

УДК 537.226.33

СОСТОЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

Ю. Я. Томашпольский

Обзор исследований пленок сложных окислов с особыми диэлектрическими свойствами. Изложены основные методы их изготовления. Подробно рассмотрены работы по тонким слоям титаната бария и твердым растворам на его основе: структура на атомном и надатомном уровне, состав конденсированных пленок, дефекты строения, свойства как функция строения и состава и т. д. Приведены данные о других сегнетоэлектрических пленках сложных окислов, а также сегнетомагнитных тонких слоях. Кратко перечислены области возможных применений.

Библиография — 257 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	998
II. Методы изготовления пленок	999
III. Тонкие пленки титаната бария	1001
IV. Пленки твердых растворов на основе титаната бария	1015
V. Пленки других сложных окислов	1016
VI. Сегнетомагнитные вакуумные конденсаторы	1019
VII. Некоторые применения сегнетоэлектрических тонких слоев	1020

I. ВВЕДЕНИЕ

Непрерывное развитие техники требует новых материалов с заданными физико-химическими свойствами. В ряду материалов поставляемых химической промышленностью для нужд электронной техники, значительное место занимают вещества с особыми электрическими и магнитными свойствами (сегнетоэлектрики, пьезо- и пироэлектрики, ферриты и т. д.). В последние годы растущее внимание уделяется исследованиям пленок из этих материалов, имеющим важное научное и прикладное значение.

Основными преимуществами устройств электронной техники, содержащих тонкослойный элемент, являются упрощение технологии изготовления, микроминиатюризации, быстродействие, уменьшение потребляемой энергии и управляющих полей. С другой стороны, пленка представляет собой уникальную модель для исследования природы спонтанной поляризации, размерных эффектов, влияния структурных несовершенств на спонтанную деформацию, динамики решетки. Тонкий слой является удобным объектом изучения доменного и атомного строения сегнетоэлектрика вплоть до определения координат атомов.

Физико-химические свойства пленок определяются их химическим составом и атомно-электронным строением. Композиция сегнетоэлектрических тонких слоев обычно сложнее, чем у пленок металлов, диэлектриков, полупроводников. В случае смешанных окислов система состоит из 3-х, 4-х и более компонент, что существенно усложняет механизм структурообразования, усугубляет фазовую и структурную неравновесность конденсированных слоев, выдвигает проблему стехиометрии. В резуль-

тате развития электронно-зондовых методов анализа состава и строения наметились пути контроля композиции конденсаторов и оптимизации условий образования кристаллической структуры. Более внимательно исследуется роль дефектов. Стало очевидным, что несовершенство структуры может вуалировать истинные размерные эффекты.

После открытия титаната бария как сегнетоэлектрика в СССР Вулом¹ (и независимо в США и Японии) наука о сегнетоэлектричестве стала быстро развиваться. Монографии²⁻¹⁰ охватывают многие аспекты сегнетоэлектричества, однако в библиографии сегнетоэлектрических пленок, за исключением сравнительно небольших обзоров¹¹⁻¹⁴, отсутствует систематизация материала, рассеянного в виде журнальных статей, число которых в последние годы резко возросло.

В настоящем обзоре рассматриваются пленки окисных сегнетоэлектриков, на которые приходится подавляющее большинство исследований в области тонких сегнетоэлектрических слоев. Смешанные (двойные, тройные) окислы выгодно отличаются от остальных классов сегнетоэлектрических веществ относительной простотой структуры и технологии при изготовлении изделий. Сегнетоэлектрики типа титаната бария (со структурой перовскита) имеют особенно простое строение, что дает возможность интерпретации свойств на его основе, и находят широкое применение в практике. Ограничение рамок обзора рассмотрением пленок сложных окислов не исключает применимости основных закономерностей сегнетоэлектричества в тонких слоях для других классов материалов, обладающих спонтанной поляризацией.

II. МЕТОДЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПЛЕНОК

Проблемы тонкого слоя начинаются уже с этапа приготовления, так как структура, свойства, а нередко и само наличие сегнетоэлектрического эффекта решающим образом зависят от метода синтеза.

Существует много способов приготовления тонких слоев: механическое шлифование, химическое травление, шликерное литье, различного рода седиментация, вакуумная конденсация и т. д. Выбор метода зависит от конкретной задачи. Например, для структурного анализа пленки с помощью дифракции электронов удобен метод осаждения на подложку взвеси микрокристаллитов, полученных измельчением исходного вещества. Для изготовления толстых пленок используется шлифование, литье, седиментация. Исследования в области малых толщин требуют такого метода, как вакуумная конденсация и т. д.

Простым методом уточнения пленок является механическое шлифование, однако при этом получаются качественные пленки толщиной не менее 50—100 мкм. Более тонкие слои (15—20 мкм) изготавливаются методом шликерного литья¹⁵⁻¹⁷. Из мелкозернистого порошка предварительно синтезированного состава готовится шликер. Основная фракция порошка должна иметь частицы, в 5—10 раз меньше, чем толщина отливаемой пленки. Состав связующего вещества выбирается из условий наилучшего образования шликера, достаточной эластичности и текучести. Шликер разливается на очищенную подложку, и после высыхания пленка спекается. Метод требует устройства для вакуумирования шликера и применяется при серийном производстве пленочных изделий.

Одним из методов седиментации является катафорез^{18, 19}, состоящий в осаждении порошка из суспензии и последующем спекании слоя. Осаждение иногда проводится в электрическом поле²⁰⁻²³ или с помощью центрифуги²⁴. Пленки толщиной от 5 мкм и более можно приготовить методом расплава. На платиновой фольге исходный материал плавится в

определенной атмосфере и растекается по подложке с образованием прочной монокристаллической пленки²⁶. Своеобразный метод представляет собой выпаривание из раствора; так был изготовлен тонкий слой титаната бария, состоящий из отдельных кристаллитов²⁷.

Утоньшение химическим травлением заключается в действии растворителя, способного медленно растворять материал, на предварительно шлифованный массивный образец (либо монокристаллическую пластину). Для титаната бария используется горячая ортофосфорная кислота. Метод позволяет получить пленки толщиной до 500 Å, но при этом весьма трудно добиться равномерной толщины. Такие слои находят применение в электронной микроскопии²⁸⁻³⁰. Методом взвеси³¹ изготавливают монокристаллические пластинки толщиной в несколько сотен ангстрем, однако при этом методе невозможно получать слои, плавно меняя их толщину. Описано^{32, 33} получение стекловидных слоев в высокотемпературной струе пламени.

Широкое распространение в изготовлении пленок сегнетоэлектрических материалов получили методы вакуумной конденсации на хорошо очищенную подложку. По этому вопросу имеется обширная библиография, монографии, обзоры, статьи (например,³⁴⁻³⁶). Толщины конденсаторов варьируются в широких пределах, включая моноатомные слои.

В зависимости от способа распыления исходного сегнетоэлектрического вещества различают:

1. Термическое распыление с помощью высокотемпературного нагрева резистивным теплом, электронным либо лазерным пучками³⁷⁻⁴⁰.
2. Катодное распыление, когда испарение осуществляется бомбардировкой вещества атомами инертного газа, ускоренным постоянным полем двух электродов (диодное распыление⁴¹), полем радиочастотного (РЧ-распыление) либо высокочастотного (ВЧ-распыление) генераторов^{42-48, 68}. При добавлении газа в инертную плазму происходит реактивное распыление^{49, 50}.

Сравним особенности термического и катодного распыления. Пленки, изготовленные катодным распылением, требуют меньшего количества исходного материала, так как мишень используется многократно. По сравнению с термическим методом испарения катодное распыление соединений сложного состава обеспечивает несколько лучшую стехиометрическую композицию. Создавая нужную атмосферу, вторым методом легче получить, например, окисные пленки, свободные от дефицита по кислороду. Наконец, катодному распылению могут быть подвергнуты любые вещества в широком интервале температур.

С другой стороны, метод термического испарения обладает рядом несомненных достоинств. Применяется более простое оборудование, не требующее высокого напряжения, точной дозировки газовой атмосферы, без трудностей регулировки разряда, не создающее полевых помех. Скорость конденсации заметно выше, чем при катодном распылении. Легче получаются однородные слои сложной геометрии и с толщиной, меняющейся по определенному закону. Лучше регулируется толщина пленок, легче осуществляется воспроизводимость и непрерывный контроль за процессом. Немаловажно, что при термическом испарении образуются более чистые пленки по сравнению с катодным распылением, при котором скорость адсорбции остаточных газов может превысить скорость адсорбции конденсируемого материала.

Таким образом, выбор способа вакуумной конденсации зависит от конкретного материала, заданных свойств пленок и технических возможностей.

При термическом испарении сегнетоэлектриков сложного состава наибольшее распространение получил так называемый метод «дискретного» испарения, который называют иногда «мгновенным», «взрывным» или «позеренным». Впервые примененный для получения пленок латуни⁵¹ этот метод затем был распространен на многие материалы, в том числе на сложные окислы со структурой перовскита⁵².

Сущность метода состоит в том, что вещество подается на испаритель дискретными малыми дозами. Вследствие низкой теплоемкости каждая доза достаточно быстро переходит в газообразное состояние, создавая пар с составом, приближающимся к стехиометрическому. При конденсации этого пара на подложке должна образоваться стехиометрическая композиция. В конкретных условиях конденсации проявляются дополнительные параметры, оказывающие влияние на состав. Поэтому применяют модификации метода (изменение формы испарителя, вариации скорости подачи материала, композиции исходного вещества, введение кислорода в растущую пленку и т. д.^{39, 53, 54}).

Методы вакуумной конденсации по сравнению с другими способами изготовления тонких слоев имеют такие преимущества, как возможность плавного управления толщиной (которая может достигать моноатомного слоя) и другими характеристиками пленки путем изменения типа подложки, ее температуры, скорости осаждения и др. Методы вакуумной конденсации технологичны и могут быть использованы в массовом производстве. Общий недостаток этих методов — проблемы стехиометрии и структурного упорядочения, которые вытекают из неравновесных условий процесса конденсации.

С другой стороны, вакуумные конденсаты имеют строение, которое зачастую невозможно создать иными методами (зерхмальные области упорядочения с сильной разориентировкой, насыщенность дефектами). Это дает возможность использовать такие пленки в качестве модельных систем для исследования влияния степени упорядочения, дефектности и других факторов на сегнетоэлектрические свойства вещества.

III. ТОНКИЕ ПЛЕНКИ ТИТАНАТА БАРИЯ

1. Атомная и надатомная структура

Пленки, изготовленные методами, не связанными с расщеплением исходного материала до атомно-молекулярного уровня (как при вакуумной конденсации), не обнаруживают заметных изменений атомного строения в рамках структурного мотива. Они могут быть монокристаллическими, будучи полученными химическим травлением кристаллов или методом расплава, либо иметь поликристаллическую структуру, если изготовлены, например, методами седиментации. При очевидности сохранения перовскитового мотива подобных слоев титаната бария не столь ясен вопрос о спонтанной деформации (c/a) в тонкой пленке. Известно⁵⁵, что низкотемпературный синтез BaTiO_3 приводит к кубической ($c/a=1,00$), а не к тетрагональной ячейке. Размеры зерен при этом не превышают 0,1 $\mu\text{м}$ ^{39, 56}, однако подавление спонтанной деформации связывается не с малым размером структурных элементов, а с дефектами строения вещества: вакансиями в решетке⁵⁵, прослойками гексагональной фазы³⁹.

Напротив, в работе⁵⁷ уменьшение нормальной спонтанной деформации в частицах диаметром менее микрона объясняется своеобразной доменной конфигурацией столь малых зерен. В этой же работе была обнаружена аномалия спонтанной деформации в поверхностном слое тол-

щиной 100 Å, в котором c/a превышает нормальное значение для титаната бария. Эта аномалия сохраняется вплоть до 600° С. Подобный эффект описан в работе⁵⁸, где тетрагональность поверхностного слоя не исчезает до 430° С. Такая ситуация была объяснена присутствием тонкого слоя объемного заряда⁵⁹. Другая интерпретация⁶⁰ оперирует с изменением композиции атомных слоев вблизи поверхности, которые вследствие противоположных сдвигов атомов Ti и O становятся близкими по составу к TiO_2 . При этом остается неясным, почему эффект увеличения c/a в тонком слое не проявляется в небольших кристаллах BaTiO_3 , где роль поверхностного слоя должна быть значительной.

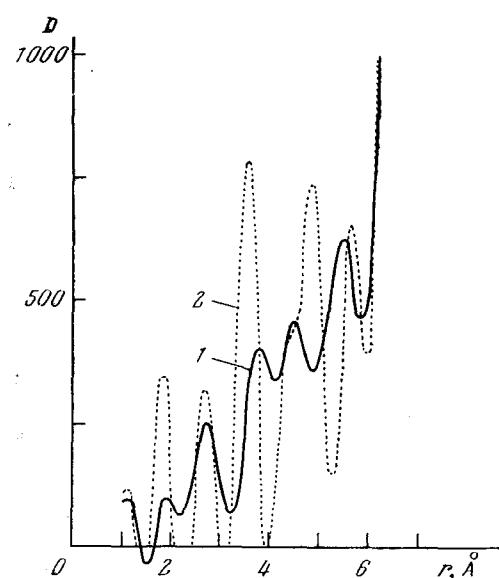


Рис. 1. Функция радиального распределения атомов D в неупорядоченном (1) и кристаллическом (2) конденсатах титаната бария (по данным^{74, 75})

вышением напряженности поля. Этот факт может объяснить противоречия между электрофизическими и структурными исследованиями (первые обнаруживали аномалии в поверхностном слое, вторые — нет), а также между данными различных авторов относительно толщины аномального слоя.

В отличие от рассмотренной выше группы работ исследования строения вакуумных конденсаторов показывают принципиальную зависимость их структуры от условий синтеза. В зависимости от типа и температуры подложки, скорости конденсации, стехиометрии имеют место различная степень упорядочения, вариации размера, формы и ориентации зерен^{38, 43, 52, 63—67, 69—73}. При конденсации на холодную ($t_{\text{конд}}$) подложку в пленке BaTiO_3 образуется неупорядоченная структура и дифракционные линии рентгенограмм и электронограмм диффузно размыты. Долгое время не было ясно, что представляет собой структура такой пленки: результат неупорядоченных смещений атомов из их нормальных положений в пределах каждой элементарной ячейки (собственно аморфное состояние), либо нормальную атомную конфигурацию в пределах нескольких ячеек с нарушением дальнего порядка (высокодисперсное состояние). Прямое исследование структуры методом радиального распределения в сочета-

Электронно - микроскопические и микроэлектронографические исследования тонких (~ 500 Å) пленок титаната бария^{28, 29, 61} не обнаружили аномалий c/a , а также существенных отклонений положений атомов в решетке по сравнению с массивным материалом. Это может указывать либо на ошибочность экспериментов⁵⁷ вследствие недостаточного разрешения электронной дифракции, как полагают в²⁸, либо не эффект, действующий в слое толщиной в несколько ангстрем. В то же время значительные структурные изменения поверхностного слоя могут быть вызваны приложенным электрическим полем из-за нелинейного распределения потенциала⁶². Слой неоднородной деформации, вызванной ростом параметра c и уменьшением a , увеличивается с по-

нии с просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения^{74, 75} позволило установить, что пленка состоит из разориентированных областей размером в несколько десятков ангстрем. Внутри каждой области сохраняется перовскитовый мотив, но межатомные расстояния с увеличением координационной сферы несколько отличаются (до 5%) от их значений в кристаллической пленке (рис. 1). В аморфных пленках с избытком бария структура значительно меняется⁷⁶.

