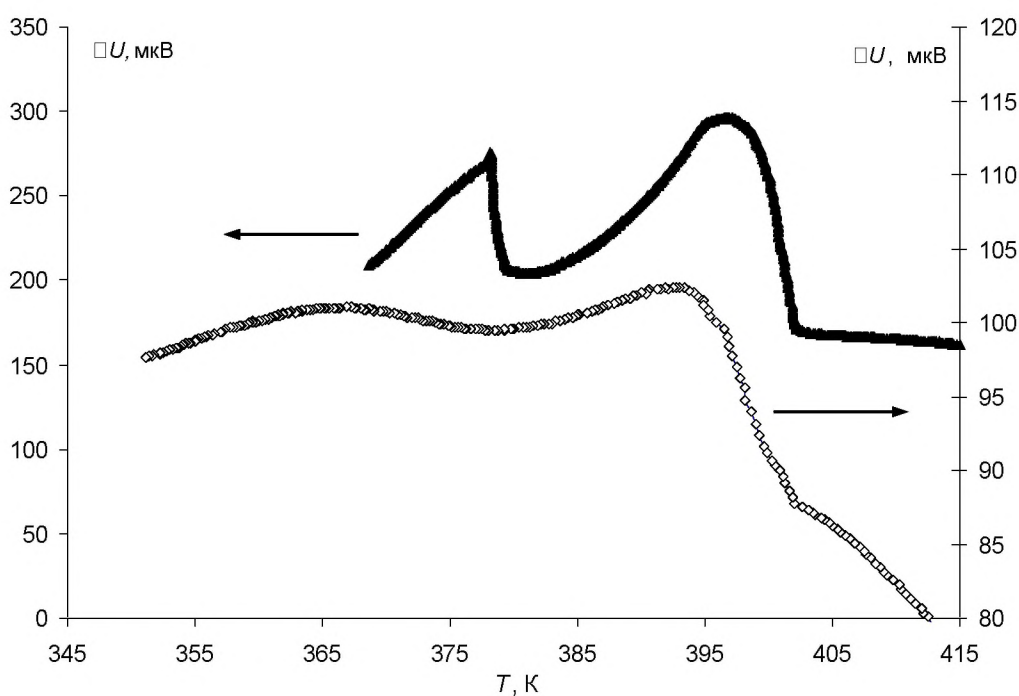


Рис. 3.4.1. Значение дифференциальной термоэдс для поликристаллического KNO_3 (▲) и KNO_3 в порах (◇) металлической матрицы при охлаждении от 453 К

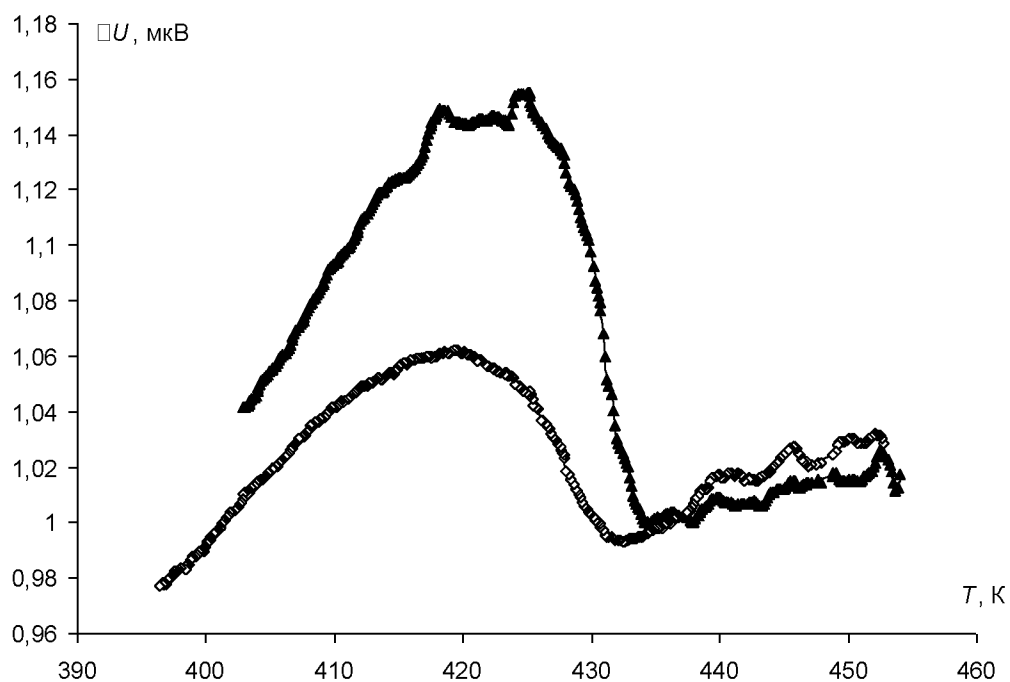


Рис. 3.4.2. Температурная зависимость термоэдс для NaNO_2 объемного (\blacktriangle) и внедренного в матрицу (\diamond)

На рисунке 3.4.3 представлена температурная зависимость термоэдс для образцов объемного поликристаллического TGS и TGS в танталовой проводящей матрице.

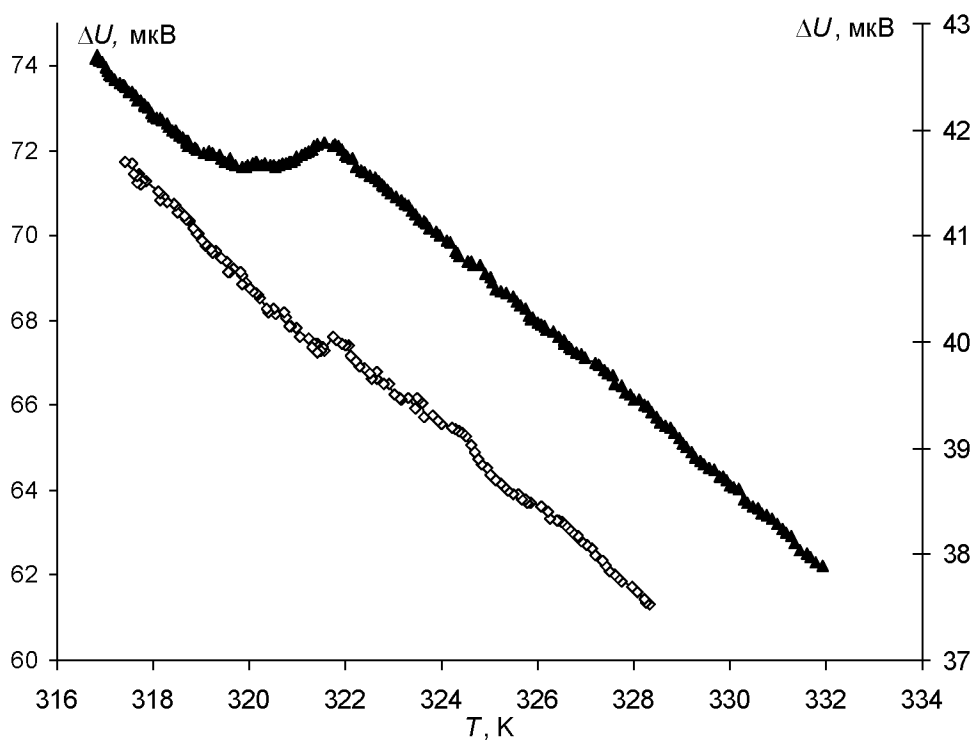


Рис. 3.4.3. Температурная зависимость термоэдс для TGS объемного (\blacktriangle) и внедренного в матрицу (\diamond)

Из графиков видно, что у образца триглицинсульфата, внедренного в проводящую матрицу, аномалия теплоемкости наблюдается при той же температуре (322 К), как и у объемного поликристаллического образца. Размытие фазового перехода для данной матрицы не происходит, что говорит об отсутствии влияния размерных эффектов.

Как было показано в первой главе, наличие свободных носителей заряда приводит к изменениям температуры Кюри, температурного гистерезиса, спонтанной поляризации, спонтанной деформации, диэлектрических и пьезоэлектрических свойств. Наиболее полно эти вопросы освещены в монографии В.М. Фридкина [12, 27, 31]. В [12] было показано, что добавочная энергия, связанная с возбуждением неравновесных носителей, равна $nE_g(P)$, где n – концентрация, а E_g – ширина запрещенной зоны, так что свободная энергия кристалла записывается в виде

$$F = F_0 + \alpha P^2 + (\beta/2)P^4 + \dots + nE_g(P). \quad (3.4.1)$$

Это ведет к снижению температуры перехода на величину

$$\Delta T_c = \frac{\Delta E_g C}{\pi P_s^2} n, \quad (3.4.2)$$

где ΔE_g – изменение ширины запрещенной зоны при фазовом переходе первого рода, C – константа Кюри-Вейсса.

