

2. Классическое рассмотрение

2.1 ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА

Сегнетоэлектриками называют вещества, обладающие спонтанной поляризацией, направление которой может быть изменено с помощью внешнего электрического поля.

В отсутствие внешнего электрического поля сегнетоэлектрики, как правило, имеют доменную структуру. Домены представляют собой макроскопические области, обладающие спонтанной (самопроизвольной) поляризацией, которая возникает под влиянием внутренних процессов в диэлектрике.

В принципе, если кристалл имеет малые размеры, то он может состоять всего лишь из одного домена. Однако крупные образцы всегда разбиваются на множество доменов, поскольку однодоменное состояние энергетически выгодно. Разбиение на домены уменьшает электростатическую энергию сегнетоэлектрика.

Внешнее поле электрическое поле изменяет направления электрических моментов доменов, что создает эффект очень сильной поляризации. Этим объясняются свойственные сегнетоэлектрикам сверхвысокие значения диэлектрической проницаемости (до сотен тысяч). Доменная поляризация связана с процессами зарождения и роста новых доменов за счет смещения доменных границ, которые в итоге вызывают переориентацию вектора спонтанной поляризации в направлении внешнего электрического поля.

Специфические свойства сегнетоэлектриков проявляются лишь в определенном диапазоне температур. В процессе нагревания выше некоторой температуры происходит распад доменной структуры и сегнетоэлектрик переходит в параэлектрическое состояние. Температура T_k такого фазового перехода получила название сегнетоэлектрической точки Кюри. В точке Кюри спонтанная поляризация исчезает, а диэлектрическая проницаемость достигает своего максимального значения. Переход сегнетоэлектрика в параэлектрическое состояние сопровождается резким уменьшением $\text{tg}\delta$.

2.1 ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ

Термин “геометрические эффекты” в физике сегнетоэлектриков чаще всего используют для обозначения особенностей проявления сегнетоэлектрических свойств тонких кристаллов, мелкозернистых керамик и мелкодисперсных порошков титана бария (ТБ), так как для других материалов надежных экспериментальных данных пока нет. Полной определенности понятия при этом не достигается.

Мы будем называть «геометрическими эффектами» любые изменения свойств однородных образцов, если они обусловлены различием форм и размеров этих образцов (внешние эффекты) или составляющих их надатомных структурных единиц (внутренние эффекты).

Надатомные структурные единицы (НСЕ) – это блоки, кристаллиты и области когерентного рассеяния.

При таком подходе четко выделяются эффекты формы и размерные эффекты. Первые должны проявляться при изменении отношения линейных размеров образца или НСЕ (например, вследствие влияния формы на величину деполяризующего поля), вторые – когда характеристическая для данной группы явлений длина (длина свободного пробега, длина экранирования, толщина поверхностного слоя и др.) становится сопоставима с размерами образца или НСЕ.

В особую группу имеет смысл выделить «псевдогеометрические эффекты», наблюдаемые на неоднородных образцах (флуктуации и градиенты состава, пространственно неоднородная многофазность, повреждения поверхности и т.п.). псевдогеометрические эффекты привносятся через препарирования образцов.

2.3 ПЬЕЗОЭФФЕКТ

Детальное исследование ряда физических свойств сегнетоэлектрических пленок станет возможным тогда, когда будут разработаны методы поляризации и измерений и соответствующая аппаратура. К таким свойствам относится пьезоэффект. Динамические методы измерения d_{33} в пленках требуют применения высокочастотной аппаратуры, а демпфирование колебаний объема под контрэлектродом окружающей инертной массой пленки - пересмотра методической части, достаточно разработанной для свободных объемных образцов. По-видимому, в связи с указанными трудностями пьезоэффекта сегнетоэлектрических пленок изучен мало. В работе сообщается о некоторых характеристиках пленок LiNbO_3 , как акустических преобразователей. Пленки получены катодным распылением на постоянном токе (трехэлектродная схема) в атмосфере аргона (содержащего до 10% кислорода) или сапфира.

Интересно отметить, что пленки обладали пьезоэффектом без предварительной поляризации (текстура и униполярность), а коэффициент электромеханической связи $K_{33}=0,08$, т.е. составлял 50% значения, характерного для кристалла.