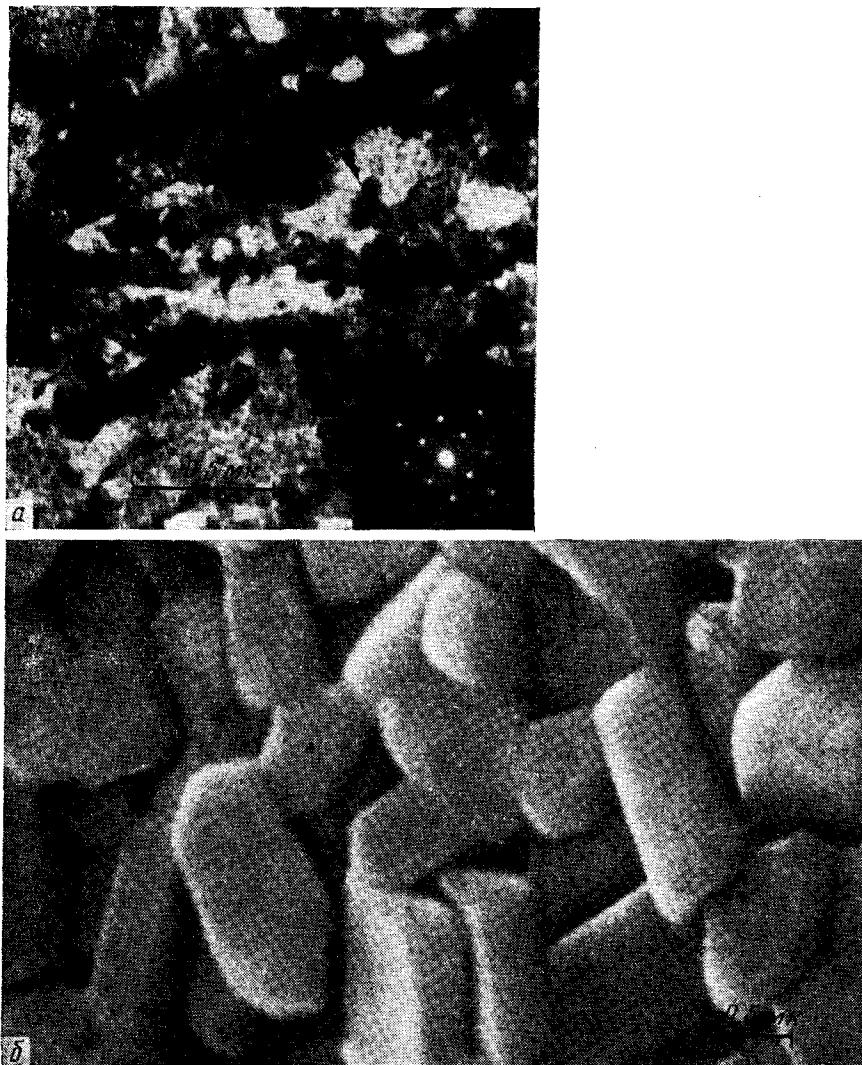


Рис. 2. Микрофотография участка конденсата титаната бария, полученного: *а* — на нагретой до 850°С подложке фтористого лития (в углу — дифракционная картина), *б* — на холодной платиновой подложке с последующим отжигом при $t = 1300^{\circ}\text{C}$ в течение двух часов (по данным^{74, 80})

Основным инициатором структурного упорядочения, приводящего к кристаллизации, является термическое воздействие на конденсат, которое может быть оказано во время роста пленки или в дальнейшем. Характер кристаллизации в обоих случаях различен, и требуются разные температуры для одинаковой степени кристаллизации: при последующем

отжиге температура должна быть на несколько сотен градусов выше, чем температура подложки во время конденсации^{38, 74, 76}. Процесс формирования структуры пленки BaTiO₃ на подогретой подложке исследован многими авторами^{52, 63, 65, 74, 77, 78}. При некоторой температуре подложки (130—500° С), зависящей от ее типа, скорости конденсации, остаточной атмосферы, в неупорядоченной матрице начинают развиваться кристаллиты, обычно прямоугольной формы. С повышением температуры кристаллиты растут, заполняя матрицу, и теряют кристаллографическую огранку в плоскости пленки. Ориентация этих образований на подложках ионных кристаллов, как правило, <100>||<100>. Отмечены также {111}-двойники на подложке LiF⁷⁹ и ориентация <111>||<111> на платиновой фольге¹⁸. В кристаллических областях межатомные расстояния в псевдокубическом приближении близки к значениям для массивного кристалла^{74, 76, 80}. Таким образом, конденсат, полученный на нагретой подложке, обладает характерной микроструктурой: монокристаллическими участками, расположеннымными в неупорядоченной матрице. В ряде случаев монокристаллические «островки» имеют одинаковую азимутальную ориентацию, создавая эффект эпитаксии^{52, 74, 76, 77, 79} (рис. 2).

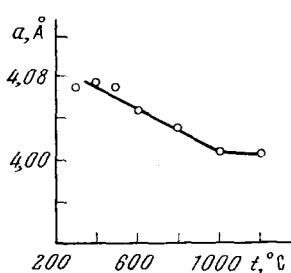


Рис. 3. Зависимость периода элементарной ячейки a (в псевдокубическом приближении) пленок титаната бария от температуры подложки t (по данным⁴¹)

примесями материала испарителя, а также другими причинами^{39, 74}. Часть дефектов служит центрами образования участков с беспорядочной ориентацией.

Термообработка (начиная от $t=500$ —1000° С^{38, 64, 74, 81}) конденсатов, полученных на холодной подложке, обеспечивает более однородную кристаллизацию, которая выявляется рентгенографически. Отжиг при $t=1200$ —1400° С способствует упорядочению структуры, переходу из кубической в тетрагональную модификацию, росту зерен, которые в зависимости от толщины пленки могут достигать размеров от десятых долей мкм до десятков и сотен мкм^{39, 74, 78, 82, 83} (см. рис. 2). Негативное действие высокотемпературного отжига заключается в росте кристаллов примеси, находившихся после конденсации в мелкодисперсном состоянии в матрице^{74, 84}, а также в образовании полостей между кристаллитами вследствие интенсивных процессов коалесценции^{64, 74, 81}.

Полученные конденсаты имеют поликристаллическую либо ориентированную структуру с направлением текстуры <100> либо <111>^{18, 38, 39, 46, 83, 85}.

Высокая степень упорядоченности не всегда гарантирует возникновение в конденсате спонтанной деформации. Во многих работах^{38, 39, 86, 41, 47} указывается на образование кубической, а не тетрагональной фазы при комнатной температуре. По-видимому, переход от неупорядоченного состояния к тетрагональной структуре идет через кубическую модификацию. В массивном титанате бария превращение кубической ячейки в тетрагональную происходит при $t=800$ —1050° С^{39, 55, 74}, в тонких конденсированных слоях переход затормаживается, так что даже после отжига при $t=1200$ —1300° в отдельных областях пленки $c/a=1,00$ ^{38, 41}. Закалка высокотемпературной кубической фазы в пленках объясняется зна-

чительной степенью переохлаждения в процессе конденсации^{86, 84, 87}. Величина спонтанной деформации в тонких слоях, как правило, близка к нормальному значению ($\sim 1\%$)^{38, 39, 41, 65, 88}, хотя возможность вариации c/a в некоторых случаях не исключена⁸³.

Абсолютное значение периодов элементарной ячейки в пленках обычно близко к параметрам массивного материала в псевдокубическом приближении. При $t_{\text{комн}} a=4,01 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ^{41, 88}; $4,000-4,030 \text{ \AA}$ ³⁹; $3,99-4,02 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ⁷⁴. В работе⁴¹ отмечено увеличение периода до 2% после конденсации на подложку при $t < 900^\circ$ (рис. 3).

В целом следует подчеркнуть, что недостаточное разрешение рентгенограмм конденсаторов не позволяет проводить строгий анализ мультиплетности линий и прецизионные измерения параметров. Поэтому возможно, что тонкие структурные эффекты выпадают из поля зрения.

2. Композиция

Проблеме состава, особенно существенной для конденсированных пленок, в течение долгого времени не уделялось достаточного внимания. Есть основания полагать, например, что стехиометрия тонких слоев, полученных в часто цитируемых работах^{89, 90}, была заметно нарушена. Понижение сегнетоэлектрического эффекта вследствие несовершенства состава и структуры конденсаторов маскирует размерные явления. Пробел в исследовании композиции тонких слоев титаната бария был, вероятно, вызван отсутствием надлежащей измерительной техники.

В последние годы с развитием электронно-зондового анализа стали возможными разнообразные микрорентгеноспектральные исследования тонких конденсаторов (изучение локального и тотального состава, распределения элементов, толщины и др.). Разработаны методы как абсолютного определения стехиометрии через концентрации отдельных элементов пленки^{91, 92}, так и более простые методы, в которых композиция пленки сравнивается с эталонной через отношение интенсивностей спектральных линий^{66, 93}. Для BaTiO_3 удобно использовать отношение линий $\text{Ba } L_\alpha$ и $\text{Ti } K_\alpha$. Эталонное значение $I_{\text{Ba}L_\alpha}/I_{\text{Ti}K_\alpha}=0,83 \pm 0,05$ для ускоряющего напряжения 20 кВ⁶⁶. Одновременно измеряется толщина слоя по интенсивности спектральных линий составляющих элементов пленки либо подложки^{93, 96}.

Стехиометрия конденсаторов зависит от состава молекулярного пара, скорости конденсации, типа и температуры подложки, остаточной атмосферы и других параметров. Хотя механизм испарения до конца не выяснен, данные масс-спектрометрии^{82, 99} и другие соображения⁶⁶ указывают на сложный состав пара, в котором наряду с «молекулами» BaTiO_3 присутствуют BaO , TiO_2 , а также восстановленные «косолки» вплоть до ионов металлов (табл. 1, 2). Естественно, что сложная композиция паровой фазы должна оказывать существенное влияние на стехиометрию конденсаторов титаната бария. Действительно, имеются указания на присутствие в конденсированных пленках высших окислов $\text{BaO}\cdot n\text{TiO}_2$ ($n=2-4$), Ba_2TiO_4 , BaWO_4 ^{38, 64, 97}, избытка окиси бария^{39, 88}. Подробно нестехиометрия в конденсатах BaTiO_3 , изготовленных дискретным испарением, исследовалась в работах^{66, 74, 98}.

Независимо от параметров конденсации в пленках имеется в различной степени избыток бария ($I_{\text{Ba}L_\alpha}/I_{\text{Ti}K_\alpha}>0,8$), который оказывает неблагоприятное воздействие на микроструктуру, выделяясь в виде каплеобразных включений. Если испарить материал с некоторым предварительно синтезированным избытком титана⁵³, то окислы, богатые титаном, распределяются в матрице, не препятствуя росту кристаллов

перовскитовой фазы BaTiO_3 . Это объясняется кристаллизацией BaTiO_3 , в широкой области существования, согласно фазовой диаграмме $\text{BaO}-\text{TiO}_2$ ¹⁰⁰.

Благоприятная роль избытка титана, хотя и без объяснения причин, отмечалась ранее в работах^{38, 101} для пленок, полученных испарением из отдельных источников BaO , TiO_2 , а также методом Фельдмана^{37, 102}. Пленки с избытком титана ($I_{\text{BaL}_a}/I_{\text{TiK}_a} = 0,3-0,8$) обладают достаточно совершенной структурой и сегнетоэлектрическими свойствами. Идентификация примесей удается после высокотемпературного отжига. Как ре-

ТАБЛИЦА 1

Состав паров титаната бария в «стационарном» режиме *, измеренный методом масс-спектрометрии (по данным⁸²)

Темпера- тура испа- рения, °C	Материал испарителя	Состав	
		эффузионная камера	открытая поверхность
2200	вольфрамовая ячейка	BaO^+ , TiO_2^+ , TiO^+ , WO_2^+ , Ba^+ , BaTiO_3^+	—
1820	вольфрамовая ячейка лента	BaO^+ , TiO_2^+ , TiO^+ , WO_2^+ , Ba^{+2}	BaO^+ , TiO_2^+ , TiO^+ , Ba^+
1980	иридневая лента	—	BaO^+ , TiO_2^+ , TiO^+ , Ba^+

* В режиме «импульсного» (дискретного) испарения концентрация BaTiO_3^+ повышается в 10 раз.

ТАБЛИЦА 2

Состав паров титаната бария, испаренного дискретным методом, измеренный масс-спектрометрически (по данным⁹⁹ и библиографии в ней)

Ионы	Ba^+	BaO^+	TiO^+	TiO_2^+	BaTiO_2^+	BaTiO_3^+	WO_3^+	WO_2^+
Относительная интенсивность	0,8	1,0	0,3	0,1	0,06	0,1	0,1	0,08

зультат локальных флуктуаций, в конденсатах BaTiO_3 обнаружены BaO , Ba_2TiO_4 , BaTi_2O_5 , BaTi_3O_7 , BaTi_4O_9 , а также иногда примесь материала испарителя. Общий анализ проблемы стехиометрии конденсаторов BaTiO_3 ⁹⁸ показывает, что получение строгого стехиометрического состава является, по-видимому, крайне трудной задачей.

Кроме нарушения пропорции по Ba и Ti в пленках нередко образуется дефицит по кислороду, который теряется частично при испарении исходного порошка и частично при конденсации, в особенности на горячую подложку. Следствием потери кислорода является восстановление части Ti^{4+} с образованием «дефектных электронов» и увеличением электронной проводимости. Дефицит кислорода устраняется отжигом пленки на воздухе или в кислороде при температуре до 500° С.

3. Дефекты строения

Пленки, в особенности полученные путем конденсации, содержат значительное количество структурных дефектов. Попытка систематизации несовершенств решетки вакуумных конденсаторов титаната бария сделана в⁷⁴.