Для понимания полученных в работе результатов необходимо рассмотреть массив частиц, находящихся на некотором расстоянии друг от друга. Свободная энергия Гиббса такой системы может быть записана в виде суммы энергии частиц и энергии их связи. Однако для металлической матрицы энергией электрического взаимодействия частиц можно пренебречь, но необходимо учесть дополнительный вклад, обусловленный поверхностной энергией взаимодействия частиц с матрицей, соответствующие граничные условия и деполяризующее поле. Таким образом, свободную энергию сегнетоэлектрика в матрице можно записать в виде суммы объемной и поверхностной энергий:

$$F = \sum_i \int_{V_i} \left(F_{0i} + \frac{1}{2} \alpha P_i^2 + \frac{1}{4} \beta P_i^4 + \frac{1}{2} \delta (\nabla P_i)^2 \right) dv_i + \sum_i \int_{S_i} \Delta F_{S_i} dS_i \quad (3.4.3)$$

где P_i – поляризация частицы, которая является функцией температуры T и координат, ΔF_{S_i} – учитывает поверхностный вклад:

$$\int_{S_i} \Delta F_{S_i} dS_i = \int_{S_i} \sigma_i dS_i + \int_{S_i} \varphi_i \delta_i dS_i + \int_{S_i} \mu_i dN_i, \quad (3.4.4)$$

σ_i – поверхностное натяжение, S_i – площадь поверхности частицы, φ_i – электрический потенциал, δ_i – плотность поверхностного заряда, μ_i , N_i – химический потенциал и число частиц в системе i -го компонента. Первое слагаемое в (3.4.4) учитывает механическое зажатие частиц в порах, которое может приводить как к снижению, так и к повышению температуры фазового перехода в зависимости от сжатия или растяжения кристаллической решетки [238]. Второе слагаемое учитывает образование двойного слоя на границе раздела за счет экранирования поля частиц металлической матрицей. Третье слагаемое учитывает разницу работ выхода электрона из металлической матрицы и сегнетоэлектрика и приводит к появлению дополнительного электрического поля на границы раздела сегнетоэлектрик – металл.

Учет энергии ΔF_s дает значительный вклад в общую энергию систем с высокоразвитой поверхностью межфазных границ и уменьшает эффективное электрическое поле в частицах, что может приводить к изменению спонтанной поляризации и сдвигу фазовых переходов. Изменение температуры Кюри при изменении потенциала Гиббса согласно теории Ландау – Гинзбурга – Девоншира будет определяться соотношением:

$$\tilde{T}_c = T_c - \frac{1}{\alpha_0} \int_S \Delta F_{S_i} dS \quad (3.4.5)$$

Наиболее существенный вклад в изменение T_c может давать экранирование поля, которое ведет к перестройке доменной структуры частиц и образованию встречных доменов. При этом плотность поверхностных зарядов δ_i при экранировании, согласно законам электродинамики, должна определяться величиной спонтанной поляризации

сегнетоэлектрика ($\delta_i = P_n$). Кроме этого, согласно (3.4.5), сдвиг температуры Кюри будет обратно пропорционален α_0 , или прямо пропорционален константе Кюри-Весса C . А так как результирующая энергия увеличивается, это приводит к снижению температуры фазового перехода.

Таким образом, отсутствие сдвига температуры фазового перехода для TGS может быть обусловлено малым изменением энергии электрического поля при взаимодействии частиц TGS с матрицей. Для TGS значение спонтанной поляризации $P_s = 2,8 \text{ мкК/см}^2$ и константы Кюри-Весса $C = 3,2 \cdot 10^3 \text{ К}$, в то время как для KNO_3 $P_s = 6,3 \text{ мкК/см}^2$ и $C = 4,3 \cdot 10^3 \text{ К}$ а, для NaNO_2 $P_s = 8 \text{ мкК/см}^2$ и $C = 5,0 \cdot 10^3 \text{ К}$ [13].

Полученные результаты свидетельствуют о том, что не только свободные электроны в самих сегнетоэлектриках, но и электроны металлической пористой матрицы, экранируя спонтанную поляризацию частиц, приводят к сдвигу фазовых переходов в сегнетоэлектриках [239].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследованы линейные и нелинейные диэлектрические свойства проводящих сегнетоэлектрических материалов: монокристаллов $\text{KNbO}_3(\text{Sm})$; гетероструктур на основе пленок BaTiO_3 (n -типа) и кремниевых подложек (p -типа); проводящих композитов $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te})_x$ ($x = 0,2; 0,3; 0,4$); калориметрические свойства композитов на основе пористых металлических матриц с внедренными сегнетоэлектриками KNO_3 , NaNO_2 и TGS. В ходе выполнения работы были получены следующие результаты:

1. Установлено, что наличие свободных носителей в монокристаллах KNbO_3 приводит к значительному росту как действительной, так и мнимой частей диэлектрической проницаемости. Диэлектрическая проницаемость при нагреве и охлаждении имеет различные значения. Модуль относительного изменения диэлектрической проницаемости $\delta_\varepsilon(T) = (|\varepsilon'_{\text{heat}} - \varepsilon'_{\text{cool}}|)/\varepsilon'_{\text{heat}}$ в первом приближении повторяет ход $P_s(T)$. Время эволюции кристалла в первоначальное состояние зависит от концентрации свободных носителей, максимальной температуры нагрева и скорости вывода системы из равновесного состояния.
2. Исследованы вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики гетероструктур на основе n -типа пленок BaTiO_3 и p -типа кремниевых подложек (100), изготовленных методом импульсно-лазерного осаждения. Показано, что нелинейные свойства тонкопленочных гетеропереходов BaTiO_3/Si выражены сильнее, чем у классических p - n переходов, но существенно зависят от температуры и имеют максимум вблизи фазового перехода для объемного BaTiO_3 .
3. Из анализа температурной зависимости диэлектрической проницаемости и амплитуды третьей гармоники пленок BaTiO_3 на кремниевой подложке обнаружен сдвиг фазовых переходов. Для верхнего фазового перехода (кубическая – тетрагональная фаза) температура составляет 395 К при нагреве и 385 К при охлаждении. Для второго перехода (тетрагональная –

ромбическая фаза) температура составляет 284 К при нагреве и 250 К при охлаждении. Для третьего (ромбическая – ромбоэдрическая фаза) температуры фазового перехода при нагреве и при охлаждении совпадают и составляют 176 К.

4. Изучено влияние включений макроскопических частиц $\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}$ на сегнетоэлектрические свойства композитов $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te})_x$ ($x = 0,2; 0,3; 0,4$). Показано, что с увеличением доли $\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}$ происходит рост как действительной, так и мнимой частей диэлектрической проницаемости; коэффициент $\varphi(T) = \Delta\varepsilon'(x)/\Delta x$ на низких частотах в сегнетоэлектрической фазе больше, чем в параэлектрической; фазовый переход размывается и на температурном ходе $\varepsilon'(T)$ появляется гистерезис.
5. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы фазовые переходы для объемных сегнетоэлектриков и сегнетоэлектриков в порах металлических матриц (2-20 мкм). Показано, что для KNO_3 в порах за счет разного сдвига фазовых переходов происходит расширение области существования сегнетоэлектрической фазы с 20 до 26 К. Для NaNO_2 температура фазового перехода снижается на $\Delta T \approx 4$ К. Для TGS в металлической матрице изменение температуры перехода не наблюдалось.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что наличие свободных носителей заряда в неоднородных сегнетоэлектрических структурах приводит к экранированию спонтанной поляризации и, как следствие, к изменению диэлектрических свойств и температуры Кюри.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ландау, Л.Д. К теории фазовых переходов I / Л.Д. Ландау //Собрание трудов. – Т.1. – М.: Наука. – 1969. – С. 23-252.
2. Ландау, Л.Д. К теории фазовых переходов II /Л.Д. Ландау //Собрание трудов. – Т.1. – М.: Наука. – 1969. – С. 25-261.
3. Гинзбург, В. Л. Теория сегнетоэлектрических явлений /В. Л. Гинзбург //УФН. – 1949. – Т.38. – №4. – С. 490-525.
4. Гинзбург, В.Л. Несколько замечаний о фазовых переходах второго рода в микроскопической теории сегнетоэлектриков / В.Л. Гинзбург // ФТТ. – 1960. – Т.2. – С. 2031-2033.
5. Devonshire, A.F. Theory of ferroelectrics // Adv. Phys. – 1954. – V.3. – №1. – P. 85-130.
6. Андерсон, П.В. Качественные соображения относительно статистики фазового перехода в сегнетоэлектриках типа BaTiO₃ /П.В. Андерсон //Физика диэлектриков: Труды II Всесоюзной конф. – М.: Изд-во АН СССР. – 1960. – С. 290-296.
7. Cochran, W. Crystal stability and the theory of ferroelectricity/W. Cochran //Phys. Rev. Lett. – 1959. – V.3. – №9. – P. 412-414.
8. Cochran, W. Crystal stability and ferroelectric theory II Piezoelectric crystals / W. Cochran //Adv. Phys. – 1961. –V.10. – P. 401.
9. Kristoffel, N. Displacive vibronic phase transitions in narrow-gap semiconductors/ N. Kristoffel, P. Konsin //Phys. Stat. Sol. – 1968. – V.28. – P. 732-739.
10. Консин, П.И. К зависимости частот мягких сегнетоэлектрических мод от электрического поля/ П.И. Консин, Н.Н. Кристофель //ФТТ. – 1968. – Т.10. – №7. – С. 2250-2252.

