

УДК 538.956

©1995

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК PbZrTiO₃, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

В.К.Ярмаркин, Н.В.Зайцева, С.В.Штельмах, А.В.Моторный

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
Поступила в Редакцию 25 мая 1994 г.

На подложках (111)Si с подслоем платины получены тонкие пленки PbZrTiO₃ с помощью золь-гель метода. Показано, что при изменении условий температурной обработки пленок на этапе сушки геля можно получить как неориентированные, так и ориентированные (с осевой текстурой типа (100)) пленки. Образование текстуры связывается с искусственной эпитаксией под действием механических напряжений. Проведены измерения петель диэлектрического гистерезиса, частотных зависимостей емкости, вольт-фарадных и вольт-амперных характеристик пленок при использовании различных металлов в качестве материала верхнего электрода. Обсуждаются причины систематического смещения петель диэлектрического гистерезиса и механизм токопрохождения через структуры металл-сегнетоэлектрическая тонкая пленка-металл.

Получение сегнетоэлектриков в виде тонких пленок толщиной порядка и менее 1 μm открыло широкий круг новых перспективных направлений их практического использования: в качестве запоминающих элементов интегральных микросхем памяти [1,2], высокочувствительных пироприемников ИК излучения [3], эффективных пьезопреобразователей [4], активных элементов акусто- и оптоэлектронных устройств [5,6] и др. Большинство из перечисленных выше применений сегнетоэлектрических пленок связано с их использованием в составе различных интегрированных устройств микроэлектроники, изготавливаемых на основе кремния или арсенида галлия в едином технологическом цикле, что определяет наличие ряда существенных ограничений в выборе приемлемого для использования технологий метода получения тонких пленок. В числе существующих в настоящее время разнообразных методов получения пленок (см., например, обзоры [7,8]) наиболее оптимальным сочетанием параметров для решения указанной задачи обладает золь-гель метод, основными достоинствами которого являются низкая температура синтеза (500–600° С), легкость управления составом, высокая однородность толщины и электрических свойств пленок на больших площадях подложек, простота и умеренная стоимость процесса их получения. При этом наибольший интерес представляет получение тонких пленок твердых растворов цирконата-титаната свинца (ЦТС) в области морфотропной фазовой границы [9], обладающих большим разнообразием свойств и при-

годных для практического использования в микроэлектронных устройствах различного функционального назначения [10]. Определяющее влияние на свойства указанных пленок, т.е. и на параметры соответствующих устройств, оказывают их микроструктура, кристаллографическая ориентация зерен, наличие и характер переходных слоев на границах раздела пленки и электрода. Исследованию перечисленных вопросов и посвящена настоящая работа.

1. Приготовление образцов

В качестве исходных растворов, как и в работе [11], использовались растворы метилцеллозольватов Pb, Zr и Ti, в метилцеллозольве, полученные по методике, аналогичной [12].¹ Концентрация раствора в пересчете на формульную единицу ЦТС составляла 0.2 mol/l при соотношении компонентов Pb:Zr:Ti=1.03:0.52:0.48. В качестве подложек использовались стандартные пластины (111)Si со слоем термического окисла толщиной 500 nm, на поверхность которого был нанесен слой платины толщиной 100 nm с подслоем титана толщиной 20 nm. После химической очистки поверхности подложек на них наносился исходный раствор методом центрифугирования со скоростью вращения подложек 1500 оборотов в минуту и последующей сушкой слоев (указанные операции производились в обеспыленном помещении при контролируемой относительной влажности не более 50 %). При этом использовались два режима сушки: «медленный» (с повышением температуры от комнатной до 130° C в течение 2 min, выдержкой 1 min и охлаждением 2 min) и «быстрый» (со скоростью нагрева около 100° C/s до той же температуры и последующей выдержкой в течение 1–2 min). Высушенные образцы обжигались в трубчатой кварцевой печи в токе кислорода при температуре 550° C и скорости нагрева и охлаждения образцов 600° C/min. Цикл операций «нанесение раствора–сушка–отжиг» повторялся 4 раза.

Было обнаружено, что пленки, полученные «медленной» сушкой, имели матовую поверхность и содержали в себе микротрещины размером 3–5 μm, тогда как пленки, полученные «быстрой» сушкой, имели зеркально-гладкую поверхность, свободную от микротрещин. Общая толщина пленок, измеренная с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4 и по глубине кратера травления в установке вторично-ионной масс-спектрографии (ВИМС), составляла 200–220 nm.

В качестве верхнего электрода (20–25 точек диаметром 250–500 μm на каждом образце) использовались Al, Ag и Au, нанесенные методом вакуумного термического испарения через маску, а также Ni, осажденный на пленку методом ВЧ-магнетронного распыления; толщина электродов составляла 100–150 nm.

Рентгеноструктурные исследования проводились на установках ДРОН-2.0 и УРС-55 (излучение CuK_{α}), электрические измерения проводились с помощью моста переменного тока типа ТМ-351-6 и электротра ТР-1501.

¹ Растворы изготовлены во ВНИПИМ, г. Тула.

