

12. Смоленский Г. А., Крайник Н. Н., Трепаков В. А. и др. Исследование рассеяния света в кристалле  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  при температурах размытого сегнетоэлектрического фазового перехода.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1975, т. 39, № 4, с. 791—794.
13. Боков В. А., Мыльникова И. Е. Электрические и оптические свойства монокристаллов сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом.— ФТТ, 1961, т. 3, № 3, с. 841—855.
14. Smolensky G. A., Krainik N. N., Trepakov V. A. et al. Critical electron — phonon phenomena and some experimental studies of the ferroelectrics with the diffuse phase transition.— Ferroelectrics, 1978, v. 21, p. 521—525.
15. Schmidt G., Arndt H., von Ciernisky et al. Field — induced phase transition in lead magnesium niobate.— Kristall und Technik, 1980, Bd 15, N 12, S. 1415—1422.
16. Смоленский Г. А., Крайник Н. Н., Бережной А. А., Мыльникова И. Е. Электрооптические свойства сегнетоэлектрических кристаллов  $PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ ,  $PbMg_{1/3}Ta_{2/3}O_3$  и  $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ .— ФТТ, 1968, т. 10, № 9, с. 2675—2679.
17. Камзина Л. С., Салаев Ф. М., Крайник Н. Н. и др. Влияние постоянных электрических полей и примесей на размытый и четкий фазовые переходы в  $Cd_2Nb_2O_7$ .— ФТТ, 1983, т. 25, № 9, с. 2846—2849.
18. Салаев Ф. М., Камзина Л. С., Крайник Н. Н. и др. Пироэлектрический эффект и теплоемкость пирониобата кадмия.— Письма в ЖТФ, 1984, т. 10, № 10, с. 600—603.
19. Крайник Н. Н., Камзина Л. С., Салаев Ф. М. и др. Особенности диэлектрических и электрооптических свойств пирониобата кадмия.— ФТТ, 1982, т. 24, № 6, с. 1701—1707.
20. Смоленский Г. А., Салаев Ф. М., Камзина Л. С. и др. Аномально узкий пик диэлектрической проницаемости вблизи размытого фазового перехода в  $Cd_2Nb_2O_7$ .— Письма в ЖЭТФ, 1983, т. 37, с. 257—259.
21. Салаев Ф. М., Камзина Л. С., Крайник Н. Н. и др. Электрооптический эффект и двулучепреломление в кристаллах пирониобата кадмия.— ФТТ, 1984, т. 26, № 9, с. 2997—3003.
22. Колпакова Н. Н., Синий И. Г., Поломска М., Марграф Р. Фазовые переходы в  $Cd_2Nb_2O_7$ .— ФТТ, 1982, т. 24, № 6, с. 1729—1738.
23. Леванюк А. П., Осипов В. В., Сигов А. С., Собянин А. А. Изменения структуры дефектов и обусловленных ими аномалий свойств веществ вблизи точек фазовых переходов.— ЖЭТФ, 1979, т. 76, № 1, с. 345—368.
24. Дороговцев С. Н. Теплоемкость двумерного изинговского магнетика с высокой концентрацией дефектов.— ФТТ, 1982, т. 24, № 1, с. 99—102.
25. Камзина Л. С., Крайник Н. Н., Смоленский Г. А. Электрооптические свойства некоторых кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков.— Автометрия, 1980, № 1, с. 3—17.

Поступила в редакцию 5 октября 1985 г.

УДК 621.315.5/61 : 537.311.33

**М. ОКАЯМА, И. ХАМАКАВА**

(Осака, Япония)

## ТОНКИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ $PbTiO_3$ И ЦТСЛ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

1. Введение. Сегнетоэлектрические материалы отличаются наличием спонтанной поляризации, петли диэлектрического ( $D-E$ )-гистерезиса, большой диэлектрической постоянной, пиро- и пьезоэлектрическими и сильным электрооптическим эффектами. По этой причине сегнетоэлектрики обладают большими возможностями при создании различных типов функциональных приборов таких, как запоминающие и переключающие устройства, инфракрасные и электромеханические датчики, оптические модуляторы и переключатели. Ряд приборов на основе этих материалов уже создан ранее, однако они отличаются большими рабочими напряжениями, простыми функциональными возможностями. Эти проблемы должны быть решены, чтобы обеспечить более широкое применение указанных приборов. В последнее время на их основе были разработаны приборы для обработки сигналов, легко соединяемые с ЭВМ.

Для этих приборов требуются тонкие сегнетоэлектрические пленки, приготовленные на подложках из таких материалов, как Si, GaAs и сапфир.

Имея в виду эту цель, делались попытки приготовить сегнетоэлектрические пленки различными методами: испарением электронным пучком [1], высокочастотным распылением [2—7], распылением ионным пучком [8], ионным легированием [9], химическим охлаждением [10, 11], спеканием [12]. Особенно хорошие свойства показывают пленки таких материалов, как  $\text{PbTiO}_3$  и ЦТСЛ: высокая диэлектрическая постоянная, значительный  $D - E$ -гистерезис, большие пиро- и пьезоэлектрические константы, сильный электрооптический эффект, высокая температура Кюри, хорошая химическая и механическая стабильность [13—15]. В связи с этим предпринималось много попыток изготовить пленки  $\text{PbTiO}_3$  и ЦТСЛ самыми разнообразными методами. В этой статье мы, опираясь на наши собственные результаты, сделаем обзор методов приготовления пленок  $\text{PbTiO}_3$  и ЦТСЛ, их основных свойств и применений.

**2. Приготовление тонких сегнетоэлектрических пленок.**  $\text{PbTiO}_3$  и ЦТСЛ имеют структуру перовскита, состоят более чем из трех элементов, парциальное давление паров этих элементов, за исключением кислорода, весьма мало. Для осаждения пленки давление паров составных элементов должно быть повышено нагревом, воздействием электронным пучком либо химическим методом, использующим хлориды и органические вещества. Типичными способами изготовления пленок являются высокочастотное распыление, распыление ионным пучком, гальваническое покрытие и химическое осаждение. Чаще всего используется ВЧ-распыление, поскольку пленки, изготовленные таким образом, отличаются хорошими кристаллической структурой и диэлектрическими свойствами, а технологическое оборудование простое. В этом разделе рассматриваются методы изготовления тонких пленок  $\text{PbTiO}_3$  и ЦТСЛ с использованием главным образом ВЧ-распыления.

**2.1. Пленки  $\text{PbTiO}_3$ .** **2.1.1. Поликристаллические пленки, получаемые ВЧ-распылением.** Пленки  $\text{PbTiO}_3$  осаждались с помощью оборудования для ВЧ-распыления (ANELVA FP-21b) при температуре подложки 300—600°C [16, 17]. В качестве мишени использовался порошок  $\text{PbTiO}_3$ , в который дополнительно был добавлен  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  для компенсации в осажденной пленке дефицита Pb. Мишень, прижимаемая к кварцевой пластине, распылялась в атмосфере аргона (90%) и кислорода (10%). Подложками служили Pt-фольга, Si и Si, покрытые Pt. Давление газов ~27 Па; длина свободного пробега частиц при этом меньше, чем 1 мм. Подробно условия напыления представлены следующим образом:

Диаметр мишени	80 мм
Расстояние между подложкой и мишенью	35—40 мм
ВЧ-напряжение	1,6 кВ
ВЧ-мощность	150 Вт
Рабочий газ	Ar (90%) + O <sub>2</sub> (10%)
Давление газа	27 Па
Температура подложки	300—600°C