11. Берсукер, И.В. Межзонная теория спонтанной поляризации кристаллов и сегнетоэлектрические фазовые переходы/ И.В. Берсукер, Б.Г. Бехтер //Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1969. – Т.33. – С. 199-203.
12. Фридкин, В.М. Сегнетоэлектрики – полупроводники / В.М. Фридкин – М.: Наука. – 1976. – 408 с.
13. Лайнс, М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / М. Лайнс, А. Гласс // Перевод с английского под редакцией В.В. Леманова, Г.А. Смоленского. – М.: Мир. – 1981. – 736 с.
14. Смоленский, Г.А. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики /Г.А. Смоленский [и др.]. – М.: Наука. – 1971. – 476 с.
15. Бурсиан, Э.В. Нелинейный кристалл титанат бария/ Э.В. Бурсиан. – М.: Наука. – 1974. – 295 с.
16. Гинзбург, В.Л. Фазовые переходы в сегнетоэлектриках (несколько исторических замечаний) / В.Л. Гинзбург // УФН. – 2001. – Т.171. – №10. – С. 1091-1097.
17. Гинзбург, В.Л. Теория сегнетоэлектрических явлений / В.Л. Гинзбург// УФН. – 1949. – Т.38. – №4. – С. 490-525.
18. Леванюк, А.П. Теория фазовых переходов в сегнетоэлектриках с образованием сверхструктуры, не кратной исходному параметру / А.П. Леванюк, Д.Г. Санников // ФТТ. – 1976. – Т.18. – С. 423-428.
19. Высочанский, Ю.М. Точка Лифшица на диаграммах состояний сегнетоэлектриков / Ю.М. Высочанский, В.Ю. Сливка // УФН. – 1992. – Т.162. – №2. – С. 139-162.
20. Блинц, Р. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Р. Блинц, Б. Жекш Перевод с английского под редакцией Л.А. Шувалова. – М.: Мир. – 1975. – 398 с.
21. Леванюк, Л.И. Несобственные сегнетоэлектрики / Л.И. Леванюк, Д.Г. Санников // УФН. – 1974. – Т.112. – №4. – С. 561-589.

22. Струков, Б.А. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах / Б.А. Струков, А.П. Леванюк – М.: Наука. – 1995. – 302 с.
23. Струков, Б.А. Фазовые переходы в сегнетоэлектрических кристаллах с дефектами // Соросовский Образовательный Журнал. – 1996. – Т.12. – С. 95-101.
24. Levanyuk, A.P. Defects and Structural Phase Transitions / A.P. Levanyuk, A.S. Sigov. – N.Y.: Gordon and Breach. – 1988. – 208 p.
25. Qu, B.D. Dielectric susceptibility of ferroelectric thin films / B.D. Qu, P.L. Zhang, Y.G. Wang, C.L. Wang, W.L. Zhong // Ferroelectrics. – 1994. – V.152. – P. 219-224.
26. Fatuzzo, E. Ferroelectricity / E. Fatuzzo, W.J. Merz. – Amsterdam: North-Holland Pub. Co. – 1967. – 289 p.
27. Фридкин, В.М. Фотосегнетоэлектрики / В.М. Фридкин. – М.: Наука. – 1979. – 464 с.
28. Hallers, J.J. On the influence of conduction electrons on the ferroelectric Curie temperature/J.J. Hallers, W.T. Caspers //Phys. St. Sol. – 1969. – V.36. – №2. – P. 587-592.
29. Trunov, N.N. The influence of charge carriers on the transversal mode in ferroelectrics/ N.N. Trunov, E.V. Bursian // Phys. Stas. Sol. (b). – 1974. – V.65. – P. K129-K130.
30. Natterman, Th. On the influence of screening on the ferroelectric Curie Point/ Th. Natterman //Phys. Stas. Sol. (b). – 1972. – V.51. – №1. – P. 395-405.
31. Фридкин, В.М. Некоторые эффекты, обусловленные электрон-фононным взаимодействием при фазовом переходе в сегнетоэлектрике-полупроводнике/ В.М. Фридкин //Письма ЖЭТФ. – 1966. – Т.3. – №6. – С. 252-255.
32. Борн, М. Динамическая теория кристаллических решеток / М. Борн. – Хуан Кунь. – М.: ИЛ. – 1958. – 488 с.

33. Slater, J. The Lorentz correction in barium titanate / J. Slater // Phys. Rev. – 1950. – V.78. – №6. – P. 748-761.
34. Кристофель, Н.Н. Теория вибронных фазовых переходов широкощельных сегнетоэлектриков/ Н.Н. Кристофель, П.И. Консин //ФТТ. – 1971. – Т.13. – №9. – С. 2513-2520.
35. Консин, П.И. О зависимости точки Кюри широкощельного сегнетоэлектрика от неравновесной концентрации носителей/ П.И. Консин, Н.Н. Кристофель //Кристаллография. – 1972. – Т.17. – С. 712-715.
36. Волков, Б.А. Поведение диэлектрической проницаемости полупроводников A^4B^6 при структурных фазовых переходах/ Б.А. Волков, В.П. Кушнир, О.А. Панкратов //ФТТ. – 1982. – Т.24. – №2. – С. 415 -422.
37. Гиршберг, Я.Г. Фазовый переход и параметр порядка в системах с межзонной связью/ Я.Г. Гиршберг, В.И. Тамарченко //ФТТ. – 1976. – Т.18. – №11.– С. 3340-3348.
38. Стурман, Б.И. Фотогальванический эффект в средах без центра инверсии и родственные явления / Б.И. Стурман, В.М. Фридкин. – М.: Наука. – 1992. – 208 с.
39. Белиничер, В.И. Фотоиндуцированные токи в сегнетоэлектриках/ В.И. Белиничер, В.К. Малиновский, Б.И. Стурман //Автометрия. – 1976. – Т.4. – С. 23-28.
40. Ивченко, Е.Л. Фотогальванический эффект в полупроводниках /Е.Л. Ивченко, Г.Е. Пикус // В кн.: Проблемы современной физики. – 1980. – С. 275-293.
41. Гиршберг, Я.Г. Неустойчивость и фазовый переход в системах с межзонным взаимодействием/ Я.Г. Гиршберг, В.И. Тамарченко //ФТТ. – 1976. – Т.18. – №4. – С. 1066-1072.

42. Michel-Calendini, F. Structure de bande titanate de baryum dans sa phase cubique / F. Michel-Calendini, M.G. Mesnard // Phys. St. Sol. (b). – 1971. – V.44. – P. K117-K121.
43. Michel-Calendini, F. Band structure and optical properties of tetragonal BaTiO₃ / F. Michel-Calendini, M.G. Mesnard // Phys. C. – 1973. – V.6. – P. 1709-1722.
44. Gawiller, Ch. Eintlub des electrischen fields auf die fundamentale absorptionsskate von Bariumtitanat/ Ch. Gawiller //Phys. Kond. Materie. – 1967. – V.6. – P. 269-289.
45. Horie, T. Optical behaviours of multidomain single crystal of BaTiO₃ in dependence of temperature/ T. Horie, K. Kawabe, S. Sawada //J. Phys. Soc. Japan. – 1954. – V.9. – P. 823-825.
46. Верховская, К.А. Об аномальном температурном сдвиге края собственного поглощения монокристаллов BaTiO₃ в области фазового перехода / К.А. Верховская, В.М. Фридкин //ФТТ. – 1966. – Т.8. – №6 – С. 1620-1621.
47. Просандеев С.А. Электронное строение цирконата и титаната свинца / С.А. Просандеев, Ю.Ю. Тарасевич, Н.М. Тесленко //Укр. физ. Ж. – 1992. – Т.37. – №5. – С. 712-716.
48. Douillard, L. The electronic structure of KNbO₃: an XPS and XAS study/ L. Douillard, F. Jollet, C. Bellin, M. Gautier, J. P. Duraud //J. Phys.: Condens. Mater. – 1994. – V.6. – №27. – P. 5039-5052.
49. Раевский, Н.П. Фотопроводимость и термостимулированная проводимость монокристаллов KNbO₃ и NaNbO₃/ Н.П. Раевский, М.А.Малицкая и др. //ФТТ. – 1977. – Т.19. – №2. – С. 492-494.
50. Якубовский, М.А. Оптические свойства монокристаллического РbTiO₃ в области края собственного поглощения/ М.А. Якубовский, Л.М. Рабкин и др. //Кристаллография. – 1974. – Т.19. – №4. – С. 873-877.