2. Структурные исследования

На рис. 1 представлены типичные рентгеновские дифрактограммы пленок, полученных при использовании «медленной» (а) и «быстрой» (b) сушки. Видно, что в первом случае на дифрактограммах присутствуют (за вычетом отражений от подложки) лишь две группы линий (в области углов $\theta = 10-11$ и $21-22^\circ$), отвечающих соответственно первому и второму порядкам отражения от плоскостей типа (100) и (001) структуры перовскита; в совокупности со структурой лауэграмм пленок, полученных при изменении их ориентации относительно падающего пучка рентгеновских лучей, это свидетельствует об образо-

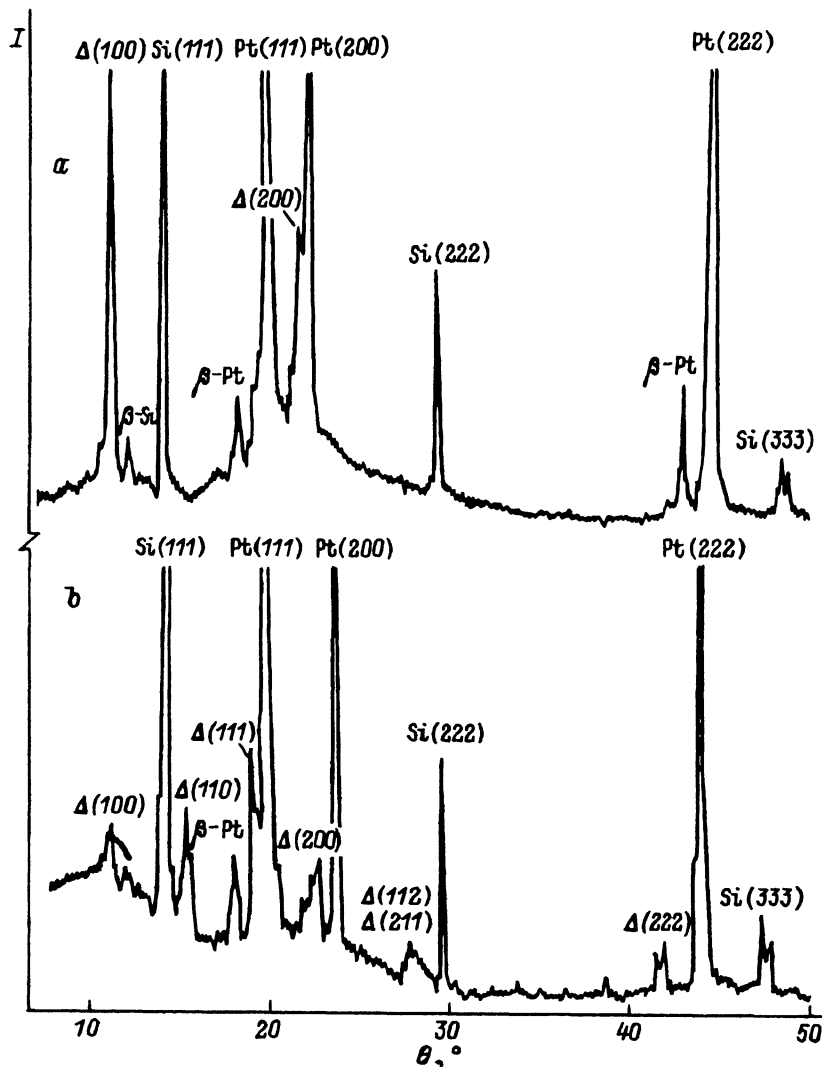


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы структур тонкая пленка ПТС-Pt-Si, полученных при различных режимах сушки геля.

а — «медленная» сушка, б — «быстрая» сушка; Δ — рентгеновские отражения от плоскостей структуры перовскита.

вании в пленках азимутально неограниченной осевой текстуры типа (100). Во втором случае («быстрая» сушка) помимо отмеченных линий, имеющих значительно меньшую относительную интенсивность, на дифрактограммах отчетливо видны отражения от плоскостей (110), (111), (112) и (211) структуры перовскита, причем их относительные интенсивности отвечают наличию в пленках слабо выраженной текстуры типа (111), являющейся, по-видимому, результатом классической эпитаксии пленок ПТС на поверхности платины (111). Относительно причины образования текстуры (100) в пленках при «медленной» сушке геля можно высказать предположение, что здесь мы имеем дело с так называемой искусственной эпитаксией [13], вызываемой воздействием анизотропных механических напряжений в пленках как непосредственно на образование деформированных кристаллических блоков-зародышей в процессе кристаллизации, так и на переориентацию кристаллитов полем упругих напряжений в процессе рекристаллизации пленок при их обжиге. Движущей силой указанного процесса, как показано в [13], является стремление к минимуму свободной энергии, зависящей как от упругих констант используемых материалов, так и от взаимной ориентации главных осей тензора деформации на подложке и осей симметрии кристаллитов. Появление анизотропных механических напряжений растяжения в пленках при их сушке, пиролизе металлоорганических соединений и спекании связано с неоднородной линейной усадкой пленок, обусловленной их адгезией к подложке. Как показано в [13], эти напряжения, изотропные в плоскости $xу$, параллельной подложке, приводят к образованию (в случае кубических кристаллов) аксиальной текстуры пленок типа (100), даже при использовании аморфных подложек. Наличие на рентгенограммах исследуемых пленок отражений от плоскостей (001), соизмеримых по интенсивности с отражениями от плоскостей (100), является следствием образования 90° -двойников, характерных для сегнетоэлектриков со структурой перовскита.

