

Вклад механических напряжений в самополяризацию тонких сегнетоэлектрических пленок

© И.П. Пронин, Е.Ю. Каптелов, А.В. Гольцев, В.П. Афанасьев*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ),
197376 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 14 февраля 2003 г.)

Обсуждается вклад механических напряжений, возникающих за счет различия в температурных коэффициентах линейного расширения подложки и сегнетоэлектрической пленки, в величину самополяризации на примере тонких пленок цирконата-титаната свинца $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ (PZT) разных составов. Согласно развиваемым представлениям, природа самополяризации связывается с внутренними поляризуемыми электрическими полями, вызванными различной плотностью заряда на поверхностных состояниях интерфейсов сегнетоэлектрического слоя, тогда как растягивающие или сжимающие механические напряжения способны лишь изменить ориентацию поляризации, что приводит к увеличению или уменьшению величины самополяризации. Рассматриваются проблемы повышения эффективности использования пленок PZT в приемниках ИК-излучения и устройствах памяти.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01-02-17-799) и грантом Министерства образования РФ (Е02-3.4-89).

Полярное состояние, которое устанавливается в тонкопленочном сегнетоэлектрическом конденсаторе без приложения внешнего поляризуемого электрического поля, обусловлено эффектом самополяризации [1–6]. Как правило, такое состояние возникает в сегнетоэлектрической пленке при переходе в сегнетоэлектрическую фазу в процессе охлаждения после формирования ее кристаллической структуры при высокой температуре. Исследования показали, что величина самополяризации зависит как от структуры [7–13], состава [7,9,14–16] и толщины сегнетоэлектрической пленки [7], так и от материала электродов [7,17–19], воздействия электрических полей [4,6,9,20–22], механических напряжений [2,5,14], оптического излучения [20], температуры термообработки [4,6,7,11,12,23,24], состава атмосферы [8,16], в которой формируется многослойная структура и т. д.

Интерес к самополяризованным пленкам носит двойственный характер. С одной стороны, такие пленки могут использоваться при изготовлении интегрированных ИК-приемников высокого пространственного разрешения, если их пирозлектрические параметры сопоставимы с параметрами пленок, поляризованных при приложении внешнего электрического поля [7,14,15,25,26]. В этом случае отпадает необходимость в процедуре поляризации, которая обычно осуществляется с помощью приложения сильных электрических полей при повышенных температурах.

С другой стороны, самополяризация оказывается нежелательным явлением при использовании пленок в устройствах, основанных на эффекте переключения поляризации, например в устройствах памяти (FRAM), сохраняющих информацию при отключении питания. В таких устройствах асимметрия диэлектрического гистерезиса приводит к проблеме надежного считывания информации, т. е. к невозможности отличить одно логическое состояние от другого [3,8,16,20,21,27].

Причины возникновения самополяризованного состояния в тонких сегнетоэлектрических пленках связывают с действием как электрических полей [4,6–28], так и механических напряжений [2,3,14,29,30]. В пользу электрической природы самополяризации свидетельствуют такие ее проявления, как асимметрия петель диэлектрического гистерезиса и $C-V$ -характеристик, размерный эффект, а также изменение полярности или полное исчезновение самополяризации при высокотемпературном отжиге и т. д. Ранее авторами была предложена электрическая модель, позволяющая объяснить свойства самополяризованных пленок $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ (PZT). Согласно этой модели, необходимыми условиями возникновения самополяризованного состояния являются наличие свободных носителей заряда и различная плотность локализованных зарядов на интерфейсах сегнетоэлектрической пленки [10–12].

Свойства самополяризованных пленок могут быть объяснены и действием механических сил [2,3,14,29,30]. В частности, авторы работ [2,3,14] считают, что сжимающие механические напряжения в пленках могут приводить к изменению направления поляризации (от ее ориентации в плоскости подложки к ориентации, параллельной нормали к этой плоскости). Однако до сих пор оценки вклада механических напряжений в эффект самополяризации в литературе отсутствуют. В настоящей работе такие оценки проводятся для тонких пленок PZT.