В процессе изготовления образуются дефекты точечного, линейного и пространственного типов. К первому типу относятся: а) смещенные из-

нормальных позиций атомы, «замороженные» при конденсации на холодную подложку; б) примесные атомы, в том числе «лишние» вследствие нестехиометрии атомы структуры (локальный рентгеноспектральный анализ выявляет от 0,1 до 1 вес.% материала испарителя); в) кислородные вакансии, образующиеся в восстановительных условиях конденсации. К другим типам дефектов следует отнести границы между кристаллитами и неупорядоченной матрицей, между зернами, а также микроскопические трещины, возникающие в результате релаксации микронапряжений, и полости вследствие процессов коалесценции.

Дефекты структуры ухудшают, а в ряде случаев подавляют сегнетоэлектрические свойства тонкого слоя, причем механизмы влияния дефектов различны. Следует полагать, в частности, что торможение перехода из кубической структуры конденсата в тетрагональную⁸⁶ вызвано дефектами точечного типа. По-видимому, существует аналогия между кубической фазой пленок и радиационно-индуцированной кубической модификацией массивного титаната бария, возникающей после облучения нейtronами выше пороговой дозы $\sim 10^{18}$ нейtron/см²¹⁰³⁻¹⁰⁶. Эта фаза не имеет низкотемпературного перехода в поляризованное состояние и, видимо, не обладает сегнетоэлектрическими свойствами¹⁰³. Причиной перехода в кубическую фазу и стабилизации последней считают точечные дефекты, образовавшиеся после смещения атомов. Только длительный отжиг при 1100—1200° возвращает материалу тетрагональную структуру¹⁰⁵. При этом часть дефектов не отжигается, о чем свидетельствует некоторое увеличение параметров решетки. Можно полагать, что подобные процессы имеют место и в конденсатах.

4. Сегнетоэлектрические свойства

Величины спонтанной поляризации, диэлектрической проницаемости и потерь, коэрцитивного поля и других сегнетоэлектрических параметров пленок титаната бария по данным разных авторов представлены в табл. 3. Разброс результатов объясняется чрезвычайно большой чувствительностью свойств тонкого слоя к его предыстории (технологии изготовления, нанесения электродов и их материалу, условиям измерений). Необходимо четко разграничивать технологические факторы, определяющие степень структурной дефектности пленки, и размерные эффекты.

Влияние структурных несовершенств. «Ухудшение» сегнетоэлектрических свойств тонкого слоя по сравнению с исходным титанатом бария (снижение спонтанной поляризации, увеличение коэрцитивного поля, диэлектрических потерь, размытие фазового перехода и т. д.) вызвано прежде всего «разбавлением» сегнетофазы областями, которые не способны либо ограниченно способны к переполяризации: участками решетки с нулевой спонтанной деформацией, нестехиометрическими фазами, посторонними включениями^{74, 86, 98, 108}.

Величина диэлектрической проницаемости пленок существенно зависит от процессов релаксационной поляризации различной природы и от поверхностных состояний^{117, 118}. Мономолекулярные газовые и органические пленки на поверхности сегнетоэлектрика формируют поверхностные слои с нестабильными характеристиками. Удаление этих слоев перед нанесением электродов обеспечивает достаточную воспроизводимость свойств¹⁰⁷. Роль релаксационных механизмов проявляется в характерной для конденсаторов низкочастотной дисперсии ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ ^{38, 40, 44, 78, 89, 118}. Уменьшение диэлектрической проницаемости и потерь с повышением частоты может быть значительным (рис. 4).

ТАБЛИЦА 3

Некоторые сегнетоэлектрические параметры пленок титаната бария *

Метод получения	Структура	<i>d</i> , мкм	<i>ε</i>	<i>tg δ</i>	<i>f</i> , гц	<i>P_s</i> , мккул/см ²	<i>E_c</i>	<i>E'</i>	Ссылки на литературу
Расплав	монохрист.	20	4000—6000	—	50	—	—	—	26
»	»	2—100	100—1000	—	—	2, 2, 5	—	—	121
Травление	»	1—100	600—5000 (при 125° С)	—	2—200·10 ³	—	—	—	107
»	»	3,5—97	—	—	—	5—25	10	—	108
Седиментация с последующим отжигом	»	6,7—38,5	500—2000	—	10 ³	1—4,5	—	—	18
Электрофорез	поликрист.	0,5—180	≤820	0,01	—	—	—	—	109
Вакуумная конденсация	»	2,7	50—1200	—	—	—	7,5	100	78
»	»	10	≥100	—	—	—	2	—	110
»	»	1,5	300	0,1—0,2	—	0,5—1	—	—	81, 97
»	»	5—7	1100	0,02—0,03	—	—	—	—	82
»	»	0,1—1	20—1330	0,04—0,26	10 ³	—	—	10 ² —10 ³	38
»	текстурир.	<1	4580	0,04	—	10	100	—	45
»	поликрист., текстурир.	1—12	400—1200	0,02—0,05	10 ³	1—14	—	5·10 ² —10 ³	83
»	поликрист.	0,08—2	28—270	—	1,5·10 ⁶	5,4—6,4	20	100	111, 88, 112
»	текстурир.	≥1	—	—	—	несколько единиц	60—80	—	85
»	поликрист., текстурир.	0,5—10	200—600	—	—	9—16	20—40	—	39
»	»	0,8—1,2	20—130	0,05—0,15	10 ³	—	—	—	46
»	поликрист.	2	1700	0,018	10 ³	0,2	—	—	41
»	»	0,2—1,25	110—215	0,02—0,05	10 ³	—	—	>100	50, 113
»	»	—	150—1500	0,02—0,5	10 ³ —10 ⁶	—	—	—	114
»	»	0,05—1	400—1500	—	—	—	—	—	115
»	поликрист.	3—10	400—1200	0,02—0,05	2·10 ³	8—12	—	—	116
»	поликрист., текстурир.	0,5—10	10—2000	—	—	—	—	—	44
»	»	0,2—1	50—350	0,02—0,08	10 ³	—	—	>100	47
»	»	0,5	300	0,5	10 ³	—	—	—	66
»	»	0,3	1200	0,4	10 ³	9	—	—	74
»	»	0,01—0,5	30—1000	0,4—0,5	10 ³ —10 ⁴	2—10	—	—	117
»	»	0,1—0,35	176—1020	0,05—0,12	10 ³	—	—	5·10 ²	40
»	»	1—4	400—3000	≤0,1	—	—	—	—	223, 224
»	текстурир.	2,5	450 (<i>t</i> =120° С)	≤0,15	10 ³	7—8	20—40	—	225

* *d* — толщина; *ε* — диэлектрическая проницаемость при *t_{комп}*; *tg δ* — диэлектрические потери при *t_{комп}*; *f* — частота; *P_s* — спонтанная поляризация при *t_{комп}*; *E_c* — когерентное поле; *E'* — электрическая прочность.

Характер сегнетоэлектрического фазового перехода в тонком слое, особенно в конденсированном, выражен не столь резко, как в массивном BaTiO_3 . Степень размытия перехода определяется гетерофазными флуктуациями композиционной (в случае конденсатов) или иной природы. Однако, за исключением случаев образования твердого раствора в конденсатах на основе BaTiO_3 , температура Кюри T_K (120°C) в пределах $5-10^\circ$ сохраняется^{97, 102, 107, 116, 117}. Этот факт указывает на существование в конденсатах наряду с дефектными участками высокоупорядоченных областей со спонтанной деформацией, близкой к нормальной ($c/a = 1,01$). Таким образом, структурные дефекты в конденсатах в отличие от радиационных нарушений распределены не гомогенно. Именно этим

Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости конденсата BaTiO_3 от частоты⁴⁴

Рис. 5. Зависимость $1/\varepsilon$ монокристаллических пленок BaTiO_3 , полученных травлением, от $\frac{1}{d}$ (по данным¹⁰⁷)

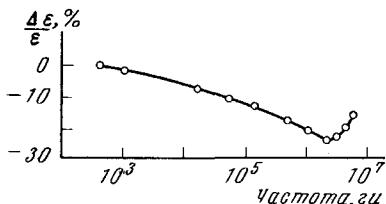


Рис. 4

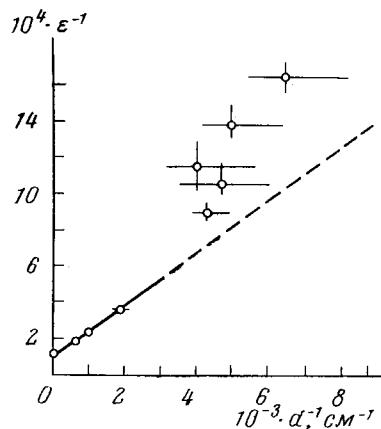


Рис. 5

обстоятельством можно объяснить различное поведение T_K в пленках и облученных сегнетоэлектриках. Дефекты в конденсатах влияют на степень размытия фазового превращения, не изменяя существенно T_K ; в случае же радиации они поражают каждую ячейку, вызывая уменьшение c/a и заметный сдвиг T_K в сторону меньших температур.

Размерные эффекты в пленках. Ниже рассматриваются результаты исследований сегнетоэлектрических параметров тонких слоев, которые можно трактовать как проявление размерных эффектов, хотя в ряде случаев полностью игнорировать технологические факторы, по-видимому, невозможно.

Зависимость диэлектрической проницаемости от толщины монокристаллических пленок, полученных методом уточнения, исследовалась в серии работ^{25, 26, 107, 119-122}. На раннем этапе был сделан вывод о возрастании ε с уточнением слоя²⁶, однако в последующих работах этих и других авторов показано, что зависимость $\varepsilon(d)$ линейна до $d \approx 3,5 \text{ мкм}$, а ниже наблюдается отклонение от этой зависимости^{107, 119, 123, 124} (рис. 5). Понижение ε обусловлено уменьшением эффективной температуры Кюри — Вейсса¹⁰⁷. Константа Кюри — Вейсса в диапазоне $1 \geq d \geq 4000 \text{ мкм}$ не зависит от толщины кристалла.

Коэрцитивное поле в тетрагональной фазе с уменьшением d растет^{25, 122}, в низкотемпературных модификациях этот рост не столь велик. Обнаружено относительное увеличение P_s в тонком слое (до 6 мкм) по сравнению с более толстой пленкой¹²¹. Однако позднее^{25, 119} эти же авторы констатировали слабую зависимость P_s от толщины для $d \geq 1 \text{ мкм}$. По этим данным, вплоть до 1 мкм сохраняется тетрагональность и пере-

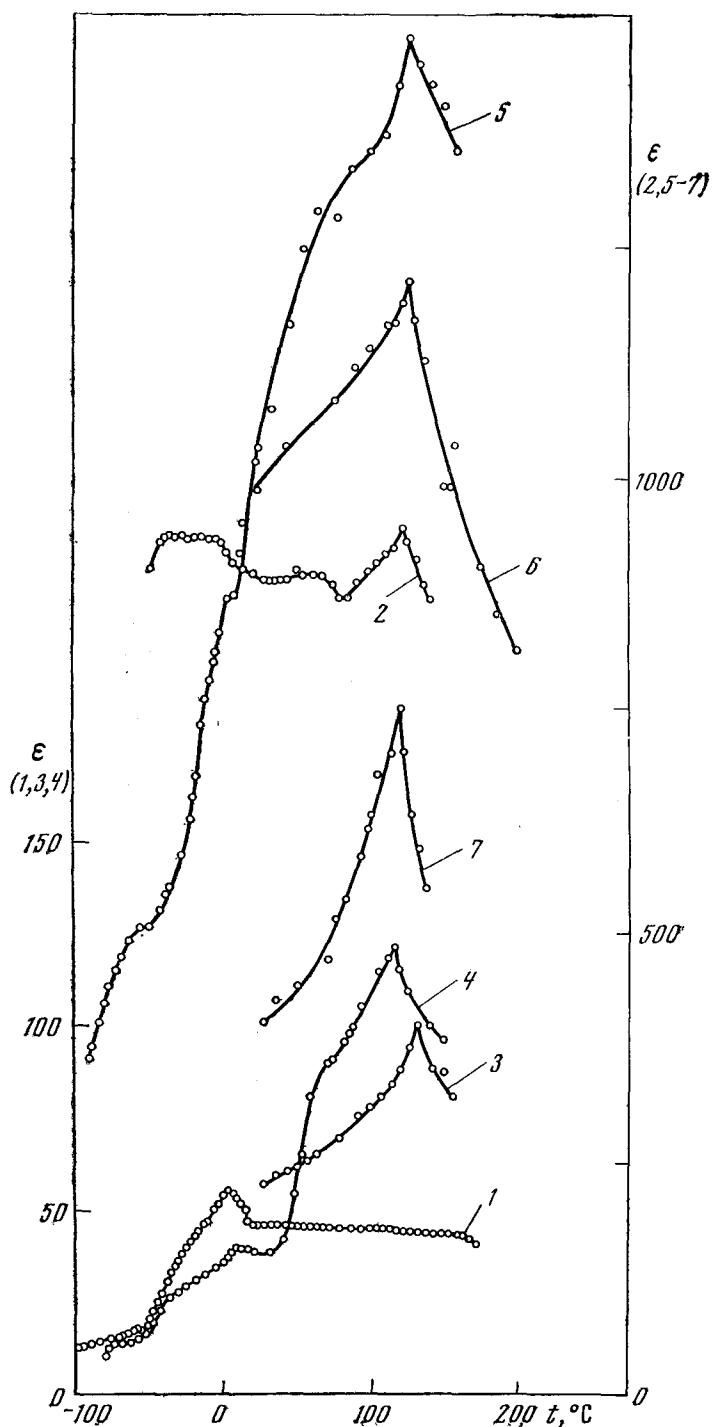


Рис. 6. Зависимость $\epsilon(t)$ конденсатов титаната бария различных толщин: 1 — 100, 2 — 230, 3 — 430, 4 — 450, 5 — 680, 6 — 800, 7 — 5000 \AA^{117}

поляризация в доступных полях. При этом абсолютное значение спонтанной поляризации заметно уменьшено по сравнению с массивным BaTiO_3 . Уменьшение P_s в пленках, изготовленных осаждением с последующим спеканием, обнаружили также авторы¹⁸, хотя, по-видимому, в этом случае дефекты играли заметную роль. В слоях с $d \leq 10 \text{ мкм}$, полученных травлением, установлено монотонное падение спонтанной поляризации с толщиной¹⁰⁸.

Сглаживание зависимости $\epsilon(t)$ с уменьшением толщины отмечается в работе¹²¹. Для $d=1 \text{ мкм}$ максимум $\epsilon(t)$ при $t=120^\circ\text{C}$ исчезает, но в более сильном поле вновь появляется, хотя и в размытом виде.

Существенно сохранение $T_K \sim 120^\circ\text{C}$ для $d \geq 1 \text{ мкм}$ ¹²⁰.

