

## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 537.226.4

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11483>

### Особенности кристаллизации и физических свойств тонкопленочной гетероструктуры цирконат-титанат свинца – оксид свинца

И. П. Пронин<sup>1</sup>✉, Е. Ю. Каптелов<sup>1</sup>, Е. В. Гущина<sup>1</sup>, С. В. Сенкевич<sup>1,2</sup>, В. П. Пронин<sup>2</sup>, И. В. Рыжов<sup>2</sup>, В. Л. Уголков<sup>3</sup>, О. Н. Сергеева<sup>4</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Политехническая, 26, Санкт-Петербург 194021, Российская Федерация

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Наб. реки Мойки, 48, Санкт-Петербург, 191186 Российская Федерация

<sup>3</sup>ФГБУН Институт химии силикатов И.В. Гребенщикова Российской академии наук, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Российская Федерация

<sup>4</sup>ФГБОУ ВО Тверской государственный университет, ул. Желябова, 33, Тверь 170100, Российская Федерация

#### Аннотация

С использованием различных диагностических методов исследования структуры и физических свойств (методы синхронного термического анализа, атомно-силовой микроскопии, работающей в режиме измерения тока, электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа, динамического метода определения пирозлектрического отклика) исследованы особенности кристаллизации и физических свойств тонкопленочной гетероструктуры ЦТС-РbO<sub>1+x</sub>, сформированной двухстадийным методом ВЧ магнетронного распыления керамической мишени.

На первой стадии происходило осаждение аморфных пленок на «холодную» платинированную кремниевую подложку, на второй – проводился высокотемпературный отжиг на воздухе. Показано, что в процессе отжига аморфных пленок и кристаллизации промежуточной пирохлорной фазы происходит доокисление структуры с образованием ортоплюмбата и диоксида свинца, а также доокислением включений органической природы. Наличие жидкой фазы оксида свинца способствует образованию фазы пирохлора.

Обнаружено, что прослойки оксида свинца обладают существенно более высокой сквозной проводимостью, чем перовскитовые блоки. Предполагается, что повышенная проводимость прослоек оксида свинца связана с диоксидом свинца, отличающимся высокими проводящими свойствами. В самополяризованных тонких пленках выявлен аномальный электрический отклик на стробирующее тепловое воздействие, включающий в себя классический пирозлектрический отклик, локальную фотопроводимость, шунтированную слоями перовскитовой фазы, а также сквозную фотопроводимость. Наличие фотопроводимости также связывается с проводящими свойствами диоксида свинца.

**Ключевые слова:** тонкопленочная гетероструктура цирконата-титаната свинца и оксида свинца, кристаллизация фаз пирохлора и перовскита, дифференциальная сканирующая калориметрия, термоанализ, атомно-силовая микроскопия, пирозлектричество

**Источник финансирования:** Работа поддержана РГПУ им. А. И. Герцена (внутренний грант № 25 ВН).

**Для цитирования:** Пронин И. П., Каптелов Е. Ю., Гущина Е. В., Сенкевич С. В., Пронин В. П., Рыжов И. В., Уголков В. Л., Сергеева О. Н. Особенности кристаллизации и физических свойств тонкопленочной гетероструктуры цирконат-титанат свинца – оксид свинца. Конденсированные среды и межфазные границы. 2023;25(4): 564–571. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11483>

✉ Пронин Игорь Петрович, e-mail: Petrovich@mail.ioffe.ru

© Пронин И. П., Каптелов Е. Ю., Гущина Е. В., Сенкевич С. В., Пронин В. П., Рыжов И. В., Уголков В. Л., Сергеева О. Н., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