1. Модель механического вклада в самополяризацию

На самополяризованное состояние в сегнетоэлектрической пленке могут оказывать влияние по крайней мере два вида механических напряжений разной при-

роды. Первый связан с рассогласованием параметров кристаллических решеток нижнего электрода и подложки с сегнетоэлектрической пленкой, второй — с различными температурными коэффициентами линейного расширения подложки и сегнетоэлектрического слоя. В рассматриваемой модели будем исходить из того, что поликристаллическая пленка PZT характеризуется столбчатой структурой с поперечным размером зерна не более 100 nm, что позволяет пренебречь напряжениями, связанными с рассогласованием решеток [12].

Модель предполагает, что в процессе осаждения сегнетоэлектрическая пленка кристаллизуется в фазе перовскита. При этом естественно полагать, что формирующаяся пленка находится в ненапряженном состоянии. В ходе охлаждения она подвергается механическому сжатию или растяжению со стороны подложки (в зависимости от соотношения температурных коэффициентов линейного расширения пленки и подложки). Аналогично [3] будем считать, что сегнетоэлектрическая пленка жестко связана с подложкой, а деформации и механические напряжения в ней однородны. Модель не учитывает механического влияния нижнего электрода на формирование самополяризованного состояния, так как в случае использования сегнетоэлектрических пленок толщиной 1 μm и более нижний электрод, толщина которого менее 100 nm, практически не влияет на величину механических напряжений, создаваемых в пленке PZT подложкой.

При воздействии механических напряжений доменная структура сегнетоэлектрических пленок будет перестраиваться таким образом, чтобы минимизировать свободную энергию системы. Поэтому в случае сжимающих механических напряжений ориентация полярной оси с учетом разрешенных кристаллографических направлений будет занимать положения, максимально близкие к нормали к подложке. Напротив, в случае растягивающих напряжений полярная ось будет ориентироваться максимально близко к плоскости подложки. Предполагается также, что поляризация в кристаллической решетке направлена вдоль оси ячейки, по которой происходит ее удлинение. Вместе с тем механические напряжения способны ориентировать направление поляризации только с точностью до 180° доменов. Поэтому образование макроскопической поляризации возможно лишь под действием электрического поля. Величина этого поляризуемого поля может быть относительно низкой, так как речь идет о переключении 180° , а не 90° доменов. Таким образом, при рассмотрении вклада механических напряжений в самополяризацию будем считать, что образование макроскопического полярного состояния происходит в электрическом поле, которое переориентирует все 180° домены по направлению поля. Следует отметить, что при переходе через температуру Кюри в сегнетоэлектрическую фазу, где переориентация поляризации может происходить при относительно слабых электрических и механических полях, в основном и формируется самополяризованное состояние.

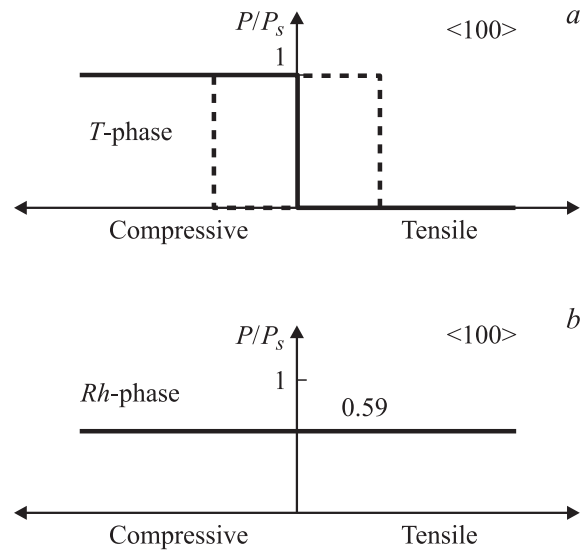


Рис. 1. Расчетная диаграмма изменения самополяризованного состояния (в относительных единицах) под действием сил сжатия и растяжения для $\langle 100 \rangle$ -ориентированных пленок PZT, составы которых соответствуют тетрагональной (a) и ромбоэдрической (b) фазам.

На рис. 1–3 представлены диаграммы, отражающие воздействие механического сжатия или растяжения на ориентацию спонтанной поляризации P_s в сегнетоэлектрическом слое в зависимости от текстуры роста слоя и симметрии сегнетоэлектрической фазы пленок PZT разных составов. Видно, что в $\langle 100 \rangle$ -текстурированных пленках тетрагональной симметрии переключение поляризации может происходить при переходе от растягивающих к сжимающим механическим напряжениям (рис. 1, a). При этом самополяризация изменяется от нуля до максимально возможной величины, равной спонтанной поляризации. В ромбоэдрических пленках механические напряжения не приводят к переориентации поляризации (рис. 1, b).