В²⁵ обнаружено сглаживание максимума зависимости $\epsilon(t)$ вблизи 120°C с уменьшением d . Подобный эффект наблюдался и в более тонких слоях, изготовленных конденсацией¹¹⁷ (рис. 6). Для вакуумного конденсата BaTiO_3 толщиной $100 \text{ \AA} \pm 20$ максимум $\epsilon(t)$ в области 120°C полностью сглажен, в то время как оба низкотемпературных максимума сохраняются.

Следует подчеркнуть, что повышенная дефектность конденсированных слоев не исключает возможности их использования для исследования размерных эффектов, например зависимости диэлектрических параметров от толщины. Набор пленок различных толщин, полученных в близких условиях конденсации (одинаковая степень дефектности), дал возможность определить зависимость $P_s(d)$ в интервале $100 \leq d \leq 1400 \text{ \AA}$ ¹¹⁷ (рис. 7). При комнатной температуре P_s уменьшается с толщиной от $\sim 10 \text{ мккул} \cdot \text{см}^{-2}$ ($d \geq 1400 \text{ \AA}$) до ~ 0 для $d \sim 100 \text{ \AA}$. В работе¹¹⁷ удалось получить, по-видимому, наиболее тонкие сегнетоэлектрические слои $100-200 \text{ \AA}$.

5. Теория размерных эффектов в BaTiO_3

Уменьшение размеров объекта ниже определенного предела приводит к изменению его свойств (размерный эффект). Критическое значение размера различно для разных свойств.

Теория размерного эффекта в сегнетоэлектриках базируется на термодинамических и микроскопических представлениях, которые позволяют качественно (в лучшем случае полуколичественно) описать критические явления. Для сегнетоэлектриков понятие критического размера связывается с такими параметрами, как спонтанная индукция D_s (поляризация P_s) и деформация, температура Кюри T_K , диэлектрическая проницаемость ϵ , доменная структура и т. д.

В моделях деполяризующего поля¹²⁵⁻¹³² постулируется наличие в тонком C -доменном кристалле не полностью экранированного поля деполяризации $E_{\text{ dep}}$, направленного противоположно P_s . В¹²⁵ учитывается механизм экранировки только свободными носителями. В условиях равновесного состояния, характеризующегося минимумом свободной энергии F , производится обычное в термодинамическом формализме ее разложение в ряд по спонтанной индукции D_s (поляризации) с учетом высших членов и дифференцирование по параметру разложения.

Допущение частичной проводимости кристалла позволяет выразить электрическое поле E через плотность зарядов, которая в свою очередь

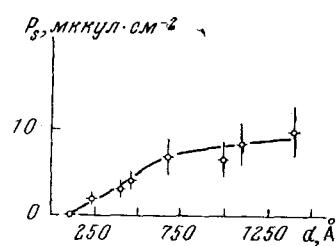


Рис. 7. Экспериментальные значения $P_s(d)$ для конденсаторов титаната бария (по данным¹¹⁷)

является функцией D_s . Таким образом, для D_s (или P_s) получается замкнутое уравнение, решение которого определяет зависимость сегнетоэлектрических параметров от толщины кристалла d . Кроме полупроводникового механизма экранировки были предложены и другие, например, связанные с дефектами структуры¹²⁸.

Идеи работы¹²⁵ были впоследствии распространены на случай системы сегнетоэлектрик — электрод с распределенным пространственным зарядом^{127–131}, с более детальным учетом влияния электрических условий контакта: материала контактов, способов их соединения.

Модель деполяризующего поля дает зависимость P_s , T_k от d . Оценки критической толщины (соответствующей полному исчезновению эффекта) приводят к значению 200—500 Å для титаната бария^{125, 132}. Такой подход качественно объясняет наблюдаемое экспериментально уменьшение с толщиной P_s , пирокоэффициента γ , размытие фазового перехода. Однако модель не свободна от недостатков, затрудняющих количественную интерпретацию опытных данных. Постулирование полупроводниковых свойств подразумевает наличие в сегнетоэлектрике определенного количества свободных носителей, которые вносят вклад в экранировку E_{dep} и способствуют его «рассасыванию». Как отмечается в¹³³, в кристаллах с проводимостью длительное воздействие E_{dep} мало вероятно, а его численное значение является «предметом большой дискуссии»¹³⁰. Далее, вывод теории о заметном смещении T_k в сторону низких температур с уменьшением d не подтверждается экспериментально для BaTiO₃, вплоть до толщин ~200 Å^{117, 119}. В модели не учитываются поверхностные состояния¹³⁴, которые могут заметно влиять на перераспределение поляризационных зарядов за счет частичной или полной их компенсации на поверхности¹³⁵. Наконец, модель справедлива только для *C*-доменного состояния, тогда как в действительности наряду с *C*-доменными конфигурациями^{136, 137} чаще встречаются *A*-доменные тонкие слои^{29, 111, 119}, для которых влияние E_{dep} не существенно¹³⁸.

Согласно динамической модели^{119, 120}, в которой рассмотрены колебания решетки сегнетоэлектрической пластинки с ограниченной толщиной d в направлении z , при ограниченной снизу поперечной частоте ω_t диэлектрическая проницаемость ϵ_z должна убывать с уменьшением d , в то время как значения ϵ_x , ϵ_y постоянны. При этом T_k существенно не меняется.

В одноосном сегнетоэлектрике ($P_s \parallel z$) при определенной толщине фазовый переход был бы невозможен. Для BaTiO₃ наличие трех равноправных направлений P_s должно приводить в этом случае к *A*-доменизации тонкого слоя и малым изменениям P_s с толщиной. Таким образом, для тонких кристаллов типа BaTiO₃ динамическая модель не предсказывает существенных изменений P_s , или сдвига T_k с уменьшением толщины пленки. Согласно модели, при малых d уменьшаются температура Кюри — Вейсса, диэлектрическая проницаемость, а зависимость $\epsilon(t)$ сглаживается за счет компоненты ϵ_z . Ограниченнность модели, в частности, состоит в том, что ее выводы справедливы только для диапазона толщин $1 \leq d \leq 300 \text{ мкм}$ ¹²⁰.

В электростатической модели тонкого слоя сегнетоэлектрика^{117, 139} рассматривается зависимость от толщины d полей диполей, зарядов, полей Лоренца E_{Lor} и деполяризации E_{dep} в *C*- и *A*-доменных пленках типа титаната бария. Поведение внутренних электрических полей E_i и спонтанной поляризации P_s с уменьшением d определяется соотношением противоположно направленных E_{Lor} и E_{dep} . Поле Лоренца начинает уменьшаться при уменьшении толщины ниже критической, оцениваемой в 300—500 Å, в зависимости от выбора размера полости Лоренца. При

$d < 300-500 \text{ \AA}$, модель предсказывает значительное снижение E_i и P_s . Если $E_{\text{деп}} = -4\pi P$ (P — поляризация), т. е. не экранировано, $P_s \rightarrow 0$ при $d = 80-100 \text{ \AA}$ для C -доменной пленки. В случае ослабления либо отсутствия $E_{\text{деп}}$ (A -доменный кристалл) небольшое значение P_s сохраняется при $d < 100 \text{ \AA}$. Модель не исключает существования спонтанной поляризации в слоях тоньше 1000 \AA и дает зависимость $P_s(d)$, которая может быть согласована с опытными данными¹¹⁷ при надлежащем выборе параметров. Недостаточная строгость критерии выбора критической толщины придает модели полуколичественный характер.

Достаточно простой моделью, объясняющей аномалии сегнетоэлектрических свойств в тонких кристаллах, является модель поверхностного слоя^{57, 112, 123}, основанная на экспериментальных доказательствах его существования. Независимо от природы, поверхностные слои рассматриваются как аномальные с точки зрения сегнетоэлектрического поведения. Тонкий кристалл представляется в виде слоистого конденсатора, внутренняя часть которого состоит из «нормального» сегнетоэлектрика, а внешние области — из «аномального» материала (с низким значением ϵ , большим коэрцитивным полем и т. д.)^{123, 124}. По такой схеме рассчитывается суммарная ϵ , которая при неизменной глубине поверхностного слоя уменьшается с уменьшением толщины пленки.

Модель объясняет уменьшение ϵ , сглаживание зависимости $\epsilon(t)$ в районе фазового перехода, увеличение коэрцитивного поля и других аномалий в пленке. Однако, нельзя не указать на некоторые опытные данные, которые трудно объяснить в рамках данной модели. Кенциг с сотр.⁵⁷ полагал в основу модели поверхностного слоя структурные искажения в объеме ячейки. В то же время электронно-микроскопические²⁸, микроэлектронографические^{61, 140, 141} и рентгеновские¹⁴² исследования не обнаружили таких искажений в кристаллах (толщиной до 500 \AA) и в поверхностном слое BaTiO_3 толщиной в сотни \AA . Наличие сильного электрического поля в поверхностном слое^{62, 143, 144} должно приводить к увеличению концентрации C -доменов вблизи поверхности. Однако экспериментальные данные, как отмечалось выше, указывают на склонность тонких пленок (в которых поверхностные слои должны были бы иметь заметный относительный объем) к A -доменизации^{29, 111, 119}. В модели поверхностного слоя обычно подчеркивается его несегнетоэлектрическая природа (малые ϵ , высокие коэрцитивные поля, отсутствие переполяризации и т. д.). Прямые наблюдения доменной структуры BaTiO_3 с помощью растрового электронного микроскопа¹⁴⁵ свидетельствуют о сегнетоэлектрическом поведении приповерхностных областей. Наконец, характерна противоречивость данных разных работ о глубине поверхностного слоя h и его диэлектрической проницаемости ϵ ($h=0,01-25 \text{ мкм}$, $\epsilon=5-1080$ ^{59, 112, 123, 124, 135, 146-152}).

Очевидно, глубина поверхностного слоя (если таковой существует) не является однозначным параметром пленки, а зависит от многих факторов (механической обработки, нагрева, приложенного поля, облучения светом и т. д.)^{3, 58, 153}. Как справедливо отмечено в¹²⁰, модель поверхности слоя, благодаря наличию ряда свободных параметров, обладает большой гибкостью. Однако неопределенность вводимых параметров не позволяет использовать модель для строгого количественного со-поставления с экспериментом.

Для расчета сегнетоэлектрических характеристик тонких слоев (в частности, вакуумных конденсаторов) можно использовать модель, сегнетоэлектрические свойства которой определяются степенью «разбавления» сегнетофазы неполяризованными участками без конкретизации природы последних: это может быть закаленная высокотемпературная фаза,

дефектные области, в которых отсутствует переполяризация, чужеродные примеси. Для такой смеси в рамках электростатической модели по эффективным значениям сдвигов атомов рассчитывается $P_s^{74, 86}$ и диэлектрическая проницаемость по формулам работы ¹⁵⁴.

Таким образом, теоретическое рассмотрение объясняет размерный эффект в тонких слоях сегнетоэлектриков: уменьшение P_s , ϵ , γ , размытие и сдвиг фазового перехода (T_k), изменение спектра колебаний решетки.

Теория предсказывает критическую толщину пленки, ниже которой $P_s=0$. Конкретный вид зависимостей сегнетоэлектрических характеристик и критического размера от d является функцией ряда параметров (проводимости, материала электродов, поверхностного состояния, доменной структуры и др.). Критическая толщина в модели деполяризующего поля составляет 200—500 Å, в электростатической модели 80—100 Å (для С-доменной пленки в отсутствие экранировки деполяризующего поля).

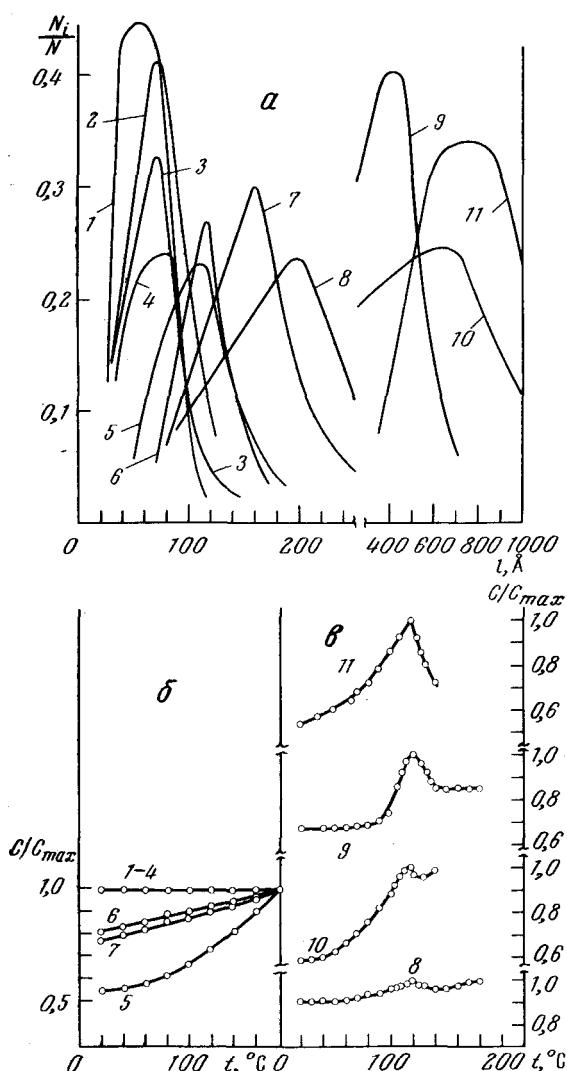


Рис. 8. Распределение зерен N_i/N по размерам (α) и температурные зависимости относительной емкости C/C_{\max} (β, в) конденсированных слоев титаната бария (по данным ¹⁵⁶); цифры у кривых в нижней части рисунка соответствуют цифрам в верхней его части

в систему 180-градусных доменов. Учитывая, что прекращение роста «зародышей» до достижения критического размера (при условии существования такового) за счет ограничения естественными границами зерен должно привести к подавлению «нормального» сегнетоэлектриче-

6. Пленки BaTiO_3 в качестве моделей в исследованиях сегнетоэлектрического состояния

Определение критического размера сегнетоэлектрических «зародышей». В модели сегнетоэлектрических зародышей ¹⁵⁵ предполагается, что малые области тетрагональной модификации возникают в глубокой парофазе, растут по мере уменьшения температуры до T_k , достигая критического размера, и ниже T_k перерастают в

ского поведения (размерный эффект), в работе¹⁵⁶ сделана попытка экспериментального определения критического размера области тетрагональной фазы в титанате бария. Конденсированные пленки, в которых имеется возможность широкой вариации размера зерна от десятков ангстрем до сотен микрон, представляют собой уникальные модели для таких исследований.

На рис. 8 приведены результаты диэлектрических измерений пленок с разным средним размером зерна, из которых следует, что существует предельное значение величины зерна $l \sim 180-250 \text{ \AA}$, ниже которого сегнетоэлектрические аномалии отсутствуют и которое можно сопоставить с критическим «зародышем». Критический размер, установленный экспериментально, хорошо коррелирует с величиной областей флуктуационной природы в районе T_c , обнаруженных Кенцигом¹⁵⁷ и теоретически рассчитанных в ряде работ¹⁵⁸⁻¹⁶¹.

