

ТРАНСФОРМАЦИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ВОЗНИКНОВЕНИЕ РЕЛАКСАТОРНОГО ПОВЕДЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{11}$

А. А. Буш, К. Е. Каменцев*

*Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики
119454, Москва, Россия*

Р. Ф. Мамин

*Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского Российской академии наук
420029, Казань, Россия*

Поступила в редакцию 5 июля 2004 г.

Исследованы особенности диэлектрических свойств и проводимости сегнетоэлектрических кристаллов твердых растворов $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{11}$ ($0 \leq x \leq 0.67$). Обнаружены и изучены аномалии диэлектрических свойств вблизи температур $T_1 \approx 260$ К и $T_2 \approx 130$ К, возникновение релаксаторного поведения при $x > 0.35$ и критическое поведение концентрационных зависимостей диэлектрических и пирозлектрических характеристик при $x_1 = 0.35$ и $x_2 = 0.60$. Показано, что наблюдаемые явления связаны с динамикой локализации зарядов на дефектах с энергиями активации $U_{a1} \approx 0.6$ эВ и $U_{a2} \approx 0.23$ эВ. Релаксаторное поведение возникает в случае, когда точка Кюри оказывается в температурной области термолокализации зарядов. Возникающие на концентрационных зависимостях особенности при x_1 и x_2 объясняются тем, что эффективная точка Кюри попадает в центры температурных областей локализации зарядов на дефектных уровнях соответственно U_{a1} и U_{a2} .

PACS: 77.80.Bh

1. ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы германата свинца $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ являются одноосными сегнетоэлектриками, претерпевающими при температуре $T_{C0} = 450$ К фазовый переход из неполярной фазы $R3/m$ в полярную фазу $R3$ [1–3]. Эти кристаллы перспективны для использования в технике в качестве пирозлектрических датчиков, оптического материала для записи и считывания голограмм, материала для создания элементов сегнетоэлектрической памяти [4–9]. Из-за ярко выраженного сегнетоэлектрического фазового перехода, лежащего в удобной для исследований температурной области, германат свинца интенсивно использовался последние три десятилетия для исследования проблем мягкой моды, возникновения центрального пика и др. [1–9]. Таким образом, эти кри-

сталлы стали модельными объектами при изучении сегнетоэлектрических фазовых переходов.

Важным направлением исследований сегнетоэлектрического германата свинца являются работы по получению и изучению различных твердых растворов на его основе. Данные о влиянии на свойства кристаллов изоструктурных замещений атомов способствуют выяснению особенностей природы диэлектрических свойств, механизмов возникновения сегнетоэлектричества. Они дают возможность варьировать различные характеристики кристаллов в широких пределах. Особый научный и технический интерес вызывают сегнетоэлектрические твердые растворы, проявляющие релаксаторное поведение. Мы обнаружили, что при добавлении кремния в германат свинца он постепенно становится релаксаторным сегнетоэлектриком, основными общими отличительными свойствами которого в области фазового перехода являются [10–22] наличие сильно размытого максимума на температурной зависи-

*E-mail: abush@ranet.ru

мости диэлектрической проницаемости и низкочастотная дисперсия диэлектрической проницаемости. При этом, несмотря на то что по-прежнему используется термин «фазовый переход», в случае релаксаторных сегнетоэлектриков максимум диэлектрической проницаемости не соответствует реальному фазовому переходу в сегнетоэлектрическое состояние и дальний порядок не возникает. При размытом «фазовом переходе» в релаксаторных сегнетоэлектриках происходит постепенная перестройка структуры кристалла с образованием неоднородного состояния, причем корреляционный радиус, изменяясь с температурой, не становится нигде бесконечным. Так, при рентгеновских исследованиях не фиксируются искажения структуры, связанные с фазовым переходом в низкотемпературную фазу.

В последние годы проводятся интенсивные исследования сегнетоэлектриков-релаксаторов, тем не менее ясное понимание физических механизмов и однозначная интерпретация наблюдаемых явлений до настоящего времени не достигнуты [10–22]. Вначале релаксаторные сегнетоэлектрики рассматривались как объекты с флуктуациями локальной температуры фазового перехода, вызванными химическим беспорядком [10]. Позже возникла идея о суперпараэлектрическом состоянии релаксаторов [11]. В последнее время развиваются подходы, одни из которых связаны с рассмотрением релаксаторных сегнетоэлектриков как объектов со «стекольным» поведением [12, 13], другие развивают феноменологические модели, связанные с разбиением системы на нанобласти в результате действия случайных полей [14–16]. В недавних работах [17–20] был сделан вывод, что одним из условий появления релаксаторного поведения является совпадение области фазового перехода с температурной областью термолонкализации зарядов на дефектах. Имеющаяся в системе $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{11}$ возможность смещать положение точки Кюри относительно областей локализации зарядов на дефектах путем изменения концентрации кремния делает эту систему весьма удобным объектом для проверки этого заключения.

Изучению кристаллов германата-силиката свинца $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{11}$ (PGSO), в которых атомы германия частично замещены атомами кремния, посвящен ряд работ [3, 4, 23–31]. Были установлены основные закономерности изменения сегнетоэлектрических и других свойств системы при замене германия на кремний. С ростом содержания кремния в кристаллах PGSO температура T_m максимума диэлектрической проницаемости понижается от 450 К при $x = 0$ до 220 К при $x = 0.75$; в кристаллах с

$x > 0.25$ появляется размытость фазового перехода и релаксаторное поведение. Кроме особенностей, связанных с температурной областью фазового перехода, в кристаллах PGSO наблюдаются также аномалии диэлектрических свойств в температурных областях 210–270 К и 40–150 К с максимумами диэлектрической проницаемости вблизи характерных температур 260 К и 130 К [29]. На концентрационных зависимостях свойств твердых растворов при приближении к составу с $x_1 = 0.39$ величина пика диэлектрической проницаемости в области точки Кюри, ϵ_m , вначале уменьшается, а затем резко возрастает, проходя при $x_1 = 0.39$ через выраженный максимум. При этом фазовый переход становится размытым. Аналогичная особенность наблюдается в области составов вблизи $x_2 = 0.67$. Немонотонный характер носят также концентрационные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь [29] и пироэлектрического коэффициента [24] твердых растворов. Отметим, что в работах [24, 29] кристаллам приписывался состав шихты, из которой они выращивались.

Следует отметить явно недостаточную изученность диэлектрических, проводящих и пироэлектрических свойств кристаллов PGSO. В частности, исследование низкотемпературных диэлектрических аномалий кристаллов PGSO выполнено только на одной частоте 1 кГц; данные о температурных зависимостях их проводимости представлены в ограниченных частотных, температурных и концентрационных областях; величины пироэлектрического коэффициента кристаллов $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ по данным измерений разных авторов существенно различаются [4–6, 24]; практически отсутствуют данные о пироэффекте в области диэлектрических аномалий при низких температурах; изучение концентрационных зависимостей пироэффекта твердых растворов [24] выполнено с довольно большим концентрационным шагом ($\Delta x = 0.15$). Указанные неполнота и противоречивость данных затрудняют определение характера и причин возникновения низкотемпературных диэлектрических аномалий, особенностей концентрационных зависимостей, причин появления в системе релаксаторного поведения. Природа указанных особенностей диэлектрических свойств рассматриваемой системы твердых растворов не была выяснена до настоящего времени.

В работе [32] было изучено влияние на низкотемпературные диэлектрические аномалии кристаллов $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ различных факторов — частоты измерительного поля, степени монодоменизации кристаллов, обжига их при разных температурах в раз-

личных газовых средах, отклонения состава от стехиометрии и других. На основе полученных данных сделано заключение о том, что эти аномалии носят релаксационный характер, они связаны с динамикой процессов термолокализации носителей заряда на дефектных центрах с образованием локальных поляризованных состояний. В работе [32] было показано, что в соответствии с результатами теоретических работ [17–20] при анализе диэлектрических и других свойств кристаллов $Pb_5Ge_3O_{11}$ необходимо учитывать принадлежность их к классу сегнетоэлектриков-полупроводников [33–36], в которых заметное влияние на диэлектрические свойства оказывает взаимодействие электронной и решеточной подсистем. Ширина запрещенной зоны кристаллов $Pb_5Ge_3O_{11}$ составляет $E_g = 3.0$ эВ [35]. При $T > 300$ К в них преобладает примесная проводимость, связанная с наличием в запрещенной зоне локальных дефектных уровней с энергией активации 0.62 эВ [36, 37].