Несколько иная ситуация складывается в $\langle 110 \rangle$ -ориентированных пленках (рис. 2), для которых как в тетрагональной, так и ромбоэдрической модификации наблюдается скачок поляризации, подобный скачку, изображенному на рис. 1, a. Однако для пленок с $\langle 110 \rangle$ -текстурой величина самополяризации при действии сжимающего напряжения оказывается меньше.

Наконец, в $\langle 111 \rangle$ -ориентированных тетрагональных пленках механические напряжения не влияют на величину поляризованного состояния (рис. 3, a), достигающего величины $P = 0.59P_s$. При переходе от сжимающих к растягивающим механическим напряжениям в ромбоэдрических пленках поляризация ($P = P_s$) испытывает скачок, но не до нуля, как в двух предыдущих случаях, а до величины $P = 0.33P_s$.

Для оценки знака и величины изменения механических напряжений, возникающих в тонких слоях PZT в процессе охлаждения перовскитовой структуры, мы использовали данные по линейному расширению твердых

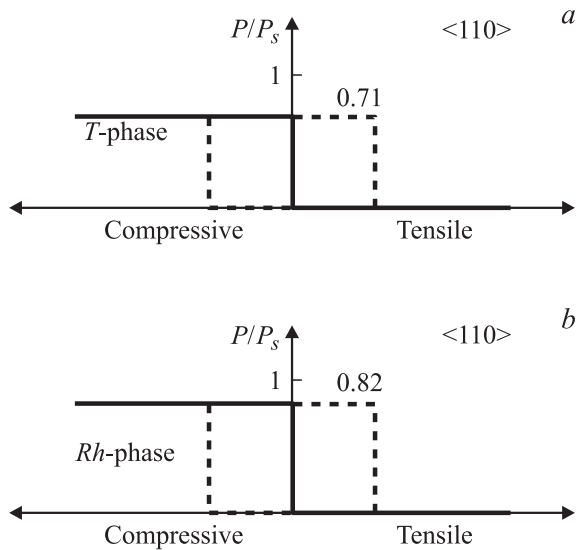


Рис. 2. Расчетная диаграмма изменения самополяризованного состояния (в относительных единицах) под действием сил сжатия и растяжения для $\langle 110 \rangle$ -ориентированных пленок PZT, составы которых соответствуют тетрагональной (a) и ромбоэдрической (b) фазам.

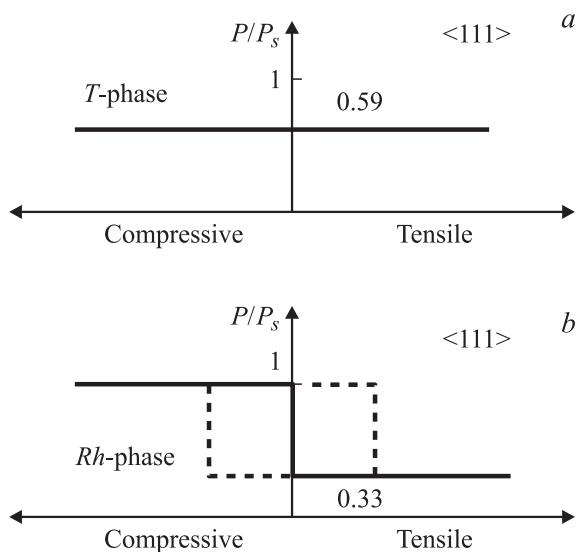


Рис. 3. Расчетная диаграмма изменения самополяризованного состояния (в относительных единицах) под действием сил сжатия и растяжения для $\langle 111 \rangle$ -ориентированных пленок PZT, составы которых соответствуют тетрагональной (a) и ромбоэдрической (b) фазам.

растворов при различных соотношениях Zr/Ti [31]. В качестве материала подложки рассматривался монокристаллический кремний с температурным коэффициентом линейного расширения $\alpha_l = 2.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Результаты расчета механических напряжений в системе кремниевая подложка–тонкая пленка PZT представлены на рис. 4. Расчет выполнялся в предположении, что осаждение сегнетоэлектрического слоя проводилось при температуре подложки 580°C .