Определение групповой скорости фононов сегнетоэлектрической модели. Уменьшение диэлектрической проницаемости объясняется изменением объемных колебаний в тонких сегнетоэлектрических слоях¹¹⁹. При таком подходе экспериментальное исследование размерного эффекта в пленках позволяет определить некоторые параметры динамической модели для тех областей фононного спектра, где методы СВЧ и нейтронной спектроскопии не эффективны. Из данных по диэлектрической проницаемости монокристаллических пленок титаната бария было получено высокое значение скорости фононов $\sqrt{B} \sim 10^7 \text{ см} \cdot \text{сек}^{-1}$ (B — константа, связанная с дальнодействующими силами в динамической теории)¹⁰⁷.

IV. ПЛЕНКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА БАРИЯ

Характеристики пленок твердых растворов $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$, $(\text{Ba}, \text{Sr}) \cdot \text{TiO}_3$ толщиной 10—500 мкм, полученных методом шликерного литья, изучались в^{124, 162, 174}, изготовленных методом шлифования (толщиной 30—35 мкм) в¹⁶³, травлением (от 40 мкм и толще) — в¹⁶⁴, методом катафореза ($\sim 80 \text{ мкм}$) — в¹⁶⁵. При $d \geq 30 \text{ мкм}$ коэффициент нелинейности, ε , P_s остаются высокими^{162, 174}. Однако начиная с $d < 30 \text{ мкм}$ коэффициент нелинейности и другие параметры снижаются. С уменьшением толщины ниже 500 мкм снижается управляющее напряжение, что позволяет использовать пленочные нелинейные элементы на основе $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ в схемах на полупроводниках¹²⁴. Обнаружены СВЧ-дисперсия в сегнетоэлектрической фазе и сохранение закона Юри — Вейсса в парафазе¹⁶³. Некоторые оптические характеристики толстых пленок с 25% Sr приведены в¹⁶⁴.

При изготовлении вакуумных конденсаторов твердых растворов возникают дополнительные проблемы, связанные со стехиометрией. Противоречивость данных, полученных для конденсированных пленок, связана прежде всего с недостаточным контролем их состава и структуры. Так, в работе⁸⁹ указано на увеличение диэлектрической проницаемости с уменьшением толщины от 1,6 до 0,1 мкм, причем абсолютное значение ε составляло несколько тысяч. В⁹⁰ для подобных пленок получено $\varepsilon < 50$. Правоту того или другого автора трудно установить, так как состав конденсаторов в обеих работах не контролировался. В работе⁷⁸ получены пленки $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ толщиной 2—3 мкм методом дискретного испарения, и обнаружены максимумы $\varepsilon(t)$, смещенные, по сравнению с чистым BaTiO_3 , в сторону низких температур. В интервале $10^2 - 10^6 \text{ Гц}$ наблюдалась низкочастотная дисперсия. Для пленки состава $(\text{Ba}_{0,95}\text{Sr}_{0,05})\text{TiO}_3$ толщиной 2,4 мкм при $t_{\text{комп}}$ получено $P_s < 1 \text{ мккул} \cdot \text{см}^{-2}$.

В серии работ ^{118, 166–168} получены и исследованы вакуумные конденсаты $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, толщиной менее микрона. Структура и состав контролировались рентгенофазовым и локальным рентгеноспектральным анализами. Для коррекции избытка бария и стронция композиция исходного материала была взята с дефицитом по Ba^{53} . Структура пленок была перовскитового типа с параметрами, близкими к исходному материалу без учета мультиплетности рентгеновских линий. Сегнетоэлектрическое поведение конденсаторов твердых растворов подтверждалось диэлектрическим гистерезисом (пиков $\epsilon(t)$), исчезающим при температурах выше фазовых переходов. Максимумы $\epsilon(t)$, как и в массивных образцах, с увеличением содержания стронция сдвигались в сторону низких температур. Предельная толщина пленки твердого раствора, где еще наблюдалась переполяризация, $\sim 700 \text{ \AA}$.

Установлено решающее влияние факторов структурного упорядочения и стехиометрии на сегнетоэлектрические свойства и показано, что дефектность структуры пленок инициирует релаксационные процессы. Спонтанная поляризация при этом существует с релаксационной, вклад которой может быть достаточно велик. Характерным для этих пленок является большое значение $\tan \delta$ (десятие — единицы на низких частотах), низкочастотная дисперсия, размытие фазовых переходов.

Конденсаты $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{TiO}_3$, $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$, $(\text{Ba}, \text{La})\text{TiO}_3$ исследованы в работах ^{42, 167, 169}. После термообработки в пленках наряду с перовскитовой модификацией обнаруживаются примеси TiO_2 и других фаз. При добавке 14% La, Ca T_c снижается до комнатной. При этом отличие ϵ пленки от массивного материала не превышает 5%, а диэлектрические потери составляют 0,01—0,03. Для конденсаторов $(\text{Ba}, \text{La})\text{TiO}_3$, полученных катодным распылением ¹⁶⁹ $\epsilon \sim 200$ (на частоте 1,5 кГц), $\tan \delta \sim 0,02$, электрическая прочность $\sim 10^5 \text{ в}\cdot\text{см}^{-1}$.

V. ПЛЕНКИ ДРУГИХ СЛОЖНЫХ ОКИСЛОВ

1. SrTiO_3

Впервые о получении вакуумных конденсаторов титаната стронция в числе других перовскитов было сообщено в ⁵². Более подробно тонкие слои, изготовленные катодным распылением, исследовал Пеннебайкер ⁴⁹. Он нашел, что для данного метода на свойства пленок оказывают влияние, главным образом размер кристаллитов и давление кислорода. Хотя ряд свойств конденсаторов оказался подобным свойствам исходного материала, тем не менее величина ϵ составила 65% значения для массивного SrTiO_3 , а потери были заметно выше. В работе ¹⁷⁰ для пленок, полученных тем же методом, обнаружили зависимость ϵ и $\tan \delta$ от толщины и электрическую прочность $500 \text{ кв}\cdot\text{см}^{-1}$.

Структура и свойства пленок титаната стронция толщиной 0,05—1 мкм, изготовленных методом дискретного испарения, подробно исследованы в ^{171—173}. Основным параметром, определяющим стехиометрию по Sr и Ti, является скорость конденсации, превышение которой над оптимальной ($\leq 1 \text{ \AA}\cdot\text{сек}^{-1}$) ведет к избыточной концентрации стронция. Конденсация на нагретую подложку обусловливает заметные потери кислорода в пленке по сравнению с конденсатами, осажденными на холодной подложке. Кислородный дефицит можно частично или полностью компенсировать последующим отжигом на воздухе либо в кислороде.

В неупорядоченном состоянии пленка представляет собой совокупность произвольно ориентированных областей размером в несколько десятков ангстрем. Внутри каждой области сохраняется перовскитовый

мотив, но межатомные расстояния несколько отличны от расстояний в массивном кристалле. При высокотемпературной обработке происходят процессы упорядочения, приводящие к кристаллизации. В кристаллическом состоянии параметры элементарной ячейки близки к исходным (для массивного образца). В области низких температур поведение $\epsilon(t)$ различно для неупорядоченных и кристаллических пленок. Для первых ϵ медленно понижается с уменьшением температуры, для вторых — возрастает, хотя и более полого по сравнению с исходным кристаллом. При $t = -100^\circ\text{C}$ на частоте 1 кГц значение $\tan \delta = 0,01 - 0,001$ в неупорядоченных пленках, электрическая прочность $\sim 10^6 \text{ в} \cdot \text{см}^{-1}$.

2. PbTiO₃

Конденсаты толщиной 0,1—0,3 мкм изготавливали методом катодного распыления¹⁷⁵. Чтобы достичь стехиометрии, содержание Pb в мишени не превышало 5 %. Значения ϵ этих пленок составляли несколько десятков. Более совершенные пленки, изготовленные тем же методом, имели диэлектрическую проницаемость, зависящую от мольного соотношения Pb/Ti и равную ~ 500 в оптимальном случае (1/1).

3. PbZrO₃

Толстые слои PbZrO₃ изготовлены осаждением в постоянном электрическом поле^{22, 176}. Диэлектрическая проницаемость этих пленок в несколько раз меньше ϵ поликристаллических образцов, а потери выше вследствие пористости слоев. Обнаружено некоторое смещение T_k в область высоких температур.

4. (Pb_{0,92}Bi_{0,07}La_{0,01})(Fe_{0,405}Nb_{0,325}Zr_{0,27})O₃

Пленки толщиной 2—16 мкм со структурой типа перовскита этой сложной композиции получены методом осаждения с последующим спеканием¹⁷⁷. Для таких слоев $\epsilon \sim 1000$, $T_k = 150^\circ\text{C}$. Спонтанная поляризация составляет 10—20 мккул·см⁻², коэрцитивное поле $\geq 15 \text{ кв} \cdot \text{см}^{-1}$ при хорошей прямоугольности петли гистерезиса. Одна из пленок этой серии выдержала $2 \cdot 10^{11}$ переключений длительностью 300 нсек при напряжении 20 в.

Недавно было сообщено об исследованиях пленок того же состава, изготовленных радиочастотным распылением¹⁷⁸. Для пленок толщиной 4,5 мкм найдено $\epsilon \sim 1600$, $P_s = 3 - 15 \text{ мккул} \cdot \text{см}^{-2}$, коэрцитивное поле 5—10 кв·см⁻¹, $T_k \sim 80^\circ\text{C}$, сопротивление $\sim 10^{14} \text{ ом} \cdot \text{см}$. При длительностях переключений 200—600 нсек конденсаты допускали 10^{11} переключений без заметных изменений P_s и коэрцитивного поля.

5. CaTiO₃

Вакуумные конденсаты толщиной 0,1—0,3 мкм с $\epsilon = 20 - 60$ получены в работе¹⁷⁹. Обращает на себя внимание большая электрическая прочность: до $10^7 \text{ в} \cdot \text{см}^{-1}$. Структура и свойства пленок, изготовленных дисcretным испарением, исследовались в работе¹⁸⁰. Параметры ячейки в псевдокубическом приближении $a = 3,90 \pm 0,05$, что несколько превышает значение для массивного CaTiO₃ ($a = c = 3,819 \text{ \AA}$, $b = 3,815 \text{ \AA}$); диэлектрическая проницаемость составляет 500—700 (для исходной керамики $\epsilon = 200$), а потери в пленках выше ($\tan \delta = 0,5$ против 0,2 в массивном

образце). Электретные свойства керамических пленок титаната кальция изучались в ¹⁸¹. При наличии значительного объемного заряда электрическое поле в пленках не обнаружено.

6. WO_3

Микроструктура и некоторые физические свойства конденсаторов WO_3 описаны в ¹⁸². Пленки осаждались в вакууме (10^{-5} мм рт. ст.) на стеклянные подложки. Полученные характеристики являются сложной функцией технологических параметров.

7. LiNbO_3 , LiTaO_3

Фостер ¹⁸³ сообщил об исследованиях пленок ниобата лития толщиной 2—4 мкм, полученных катодным распылением. Конденсаты оказались слаботекстуризованными, имели $\epsilon=65$ на частоте 1 кгц и пьезоэффициент $\sim 0,08$, что составляет около 50% значения для монокристалла вдоль оси z . Получение пленок LiNbO_3 , LiTaO_3 методом высокочастотного распыления описано в ^{47, 184}. Авторы обнаружили дефицит лития в пленке, и с целью компенсации обогащали литием мишень. Сегнетоэлектрические свойства таких конденсаторов выражены слабо, $\epsilon=80—100$, $\operatorname{tg} \delta \sim 0,1$ ⁴⁷. В работе ¹⁸⁵ установлены элементы эпитаксиального роста конденсаторов LiNbO_3 с ориентацией (001) при дискретном испарении на монокристаллический слой серебра. Попытки выращивания монокристаллических пленок LiNbO_3 для оптических целей были предприняты в ¹⁸⁶.

8. Сегнетоэлектрические ниобаты

В ¹⁸⁷ методом катодного распыления получены тонкие слои составов KNaNb_2O_6 , $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$, $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, PbNb_2O_6 на подложках SiO_2 , покрытых золотом. Стехиометрия соблюдалась с точностью 10—15%. В некоторых пленках обнаружен слабый пьезоэффект.

9. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Эпитаксиальные слои титаната висмута получены в работах ^{188—191}. Температура конденсации варьировалась от 400 до 700° С, в качестве мишени использована керамика с избытком висмута для компенсации его потерь. Толщина пленок на подложках MgO и Pt — 0,2—4,5 мкм. Диэлектрические характеристики, включая спонтанную поляризацию, хорошо согласуются со значениями для массивных кристаллов. В пленках толщиной 12—32 мкм удается наблюдать доменные границы ¹⁸⁹.

10. Германат свинца

Недавно сообщалось об открытии сегнетоэлектрического эффекта в германате свинца ^{192, 193}. Новый сегнетоэлектрик относится к тригональной сингонии, тройная ось является полярной, $T_K=170—180$ ° С. Согласно ^{192, 193}, формула сегнетоэлектрического кристалла $5\text{PbO}\cdot 3\text{GeO}_2$, однако не исключается несколько иной состав — $3\text{PbO}\cdot 2\text{GeO}_2$ ^{194, 195}. В работе ¹⁹⁶ методом дискретного испарения изготовлены и исследованы поликристаллические пленки германата свинца толщиной <1 мкм со структурой и составом, близкими к исходному монокристаллу. Обнаружена анома-

лия $\epsilon(t)$, соответствующая фазовому переходу массивного кристалла (T_K), и петля диэлектрического гистерезиса. Спонтанная поляризация составляет $\sim 70\%$ ее значения для монокристалла.

11. SrTeO_3

Особенность этого нового сегнетоэлектрика заключается в том, что сегнетоэлектрические свойства наблюдаются в интервале температур $312-485^\circ\text{C}$ ¹⁹⁷. Пленки толщиной $\sim 0,1 \text{ мкм}$ были получены вакуумным испарением измельченной керамики SrTeO_3 , для которой интервал поляризованного состояния был $325-470^\circ$ ¹⁹⁸. Поликристаллические слои удается изготовить уже при комнатной температуре подложки. Термообработка пленок на воздухе приводит к получению на кривой $\epsilon(t)$ отчетливого максимума при $t=470^\circ$, соответствующей T_K для керамики. Нижняя граница сегнетоэлектрической области не обнаруживается.