Скорость напыления равнялась 30—40 Å/мин. Пленки, осажденные на Pt при температуре подложки 300—450°C, имели смешанную структуру пирохлора и перовскита, а осажденные при  $T > 450^\circ\text{C}$  — структуру перовскита. На рис. 1 показана зависимость от температуры подложки величины диэлектрической постоянной  $\epsilon$ , тангенса угла потерь  $\text{tg } \delta$ , остаточной поляризации  $P_r$ , коэрцитивной силы  $E_c$  и размера зерен  $S_g$  для пленки толщиной 2,1 мкм [17].  $P_r$  и  $E_c$  определялись из  $D - E$ -гистерезиса при поле 420 кВ/см.  $\epsilon$ ,  $P_r$  и  $S_g$  росли с увеличением температуры подложки, поскольку высокая температура способствует росту больших зерен со структурой перовскита. Однако при температуре выше 550°C  $\epsilon$  внезапно падает, поскольку Pb может покидать пленку при

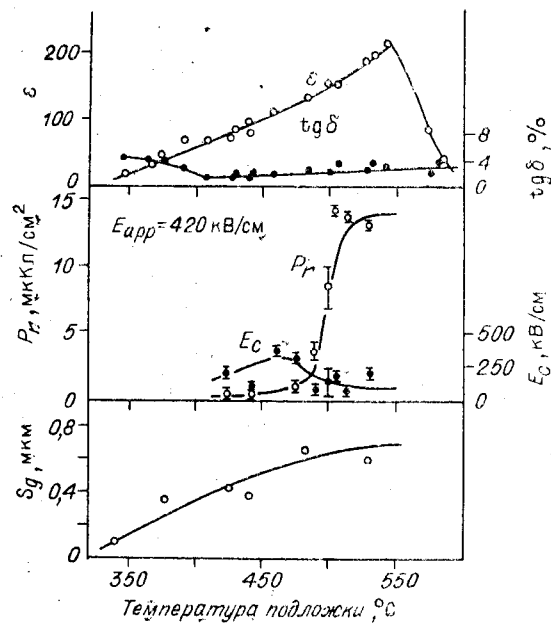
Рис. 1. Зависимость диэлектрической постоянной  $\epsilon$ , тангенса угла потерь  $\text{tg} \delta$ , остаточной поляризации  $P_r$ , коэрцитивной силы  $E_c$  и размера зерен  $S_g$  от температуры подложки.

высокой температуре подложки.  $\epsilon$  и  $P_r$  увеличиваются также с ростом толщины пленки и достигают насыщения при 1 и 2 мкм соответственно.

2.1.2. Напыление эпитаксиальных и ориентированных пленок на поверхность кристаллов. Монокристалл  $\text{PbTiO}_3$  большого размера приготовить трудно, однако эпитаксиальные пленки большой площади можно получать на поверхности кристаллов таких, как  $\text{MgO}$  и сапфир.  $\text{MgO}$  — кубический кристалл типа  $\text{NaCl}$  с постоянной решетки 4,213 Å [18], которая рассогласуется с решеткой  $\text{PbTiO}_3$  в направлении  $a$ - и  $c$ -осей всего на 7,9 и 1,5% соответственно. Авторы [19] изготовили эпитаксиальный  $\text{PbTiO}_3$  на  $\text{MgO}$  при 580–630°C в  $\text{O}_2$  при давлении 200–270 Па. Постоянные решетки ( $a$  и  $c$ ) не изменялись по объему пленки. Отношение интегральных интенсивностей (100) и (004) пиков дифракционной картины рентгеновского рассеяния зависело от скорости охлаждения образца и указывало на то, что пленка «скользит» по подложке без нарушения целостности системы. В [20–22] также описано напыление пленок  $\text{PbTiO}_3$  на  $\text{MgO}$  при 575°C и давлении 2 Па газа из порошковой мишени  $\text{PbTiO}_3$  с избыточным  $\text{PbO}_2$  (20 мол. %), ориентированных по (100) и (004). Кроме того, пленки сегнетоэлектрика осаждались на ориентированной пленке Pt, выращенной на кристалле  $\text{MgO}$ , и имели ориентацию по (004) и (100). Пленка может быть ориентирована преимущественно по (004) с помощью резкого охлаждения со скоростью 300° С/ч после распыления. При смене преимущественной ориентации от (100) к (004) внутренние напряжения релаксируют, поэтому постоянная решетка вдоль  $a$ -оси уменьшается с уменьшением температуры как на  $\text{MgO}$ , так и на Pt, а вдоль  $c$ -оси увеличивается.

Температурный отжиг после осаждения при 550–700°C также способствует созданию преимущественной ориентации  $c$ -оси и уменьшению полуширины рентгеновской дифракционной линии. Шиосаки с сотрудниками получили эпитаксиальные пленки  $\text{PbTiO}_3$ , ориентированные по (111), (004), (100) и (101) на сапфировых и KBN-кристаллах [23].

2.1.3. Ориентированные пленки на пленках  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{MgAlO}_4$  и на Si. Весьма желательно, чтобы эпитаксиальные пленки с ориентированной  $c$ -осью и с хорошими сегнетоэлектрическими свойствами осаждались на Si для получения монолитных приборов. Однако ориентированные пленки трудно осаждают на Si, поскольку при распылении на Si растет аморфный  $\text{SiO}_2$ , препятствуя кристаллической ориентации. Пленки  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$ , выращенные на пластинке Si, использовались для улучшения кристаллических и диэлектрических свойств [24].  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  — кубические кристаллы, их постоянные решетки 5,46 и 5,80 Å соответственно [25], и несовпадение их решеток с Si (5,43 Å) составляет только 0,6 и 6,8% соответственно. Поэтому эпитаксиальные пленки  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  могут быть получены на Si простым испарением [25] и полезны в качестве



подслоя. Пленки  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  осаждались на (111) и (100) гранях пластин Si при 400—600°C с помощью испарения электронным пучком. Пики рентгеновского рассеяния пленок совпадают с пиками от кремниевой подложки, что подтверждало также обратное резерфордское рассеяние (ОРР). Из ОРР-спектров минимальное каналирование, полученное на пленках  $\text{CaF}_2$ , было 0,3 и 0,6—0,7 для ориентации кремниевых подложек (111) и (100) соответственно. На пленках  $\text{SrF}_2$  получались аналогичные результаты, так что кристаллические свойства пленок  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  достаточно хорошие.

Тонкие пленки  $\text{PbTiO}_3$  напылялись как на хорошо ориентированные пленки  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$ , так и на пленки, покрытые платиной. Ориентация пленки  $\text{PbTiO}_3$  улучшалась с увеличением температуры подложки при напылении  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  от 400 до 600°C. На рис. 2 показана картина рентгеновской дифракции пленок  $\text{PbTiO}_3$ , напыленных на  $\text{SrF}_2/(100)\text{Si}$  и  $\text{CaF}_2/(111)\text{Si}$ . Пленка  $\text{PbTiO}_3$  на  $\text{SrF}_2/(100)\text{Si}$  хорошо ориентирована по (100), поскольку кристаллическая ориентация подложки отражается на качестве ориентации напыленной пленки. Эта ориентация лучше, чем в случае  $\text{CaF}_2/\text{Si}$ . Подобный результат может быть объяснен за счет различия параметров решеток. Постоянные решеток  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  при 500°C (5,51 и 5,85 Å) сильно отличаются от константы решетки  $\text{PbTiO}_3$  (3,957 Å), которая кубична при  $T$  выше 490°C. Однако удвоенная константа решетки  $\text{SrF}_2$  (11,70 Å) очень близка к утроенной константе кубического  $\text{PbTiO}_3$  (11,871 Å) и решетки согласуются лучше, чем в случае  $\text{CaF}_2$ . Кроме того, параметр решетки  $\text{PbTiO}_3$ , умноженный на  $\sqrt{2}$ , близок также к константе флюоридов.