Для понимания причины наблюдаемого различия структуры пленок, полученных «медленной» и «быстрой» сушкой, и для оценки величины имеющихся в них внутренних напряжений воспользуемся результатами работы [14], в которой теоретически и экспериментально исследован вопрос о происхождении и величине остаточных напряжений в полимерных покрытиях, получаемых высушиванием их растворов в органических растворителях, нанесенных на какую-либо подложку. Как показано в этой работе, равновесные значения возникающих при этом в покрытиях растягивающихся двухосных остаточных механических напряжений σ_p могут быть вычислены по формуле

$$\sigma_p = E\varepsilon/(1 - \nu), \quad (1)$$

где $\varepsilon = (\Phi_s - \Phi_r)/3$ — относительная линейная деформация свободного покрытия от момента начала его затвердевания до окончания процесса сушки, Φ_s и Φ_r — соответственно начальная и конечная концентрация растворителя в покрытии в относительных долях, E — модуль Юнга, ν — коэффициент Пуассона.

Учитывая приведенные в [14,15] данные о начальной и остаточной концентрации растворителя в полимерных покрытиях при различных

режимах сушки и влияния растворителя на величину модуля упругости E и адгезию пленок к подложке, можно заключить, что относительно более низкий уровень механических напряжений в исследуемых нами пленках после их «быстрой» сушки обусловлен присущими им более высокими значениями Φ_r и, как следствие этого, меньшими значениями E и более слабой адгезией пленок к подложке по сравнению с режимом «медленной» сушки. Не располагая сведениями о значениях Φ_s и Φ_r для исследуемых пленок, можно оценить величину этих напряжений в пленках, исходя из приведенных в [12,16] данных о значениях относительного изменения их объема ($\Delta V/V$) при сушке и последующей термообработке. Подставляя в формулу (1) значения $\epsilon = \Delta V/3V \cong 0.1$, $\nu = 0.4$ и $E = (1 \div 5) \cdot 10^7 \text{ N/m}^2$, характерные для полимерных покрытий, получим $\sigma_p = 2 \cdot 10^6 \div 10^7 \text{ N/m}^2$, т.е. такие же по порядку величины напряжения, как и в работе [14]. Сопоставление найденных значений σ_p с условиями осуществления искусственной эпитаксии пленок PbS и PbTe, описанными в [13], позволяет предположить, что указанные напряжения оказываются достаточными и для искусственной эпитаксии исследуемых пленок ПТС. Следует отметить, что аналогичный результат (образование ориентированных $\langle 100 \rangle$ тонких пленок ПТС на подложках из платинизированного кремния при использовании золь-гель метода) был получен в [16].

С целью уточнения фазового состава и количественной оценки уровня механических напряжений в пленках после их высокотемпературного ($550\text{--}750^\circ \text{C}$) отжига и охлаждения до комнатной температуры было проведено детальное изучение профиля рентгеновских отражений от поверхности этих пленок в области углов $\Theta = 10\text{--}11^\circ$ (рис. 2), качественно сохраняющегося и во втором порядке отражений. С учетом данных, приведенных в работе [17], полученные рентгенограммы интерпретированы нами как совокупность отражений от плоскостей $(100)_T$ и $(001)_T$ тетрагональной структуры перовскита (линии 2,4) и расположенного между ними (линия 3) отражения от плоскостей $(100)_R$ ромбоэдрической фазы, сосуществующей с тетрагональной фазой в области морфотропной фазовой границы.

Появление на дифрактограммах пленок относительно слабых отражений (линия 1) в области малых углов (по сравнению с интенсивными линиями основных отражений) может быть объяснено искажением решетки перовскита в тонком поверхностном слое пленок (толщиной порядка 10 нм) под действием постоянного электрического поля объемного заряда, обусловленного, например, заполнением свободными носителями тока поверхностных состояний [18,19]. Найденные значения параметров кристаллической решетки рассматриваемых фаз составили для тетрагональной фазы $a_T = 0.4033 \text{ nm}$, $c_T = 0.4096 \text{ nm}$ и $c_T/a_T = 1.016$; для ромбоэдрической фазы — $a_R = 0.4059 \text{ nm}$.