В начале настоящих исследований мы предположили, что низкотемпературные диэлектрические аномалии изоструктурных кристаллов твердых растворов PGSO имеют ту же природу, что и у чистого германата свинца. В поведении диэлектрических свойств системы имеется, однако, определенная специфика, проявляющаяся в ярких особенностях концентрационных зависимостей и в появлении в системе релаксаторного поведения. Поэтому представляло интерес детальное исследование диэлектрических и проводящих свойств всего ряда твердых растворов.

В связи с изложенным выше целью настоящей работы являлось определение характера и причин возникновения низкотемпературных диэлектрических аномалий в системе PGSO для твердых растворов всех концентраций и объяснение как изменения диэлектрических свойств твердых растворов при изменении их концентрации, так и наличия ярко выраженных особенностей на концентрационных зависимостях и возникновения в системе релаксаторного поведения. Для решения поставленных задач нами были проведены детальные исследования диэлектрических и проводящих свойств системы PGSO в широкой области температур на разных частотах. Мы использовали имеющуюся возможность изменения положения точки Кюри T_C относительно области термолокализации зарядов путем изменения концентрации кремния, что, согласно работам [17–20], должно оказывать существенное влияние на диэлектрические свойства. Для более детальной характеристики диэлектрических ано-

малий также были изучены температурные зависимости пирозлектрического эффекта кристаллов при низких температурах.

2. ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Монокристаллы $Pb_5(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{11}$ были выращены путем охлаждения со скоростью 5.0 К/ч расплава шихты $5PbO \cdot 3(1-y)GeO_2 \cdot 3ySiO_2$ с $0 \leq y \leq 1$ в платиновых тиглях по описанной в работе [29] методике. Прозрачные, со светло-коричневой окраской кристаллы имели изометрический габитус с ограникой типа $\{10\bar{1}0\}$ и $\{0001\}$, их размеры в поперечнике достигали 4–8 мм. Химический состав кристаллов определен методами рентгеноспектрального микроанализа на спектрометре САМЕВАХ-301. Установлено, что содержание кремния в полученных кристаллах изменяется в пределах $0 \leq x \leq 0.67$, при этом отношение концентрации x атомов кремния в кристаллах к их концентрации y в исходной шихте во всем диапазоне изменения величины y составляло 0.91 ± 0.03 . Найденное отношение x/y равно, очевидно, коэффициенту распределения кремния при выращивании кристаллов данных твердых растворов из собственного расплава. Полученные данные о коэффициенте распределения позволяют уточнить реальные концентрации изученных ранее кристаллов твердых растворов, которым приписывались составы исходных расплавов [3, 4, 23–31]. Кристаллов с концентрацией кремния $x > 0.67$ получить не удалось, концентрация $x = 0.67$ является, по всей видимости, пределом замещения германия на кремний в твердых растворах $Pb_5(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{11}$.

Фазовый состав образцов и ориентацию кристаллографических осей в кристаллах определяли с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-4 и поляризационного микроскопа ПОЛАМ Л-213М. Рентгенограммы порошков полученных кристаллов и рассчитанные по ним параметры гексагональной элементарной ячейки соответствуют данным работ [3, 4, 26, 29] для кристаллов $Pb_5(Ge, Si)_3O_{11}$. В согласии с указанными данными увеличение содержания кремния в кристаллах не изменяет их симметрии; при этом параметры a и c гексагональной элементарной ячейки монотонно, без заметных скачков уменьшаются (рис. 1). Эти результаты свидетельствуют об отсутствии в системе явных морфотропных фазовых переходов.

Для исследований электрофизических свойств из монокристаллов были вырезаны пластины пер-

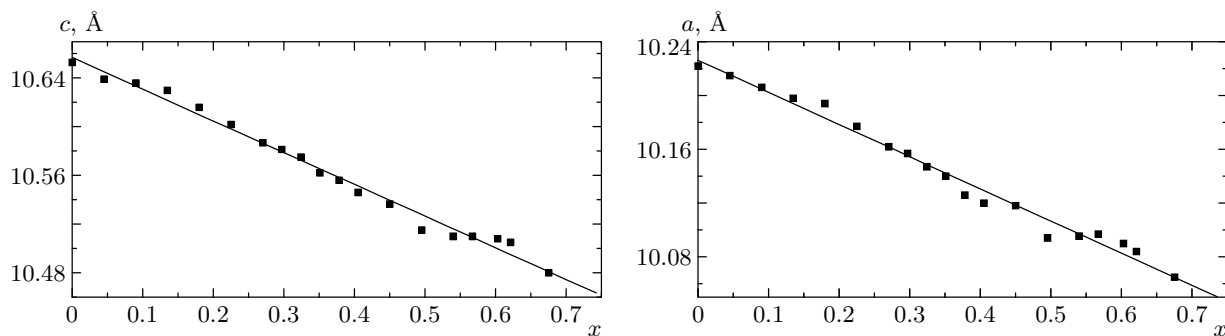


Рис. 1. Концентрационные зависимости параметров a и c гексагональной элементарной ячейки кристаллов твердых растворов $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{11}$

пендикулярно оси c . На базисные плоскости пластин были нанесены электроды с использованием серебряной пасты. Толщина пластин и площадь электродов составляли соответственно $d = 0.5\text{--}1.5$ мм и $S \approx 6$ мм². Измерения диэлектрической проницаемости ϵ , тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ и удельного электрического сопротивления ρ выполнены с помощью измерителя иммитанса E7-14 или моста переменного тока P5083 в слабых измерительных полях. Характерная скорость изменения температуры составляла 5.0 К/мин. Пирозлектрическую постоянную γ определяли квазистатическим методом с использованием электрометра В7-30. Для получения монокристаллов исходные образцы поляризовали путем охлаждения от температур, лежащих выше точки Кюри, с приложением к ним постоянного электрического поля 0.25 кВ/см.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Нами проведены исследования температурных зависимостей диэлектрической проницаемости ϵ , тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ и удельного электрического сопротивления ρ кристаллов $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{11}$ для различных концентраций кремния в широкой области температур 4.2–850 К при разных частотах в диапазоне 0.1–100 кГц, а также их пирозлектрического коэффициента γ в области температур 100–350 К (рис. 2, 3). Особое внимание уделено двум областям концентраций кремния, $0.30 < x < 0.45$ и $0.55 < x < 0.67$, в которых, как будет показано ниже, эффективная температура Кюри $T_C(x)$ находится в температурной области диэлектрических особенностей вблизи критических температур $T_1 \approx 260$ К и $T_2 \approx 130$ К. Полученные результаты позволяют выделить следующие особенно-

сти температурных и концентрационных зависимостей диэлектрических, проводящих и пирозлектрических свойств рассматриваемых кристаллов.

Диэлектрические аномалии в областях T_m , T_1 и T_2 . На температурных зависимостях диэлектрической проницаемости кристаллов PGSO в соответствии с данными предыдущих работ по этой системе имеется выраженный максимум ϵ_m при температуре T_m в области точки Кюри. Помимо этого пика наблюдаются менее выраженные максимумы ϵ_1 и ϵ_2 вблизи температур $T_1 \approx 260$ К и $T_2 \approx 130$ К, лежащих ниже T_m (см. рис. 2). Эти максимумы сопровождаются аномалиями на температурных зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta(T)$ — пиком около 230 К и весьма широким асимметричным пиком в области 60–120 К.

Концентрационные зависимости положений температур T_m , T_1 и T_2 максимумов диэлектрической проницаемости на температурной шкале, самих максимальных значений диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь при температурах T_m , T_1 и T_2 (соответственно ϵ_m , ϵ_1 , ϵ_2 и $\text{tg } \delta_m$, $\text{tg } \delta_1$, $\text{tg } \delta_2$), а также величины максимума γ_m пирозлектрической постоянной вблизи точки Кюри представлены на рис. 4.