О результатах измерения пьезомодуля с d_{33} пленок ТБ, полученных катодным распылением на постоянном токе, сообщалось в нашей работе. Однако и в этом случае исследования не носили систематического характера, а разброс значений d_{33} (от $1 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-6}$ СГС) не позволил выявить толщинных зависимостей. Изучены возможности трех известных способов поляризации объемных образцов, применительно к пленкам ТБ поляризация полем большим, чем коэрцитивное, при комнатной температуре, поляризация охлаждением под нулем через точку Кюри, или низковольтная поляризация, поляризация в импульсном режиме. По-видимому, с высокой диэлектрической прочностью при повышенных температурах лучшие результаты получены при поляризации вторым способом. Образец нагревался до температуры 200-220°C и выдерживался при этой температуре в течении 1 часа, затем подавалось постоянное поле (70-80 кВ/см) и начиналось охлаждение со скоростью 1°C/мин.

Пленки обладали пьезоэффектом и без предварительной поляризации (вследствие униполярности, обусловленным внутренним полем смещения). Величина d_{33} составляла 0,1-0,5 от того значения d_{33} , которое удавалось получить после поляризации в «жестких» режимах. Это вполне согласуется с данными, полученными Фостером на пленках ниобата лития.

2.4 МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

Задача разработки способов формирования тонких сегнетоэлектрических пленок успешно решалась в развитых странах на каждом конкретном этапе технических требований к характеристикам и толщинам. В нашей стране развитие исследований по физике сегнетоэлектрических пленок связано с именами Т.Н. Вербицкой, Э.В. Бурсиана, М.С. Лурье, П.О. Грибовского.

Для получения тонких слоев в разное время использовались:

- шликерная методика,
- химическое осаждение,
- электрофоретическое осаждение,
- выращивание тонких кристаллов,
- механическая обработка,
- химическое травление,
- газотермическое распыление,
- испарение в вакууме,
- катодное распыление.

Внутри каждой группы можно выделить несколько способов, отличающихся в деталях (иногда патентноспособных). Некоторые из них (шликерная методика и механическая обработка) были развиты до уровня промышленной технологии.

Новая, пока еще не созданная технология, способная удовлетворить нужды микроэлектроники, должна строиться на основе вакуумных методов и представлять собой непрерывный процесс, включающий в себя все необходимые этапы, дробление вещества, перенос его на подложку, наращивание слоя равномерной толщины, формирование покрытия с необходимыми составом, структурой, микроструктурой и свойствами. Только тогда она сможет органически вписаться в цикл изготовления интегральных схем.

Получение навесных элементов обеспечивали старые методы: шликерная методика, химическое и электрофоретическое осаждения, механическая обработка.

2.2.1 КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

Как и другие титаносодержащие соединения, ТБ легко теряет кислород. Восстановление может произойти при обжиге в вакууме или восстановительной среде (водород, органические соединения).

Дефицит по кислороду показывает не только увеличение электропроводности, но и радикальные изменения характеристик переключения. При определенной плотности кислородных вакансий сегнетоэлектрическое состояние теряет устойчивость, происходит перестройка структуры и образуется своеобразная модификация ТБ $Ba(Ti^{3+}_{0,48}Ti^{4+}_{0,52})O_3$.

На восстановленных кристаллах ТБ наблюдалась широкая полоса поглощения в инфракрасной области спектра с центром 2,3 мкм, рис 1а. Здесь приведены спектральные характеристики пропускания кристалла ТБ до (1) и после отжига в водороде в течение 5 часов при различных температурах: (2) 600°C, (3) 800°C, (4) 1000°C.

Все это дает основание считать парциальное давление кислорода в процессе термообработки важнейшим элементом технологии. В соответствии с этим методы получения тонких слоев имеет смысл разделить на две группы: обычные (т.е. невакуумные) и вакуумные. К обычным относится шликерная методика, химическое и электрофоретическое осаждения, выращивание тонких кристаллов, механическая обработка, химическое травление, газотермическое распыление, к вакуумным – испарение в вакууме и катодное распыление.

Обычность методов первой группы не исчерпывается только тем, что термообработка выполняется в воздушной атмосфере. Тут действительно используются старые, привычные методы получения объемных образцов, слегка модифицированные. Например, шликерная методика, химическое и электрофоретическое осаждения – это обычная керамическая технология. Небольшое различие заключено в методике приготовления заготовки нужной толщины. Получение тонких кристаллов ТБ основано либо на известном методе выращивания пластинчатых форм из раствора ТБ в расплаве KF, либо на применении способа тонкой плавки и т.д.

2.2.2 ОБЫЧНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

Шликерная методика. Методика основана на получении пластообразной массы (шликера) той или иной консистенции, состоящей из мелких частиц сегнетоэлектрического материала, пластификатора, смачивающего и связующего реагентов. Способов, с помощью которых шликер превращается в однородное покрытие, много. Кристаллизация и спекание достигаются высокотемпературной обработкой (1100-1400°C). В связи с этим в качестве материала подложки используется платина, платинированная или палладированная керамика; свободные пленки получают литьем на органическую подложку.