51. Соболев, В.В. Собственные энергетические уровни соединений $A^{IV}B^{VI}$ / В.В. Соболев. – Кишинев: Штиинца. – 1981. – 284 с.
52. Коржуев, М.А. Теллурид германия и его физические свойства / М.А. Коржуев. – М.: Наука. – 1986. – 103 с.
53. Lovett, D. Semimetals and narrow bandgap semiconductors / D. Lovett – L.: Pion. Int. – 1977. – 256 p.
54. Смит, Р. Полупроводники / Р. Смит. Перевод с англ. Под ред. Н.А. Пенина. – М.: Мир. – 1982. – 589 с.
55. Herman, F. Relativistic band structure of Ge, PbTe, PbSe and PbS/ F. Herman, R.L. Kortum, I.B. Otenburger, J.P. Dyke //J. Phys. – 1968. – V.29. – suppl. 11/12 . – P. C4-64-C4 - 77.
56. Otenburger, I.B. Band structure of the rhombohedrally distorted form of GeTe / I.B. Otenburger, W.E. Rudge //Bull. Amer. Phys. Soc. – 1973. – V.18. – №3. – P. 323BF8.
57. Poladoglou, H.M. Band structure of cubic and rhombohedral GeTe / H.M. Poladoglou, G. Teodonou, N.A. Economou //Lect. Notes. Phys. – 1982. – №152. – P. 221-225.
58. Levis, J.E. Optical properties and energy gap of GeTe from reflectance studies / J.E. Levis // Phys. Stat. Sol. (b). – 1973. – V.59. – №1. – P. 367-377.
59. Yamanaka S., Ogawa S., Morimoto I., Ueshima Y. Electronic structures and optical properties of GeTe and $Ge_2Sb_2Te_5$ / S. Yamanaka, S. Ogawa, I. Morimoto, Y. Ueshima //Jap. Jour. App. Phys. Part 1. – 1998. – V.37. – P. 3327- 3333.
60. Бахарев, В.Н. Проводимость, термо-эдс и поглощение света монокристаллами $NaNbO_3$ / В.Н. Бахарев, Э.В. Бурсиан, Я.Г. Гиршберг //Сб. Полуметаллы и сегнетоэлектрики. – Л.: ЛГПИ им. А.И. Герцена. – 1977. – С. 21-25.

61. Bursian, E.V. The correlation between optical absorption spectra, carrier mobility and phase transition temperature in some ferroelectrics / E.V. Bursian, Y.G. Girshberg, A.V. Ruzhnikov // *Phys. Stat. Sol.(b)*. – 1976. – V.74. – №4. – P. 689.
62. Bursian, E.V. The mobility anisotropy in tetragonal BaTiO₃ in small polaron model / E.V. Bursian, Y.G. Girshberg, Y.A. Grushevskiy // *Ferroelectrics*. – 1973. – V.6. – P. 53-55.
63. Ружников, А.В. Фотовольтаическая константа в ряде сегнетоэлектриков/ А.В. Ружников // Сб. *Электроны и фононы в сегнетоэлектриках*. – Л.: ЛГПИ им. А.И. Герцена. – 1979. – С. 49-51.
64. Ружников, А.В. Электропроводность и спектры оптического поглощения проводящих кристаллов/ А.В. Ружников, М.В. Рождественская // Сб. *Элементарные возбуждения в сегнетоэлектриках*. – Л.: ЛГПИ им. А.И. Герцена. – 1983. – С. 56-60.
65. Казаков, В.В. Влияние положительного и отрицательного давления на фазовый переход в некоторых широкощельных, узкощельных и слоистых сегнетоэлектриках: канд. дисс. / В.В. Казаков. – Л.: ЛГПИ им. А.И.Герцена. – 1983. – 140 с.
66. Deepthi, P.R. optical, FTIR and XRD analysis of pure and L-histidine doped triglycine sulphate crystals a comparative study / P.R. Deepthi, J. Shanthi // *International Journal of Advanced Research*. – 2014. – V.2. – I.12. – P. 815-820.
67. Верховская, К.А. О поведении края собственного поглощения в триглицинсульфате и сегнетовой соли в области фазового перехода / К.А. Верховская, В.М. Фридкин // *ФТТ*. – 1966. – Т. 8. – № 10. – С. 3129-3130.
68. Ekuma, C. E. First Principle Local Density Approximation Description of the Electronic Properties of Ferroelectric Sodium Nitrite/ C. E. Ekuma, M. Jarrell, J. Moreno, L. Franklin, G. L. Zhao, J. T. Wang, D. Bagayoko // *Materials Chemistry and Physics*. – 2012. – V.136. – I.2-3. – P. 1137-1142.

69. Kramadhati, S. Optical Properties of Pure and Doped (KNO_3 and MgC_{12}) Polyvinyl Alcohol / S. Kramadhati, K. Thyagarajan // International Journal of Engineering Research and Development. – 2013. – V.6. – I.8. – P. 15-18.
70. Иоффе, А.Ф. Электропроводность твердых изоляторов и полупроводников / А. Ф. Иоффе// Успехи физических наук. – 1933. – Т.13. – В.1. – С. 469-490.
71. Stevens, K.T. Identification of the intrinsic self-trapped hole center in KD_2PO_4 / K.T. Stevens, N.Y. Garces, L.E. Halliburton, M. Yan, N.P. Zaitseva, J.J. DeYoreo, G.C. Catella, J.R. Luken // Appl. Phys. Let. – 1999. – V.75. – №11. – P. 1503-1505.
72. Огородников, И.Н. Низкотемпературная люминесцентная время-разрешенная вакуумная ультрафиолетовая спектроскопия кристаллов KN_2PO_4 / И.Н. Огородников [и др.] // ОиС. – 2001. – Т.91. – №2. – С. 243-251.
73. Огородников И.Н. Низкотемпературная время-разрешенная вакуумная ультрафиолетовая спектроскопия автолокализованных экситонов в кристаллах KN_2PO_4 / И.Н. Огородников [и др.] // ОиС. – 2003. – Т.95. – №3. – С. 436-440.
74. Liu, C.S. Electronic structure calculations of intrinsic and extrinsic hydrogen point defect in KN_2PO_4 / C.S. Liu, Q. Zhang, N. Kioussis, S.G. Demos, H.B. Radousky // Phys. Rev. B. – 2003. – V.68. – №22. – P. 224107/1-224107/11.
75. Бредихин, В.И. Фотоэлектрические эффекты в кристаллах KDP и DKDP при воздействии лазерного излучения / В. И. Бредихин, В. П. Генкин, А. М. Миллер, Л. В. Соустов // Изв. АН СССР. – 1979. – Т.43. – №2. – С. 43-44.
76. Лебедев, Н.Г. Строение и электронная структура сегнетоэлектриков KDP-типа / Н.Г. Лебедев, М. Б. Белоненко// Вестник ВолГУ. Серия 1: Математика. Физика. – 1997. – В.2. – С. 79-81.

77. Бахарев, В.Н. Ширина запрещенной зоны твердых растворов на основе титаната бария/ В.Н. Бахарев, О.И. Зайковский //Межзонная модель сегнетоэлектрика: Межвузовский сб. научных трудов. – Л.: ЛГПИ им. А.И. Герцена. – 1987. – С. 153-155.
78. Равич, Ю.И. Методы исследования полупроводников в применении халькогенидов свинца PbTe, PbSe, PbS./ Ю.И.Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов – М.: Наука. – 1968. – 361 с.
79. Cohen, M.L. Crystal chemistry and band structures of the group V semimetals and the IV–VI semiconductors / M.L. Cohen, L.M. Falicov, S. Golin // IBM J. Res. and Develop. – 1964. – V.8. – №7. – P. 215-223.
80. Tung, Y.W. Relativistic band structure and electronic properties of SnTe, GeTe and PbTe / Y.W. Tung, M.L. Cohen //Phys. Rev. – 1969. – V.180. – №3. – P. 823-826.
81. Cohen, M.L. Relativistic band structure of IV–VI compounds/ M.L. Cohen, Y.W. Tung //J. Phys. – 1968. – V.29. – suppl. 11/12. – P. 64-78.
82. Бушмарина, Г.С. О стабилизации уровня Ферми в сплавах $Pb_{1-x}Ge_xTe$, легированных Ga / Г.С. Бушмарина. [и др.] //ФТП. – 1977. – Т.11. – №10. – С. 1874-1881.
83. Скипетров, Е.П. Электрофизические и фотоэлектрические свойства $PbTe(Ga)$, облученного электронами/ Скипетров Е.П. [и др.] //ФТП. – 1994. – Т.28. – №9. – С. 1626-1635.
84. Абромьян, Ю.А. Фотопроводимость $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ в миллиметровой области спектра / Абромьян Ю.А. [и др.] //ФТП. – 1994. – Т.28. – №3. – С. 533-538.
85. Немов, С.А.В. Сверхпроводящие и электрофизические свойства тонких пленок $Sn_{1-x}Ge_xTe: In$ / Немов С.А. [и др.] //ФТТ. – 1995. – Т.37. – №11. – С. 3366-3373.