12. SbNbO_4

Новый сегнетоэлектрик ортониобат сурьмы, по данным¹⁹⁹, имеет $T_K=403^\circ$, $P_s=15 \text{ мккул}\cdot\text{см}^{-2}$ при комнатной температуре. Вакуумные конденсаты SbNbO_4 , полученные дискретным испарением, обладают поликристаллическим строением²⁰⁰. Зависимость $\epsilon(t)$ обнаруживает максимум в районе 380°C . У пленок с составом, наиболее близким к стехиометрическому, наблюдался диэлектрический гистерезис при комнатной температуре; $P_s=7,4 \text{ мккул}\cdot\text{см}^{-2}$, $\text{tg}\delta=0,1-0,5$.

Недавно появилось сообщение²⁰¹, что выше $t=403^\circ\text{C}$ SbNbO_4 является антисегнетоэлектриком, а переход в паразелектрическую область (T_K) лежит при $t=600^\circ$.

VI. СЕГНЕТОМАГНИТНЫЕ ВАКУУМНЫЕ КОНДЕНСАТЫ

Сочетание сегнетоэлектрических и ферромагнитных диполей в структуре типа перовскита было реализовано на керамике твердых растворов систем сегнетоэлектрик — ферромагнетик^{202, 203}, одним из компонентов которых являлся твердый раствор $\text{Sr}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{MnO}_3$ с точкой Кюри (магнитной) $T_K^m=90-120^\circ\text{C}$ ^{204, 205}.

Конденсаты системы $\text{BaTiO}_3-\text{Sr}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{MnO}_3$ исследовали в работе²⁰⁶. Пленки толщиной $\sim 1000 \text{ \AA}$ и составом, близким к $(\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,03}\text{La}_{0,07})(\text{Ti}_{0,9}\text{Mn}_{0,1})\text{O}_3$, были изготовлены дискретным испарением с вариацией композиции исходного материала и термообработкой пленки во время и после конденсации. Состав и структуру изучали локальным рентгеноспектральным и рентгенофазовым анализами.

На рис. 9 показаны температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости ϵ/ϵ_{\max} и полуширины линии электронного парамагнитного резонанса ΔH для пленок исходных компонентов BaTiO_3 , $\text{Sr}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{MnO}_3$ и конденсата вышеназванного состава. Максимум $\epsilon/\epsilon_{\max}(t)$, соответствующий сегнетоэлектрической точке Кюри T_K , смещен от 120° для пленки чистого BaTiO_3 в сторону низких температур при добавлении $\text{Sr}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{MnO}_3$. Минимум $\Delta H(t)$, отвечающий T_K^m ²⁰⁷ (90°C) для конденсата $\text{Sr}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{MnO}_3$, сдвигается также в район низких температур. Таким образом, для пленок состава $(\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,03}\text{La}_{0,07})\cdot(\text{Ti}_{0,9}\text{Mn}_{0,1})\text{O}_3$ получили $T_K^m=-120^\circ$, $T_K^m \leq -130^\circ$. По сравнению с ке-

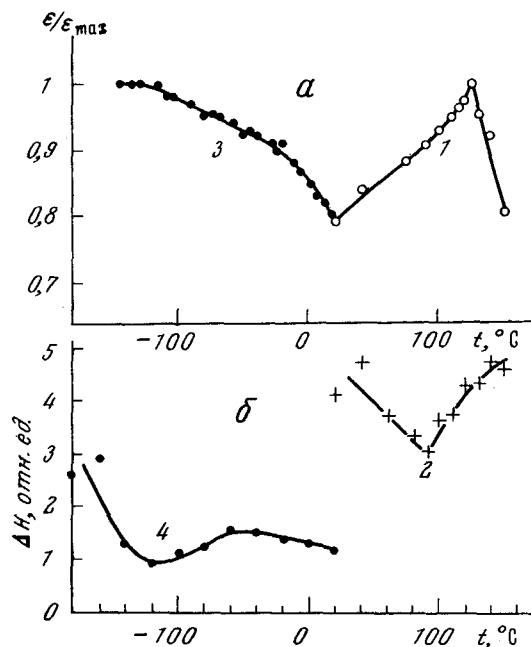


Рис. 9. Температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости ϵ/ϵ_{\max} (а) и полуширины линии электронного парамагнитного резонанса ΔH (б) иона марганца для пленок исходных компонентов BaTiO_3 (1), $\text{Sr}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{MnO}_3$ (2) и конденсата состава $(\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{La}_{0.07})\text{-}(\text{Ti}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_3$ (3, 4)²⁰⁸

рамикой близкого состава, а также с пленками исходных компонентов переходы в сегнетомагнитной пленке носят размытый характер и лежат при более низких температурах, что, видимо, связано с флуктуациями композиции.

VII. НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТОНКИХ СЛОЕВ

Потребность в сегнетоэлектрических тонких слоях для применения в разнообразных электрических и оптических приборах в качестве конденсаторов, пироэлектрических детекторов, пьезопреобразователей, элементов памяти, индикаторных элементов достаточно высока^{13, 14}.

Авторы²⁰⁸ пришли к заключению, что одним из важных применений сегнетоэлектрических пленок может быть их использование в качестве конденсаторов для микроволновых усилителей многомодульных систем. Здесь существенно требование высокого значения ϵ и низкого $\tan \delta$ при высоких частотах. В связи с этим пленки BaTiO_3 и PbTiO_3 менее подходят для таких целей, чем, например, конденсаты $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Последние обеспечивают высокую емкость ($0.02\text{--}0.2\text{ }\mu\text{F}$) и низкие потери, вплоть до частот $\sim 10^9$ Гц. Малыми потерями, вплоть до 10^9 Гц, обладают и конденсированные пленки SrTiO_3 , у которых $\epsilon = 200$ ⁴⁹. Таким образом, пленки титаната висмута и стронция благодаря своим частотным характеристикам, а также сравнительно низкой температуре изготовления ($<600^\circ\text{C}$), совместимой с остальными технологическими операциями, могут использоваться как микроволновые конденсаторы.

В работе²⁰⁹ было установлено, что тонкие слои сегнетоэлектрических окислов с добавками La, имеющие высокий положительный температурный коэффициент сопротивления, могут служить чувствительными датчиками инфракрасной радиации. Пленка $\text{Ba}_{0.600}\text{Sr}_{0.397}\text{La}_{0.003}\text{TiO}_3$ толщиной 10 мкм после отжига при $t = 1400^\circ\text{C}$ имеет сопротивление $\sim 10^6\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ и коэффициент сопротивления $\sim 6\%$. Высокие температу-

ры отжига затрудняют технологию изготовления таких элементов для инфракрасных видеоустройств, однако поиски новых термисторных составов и прогрессивной технологии должны разрешить эту проблему²¹⁰.

Пироэлектрические материалы, обычно используемые в качестве чувствительных термодетекторов и в системах тепловидения, представляют собой монокристаллы либо керамику, однако оптимальной толщиной таких элементов в тепловидении является слой 10—15 мкм, т. е. элемент должен быть пленкой. Уменьшение толщины дает более высокую чувствительность, лучшее разрешение, малую инерционность²¹¹. Одна из проблем, возникающих в связи с использованием пироэлектриков в подобных устройствах, заключается в трудностях получения электрически и оптически однородных элементов большого формата.

Пьезоэлементы из массивных сегнетоэлектриков широко применяются как электромеханические преобразователи, в акустических линиях задержки, но их сравнительно большие размеры ограничивают использование низкими частотами. Как показано в²¹², в устройствах, где преобразователь работает как генератор или детектор ультразвуковых волн, для частот $\sim 10^9$ Гц необходимо иметь толщину элемента ~ 1 мкм.

Таким образом, здесь могут применяться сегнетоэлектрические пленки с высоким коэффициентом электромеханической связи, такие, как LiNbO₃, цирконат-титанат свинца, щелочные и щелочноземельные ниобаты со структурой вольфрамовых бронз. В работе¹⁸³ получены положительные результаты на ориентированных пленках LiNbO₃, изготовленных катодным распылением, в которых плоскость (012) гексагональной структуры наклонена под углом 40° к подложке. Пьезоэлектрические измерения тонких слоев дали значение пьезокоэффициента 0,08, что составляет $\sim 50\%$ его величины для монокристалла. Причины отличия, видимо, связаны с нестехиометрией и недостаточным структурным упорядочением конденсаторов.

По аналогии с ферримагнетиками, сегнетоэлектрическая петля гистерезиса может потенциально применяться в запоминающих устройствах. В^{177, 213–216} показано, что с помощью тонких фотопроводящих и сегнетоэлектрических слоев можно достичь емкости памяти до 10⁹ бит. Толщина применяемых слоев (Pb_{0,92}Bi_{0,07}La_{0,01}) (Fe_{0,405}Nb_{0,325}Zr_{0,27})O₃, изготовленных керамическим литьем и распылением²¹⁷, достигала нескольких микрон, причем сегнетоэлектрические пленки обладали прямоугольной петлей гистерезиса и удовлетворительным тепловым рассеянием. Запоминающее устройство заполнялось световым пятном, сфокусированным на экран катодной трубки.

Применение тонких сегнетоэлектрических слоев в устройствах изображения требует структуры, в которой контраст изображения, вызванный вариацией двулучепреломления под действием модулированного видеосигнала элекронного пучка, не слишком чувствителен к толщине элемента. Наиболее подходящим материалом здесь является титанат висмута, в котором при определенной ориентации роста может быть получен оптимальный контраст. Поскольку естественные кристаллы Bi₄Ti₃O₁₂ не растут в нужном габитусе, решение проблемы было найдено, когда слои A—C-доменного кристалла большой площади (1 см²) были выращены на монокристаллах MgO и MgAl₂O₄^{188, 189, 191}. Примером использования в устройствах изображения сегнетоэлектрической нелинейной емкости и гистерезисных свойств является система из жидкокристаллической матрицы и тонкой прозрачной пластиинки керамики ЦТС с добавкой La²¹⁸.

Из других применений следует отметить использование сегнетоэлектрических пленок в качестве индикаторных устройств²¹⁹ и модуляторов

света (LiNbO_3 , LiTaO_3)^{220, 221}, а также для диэлектрических термостабилизаторов и других целей²²².

В заключение следует отметить, что благодаря усилиям, приложенным в последние годы для исследования механизмов роста, процессов упорядочения, для расширения и усовершенствования препаративных методов, наблюдается явный прогресс в технологии получения высокоупорядоченных сегнетоэлектрических пленок, включая эпитаксиальные слои. Однако ряд проблем, от решения которых зависит получение оптимальных свойств (стехиометрии и гомогенности состава, эпитаксиального роста, материала электродов и способа их нанесения), еще далек от полного разрешения. Требуют более глубоких исследований поверхностные явления в сегнетоэлектрике, роль которых в случае тонкого слоя особенно существенна.

Заметно увеличилось количество новых сегнетоэлектрических пленок. Если раньше подавляющее большинство исследований относилось к титанату бария, то в последние годы получено свыше 20 новых пленок соединений и твердых растворов, в том числе титаната висмута, германата свинца, ортониобата сурьмы. Здесь усилия должны быть направлены на поиск составов, не требующих высоких температур синтеза и обладающих необходимыми свойствами.

В области практического использования наметился переход от стадии прогнозирования к внедрению сегнетоэлектрических тонкослойных элементов в твердотельные устройства. Интенсивно развивается в последнее время оптимальная технология. Дальнейший прогресс в исследованиях сегнетоэлектрических тонких слоев выявит новые сферы их применения.

* * *

За время подготовки рукописи к печати появилось большое число работ по синтезу и применению тонких слоев ниобата лития. Пленки LiNbO_3 изготавливают методом разложения паров металлоорганических соединений на подложках tantalата лития²²⁶, окунанием подложки в расплав LiNbO_3 ²²⁷, диффузией в район поверхностного слоя кристалла^{228–234}, путем ионного обмена²³⁵. Подобные системы предложено использовать в качестве оптических и акустических волноводов, электрооптических модуляторов^{230, 231, 236–246}. Обзоры применений пленок в качестве волноводов сделаны в^{247, 248}.

На пленках с эпитаксиальной структурой (титанат висмута), синтезированных методом ВЧ-распыления, реализованы устройства памяти^{249, 250}. Возможности создания пленочных емкостных термодатчиков продемонстрированы в²⁵¹. Новые результаты по размерным эффектам в сегнетоэлектриках и их трактовке в тонких слоях приведены в^{252–253}. Опубликованы данные по исследованию вакуумных конденсаторов SrTiO_3 , $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ ^{254–256}. В работе²⁵⁷ разработаны методы измерения диэлектрических параметров пленок сегнетоэлектриков в диапазоне СВЧ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Вул, И. М. Гольдман, ДАН СССР, 46, 154 (1945).
2. В. Кенциг, Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики, ИЛ, М., 1960.
3. Ф. Иона, Д. Ширане, Сегнетоэлектрические кристаллы, «Мир», М., 1965.
4. И. С. Желудев, Физика кристаллических диэлектриков, «Наука», М., 1968.
5. Д. Барфут, Введение в физику сегнетоэлектрических явлений, «Мир», М., 1970..
6. А. С. Сонин, Б. А. Струков, Введение в сегнетоэлектричество, Высшая школа, М., 1970.
7. Г. А. Смоленский, В. А. Боков, В. А. Исупов, Н. Н. Крайник, Р. Е. Пасынков, М. Е. Шур, Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики, «Наука», Л., 1971.
8. И. С. Желудев, Основы сегнетоэлектричества, Атомиздат, М., 1973.
9. Сб. Титанат бария, ред. Н. В. Белов, «Наука», М., 1973.
10. Сб. Сегнетоэлектрики (систематический указатель литературы) ред. Г. М. Коваленко (1943–1965), «Наука», 1967.
11. A. E. Feuersanger, Thin film dielectrics, Electrochem. Soc., N. Y., 1969, p. 209.