Всем разновидностям методики свойственны четыре основных этапа: приготовление мелкодисперсного порошка, удовлетворяющего общему требованию: $D < 0,1l$, где D – размеры частиц, l – толщина пленки; приготовление шликера; получение однородного по толщине слоя; спекание.

Трудности механического характера, требование увеличения степени дисперсности порошка сегнетозлектрика при уменьшении толщины пленок, коробление и разрывы оплошности слоя за счет интенсивной вторичной рекристаллизации ограничивают возможности: однородность покрытия достигается только при значительной толщине (~20 мкм).

В качестве конкретного примера рассмотрим способ, удобный для массового производства. Шликер изготавливается из порошка сегнетозлектрического материала, временного, летучего органического растворителя, термопластичной смолы, растворенной в органическом растворителе, органического смачивающего вещества, вводимого совместно с термопластичной смолой.

Этот состав наносится на гибкую ленту, движущуюся горизонтально. После сушки получают эластичные пленки, которым можно придавать любую форму, резать и т.д. Сухая и эластичная пленка имеет слабую адгезию. Ее можно наматывать на катушку, отделив от несущей ленты. Окончательная термообработка (~1300°C) производится после всех необходимых подготовительных операций.

В качестве растворителей используются толуол, этанол, бутанол, ацетон, бензин и т.д. Для связи применяются: поливинилбутираль, каучук и др. Поливинилбутираль – это термопластическая органическая смола с низкой температурой размягчения (130-140°C).

Свободные слои, полученные шликерным методом, обладают теми же свойствами, что и объемные образцы. Следует отметить, что в отдельных случаях удавалось выполнить электроизмерения на слоях значительно меньших толщин (~5 мкм).

Пленки на подложках, обладая сегнетозлектрическими свойствами, проявляют ряд особенностей, приближающих их по характеру толщинных зависимостей к тонким кристаллам.

Химическое осаждение. Этот метод впервые описан в работах, где он использовался для получения пленок твердых растворов $Pb(Ti, Zr, Sn)O_3$. двуокиси титана, циркония, олова и окись свинца в заданном соотношении осаждались на платиновую фольгу или платинированную керамическую подложку путем гидролиза из раствора соответствующих тетрагидрохлоридов и металлоорганического соединения свинца. Синтез и спекание достигались путем высокотемпературной термообработки в атмосфере паров окиси свинца. Режим спекания подбирался из условия максимального соответствия основных параметров пленочных и объемных образцов. В частности, было достигнуто полное совпадение температур Кюри при одинаковом составе. Однако другие параметры существенно различались. После насыщения поляризации и коэрцитивное поле были аномально большими, диэлектрическая проницаемость в максимуме температурной зависимости в несколько раз меньше, чем у объемных образцов, нелинейность сильно зависела от материала верхнего электрода.

Сходные результаты получались по шликерной методике. Поэтому есть основания думать, что изменения параметров были вызваны сильным взаимодействием пленки с подложкой, влиянием контактной разности потенциалов и, в меньшей степени, толщиной слоя.

Метод химического осаждения может использоваться для получения пленок сложных окислов любого состава. Однако необходимость термообработки (1100-1400°C), с одной стороны, сильно ограничивает выбор материала подложек (Pt), с другой – минимальную толщину слоя.

Электрофоретическое осаждение. Метод может использоваться для получения пленок любых оксидных сегнетозлектриков. Сущность процесса электрофореза заключается в том, что частицы порошка, суспензированные в метиловом, этиловом, изопропиловом спиртах или другой среде, заряжаются за счет абсорбции ионов частично диссоциированного растворителя и, двигаясь в электрическом поле, оседают на электроде. Выделяются следующие технологические этапы приготовления мелкодисперсного порошка с размером частиц порядка 1 мкм и меньше, суспензирование его в избранной среде, добавление к суспензии веществ, улучшающих адгезию, и реагентов способствующих уплотнению покрытия, осаждение частиц на подложку под действием поля, термическая обработка (спекание).

В общем случае скорость движения заряженной частицы порошка описывается соотношением:

$$V = \frac{C\varepsilon UE}{\eta},$$

Где C – константа, зависящая от размеров и формы частицы и конфигурации электродов, ε – диэлектрическая проницаемость раствора, U – величина рабочего напряжения, E – напряженность поля, η – коэффициент вязкости. Регулируя величину рабочего напряжения, расстояния между электродами и время осаждения, можно управлять толщиной слоя.