Сопоставление приведенных значений параметров элементарных ячеек тетрагональной и ромбической фаз с литературными данными [10,20] позволяет оценить состав указанных фаз, а соотношение интенсивностей линий отражений тетрагональной фазы $I(100)_T/I(001)_T$ позволяет оценить уровень механических напряжений в пленках, подобно тому как это сделано для кремния и тонких пленок BaTiO_3 в [18,21]. Вы-

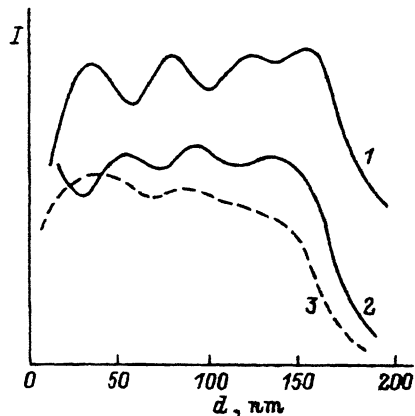
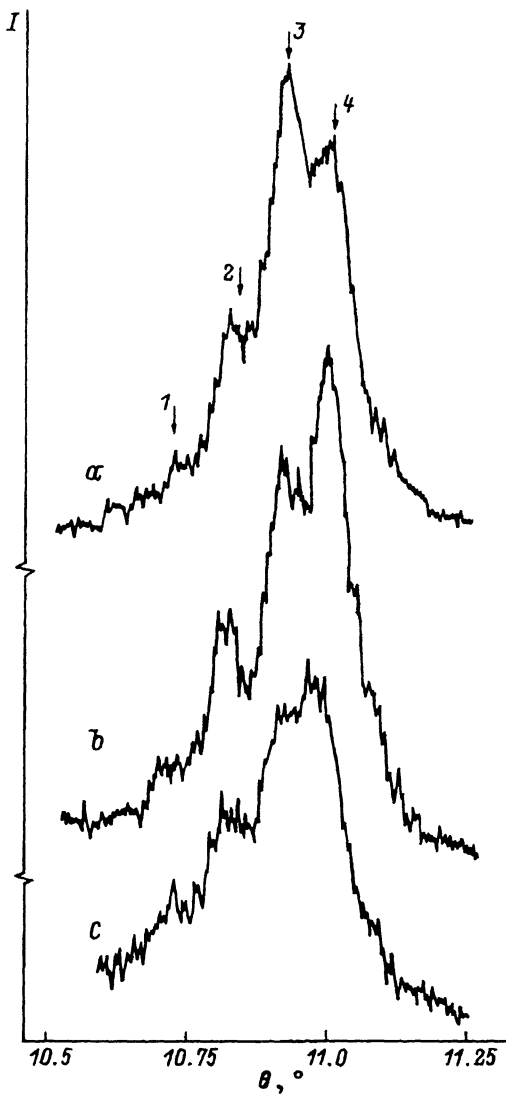


Рис. 3. Концентрационные профили распределения элементов Ti(1), Zr(2) и Pb(3) по глубине пленки ПТС, полученные методом ВИМС (отсчет глубины от свободной поверхности пленки).

Рис. 2. То же, что на рис. 1, в области углов дифракции $\Theta = 10.5-11.25^\circ$.

a, b — «медленная» сушка, *c* — «быстрая» сушка; *b, c* — исходная пленка, *a* — после дополнительной термообработки на воздухе при температуре 650°C в течение 20 мин. Линии 2, 4, 3 отвечают соответственно отражениям от плоскостей $(001)_T$ и $(100)_T$ тетрагональной фазы и $(100)_R$ ромбоэдрической фазы пленок со структурой перовскита; линия 1 соответствует отражениям от поверхностных слоев пленок.

полненные указанным образом оценки фазового состава пленок приводят к выводу о том, что при использовании технологии получения пленок из растворов, отвечающих формуле $\text{Pb}_{1.03}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$, мы имеем в действительности в каждом из четырех слоев соизмеримое количество фаз с составами, близкими к $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ и имеющими тетрагональную структуру, и с составами, близкими к $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.56}\text{Ti}_{0.44})\text{O}_3$ и имеющими ромбоэдрическую структуру перовскита. Этот вывод находится в качественном согласии с полученными нами данными послыжного анализа состава пленок методом ВИМС (рис. 3). Как видно из приведенного рисунка, наличие четырех последовательно нанесенных слоев пленки находит свое отражение в профилях распределения Pb, Zr и Ti, причем максимумы, отвечающие распределению атомов Ti, смещены относительно соответствующих максимумов для Zr в сторону

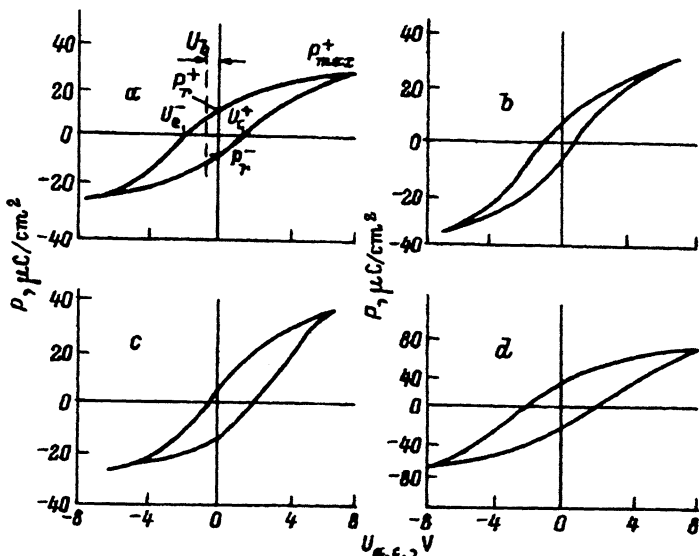


Рис. 4. Петли диэлектрического гистерезиса структур металл-пленка ИТС-Pt-Si для различных металлов верхнего электрода: Al (а), Ni(б), Ag(с), Au(д).