Положение пика ϵ_m в области точки Кюри смещается с увеличением в кристаллах содержания кремния в сторону низких температур от 450 К при $x = 0$ до 225 К при $x = 0.67$ (рис. 2, 4). При увеличении содержания кремния до $x = x_1 = 0.35$ положение пика ϵ_m опускается до температуры $T_1 \approx 260$ К; при этом две диэлектрические аномалии при T_m и T_1 сливаются в одну ($T_m = T_1$), рис. 2, 4. Величины пиков диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь, ϵ_m и $\text{tg } \delta_m$, в области T_m с ростом в кристаллах содержания кремния в пределах $0 \leq x < 0.35$ уменьшаются. При дости-

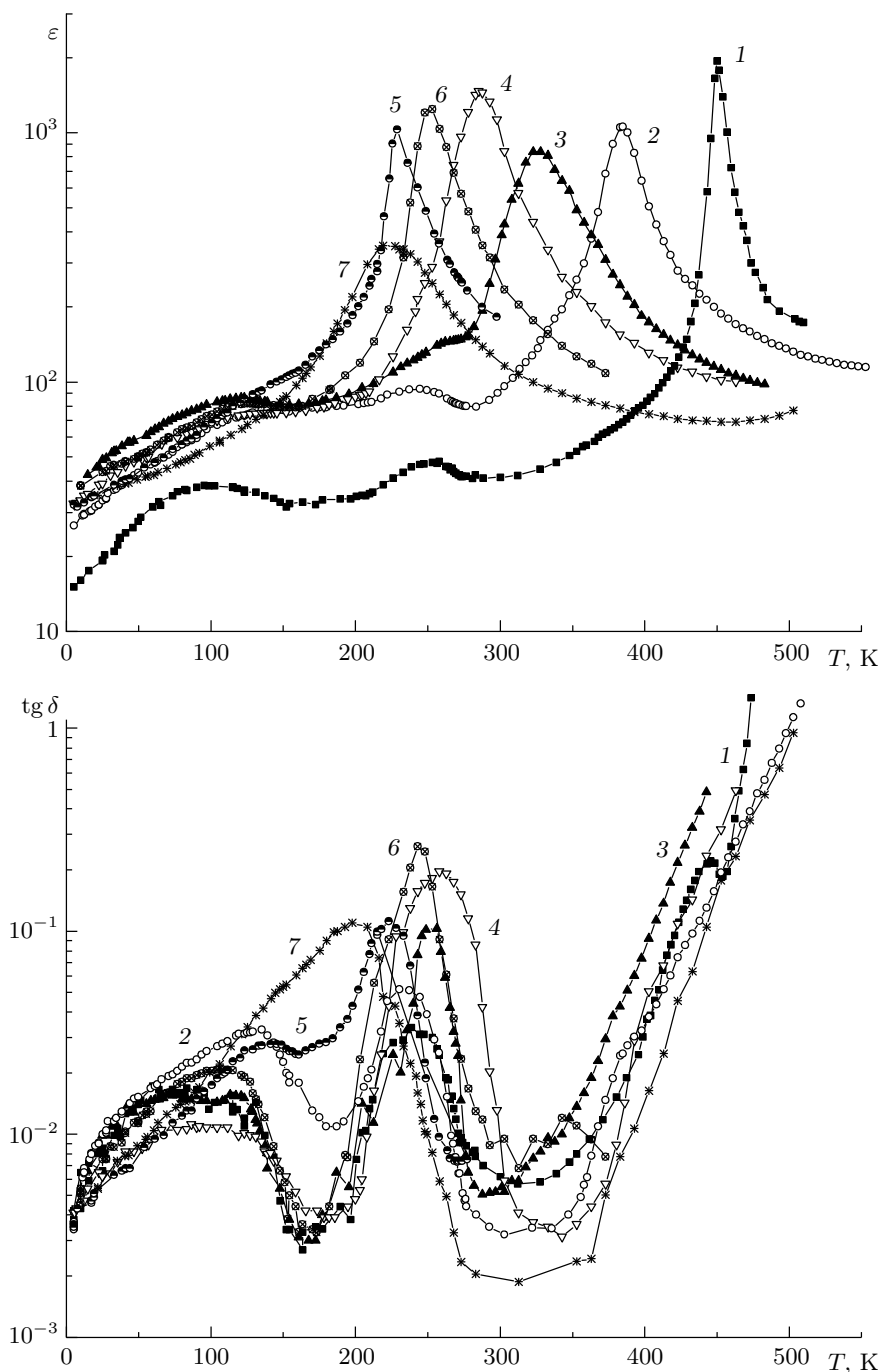


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$, измеренных вдоль оси c кристаллов $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{11}$ при $x = 0$ (1), 0.135 (2), 0.27 (3), 0.35 (4), 0.54 (5), 0.60 (6) и 0.675 (7) на частоте $f = 1$ кГц

жении концентрацией кремния величины $x = 0.35$, при которой две аномалии при T_m и T_1 сливаются в одну, происходит скачкообразное увеличение значения диэлектрической проницаемости в пике ϵ_m . Пиковое значение ϵ_m диэлектрической проницаемо-

сти кристаллов в области точки Кюри при дальнейшем росте x в области $x > x_1$ уменьшается, а затем вновь возрастает, проходя при $x_2 = 0.60$ через второй максимум. При тех же критических значениях концентраций кремния, x_1 и x_2 , наблюдаются макси-

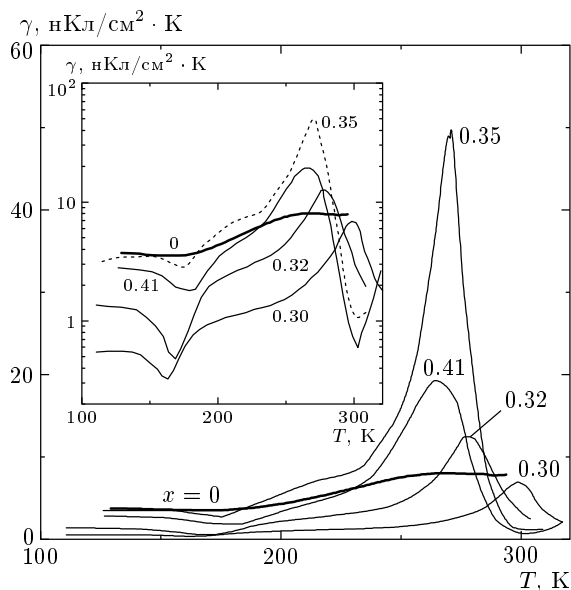


Рис. 3. Температурные зависимости пирозлектрической постоянной, измеренной вдоль полярной оси кристаллов $Pb_5(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{11}$ (цифры у кривых указывают содержание кремния). На вставке приведены те же зависимости в логарифмическом масштабе

муму на концентрационных зависимостях пиковых значений тангенса угла диэлектрических потерь и пирозлектрического коэффициента (рис. 4).

Увеличение содержания кремния оказывает сравнительно слабое влияние на положение на температурной шкале низкотемпературных пиков диэлектрических проницаемости и потерь. Пики ϵ_1 и $tg \delta_1$ смещаются в сторону высоких температур примерно на 20 К, их величины возрастают (рис. 2, 4); положение и величины пиков ϵ_2 , $tg \delta_2$ в области T_2 изменяются мало.

Таким образом, существует критическая концентрация x_1 кремния, при которой две аномалии диэлектрических свойств при T_m и T_1 сливаются в одну, что сопровождается скачкообразным увеличением значения диэлектрической проницаемости в пике ϵ_m . При дальнейшем увеличении содержания кремния величина ϵ_m уменьшается и вновь достигает пикового значения при следующей критической концентрации кремния $x_2 = 0.60$. При тех же критических значениях концентраций кремния, x_1 и x_2 , наблюдаются максимумы на концентрационных зависимостях пиковых значений тангенса угла диэлектрических потерь и пирозлектрического коэффициента и явное возрастание ширины пика на температурной зависимости диэлектрической проницаемо-