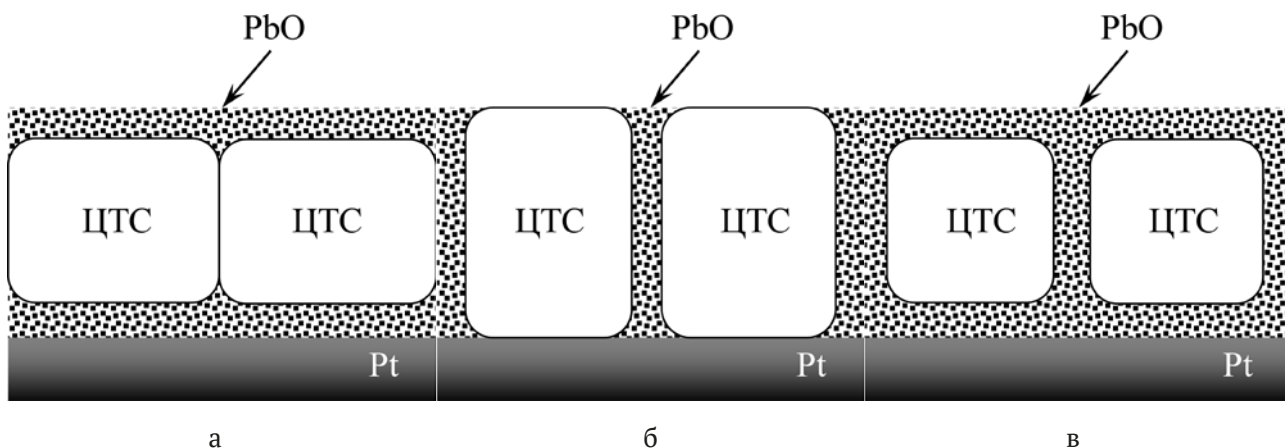
**For citation:** Pronin I. P., Kaptelov E. Yu., Gushchina E. V., Senkevich S. V., Pronin V. P., Pyzhov I. V., Ugolkov V. L., Sergeeva O. N. Crystallization features and physical properties of the thin-film heterostructure of lead zirconate titanate – lead oxide. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(4): 564–571. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11483>

## 1. Введение

Тонкие пленки цирконата-титаната свинца ( $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  или ЦТС), состав которых соответствует области морфотропной фазовой границы, отличаются аномально высокими электромеханическими и пьезоэлектрическими коэффициентами и в настоящее время являются основными материалами, используемыми в микроэлектронике [1–3] электрооптике [4] и микроэлектромеханике (МЭМС) [5–7]. Оптимизация структуры и свойств пленок в значительной степени связана с контролем их состава. Особенности их формирования определяются потерями свинца из-за высокой летучести паров оксида свинца при повышенных температурах [8–9] и особенно при фазовых трансформациях – кристаллизации и рекристаллизации фазы перовскита [10–11]. Эксперименты показали, что с уменьшением содержания свинца ниже стехиометрического образование фазы перовскита не происходит [11]. Для компенсации потерь свинца при использовании физических (вакуумных) методов осаждения пленок в распыляемую мишень добавляют избыток оксида свинца ( $\text{PbO}$ ). При использовании химических методов избыточное содержание свинца добавляют в химический раствор. Как правило, в результате формирования перовскитовой структуры пленок следы избыточного оксида свинца остаются в виде отдельных микровключений или микрослоев в зависимости от его количества. Присутствие избыточного свинца в больших количествах (свыше 5–10 мол. %) приводит к появлению свойств,

отличных от однофазной перовскитовой структуры [12–16], и, в частности, к эффекту самопроизвольной (макроскопической) поляризации (самополяризации), наличие которой повышает эффективность и конкурентоспособность тонких пленок ЦТС при их использовании в устройствах микроэлектромеханики [17–19]. В большинстве исследований оксид свинца идентифицируют по его двухвалентной модификации –  $\text{PbO}$ .

Наличие избыточного свинца в тонких пленках ЦТС позволяет говорить о гетероструктуре (или композите) ЦТС –  $\text{PbO}_{1+x}$ , где  $x = 1 \div 2$ , отличающейся различным расположением включений оксида свинца  $\text{PbO}_{1+x}$  в объеме тонкой пленки, рис. 1. Несмотря на растущее использование таких тонкопленочных композитов в практических применениях, недостаточно изученной остается конфигурация расположения включений оксида свинца по толщине. Другая проблема связана с тем, какой из трех оксидов – оксид ( $\text{PbO}$ ), диоксид ( $\text{PbO}_2$ ) или ортоплюмбат ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) свинца реально присутствует в качестве компоненты гетероструктуры, поскольку их химические параметры и электронные свойства существенно различаются. Это не позволяет целенаправленно оптимизировать технологию получения и физические свойства таких структур. В этой связи целью настоящей работы являлось получение дополнительных данных об особенностях формирования и физических свойствах гетероструктуры ЦТС –  $\text{PbO}_{1+x}$ , а также анализ данных, полученных как в настоящей работе, так и в литературе.