Как следует из рис. 1–4, самополяризованное состояние в пленках PZT сильно зависит от их текстуры роста. Хорошо видно, что для пленок тетрагональных твердых растворов по мере приближения к титанату свинца наблюдается рост сжимающих напряжений. Это связано с сильным положительным электрострикционным эффектом и отрицательной величиной α_l у титаната свинца и близких по составу твердых растворов ниже температуры Кюри. Однако с ростом концентрации Zr сжимающие напряжения сменяются растягивающими, поскольку α_l становится положительным и растет по величине. Из диаграммы напряжений (рис. 4) следует, что в пленках тетрагональной симметрии с ростом Zr должны происходить изменения самополяризованного состояния, отраженные на рис. 1, a; 2, a и 3, a, поскольку сжатие сменяется растяжением. Для пленок ромбоэдрических составов, которые подвергаются растягивающим напряжениям, состояние самополяризации отражают правые части диаграмм рис. 1, b; 2, b и 3, b.

Особый интерес представляет анализ влияния механических полей на самополяризацию пленок PZT, состав которых соответствует области морфотропной фазовой границы (MPB), разделяющей тетрагональную и ромбоэдрическую фазы [31,32]. На рис. 5 приведены диаграммы изменения самополяризованного состояния в области MPB для пленок с разной ростовой текстурой, построенные на основе диаграмм напряжений (рис. 1–3), а также рис. 4. Хорошо видно, что поведение самополяризации сильно различается в пленках с разной ориентацией. В частности, в $\langle 111 \rangle$ -ориентированных пленках с ростом содержания Zr наблюдается уменьшение самополяризации примерно в 1.8 раза (рис. 5, c).

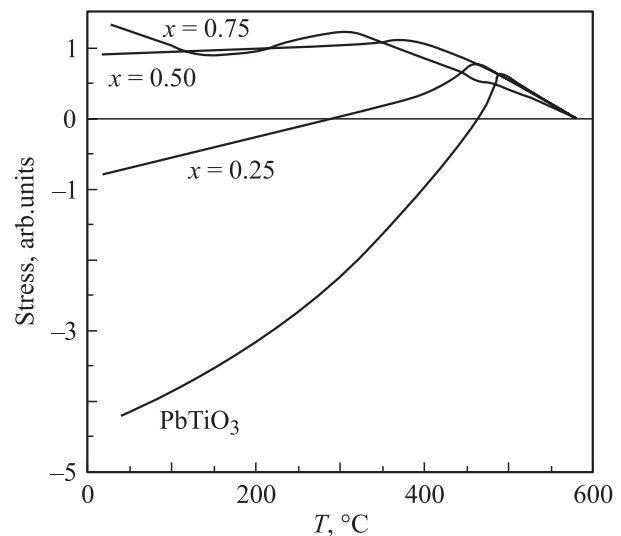


Рис. 4. Расчетные температурные зависимости изменения механических напряжений (в относительных единицах) в пленках PZT с разным соотношением $x = \text{Zr}/(\text{Zr} + \text{Ti})$ в системе кремниевая подложка–пленка PZT. Отрицательные значения напряжений соответствуют сжатию пленок.