Одна из смесей, дающих хорошее качество покрытия, состоит из 100 мл метилацетата (технического), 50г ТБ (в виде порошка), 1мл олифы, 0,02 мл соляной кислоты, 4 мл и 1г нитроцеллюлозы. Целесообразно придерживаться указанного порядка добавления компонентов и использовать рабочее напряжение 100-200 В.

Осаждение ТБ из суспензии в четыреххлористом углероде описано в работе. Интересно отметить, что такая суспензия используется для определения положения р-п-перехода в слитках германия.

После осаждения подложки (обычно платиновые) помещаются в печь, где производится термообработка (1200-1400°C), не только увеличивающая адгезию, но и необходимая для кристаллизации. Пленки, полученные этим способом, обладают всеми признаками сегнетозлектрического состояния, однако,

однородное покрытие получается при толщинах более 20 мкм. Наблюдается изменения некоторых параметров, характерные для пленок на подложках.

Описано также получение пленок SrTiO₃. Лучшими дисперсионными средами для приготовления суспензий в этом случае являются метиловый и изопропиловый спирты. В этих средах частицы порошка заряжаются положительно.

Выращивание кристаллов. Э. В. Бурсианом и Н. П. Смирновой предложен оригинальный метод выращивания тонких кристаллов ТБ из расплава в атмосфере кислорода на платиновых подложках. Печь на 1800°C специальной конструкции позволяла осуществлять необходимые условия. Мелкодисперсный порошок ТБ наносился на платиновую фольгу. Которая в течении 1-2 мин проходила через зону высокой температуры. На выходе из зоны расплав кристаллизовался при значительном градиенте температуры. Пленки получались достаточно однородными в интервале толщин 50-5 мкм и, судя по эпиграммам, на значительной части площади представляли собой кристалл, либо совокупность кристаллических блоков близкой ориентации. Они обладали всем комплексом признаков сегнетоэлектрического состояния. Однако интерпретации полученных данных верить нельзя, так как авторы полностью игнорировали не только химическое, но и механическое взаимодействие пленки с подложкой.

Другой способ выращивания пленок ТБ на крупнозернистых платиновых подложках описан Дервисом. Подложки погружались на 1/3 длины в тигель, содержащий раствор ТБ в расплаве KF при температуре ~1000°C. При медленном подъеме подложки из-за пресыщенности раствора на границе с воздухом происходила кристаллизация ТБ. Вследствие спонтанной нуклеации на дефектах кристаллические участки однородной толщины получались меньшими, чем размер зерна платины (до 0,2 мм² при толщине 300 Å). Электроизмерения провести не удалось. Оба подхода требуют применения платиновых подложек и бесперспективны в плане получения пленочных структур большей площади, они не могут обеспечить образцов для комплексных физических исследований в наиболее интересной области толщин (<5 мкм).

Механическая обработка. Этот метод (резка, шлифовка, полировка) широко используется для получения толстых свободных слоев кристаллов и керамик (50-100 мкм). Для приготовления тонких поликристаллических пленок используют в качестве основы высокоплотную сегнетокерамику, изготовленную методом горячего прессования. При этом удается снизить нижний предел толщин до 20-30 мкм. Влияние поврежденного слоя (см псевдогеометрические эффекты) устраняется полировкой и термообработкой при температурах близких к температурам спекания.

Метод механической обработки дает хорошую воспроизводимость, так как большую партию пластин (50-100 шт.) можно изготовить из одного блока горячепрессованной керамики.

Химическое травление. Тонкие кристаллы ТБ часто изготавливаются травлением объемных образцов в горячей (140-180°C) ортофосфорной кислоте. Приспособления, облегчающие эту процедуру, описаны в работах.

Самые тонкие кристаллы (500-1000 Å) используются как образцы для исследования структуры и доменного строения методами электронографии.

Для практического применения, разумеется, необходимы элементы большей площади. Кроме того, далеко не все кислородно-октаэдрические сегнетоэлектрики выращиваются в виде кристаллов.

Газотермическое распыление. Оборудование для нанесения металлических и неметаллических покрытий посредством газотермического напыления описано в книге Е.В. Антошина. Применительно к ТБ оно состояло из кислородно-водородной распылительной горелки и питающей воронки, из которой порошок поступал в смесительную камеру и уносился потоком газов. Расстояние между подложкой и соплом горелки подбиралось экспериментально в зависимости от особенности распыляемого материала (размеров гранул и примесей). При прочих равных условиях, от этого расстояния зависела температура, до которой успевала нагреться частица в пламени перед ударом о подложку. Наблюдения в поляризованном свете показали, что тетрагональными (эффект двупреломления) сохранялись только самые крупные частицы, не успевшие расплавиться за время полета. В целом же материал покрытия был кубическим. С явлением образования кубической метастабильной фазы мы столкнемся еще не раз, рассматривая тонкие пленки, сформированные вакуумными методами.