Ag (см. таблицу), однако и здесь можно видеть существенные отличия петель гистерезиса как по величине перечисленных параметров, так и по характеру их асимметрии. В случае Al и Ni эти петли заметно смещены по шкале напряжений (т.е. по величине параметра $U_b = (U_c^+ - U_c^-)/2$) в область отрицательных значений (соответственно на -0.7 и -0.4 V), тогда как для Ag значение U_b составляет $+0.9$ V; в случае Au смещение петель и их асимметрия минимальны. Указанное смещение петель диэлектрического гистерезиса, так же как и заметное отличие степени насыщения поляризации при различных полярностях измерительного напряжения (более заостренная форма одного из концов петель), свидетельствует о наличии в пленках внутреннего поля смещения, эквивалентного приложению к верхнему электроду положительного (в случае Al и Ni) или отрицательного (в случае Ag) постоянного напряжения от внешнего источника. Причиной указанного явления, как это отмечалось в ряде работ (см., например, [11,26]), может служить образование в приэлектродных областях пленок объемного заряда, знак и величина которого определяются разностью работ выхода металла и пленки, плотностью и заселенностью носителями заря-

Основные параметры петель диэлектрического гистерезиса структур металл-пленка ИТС-Pt-Si

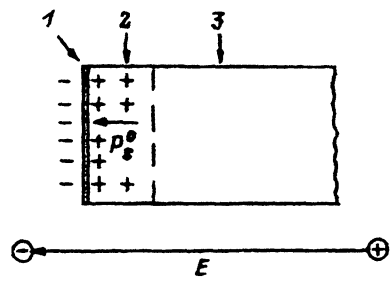
Верхний электрод	\bar{P}_{max} , $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	\bar{P}_r , $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	\bar{E}_c , kV/cm	U_b , V	ϵ_{max} ($U_{a.c.} = 8\text{V}$)	ϵ_{min} ($U_{a.c.} = 0.05\text{V}$)	$\text{tg } \delta$ ($U_{a.c.} = 0.05\text{V}$)
Al	30	12	150	-0.7	630	310	0.05
Ni	33	10	95	-0.4	650	450	0.02
Ag	33	14	125	+0.9	800	300	0.02
Au	70	34	185	-0.2	1600	850	0.50

да поверхностных электронных состояний и уровней структурных дефектов. В работе [11], в частности, отмечалось, что при определяющем значении разности работ выхода материала электродов в случае выполнения условия $\varphi_1 - \varphi_2 < 0$, где φ_1 и φ_2 — значения электронной работы выхода верхнего и нижнего электродов соответственно, следует ожидать смещения петель в область отрицательных напряжений (т.е. $U_b < 0$), а в случае $\varphi_1 - \varphi_2 > 0$ — в область положительных напряжений ($U_b > 0$). Полученные нами данные для Al- Ni- и Au-электродов удовлетворяют указанным условиям (соответствующие значения φ составляют 4.25; 4.5 и 4.8 eV [27]), тогда как измеренное значение $U_b = +0.9$ eV для серебряного электрода «выпадает» из рассматриваемой последовательности (работа выхода серебра, равная 4.3 eV), так же как и работы выхода вышеназванных металлов, меньше работы выхода платины (5.3 eV), что должно было бы приводить к смещению петель гистерезиса в область отрицательных напряжений). Причиной указанного несоответствия может служить, по нашему мнению, протекание на границах металлический электрод-пленка химических реакций, в частности реакции окисления металла. В пользу этого свидетельствует наблюдаемое качественное согласие между последовательностью изменения величин смещения петлей гистерезиса U_b для структур с различными металлами верхнего электрода (Al, Ni и Ag) и изменением разности свободных энергий Гиббса ΔG образования оксидов этих металлов по отношению к значению ΔG оксида платины, определяющей различие электродных потенциалов этих металлов и платины; выраженные в kJ/mol значения ΔG оксидов перечисленных металлов соответственно равны: -1582 для Al_2O_3 , -211.6 для NiO, -11.3 для Ag_2O и -84.0 для PtO_2 [28]. Из сопоставления приведенных значений видно, что оксиды алюминия и никеля являются более электроотрицательными, а оксид серебра — более электроположительным, чем оксид платины, что находит свое отражение и в изменении знака смещения петлей диэлектрического гистерезиса U_b для соответствующих структур верхний электрод-пленка-платина при изменении материала верхнего электрода. «Выпадающие» из указанной закономерности значения U_b и ΔG в случае золотого верхнего электрода (для Au_2O_3 $\Delta G = +78.7$ kJ/mol [28]) могут быть объяснены тем, что в рассматриваемых условиях оксид золота не образуется в силу того, что соответствующие значения ΔG больше нуля. Это обстоятельство является, по-видимому, и причиной высокой эмиссионной способности золотого электрода. В противоположность этому в случае верхнего электрода из алюминия обнаруживается присутствие на границе раздела с пленкой тонкой прослойки оксида алюминия; об этом свидетельствуют, в частности, сильное (более чем в 2 раза) уменьшение емкости структур при увеличении частоты измерительного напряжения в диапазоне частот $10^4 \div 10^6$ Hz, а также тот факт, что при длительном хранении этих структур на воздухе (от одной до нескольких недель) наблюдалось заметное уширение петлей диэлектрического гистерезиса, эквивалентное включению последовательно с исследуемой структурой электрического сопротивления порядка $10^2 - 10^3 \Omega$.