С другой стороны, пленки  $\text{PbTiO}_3$  на  $\text{CaF}_2/(111)\text{Si}$  ориентированы по (110) и (101). Эта ориентация может быть объяснена согласованием межатомных расстояний материала подложки и напыленной пленки. На рис. 3 показано распределение атомов Ca на грани (111)  $\text{CaF}_2$  и атомов Pb на грани (110)  $\text{PbTiO}_3$  при 500°C. Постоянная решетка  $\text{PbTiO}_3$  (расстояние Pb—Pb) при 500°C (3,957 Å) очень близка к расстоянию между атомами Ca на грани (111)  $\text{CaF}_2$  (3,90 Å). В направлении, нормальном к линии между ближайшими атомами Ca—Ca, наименьшее расстояние Pb—Pb (3,957 Å), а также расстояние между атомами Pb по диагонали  $\langle 110 \rangle$  на грани (110)  $\text{PbTiO}_3$  (5,596 Å) сильно отличаются от расстояния между ближайшими атомами Ca на грани (111)  $\text{CaF}_2$  (3,38 Å). Однако утроенное диагональное расстояние в  $\text{PbTiO}_3$  (16,788 Å) очень близко к умноженному на 5 расстоянию между атомами Ca—Ca на грани (111)  $\text{CaF}_2$  (16,88 Å).

Эпитаксиальные пленки  $\text{PbTiO}_3$  были получены на  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , осажденном на Si [26], (100) — слой  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  толщиной 100—1000 Å — выращивался эпитаксиально на грани (100) Si с помощью химического осаждения паров (ХСП) при 980°C. Пленки  $\text{PbTiO}_3$  осаждались при 480—550°C на пленку  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  с помощью ВЧ-магнетронного метода. Ориентация слоев — (100) и (001). Отношение Pb/Ti измерялось с помощью рентгеновского микроанализа (РМА) и в пленках, осажденных при 450—550°C, равнялось 0,90—0,96, однако образцы, осажденные при 600°C, имеют большой дефицит Pb из-за высокого давления паров Pb. Кристаллическая структура пленок  $\text{PbTiO}_3$  близка к структуре  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , поскольку полуширина кривой радиального распределения в пленках  $\text{PbTiO}_3$  пропорциональна полуширине  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Интенсивность (001) пика дифракционной кривой рентгеновского рассеяния в пленке  $\text{PbTiO}_3$ , как отмечалось в предыдущем разделе, увеличивается вместе со скоростью ее охлаждения.

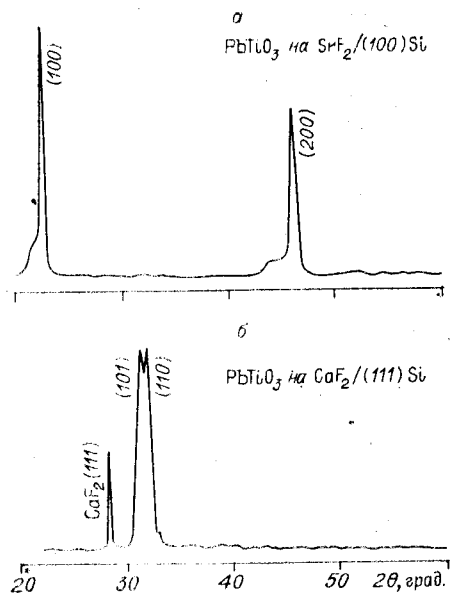


Рис. 2. Кривые рентгеновской дифракции тонких пленок  $\text{PbTiO}_3$ , осажденных на пленки  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  на Si.

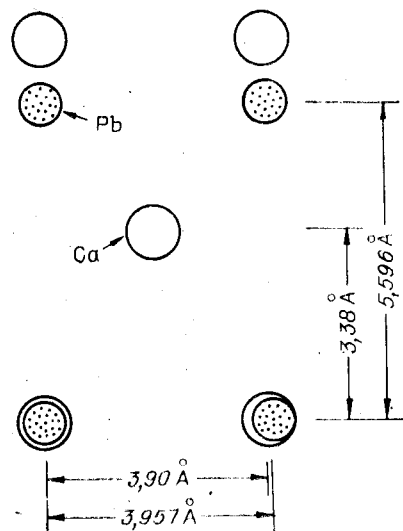


Рис. 3. Схематическая диаграмма расположения атомов Ca и Pb на (111)  $\text{CaF}_2$  и (110)  $\text{PbTiO}_3$ .

Пленки  $\text{PbTiO}_3$  осаждались при низких температурах 200–300°C и давлении 4 Па на (100)  $\text{SrTiO}_3$  и отжигались при 700°C [27]. Из данных рентгеновского рассеяния был сделан вывод, что пленка (100)  $\text{PbTiO}_3$  эпитаксиальная.

2.1.4. ВЧ-напыление при смещении. С целью улучшения качества пленок за счет увеличения кинетической энергии осаждающихся частиц и активизации химических реакций во время ВЧ-напыления создавалось постоянное смещающее напряжение  $V_b$ , прикладываемое непосредственно к подложкам или через индуктивность [28]. Напряжение изолированного электрода  $V_H$  мало изменяется с  $V_b$  при отрицательных  $V_b$ , так что  $V_H - V_b$  растет линейно с  $V_b$ , в то время как  $V_H$  увеличивается при положительных  $V_b$  из-за высокой подвижности электронов. Ток между подложкой и землей достаточно большой и отличается заметным выпрямлением, которое обусловлено различием электронной и ионной подвижностей. Поэтому большая часть приложенного отрицательного напряжения  $V_b$  прикладывается к промежутку вблизи подложки, а не к напыленной диэлектрической пленке.

Ионы из тлеющего разряда такие, как  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^+$  и  $\text{Ti}^+$ , ускоряются в этом промежутке отрицательным смещением и достигают поверхности подложки с высокой кинетической энергией. Эта кинетическая энергия может ускорять химические реакции. Узкие линии вблизи 32–33° в рентгеновском рассеянии найдены в пленках, напыленных при отрицательном напряжении, и пленка хорошо ориентирована, в то время как пленки, напыленные без смещения, имеют много пиков в рентгеновском рассеянии. Диэлектрические свойства также улучшаются приложением смещающего напряжения. Диэлектрические постоянные увеличиваются при увеличении напряжения смещения, тангенс угла потерь уменьшается.

Морфология поверхности осажденных пленок наблюдалась с помощью электронного сканирующего микроскопа.

Поверхность напыленной пленки при наличии смещающего напряжения более гладкая, чем без смещения. Это связано с тем, что скорость осаждения мало зависит от угла наклона грани, однако скорость испарения с наклоненной грани за счет смещающего напряжения гораздо больше, чем с горизонтальной поверхности. Так что если на подлож-

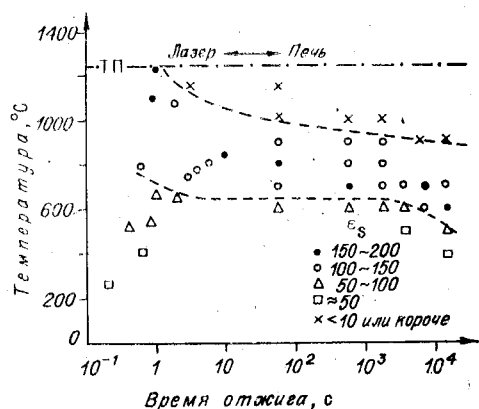


Рис. 4. Влияние отжига на диэлектрическую постоянную.

400—900°C или  $\text{CO}_2$ -лазером мощностью 10—40 Вт в течение 1—10 с [29, 30]. Пленки  $\text{PbTiO}_3$  получались ВЧ-распылением при 350°C и отжигались в печи или лазерным освещением. Пики рентгеновского рассеяния росли при увеличении температуры и времени отжига. Зависимость диэлектрической постоянной  $\text{PbTiO}_3$  от температуры и времени отжига показана на рис. 4. ТП означает точку плавления  $\text{PbTiO}_3$ . Штриховыми линиями показаны верхний и нижний пределы условий отжига, дающего эффективное улучшение качества пленки. Диэлектрическая постоянная определяется главным образом максимальной температурой, а не мощностью или энергией лазера.