Сплошность и однородность слоев достигались при толщинах более 25 мкм, диэлектрическая проницаемость лучших образцов на частоте 1 кГц составляла 580, а характерная для ТБ температурная зависимость ϵ отсутствовала.

2.2 СОСТАВ, СТРУКТУРА И МИКРОСТРУКТУРА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

Физические свойства вакуумных конденсаторов часто изучаются вне связи с их составом и структурой, не говоря уже о таких деталях строения пленки, как размеры и форма кристаллитов, областей когерентного рассеяния (субкристаллитов), характер межзеренных границ и т.п.

Комплекс исследований, необходимых для вывода физики сегнетоэлектрических пленок из стадии затянувшегося «младенчества» (беспорядочное накопление фактов), должен включать в себя работы по определению состава, структуры и микроструктуры. К примеру, Ю.Я. Томашпольский исследовал пленки сложных окислов, полученные импульсным (или «взрывным») испарением в вакууме, используя методы рентгенофлуоресцентного анализа, микрозондового анализа состава по первичным рентгеновским спектрам, методы рентгенографии и электронографии, а также электронной микроскопии высокого разрешения. К

сожалению, в работах Ю.Я. Томашпольского практически отсутствуют данные о физических свойствах пленок.

Развитый в этой главе подход к пленке на подложке как к сложной структуре впоследствии используется для интерпретации особенностей проявления сегнетоэлектрических свойств тонких слоев.

2.3.1 МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ТОНКИХ ПЛЕНОК

Состав можно определять с помощью химических методов анализа, по оптическим спектрам, рентгенфлуоресцентным спектрам, методами массспектропии и рентгеновского электронно-зондового микроанализа.

Основными характеристиками любого метода анализа являются: чувствительность, ошибка определения состава, воспроизводимость и экопрессность.

Химический анализ является традиционным способом определения состава, имеет хорошую чувствительность (10^{-4} - $10^{-5}\%$) и высокую точность определения. Однако в случае малого количества вещества в пробе (поверхностная плотность тонких пленок, как правило, меньше 10^{-3} г/см²) значительно увеличивается ошибка определения и ухудшается воспроизводимость.

Методы оптической спектроскопии и оптико-спектрального анализа имеют меньшую чувствительность, а ошибка определения состава пленок в этом случае ~5%. Оптико-спектральный анализ обычно используется для определения легких (не рентгеновских) элементов в тонких пленках.

При масс-спектрометрических измерениях чувствительность чрезвычайно высока; ошибка определения составляет 0,1-1,0%. Но метод имеет свои недостатки: это разрушающий метод, как и все другие, рассмотренные выше. Кроме того, для проведения анализа требуется значительное время.

Чувствительность рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСФА)- $10^{-4}\%$ уступает только чувствительности масс-спектрометрического метода, а относительная ошибка составляет - ~1%. Метод рентгеноспектрального флуоресцентного анализа отличается высокой воспроизводимостью результатов (~0,5%) и экопрессностью. Образец не разрушается в процессе РСФА, имеется принципиальная возможность определения не только весовых содержания элементов, но и поверхностной плотности пленок.

Другим чрезвычайно важным способом исследования пленок является рентгеновский электронно-зондовый микроанализ (РМА). По определению состава он значительно уступает РСФА. Несовершенство существующих методик, зависимость результатов анализа от электропроводности образца, более строгие, чем в РСФА, требования к качеству поверхности отмечались в ряде работ. Чувствительность метода составляет 0,1%, относительная ошибка определения ~3%. Основным достоинством РМА является высокая локальная чувствительность, позволяющая проводить анализ состава малых объемов вещества (0,5 мкм³). Это позволяет исследовать однородность состава по площади конденсата. Метод, по-видимому, следует считать только частично неразрушающим, поскольку для большинства объектов удавалось подобрать такой режим работы аппаратуры, при котором состав и структура пленок не изменялись в процессе измерения.

В последнее время для исследования состава стали применяться пока еще мало разработанные методы оже-электронной спектроскопии.

2.3.3 МИКРОСТРУКТУРА

Методы исследования микроструктуры. На первой стадии исследования с помощью микроскопов легко обнаруживаются трещины, крупные поры, оптическая анизотропия и размеры крупных кристаллитов. Тонкие детали строения конденсатов (однородность по толщине слоя, характер доменной структуры и начальной стадии кристаллизации, форму и распределение кристаллитов по размерам) удобнее исследовать на электронном микроскопе в сочетании с рентгеноструктурными и электронографическими данными.