86. Алтухов В.И. Теория аномальной проводимости сегнетоэлектриков-полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ / В.И. Алтухов //ФТТ. – 1984. – Т.26. – №11. – С. 3426-3431.
87. Katayama, S. Anomalous resistivity in structural phase transition of IV - VI compound / S. Katayama //Sol. State Communs. – 1970. – V.19. – P. 381-383.
88. Takaoka, S. Anomalous resistivity near the ferroelectric phase transition in (Pb, Ge, Sn)Te alloy semiconductors/ S. Takaoka, K. Murase // Phys. Rev. B. – 1979. – V.20. – P. 2823-2333.
89. Немов, С.А. Явления переноса в твердом растворе $(Pb_{0.78}Sn_{0.22})_{0.97}In_{0.03}Te$ в области прыжковой проводимости / Немов С.А. [и др.] //ФТП. – 1998. – Т.32. – №3. – С. 311-314.
90. Гришечкина, С.П. Электропроводность $Pb_{0,78}Sn_{0,22}Te$ и $Pb_{1-x}Ge_xTe$ n-типа в сегнетоэлектрической области / С.П. Гришечкина, И.Д. Воронова. //ФТТ. – 1995. – Т.37. – №9. – С. 2732-2744.
91. Акимов, В.В. Изменение зонной структуры в $PbTe_{1-x}S_x$ при фазовом переходе / В.В. Акимов, А.И. Лебедев, Л.И.Рябов // ФТТ. – 1993. – Т.35. – №1. – С. 169-172.
92. Бушмарина, Г.С. Исследование температурной зависимости ширины запрещенной зоны $Pb_{1-x}Ge_xTe$ / Г.С. Бушмарина [и др.] //Материалы V всесоюзного симпозиума. Ч. II. – Львов. – 1980. – С. 150-153.
93. Анисимов, Б.Б. Оптическая эффективная масса дырок в α и γ -GeTe / Б.Б. Анисимов, Ш.З. Джамагидзе, Р.Р. Швангирадзе //ФТП. – 1981. – Т.15. – №8. – С. 1585-1588.
94. Лашкарев, Г.В. Магнитная восприимчивость и зонный спектр узкощелевых твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x = 0,18$) / Г.В. Лашкарев, Р.О. Кикодзе, А.В. Бродовой //ФТП. – 1978. – Т.12. – №6. – С. 1066-1073.

95. Аверкин, А.А. Исследования твердых растворов на основе PbTe при всестороннем давлении / А.А. Аверкин [и др.] //ФТП. – 1978. – Т.12. – №6. – С. 1144 - 1148.
96. Акимов Б.А. Перестройка энергетического спектра в сплавах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с примесью In при изменении их состава под давлением/ Б.А. Акимов [и др.] //ФТП. – 1979. – Т.13. – №4. – С. 752-759.
97. Аверкин, А.А. О природе примесных состояний в теллуриде свинца / А.А. Аверкин, В.И. Кайданов, Р.Б. Мельник //ФТП. – 1971. – Т.5. – №1. – С. 91-95.
98. Вишняков, Е.М. Фотопроводимость кристаллов $Pb_{1-x}Sn_xTe$, выращенных из пара / Е.М. Вишняков, В.П. Зломанов, О.Б. Яценко. //ФТП. – 1978. – Т.12. – №6. – С. 1212 - 1214.
99. Сидоркин, А.С. Доменная структура и процессы переключения в сегнетоэлектриках/ А.С. Сидоркин// Соревский общеобразовательный журнал. – 1999. – №8. – С. 103-109.
100. Селюк, Б.В. Локализация заряда в сегнетоэлектрическом конденсаторе / Б.В. Селюк // ФТТ. – 1966. – Т.8. – №12. – С. 3500-3505.
101. Селюк, Б.В. Пространственный компенсирующий заряд в сегнетоэлектриках / Б.В. Селюк// Кристаллография. – 1968. – Т.13. – №3. – С. 447-451.
102. Гуро, Г.М. С-доменный кристалл $BaTiO_3$ в короткозамкнутом конденсаторе / Г.М. Гуро, И.И. Иванчик, Н.Ф. Ковтонюк // ФТТ. – 1969. – Т.11. – В.7. – С. 1956-1964.
103. Ченский, Е.В. Эффект поля в сегнетоэлектрическом полупроводнике выше точки Кюри / Е.В. Ченский, В.Б. Сандомирский // ФТП. – 1969. – Т.3. – С. 857-863.
104. Kahn, A.H. Electronic Energy Bands in Strontium Titanate / A.H. Kahn, A.J. Leyendecker // Phys. Rev. – 1964. – V.135. – Iss.5A. – P. A1321-A1325.

105. Греков, А.А. Влияние экранирования неравновесными носителями на процесс переполяризации сегнетоэлектрика SbSi / А.А. Греков, В.А. Ляховицкая, А.И. Родин, В.М. Фридкин // ФТТ. – 1968. – Т.10. – В.8. – С. 2239-2241.
106. Бурсиан, Э.В. Нелинейная емкость тонких монокристаллических пленок BaTiO₃ / Э.В. Бурсиан, Н.П. Смирнова // ФТТ. – 1964. – Т.6. – №6. – С. 1818-1820.
107. Богатин, А.С. Влияние сквозной проводимости на определение характеристик процессов релаксационной поляризации/ А.С. Богатин, И.В. Лисица, С.А. Богатина// Письма в ЖТФ. – 2002. – Т.28. – В.18. – С. 61-66.
108. Пошин, В.Г. Диэлектрические свойства тонких кристаллов триглицинсульфата. / В.Г. Пошин, В.К.Новик, Б.В. Селюк., В.А. Копчик, Н.Д. Гаврилова, В.А. Мелешина // Кристаллография. – 1974. – Т.19. – №4. – С. 809-814.
109. Селюк, Б.В. Селюк Б.В. Влияние компенсирующих зарядов на слоистую структуру сегнетоэлектриков / Б.В. Селюк // Кристаллография. – 1971. – Т.16. – №2. – С. 356-362.
110. Селюк, Б.В. Высота барьеров Шоттки в сегнетоэлектриках / Б.В. Селюк // Изв. АН СССР. Сер. физическая. – 1971. – Т.35. – № 9. – С. 1798-1801.
111. Masuno, K. Dielectric ceramics with boundary-layer structure for high frequency application / K. Masuno, T. Murakami, S. Waku // Ferroelectrics. – 1972. – V.3. – P. 315-319.
112. Бородзюля, В.Ф. Влияние проводимости на диэлектрические характеристики цианэтилового эфира поливинилового спирта/ В.Ф. Бородзюля и [др] // ФТТ. – 2013. – Т.55. – В.8. – С. 1536-1539.
113. Ferroelectrics – Material Aspects. / Edited by Mickaël Lallart. – Publisher: InTech. – 2011. – 518 p. – Access via <http://www.intechopen.com/books/ferroelectrics-material-aspects>.

114. Ferroelectrics – Applications. / Edited by Mickaël Lallart. – Publisher: InTech. – 2011. – 250 p. – Access via <http://www.intechopen.Com/books/ferroelectrics-applications>.
115. Емец, Ю.П. Эффективная диэлектрическая проницаемость трехкомпонентных композиционных материалов с анизотропной структурой / Ю.П. Емец // ЖТФ. – 2005. – Т.75. – С. 67-72.
116. Дручинин, С.В. Исследование применимости формул смеси для описания диэлектрической проницаемости сред с большим содержанием включений/ С.В. Дружинин // Радиотехника и электроника. – 2000. – Т.45. – №2. – С. 230-239.
117. Lichtenecker, K. Die Dielektrizitätskonstante natürlicher und künstlicher Mischkörper/ K. Lichtenecker // Physikal. Z (German). – 1926. – В.27. – P. 115-158.
118. Wagner, K.W. Erklärung der dielektrischen Nachwirkungsvorgänge auf Grund Maxwell'scher Vorstellungen /K.W. Wagner // Arch. Elektrotechn. – 1914. – В.2. – P. 371-387.
119. Оделевский, В.И. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем. Матричные двухфазные системы с невытянутыми включениями / В.И. Оделевский // ЖТФ. – 1951. – Т.21. – №6. – С. 667-677.
120. Bruggeman, D.A. Verschiedener physikalischen Konstanten von heterogenen Substanzen / D.A. Bruggeman G. Berechnung// Ann. Phys. – 1935. – В.24. – №5. – P. 636-679.
121. Емец, Ю.П. Моделирование электрофизических характеристик диэлектрической среды с периодической структурой/ Ю.П. Емец // ЖТФ. – 2004. – Т.74. – С. 1-9.
122. Ландау, Л.Д. Теоретическая физика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц // Т.8. Электродинамика сплошных сред. – М.: ФИЗМАТЛИТ. – 2001. – 856 с.
123. Ролов, Б.Н. Термодинамика фазовых переходов в сегнетоактивных твердых растворах / Б.Н. Ролов, В.Э. Юркевич. – Рига: «Знание». – 1976. – 216 с.