2.1.6. Осаждение пленок с помощью химической реакции. Пленки  $\text{PbTiO}_3$  могут быть выращены с помощью химического соосаждения паров (ХСП) с высокой скоростью роста [10, 11]. Имеется несколько вариантов материала источника для СП. Такой материал должен обладать высоким давлением паров и не быть токсичным и взрывоопасным, а также не разлагаться на компоненты с низкой реакционной способностью. Две пары источников —  $\text{PbCl}_2$  с  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{PbO}$  с  $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$  — были выбраны из большого числа вариантов. Кварцевая ванна, наполненная порошком  $\text{PbCl}_2$  или  $\text{PbO}$ , помещалась рядом с входным отверстием для газа, там, где была самая высокая температура в печи, другая же кварцевая ванна, содержащая несколько подложек из кварцевых пластин, Pt-фольги и покрытых Pt кремниевых пластин, располагалась в низкотемпературной части печи.  $\text{TiCl}_4$  или  $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$  находились в стеклянном баллоне, и их пары переносились в зону реакции с помощью аргона. В случае когда использовался хлоридный источник ( $\text{PbCl}_2$  и  $\text{TiCl}_4$ ),  $\text{PbCl}_2$  разлагался и окислялся, а температуры ванны с  $\text{PbCl}_2$  и подложки равнялись 700 и 550—690°C соответственно. В том случае, когда использовались оксидные источники ( $\text{PbO}$  и  $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ ), температуры ванны с  $\text{PbO}$ ,  $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$  и подложек равнялись 1200, 250 и 400—800°C соответственно. Полученные пленки в сильной степени ориентированы в {100} или {110} направлениях. Их поверхности гладкие, в то время как пленки, приготовляемые напылением, имеют текстуру и весьма грубую поверхность. Диэлектрическая постоянная равна 100 и 130 в пленках, полученных с использованием хлоридов и оксидов соответственно.  $D-E$ -гистерезис был очень малым, и максимальная остаточная поляризация только 0,16 мкКл/см<sup>2</sup>. Это может быть связано с неоднородностями или примесями в пленках.

Кроме того, пленки синтезировались с помощью погружения и спекания сложных металлоорганических оксидов [12].  $\text{PbTiO}_3(\text{OVi})_2$  получался химической реакцией  $\text{Pb}(\text{OAc})_2$  с  $\text{Ti}(\text{OVi})_2$ , наносился на покрытие  $\text{In}_2\text{O}_3$ -стекло и Pt-фольгу и спекался при 450—650°C. Этот процесс повторялся, и в результате получались поликристаллические тонкие пленки толщиной 0,6—2,3 мкм. Отношение  $\text{Pb}/\text{Ti}$ , измеренное исходя из анализа атомного поглощения, равнялось  $1,00 \pm 0,02$ .  $\epsilon$  и  $\text{P}_r$  увеличива-

ке или напыленной пленке имеются шероховатости, то «наклоненные» микроповерхности уничтожаются приложенным смещением, а «ненаклоненные» поверхности растут очень быстро. В результате этого микронеровности становятся меньше и в конце концов исчезают совсем.

2.1.5. Отжиг. Диэлектрические свойства напыленных пленок при низких температурах могут быть улучшены отжигом при

лись с толщиной и температурой спекания так же, как и в случае ВЧ-напыленной пленки.

2.2. Тонкие пленки ЦТСЛ. 2.2.1. Поликристаллические пленки на Pt-подложках. Пленки ЦТСЛ напылялись на Pt и кварц ВЧ-распылением в атмосфере Ar или  $O_2$  [5, 6, 31, 32]. Мишенями служили порошок ЦТСЛ ( $x/65/35$ ) ( $x: 7-9$ ) и порошок (18/0/100) с добавлением в состав мишени нескольких процентов  $PbO$ . Мишени помещались на кварцевой пластинке. Пленки ЦТСЛ (7/65/35), осаждаемые на не охлаждаемые водой подложки, были некристаллическими. Пленки, полученные при 300—500°C, — поликристаллические со структурой пирохлора и без сегнетоэлектрических свойств, однако пленки, напыленные при температуре выше 500°C, имели тенденцию к структуре перовскитов. Пленки на Pt-подложках требовали более низких температур, чем пленки на кварцевых подложках для получения тех же кристаллических свойств. Поликристаллические пленки ЦТС (ЦТСЛ без La) приготавливались также с помощью ВЧ-магнетронного распыления в атмосфере Ar и  $O_2$  с использованием составной мишени в виде веерообразной металлической пластины [33, 34].

2.2.2. Эффект отжига. Кристаллическая структура пленок ЦТСЛ (7/65/35), напыленных на Pt при 360°C, может быть изменена отжигом при 650—800°C в течение нескольких часов в атмосфере избыточного Pb [32]. Рентгеновский анализ показывает, что «пирохлоровые» пики уменьшаются с температурой и временем отжига, а «перовскитовые» пики растут. Диэлектрическая постоянная  $\epsilon$  также растет с увеличением температур отжига и толщин пленки. Диэлектрическая постоянная пленки с толщиной 4 мкм, отжигавшейся при 800°C в течение 5 ч, равна  $\sim 2500$ , что сравнимо с соответствующим значением  $\epsilon$  для керамики.

2.2.3. Эпитаксиальный рост на оксидных кристаллах. Эпитаксиальные пленки ЦТСЛ (7—9/65/35) и (0—42/0/100) осаждались на поверхность монокристаллов  $MgO$ ,  $SrTiO_3$ , сапфира и GaP [35—38]. Постоянная решетка ЦТСЛ (7/65/35) равна 4,096 Å [39], а для ЦТСЛ ( $x/0/100$ ) она такая же, как у  $PbTiO_3$ ; для  $MgO$  и  $SrTiO_3$  она равна 4,213 и 3,905 Å соответственно [39]. Видно, что рассогласование решеток между ЦТСЛ и подложкой достаточно мало. Эпитаксиальные пленки ЦТСЛ (7/65/35) и (18/0/100) осаждались на кристаллы  $SrTiO_3$  при 500°C. Постоянные решетки составляют 4,10 и 3,95 Å соответственно и приблизительно равны 4,096 Å (7/65/35) и 3,96 Å (20/0/100) для керамики. На рис. 5 показаны дифракционные кривые отраженных электронов для эпитаксиальных пленок ЦТСЛ (7/65/35) на кристалле  $SrTiO_3$ . Эпитаксиальные пленки ЦТСЛ (18/0/100) изготавливались также на кристаллах  $MgO$ .

Делались попытки напыления ЦТСЛ ( $x/0/109$ ) ( $x: 14-42$ ) и ЦТСЛ (9/65/35) на некоторые грани сапфира с использованием ВЧ-магнетронного распыления [38]. Пленки (111) выращивались при 500—650°C на грани (0001) сапфира при давлении  $3 \cdot 10^{-3} - 10^{-1}$  тор, скорость напыления составляла 80 Å/мин. Сохранение соотношения Pb и Ti оказалось хорошим. Кроме того, пленки ЦТСЛ приготавливались в смеси аргона и кислорода с использованием установки, которая имела три мишени — для Pb, La и Ti — и могла управлять давлением паров каждого элемента путем изменения приложенного постоянного напряжения [40]. Кристаллическость полученных эпитаксиальных пленок на (0001) сапфире, по-видимому, улучшалась, когда исходное отношение Pb/Ti достигло  $\sim 1,4$ .