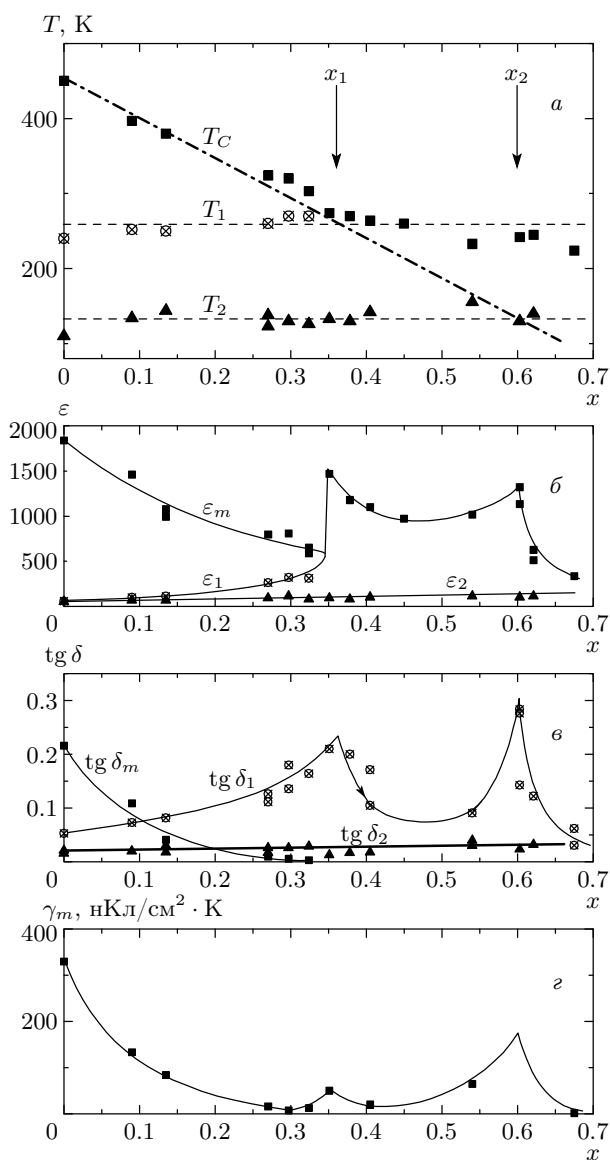


Рис. 4. Концентрационные зависимости в системе $Pb_5(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{11}$: а) положения и б) амплитуды максимумов диэлектрической проницаемости; в) максимальные значения тангенса угла диэлектрических потерь в окрестностях температур T_m , T_2 и T_1 ; г) максимальные значения пирозлектрического коэффициента в области точки Кюри T_m . Значения параметров диэлектрических аномалий получены из измерений зависимостей $\epsilon(T)$ и $tg \delta(T)$, выполненных на частоте 1 кГц; штрихпунктирной линией показана экстраполяционная кривая (1), см. текст

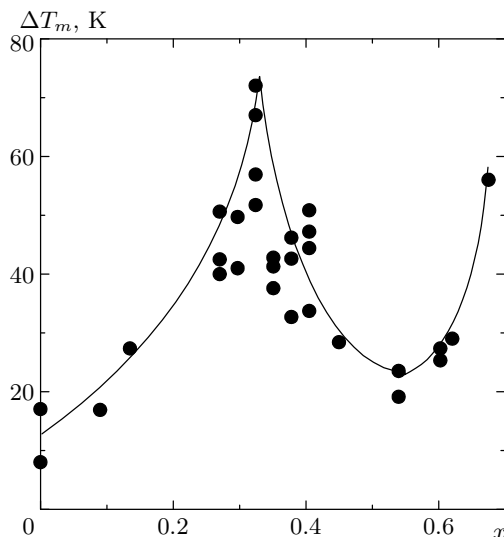


Рис. 5. Зависимость ширины ΔT_m максимумов диэлектрической проницаемости в области T_C на половине их высоты от концентрации для кристаллов $Pb_5(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{11}$ по данным измерений зависимости $\varepsilon(T)$, выполненных на частоте 1 кГц

сти в области фазового перехода (рис. 5).

Дисперсия низкотемпературных диэлектрических аномалий. На рис. 6 представлены результаты измерений на разных частотах температурных зависимостей диэлектрических проницаемости и потерь для трех значений концентраций кремния ($x = 0, 0.32, 0.41$). С увеличением частоты измерительного поля положение на температурной шкале низкотемпературного пика $tg \delta_1$ при $x < 0.35$ и оставшегося после слияния двух пиков при T_m и T_1 пика при $x > 0.35$ заметно смещаются в сторону высоких температур (рис. 6), что свидетельствует об их релаксационном характере. Так, в кристаллах с $x = 0$ положение низкотемпературного пика $tg \delta_1$ с ростом частоты от 0.1 до 100 кГц смещается от 200 до 260 К. Для твердых растворов с $x > 0.35$ наблюдается необычный вид диэлектрической дисперсии — с ростом частоты от 0.1 до 100 кГц смещение пика на кривой $tg \delta(T)$ в сторону высоких температур достигает примерно 60 К, в то время как видимое смещение с частотой аномалии на кривой $\varepsilon(T)$ практически отсутствует (рис. 6в). При $x = 0.41$ пик $tg \delta_m$, связанный с сегнетоэлектрическим переходом, не наблюдается, положение релаксационного пика $tg \delta_1$ повышается от 210 К при 0.1 кГц до 272 К при 100 кГц. Дисперсия происходит на низких частотах, не характерных для решеточной подсистемы. Это свидетельствует о при-

надлежности кристаллов PGSO к релаксаторным сегнетоэлектрикам.

Низкотемпературные пики ε_2 и $tg \delta_2$ в области T_2 также смещаются в сторону высоких температур с ростом частоты измерительного поля. Для $x = 0$ положение пика $tg \delta_2$ смещается от 116.7 К при 0.1 кГц до 144.1 К при 10 кГц (см. рис. 6а).

Размытие перехода. Рост содержания кремния в кристаллах вызывает размытие сегнетоэлектрического фазового перехода, которое весьма резко возрастает при приближении концентрации кремния к значению $x_1 = 0.35$. Твердые растворы с $x > 0.35$ приобретают черты, характерные для релаксаторных сегнетоэлектриков. Они характеризуются явно размытым фазовым переходом, резким возрастанием полуширины максимума диэлектрической проницаемости (см. рис. 5) и заметной дисперсией диэлектрической проницаемости в области точки Кюри на низких частотах.

При концентрации кремния $x = 0.32$, что меньше критического значения x_1 , отчетливо видно (рис. 6б), что на фоне уширенного основного пика ε_m , выделяется дополнительный низкотемпературный пик ε_1 при T_1 , имеющий сильную частотную зависимость. При концентрации $x = 0.41$, что больше концентрации x_1 , наблюдается обычная для релаксаторов картина температурной и частотной зависимостей диэлектрической проницаемости с одним размытым максимумом и явно заметной дисперсией на низких частотах (рис. 6в).

Неэргодичность. Величины и формы максимумов диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь кристаллов сильно зависят от их термической предыстории, т. е. проявляется неэргодичное поведение. Отмечается тенденция увеличения амплитуд максимумов после обжига кристаллов при высоких температурах и их уменьшения при выдержке кристаллов при низких температурах. Указанная тенденция проявляется особенно сильно при $x \approx x_1 = 0.35$. Вид диэлектрических аномалий на зависимостях $\varepsilon(T)$, $tg \delta(T)$ для кристаллов с содержанием кремния близким к x_1 и x_2 существенно изменяется при термоциклировании. Рисунок 7 иллюстрирует изменение вида указанных зависимостей при термоциклировании кристаллов с $x = 0.33$. Влиянием термоциклирования можно объяснить некоторые различия температурных зависимостей, измеренных как на разных частотах в одном цикле нагрева, так и в разных для каждой частоты циклах. В частности, в последнем случае наблюдаются некоторые нарушения последовательности убывания величины ε с частотой, отсутствующей