**Рис. 1.** Различные формы расположения прослоек оксида свинца (а-в) в гетероструктуре ЦТС- $\text{PbO}_{1+x}$

## 2. Приготовление образцов и методы исследования

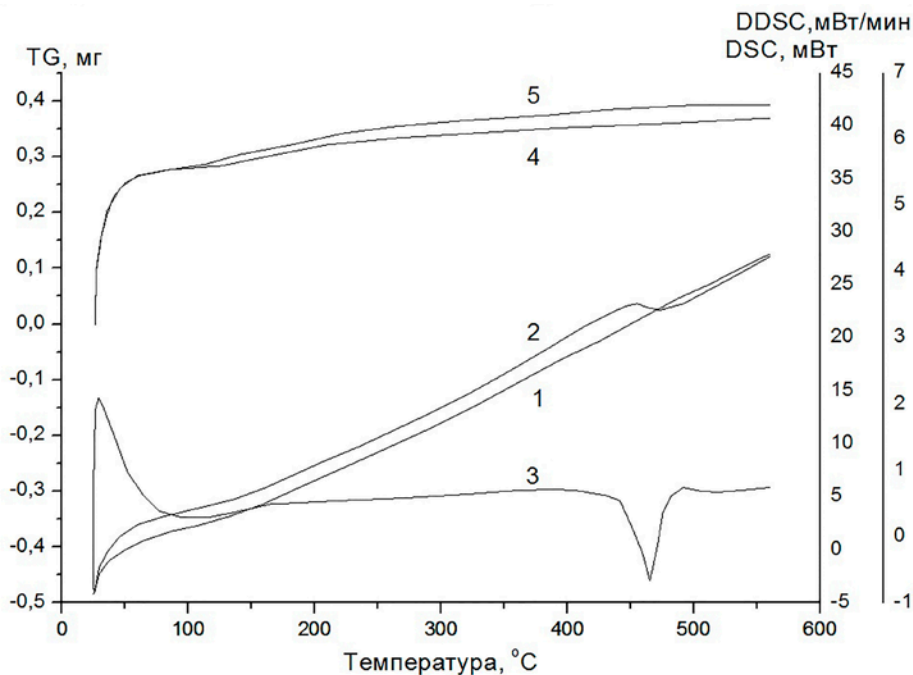
Формирование гетероструктуры осуществлялось двухстадийным способом. На первом этапе методом ВЧ магнетронного распыления керамической мишени аморфные пленки осаждались при температуре подложки, определяемой температурой разогрева аргонокислородной плазмы и составлявшей 130–140 °С при давлении газовой смеси, равной 8 Па. В качестве подложки использовались платинированные пластины кремния. Состав распыляемой мишени соответствовал области морфотропной фазовой границы ( $\text{PbZr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46}\text{O}_3$ ). Для компенсации потерь свинца в мишень добавлялось 10 мол. % PbO. Толщина сформированных пленок составляла 200–500 нм. Для проведения электрофизических измерений на поверхности образцов формировался сетка платиновых электродов размером 200×200 мкм.

Фазовое состояние пленок изучалось методами рентгеноструктурного фазового анализа (ДРОН-7) и оптической микроскопии. Фазовые превращения контролировались методом синхронного термического анализа на установке STA 429 CD. Нагрев осуществляли в интервале температур от 20 до 560 °С со скоростью 10 °С/мин на воздухе и в атмосфере аргона. В ходе измерений оценивалась масса образца и изменение энтальпии.

Формирование перовскитовой структуры проводилось путем отжига аморфных пленок на воздухе при температурах 550–600 °С в течение 1 часа. Состояние микроструктуры контролировалось методами сканирующей электронной микроскопии (EVO-40) и атомно-силовой микроскопии в контактном режиме измерения тока (Solver P47, НТ-МДТ). Состав тонких пленок определялся с помощью электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа на анализаторе INCA. Диэлектрические свойства изучались с помощью измерителя иммитанса E7-20. Пирозлектрические свойства пленок изучались динамическим методом с использованием строблируемого теплового потока лазерного излучения на длине волны 632.8 нм [14].