2.2.4. Рост пленок из жидкой фазы. Пленки ЦТСЛ выращивались также на  $SrTiO_3$  из жидкой фазы при 800—1000°C [41]. Использовались различные типы расплава, лучшим оказался состав  $PbO: V_2O_5: B_2O_3$ . Кристаллическая морфология пленки наблюдалась с помощью сканирующего электронного микроскопа. Соотношения компонент материала в



Рис. 5. Дифракционные кривые электронного отражения от пленки ПТСЛ (7/65/35) на кристалле  $\text{SrTiO}_3$ .

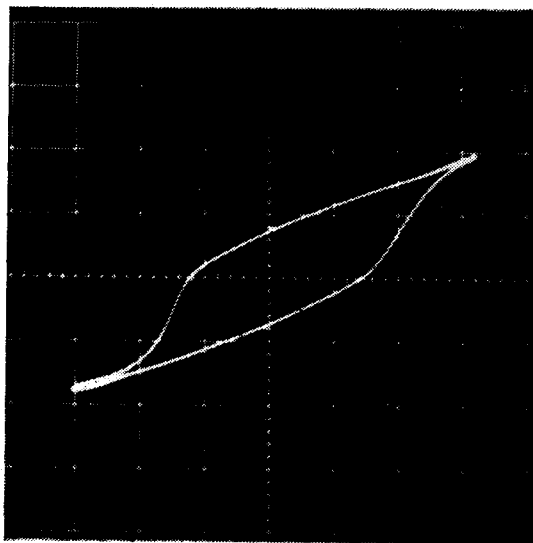


Рис. 6.  $D-E$ -гистерезис поликристаллической тонкой пленки  $\text{PbTiO}_3$ :

$$P_r = 24 \frac{\text{мкКл}}{\text{см}^2}, E_c = 280 \text{ кВ/см.}$$

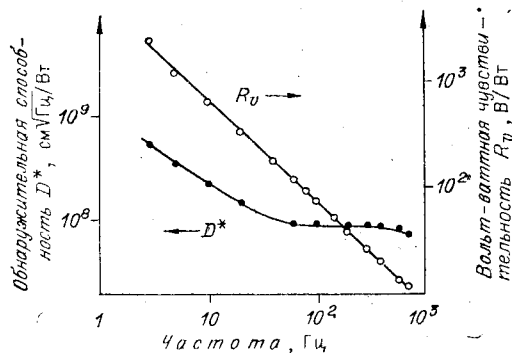


Рис. 7. Зависимость вольт-ваттной характеристики  $R_v$  и обнаружительной способности  $D^*$  тонких пленок  $\text{PbTiO}_3$  от частоты модуляции излучения.

навае--соотношение компонент составляло 2/3. Химический состав пленки исследовался с помощью электронного дисперсионного анализа рентгеновских лучей и была установлена сильная зависимость от химического состава расплава.

### 3. Основные свойства пленок.

3.1. Диэлектрическая постоянная и  $D-E$ -гистерезис. Диэлектрическая постоянная  $\epsilon$  поликристаллических пленок  $\text{PbTiO}_3$  равна  $\sim 200$ , что близко значению  $\epsilon$  для керамики. Температурная зависимость  $\epsilon$  имеет широкий пик при  $540^\circ\text{C}$ , в то время как температура Кюри  $\text{PbTiO}_3$  равна  $490^\circ\text{C}$  [16]. Так как измеряемая диэлектрическая постоянная является результатом усреднения различных диэлектрических констант в большом количестве зерен или доменов, для которых температура Кюри может сильно отличаться из-за внутренних напряжений [39], то величина  $\epsilon$  зависит от степени однородности пленки и имеет широкое распределение.

Типичная  $D-E$ -петля диэлектрического гистерезиса пленки толщиной  $2,1 \text{ мкм}$ , напыленной при  $500^\circ\text{C}$ , показана на рис. 6. Остаточная поляризация и коэрцитивная сила равны соответственно  $24 \text{ мкКл/см}^2$  и  $280 \text{ кВ/см}$  при приложенном поле  $670 \text{ кВ/см}$ . Максимальная остаточная поляризация равна  $27 \text{ мкКл/см}^2$ .

Диэлектрические свойства пленки  $\text{PbTiO}_3$  с ориентированной  $c$ -осью значительно лучше [22]. Диэлектрическая постоянная равна  $\sim 110$  в пленке с 80%-ной ориентацией зерен по  $c$ -оси,



Это может быть связано с внутренними напряжениями, неоднородностями и различным составом пленок по сравнению с этими параметрами для керамики.

3.2. Пироэлектрические свойства. Пироэлектрическое напряжение измерялось в пленках, осажденных на слюду, покрытую Pt и имеющую ИК-поглощающие электроды из Al (золотая чернь) [17]. Поликристаллическая пленка  $\text{PbTiO}_3$  электрически поляризовалась приложением напряжения 20 В при 200°C на 20 мин. Инфракрасное излучение от источника модулировалось механическим прерывателем и попадало на поглощающий электрод. Пироэлектрическое напряжение измерялось с помощью селективного усилителя и согласующего полевого транзистора с высоким входным сопротивлением. Напряжение, как следует из теории пироэлектричества, обратно пропорционально частоте модуляции. На рис. 7 показаны вольт-ваттная характеристика  $R_v$  и обнаружительная способность  $D^*$  в зависимости от частоты прерывания.  $R_v$  и  $D^*$  равны 465 В/Вт и  $1,7 \cdot 10^8$  см $\sqrt{\text{Гц}}$ /Вт с шириной полосы 1 Гц при частоте модуляции 15 Гц. Найденное значение  $R_v$  сравнимо с его значением для керамики, однако  $D^*$  на порядок меньше, чем в керамике. Малое значение  $D^*$  связано с низкой степенью кристалличности.

Недавно сообщалось, что пленки с ориентированной *c*-осью, напыленные на кристаллы MgO, покрытые Pt, имеют очень хорошие пироэлектрические свойства [21, 22].  $R_v$  и  $D^*$  в пленке без подложки равны 1300 В/Вт и  $2,5 \cdot 10^8$  см $\sqrt{\text{Гц}}$ /Вт с шириной полосы 1 Гц при частоте модуляции 10 Гц. Пироэлектрический коэффициент равен  $2,5 \cdot 10^{-8}$  Кл/см $^2$ К, что в 1,5 раза больше, чем в керамике. Подтверждено также наличие пироэлектрического эффекта и в пленках ЦТСЛ (7/65/35) [32].

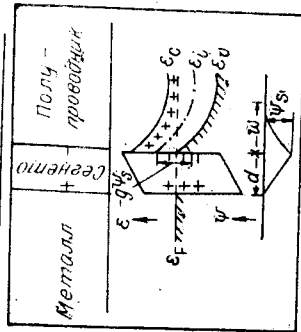
3.3. Пьезоэлектрические свойства. Пьезоэлектрический сигнал получен на пленках, приготовленных на тонких мембранах [42, 43]. Мембраны, полученные травлением, как описано в п. 4, изготавливались из SiO $_2$  и Si. В мембранах ультразвуком возбуждались колебания на нескольких резонансных частотах, и напряжения сдвига, возникающие в  $\text{PbTiO}_3$ , приводили к появлению пьезоэлектрического сигнала. Пьезоэлектрическая постоянная  $d_{31}$ , определяемая из электромеханических измерений, равна  $4,3 \cdot 10^{-12}$  Кл/Н, что почти равно  $d_{31}$  для керамики  $4,4 \cdot 10^{-12}$  Кл/Н.

Поликристаллические пленки ЦТСЛ также дают пьезоэлектрический отклик, который измерялся на частотах 100—300 кГц в образце, имевшем два возбуждающих и регистрирующих электрода [34].