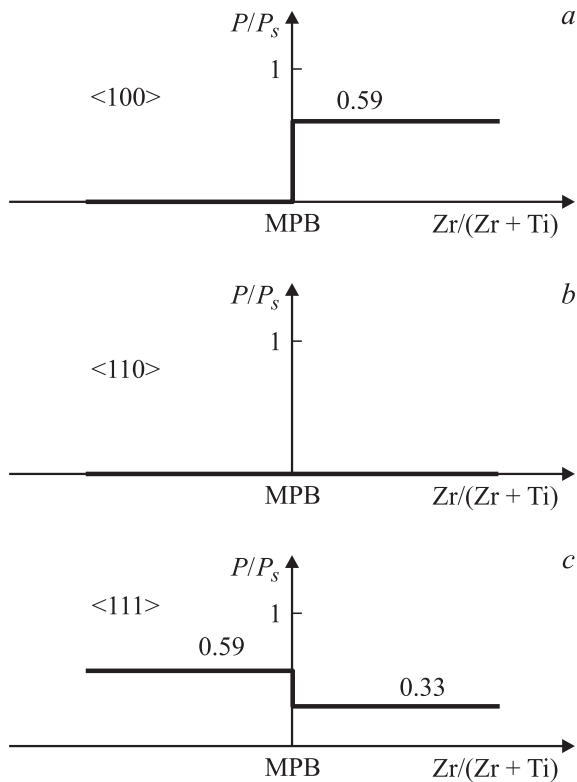


Рис. 5. Расчетная диаграмма изменения самополяризованного состояния (в относительных единицах) в области морфотропной фазовой границы для ориентированных по направлениям $\langle 100 \rangle$ (a), $\langle 110 \rangle$ (b) и $\langle 111 \rangle$ (c) тонких пленок PZT в условиях растяжения в системе кремниевая подложка–пленка PZT.

2. Сравнение модельного и экспериментального поведения самополяризации

В настоящее время известны две экспериментальные работы, в которых были исследованы концентрационные зависимости самополяризованного состояния в тонких пленках PZT [7,14]. В [7] пленки были изготовлены по двухстадийной технологии, что существенно затрудняет анализ механического вклада в самополяризацию. Напротив, результаты, полученные в [14] на $\langle 111 \rangle$ -ориентированных пленках (рис. 6), удовлетворяют всем положениям нашей модели.

Согласно рис. 3 и 5, c, модель, описывающая механический вклад в поляризацию для таких пленок, предполагает, что величина самополяризации неизменна во всем диапазоне существования тетрагональной фазы и скачком падает примерно в 1.8 раза при переходе в область ромбоэдрической фазы. Из экспериментальной зависимости самополяризации (кривая 1 на рис. 6) видно, что аналогичный скачок в области MPB происходит так же, при этом величина скачка оказывается близкой к расчетной. В отличие от модельной кривой величина самополяризации монотонно уменьшается в тетрагональной фазе с ростом содержания Zr и продол-

жает падать при переходе в ромбоэдрическую фазу. Для объяснения этой кривой необходимо учесть электрический вклад в самополяризацию. Согласно [7,9–13], самополяризованное состояние в тонкой пленке возникает под действием электрического поля, которое создает объемный заряд, локализованный на интерфейсе нижний электрод–сегнетоэлектрик. Воздействие поля при охлаждении пленки ниже температуры Кюри приводит к образованию полярного состояния в приграничной области пленки. Если электрическое поле достаточно сильное, а пленка тонкая, то весь ее объем может быть поляризован.

Проникновение электрического поля в сегнетоэлектрик можно оценить, используя математический аппарат для оценки зоны обеднения в примесном полупроводнике на контакте металл–полупроводник [33]:

$$\varphi(y) = \varphi_0 \exp(-y/l_D), \quad (1)$$

где $l_D = (\epsilon k_B T / 4\pi n e^2)^{1/2}$ — длина дебаевского экранирования, ϵ — диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектрического слоя, T — температура, n — концентрация носителей заряда в сегнетоэлектрике, k_B — постоянная Больцмана, φ_0 — потенциал на интерфейсе (при $y = 0$), $\varphi(y)$ — распределение потенциала. Продифференцировав выражение (1) по координате y , получим

$$E(y) = (\varphi_0 / l_D) \exp(-y/l_D) = (A / \epsilon^{1/2}) \exp(-y/l_D), \quad (2)$$

где $E(y)$ — распределение электрического поля в сегнетоэлектрике, $E_0 = A / \epsilon^{1/2}$ — поле на границе раздела. Оценка длины экранирования, полученная при температурах, близких к сегнетоэлектрическому фазовому переходу ($T = 600$ K, $\epsilon = 1000$, $n = 10^{17}$ cm $^{-3}$), дает величину l_D , равную 0.17 μ m. Если считать, что величина поверхностного потенциала равна 0.01 V, то электрическое поле на самом интерфейсе составит примерно 0.6 kV/cm.