Толщина слоя d , пригодного для наблюдения «на просвет», зависит от атомного состава и ускоряющего напряжения микроскопа. Для окисных сегнетоэлектриков, содержащих Ва, Рb, Zr и т.п., и обычных микроскопов $d \leq 1000$ А. Но как раз в этой области толщин характер кристаллизации во многом определяется материалом подложки и чистотой, обработки ее поверхности. Поэтому исследования тонких слоев, снятых с водорастворимой основы, не дают информации о механизмах роста пленок на других, практически важных подложках. Кроме того, трудно подобрать водорастворимый материал, не диссоциирующий в вакууме при температурах осаждения 700-900°С.

Общая характеристика строения пленок, полученных в условиях, обеспечивающих кристаллизацию. Для пленок ТБ средних толщин (1-10 мкм), полученных методом катодного распыления при умеренных температурах осаждения (500-700°С) и высоких давлениях рабочего газа (кислорода), свойствен поверхностный рельеф. Видна четкая зернистая структура. Размеры кристаллитов от 0,1 до 0,6 мкм, они имеют форму четырехугольных пирамид со сложными двугранными углами ребер. Направление высоты пирамиды, у большинства кристаллитов перпендикулярное к плоскости подложки, определяет текстуру (100), наблюдающуюся при рентгеноструктурных исследованиях подобных пленок. Грани пирамиды-{111} плоскости, т.е. согласно традиционной кристаллографической терминологии, кристаллиты имеют {111} габитус. Междоменные границы узки, а открытые поры практически не встречаются. Признаков многофазности или сосуществования аморфной и кристаллической модификации ТБ нет.

Довольно часто возникают крупные (до 10 мкм и более) конусовидные стяжения, состоящие из укрупненных кристаллитов (0,4-1,0 мкм). Тенденция к образованию таких форм выражена слабее у более тонких образцов. При наблюдениях в поляризованном свете и скрещенных николях кристаллиты одного

стяжения погасают почти одновременно, т.е. они имеют одинаковую (в пределах $1-3^\circ$ поворота предметного столика микроскопа) ориентировку оптических индикатрисе и, следовательно, кристаллографических осей. Стяжения, по всей вероятности, следствие начала процесса вторичной рекристаллизации. Подробные «незавершенные» кристаллиты наблюдаются в керамике ТБ при низких температурах спекания ($1000-1100^\circ\text{C}$).

Значительно реже появляются уплощенные сферолиты (6-10 мкм). Они легко выявляются при наблюдениях в скрещенных николях в проходящем поляризованном свете: по типичному темному кресту (мальтийский крест), не изменяющему своей ориентации при поворотах предметного столика микроскопа. Кроме того, в проходящем поляризованном свете заметен эффект двупреломления (низкие, серые интерференционные тона первого порядка), свидетельствующий об оптической анизотропии крупных кристаллитов. Второй максимум на гистограмме, соответствующий $D \sim 0,3$ мкм, обусловлен укрупнением кристаллитов в окрестностях стяжений.

Характерными особенностями пленок также являются неоднородность строения по толщине и формирование переходного слоя (между собственной пленкой и подложкой) не сегнетоэлектрического материала в связи с диффузией, внедрением расплывших атомов высокой энергии в подложку и химическими реакциями.

Действительно, после травления пленок ТБ в кислоте (5% HCl, 5 мин) выявляются крупные кристаллиты (2-5 мкм), на плоских поверхностях которых заметен характерный доменный узор. В отраженном свете на лицевой поверхности видны крупные кристаллиты (5-10 мкм), тогда как с тыльной стороны они измельчены. Примерный вид зависимости $D(x/d)$, где D -размер кристаллита, d -толщина пленки, а x -расстояние от поверхности подложки в относительных единицах по оси ординат, показан на рис.2