Поверхностные акустические волны (ПАВ) наблюдались в пленке ЦТСЛ (28/0/100). Пленка ЦТСЛ (111) выращивалась эпитаксиально на сапфире (0001) [44]. Для измерения использовались 80 пар штырьевых электродов. 0-я и 1-я моды ПАВ наблюдались при 405 и 445 МГц соответственно. Электромеханическая константа связи  $k^2$  0-й моды, полученная из этих измерений, равна ~0,85%. Зависимость  $k^2$  от толщины такая же, как в случае  $\text{BaTiO}_3$ , но отличается от зависимости для  $\text{PbTiO}_3$ .

3.4. Оптические и электрооптические свойства. Оптические спектры пропускания снимались на эпитаксиальных пленках  $\text{PbTiO}_3$  и ЦТСЛ, напыленных на MgO, SrTiO $_3$  и сапфир [23, 37]. Край оптического поглощения пленок  $\text{PbTiO}_3$  ~ 340 нм, а ЦТСЛ (14/0/100) и (28/0/100) — 345 и 370 нм соответственно. Наблюдаются большие осцилляции оптического пропускания, вызванные интерференцией. Коэффициент преломления *n*-пленки ЦТСЛ (14/0/100) находился исходя из местоположения пиков интерференционных осцилляций в спектре пропускания. Значение  $n = 2,49$  пленки ЦТСЛ (14/0/100) при 633 нм меньше, чем в соответ-

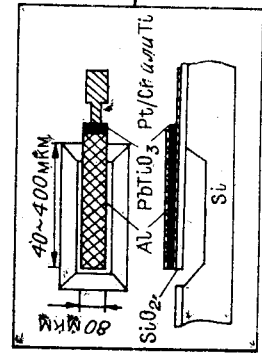
(А) МСЭП ПТ (Пиямтв)



Нелетучий  
низкотемпературный  
интегральный

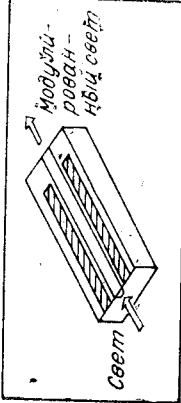
Большая  $P_s$   
Большая  $\epsilon$

(С) Ультразвуковой датчик и возбуждатель

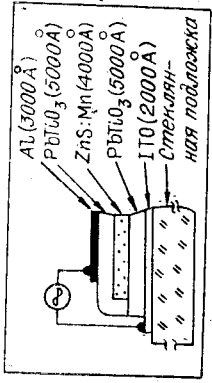


Низкотемпературный  
интегральный

(D) Оптический модулятор

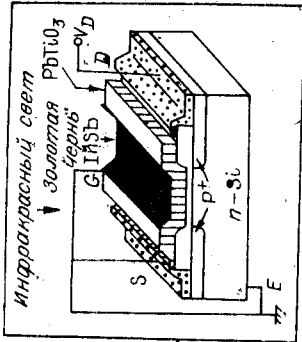


(В) Электрооптическая ячейка на переломном слое



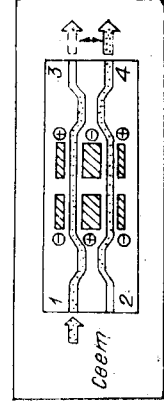
Низкотемпературный  
Многоцветный  
Долгоживущий  
Большая площадь

(D) ИК-ОП ПТ (Инфракрасный датчик)



Комнатная рабочая температура  
Быстрые отклик  
Интегральный

(E) Оптическое переключение



Низкотемпературный  
интегральный  
n(F)  
n(F)  
Низкотемпературный  
интегральный

Сегнетоэлектричество

PzTiO<sub>3</sub>  
Сегнетоэлектрическая тонкая пленка

Электрооптический эффект

Пьезоэлектричество  
Большая  $d_{33}/dT$

Пьезоэлектричество  
Большое  $d$

вующем кристалле, однако  $n = 2,6$  в пленке ЦТСЛ (28/0/100), что сравнимо со значением  $n_o = 2,668$  и  $n_e = 2,659$  в кристалле  $\text{PbTiO}_3$  [39]. Кроме того,  $n$  хорошо аппроксимируется дисперсионным соотношением Зелмейера [37]. Соответствующая сила осциллятора и положение среднего осциллятора равны  $0,88 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$  и  $224 \text{ нм}$ , что хорошо согласуется с параметрами осциллятора для кристалла  $\text{PbTiO}_3$ . Потери света измерялись с помощью пучка He — Ne-лазера, вводимого призмой из GaP в пленку ЦТСЛ. Минимальны потери света  $\sim 6 \text{ дБ/см}$ , что является довольно малым значением по сравнению с потерями в некоторых электрооптических пленках [37].

Заметный электрооптический эффект получен в пленках ЦТСЛ ( $x/0/100$ ) ( $x: 0-42$ ), напыленных на сапфир [45—47]. Электрическое поле прикладывалось между параллельными алюминиевыми электродами с зазором  $1 \text{ мм}$  перпендикулярно пучку света. С помощью поляризатора, четвертьволновой пластинки и призмы Волластона зарегистрирован малый сдвиг между ортогональными поляризациями света. Измеренное двулучепреломление зависит от концентрации La в материале мишени, оно максимально в пленке ЦТСЛ (28/0/100). Максимальное двулучепреломление равно  $1,5 \cdot 10^{-3}$  при приложенном электрическом поле  $20 \text{ кВ/см}$  и в несколько раз больше, чем в кристалле  $\text{LiNbO}_3$ . Электрооптический коэффициент, рассчитанный в рамках эффекта Поккельса, равен  $1 \cdot 10^{-10} \text{ м/В}$ .

**4. Применение.** Создан ряд устройств на основе качественных тонких пленок  $\text{PbTiO}_3$  и ЦТСЛ. На рис. 8 показаны примеры применения электронных приборов [48, 49].

В структуре металл — сегнетоэлектрик — полупроводник (МСЕП) поверхностный потенциал полупроводника может управляться поляризацией в сегнетоэлектрической пленке [50—55]. Когда структура МСЕП используется в качестве затвора полевого транзистора ПТ, выходной ток транзистора может модулироваться поверхностным потенциалом, обусловленным поляризацией в пленке. Так как пленки  $\text{PbTiO}_3$  обладают петлей диэлектрического гистерезиса и большой остаточной поляризацией, то на их основе могут быть сделаны запоминающие элементы МСЕП ПТ, обладающие двумя стабильными состояниями, показанными на рис. 8 (А).

Поскольку диэлектрическая постоянная сегнетоэлектрической тонкой пленки очень велика, приложенное напряжение в приборах, использующих диэлектрическую пленку, может быть снижено за счет использования сегнетоэлектрической пленки вместо диэлектрической. Обычно тонкопленочные электролюминесцентные (ЭЛ) приборы имеют сэндвичевую структуру, состоящую из пленок  $\text{ZnS}$  и диэлектрических пленок  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . ЭЛ-прибор, использующий пленки  $\text{PbTiO}_3$  вместо пленок  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , показанный на рис. 8 (В), имеет очень низкое рабочее напряжение [56]. Пороговое напряжение ЭЛ-прибора снижено с  $210$  до  $50 \text{ В}$ .

Из пленок  $\text{PbTiO}_3$ , напыленных на тонкие мембраны  $\text{SiO}_2$  или Si длиной в несколько десятков или сотен микрометров, были сделаны ультразвуковые датчики (рис. 8 (С)) [42, 43]. Тонкие мембраны изготовлены травлением с использованием водных растворов этилендиамина и пирокатоголя, который хорошо вытравливал (100) и (110) грани Si, но плохо (111) грани Si, легированного бором Si. При этом использовалась фотолитография. Ультразвуковая волна вызывала механические колебания мембраны на нескольких резонансных частотах, и напряжение сдвига в пленке приводило к появлению пьезоэлектрического напряжения. В приборе с размером  $300-690 \text{ мкм}$  вторая резонансная гармоника имела частоту  $30-150 \text{ кГц}$ .