124. Смоленский, Г.А. Сегнетоэлектрические свойства твердых растворов станната бария в титанате бария / Г.А. Смоленский, В.А. Исупов // ЖЭТФ. – 1954. – Т.24. – В.7. – С. 1375-1386.
125. Фрицберг, В.Я. Физическая природа полязации в твердых растворах титанатов стронция и висмута / В.Я. Фрицберг // Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук. – 1961. – №5. – С. 39-51.
126. Ландау, Л.Д. Статистическая физика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Наука. – 1964. – 567 с.
127. Shen, Jian Long-range coupling interactions in ferroelectric sandwich structures / Jian Shen, Yu-qiang Ma // Journal of applied physics. – 2001. – V.89. – P. 5031-5035.
128. Шацкая, Ю.В. Роль диполь-дипольное взаимодействия в сегнетоэлектрических композитах / Ю.В. Шацкая, Е.В. Стукова, С.В. Барышников // НТВ. – 2010. – №1. – С. 36-41.
129. Стукова, Е.В. Диэлектрические свойства сегнетоэлектрического композита на основе KNO_3 - $BaTiO_3$ и KNO_3 - $LiNbO_3$ / Е.В. Стукова, В.В. Маслов, С.В. Барышников // Известия РГПУ имени А.И. Герцина. – 2011. – №138. – С. 58-65.
130. Kretschmer, R. Surface effects on phase transitions in ferroelectrics and dipolar magnets / R. Kretschmer, K. Binder // Phys. Rev. B. – 1979. – V.20. – P. 1065-1071.
131. Стукова, Е.В. Физика малых частиц и наноструктурных материалов/ Е.В. Стукова, С.В. Барышников, А.Ю. Милинский // Учебное пособие. Благовещенск: Амурский гос. ун-т. – 2010. – 150 с.
132. Kretschmer, R. Surface effects on phase transitions in ferroelectrics and dipolar magnets / R. Kretschmer, K. Binder // Phys. Rev. B. – 1979. – V.20. – P. 1065-1071.
133. Tilley, D.R. Landau theory of phase transitions in thick films / D.R. Tilley, B. Zeks // Solid State Communication. – 1984. – V.49. – Iss.8. – P. 823-828.
134. Фрелих, Г. Теория диэлектриков / Г. Фрелих. – М.: ИЛ. – 1960. – 251 с.

135. Rosenstock, H.B. On the Optical Properties of Solids // J. Chem. Phys. – 1955. – V.23. – P. 2415-2421.
136. Berreman, D. W. Infrared Absorption at Longitudinal Optic Frequency in Cubic Crystal Films // Phys. Rev. – 1963. – V.130. – P. 2193-2199.
137. Glinchuk, M.D. The internal electric field originating from the mismatch effect and its influence on ferroelectric thin film properties / M.D. Glinchuk, A.N. Morozovska // J. Phys.:Condens. Matter. – 2004. – V.16. – P. 3517-3531.
138. Фридкин, В.М. Критический размер в сегнетоэлектрических наноструктурах // УФН. – 2006. – Т.176. – С. 203-212.
139. Струков, Б.А. Фазовые переходы в наноразмерных сегнетоэлектриках / Б.А. Струков, С.Т. Давитадзе // Сборник докладов Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела». ФТТ. – 2005. – Т.1. – С. 11-13.
140. Кенциг, В. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / В. Кенциг. Перевод с англ. Б.Н. Мацонашвили. – М.: Изд. Иностранная литература. – 1960. – 117 с.
141. Бурсиан, Э.В. Межзонная модель сегнетоэлектричества. Теория и эксперимент/ Э.В. Бурсиан, Я.Г. Гиршберг, Н.Н. Трунов //Изв. ВУЗов. Физика. – 1981. – №8. – С. 94-109.
142. Бурсиан, Э.В. Полярные и когерентные эффекты в сегнетоэлектриках/ Э.В. Бурсиан //Межзонная модель сегнетоэлектрика: Сб. научных трудов. Л.: ЛГПИ им. А.И. Герцена. – 1987. – С. 88-107.
143. Бурсиан, Э.В. Когерентные эффекты в сегнетоэлектриках/ Э.В. Бурсиан, Я.Г. Гиршберг. – М.: Прометей. – 1989. – 198 с.
144. Грошик, И.И. Сдвиг температуры Кюри в сегнетоэлектрике-полупроводнике / И.И. Грошик, П.В. Ионов, В.М. Фридкин // ФТТ. – 1968. – Т.2. – С. 1630-1635.

145. Ларкин, А.И. О слоистой структуре в сегнетоэлектриках-фотопроводниках / А.И. Ларкин., Д.Е. Хмельницкий // ЖЭТФ. – 1968. – Т.55. – С. 2345-2354.
146. Kreher, K. Screening of local fields in SbSi and lowering of the curie temperature / K. Kreher // Phys. Letters. – 1969. – A.30. – 384 p.
147. Пасынков, Р.Е. О термодинамической теории сегнетоэлектриков-полупроводников / Р.Е.Пасынков // Изд. АН СССР, сер. Физич. – 1970. – Т.34. – №12. – 2466 с. – Т.34. – №12. – С. 2466-2479.
148. Zubko, P. Interface physics in complex oxide heterostructures / P. Zubko, S. Gariglio, M. Gabay, P. Ghosez, J.-M. Triscone // Annu. Rev. Cond. Mat. Phys. – 2011. – №2. – P. 141-165.
149. Гуро, Г.М. Полупроводниковые свойства титаната бария / Г.М. Гуро, И.И. Иванчик, Н.Ф. Ковтонюк // ФТТ. – 1968. – Т.10. – В.1. – С. 135-143.
150. Farokhipoor, S. Conduction through 71 domain walls in BiFeO_3 thin films / S. Farokhipoor, B. Noheda // Zernike Institute for Advanced Materials. University of Groningen. – 2011. – №19. – 9747 p.
151. Dagotto, E. When oxides meet face to face / E. Dagotto // Science. – 2007. – V.318. – P. 1076-1077.
152. Mannhart, J. Oxide interfaces – an opportunity for electronics/ J. Mannhart, D. G. Schlom // Science. – 2010. – V.327. – P. 1607-1611.
153. Yamada, H. Engineered interface of magnetic oxides/ H. Yamada et // Science. – 2004. – V.395. – P. 646-648.
154. Ohtomo, A. Artificial charge-modulation in atomic-scale perovskite titanate superlattices/ A. Ohtomo, D. A. Muller, J. L. Grazul, H. Y. Hwang // Nature. – 2002. – V.419. – P. 378-380.
155. Thiel, S. Tunable quasi two-dimensional electron gases in oxide heterostructures/ S. Thiel, G. Hammerl, A. Schmehl, C. W. Schneider, J. Mannhart // Science. – 2006. – V.313. – P. 1942-1945.

156. Chakhalian, J. Magnetism at the interface between ferromagnetic and superconducting oxides/ J. Chakhalian et al// *Nature Phys.* – 2006. – V.2. – P. 244-248.
157. Salje, E. K. H. Multiferroic domain boundaries as active memory devices: Trajectories towards domain boundary engineering/ E. K. H. Salje// *Phys. Chem.* – 2010. – V.11. – P. 940-950.
158. Gopalan, V. Defect–domain wall interactions in trigonal ferroelectrics/ V. Gopalan, V. Dierolf, D. A. Scrymgeour // *Annu. Rev. Mater. Res.* – 2007. – V.37. – P. 449-489.
159. Seidel, J. Conduction at domain walls in oxide multiferroics /J. Seidel et al// *Nature Mater.* – 2009. – V.8. – P. 229-234.
160. Farokhipoor, S. Conduction through 71° domain walls in BiFeO_3 thin films/ S. Farokhipoor, B. Noheda // *Phys. Rev. Lett.* – 2011. – V.107. – P. 127601.
161. Hill, N. A. Why are there so few magnetic ferroelectrics?/ N. A. Hill // *J. Phys. Chem.* – 2000. – V.104. – P. 6694–6709.
162. Wu, W. Polarization-modulated rectification at ferroelectric surfaces/ W. Wu et al // *Phys. Rev. Lett.* – 2010. – V.104. – P. 217601.
163. Meyer, B. Ab initio study of ferroelectric domain walls in PbTiO_3 / B. Meyer, D. Vanderbilt // *Phys. Rev.* – 2002. – V.65. – P. 104111.
164. Sluka, T. Free-electron gas at charged domain walls in insulating BaTiO_3 / T. Sluka, A. Tagantsev, P. Bednyakov, N. Setter // *Nature Communications.* – 2013. – V.4. – P. 1808-1814.
165. Jia, C.-L. Atomic-scale study of electric dipoles near charged and uncharged domain walls in ferroelectric films/ C.-L. Jia, S.-B. Mi, K. Urban, I. Vrejoiu, M. Alexe, D. Hesse// *Nature Mater.* – 2008. – V.7. – P. 57-61.
166. Conti, S. Coupling of order parameters, chirality and interfacial structures in multiferroic materials/ S. Conti, S. Müller, A. Poliakovsky, E. K. H. Salje // *J. Phys. Cond.-Mat.* – 2011. – V.23. – P. 142203.

