

На правах рукописи

Шрамченко Ирина Евгеньевна



**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ
ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ, ТИТАНА И СВИНЦА**

Специальность 02.00.21 – Химия твердого тела

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Воронеж - 2006

Работа выполнена в Воронежском государственном университете

Научный руководитель: доктор физ.- мат. наук,
доктор химических наук, профессор
Ховив Александр Михайлович

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
Кецко Валерий Александрович

доктор химических наук, профессор
Шапошник Алексей Владимирович

Ведущая организация: Тамбовский государственный университет

Защита состоится «22» декабря 2006 года в 14 часов 00 минут на заседании Диссертационного совета Д 212.038.19 при Воронежском государственном университете по адресу: 394006 Воронеж, Университетская пл., 1, ауд. 439.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Воронежского государственного университета

Автореферат разослан «21» ноября 2006 года.

Ученый секретарь Диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент



Крысин М.Ю.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Современный этап развития химии твердого тела предполагает наиболее перспективными исследования тонкопленочных материалов, что обусловлено требованиями современных технологий. Сегнетоэлектрические материалы привлекают внимание исследователей и разработчиков в различных областях науки и техники в связи с уникальностью физических свойств и постоянно расширяющимися возможностями их применения. Об этом свидетельствует комплекс прикладных исследований сегнетоэлектриков со структурой кислородно – октаэдрического типа, проведенных после открытия сегнетоэлектрических свойств титаната бария. Разработка высокоэффективных сегнетоэлектрических материалов и совершенствование технологий их производства непосредственно связаны с решением фундаментальной проблемы материаловедения – определения закономерностей формирования физических свойств сегнетоэлектриков семейства перовскита и возможностью управления этими свойствами с помощью внешних воздействий. Изучение процессов формирования и исследование физических свойств тонких сегнетоэлектрических пленок цирконата - титаната свинца представляет также большой практический интерес. Для успешного использования материалов на основе тонких пленок необходимо исследование физико-химических процессов, протекающих во время их получения, а также изучение состава и структуры полученных материалов. Поэтому на первый план выдвигается изучение фазовых превращений в пленках, происходящих при их термообработке.

Настоящая работа развивает исследования сегнетоэлектрических тонких слоев на основе оксидов циркония, титана и свинца, что способствует развитию представлений о механизме гетерофазных взаимодействий в данной системе. Тема работы является также актуальной с практической точки зрения, поскольку в исследуемых гетероструктурах возможно формирование цирконата - титаната свинца. Цирконат - титанат свинца – классический сегнетоэлектрик. Такие его свойства, как высокая остаточная поляризация, низкое коэрцитивное поле, высокое пробивное напряжение, хорошие акустооптические характеристики, находят применение при создании устройств энергонезависимой и динамической памяти, конденсаторов, приемников ИК - излучения, волноводов, разнообразных акустооптических приборов. Получение сегнетоэлектрических пленок на основе цирконата - титаната свинца на кремниевых подложках – актуальная задача современной микроэлектроники.

В данной работе определенное место также отводится синтезу и исследованию свойств тонких пленок разбавленных твердых растворов цирконий – титан, полученных методом магнетронного напыления на пластинах монокристаллического кремния. Компоненты этой системы являются основой синтеза сложных многокомпонентных материалов и с научной точки зрения система интересна тем, что позволяет расширить представления о взаимодействии двух металлов, расположенных в одной подгруппе периодической системы, которые характеризуются близкими значениями атомных радиусов. близостью кристаллохимического строения и одинаковым типом химической связи.

Цель работы: синтез гетероструктур на основе оксидов циркония, титана и свинца, обладающих нелинейными свойствами, включающий синтез тонких пленок твердых растворов Zr_xTi_{1-x} , изучение основных закономерностей их формирования и исследование электрофизических свойств; синтез и исследование свойств тонких пленок разбавленных твердых растворов цирконий – титан, полученных методом магнетронного напыления.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие задачи:

- формирование тонких пленок циркония, титана, свинца и твердых растворов цирконий – титан способом магнетронного напыления из простых и составных мишеней на подложках монокристаллического кремния и титана;
- исследование особенностей оксидирования тонких пленок циркония и твердых растворов цирконий – титан при малых концентрациях титана в условиях термического нагрева в потоке кислорода;
- изучение механизма формирования тонкопленочных гетероструктур, содержащих цирконий, титан, свинец и их оксиды на подложках монокристаллического кремния и титана при термообработке в атмосфере кислорода;
- изучение фазового состава и построение физико – химической модели механизма формирования оксидных пленок в зависимости от условий синтеза;
- синтез тонкопленочных твердых растворов цирконата - титаната свинца состава $Pb(Zr_{0,47}Ti_{0,53})O_3$, проявляющих нелинейные диэлектрические свойства.