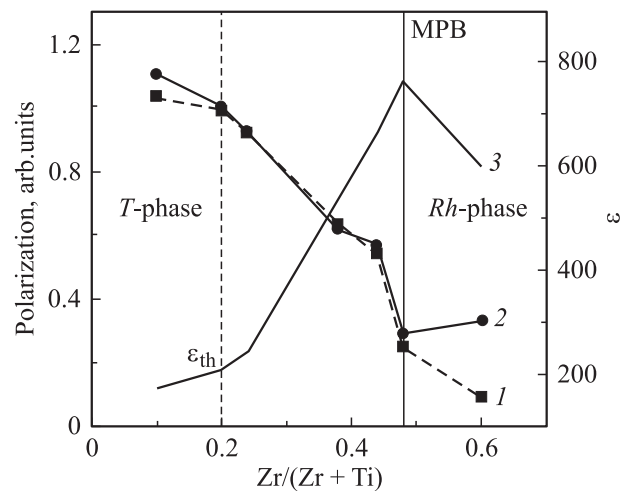


Рис. 6. Концентрационные зависимости самополяризации (1 — эксперимент [14], 2 — расчет) и диэлектрической проницаемости [14] (3) для тонких пленок твердых растворов PZT.

Если заряды на интерфейсе создают такое поле, то его может быть достаточно для поляризации пленки при температуре, близкой к температуре Кюри.

Как видно из формулы (2), величина поляризующего электрического поля E_0 обратно пропорциональна квадратному корню из диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрика. Поскольку диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(x)$ изменяется в пленках PZT немонотонно и претерпевает максимум в области МРВ [14] (кривая 3 на рис. 6), концентрационную зависимость относительного изменения самополяризации можно представить в виде

$$P(x)/P_{\max} = [\varepsilon_{\text{th}}/\varepsilon(x)]^{1/2},$$

где ε_{th} — пороговая диэлектрическая проницаемость, при которой самополяризация достигает максимально возможного значения P_{\max} (при $\varepsilon_{\text{th}} = 209$, соответствующей составу $\text{Zr}/(\text{Zr} + \text{Ti}) = x = 0.20$). Эта зависимость с учетом скачка самополяризации на МРВ представлена кривой 2 на рис. 6. Сравнение кривых 1 и 2 показывает, что предложенная расчетная модель хорошо описывает экспериментальное поведение самополяризации как в тетрагональной фазе, так и на МРВ. Модельные представления о роли механических напряжений в изменении самополяризации (рис. 5, *c*) при переходе через МРВ в $\langle 111 \rangle$ -ориентированных пленках подтверждаются экспериментальными данными [14].

3. Обсуждение результатов

Проведенный анализ свидетельствует о том, что природа самополяризации в тонких сегнетоэлектрических пленках носит электромеханический характер. Важной особенностью модели является связь поляризующего электрического поля на границе раздела нижний электрод–сегнетоэлектрическая пленка с диэлектрической проницаемостью. В соответствии с формулой (2) для поляризации сегнетоэлектрика важнее иметь меньшую диэлектрическую проницаемость (и как следствие более сильное поле на границе раздела), чем большие диэлектрическую проницаемость и дебаевскую длину экранирования. Этот факт, по-видимому, обусловлен тем, что для зарождения домена на границе раздела, ориентированного по полю, требуется большая энергия, чем для прорастания в глубь пленки.

Механические напряжения, связанные с различием величин α_i сегнетоэлектрического слоя и подложки, не являются причиной появления самополяризации, но влияют на ее величину при растяжении или сжатии сегнетоэлектрической пленки, изменении ее структуры и ориентации, соотношения толщин подложки и пленки, а также технологических условий формирования сегнетоэлектрического слоя. В структуре кремниевая подложка–пленка PZT сжимающие напряжения, действующие в пленках PZT, близких по составу к титанату свинца,

оказывают решающее влияние на величину самополяризации. Эти напряжения приводят к устранению 90° доменов, формированию 180° доменной структуры и, как следствие, к уменьшению коэрцитивных полей. К сожалению, отсутствие экспериментальных результатов по концентрационным зависимостям самополяризованного состояния не позволяет подтвердить рассмотренные модели во всей полноте (для пленок различных составов и разных ориентаций). Наиболее интересными были бы результаты исследования $\langle 100 \rangle$ -ориентированных пленок PZT, выращенных на кремниевых подложках. В этом случае следует ожидать ярко выраженную концентрационную зависимость самополяризации (рис. 1, *a* и 5, *a*).