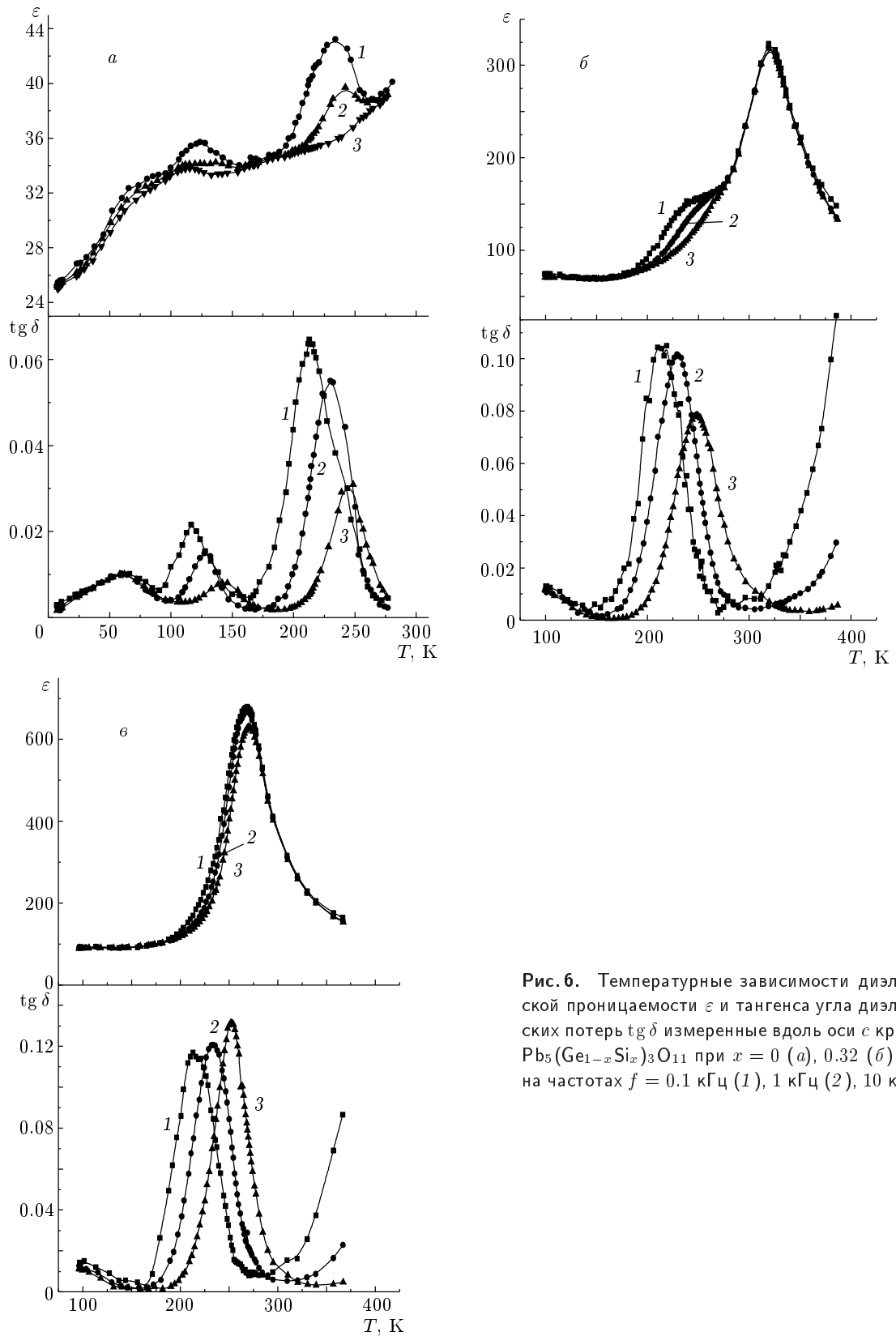


Рис. 6. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ измеренные вдоль оси c кристаллов $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{11}$ при $x = 0$ (а), 0.32 (б), 0.41 (в) на частотах $f = 0.1$ кГц (1), 1 кГц (2), 10 кГц (3)

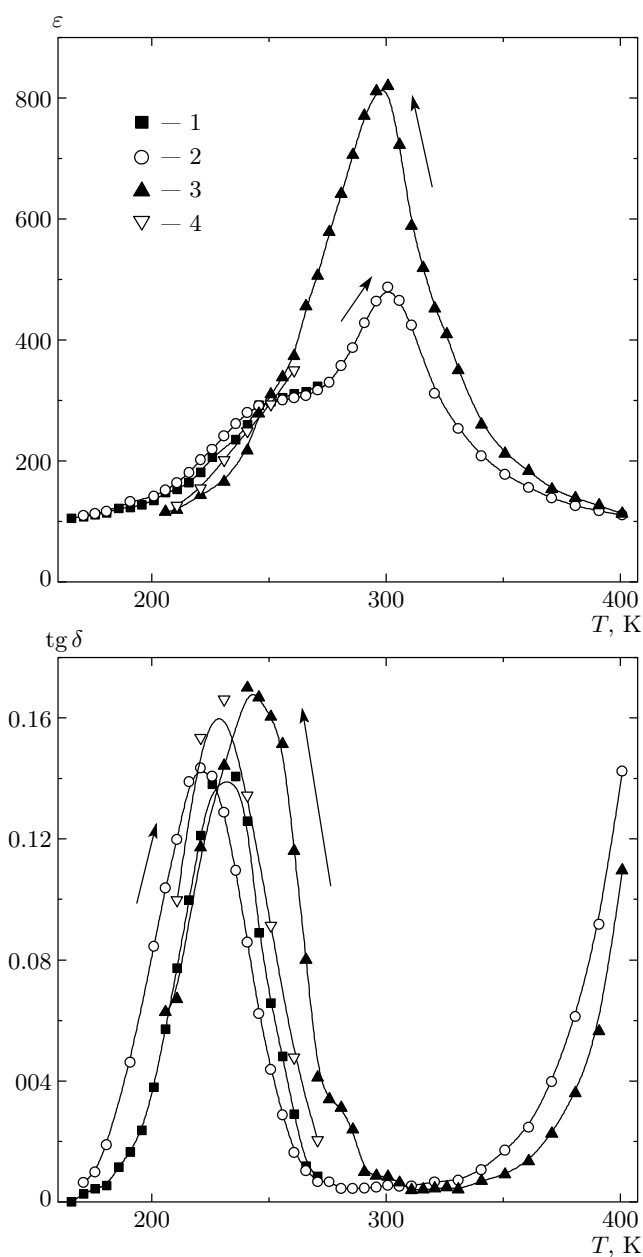


Рис. 7. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$, измеренные на частоте 1 кГц вдоль оси c кристаллов $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{11}$ с $x = 0.32$. Приведены результаты четырех циклов измерений, выполненных последовательно друг за другом в режимах охлаждения (1), нагрева (2), охлаждения (3) и нагрева (4) образца. Стрелки указывают направление изменения температуры

щие в первом случае.

Таким образом, кристаллы рассматриваемой системы проявляют неэргодичность в поведении температурных зависимостей диэлектрических характеристик, и этот эффект усиливается в области составов, лежащих вблизи критических значений x_1 и x_2 .

Температурная зависимость сопротивления. Для выяснения природы наблюдаемых особенностей температурных и концентрационных зависимостей диэлектрических свойств кристаллов PGSO были исследованы температурные зависимости их проводящих свойств. Результаты измерений температурных зависимостей удельного электрического сопротивления на различных частотах представлены на рис. 8.

На температурных зависимостях удельного сопротивления кристалла PGSO явно выделяются четыре области температур, в которых наблюдается различный характер проводимости (рис. 8). В высокотемпературной области I ($T > 285$ К) сопротивление не зависит от частоты и убывает с температурой по закону Аррениуса

$$\rho = \rho_0 \exp(U_{a1}/k_B T)$$

(k_B — постоянная Больцмана) с энергией активации $U_{a1} \approx 0.64$ эВ. В температурной области II ($T = 210\text{--}285$ К) температурная зависимость сопротивления имеет переходный вид, сопротивление зависит от температуры нехарактерным образом, и проявляется явно выраженная частотная зависимость. В низкотемпературной области III ($T = 150\text{--}210$ К) сопротивление вновь слабо зависит от частоты и убывает с температурой по закону Аррениуса $\rho = \rho_0 \exp(U_{a2}/k_B T)$ с энергией активации $U_{a2} \approx 0.23$ эВ. В низкотемпературной области IV ($T < 140$ К) сопротивление слабо зависит от температуры и опять сильно зависит от частоты.

Явно выраженная активационная зависимость проводимости в температурных областях I и III (рис. 8) свидетельствует о том, что в этих температурных областях имеет место обычная полупроводниковая проводимость с термической активацией носителей заряда с локальных уровней U_{a1} и U_{a2} в зону проводимости. Неактивационный вид температурных зависимостей и сильная частотная зависимость проводимости в температурных областях II и IV свидетельствуют о том, что в этих температурных областях осуществляется переходный механизм проводимости с преобладанием прыжковой проводимости по локализованным состояниям на уровнях U_{a1} и U_{a2} [38]. Уменьшение сопротивления с понижением температуры в этих областях свидетельству-

ет о том, что происходит процесс локализации зарядов на дефектах, т. е. с уменьшением температуры возрастает число носителей заряда, которые достаточно долго находятся на соответствующих уровнях U_{a1} или U_{a2} и могут принять участие в прыжковой проводимости. В результате сопротивление уменьшается, и это свидетельствует о том, что области II и IV являются областями эффективной термолокализации зарядов. Температуры 285 и 150 К являются, таким образом, верхними пределами температур, при которых начинается эффективная термолокализация зарядов соответственно на уровнях U_{a1} и U_{a2} . Отметим, что наблюдаемые энергии активации U_{a1} и U_{a2} значительно меньше ширины запрещенной зоны 3.0 эВ и представляют собой энергетические интервалы от дна зоны проводимости до соответствующего дефектного уровня.

Изменение содержания кремния в кристаллах оказывает слабое влияние на их проводящие свойства, в частности, на положение температурных областей локализации зарядов, в которых термически активированная проводимость трансформируется в прыжковую проводимость, и на величины энергий активации U_{a1} и U_{a2} проводимости.

Температурная зависимость пироэффекта.