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Синхронный термический анализ (кривые DSC) пленок толщиной 500 нм в воздушной атмосфере показал, что в интервале от 430 до 480 °С происходит изменение энтальпии системы, которое является следствием химического превращения и кристаллизации промежуточной фазы пирохлора. Результаты представлены кривыми 1 – для пустого тигля, и 2 – для помещенного в систему образца, а дифференциальная кривая DDSC представлена кривой 3 (рис. 2).



**Рис. 2.** Результаты синхронного термического анализа. DSC анализу соответствует кривая 1 (для пустого тигля), и 2 (для тигля с образцом). Кривая 3 представляет производную кривой DSC – DDSC. Кривые 4 и 5 отражают изменение массы пустого тигля и тигля с образцом соответственно

Других изменений в энтальпии системы до температуры 600 °С не наблюдалось, однако микроструктурные исследования показали, что в пленке в малой концентрации появлялись отдельные островки фазы перовскита, линейный размер которых не превышал 1–2 мкм. При проведении аналогичных измерений в атмосфере аргона изменения энтальпии системы не происходило. Анализ изменения массы (кривые TG – 4 и 5) показали, что на воздухе происходило доокисление тонкой пленки, и общее изменение массы составляло ~ 3 мкг (микрограмма) при общей массе пленки ~ 50 мкг. Это означало, что количество кислорода в пленке увеличилось приблизительно на ~ 40 %, а масса – на ~ 6 %.

Наблюдаемое в эксперименте доокисление пленки (и увеличение массы образца) на фоне образования фазы пирохлора, казалось бы, выглядит нелогично. Действительно, согласно ранее полученным результатам при кристаллизации фазы пирохлора из аморфной фазы в образцах, аналогичных настоящим, наблюдались потери свинца, оцениваемые в 5–7 % [16]. Причины этих потерь обусловлены выталкиванием избыточного свинца в виде оксида на межфазные границы (между аморфной и пирохлорной фазами), скорость диффузии по которым к поверхности пленки в силу их пористости существенно выше, чем в аморфной или пирохлорной фазах. Аналогичные процессы происходят и при кристаллизации и рекристаллизации фазы перовскита при больших температурах отжига и также сопровождаются уходом избыточного оксида свинца [16]. Отсутствие снижения массы в исследуемых образцах при высоких температурах может говорить о том, что в условиях быстрого подъема температуры и низкой скорости диффузии (оксида) свинца к поверхности тонкой пленки обеднение свинцом будет происходить только в ее приповерхностной части. Это практически не должно сказываться на общей массе образца.

Данные элементного анализа образцов аморфных пленок показали, что относительное содержание кислорода в них избыточно и в 1.3 раза выше, чем необходимо для синтеза пирохлорной фазы с химической формулой  $A_2B_2O_6$  или перовскитовой фазы с  $ABO_3$ , где в положении А располагаются атомы свинца, а в положении В – атомы титана или циркония. При этом избыток свинца составлял ~ 25 % относительно стехиометрического состава. Кроме того, в составе пленок обнаружен углерод, свидетельст-

вующий о присутствии органики в вакуумной системе, которая в значительной степени ответственна за наличие излишнего кислорода. В этой связи доокисление образцов мы связываем не только с химическими реакциями оксида свинца (PbO) с кислородом и образованием либо ортоплюмбата свинца  $Pb_3O_4$ , либо диоксида свинца  $PbO_2$  [20]:

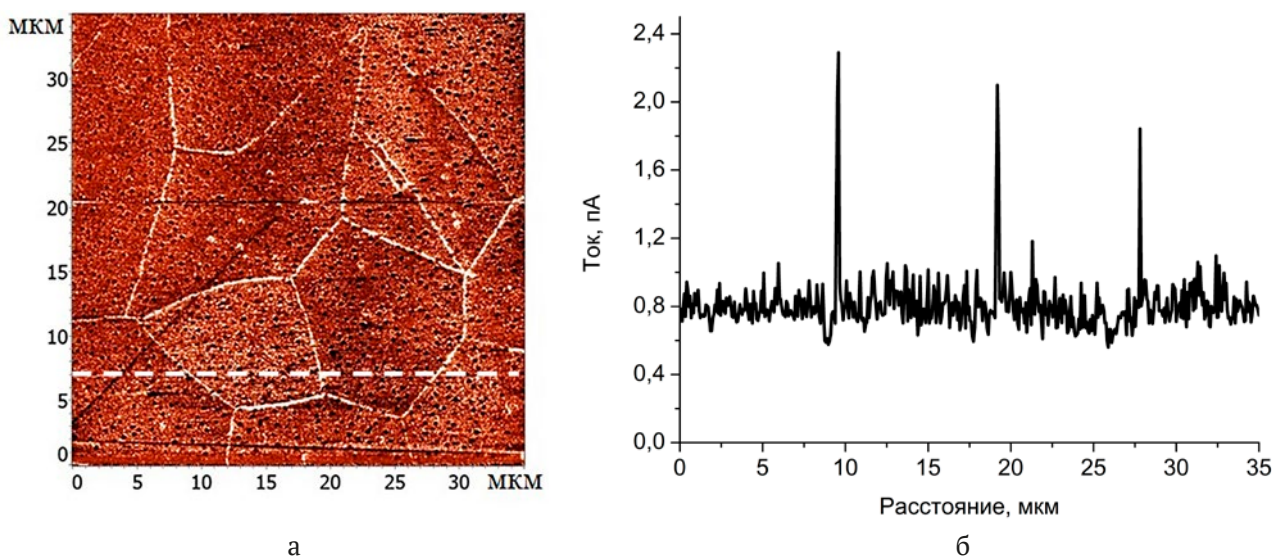


но и окислением углерода. Расчеты показывают, что при доокислении свинца до четырехвалентного состояния увеличение массы пленки за счет этого составит 75 и 25% – за счет окисления углерода. Однако каково реальное распределение модификаций оксида свинца в гетероструктуре – пока ответить затруднительно. Не в пользу диоксида свинца работает температурный диапазон его устойчивости: при 290 °С наблюдается переход в жидкое состояние, в отличие от ортоплюмбата и оксида свинца, у которых температура плавления составляет 830 и 890 °С соответственно. В пользу же возможного присутствия диоксида свинца может говорить то, что температура плавления диоксида свинца в тонкой пленке, по всей видимости, будет существенно выше, чем в объемном аналоге. Кроме того, кристаллизация как промежуточной фазы пирохлора, так и фазы перовскита будет происходить существенно легче при наличии подвижных прослоек жидкой фазы. Дальнейшие результаты экспериментов позволили сделать качественные оценки наличия или отсутствия тех или иных модификаций оксида свинца в исследуемой гетероструктуре.

Формирование перовскитовой структуры сопровождалось удалением органических включений, а также диффузией к поверхности и последующим испарением значительной части избыточного свинца. При этом содержание кислорода практически соответствовало химической формуле гетероструктуры ЦТС –  $PbO_{1+x}$ .

На рис. 3 представлено изображение пленки толщиной 200 нм, полученной методом атомно-силовой микроскопии в режиме проводимости. К проводящему зонду прикладывалось постоянное напряжение величиной 10 В. Видно, что проводимость сильно (в несколько раз) различается в поликристаллических (сферолитовых) блоках и межблоковых границах. Межблоковые грани-





**Рис. 3.** АСМ-карта тонкой перовскитовой пленки ЦТС, полученная в режиме проводимости (а) и профиль распределения тока через образец вдоль горизонтальной пунктирной линии (б)

цы представляют собой включения избыточно-го свинца в виде оксида. Сравнительный анализ проводящих слоев оксидов свинца ( $PbO$ ,  $PbO_2$ ,  $Pb_3O_4$ ) свидетельствует о том, что проводящими (полупроводниковыми) свойствами обладает именно диоксид свинца, у которого примесная зона расположена ниже зоны проводимости на  $\sim 0.2$  эВ [21]. Для сравнения, ширина запрещенной зоны  $PbO$  составляет 2.59 эВ и при комнатной температуре проявляет диэлектрические свойства с величиной диэлектрической проницаемости  $\sim 10$ . Достаточно широкая зона характерна и для ортоплюмбата свинца (2.14 эВ).