12. Ю. Я. Томашпольский, Ю. Н. Веневцев, в сб. Новые пьезо- и сегнетоматериалы и их применение (ред. Ю. Е. Рогинская), Моск. Дом Научно-техн. пропаганды, М., 1969, стр. 18.
13. M. H. Francombe, Ferroelectrics, 3, № 2—4, 199 (1972).
14. M. H. Francombe, Thin Solid Films, 13, 413 (1972).
15. П. О. Грибовский, Горячее литье керамических изделий, Госэнергоиздат, М., 1961.
16. П. О. Грибовский, Т. И. Терентьева, Миниатюрные керамические конденсаторы, «Энергия», М., 1966.
17. В. М. Пляцкий, Литье под давлением, Оборонгиз, М., 1957.
18. O. Tada, Y. Shintani, Y. Yoshida, J. Appl. Phys., 40, 498 (1969).
19. B. J. Mulder, Amer. Cer. Soc. Bull., 49, 990 (1970).
20. О. Ф. Каминич, Уч. зап. Калининского ГПИ, 79, 204, (1970).
21. W. Parker, H. Baumgartner, Nature, 203, № 4946, 715 (1964).
22. Z. Surowiak, Roczn. Chem., 47, № 327 (1973).
23. W. A. Lamb, H. T. Sabmon, Amer. Cer. Soc. Bull., 41, 781 (1962).
24. W. A. Pliskin, E. F. Conrad, J. Electrochem. Technol., 2, 196 (1964).
25. Э. В. Бурсиан, Н. П. Смирнова, Изв. АН СССР, сер. физ., 29, 1016 (1965).
26. Э. В. Бурсиан, Н. П. Смирнова, Физика тв. тела, 6, 1675 (1962).
27. R. C. De Vries, J. Amer. Cer. Soc., 45, 225 (1962).
28. M. Tanaka, G. Honjo, J. Phys. Soc. Japan, 19, No. 6, 954 (1964).
29. В. В. Шакманов, Канд. дисс., МГУ, М., 1971.
30. В. В. Шакманов, Г. В. Спивак, Изв. АН СССР, сер. физ., 30, 823 (1966).
31. Ю. Я. Томашпольский, Ю. Н. Веневцев, Г. С. Жданов, ДАН СССР, 153, 6, 1313 (1963); Кристаллография, 9, 846 (1964).
32. S. Kimura, J. Metal Finishing Soc. Japan, 21, 363 (1970).
33. S. Kimura, Trans. Instr. Electronics Commun. Eng. Japan, 54C, 474 (1971).
34. Б. С. Данилин, Вакуумное нанесение тонких пленок, «Энергия», М., 1967.
35. В. В. Слуцкая, Тонкие пленки в технике СВЧ, «Советское радио», М., 1967.
36. G. N. Jackson, Electr. Res. Assoc. Rept., 4, 58 (1970).
37. C. Feldman, Пат. США, 2922730 (1960).
38. A. E. Feuersanger, A. K. Hagenlocher, A. L. Solomon, J. Electrochem. Soc., 111, 1387 (1964).
39. В. П. Дудкевич, Е. Г. Фесенко, А. М. Марголин, В. С. Бондаренко, Н. Г. Гарбуз, В. Н. Новосильцев, Изв. АН СССР, сер. физ., 35, 1952 (1971).
40. H. Schwarz, H. A. Tourtelotte, J. Vac. Sci. and Technol., 6, 373 (1969).
41. Y. Shintani, O. Tada, J. Appl. Phys., 41, 2376 (1970).
42. S. Iida, S. Kataoka, Appl. Phys. Lett., 18, 391 (1971).
43. G. H. Maher, R. Diefendorf, Amer. Cer. Soc. Bull., 50, 396 (1971a).
44. I. H. Pratt, Proc. IEEE, 59, 1440 (1971).
45. R. Vu Huu Dat, C. Baumberger, Phys. Status Solidi. 22, № 2, K67 (1967).
46. C. A. T. Salama, E. Siciunas, J. Vac. Sci. Technol., 9, 91 (1972).
47. L. M. Reiber, J. Phys. (France), 33, № 4, Suppl., C2—263, C2—265, C2—267 (1972).
48. Y. Shintani, O. Tada, Trans. Int. Electronics Commun. Eng. Japan, 56c, 205 (1973).
49. W. B. Pennebaker, IBM J. Research and Development, 13, 686 (1969).
50. G. H. Macher, R. J. Diefendorf, IEEE Trans. Parts Gybrids and Packaging, 8, № 3, 11 (1972).
51. B. M. Seigel, L. Harris, J. Appl. Phys., 19, 739 (1948).
52. E. K. Muller, B. J. Nicholson, G. L'E. Turner, J. Electrochem. Soc., 110, 969 (1963).
53. Ю. Я. Томашпольский, М. А. Севостьянов, Л. А. Сорокина, Ю. Н. Веневцев, Бюл. изобр., № 28 (1974).
54. J. C. Burfoot, J. R. Slack, Proceed. Europ. Meet. on Ferroelectricity, Saarbrucken (1969).
55. M. G. Harwood, H. A. Klasens, Nature, 165, 73 (1950).
56. F. N. Bradley, Amer. Cer. Soc. Bull., 50, 396 (1971a).
57. M. Anliker, H. R. Brugger, W. Kanzig, Helv. Phys. Acta, 27, 99 (1954).
58. D. Aberdam, C. Gaubert, Surface, Sci., 27, 571 (1971).
59. W. Kanzig, Phys. Rev., 98, 549 (1955).
60. L. I. Ahmad, Surface Sci., 12, 437 (1968).
61. Г. Л. Платонов, Ю. Я. Томашпольский, Ю. Н. Веневцев, Г. С. Жданов, Кристаллография, 12, 933 (1967).
62. В. П. Дудкевич, И. Н. Захарченко, В. С. Бондаренко, Р. В. Колесова, А. Г. Стойнов, Е. Г. Фесенко, Там же, 18, 1095 (1973).
63. E. K. Muller, B. J. Nicholson, G. L'E. Turner, Brit. J. Appl. Phys., 13, 486 (1962).
64. Р. Уэда, Е. Мураяма, Оё бщури, 31, 654 (1962); Пер. ВИНТИЙ, № 44181/4.
65. Л. Г. Ригерман, Ю. Я. Томашпольский, Ю. Н. Веневцев, Кристаллография, 14, 1112 (1969).
66. Ю. Я. Томашпольский, Изв. АН СССР, неорг. матер., 8, 1446, (1972).
67. W. Liesk, Naturwiss., 50, 17, 566 (1963).
68. T. Putner, Thin Solid Films, 1, 165 (1967).

69. E. C. Muller, B. J. Nicholson, M. H. Francombe, *J. Electrochem. Techn.*, **1**, 158 (1963).
70. Е. Мураяма, Р. Уэда, Т. Судзуки, Оё буцури, **33**, 7456 (1964).
71. Y. Lijima, *Japan J. Appl. Phys.*, **9**, 852 (1970).
72. G. Baumberger, M. Reiber, *Rev. general de electricity*, **10**, 949 (1968).
73. I. H. Pratt, S. Firestone, *J. Vac. Sci. and Technology*, **8**, 256 (1971).
74. Ю. Я. Томашпольский, М. А. Севостьянов, *Кристаллография*, **19**, 1040 (1974).
75. Yu. Ya. Tomashpolski, *Ferroelectrics*, **7**, 253 (1974).
76. Ю. Я. Томашпольский, А. Н. Кинякина, *Изв. АН СССР, неорг. матер.*, **9**, 248 (1973).
77. J. R. Slack, J. C. Burfoot, *Thin Solid Films*, **6**, 233 (1970).
78. E. Sekine, H. Toyoda, *Rev. Electrical Comm. Lab.*, **10**, 457 (1962).
79. T. Nakamura, M. Midorikawa, *J. Phys. Soc. Japan*, **21**, 1453 (1966).
80. Yu. Ya. Tomashpolski, *Proceed. 3d Int. Meet. on Ferroelectricity*, Edinburgh, 1973, p. K2.
81. S. Masson, S. Minn, *Abstr. 2nd Int. Meet. on Ferroelectricity*, Kyoto, Japan, 1969, p. 301.
82. Т. Н. Вербицкая, Л. С. Соколова, Г. А. Семенов, *Физика и химия твердого тела* (сб. научн. трудов НИФХИ им. Л. Я. Карпова), М., вып. 2, 96, 1972.
83. А. М. Марголин, Л. А. Барабанова, В. С. Бондаренко, Е. Г. Фесенко, В. П. Дудкевич, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **35**, 1947 (1971).
84. Ю. Я. Томашпольский, Ю. В. Борисов, *Физика и химия твердого тела*. (сб. научн. трудов НИФХИ им. Л. Я. Карпова), М., вып. 6, 52, 1975.
85. L. Kalisz, *Acta Physica Polonica*, **33**, 381 (1968).
86. Ю. Я. Томашпольский, М. А. Севостьянов, *Физика тв. тела*, **15**, 2840 (1973).
87. Л. С. Палатник, М. Я. Фукс, В. М. Косевич, *Механизм образования и субструктур* конденсированных пленок, «Наука», М., 1972.
88. J. C. Burfoot, J. R. Slack, *J. Phys. Soc. Japan*, **28**, suppl., 417 (1970).
89. A. Moll, *Z. angew. Phys.*, **10**, 410 (1958).
90. O. Roder, *Там же*, **12**, 323 (1960).
91. J. Philibert, J. Rivory, D. Brychart, R. Tixier, *Exp. Techn. Phys.*, **19**, 507 (1971).
92. В. И. Рыдник, В сб. *Аппаратура и методы рентгеновского анализа* (ред. М. М. Уманский), вып. 10, Л., 1972, стр. 170.
93. Ю. Я. Томашпольский, Ю. Н. Веневцев, Ю. В. Борисов, В сб. *Материалы межотраслевого совещания по методам получения и анализа ферритовых сегнето-, пьезо- и конденсаторных материалов и сырья для них*, ИРЕА, М., 1974, стр. 184.
94. H. Rehme, *Naturwiss.*, **53**, 329 (1966).
95. H. E. Bishop, D. M. Pool, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **6**, 1142 (1973).
96. R. Butz, H. Wagner, *Surface Sci.*, **34**, 693 (1973).
97. S. Masson, S. Minn, *J. Phys. Japan*, **28**, suppl., 421 (1970).
98. Ю. Я. Томашпольский, *Изв. АН СССР, неорг. матер.*, **11**, 1899 (1975).
99. Б. Нурийдинов, Канд. дисс., МИСИС, М., 1973.
100. D. E. Rase, R. Roy, *J. Amer. Cer. Soc.*, **38**, 102 (1955).
101. W. M. Becher, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, Ser. 2, **4**, № 3, 184 (1959).
102. C. Feldman, *Rev. Sci. Instr.*, **26**, 463 (1955); *J. Appl. Phys.*, **27**, 870 (1956).
103. M. C. Wittel, F. A. Sherill, *J. Appl. Phys.*, **28**, 606 (1957).
104. O. Hauser, M. Shenk, *Phys. Status Solidi*, **18**, 547 (1966).
105. M. Shenk, *Kristall und Technik*, **2**, 305 (1966).
106. И. И. Кузьмин, С. П. Соловьев, В. В. Закуркин, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **33**, 354 (1969).
107. К. В. Макаров, Канд. дисс., ЛГПИ им. Герцена, Л., 1974.
108. H. Shibata, H. Tovoda, *J. Phys. Soc. Japan*, **17**, 404 (1962).
109. Z. Surowiak, *Acta Phys. Polon.*, **A43**, 543 (1973).
110. Э. В. Бурсиан, Н. П. Смирнова, Уч. зап. ЛГПИ им. Герцена, № 266, 236 (1965).
111. J. C. Burfoot, J. R. Slack, *Abstr. 2 Int. Meet. on Ferroelectricity*, Kyoto, Japan (1969), p. 299.
112. J. R. Slack, J. C. Burfoot, *J. Phys. C: Solid State Physics*, **4**, 898 (1971).
113. G. H. Maher, R. J. Diefendorf, *22-nd Electron Compon. Conf.*, Washington DC, New York, 1972, p. 401.
114. G. Meshard, M. Treilleux, G. Métrat, *Thin Solid Films*, **10**, 21 (1972).
115. A. Hagenlocher, Пат. США 3368920 (1968).
116. В. П. Дудкевич, А. М. Марголин, В. Г. Гавриляченко, В. С. Бондаренко, Е. Г. Фесенко, *Изв. АН СССР, неорг. матер.*, **9**, 1069 (1973).
117. Ю. Я. Томашпольский, М. А. Севостьянов, *Физика тв. тела*, **14**, 2686, (1972).
118. Л. А. Сорокина, Ю. Я. Томашпольский, Ю. Н. Веневцев, *Физика и химия твердого тела* (сб. научн. трудов НИФХИ им. Л. Я. Карпова), вып. 3, М., 1973, стр. 124.
119. Э. В. Бурсиан, Докт. дисс., ЛГПИ им. Герцена, Л., 1973.
120. Э. В. Бурсиан, Я. Г. Гиршберг, К. В. Макаров, О. И. Зайковский, *Физика тв. тела*, **12**, 1850 (1970).
121. Э. В. Бурсиан, Н. П. Смирнова, *Там же*, **6**, 1818 (1964).