На основе пироэлектрического эффекта в пленках  $\text{PbTiO}_3$  могут быть изготовлены различные инфракрасные датчики. МСЕППТ с элек-

Рис. 8. Примеры использования тонких пленок  $\text{PbTiO}_3$  и ЦТСЛ в электронных приборах.

тродом, поглощающим инфракрасный свет, являются инфракрасочувствительными ПТ (рис. 8 (D)) и называются ИК — ОП ПТ [17, 57]. Инфракрасное освещение увеличивает температуру пленки  $\text{PbTiO}_3$  и тем самым модулирует потенциал поверхности Si, который изменяет выходной ток транзистора. Выходное напряжение обратно пропорционально частоте модуляции света. Отклик на воздействие ИК-измерения очень быстрый, и для  $\text{CO}_2$ -лазера время нарастания импульса равно 3,5 мкс. Чувствительность кремниевого монокристаллического датчика может быть увеличена за счет удаления кремниевой подложки под чувствительной площадкой [58]. Изготовлена линейка из 16 элементов, и осуществлена регистрация ИК-изображения в [59, 60].

На эпитаксиальных пленках ЦТСЛ (20/0/100), приготовленных на (0001)-кристаллах сапфира, изготавливались оптические модуляторы и переключатели [61, 62]. Создан электрооптический интерферометр махендеровского типа, и осуществлена модуляция  $\text{TE}_0$ - и  $\text{TM}_0$ -мод электрическим полем. Изготовлен четырехканальный волноводный переключатель, имеющий многослойную структуру и углы разделения каналов  $2^\circ$ . Падающий свет может переключаться приложением напряжения 4,7 В. Это рабочее напряжение гораздо меньше, чем в  $\text{LiNbO}_3$ -волноводах. Недавно на основе эпитаксиальной пленки ЦТСЛ (28/0/100) был сделан акустооптический дефлектор [63]. Свет He — Ne-лазера отклонялся брэгговской дифракцией, вызванной ПАВ, и угол отклонения в воздухе был  $3^\circ$ .

## ВЫВОДЫ

Рассмотрены различные методы изготовления и основные свойства тонких пленок  $\text{PbTiO}_3$ , ЦТСЛ. Полученные пленки демонстрируют ярко выраженные сегнето-, пиро-, пьезоэлектрические и электрооптические свойства. Особенно хорошие характеристики по сравнению с поликристаллическими пленками имеют эпитаксиальные пленки с ориентированной с-осью. Рассматриваются также приборы, использующие указанные достоинства. Если эти высококачественные пленки удастся легко приготовить при низкой температуре, их потенциальные возможности для применения в электронных приборах еще более расширятся. Этот процесс ускоряется благодаря последним достижениям в тонкопленочной технологии, включая новые методы приготовления, такие, как металлорганическое химическое осаждение, фотоосаждение, и методы исследования, использующие электронный синхротронный резонанс, вторичную ионную масс-спектрографию (ВИМС), рентгеновский микроанализ (РМА), электронную спектроскопию для химического анализа (ЭСХА), обратное резерфордское рассеяние (ОРР), электронную оже-спектроскопию (ЭОС).

Авторы благодарят Т. Уеду за помощь и полезные обсуждения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Oikawa M., Toda H.— Appl. Phys. Lett., 1976, v. 29, p. 494.
2. Vu Huy Dat R., Baumberger C.— Phys. Stat. Sol., 1967, v. 22, p. K67.
3. Takei W. J., Formigini N. P., Francombe M. H.— Appl. Phys. Lett., 1969, v. 15, p. 256.
4. Chapman D. W.— J. Appl. Phys., 1969, v. 40, p. 2381.
5. Ishida M., Matsunami H., Tanaka T., Okada A.— J. Appl. Phys., 1977, v. 48, p. 2905.
6. Tanaka K., Higuma Y., Yokoyama K., Nakagawa T., Hamakawa Y.— Jpn. J. Appl. Phys., 1976, v. 15, p. 1381.
7. Shintani Y., Sato K., Sakamoto M., Fukuda H., Tada O.— Jpn. J. Appl. Phys., 1978, v. 17, p. 573.
8. Castellano R. N., Feinstein L. G.— J. Appl. Phys., 1979, v. 50, p. 4406.
9. Murayama Y.— Electronic Ceramics, 1980, v. 11, Spring 57 (in Japanese).
10. Nakagawa T., Yamaguchi J., Okuyama M., Hamakawa Y.— Jpn. J. Appl. Phys. Lett., 1982, v. 21, p. L655.
11. Kojima M., Okuyama M., Nakagawa T., Hamakawa Y.— Jpn. J. Appl. Phys., Suppl., 1983, v. 22—2, p. 14.