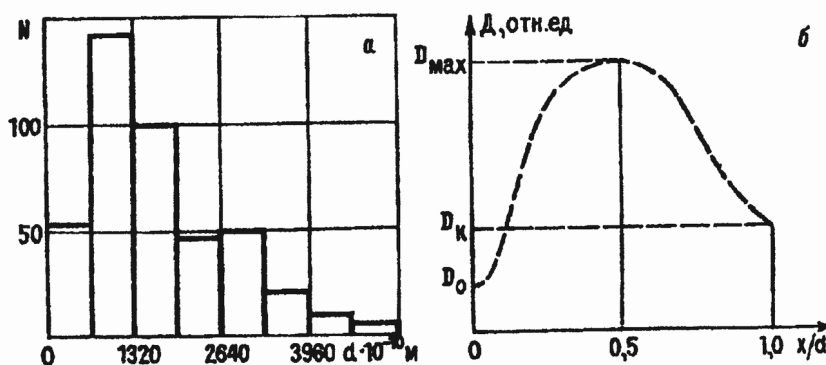


Рис. 2

Толстые пленки ($d \geq 50$ мкм, $\epsilon = 300-1000$, $\text{tg}\delta = 0,02-0,04$) удавалось отделять от металлических подложек путем резкого охлаждения после нанесения. Переходной слой (или часть его) оставался на подложке. Это свидетельствовало о том, что высокая адгезия конденсатов связана с существованием такого слоя, и позволяла провести некоторые электроизмерения параметров материала переходного слоя. Например, когда слои формируются на подложке из стали X20H80, $\epsilon_c = 50$ и $\text{tg}\delta_c = 0,07-0,10$ в некоторых случаях как уже отмечалось, основная компонента материала переходного слоя (NiO при напылении на никелевые подложки) фиксировалась по рентгеновскому дифракционному спектру.

При прочих равных условиях характер кристаллизации зависит от вещества конденсата. Например, для пленок $\text{Pb}(\text{Ti}_{0,35}\text{Zr}_{0,53}\text{Nb}_{0,08}\text{Zn}_{0,018}\text{Mg}_{0,023})\text{O}_3$ характерна упрощенная форма, очень четкая огранка и большие размеры кристаллитов (1-4 мкм), чем в случае ТБ. Кристаллиты имеют {100} габитус, но на некоторых из них появляются малые треугольные грани {111}. Ориентация кристаллов относительно плоскости подложки такова, что перпендикулярно ей в большинстве случаев располагается направление. Эта ориентация соответствует (110) текстуре, проявлявшееся в аномально ярких рефлексах $hh0$ на рентгеновских дифрактограммах.

На пленках $\text{Ba}_{0,04}\text{Sr}_{0,06}\text{TiO}_3$ и других твердых растворов системы $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ также наблюдаются упомянутые стяжения, но тем реже, чем выше концентрация SrTiO_3 .

Начальная стадия кристаллизации. Характер начальной стадии кристаллизации в значительной степени определяется материалом подложки и степенью пресыщения, т.е. температурой осаждения.

Пленки выращены нами на подложках из плавленого кварца (V14) при высоком давлении кислорода в камере для распыления ($P_0 = 1,5$ тор) без специального подогрева подложек. Скорость осаждения конденсата 5 А/с. За время напыления (60, 120, 240 и 300 с) подложки разогревались, но не более чем до 200, 250, 300 и 350°C соответственно. Каждая, последующая пленка этого цикла росла в таком же температурном режиме, как предыдущая, до тех пор, пока ее толщина не превышала толщины последней. И хотя условия эксперимента не отличались особой «чистотой», так как точная регулировка температуры осаждения в области $t_n \ll 300^\circ\text{C}$ при $h_k < h < h_n$ едва ли возможна, некоторую информацию о влиянии пресыщения на кристаллизацию удалось получить (h_k - критическое расстояние катод-подложка, т.е. граница, где осаждение «строительных» частиц в виде атомов сменяется осаждением их в форме молекул простых окислов; h_n -

расстояние между катодом и подложкой, начиная с которого при данном давлении начинаются нарушения стехиометрии). Видны розетковидные образования, расположенные изолированно, либо коалесцирующие. Размеры этих образований 1-4 мкм. Они имеют форму плоских разветвленных шестилучевых звезд и напоминают по форме снежинки. Угол между соседними лучами 60° . Подобные дендриты образуются и при выращивании кристаллитов ТБ из раствора BaTiO_3 в расплаве KF в определенном интервале температур и высоких пересыщениях. Механизм роста неизометрических форм кристаллов ТБ, таких как остроугольные тупоугольные двойники в виде бабочек, дендриты. Дендриты- это кристаллографические направления лучей, которые довольно четко видны. Сплошность достигается при средней толщине слоя 1200 А, но дендритный характер кристаллизации сохраняется. Резкие изменения происходят в области толщин 1200-1500 А. Они, по-видимому, связаны либо с началом кристаллизации и образованием зародышей изометрических форм на поверхности дендритов. В более толстых образцах наблюдается обычная структура.

2.2 ОСОБЕННОСТИ ПРОЯВЛЕНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В ТОНКИХ СЛОЯХ ВАКУУМНЫХ КОНДЕНСАТОВ.

Процесс оптимизации технологии формирования пленок определенном смысле родствен поиску методов получения низких температур, но в отличие от физиков, работающих в этой области, мы, весьма приблизительно, представляем себе тот предел, к которому стремимся.