На температурных зависимостях пироэлектрического коэффициента поляризованных кристаллов твердых растворов имеются характерные для сегнетоэлектрических фазовых переходов пики в области точки Кюри (см. рис. 3). С ростом содержания в кристаллах кремния в области $x = 0-0.33$ величина пика γ_m уменьшается. В области $x = 0.33-0.35$ величина γ_m возрастает, достигая при $x = 0.35$ максимума, после чего γ_m опять убывает, а затем вновь достигает второго локального максимума при $x = 0.60$ (см. рис. 3). Ниже точки Кюри на температурных зависимостях пироэлектрического коэффициента наблюдается особенность в виде минимума в области температур 170–185 К (см. рис. 3).

4. АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Эффективная температура Кюри кристаллов твердых растворов

Выраженные максимумы диэлектрической проницаемости, наблюдаемые в кристаллах всех концентраций при самой высокой для каждой концентрации температуре $T_m(x)$, связаны с происходящим в кристаллах сегнетоэлектрическим фазовым переходом либо с размытым фазовым переходом релаксационного типа. Это подтверждается наличием в этой

области температур выраженного максимума пироэлектрического коэффициента и отсутствием пироэффекта при более высоких температурах.

С ростом содержания кремния в кристаллах PGSO положение максимума T_m диэлектрической проницаемости смещается в сторону низких температур. В области концентраций $x = 0-0.20$, где наблюдается резкий фазовый переход, температура $T_m(x)$ максимума диэлектрической проницаемости соответствует точке Кюри $T_C(x)$ системы. В этой области концентраций точка Кюри системы изменяется с концентрацией кремния по линейному закону, характерному для многих систем сегнетоэлектрических твердых растворов:

$$T_C(x) = T_{C0} - Ax, \quad (1)$$

где $T_{C0} = 450$ К, $A = 530$ К, x — концентрация кремния.

В области более высоких концентраций кремния, при которых кристаллы приобретают черты релаксационных сегнетоэлектриков, положения размытых высокотемпературных максимумов на зависимости $\varepsilon(T)$ не соответствуют фазовому переходу, и вообще в них фазовый переход, как известно [21, 22], может наблюдаться лишь после приложения внешнего постоянного электрического поля. Эффективная температура Кюри кристаллов этих твердых растворов может быть определена экстраполяцией зависимости (1) на всю область концентраций кремния (см. рис. 4). Эта зависимость будет в дальнейшем использоваться при анализе особенностей поведения диэлектрических свойств рассматриваемой системы во всем диапазоне концентраций.

Понижение температуры Кюри с ростом содержания кремния в кристаллах и, соответственно, уменьшение пиковых значений диэлектрических проницаемости и потерь в окрестности точки Кюри объясняется тем, что поляризуемость катионов кремния ниже поляризуемости замещаемых ими катионов германия.

4.2. Релаксационный характер низкотемпературных диэлектрических аномалий и природа их возникновения

Низкотемпературные диэлектрические аномалии, наблюдаемые при $T < T_m$, имеют релаксационный характер. Об этом свидетельствуют данные о заметном смещении положений соответствующих пиков на зависимости $\text{tg } \delta(T)$ в сторону высоких температур при повышении частоты измерительного

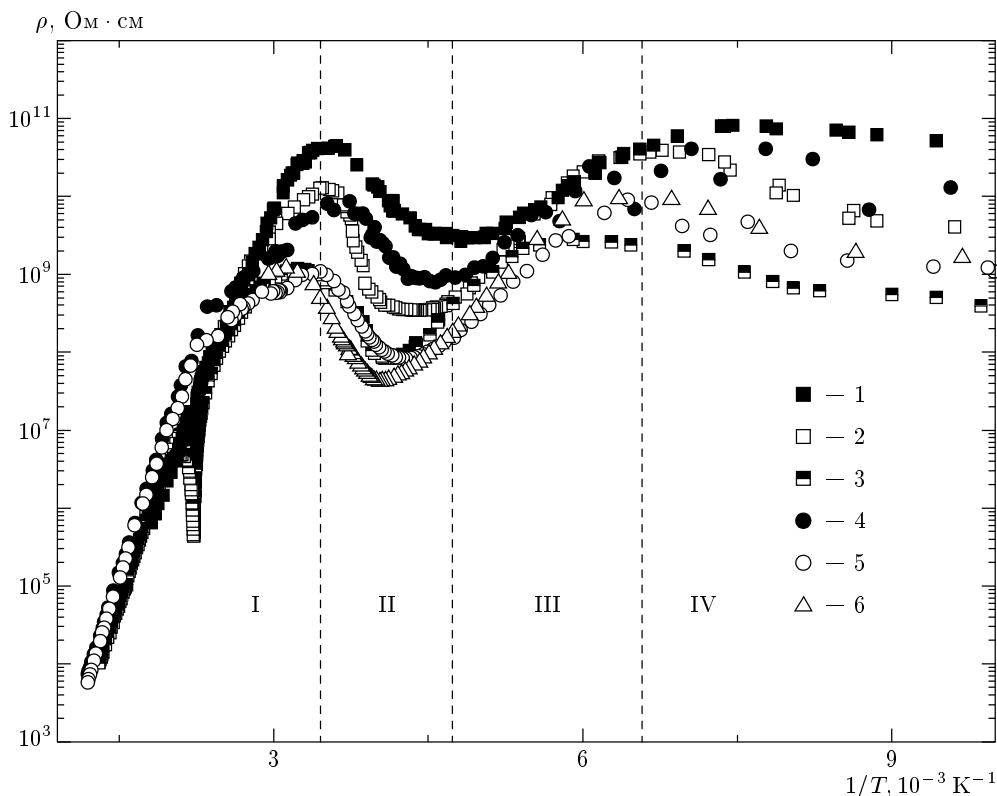


Рис. 8. Температурные зависимости удельного электрического сопротивления ρ , измеренные вдоль оси c кристаллов $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{11}$ с $x = 0$ (1, 2), 0.32 (3–5), 0.41 (6) на частотах $f = 0.1$ кГц (3); 1 кГц (1, 4, 6), 10 кГц (2, 5)

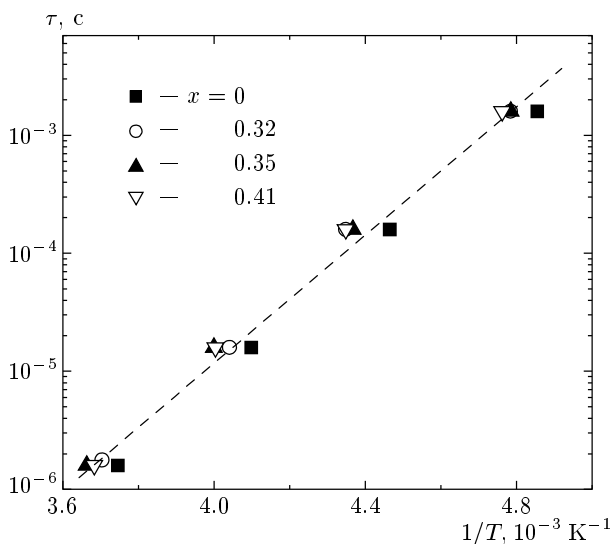


Рис. 9. Зависимость времени релаксации τ от обратной температуры для различных составов

что в точке максимума на температурно-частотной зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости $\epsilon''(T, \omega)$ выполняется равенство $\omega\tau = 1$ ($\omega = 2\pi f$) [39, 40]. Определенные таким образом времена релаксации являются наиболее вероятными. Полученная зависимость $\tau(T)$ хорошо аппроксимируется законом Аррениуса (рис. 9)

$$\tau = \tau_0 \exp(-U_a^e/k_B T).$$

Определенные из графиков энергия активации U_{a1}^e и характеристическое время релаксации τ_{01} для диэлектрических аномалий в области T_1 мало изменяются при введении в кристаллы атомов кремния, их значения составляют, соответственно, $U_{a1}^e = 0.60$ эВ и $\tau_{01} = 2.0 \cdot 10^{-16}$ с. Аналогичные расчеты для диэлектрических аномалий в области T_2 дают $U_{a2}^e = 0.24$ эВ и $\tau_{02} = 4.7 \cdot 10^{-14}$ с.

Оценка ширины пиков зависимостей $\text{tg } \delta(T)$ в окрестности 230 К, проведенная на основе формулы Дебая [39, 40]

$$\epsilon^* - \epsilon_\infty = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}$$

поля. Мы определили характерные времена релаксации τ при разных температурах, предполагая,

($\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$, ε_∞ и ε_s — соответственно высокочастотная и статическая диэлектрические проницаемости) и формулы Аррениуса с использованием найденных выше значений τ_0 , U_a^ε , показывает, что они в два-три раза меньше экспериментально наблюдаемых ширинок пиков соответствующих зависимостей. Отсюда следует, что наблюдаемые в кристаллах релаксационные процессы характеризуются широким набором времен релаксаций.