12. Ariizumi A., Kawamura K., Kikuchi I., Katoh I.—*Jpn. J. Appl. Phys., Suppl.*, 1985, v. 24.
13. Gabrilyachenko V. G., Spinko R. I., Martynenko M. A., Fesenko E. G.—*Soviet Phys., Solid State*, 1970, v. 12, p. 1203.
14. Yamaka E., Hayashi T., Matsumoto M.—*Infrared Phys.*, 1974, v. 11, p. 247.
15. Haertling G. H., Land C. E.—*J. Amer. Ceram. Soc.*, 1974, v. 54, p. 1.
16. Okuyama M., Matsui Y., Nakano H., Nakagawa T., Hamakawa Y.—*Jpn. J. Appl. Phys.*, 1979, v. 18, p. 1633.
17. Okuyama M., Matsui Y., Nakamo H., Hamakawa Y.—*Ferroelectrics*, 1981, v. 33, p. 235.
18. Кржижановский Р. Е., Штерн З. Ю. Теплофизические свойства неметаллических материалов.— М.: Энергия, 1973.
19. Sviridov E. V., Mukhortov V. M., Golovko Yu. I., Zakharchenko I. N., Dudkevich V. P., Fesenko E. G.—*Sov. Techn. Phys. Lett.*, 1983, v. 9, p. 72.
20. Hijima K., Kawashima S., Ueda I.— In: *Proc. the 3rd Sensor Symp.* Tsukuba, Japan, 1983, p. 133.
21. Hijima K., Kawashima S., Ueda I.— In: *Digest of 9th Int. Conf. on IR and MM Waves*, Takarazuka, Japan, 1984, p. 39.
22. Hijima K., Kawashima S., Ueda I.— In: *Abstract of the 6th Int. Meeting on Ferroelectricity*, Kobe, Japan, 1985, p. 103.
23. Shiosaki T., Adachi M., Mochizuki S., Kawabata A.— In: *Proc. the 3rd Soviet.—Japanese Symp. on Ferroelectrics*, Novosibirsk, 1984; *Ferroelectrics*, 1985, v. 63.
24. Okuyama M., Ueda T., Hamakawa Y.— *Abstract of the 6th Int. Meeting on Ferroelectricity*, Kobe, Japan, 1985, p. 134.
25. Asano T., Ishiwaru H., Kaifu N.— *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1983, v. 22, p. 1474.
26. Matsubara S., Masahata N., Mikami M.— In: *Proc. of the 5th Ferroelectric Materials and Their Applications*, Kyoto, Japan, 1985; *Jpn. J. Appl. Phys., Suppl.*, 1985, v. 24.
27. Kushida K., Takeuchi T.— *Abstract of the 6th Int. Meeting on Ferroelectricity*, Kobe, Japan, 1985, p. 88.
28. Okuyama M., Ueda T., Hamakawa Y.— In: *Proc. of the 5th Ferroelectric Materials and Their Applications*, Kyoto, Japan, 1985; *Jpn. J. Appl. Phys., Suppl.*, 1985, v. 24.
29. Matsui Y., Okuyama M., Fujita N., Hamakawa Y.— *J. Appl. Phys.*, 1981, v. 52, p. 5107.
30. Matsui Y., Okuyama M., Hamakawa Y.— *Jpn. Appl. Phys.*, 1981, v. 20—14, p. 23.
31. Ishida M., Matsunami H., Tanaka T.— *J. Appl. Phys.*, 1977, v. 48, p. 951.
32. Nakagawa T., Yamaguchi J., Usuki T., Matsui Y., Okuyama M., Hamakawa Y.— *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1979, v. 18, p. 897.
33. Fukami T., Sakuma T.— *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1981, v. 20, p. 1599.
34. Fukami T., Sakuma T., Tokunaga K., Tsuchiya H.— *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1983, v. 22—2, p. 18.
35. Higuma Y., Tanaka K., Nakagawa T., Kariya T., Hamakawa Y.— *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1977, v. 16, p. 1707.
36. Ishida M., Kimura K., Matsunami H., Tanaka T.— *J. Cryst. Growth*, 1978, v. 45.
37. Okuyama M., Usuki T., Hamakawa Y., Nakagawa T.— *Appl. Phys.*, 1980, v. 21, p. 339.
38. Adachi H., Kawaguchi T., Kitabatake W., Wasa K.— *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1983, v. 22—2, p. 11.
39. Mitsui T. et al. *LANDOLT—BORNSTEIN New Series*, v. 3.— Berlin: Springer-Verlag, 1975.
40. Adachi H., Mitsuyu T., Yamazaki O., Wasa K.— In: *Proc. of the 5th Ferroelectric Materials and Their Applications*, Kyoto, Japan, 1985; *Jpn. J. Appl. Phys., Suppl.*, 1985, v. 24.
41. Chen D., Marzwell N. Contract N N00014-73-c-0359, 1975.
42. Kojima M., Sunagawa M., Seto H., Matsui Y., Okuyama M., Hamakawa Y.— In: 1982, *Sensor Symp.* Tsukuba, Japan, 1982, p. 241.
43. Ohtani K., Okuyama M., Hamakawa Y.— *Jpn. J. Appl. Phys., Suppl.*; *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1984, v. 23—1, p. 133.
44. Adachi H., Mitsuyu T., Wasa K.— In: *Proc. of the 4th Symp. on Ultrasonic Electronics*, Tokyo, Japan, 1984; *Jpn. J. Appl. Phys., Suppl.*, 1985, v. 24.
45. Adachi H., Wasa K.— In: *Proc. Int. on Engineering Congress—ISIAT & IPAT'83*, Kyoto, Japan, 1983.
46. Adachi H., Kawaguchi T., Setsune K., Ohji K., Wasa K.— *J. Appl. Phys.*, 1983, v. 42, p. 867.
47. Ishida M., Matsunami H., Tanaka T.— *Appl. Phys. Lett.*, 1977, v. 31, p. 433.
48. Okuyama M., Matsui Y., Nakano H., Hamakawa Y.— In: *Proc. the 8th Vac. Cong.* Cannes, France, 1980.
49. Okuyama M., Hamakawa Y.— *Ferroelectrics*, 1985, v. 63, p. 243.
50. Wu S. Y.— *Ferroelectrics*, 1976, v. 11, p. 379.
51. Sugibuchi K., Kurogi Y., Endo N.— *J. Appl. Phys.*, 1975, v. 40, p. 2871.
52. Hamakawa Y., Matsui Y., Higuma Y., Nakagawa T.— *Technical Digest of 1977 IEEE IEDM*, 1977, p. 294.
53. Higuma Y., Matsui Y., Okuyama M., Nakagawa T., Hamakawa Y.— *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1977, v. 17—1, p. 209.
54. Tolstousov S. V., Mukhortov V., Dudkevich V., Fesenko E.— *Ferroelectrics Lett.*, 1983, v. 1, p. 51.

55. Tolstousov S. V., Mukhortov V. M., Myasnikov E. N., Dudkevich V. P.— Sov. Phys. Techn. Phys., 1985, v. 30, p. 73.
56. Okamoto K., Nasu Y., Okuyama M., Hamakawa Y.— Jpn. J. Appl. Phys., Suppl., 1981, v. 20—1, p. 215.
57. Okuyama M., Matsui Y., Seto H., Hamakawa Y.— Jpn. J. Appl. Phys., Suppl., 1981, v. 20—1, p. 315.
58. Okuyama M., Seto H., Kojima M., Matsui Y., Hamakawa Y.— Jpn. J. Appl. Phys., Suppl., 1982, v. 21—1, p. 225.
59. Okuyama M., Seto H., Kojima M., Matsui Y., Hamakawa Y.— Jpn. J. Appl. Phys.; Suppl., 1983, v. 22—1, p. 465.
60. Okuyama M., Ohtani K., Ueda T., Hamakawa Y.— Int. J. IR and MM Waves, 1985, v. 6, p. 71.
61. Kawaguchi T., Adachi H., Setsune K., Yamazaki O., Wasa K.— Appl. Opt., 1984, v. 23, p. 2187.
62. Wasa K., Yamazaki O., Adachi H., Kawaguchi T., Setsune K.— IEEE J. Lightwave Techn., 1984, v. LT-2, p. 740.
63. Adachi H., Mitsuyu T., Yamazaki O., Wasa K.— Abstract of the 6th Int. Meeting on Ferroelectricity. Kobe, Japan, 1985, p. 55.

*Поступила в редакцию 20 ноября 1985 г.*

УДК 537.82.884.3 : 536.53

В. Д. АНЦЫГИН, Э. Г. КОСЦОВ, А. А. СОКОЛОВ  
(Новосибирск)

### ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСТВО В ТОНКИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ

В последние годы наблюдался явный прогресс в технологии изготовления тонких сегнетоэлектрических пленок (СП). Применение ВЧ-метода распыления позволило получить пленки таких материалов, как  $BaTiO_3$  [1],  $Bi_2Ti_4O_{12}$  [2],  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Nb_2O_6$  [3],  $PbTiO_3$  [4],  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  [5], PLZT [6], которые по своим основным электрофизическим свойствам и кристаллической структуре близки к соответствующим свойствам кристаллов. Это означает, что технология изготовления СП вышла на такой уровень, когда уже можно говорить о широком использовании сегнетоэлектриков в микроэлектронике. Примерами такого применения могут служить репрограммируемые электрическим полем элементы постоянной памяти на основе МСЭП-структур (металл — сегнетоэлектрическая пленка — полупроводник). Они в отличие от традиционных элементов памяти на основе двухслойных диэлектриков не нуждаются в использовании высоких напряженностей электрических полей, характеризуются меньшим временем цикла запись — стирание, практически неограниченным числом этих циклов, длительным временем хранения информации [7].

Не меньший масштаб практического использования смогут получить и неохлаждаемые тонкопленочные приемники излучения, отличающиеся от фотонных приемников широким спектральным диапазоном (0,01—100 мкм), большим быстродействием ( $10^{-9}$ — $10^{-11}$  с), высокой надежностью и стабильностью параметров во времени, слабой чувствительностью к радиационным воздействиям и низкой стоимостью [8]. Они не требуют источников питания, либо последние не должны быть высокостабильными; схемы измерения просты.

Широкое применение в микроэлектронике СП смогут найти и при организации связей между подложками, когда тонкопленочные модуляторы света на их основе будут введены в конструкцию больших интегральных схем. Введение этого нового компонента в логические интегральные схемы приведет к значительному увеличению производительности вычислительных устройств за счет иной организации структуры связей [9].