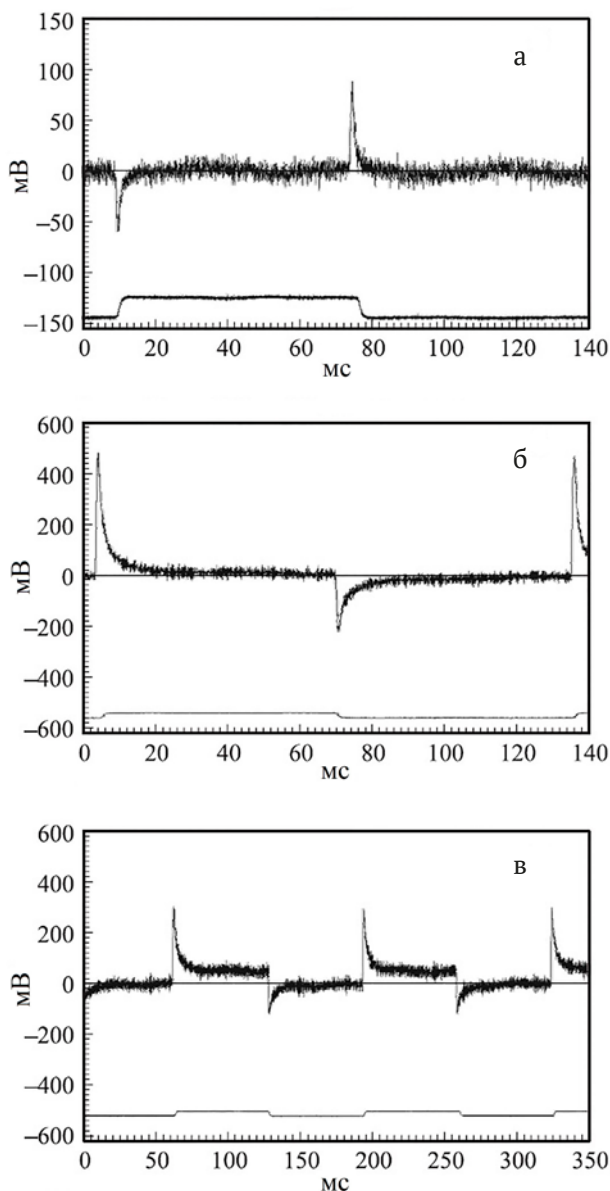
Другим подтверждением высокопроводящих свойств диоксида свинца может служить результаты исследования электрического отклика самополяризованных пленок ЦТС под воздействием стробирующего теплового потока, вызванного лазерным излучением на длине волны 632.8 нм. Рис. 4а отражает пирозлектрический отклик пленки (узкие пики на переднем и заднем фронтах теплового импульса), в которой включения оксида свинца не превышают 7–8 %, и, в основном, располагаются вблизи нижнего и верхнего интерфейса структуры (рис. 1а). Увеличение содержания оксида свинца (до 10–11 %) ведет к появлению на фронтах импульсов значительной амплитуды противоположной полярности, которые являются проявлением локального (несквозного) фототока (рис. 4б). Подобный эффект может быть реализован при увеличении содержания оксида свинца и образования несплошных (отдельных) фрагментов,

расположенных по границам перовскитовых зерен или блоков. Наконец, дальнейшее увеличение содержания оксида свинца (свыше 15 %) в гетероструктуре приводит к формированию включений оксида свинца, образующих проводящие каналы (рис. 1б), и возникновению сквозной фотопроводимости, выраженной в виде полки на сигнале электрического отклика, рис. 4в. Подобными проводящими свойствами, как и в случае с проводимостью межблоковых границ, обладает диоксид свинца.

Диэлектрические измерения показали, что увеличение содержания оксида свинца в композите приводит к резкому уменьшению (в три и более раза – от 900 до 250) эффективной величины диэлектрической проницаемости и увеличению диэлектрических потерь. Это связано с образованием тонких диэлектрических слоев  $PbO_{1+x}$ , расположенных то толщине последовательно к перовскитовым слоям.

#### 4. Выводы

Изучены особенности кристаллизации и физических свойств тонкопленочной гетероструктуры ЦТС –  $PbO_{1+x}$ , сформированной двухстадийным методом ВЧ магнетронного распыления. Показано, что отжиг аморфных пленок сопровождается их доокислением, без чего кристаллизация промежуточной фазы пирохлора и последующая трансформация в фазу перовскита не происходит. Полученные результаты свидетельствуют в пользу того, что вторая составляющая гетероструктуры в виде оксида свинца в реальности должна представлять собой смесь



**Рис. 4.** Изменения формы и величины электрического отклика при воздействии прямоугольно модулированного теплового излучения в самополяризованных пленках ЦТС с ростом содержания включений оксида свинца  $PbO_{1+x}$  а) 7–8 %, б) 11–12 %, в) свыше 15 %

окислов ( $PbO$ ,  $PbO_2$ ,  $Pb_3O_4$ ) с различной валентностью свинца. Отличие проводящих и диэлектрических свойств оксидов свинца приводит к появлению необычных свойств, нехарактерных для однофазной перовскитовой структуры.

#### Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

#### Конфликт интересов.

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

#### Список литературы

1. Ma Y.-C., Song J., Zhao Y.-Y., ... Liu Y.. Excellent uniformity and properties of micro-meter thick lead zirconate titanate coatings with rapid thermal annealing. *Materials*. 2023;16(8): 3185. <https://doi.org/10.3390/ma16083185>
2. Joji Y.-Y., Lee Y., Park E.-P., ... Song H.-C. Epitaxial PZT film-based ferroelectric field-effect transistors for artificial synapse. *ACS Applied Electronic Materials*. 2023;5(8): 4549–4555. <https://doi.org/10.1021/acsaem.3c00691>
3. Ma Y., Son J., Wang X., Liu Y., Zhou J. Synthesis, microstructure and properties of magnetron sputtered lead zirconate titanate (PZT) thin film coatings. *Coatings*. 2021;11(8): 944. <https://doi.org/10.3390/coatings11080944>
4. Singh S., Selvaraja S. K. Sputter-deposited PZT on patterned silicon optimization for C-band electro-optic modulation. *Journal of the Optical Society of America B*. 2023;40(9): 2321–2329. <https://doi.org/10.1364/josab.497538>
5. Teuschel M., Heyes P., Horvath S., Novotny C., Cleric A. R. Temperature stable piezoelectric imprint of epitaxial grown PZT for zero-bias driving MEMS actuator operation. *Micromachines*. 2022;13(10): 1705. <https://doi.org/10.3390/mi13101705>
6. Song L, Glinsek S., Defay E. Toward low-temperature processing of lead zirconate titanate thin films: Advances, strategies, and applications. *Applied Physical Review*. 2021;8: 041315. <https://doi.org/10.1063/5.0054004>
7. Picco A., Ferrarini P., Ferrarini P., ... Lazzari M. Piezoelectric Materials for MEMS. In: Vigna B., Ferrari P., Villa F.F., Lasalandra E., Zerbini S. (eds). *Silicon Sensors and Actuators*. Springer, Cham; 2022. pp. 293–344. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-80135-9\\_10](https://doi.org/10.1007/978-3-030-80135-9_10)
8. Krupanidhi S. B., Roy D., Maffei N., Peng C. J. Pulsed excimer laser deposition of ferroelectric thin films. *Integrated Ferroelectrics*. 1992;1: 253–268. <https://doi.org/10.1080/10584589208215716>
9. Izyumskaya N., Alivov Y.-I., Cho S.-J., Morkoç H., Lee H., Kang Y.-S. Processing, structure, properties, and applications of PZT thin films. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2007;32: 111–202. <https://doi.org/10.1080/10408430701707347>
10. Пронин В. П., Сенкевич С. В., Каптелов Е. Ю., Пронин И. П. Аномальные потери свинца в тонких пленках PZT в процессе кристаллизации фазы перовскита. *Физика твердого тела*. 2013;55(1):

92–94. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/897>

11. Долгинцев Д. М., Пронин В. П., Каптелов Е. Ю., Сенкевич С. В., Пронин И. П. Исследование состава и фазового состояния тонких пленок цирконата-титаната свинца, полученных высокочастотным магнетронным осаждением, при изменении давления рабочего газа. *Письма в журнал технической физики*. 2019;45(6): 3–6. <https://doi.org/10.21883/pjtf.2019.06.47488.17628>

12. Song Z.-T., Gao J.-X., Zhu X.-R., Wang L.-W., Fu X.-R., Lin C.-G. Effect of excess Pb on structural and electrical properties of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$  thin films using MOD process. *Journal of Materials Science*. 2001;36: 4285–4289. <https://doi.org/10.1023/A:1017999223329>