167. Eliseev, E. A. Static conductivity of charged domain walls in uniaxial ferroelectric semiconductors/ E. A. Eliseev, A. N. Morozovska, G. S. Svechnikov, V. Gopalan, V. Y. Shur // *Phys. Rev.* – 2011. – V.83. – P. 235313.
168. Mokřý, P. Pressure on charged domain walls and additional imprint mechanism in ferroelectrics/ P. Mokřý, A. K. Tagantsev, J. Fousek // *Phys. Rev.* – 2007. – V.75. – P. 094110.
169. Коханчик, Л.С. Формирование регулярных доменных структур и особенности переключения спонтанной поляризации в кристаллах танталата лития при дискретном облучении электронами / Л.С. Коханчик, Д.В. Иржак // *ФТТ.* – 2010. – Т.52. – В.2. – С. 285-289.
170. Коханчик, Л.С. Периодические доменные структуры, сформированные электронным лучом в пластинах LiNbO₃ и планарных волноводах Ti:LiNbO₃ Y-ориентации/ Л.С. Коханчик и [др] // *ФТТ.* – 2010. – Т.52. – В.8. – С. 1602-1609.
171. Турик, А.В. Релаксационные процессы в диэлектриках с недебаевскими спектрами / А.В.Турик, А.С.Богатин, Е.В.Андреев // *ФТТ.* – 2011. – Т.53. – В.12. – С. 59-65.
172. Cochran, W. The crystal dynamics of lead telluride/ W. Cochran, R.A. Cowley, G. Dolling, M.M. Eicomb // *Proc. Roy. Soc.* – 1966. – V.A293. – P.433. – 451 p.
173. Powley, G.S. Diatomic ferroelectrics / G.S. Powley, W. Cochran, R.A. Cowley, G. Dolling // *Phys. Rev. Lett.* – 1966. – V.17. – P. 753-755.
174. Kinch, M.A. Far IR determination of the transverse optic lattice mode in PbTe at low temperature / M.A. Kinch, D.D. Buss // *Sol. State Communs.* – 1972. – V.11. – P. 319-322.
175. Коржуев, М.А. Теллурид германия и его физические свойства. / М.А. Коржуев – М.: Наука. – 1986. – 103 с.

176. Powley, G.S. Evidence of ferroelectricity in IV–VI compounds / G.S. Powley // *J. Phys.* – 1968. – V.29. – №11/12. – P. 145-150.
177. Goldak, J. Structure of alpha GeTe/ J. Goldak, C.S. Barret, D. Innes, W. Youdelis // *J. Chem. phys.* – 1966. – V.41. – P. 3323-3325.
178. Iizumi, M. Phase transition in SnTe with low carrier concentration / M. Iizumi, D.F. Hamaguchi, S. Kamatsubara, Y. Kato // *J. Phys. Soc. Jap.* – 1975. – V.38. – P. 443-449.
179. Sugai, M. Carrier density dependence of soft TO-phonon in SnTe by Raman scattering / M. Sugai, K. Murase, S. Katayama, S. Takaoka, H. Kawamura // *Sol. State. Communs.* – 1977. – V.24. – P. 407-409.
180. Muldower, L. New studies of the low temperature transformation in SnTe / L. Muldower // *J. Nonmetals.* – 1973. – №1. – P. 177-182.
181. Akiko, N. Displacive phase transition in narrow-gap semiconductors/N. Akiko // *J. Phys. Soc. Jap.* – 1976. – V.40. – №1. – P. 163-171.
182. Kramadhati, S. Optical Properties of Pure and Doped (KNO₃ and MgC₁₂) Polyvinyl Alcohol Polymer Thin Films / S. Kramadhati, K. Thyagarajan // *International Journal of Advanced Research.* – 2013. – V.6. – I.8. – P. 15-18.
183. Deepthi, P.R. Optical, FTIR and XRD analysis of pure and L-histidine doped triglycine sulphate crystals a comparative study / P.R. Deepthi, J. Shanthi // *International Journal of Advanced Research.* – 2014. – V.2. – I.12. – P. 815-820.
184. Грабовский, С.В. Влияние примесей органических красителей на диэлектрические свойства кристаллов *KDP*/ С.В. Грабовский, И.В. Шнайдштейн, Б.А. Струков // *ФТТ.* – 2003. – Т.45. – С. 518-522.
185. Khanum, F. Structural and Optical Properties of Triglycine Sulfate Single Crystals Doped with Potassium Bromide / Farhana Khanum, Jiban Podder // *Journal of Crystallization Process and Technology.* – 2011. – №1. – P. 26-31.

186. Дрождин, С.Н. Температурное и временное поведение параметров доменной структуры кристаллов триглицинсульфата вблизи фазового перехода / С.Н. Дрождин, О.М. Голицына // ФТТ. – 2012. – Т.54. – В.5. – С. 853-858.
187. Лебедев, А.И. Влияние легирующих примесей на сегнетоэлектрические переходы в $Pb_{1-x}S_xTe$ и $Pb_{1-x}Ge_xTe$ / А.И. Лебедев, И.А. Случинская // ФТТ. – 1993. – Т.35. – №3. – С. 629-635.
188. Лебедев, А.И. Нецентральность примесных атомов Pb и Sn, индуцированная сильным локальным напряжением в решетке GeTe / А.И. Лебедев // ЖЭТФ. – 1996. – Т.63. – №8. – С. 601-604.
189. Лебедев, А.И. Исследование методом EXAFS-спектроскопии влияния примесей на фазовый переход в GeTe / А.И. Лебедев, И.А. Случинская, В.Н. Демин, И. Манро // Изв. РАН. Сер. физ. – 1996. – Т.60. – №10. – С. 46 - 52.
190. Леванюк, А.П. Изменение структуры дефектов и обусловленные ими аномалии свойств веществ вблизи точек фазовых переходов / А.П. Леванюк, В.В. Осипов, А.С. Сигов, А.А. Собянин // ЖЭТФ. – 1979. – Т.76. – №1. – С. 345-368.
191. Виноградов, В.С. Сегнетоэлектрические свойства кристаллов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x = 0,25$) / В.С. Виноградов, И.В. Кучеренко // ФТТ. – 1991. – Т.33. – №9 – С. 2572-2578.
192. Ueda, S. Change in the dielectric constant of SbSI caused by illumination/ S. Ueda, I. Tatsusaki, J. Schinodo // Phys. Rev. Lett. – 1967. – V.18. – P. 453-454.
193. Григас, Б.П. Температурный гистерезис фазового перехода в сульфоидате сурьмы / Б.П. Григас, И.П. Григас, Р.П. Беляцкас // ФТТ. – 1967. – Т.9. – №5. – С. 1532-1534.

194. Беляев, Л.М. Фоточувствительный фазовый переход в сегнетоэлектрике-полупроводнике SbSI/ Л.М. Беляев и [др] //Письма в ЖЭТФ. – 1967. – Т.6. – С. 481-484.
195. Кудзин, А.Ю. Фотодиэлектрический эффект кристаллов SbSI / А.Ю. Кудзин, А.Н. Сухинский, Р.В. Осипов //ФТТ. – 1968. – Т.10. – №5. – С. 1577-1580.
196. Волк, Т.Р. Влияние освещения на доменную структуру и температуру Кюри в BaTiO₃/ Т.Р. Волк, А.А. Греков, Н.А. Косоногов, В.М. Фридкин //ФТТ. – 1972. – Т.14. – №11. – С. 3214-3218.
197. Косоногов, Н.А. Фотодоменный эффект и фотопереключение в сегнетоэлектрике BaTiO₃ и ферроэластике Sb₅O₇I/ Н.А. Косоногов: Автореферат канд. дис. – Ростов-на-Дону. – 1983. – 24 с.
198. Герзанич, Е.И. Оптическое наблюдение фазового перехода в SbSI вблизи критической точки Кюри/ Е.И. Герзанич, В.М. Фридкин //Письма ЖЭТФ. – 1968. – Т.8. – №10. – С. 553-556.
199. Maslov, V.V. Photostimulated phase transition shift in a narrow gap ferroelectric – semiconductor/ V.V. Maslov, S.V. Baryshnikov, Y.V. Copelevich. //Ferroelectrics. – 1982. – V.45. – P. 51-54.
200. Волк, Т.Р., Греков А.А., Косоногов Н.А., Родин А.И., Фридкин В.М. Фотопроводность и фотосегнетоэлектрические явления в BaTiO₃/Т.Р. Волк и [др] //Кристаллография. – 1971. – №16. – С. 241-243.
201. Fridkin, V.M. Photodomain effect in BaTiO₃ / V.M Fridkin, Grekov A.A., Kosonogov N.A. and Volk T.R. //Ferroelectrics. – 1972. – V.4. – №1-3. – P. 169-175.
202. Fridkin, V.M. The influence of nonequilibrium carriers on the BaTiO₃ domain structure / V.M. Fridkin, A.A. Grekov, N.A. Kosonogov, B.F. Proskuryakov, T.R. Volk //Ferroelectrics. – 1974. – V.8. – №1-2. – P. 429-432.