Действительно мы имеем дело со сложной структурой, состоящей из подложки, переходного слоя, обусловленного диффузией материалов при высоких температурах осаждения и внедрением атомов или молекул высокой энергии в подложку, особенно пленки (с неоднородным кристаллитным строением) и верхнего электрода (при измерениях в структуре металл-диэлектрик-металл) или электродов (при измерениях в планарной конструкции). Кроме того, на кристаллиты сегнетоэлектрического материала пленки действуют термические ростовые напряжения, а также напряжения, обусловленные спонтанной деформацией. Поэтому даже в «идеальных» эпитаксиальных сегнетоэлектрических пленках, полученные по воображаемой технологии, не вносящей нарушений во внутреннее строение, должны наблюдаться особенности проявления сегнетоэлектрических свойств, обусловленные механическими напряжениями, переходным слоем, приэлектродными явлениями и малой толщиной слоя.

2.5 ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.

Конденсаторы большой емкости. Высокое значение диэлектрической проницаемости сегнетоэлектриков в сочетании со сравнительно низкими потерями обусловило их применение в качестве конденсаторных материалов. Характерная для сегнетоэлектриков температурная зависимость ϵ подавляется путем введения добавок или особыми условиями синтеза и спекания.

«Полуаморфные» сегнетоэлектрические слои могут использоваться и как токоограничительные защитные покрытия.

К недостаткам пленочного конденсатора конструкции МДМ (металл-диэлектрик-металл) следует отнести ограниченность выбора материалов подложек.

Нелинейные конденсаторы-вариконды. Нелинейные зависимости $\epsilon(E)$ используются для конструирования систем автоматики ВЧ и НЧ диапазонов. В литературе описаны диэлектрические усилители, генераторы импульсов и релаксационных колебаний, емкостные параметроны, преобразователи и умножители частоты, модуляторы, стабилизаторы и регуляторы напряжений, электростатические зонды, терморегуляторы и другие приборы и устройства, основным элементом которых является нелинейный конденсатор.

Преимущество варикондов пленочного исполнения, предназначенных для работы в НЧ и ВЧ диапазонах в системе МДМ – малые управляющие напряжения.

Уже появились предложения о применения в приборах СВЧ тонких пленок в сочетании с планарной конструкцией электродов. Размещение пленки на теплопроводящей диэлектрической подложке обеспечивает интенсивный теплоотвод, а применение планарных электродов позволяет получить необходимые емкостные характеристики прибора. К настоящему времени вполне сформировалось мнение о том, что пленки нелинейных диэлектриков способны удовлетворить требования СВЧ техники.

Приемники и преобразователи электромагнитного излучения видимой и инфракрасной части спектра. Для конструирования болометров, пироприемников и систем телевидения используются высокий температурный коэффициент сопротивления (4-10% на градус) некоторых сегнетоэлектрических материалов и пироэффект.

Существует оптимальная толщина слоя сегнетоэлектрического материала, обеспечивающая максимальный пироэлектрический отклик (для сегнетоэлектриков типа ТБ она равна $\sim 1-5$ мкм); высокочастотные шумы эквивалентной схемы пироприемника уменьшаются с уменьшением толщины слоя сегнетоэлектрика; в системах тепловидения применение пленок повышает разрешение; низкая теплоинертность пленок в сочетании с высокой теплопроводностью подложек позволяет повысить рабочие частоты.

Элементы памяти с электрическим считыванием. Для конструирования элементов памяти с электрическим считыванием используется эффект переключения поляризации внешним полем и связанный с этим явлением импульс тока. Запись представляет собой установление поляризации определенного

направления под действием импульса напряжения. Если считывающий импульс имеет ту же полярность, то ток в цепи не протекает («0»); несовпадение полярностей записывающего и считывающего импульсов связано со значительным импульсом тока переключения («1»).

Элементы памяти этого типа объемного исполнения не получили распространения из-за больших времен процесса переключения поляризации. Однако известен ряд переключаемых схем на пленочных варикондах и транзисторах, которые могут выполнять функции инвертора, повторителя и др.

Основное преимущество сегнетоэлектриков перед ферритами – малое потребление энергии сегнетоэлектрических элементов и бестолковое хранение информации.

Известно, что время переключения сегнетоэлектриков зависит от толщины образцов. С уменьшением толщины оно уменьшается. Согласно данным работ кристаллы ТБ толщиной 1-3 мкм вполне конкурируют с ферритами. Это открывает широкие перспективы применения тонких сегнетоэлектрических пленок в качестве ячеек памяти.