Полученные результаты, выявляющие роль механических напряжений в возникновении самополяризации, позволяют сформулировать критерии выбора оптимальных составов пленок PZT для различных применений.

1) Для использования в пьезоэлектрических приемниках, сформированных на кремниевых подложках, предпочтительными оказываются $\langle 100 \rangle$ -текстурированные пленки PZT, состав которых близок к титанату свинца. В этих пленках высокая степень самополяризации достигается ориентирующим воздействием механических напряжений на направление поляризации, соответствующее нормали к плоскости подложки. Технологические трудности по реализации таких структур связаны с тем, что традиционно используемые платиновые электроды характеризуются $\langle 111 \rangle$ -ростовой текстурой, что предопределяет $\langle 111 \rangle$ -ориентацию пленок PZT. Тем не менее определенные технологические приемы позволяют получать $\langle 100 \rangle$ -ориентированные пленки PZT хорошего качества [34]. При использовании подложек с величиной α_i , равной $(6-8) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и выше, представляют интерес $\langle 111 \rangle$ -ориентированные пленки PZT ромбоэдрической модификации, достаточно далеко отстоящие от МРВ. Пьезоэлектрический коэффициент у таких составов оказывается существенно выше, чем у составов, близких к титанату свинца, о чем свидетельствуют результаты работы [1].

2) Для устройств памяти (FRAM) следует добиваться уменьшения концентрации дефектов и носителей заряда, что отвечает требованию формирования стехиометрических пленок PZT и позволяет получать тонкие пленки с симметричными петлями гистерезиса и $C-V$ -характеристиками. Для устойчивой работы устройств целесообразно использовать пленки PZT, в которых отсутствуют 90° домены. Такая ситуация реализуется в $\langle 100 \rangle$ -ориентированных пленках PZT тетрагональной модификации с составами, близкими к титанату свинца (рис. 1, *a* и 4), сформированных на кремниевых подложках. Отсутствие 90° доменов приводит к уменьшению переключаемых электрических полей и увеличению переключаемого заряда. Высокая эффективность устройств памяти может быть реализована при использовании $\langle 111 \rangle$ -ориентированных пленок PZT ромбоэдрической модификации, сформированных на подложках с высоким значением α_i .

В этом случае сегнетоэлектрические пленки также находятся в состоянии сжатия, и их доменная структура будет содержать только 180° домены. При этом эффект усталости, который является одной из главных причин преждевременного выхода из строя устройств FRAM, будет связан только с образованием встречных доменов.

Однако большинство исследователей основное внимание при анализе усталости уделяет влиянию электрических дефектов и полей на деградацию параметров пленок [35] и не учитывает вклада механических напряжений в этот эффект. Поэтому представляет интерес проведение дополнительных исследований роли механических напряжений в эффекте усталости.