Проведенный выше анализ экспериментальных данных по температурным зависимостям проводимости кристаллов PGSO показывает, что характерные температуры T_1 и T_2 низкотемпературных диэлектрических аномалий лежат в области температур термолокализации зарядов на дефектных уровнях U_{a1} и U_{a2} . Близость энергии активации релаксационных процессов, определенных из диэлектрических измерений ($U_{a1}^\varepsilon = 0.6$ эВ и $U_{a2}^\varepsilon = 0.24$ эВ), к энергии активации процессов электропроводности в областях 300–450 К ($U_{a1} \approx 0.64$ эВ) и 150–210 К ($U_{a2} \approx 0.23$ эВ), а также соответствующая температурная последовательность изменения энергии активации проводимости и возникновения особенностей диэлектрических свойств свидетельствуют о том, что диэлектрические релаксационные процессы и температурная зависимость проводимости определяются одними и теми же дефектными уровнями. Отсюда, с учетом результатов работ [17–20, 32], можно сделать вывод, что в кристаллах твердых растворов всех составов PGSO низкотемпературные диэлектрические аномалии связаны с процессами термолокализации носителей заряда на дефектных центрах. Заполнение дефектных уровней с понижением температуры вызывает появление локальной деформации и локальных электрических полей вокруг локализованных на дефектах зарядов, которые в свою очередь стимулируют возникновение индуцированной локальной поляризации [19, 41]. Динамика этих процессов проявляется в виде низкочастотных релаксационных диэлектрических аномалий в температурной области термозаполнения локальных центров [17–20]. Этому заключению соответствует также низкочастотный диапазон дисперсии наблюдаемых диэлектрических аномалий. Характерное время изменения индуцированной поляризации и, соответственно, частотный диапазон дисперсии диэлектрической проницаемости определяются колебательными свойствами локальных состояний, образующихся вокруг локальных центров, и зависят от характерных времен решеточной и электронной подсистем [17–20]. Низкочастотный диапазон дисперсии определяется тем, что характерные времена термо-

активации зарядов с дефектов намного превышают характерные решеточные времена.

Слабая зависимость характерных температур низкотемпературных диэлектрических аномалий в PGSO от концентрации объясняется тем, что замещение атомов германия на атомы кремния в кристаллах оказывает слабое влияние на их основные полупроводниковые свойства, определяющие возникновение этих аномалий, т. е. на положение температурных областей локализации носителей зарядов на уровнях U_{a1} , U_{a2} и на глубину залегания этих уровней.

4.3. Возникновение релаксаторного поведения в $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{11}$

В данной системе твердых растворов при росте содержания кремния в кристаллах наблюдается переход от резкого сегнетоэлектрического фазового перехода к размытому переходу релаксаторного типа. Максимальное размытие сегнетоэлектрического фазового перехода наблюдается при этом для составов, эффективная температура Кюри $T_C(x)$ которых попадает в температурную область локализации зарядов. Такое поведение находится в соответствии с недавно предложенной феноменологической моделью релаксаторных сегнетоэлектриков [18–20]. Согласно этой модели, релаксаторное поведение возникает за счет связи решеточной подсистемы с динамикой термолокализации зарядов на ловушках. Одним из условий появления такого поведения является попадание температуры фазового перехода в температурную область термолокализации носителей зарядов на дефектах.

С понижением температуры заряды остаются локализованными на дефектах достаточно долго, закрепляя, таким образом, локальное направление поляризации на дефекте [41]. Так же долго сохраняется состояние неоднородной поляризации, образующееся вокруг заряженного дефекта. Такое неоднородное состояние эффективно препятствует образованию однородной поляризации в системе. При достижении точки Кюри спонтанная поляризация имеет различное направление в нанобластях вокруг различных дефектов. Таким образом, система переходит в неоднородно поляризованное состояние, и фазовый переход становится размытым. С другой стороны, характерные времена релаксации поляризации в такой системе связаны не только с динамикой решеточной подсистемы, но и с динамикой делокализации зарядов с дефектов. Поэтому наблюдается дисперсия на частотах гораздо ниже решеточных.

Для кристаллов с составами, лежащими в переходной области с $x \approx x_1$, вид диэлектрических аномалий на зависимостях $\varepsilon(T)$, $\operatorname{tg} \delta(T)$ существенно изменяется при термоциклировании (см. рис. 7). Подобное неэргодичное поведение, согласно [17], может быть объяснено зависимостью от термической предыстории кристалла.

Таким образом, видно, что релаксаторное поведение возникает, когда эффективная температура Кюри $T_C(x)$ системы (см. уравнение (1)) находится в температурной области термолокализации зарядов, что согласуется с выводами теоретической модели, рассмотренной в работах [17–20].

4.4. Природа дефектных центров

Слабое влияние изменения содержания кремния в кристаллах на их проводящие свойства означает, что кремний мало влияет на электронную подсистему, не создает дополнительных уровней локализации заряда и не влияет на энергетическую глубину залегания таких уровней. Отсюда можно сделать заключение, что центры локализации связаны, по всей видимости, с подрешеткой атомов свинца. Отмеченное выше широкое распределение времен релаксаций, связанных с локализацией на уровне U_{a2} , свидетельствует о том, что этот уровень представляет собой в действительности систему дефектных уровней с достаточно широким распределением по энергиям.

Некоторые выводы о природе дефектных центров в PGSO можно сделать на основе данных проведенных ранее фоторефрактометрических исследований кристаллов $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ [8, 9, 42, 43]. Эти данные указывают на то, что их характерными дефектами, действующими как ловушки зарядов в запрещенной зоне, является часть катионов Pb^{2+} , перешедших под действием оптического излучения в состояние Pb^{3+} . Дальнейшее детальное исследование характеристик дефектных центров в кристаллах PGSO имеет, очевидно, большое значение для более глубокой интерпретации особенностей их диэлектрических свойств.

4.5. Анализ немонотонности концентрационных зависимостей

Объяснение наблюдаемых немонотонностей изменения свойств рассматриваемой системы твердых растворов в области концентраций $x_1 = 0.35$ и $x_2 = 0.60$ возможным морфотропным фазовым переходом, вызываемым изменением концентрации, не

подтверждается, как указывалось выше, данными рентгенографических исследований. Увеличение в кристаллах содержания кремния не изменяет их симметрии, при этом параметры гексагональной элементарной ячейки кристаллов монотонно, без заметных скачков, уменьшаются (см. рис. 1).

Немонотонный характер концентрационных зависимостей диэлектрических и пирозлектрических характеристик твердых растворов в окрестностях $x_1 = 0.35$ и $x_2 = 0.60$ можно объяснить, рассматривая влияние на диэлектрические и другие свойства процессов локализации носителей зарядов на дефектных центрах и возрастание этого влияния при попадании точки Кюри в область термолокализации. Как показано в работах [17–20], вид аномалий диэлектрических свойств должен зависеть от относительного положения точки Кюри и характерной температуры области термолокализации носителей зарядов.

Положения температурных областей локализации зарядов вблизи T_1 и T_2 мало изменяются с ростом содержания кремния в кристаллах, при этом эффективная температура Кюри $T_C(x)$ существенно понижается. Поэтому величина $T_C(x)$, лежащая вначале при $x < 0.35$ выше области термолокализации, уменьшается с ростом содержания кремния и при $x_1 = 0.35$ и $x_2 = 0.60$ попадает соответственно в области термолокализации на уровнях U_{a1} и U_{a2} . Очевидно, что кристаллы указанных составов, для которых величина $T_C(x)$ находится в области термолокализации, имеют экстремальные значения диэлектрических и пирозлектрических характеристик. Изменения диэлектрических свойств твердых растворов носят в окрестности $x_1 = 0.35$ и $x_2 = 0.60$ критический характер.

Таким образом, наблюдаемые на концентрационных зависимостях диэлектрических и пирозлектрических характеристик кристаллов немонотонные изменения в области концентраций $x_1 = 0.35$ и $x_2 = 0.60$ связаны с совпадением при указанных концентрациях эффективной температуры Кюри $T_C(x)$ (см. уравнение (1)) с температурной областью термолокализации зарядов соответственно на уровнях U_{a1} и U_{a2} .