Таким образом, в рамках рассмотренной модели ответственными за смещение петлей диэлектрического гистерезиса являются не электронные, а ионные процессы, связанные с перераспределением по толщине пленок подвижных заряженных дефектов (например, кислород-

Рис. 5. Распределение зарядов, ориентация вектора спонтанной поляризации P_s и направление поля E от внешнего источника (в отрицательный полупериод напряжения) на контакте Ag-пленка ЦТС.

1 — серебряный электрод, 2 — область объемного заряда, 3 — пленка ЦТС.



ных вакансий), определяющих, по-видимому, и наблюдаемую деградацию свойств пленок под действием приложенного к ним постоянного напряжения (см. [29]). В этом случае с учетом существенного вклада в электропроводность пленок ионной составляющей проводимости материал пленки может быть рассмотрен как твердый электролит, а исследуемая структура металл-диэлектрик-металл — как соответствующая электролитическая ячейка, так что образующиеся у электродов области объемного заряда (двойной заряженный слой) определяются не значениями электронных работ выхода материала электрода и пленки, а равновесными значениями их электродных потенциалов [30].

Независимо от причин, приводящих к образованию в приэлектродных областях пленок слоя объемного заряда, ясно, что измеряемая на опыте величина коэрцитивного поля E_c^\pm будет различной для разных полупериодов измерительного напряжения. Так, например, формирование в приэлектродной области пленки положительного объемного заряда (как это предполагается в случае серебряного электрода), приводящее к ориентации вектора спонтанной поляризации P_s «в сторону» этого электрода, должно, с очевидностью, сопровождаться уменьшением измеряемой величины E_c^- в отрицательный полупериод измерительного напряжения и увеличением E_c^+ в положительный полупериод (в пренебрежении аналогичными явлениями у другого электрода), что мы и наблюдаем в действительности (см. рис. 5 и таблицу).

На рис. 6 представлена полученная нами типичная для исследованных структур зависимость емкости от величины постоянного напряжения смещения (измерения производились мостовым методом на частоте переменного напряжения 1 kHz с амплитудой 50 mV). Обращает на себя внимание сильная асимметрия этой зависимости, от-

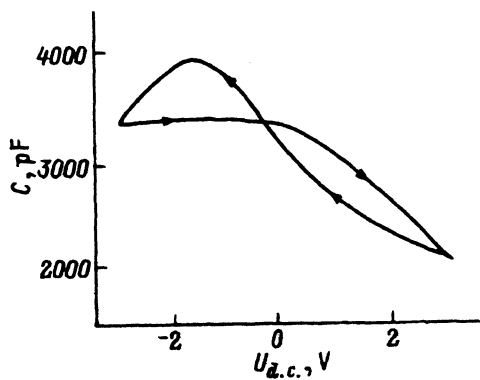


Рис. 6. Вольт-фарадная характеристика структуры Ni-пленка ЦТС-Pt-Si.

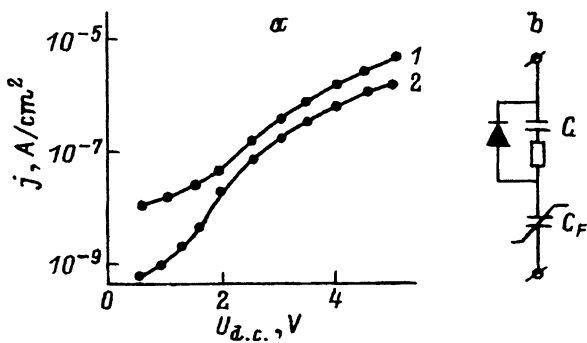


Рис. 7. Вольт-амперная характеристика (а) и эквивалентная схема (б) структуры Ag-пленка ПТС-Pt-Si в области малых напряжений ($C_{\text{ох}}$ и C_F — соответственно емкость поверхностного слоя и объема пленки). Потенциал Ag-электрода: 1 — отрицательный, 2 — положительный.