122. Э. В. Бурсан, Н. П. Смирнова, Уч. зап. ЛГПИ им. Герцена, № 303, 151 (1966).
123. P. Coufova, H. Arend. Czechosl. J. Phys., B12, 4, 309 (1962).
124. В. А. Хращевский, Вестник Киевского политехнич. ин-та радиоэлектроники, 2, 141 (1965).
125. И. И. Иванчик, Физика тв. тела, 3, 3731 (1961).
126. Л. П. Холodenко, Там же, 5, 897, 2090 (1963).
127. Г. М. Гуро, И. И. Иванчик, Н. Ф. Ковтонюк, Там же, 10, 135 (1968); 11, 1956 (1969).
128. I. P. Batra, B. D. Silverman, Solid State Commun., 11, 291 (1972).
129. B. D. Silverman, J Vac. Sci. and Technol., 10, 288 (1973).
130. R. R. Mehta, B. D. Silverman, J. T. Jacobs, J. Appl. Phys., 44, 3379 (1973).
131. I. P. Batra, P. Wurfel, B. D. Silverman, Phys. Rev. Lett., 30, 8, 384 (1973).
132. В. Л. Винецкий, М. А. Ицковский, Л. С. Кременчугский, Физика тв. тела, 15, 3478 (1973).
133. A. K. Goswami, L. E. Cross, W. R. Buessem, J. Phys. Soc. Japan, 24, 2, 279 (1968).
134. Б. В. Селюк, Кристаллография, 19, 221 (1974).
135. W. Neuwang, Z. Naturforsch., 20-a, No. 17, 981 (1965).
136. Н. Д. Гаврилова, Ю. А. Звирзэд, В. К. Новик, В. Г. Пошин, Физика тв. тела, 13, 1803 (1971).
137. Ю. А. Звирзэд, Фазовые переходы в сегнетоэлектриках, «Зинатне», Рига, 1971, стр. 139.
138. C. Kittel, Phys. Rev., 70, 965 (1946).
139. Ю. Я. Томашпольский, Электронная техника, сер. 12, вып. 1 (7), 3 (1971).
140. Ю. Я. Томашпольский, Ю. Н. Веневцев, Г. С. Жданов, Кристаллография, 13, 521 (1968).
141. Ю. Я. Томашпольский, Ю. Н. Веневцев, Кристаллография, 13, 791 (1968).
142. В. П. Дудкевич, Е. Г. Фесенко, В. Г. Гавриляченко, Электронная техника, сер. 14, 130 (1970).
143. P. E. Bloomfield, I. Lefkowitz, A. D. Aronoff, Phys. Rev., B: Solid St., 4, 974 (1971).
144. H. Motegi, J. Phys. Soc. Japan, 32, N 1, 202 (1972).
145. R. Bihari, M. Maussion, C. R., t274, B, 1075 (1972).
146. R. C. Miller, A. Savage, J. Appl. Phys., 31, 662 (1960).
147. A. G. Chynoweth, Там же, 27, 78 (1956).
148. W. J. Merz, Там же, 27, 938 (1956).
149. A. G. Chynoweth, Phys. Rev., 102, 705 (1956).
150. F. L. English, J. Appl. Phys., 39, 3221 (1968).
151. V. G. Bhide, R. T. Gondhalekar, S. N. Shringi, J. Appl. Phys., 36, 3825 (1965).
152. D. R. Callaby, J. Appl. Phys., 37, 2295 (1966).
153. В. П. Дудкевич, И. Н. Захарченко, Е. Г. Фесенко, Физика тв. тела, 15, 2766, (1973).
154. D. G. Grossman, I. O. Isard, J. Phys. D: Appl. Phys., 3, № 7, 1058 (1970).
155. В. В. Демьянов, С. П. Соловьев, Изв. АН СССР, сер. физ., 33, 235 (1969).
156. Ю. Я. Томашпольский, М. А. Севостьянов, Физика тв. тела, 16, № 9, 2689 (1974).
157. W. Kanzig, Helv. Phys. Acta, 24, 175 (1951).
158. В. А. Икупов, Изв. АН СССР, сер. физ., 28, 653 (1964).
159. В. Я. Фрицберг, Б. Н. Ролов, Там же, 28, 649 (1964); 29, 10, 19 (1965).
160. В. Я. Фрицберг, Физика тв. тела, 10, 385 (1968).
161. Б. Н. Ролов, Изв. АН СССР, сер. физ., 33, 227 (1969).
162. Т. Н. Вербицкая, Л. М. Александрова, Л. С. Соколова, Н. И. Журавлева, Э. Б. Раевская, Е. И. Широкобокова, В. В. Филиппов, Там же, 31, 1853 (1967).
163. Н. А. Морозов, Канд. дисс., МГУ, М., 1968.
164. J. C. Burfoot, V. Sensordenker, Proc. Int. Meet. on Ferroelectricity, Prague, v. 1, 1966, p. 424.
165. С. Яманака и др., Денки гаккай дзасси, 80, 1133 (1960); цит. 1.
166. Ю. Я. Томашпольский, Л. А. Сорокина, М. А. Севостьянов, Ю. Н. Веневцев, Изв. АН СССР, неорг. матер., 10, 1294, (1974).
167. З. И. Иванова, Л. А. Сорокина, Ю. Я. Томашпольский, С. И. Воронцова, В сб. Методы химического анализа стоков вод предприятий хим. промышленности, Ростов-на-Дону, 1971, стр. 206.
168. Yu. Ya. Tomashpol'ski, M. A. Sevostianov, M. V. Pentegova, L. A. Sorokina, Yu. N. Venevtsev, Ferroelectrics, 7, 257 (1974).
169. P. A. Toombs, Proc. Brit. Cer. Soc., 10, 237 (1968).
170. Н. А. Булгаков, В. П. Дудкевич, В. С. Бондаренко, И. Н. Захарченко, Е. Г. Фесенко, Изв. АН СССР, неорг. матер., 9, 1833 (1973).
171. Ю. Я. Томашпольский, В сб. Новые пьезо- и сегнетоматериалы, Моск. Дом Научно-технич. пропаганды, М., 1972, стр. 25.
172. Ю. Я. Томашпольский, Изв. АН СССР, неорг. матер., 10, 283, 2009 (1974).
173. Ю. Я. Томашпольский, М. А. Севостьянов, Г. Е. Ратников, А. Ф. Федотов, Кристаллография, 20, 1, 199 (1975).

174. *T. H. Вербицкая, Л. М. Алекандрова, Е. И. Широкобокова*, Изв. АН СССР, сер. физ., 29, 2104 (1965).
175. *W. P. Bickey, D. C. Cambell*, Vide, 17, 214 (1962).
176. *S. Glucksman, Z. Surowiak*, Zwest. nauk Wyzsza szcola ped. Katowicach, № 6, 187 (1968).
177. *D. W. Chapman*, J. Appl. Phys., 40, 2381 (1969).
178. *W. Spence, P. M. Miller, N. Wu*, Ferroelectrics, 5, № 3—4, 201 (1973).
179. *В. П. Печерский, Д. А. Таирова*, Изв. Ленинградск. электротехнич. ин-та, 87, 42 (1969).
180. *М. В. Пентегова, Ю. Я. Томашпольский*, Физика и химия твердого тела (сб. научных трудов НИФХИ им. Л. Я. Карпова), вып. 4, М., 1974, стр. 22.
181. *В. Н. Любушкин, В. Е. Таиров*, Изв. Ленинградск. электротехнич. ин-та, 137, 69 (1973).
182. *Б. Ицуки, Т. Иосиаки*, Оё буцури, 32, 817 (1963).
183. *N. F. Foster*, J. Appl. Phys., 40, 420 (1969).
184. *S. Fukunishi, A. Kawana, N. Ushida*, Acta Cryst., A28, S 143 (1972a).
185. *В. С. Постников, В. М. Иевлев, И. В. Золотухин, Г. С. Родин*, Изв. АН СССР, неорг. матер., 9, 1455 (1973).
186. *S. Miyasawa*, Appl. Phys. Lett., 9, 1455 (1973).
187. *N. F. Foster*, J. Vac. Sci. and Technol., 8, № 1, 251 (1971).
188. *W. J. Takei, N. P. Formigoni, M. H. Francombe*, Appl. Phys. Lett., 15, 256 (1969).
189. *S. Y. Wu, W. J. Takei, M. H. Francombe, S. E. Cummins*, Ferroelectrics, 3, № 2—4, 217 (1972).
190. *W. J. Takei, N. P. Formigoni, M. H. Francombe*, J. Vac. Sci. and Technol., 7, 442 (1970).
191. *S. Y. Wu, W. J. Takei, M. H. Francombe*, Appl. Lett., 22, 26 (1973).
192. *S. Nanamatsu, K. Doi, H. Sugiyama, Y. Hondo*, J. Phys. Soc. Japan, 31, 616 (1971).
193. *H. Iwasaki, K. Sugii, T. Yamada, N. Niizeki*, Appl. Phys. Lett., 18, 444 (1971).
194. *М. В. Пентегова, В. Д. Сальников, Ю. Я. Томашпольский*, Кристаллография, 19, 820 (1974).
195. *В. Д. Сальников, С. Ю. Стефанович, В. В. Чечкин, Ю. Я. Томашпольский, Ю. Н. Веневцев*, Физика тв. тела, 16, 196 (1974).
196. *Ю. Я. Томашпольский, М. В. Пентегова*, Там же, 15, 1943 (1973).
197. *T. Yamada, H. Iwasaki*, Appl. Phys. Lett., 21, № 3, 89 (1972).
198. *М. В. Пентегова, Ю. Я. Томашпольский*, Изв. АН СССР, неорг. матер., 12, № 2, 362 (1976).
199. *A. Н. Лобачев, В. Ф. Пескин, В. И. Пополитов, Л. Н. Сыркина, Н. Н. Феоктистова*, Физика тв. тела, 14, 604 (1972).
200. *М. В. Пентегова, А. М. Сыч, Ю. Я. Томашпольский*, Изв. АН СССР, неорг. матер., 12, 953 (1976).
201. *Л. А. Иванова, В. В. Чечкин, С. Ю. Стефанович, А. Н. Лобачев, В. И. Пополитов, Ю. Н. Веневцев*, Кристаллография, 19, 573 (1974).
202. *Ю. Я. Томашпольский, Ю. Н. Веневцев, В. Н. Безноздрев*, Физика тв. тела, 7, 2763 (1965).
203. *Ю. Я. Томашпольский, Ю. Н. Веневцев*, Кристаллография, 11, 731 (1966).
204. *G. H. Jonker, I. H. Van Santen*, Physica, 16, 337 (1950).
205. *G. H. Jonker*, Там же, 22, 707 (1956).
206. *Ю. Я. Томашпольский*, Физика тв. тела, 16, 3161 (1974).
207. *Ю. Я. Томашпольский, Ю. Н. Веневцев, В. Н. Безноздрев, А. И. Кашилинский*, Журн. эксп. и теор. физики, 52, 100 (1967).
208. *J. R. Szedon, W. J. Takei*, Proc. IEEE, 59, 1434 (1971).
209. *L. I. Mendelson, E. D. Orth, R. E. Curran*, J. Vac. Sci. and Technol., 6, 363 (1969).
210. *Л. С. Кременчуский*, Сегнетоэлектрические приемники излучения, «Наукова думка», Київ, 1971.
211. *E. H. Pulley, R. Watton, J. H. Luddbow*, Ferroelectrics, 3, 263 (1972).
212. *N. F. Foster, L. I. Maissel, R. Glany*, Handbook of Thin Film Technology, McGraw-Hill, N. Y., 1970.
213. *B. S. Sharma, R. R. Mehta*, Ferroelectrics, 3, 222 (1972).
214. *B. S. Sharma*, Bull. Amer. Phys. Soc., ser. 2, 17, № 1, 103 (1972).
215. *D. W. Chapman*, Proc. IEEE Comp. Groop Conf., Washington, D. C., N. Y., 1970, p. 56.
216. *D. W. Chapman, R. R. Mehta*, Ferroelectrics, 3, № 2, 101 (1972).
217. *R. B. Atkin*, Там же, 3, 213 (1972).
218. *J. G. Grabmaier, W. F. Greubal, H. H. Krüger*, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 15, 95 (1971).
219. *L. A. Tomas*, Ferroelectrics, 3, 231 (1972).
220. *D. P. Gia Russo, C. S. Kumar*, Appl. Phys. Lett., 23, 5, 229 (1973).
221. *I. P. Kaminov, J. R. Carruthers, E. H. Turner*, Appl. Phys. Lett., 22, 540 (1973).

222. *T. H. Вербицкая*, Сегнетоэлектрики, РГУ, Ростов-на-Дону, 1968, стр. 209.
223. *Y. Iijima*, J. Soc. Mater. Sci. Japan, 18, 819 (1969).
224. *Y. Iijima*, Trans. Inst. Electr. Eng. Jap., A94, 3, 97 (1974).
225. *B. Н. Мухортов, В. П. Дудкевич, В. С. Бондаренко, В. С. Михалевский*, Изв. АН СССР, неорг. матер., 11, № 11, 2010 (1975).
226. *B. J. Curtis, H. R. Brunner*, Mater. Res. Bull., 10, 515 (1975).
227. *S. Miyasawa, S. Fushimi, S. Kondo*, Appl. Phys. Lett., 26, 8 (1975).
228. *J. R. Carruthers, J. P. Kaminov, L. W. Stutz*, Appl. Phys. Lett., Opt., 13, 2333 (1974).
229. *J. Noda, T. Saku, N. Uchida*, Appl. Phys. Lett., 25, 131 (1974).
230. *J. Noda, T. Saku, N. Uchida*, Appl. Phys. Lett., 25, 308 (1974).
231. *J. Noda, N. Uchida, S. Saito, T. Saku, M. Minakata*, Appl. Phys. Lett., 27, 19 (1975).
232. *R. V. Schmidt, J. P. Kaminov*, Appl. Phys. Lett., 25, 458 (1974).
233. *R. V. Schmidt*, Appl. Phys. Lett., 27, 8 (1975).
234. *J. Noda, N. Uchida, M. Minakata, T. Saku, S. Saito*, Appl. Phys. Lett., 26, 298 (1975).
235. *M. L. Shan*, Appl. Phys., Lett., 26, 652 (1975).
236. *S. Takada, M. Ohnishi, H. Hasakawa, N. Mikoshiba*, Appl. Phys. Lett., 24, 490 (1974).
237. *P. K. Tien, S. Riva-Sanseverino, R. J. Martin, A. A. Ballman, H. Brown*, Appl. Phys. Lett., 24, 503 (1974).
238. *S. Kondo, S. Miyasawa, S. Fushimi, K. Sugii*, Appl. Phys. Lett., 26, 489 (1975).
239. *P. Hartemann*, Appl. Phys. Lett., 27, 263 (1975).
240. *J. P. Kaminov, V. Ramaswamy, R. V. Schmidt, E. H. Turner*, Appl. Phys. Lett., 24, 622 (1974).
241. *C. S. Tsai, P. Saunier*, Appl. Phys. Lett., 27, 248 (1975).
242. *S. Miyasawa, K. Sugii, N. Ushida*, J. Appl. Phys., 46, 2223 (1975).
243. *J. M. Hammer, W. Phillips*, Appl. Phys. Lett., 24, 545 (1974).
244. *R. D. Standley, V. Ramaswamy*, Appl. Phys. Lett., 25, 711 (1974).
245. *R. D. Standley, V. Ramaswamy*, J. Appl. Phys., 46, 4887 (1975).
246. *V. Ramaswamy, R. D. Standley*, Appl. Phys. Lett., 26, 190 (1975).
247. *S. Fukunishi, A. Kawana*, Elect. Commun. Lab. Techn., J., 23, 1359 (1974).
248. *T. P. Sosnowski, G. D. Boyd*, IEEE J. Quantum. Electr., Q. E.—10, 306 (1974).
249. *W. J. Takei, S. Y. Wu, M. H. Francombe*, J. Cryst. Growth, 28, 2, 188 (1975).
250. *K. Sugibuchi, Y. Kurogi, N. Endo*, J. Appl. Phys., 46, 2877 (1975).
251. *И. А. Безотосная, В. М. Плужников, Ю. Я. Томашпольский*, Материалы 5-ой меж-отраслевой конференции по состоянию и перспективам развития методов получения и анализа ферритовых, сегнето- и пьезоматериалов и сырья для них, Донецк, 1975, стр. 27.
252. *Yu. Ya. Tomashpolski, M. A. Sevostianov*, Abstr. of 36 Europ. Meet. on Ferroelectrics, Zurich, sept., 1975, p. 163.
253. *O. G. Vendik, I. G. Mironenko*, Ferroelectrics, v. 9, 1—2, 45, (1975).
254. *А. Г. Липчинский*, Микроэлектроника, 3, № 2, 154 (1974).
255. *B. M. Мухортов, A. A. Гиттельсон, B. П. Дудкевич, C. B. Орлов, B. C. Михалевский, B. C. Бондаренко, E. Г. Фесенко*, Ж. техн. физ., 45, 2441 (1975).
256. *B. M. Мухортов, A. A. Гиттельсон, B. П. Дудкевич, C. B. Орлов, B. C. Михалевский, B. C. Бондаренко, E. Г. Фесенко*, Изв. АН СССР, сер. физ., 39, 1080 (1975).
257. *M. M. Гайдуков, A. B. Козырев, A. C. Рубан, L. T. Тер-Мартиросян, T. H. Вербицкая*, Изв. АН СССР, сер. физ., 39, 1076 (1975).

Физико-химический научно-исследовательский ин-т
им. Л. Я. Карпова, Москва