203. Волк, Т.Р. Фотоэлектрические явления в фоторефрактивных сегнетоэлектриках / Т.Р. Волк: Автореферат диссертации д-ра физ.-мат. наук. – Москва. – 1995. – 37 с.
204. Бурсиан, Э.В. Изменение диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрика в поле сильной электромагнитной волны/ Э.В. Бурсиан, В.В. Маслов, С.В. Барышников, В.А. Ляховицкая, Я.Г. Гиршберг //Изв. АН СССР. Сер. Физ. – 1983. – Т.47. – №4. – С. 746-749.
205. Baryshnikov, S.V. Permittivity and refraction index of ferroelectric in intensive external field/ S.V. Baryshnikov, E.V. Bursian, Ya.G. Girshberg, I.V. Kosolapov, V.V. Maslov, G.N. Pryakhin //Ferroelectrics. – 1989. – V.96. – P. 289-293.
206. Барышников, С.В. Переход сегнетоэлектрика в состояние с периодической структурой в интенсивном электромагнитном поле/ С.В. Барышников, Э.В. Бурсиан, Я.Г. Гиршберг, В.В. Маслов, В.А. Ляховицкая //ФТТ. – 1984. – Т. 26. – №6. – С. 1872-1874.
207. Bursian, E.V. The connection between electron spectrum parameters and ferroelectric parameters in displasive ferroelectrics / E.V. Bursian, Ya.G. Girshberg, S.V. Baryshnikov, V.N. Bacherev //Ferroelectrics. – 1978. – V.21. – P. 393-394.
208. Chen, A. Nature of feroelectricity in KNO_3 / A. Chen, A. Chernow // Phys. Rev. – 1967. – V.154. – №2. – P. 493-505.
209. Иона, Ф. Сегнетоэлектрические кристаллы / Ф. Иона, Д. Ширане // Перевод на русский под редакцией Л.А. Шувалова. М.: Мир. – 1965. – 555 с.
210. Busch, G. A New Seignette-electric Substance / G. Busch, P. Scherrer // Naturwiss. – 1935. – V.23. – P. 737-738.
211. Барышников, С.В. Особенности диэлектрических аномалии в $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}(\text{Ga})$ в районе сегнетоэлектрического фазового перехода/ С.В. Барышников, А.С. Барышников, А.Ф. Баранов, В.В. Маслов// ФТТ. – 2008. – Т.50. – №7. – С. 1270-1273.

212. Измеритель иммитанса LCR-816/817/819/821/826/827/829. Руководство по эксплуатации. – М. – 2006. – 26 с.
213. Измеритель иммитанса E7-25. Руководство по эксплуатации УШЯИ. 411218.015 РЭ. – Минск. – 2012. – 35 с.
214. Измерители температуры CENTER-300/301/302/303/304/305/306/307/308/309. Руководство по эксплуатации. – М. – 2005. – 32 с.
215. *Mesureurs et Calibrateurs de temperature*. Руководство по эксплуатации. – Printed France Ris-Orangis. – 2011. – 78 с.
216. Антонов, А.А. Регистратор диэлектрических свойств для прибора «Измеритель иммитанса E7-25 / А.А. Антонов, А.Ю. Милинский // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2015615394.
217. Ikeda, S. Nonlinear dielectric constant and ferroelectric-to-paraelectric phase transition in copolymers of vinylidene fluoride and trifluoroethylene / S. Ikeda, H. Kominami, K. Koyama, Y. Wada // *J. Appl. Phys.* – 1987. – V.62. – №8. – P. 3339-3342.
218. Модуль АЦП-ЦАП ZET 230. Паспорт. Инструкция по эксплуатации. – М. – 2008. – 19 с.
219. Бессонов, Л.А. Теоретические основы электротехники. Электрические цепи / Л.А. Бессонов. – М.: Гардарики. – 2002. – 638 с.
220. Милинский, А.Ю. Метод нелинейной диэлектрической спектроскопии для исследования сегнетоэлектриков в случае сильных полей / А.Ю. Милинский, Ю.А. Шацкая, А.А. Антонов, С.В. Барышников // *Известия Самарского Научного центра*. – 2014. – Т.16. – №4. – С. 83-89.
221. Емелина, А.Л. Дифференциальная сканирующая калориметрия / А.Л. Емелина. – М.: Лаборатория химического факультета МГУ. – 2009. – 42 с.
222. Программное обеспечение ZetLab. Руководство пользователя. – М. – 2010. – 178 с.
223. Аналого-цифровой преобразователь ZET 210 Sigma USB. Паспорт. Инструкция по эксплуатации. – М. – 2010. – 18 с.

224. Предварительный усилитель ZET 411. Паспорт. Инструкция по эксплуатации. – М. – 2010. – 18 с.
225. Авакян, Е.И. Влияние высокотемпературного отжига на диэлектрические свойства кристаллов PbTiO_3 / Е.И. Авакян, А.Ф. Семенчѐв, В.Г. Гавриляченко// ФТТ. – 2009. – Т.51. – В.7. – С. 1369-1371.
226. Поплавко, Ю.М. Физика диэлектриков / Ю.М. Поплавко. – Вища шк. Киев. – 1980. – 400 с.
227. Hunter, D. Junction characteristics of SiTiO_3 or BaTiO_3 on p-Si (100) heterostructures/ D. Hunter, K. Lord, T. M. Williams, K. Zhang, A.K. Pradhana, D. R. Sahu and J.-L. Huang. // Appl. Phys. Lett. – 2006. – V.89. – P. 092102.
228. Lanzhong, H. Forward tunneling effect and metal-insulator transition in the BaTiO_3 film/Si n-n_heterojunction / H. Lanzhong, X. Qingzhong, G. Xili, L. Qun, Z. Qingbin and Y. Keyou // Appl. Phys. Lett. – 2007. – V.91. – P. 212105.
229. Liu, G. Z. Resistance switching in BaTiO_3 -Si_p-n_heterostructure/ G. Z. Liu, K. J. Jin, J. Qiu, M. He, H. B. Lu, J. Xing, Y. L. Zhou, G. Z. Yang // Appl. Phys. Lett. – 2007. – V.91. – P. 252110.
230. Jona, F. Ferroelectric crystals / F. Jona, G. Shirane. – INC. New York. – 1993. – 402 p.
231. Morgan, D. V. Physics and technology of heterojunction devices / D. V. Morgan, R. H. Williams. – London. U.K.: P. Peregrinus Ltd. – 1991. – 311 p.
232. Mattes, B. L. Secondary Piezoresistivity in Oxygen Deficient BaTiO_3 Single Crystals / B. L. Mattes // Appl. Phys. Lett. – 1963. – V.34. – P. 682-687.
233. Вендик, О.Г. Моделирование и расчет емкости планарного конденсатора, содержащего тонкий слой сегнетоэлектрика / О.Г. Вендик, С.П. Зубко, М.А. Никольский //Журнал технической физики. – 1999. – Т.69. – В.4. – С.1-7.

234. Барышников, С.В. Особенности диэлектрических аномалий $Pb_{1-x}Ge_xTe(Ga)$ в районе сегнетоэлектрического фазового перехода / С.В.Барышников, А.С.Барышников, А.Ф.Баранов, В.В.Маслов // ФТТ. – 2008. – Т.50. – В.7. – С. 1270-1273.
235. Андреева, А.В. Основы физикохимии и технологии композитов / А.В. Андреева. – М.: Радиотехника. – 2001. – 191 с.
236. Виноградов, А.П. Электродинамика композитных материалов / А.П. Виноградов. – М.: Эдиториал УССР. – 2001. – 208 с.
237. Pintilie, L. Ferroelectric polarization-leakage current relation in high quality epitaxial $Pb(Zr,Ti)O_3$ films / L. Pintilie, I.Vrejoiu, D. Hesse, G. LeRhun, M. Alexe // Physical Review B. – 2007. – V.75. – P. 104103-104108.
238. Глинчук, М.Д. Размерные эффекты в сегнетоэлектрических наноматериалах/ М.Д. Глинчук, Е.А. Елисеев, А.Н. Морозовская // Украинский физический журнал. – 2009. – №5. – С.34- 62.
- 239.Блинц, Р. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Р. Блинц, Б. Жекш. – Перевод с английского под редакцией Л.А. Шувалова. М.: Мир. – 1975. – 398 с.