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований диэлектрических свойств и проводимости твердых растворов $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{11}$ были обнаружены особенности в поведении измеряемых параметров при из-

менениях их температуры и концентрации. К таким особенностям относятся наличие на температурных зависимостях диэлектрических свойств помимо обычных аномалий в области точки Кюри аномалий вблизи характерных температур T_1 и T_2 ; наличие на концентрационных зависимостях диэлектрических свойств ярко выраженных максимумов вблизи концентраций $x_1 = 0.35$ и $x_2 = 0.60$; сильная зависимость диэлектрических свойств от температурной предыстории образца вблизи концентрации x_1 ; появление в кристаллах релаксаторного поведения при $x > 0.35$.

Комплексный анализ диэлектрических свойств и проводимости кристаллов семейства PGSO показывает, что наблюдаемые особенности диэлектрических свойств связаны с возрастанием взаимовлияния решеточной и электронной подсистем при совпадении области структурного фазового перехода и области термоллокализации зарядов на дефектах. Вид температурно-частотных зависимостей диэлектрических аномалий в окрестностях температур T_1 и T_2 указывает на то, что они носят релаксационный характер. Возникновение этих аномалий связано с влиянием на диэлектрические свойства кристаллов процессов локализации зарядов на дефектах с энергиями активации $U_{a1} = 0.64$ эВ и $U_{a2} = 0.23$ эВ. В пользу этого заключения свидетельствуют данные по проводимости, которые указывают на то, что температуры T_1 и T_2 находятся в температурных областях локализации зарядов на соответствующих дефектах. Это также подтверждается совпадением энергий активации релаксационных процессов, определенных из диэлектрических измерений, с энергиями активации проводимости и соответствием между низкочастотным диапазоном диэлектрической релаксации и характерными временами изменения концентрации зарядов на дефектных уровнях. Эти результаты находятся в согласии с положениями теоретической модели [17–20], описывающей влияние процессов локализации зарядов на дефектах на диэлектрические свойства.

Причиной явно выраженных особенностей на концентрационных зависимостях диэлектрических характеристик является изменение положения эффективной температуры Кюри $T_C(x)$ относительно температур T_1 и T_2 термоллокализации зарядов на дефектных уровнях U_{a1} и U_{a2} . С ростом содержания кремния в кристаллах положение температурных областей термоллокализации зарядов и значения энергий активации практически не меняются, что указывают на то, что дефектные центры связаны с подрешеткой свинца. С другой стороны, увеличе-

ние в кристаллах содержания кремния сильно понижает эффективную температуру Кюри $T_C(x)$. При концентрациях x_1 и x_2 эффективная температура Кюри $T_C(x)$ попадает в области термоллокализации зарядов соответственно T_1 и T_2 . В результате влияние динамики локализации зарядов на диэлектрические свойства резко усиливается при этих концентрациях, наблюдаются максимумы на концентрационных зависимостях и возникает релаксаторное поведение в согласии с теоретическими предсказаниями [17–20]. Проявление сильной зависимости диэлектрических свойств от температурной предыстории кристалла в области концентрации $x \approx 0.35$ обусловлено сильным температурным изменением концентрации локализованных зарядов и запоминанием неоднородного распределения зарядов на ловушках при долгой выдержке вблизи $T_C \sim T_1$.

Таким образом, исследованы температурно-частотные и концентрационные зависимости диэлектрических свойств и проводимости кристаллов семейства $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{11}$. На основе анализа полученных результатов раскрыта природа возникновения низкотемпературных особенностей диэлектрических свойств и появления в системе релаксаторного поведения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 02-02-17798).

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Iwasaki, K. Sugii, T. Yamada, and N. Niizeki, Appl. Phys. Lett. **18**, 444 (1971).
2. S. Nanamatsu, H. Sugiyama, K. Doi, and Y. Kondo, J. Phys. Soc. Jpn. **31**, 616 (1971).
3. H. Iwasaki, S. Miyazawa, H. Kiyomada et al., J. Appl. Phys. **43**, 4907 (1972).
4. А. А. Буш, Ю. Н. Веневцев, *Монокристаллы с сегнетоэлектрическими и родственными свойствами в системе PbO-GeO_2 и возможные области их применения*, НИИТЭХИМ, Москва (1981).
5. C. R. Jones, N. Show, and A. W. Vere, Electron. Lett. **8**, 346 (1972).
6. R. Watton, C. Smith, and G. R. Jones, Ferroelectrics **14**, 719 (1976).
7. T. Li and S. T. Hsu, Integrated Ferroelectrics **34**, 1495 (2001).
8. S. Mendricks, X. Yue, R. Pankrath et al., Appl. Phys. B **68**, 887 (1999).

9. H. J. Reyher, M. Pape, and N. Hausfeld, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 3767 (2001).
10. Г. А. Смоленский, В. А. Исупов, А. И. Аграновская, С. Н. Попов, *ФТТ* **2**, 2906 (1961).
11. L. E. Cross, *Ferroelectrics* **76**, 241 (1987).
12. R. Blinc, J. Dolinsek, A. Gregorovic et al., *Phys. Rev. Lett.* **83**, 424 (1999).
13. E. V. Colla, L. K. Chao, and M. B. Weissman, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 017601 (2002).
14. A. E. Glazounov and A. K. Tagantsev, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2192 (2000).
15. V. Westphal, W. Kleemann, and M. D. Glinchuk, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 847 (1992).
16. W. Kleemann, *Int. J. Mod. Phys. B* **7**, 2569 (1993).
17. Р. Ф. Мамин, *Письма в ЖЭТФ* **58**, 534 (1993).
18. Р. Ф. Мамин, *ФТТ* **43**, 1262 (2001).
19. Р. Ф. Мамин, *Изв. АН, сер. физ.* **67**, 1157 (2003).
20. R. F. Mamin, S. A. Migachev, S. I. Nikitin et al., *Ferroelectrics* **296**, 157 (2003).
21. R. Sommer, N. K. Yushin, and J. J. van der Klink, *Phys. Rev. B* **48**, 13230 (1993).
22. G. A. Samara, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, R367 (2003).
23. W. Eysel, R. W. Wolfe, and R. E. Newnham, *J. Amer. Ceram. Soc.* **56**, 185 (1973).
24. С. Ю. Стефанович, В. В. Чечкин, В. Д. Сальников, Ю. Н. Веневцев, *Кристаллография* **21**, 540 (1976).
25. А. Г. Белоус, В. В. Демьянов, Ю. Н. Веневцев, *ФТТ* **19**, 1694 (1977).
26. W. Muller-Lierheim, W. Gebhardt, H. H. Otto, and G. Busse, *Ferroelectrics* **20**, 299 (1978).
27. Е. В. Синяков, В. В. Гене, А. Я. Крейчерек, *ФТТ* **21**, 1223 (1979).
28. M. Polomska, M. Malinowski, and H. H. Otto, *Phys. Stat. Sol. (a)* **56**, 335 (1979).
29. А. А. Буш, Ю. Н. Веневцев, *Кристаллография* **26**, 349 (1981).
30. K. Takagashi, S. Shirasaki, K. Takamatsu et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **22**, Supl. 22-2, 73 (1983).
31. А. А. Буш, Е. А. Попова, *ФТТ* **46**, 875 (2004).
32. А. А. Буш, К. Е. Каменцев, М. В. Провоторов, Т. Н. Трушкова, *ФТТ* **46**, 1668 (2004).
33. В. М. Фридкин, *Сегнетоэлектрики-полупроводники*, Наука, Москва (1976).
34. В. Т. Габриэлян, П. В. Ионов, К. А. Михайлова, О. А. Арикалов, *Кристаллография* **19**, 176 (1974).
35. В. В. Михневич, А. В. Микуленок, А. В. Мясоєдов, *ФТТ* **27**, 932 (1985).
36. A. Mansingh, K. N. Srivastava, and B. Singh, *J. Appl. Phys.* **50**, 4319 (1979).
37. L. E. Cross and T. W. Cline, *Ferroelectrics* **11**, 333 (1976).
38. Н. Мотт, Э. Дэвис, *Электронные процессы в некристаллических веществах*, Мир, Москва (1974).
39. Г. Фрелих, *Физика диэлектриков*, Изд-во иностр. лит., Москва (1960).
40. V. Daniel, *Dielectric Relaxation*, Acad. Press, London-New York (1967).
41. А. П. Леванюк, В. В. Осипов, А. С. Сигов, А. А. Собянин, *ЖЭТФ* **76**, 345 (1979).
42. X. Yue, S. Mendricks, Y. Hu et al., *J. Appl. Phys.* **83**, 3473 (1998).
43. X. Yue, S. Mendricks, T. Nikolajsen et al., *J. Appl. Phys.* **87**, 1186 (1999).