ражающая асимметрию формы петли диэлектрического гистерезиса ($\epsilon(U) \sim dP(U)/dU$) и не требующая, как нам представляется, для своего объяснения каких-либо специальных предположений об инжекции в пленку электронов из нижнего электрода (как это сделано, например, в [11,31]). Подобное искажение формы петель диэлектрического гистерезиса и связанная с ними асимметрия вольт-фарадных характеристик исследуемых структур могут быть вызваны их униполярной проводимостью, обусловленной, например, наличием барьера Шоттки на контактах электрод-пленка. Для проверки этого предположения были измерены вольт-амперные характеристики структур в области малых приложенных напряжений ($U_{\text{d.c.}} \leq 5 \text{ V}$) и соответственно малых значений токов ($J = 10^{-12} - 10^{-9} \text{ A}$), протекающих через указанные структуры. Эти измерения показали наличие выпрямляющего эффекта (рис. 7, а), близкого к полученному в [22]. С учетом этого мы полагаем, что отмеченные выше особенности исследованных структур могут быть удовлетворительно описаны простейшей эквивалентной схемой, представленной на рис. 7, б. Отличие этой схемы от рассмотренной в [32] состоит в наличии в ней элемента с униполярной проводимостью (диода), шунтирующего емкость переходного слоя на границе металлический электрод-пленка; асимметрия вольт-фарадных характеристик в этом случае может быть просто объяснена шунтированием емкости переходного слоя в отрицательный полупериод измерительного напряжения и отсутствием такового — в положительный.

На рис. 8 представлены зависимости плотности тока j , протекающего через структуры с различными верхними электродами, от напряжения $U_{\text{d.c.}}$ в диапазоне значений $U_{\text{d.c.}} = 2 \div 10 \text{ V}$ при отрицательной полярности верхнего электрода (выпрямляющий эффект в этой области напряжений был выражен значительно слабее, чем в области $U_{\text{d.c.}} = 0 \div 2 \text{ V}$). Приведенные зависимости, построенные в координатах $\lg j = f(\sqrt{U})$, указывают на хорошее качественное согласие полученных данных для всех использованных металлов верхнего электрода с механизмом электропроводности структур металл-диэлектрик, определяемым термополевой эмиссией Шоттки; в этом случае, как известно [27], зависимость тока от напряжения описывается формулой

$$J = A^* T^2 \exp \left[- \frac{\varphi_B - \sqrt{qE/4\pi\epsilon_{\infty}}}{kT} \right], \quad (2)$$

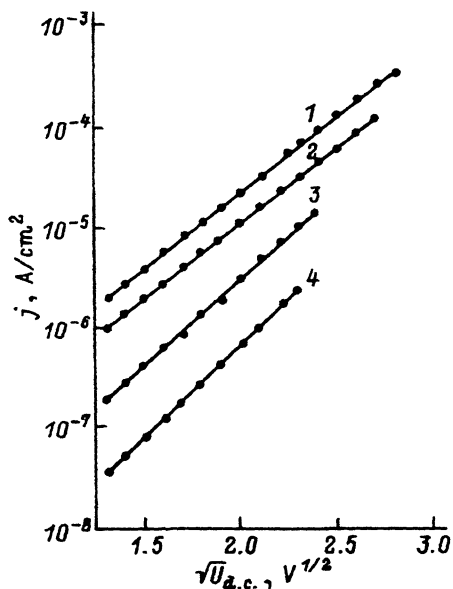


Рис. 8. Вольт-амперные зависимости исследованных структур для различных металлов верхнего электрода.

1 — Au, 2 — Ni, 3 — Al, 4 — Ag (потенциал верхнего электрода отрицательный).

где A^* — эффективная постоянная Ричардсона, T — абсолютная температура, $E = U/d$ — напряженность электрического поля и φ_B — высота энергетического барьера на контакте металл-диэлектрик.

Вычисленные по наклону приведенных зависимостей значения высокочастотной диэлектрической проницаемости пленок ϵ_∞ составляют $5 \div 7$, что согласуется с имеющимися литературными данными. Следует отметить, что в значительном числе опубликованных работ (см., например, [22,33]) содержатся утверждения о том, что электропроводность структур металл-тонкая пленка ПТС-металл определяется механизмом токопрохождения, ограниченного пространственным зарядом (ТОПЗ). В этом случае, как известно, зависимость тока от напряжения имеет вид $J \sim U^n$, где $n = 2$ [27], тогда как полученные нами данные при кусочно-линейной аппроксимации кривых приводят на различных участках вольт-амперных зависимостей к значениям n от 2.75 до 4.5. Несмотря на сделанные в [33] оговорки о том, что при определенных обстоятельствах значения n могут существенно превышать 2 в рамках модели ТОПЗ, мы полагаем, что полученные нами данные свидетельствуют скорее в пользу эмиссии Шоттки и соответственно в пользу определяющего влияния на электропроводность исследованных структур поверхностных энергетических барьеров в приэлектродных областях контакта металл-сегнетоэлектрическая тонкая пленка.

Таким образом, в настоящей работе определена причина ориентированного в направлении (100) роста тонких пленок $PbZrTiO_3$, полученных золь-гель методом как результат искусственной эпитаксии под действием растягивающих механических напряжений, возникающих в пленках в процессе формирования и сушки геля. Определен уровень остаточных механических напряжений в пленках после их кристаллизационного отжига и охлаждения до комнатной температуры. Сделано заключение о существенной роли приэлектродных ионных процессов и поверхностных энергетических барьеров в формировании электрических свойств структур металл-тонкая пленка $PbZrTiO_3$ -металл.