13. Park C.-S., Lee J.-W., Lee S.-M., Jun S.-H., Kim H.-E. Effect of excess PbO on microstructure and orientation of PZT (60/40) films. *Journal of Electroceramics*. 2010;25: 20–25. <https://doi.org/10.1007/s10832-009-9584-9>

14. Сенкевич С. В., Пронин И. П., Каптелов Е. Ю., Сергеева О. Н., Ильин Н. А., Пронин В. П. Влияние оксида свинца на диэлектрические характеристики гетерогенных пленок  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3 + \text{PbO}$ , полученных двухстадийным способом. *Письма в журнал технической физики*. 2013;39(8): 86–94. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/12862>

15. Mukhin N., Chigirev D., Bakhchova L., Tumarin A. Microstructure and properties of PZT films with different PbO content. Ionic mechanism of built-in fields formation. *Materials*. 2019;12(18): 2926. <https://doi.org/10.3390/ma12182926>

16. Осипов В. В., Киселев Д. А., Каптелов Е. Ю., Сенкевич С. В., Пронин И. П. Внутреннее поле и самополяризация в тонких пленках цирконата-титаната свинца. *Физика твердого тела*. 2015;57(9): 1748–1754. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/42174>

17. Balke N., Bdikin I., Kalinin S. V., Kholkin A. L. Electromechanical imaging and spectroscopy of ferroelectric and piezoelectric materials: state of the art and prospects for the future. *Journal of American Ceramic Society*. 2009;92(8): 1629–1647. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03240.x>

18. Mtebwa M., Setter N. Control of self-polarization in doped single crystalline  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$  thin films. *Integrated Ferroelectrics*. 2022;230(1): 148–155. <https://doi.org/10.1080/10584587.2022.2102807>

19. Zhang T., Yin C., Zhang C., ... Fei W.-D. Self-polarization and energy storage performance in antiferroelectric-insulator multilayer thin films. *Composites Part B Engineering*. 2021;221: 1090271. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109027>

20. Тентилова И. Ю., Каптелов Е. Ю., Пронин И. П., Уголков В. Л. Образование микропор в пленках цирконата-титаната свинца. *Неорганические материалы*. 2012;48(11): 1269–1273. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17928166>

21. Scanlon D. O., Kehoe A. B., Watson G. W., ... Walsh A. Nature of the band gap and origin of the conductivity of  $\text{PbO}_2$  revealed by theory and experiment. *Physical Review Letters*. 2011;107(24): 246402. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.107.246402>

### Информация об авторах.

*Пронин Игорь Петрович*, д. ф.-м. н., в. н. с. Отделение физики диэлектриков и полупроводников, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе (Санкт-Петербург, Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3749-8706>  
Petrovich@mail.ioffe.ru

*Каптелов Евгений Юрьевич*, к. ф.-м. н., с. н. с., Отделение физики диэлектриков и полупроводников, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе (Санкт-Петербург, Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-7423-6943>  
Kaptelov@mail.ioffe.ru

*Гущина Екатерина Владимировна*, к. ф.-м. н., н. с., Отделение физики твердого тела, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

Ekaterina.Gushchina@mail.ioffe.ru

*Сенкевич Станислав Викторович*, к. ф.-м. н., с. н. с., Отделение физики диэлектриков и полупроводников, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4503-1412>  
SenkevichSV@mail.ioffe.ru

*Пронин Владимир Петрович*, д. ф.-м. н., профессор кафедры теоретической астрономии, Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0997-1113>  
Pronin.v.p@yandex.ru

*Рыжов Игорь Иванович*, к. ф.-м. н., доцент кафедры теоретической астрономии, Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-9878-4338>  
igoryzhov@yandex.ru

*Уголков Валерий Леонидович*, к. т. н., в. н. с., Лаборатория физико-химического конструирования и синтеза функциональных материалов, Институт химии силикатов РАН (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2895-0625>

[ugolkov.52@mail.ru](mailto:ugolkov.52@mail.ru)

*Сергеева Ольга Николаевна*, к. ф.-м. н., ведущий инженер, кафедра сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков, Тверской государственной университет (Тверь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9469-4063>

[o\\_n\\_sergeeva@mail.ru](mailto:o_n_sergeeva@mail.ru)

*Поступила в редакцию 20.09.2023; одобрена после рецензирования 27.09.2023; принята к публикации 16.10.2023; опубликована онлайн 25.12.2023.*