Список литературы

- [1] M. Adachi, T. Matsuzaki, N. Yamada, T. Shiosaki, A. Kawabata. *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, 4, 550 (1987).
- [2] E. Sviridov, I. Sem, V. Alyoshin, S. Biryukov, V. Dudkevich. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **361**, 141 (1995).
- [3] А.В. Горищ, В.П. Дудкевич, М.Ф. Куприянов, А.Е. Панич, А.В. Турик. Пьезоэлектрическое приборостроение. Т. 1: Физика сегнетоэлектрической керамики. Издательское предприятие редакции журнала „Радиотехника“. М. (1999). 368 с.
- [4] R. Dat, D.J. Lichtenwalner, O. Auciello, A.I. Kingon. *Integr. Ferroelectrics* **5**, 275 (1994).
- [5] G.A.C.M. Spierings, G.J.M. Dormans, W.G.J. Moors, M.J.E. Ulenaers, P.K. Larsen. *J. Appl. Phys.* **78**, 1926 (1995).
- [6] H. Maiwa, N. Ishinose, K. Okazaki. *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (Pt I), 9B, 5240 (1994).
- [7] A.L. Kholkin, K.G. Brooks, D.V. Taylor, S. Hiboux, N. Setter. *Integr. Ferroelectrics* **22**, 525 (1998).
- [8] J. Lee, R. Ramesh. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 4, 484 (1996).
- [9] S. Okamura, S. Miyata, Y. Mizutani, T. Nishida, T. Shiosaki. *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (Pt I), 9B, 5364 (1999).
- [10] V.P. Afanasjev, A.A. Petrov, I.P. Pronin, E.A. Tarakanov, E.Yu. Kaptelov, J. Graul. *J. Phys.: Cond. Matter* **13**, 39, 8755 (2001).
- [11] И.П. Пронин, Е.Ю. Каптелов, Е.А. Тараканов, В.П. Афанасьев. *ФТТ* **44**, 9, 1659 (2002).
- [12] I.P. Pronin, E.Yu. Kaptelov, E.A. Tarakanov, L.M. Sorokin, V.P. Afanasjev, A.V. Pankrashkin. *Integr. Ferroelectrics* **49**, 285 (2002).
- [13] J. Frey, F. Schlenkrich, A. Schonecker. *Integr. Ferroelectrics* **35**, 195 (2001).
- [14] R. Bruchhaus, D. Pitzer, M. Schreiter, W. Wersing. *J. Electrocer.* **3**, 2, 151 (1999).
- [15] M. Kobune, H. Ishito, A. Mineshige, S. Fujii, R. Takayama, A. Tomozawa. *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (Pt I), 9B, 5154 (1998).
- [16] S. Hiboux, P. Muralt. *Integr. Ferroelectrics* **36**, 83 (2001).
- [17] R. Jimenez, C. Alemany, J. Mendiola. *Ferroelectrics* **268**, 131 (2002).
- [18] C.H. Choi, J. Lee, B.H. Park, T.W. Noh. *Integr. Ferroelectrics* **18**, 39 (1997).
- [19] K.W. Kwok, B. Wang, H.L.W. Chan, C.L. Chov. *Ferroelectrics* **271**, 69 (2002).
- [20] G.E. Pike, W.L. Warren, D. Dimos, B.A. Tuttle, R. Ramesh, J. Lee, V.G. Keramidas, J.T. Evans. *Appl. Phys. Lett.* **66**, 4, 484 (1995).
- [21] W.L. Warren, B.A. Tuttle, D. Dimos, G.E. Pike, H.N. Al-Shareef, R. Ramesh, J.T. Evans. *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (Pt I), 2B, 1521 (1996).
- [22] R. Poyato, M.L. Calzada, J. Ricote, L. Pardo, B. Willing. *Integr. Ferroelectrics* **35**, 77 (2001).
- [23] E.G. Lee, J.S. Park, J.K. Lee, J.G. Lee. *Thin Solid Films* **310**, 327 (1997).
- [24] E.G. Lee, J.K. Lee, J.-Y. Kim, J.G. Lee, H.M. Jang, S.J. Kim. *J. Mater. Sci. Lett.* **18**, 2025 (1999).
- [25] R. Kohler, N. Neumann, N. Heß, R. Bruchhaus, W. Wersing, M. Simon. *Ferroelectrics* **201**, 83 (1997).
- [26] R. Kohler, G. Suchaneck, P. Padmini, T. Sandner, G. Gerlach, G. Hofmann. *Ferroelectrics* **225**, 57 (1999).
- [27] M. Grossmann, O. Lohse, T. Scheller, D. Bolten, U. Boettger, J.R. Contreras, H. Kohlstedt, R. Waser. *Integr. Ferroelectrics* **37**, 205 (2001).
- [28] Yu.A. Boikov, T. Claeson. *Physica B* **311**, 250 (2002).
- [29] K. Abe, S. Komatsu, N. Yanase, K. Sano, T. Kawakubo. *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (Pt I), 9B, 5846 (1997).
- [30] T. Yasumoto, N. Yanase, K. Abe, T. Kawakubo. *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (Pt I), 9B, 5369 (2000).
- [31] B.G. Shirane, K. Suzuki, A. Takeda. *J. Phys. Soc. Jap.* **7**, 1, 12 (1952).
- [32] Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе. Пьезоэлектрическая керамика. Мир, М. (1974). 288 с.
- [33] А.И. Ансельм. Введение в теорию полупроводников. Наука, М. (1978). 615 с.
- [34] K.A. Vorotilov, M.I. Yanovskaya, O.A. Dorokhova. *Integr. Ferroelectrics* **3**, 33 (1993).
- [35] A.K. Tagantsev, I. Stolichnov, E.L. Colla, N. Setter. *J. Appl. Phys.* **90**, 3, 1387 (2001).