В заключение авторы выражают благодарность В.В. Леманову за обсуждение полученных результатов, а также К.А. Воротилову, И.П. Пронину, Ю.И. Козлову и А.А. Иофану за помощь, оказанную в ходе выполнения данной работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 93-02-2604).

Список литературы

- [1] Scott J.F., Paz De Araujo C.A. // *Science*. 1989. V. 246. N 15 Dec. P. 1400-1405.
- [2] Paz De Araujo C.A., McMillan L.D., Melnick B.M., Cuchiario J.D., Scott J.F. // *Ferroelectrics*. 1990. V. 104. Pt. 1. P. 241-256.
- [3] Ye C., Tamagawa T., Polla D.L. // 6th Int. Conf. of Solid State Sensors and Actuators. San Francisco, CA. 26 June 1991.
- [4] Hsuen C.C., Tamagawa T., Ye C., Helgeson A., Polla D.L. // *Integr. Ferroelectrics*. 1993. V. 3. N 1. P. 21-28.
- [5] Scott J.F., Paz De Araujo C.A., Taylor G.W. // *Ferroelectrics*. 1991. V. 116. P. 215-220.
- [6] Kawaguchi T., Adashi H., Setsune R., Yamasaki O., Wasa K. // *Appl. Opt.* 1984. V. 23. N 13. P. 2187-2191.
- [7] Xu Y., McKenzie J.D. // *Integr. Ferroelectrics*. 1992. V. 1. N 1. P. 17-42.
- [8] Swartz S.L., Wood U.E. // *Cond. Matter News*. 1992. V. 1. N 5. P. 4-11.
- [9] Shirane G., Suzuki K., Takeda A. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1952. V. 7. N 1. P. 5-11.
- [10] Yi G., Wu Z., Sayer M. // *J. Appl. Phys.* 1988. V. 64. N 5. P. 2717-2724.
- [11] Vorotilov K.A., Yanovskaja M.I., Dorokhova O.A. // *Integr. Ferroelectrics*. 1993. V. 3. N 1. P. 33-49.
- [12] Budd K.D., Dey S.K., Payne D.A. // *Proc. Brit. Ceram. Soc.* 1985. V. 36. P. 107-121.
- [13] Bityrin Yu A., Gaponov S.V., Gudkov A.A., Mironov V.I. // *J. Cryst. Growth*. 1985. V. 73. N 3. P. 551-557.
- [14] Croll S.G. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1979. V. 23. P. 847-858.
- [15] Морю У. Микролитография. М.: Мир, 1990. Ч. 1. 442 с.
- [16] Aoki K., Fukuda Y., Nishimura A. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1993. V. 32. N 9B. P. 4147-4149.
- [17] Vasiliu F., Lucuta P.Gr., Constantinescu F. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1983. V. 80. N 2. P. 637-642.
- [18] Дудкевич В.П., Фесенко Е.Г. Физика сегнетоэлектрических пленок. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1979. 190 с.
- [19] Lomasov V.N., Shustrov B.A., Yarmarkin V.K. ISAF'90, Univ. of Illinois at Urbana-Champaign. IL. 6-8 June 1990. P.P. 411-414.
- [20] Tohge N., Takahashi S., Minami T. // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1991. V. 74. N 1. P. 67-71.
- [21] Subbarao E.C., McQuarry M.C., Buessem W.R. // *J. Appl. Phys.* 1957. V. 28. N 10. P. 1194-1200.
- [22] Amanuma K., Mori T., Hase T., Sakuma T. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1993. V. 32. Pt. 1. N 9. P. 4150-4153.
- [23] Hu H., Krupanidhi S.B. // *J. Appl. Phys.* 1993. V. 74. N 5. P. 3373-3382.
- [24] Dana S.S., Etzold K.F., Clabes J. // *J. Appl. Phys.* 1991. V. 69. N 8. P. 3373-3382.
- [25] Tredgold R.H. *Space Charge Conduction in Solids*. Amsterdam: Elsevier, 1966.
- [26] Chinoveth A.G. // *Phys. Rev.* 1956. V. 102. N 3. P. 705-714.
- [27] Зи С.М. Физика полупроводниковых приборов. М.: Мир, 1981. 655 с.
- [28] Рабинович В.А., Хавин З.Я. *Краткий химический справочник* / Под ред. А.А. Потехина, А.И. Ефимова. Л.: Химия, 1991. 412 с.
- [29] Waser R., Vajatu T., Härdtl K.-H. // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1990. V. 73. N 6. P. 1645-1673.
- [30] Чеботин В.Н., Перфильев М.В. *Электрохимия твердых электролитов*. М.: Химия, 1978. 312 с.
- [31] Xu Y., Chen C., McKenzie J.D. // *J. Appl. Phys.* 1990. V. 67. N 6. P. 2985-2991.
- [32] Mihara T., Watanabe H., Yoshimori H., Paz De Araujo C.A., Melnick B., McMillan L.D. // *Integr. Ferroelectrics*. 1992. V. 1. N 2-4. P. 269-291.
- [33] Scott J.F., Melnick B.M., McMillan L.D., Paz De Araujo C.A. // *Integr. Ferroelectrics*. 1993. V. 3. N 3. P. 225-243.