Научная новизна:

- Установлено, что в процессе оксидирования в интервале температур 473–673 К тонких пленок циркония в структуре Zr/Si, полученных магнетронным напылением, формируются мелкодисперсные оксидные пленки ZrO_2 моноклиновой структуры.
- Впервые магнетронным способом сформированы тонкие пленки разбавленных твердых растворов в системе цирконий – титан в интервале концентраций титана 1,2 – 2,03 ат.% на монокристаллическом кремнии.
- Впервые экспериментально исследована кинетика оксидирования тонких пленок разбавленных твердых растворов в системе цирконий – титан и установлена область концентрации титана, в которой твердые растворы проявляют «аномальные» свойства, заключающиеся в существовании локальных экстремумов на зависимостях состав – свойство.
- Впервые методом двухступенчатого термического отжига в атмосфере кислорода тонкопленочной гетероструктуры, полученной магнетронным напылением металлических слоев циркония, титана и свинца, синтезированы тонкие пленки твердых растворов цирконата - титаната свинца на монокристаллическом кремнии и титановых подложках, проявляющие сегнетоэлектрические свойства.

- Выявлена взаимосвязь параметров процесса формирования, состава и свойств пленок цирконата - титаната свинца с конфигурацией межфазных границ исходных гетероструктур.

Практическое значение. Разработаны условия целенаправленного синтеза тонкопленочных структур цирконата - титаната свинца на монокристаллическом кремнии и титановых подложках, обладающих нелинейными свойствами, которые можно использовать для приборов функциональной электроники.

Достоверность результатов подтверждается применением в работе современных методов исследования, многократным повторением экспериментов и высокой степенью воспроизводимости результатов, а также совпадением частных случаев с ранее известными из литературы.

На защиту выносятся следующие положения:

- Методика формирования тонких пленок циркония и разбавленных твердых растворов цирконий - титан, основанная на использовании магнетронного напыления из простых и составных мишеней.
- Метод синтеза тонких пленок твердых растворов цирконата - титаната свинца на подложках монокристаллического кремния и титана, обладающих нелинейными свойствами, с температурой фазового перехода 663 К, заключающийся в двух- и многоступенчатом отжиге в потоке кислорода многослойной тонкопленочной гетероструктуры на основе циркония, титана и свинца.
- Механизм формирования твердых растворов цирконата - титаната свинца, заключающийся во взаимодействии металлических циркония и титана с оксидами свинца через промежуточные стадии, а также прямом взаимодействии оксидов металлов.
- Состав и электрофизические свойства тонких пленок, содержащих цирконат - титанат свинца, определяющиеся особенностями химического взаимодействия на межфазных границах свинец - цирконий - титан - кремний, свинец - цирконий - титан - титан и цирконий - свинец - титан при отжиге исходных гетероструктур в потоке кислорода.

Апробация работы. Основные результаты работы представлены и доложены на Proceedings of Fourth International Conference Single Crystal Growth and Heat & Mass Transfer (ICSC-01), (Obninsk, 2001), III Всероссийской конференции «Физико - химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах ФАГРАН - 2006» (Воронеж, 2006).

Публикации. Основное содержание работы изложено в 4 публикациях, в том числе 1 статья опубликована в рецензируемом научном журнале.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы, включающего 155 наименований. Работа изложена на 152 страницах основного текста, иллюстрирована 73 рисунками и содержит 14 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе диссертационной работы представлен анализ литературных данных по проблеме исследования.

Рассмотрены наиболее перспективные направления синтеза тонких пленок. Особое внимание уделено методам получения пленок в вакууме. Проведен сравнительный анализ способов получения тонкопленочных многокомпонентных гетероструктур на основе металлов и их оксидов, проявляющих нелинейные свойства. Оценены достоинства и недостатки различных методов формирования тонких пленок с точки зрения их простоты, надежности, воспроизводимости результатов. Обсуждены преимущества и обоснован выбор магнетронного способа получения тонкопленочных гетероструктур.

Далее приведены основные физико-химические и кристаллохимические свойства материалов, которые служили основой синтеза тонкопленочных гетероструктур. Проанализированы литературные данные по исследованиям процесса кристаллизации и механизмов формирования пленок цирконата - титаната свинца. Обсуждены особенности фазовых переходов первого рода и формирующейся при них доменной структуры, что в значительной мере определяет физические свойства сегнетоэлектрических кристаллов. Процессы, протекающие при фазовых переходах первого рода, носят универсальный характер и представляют большой научный и практический интерес. Показано, что исследование кинетики фазового перехода пироклор – перовскит важно как для формирования той или иной кристаллической структуры перовскитовой фазы, оказывающей непосредственное влияние на электрические параметры пленок, так и для выработки оптимальных технологических режимов образования фазы перовскита, в частности - для снижения температуры отжига пленок.

Особое внимание уделено нелинейным диэлектрическим свойствам тонких пленок на основе цирконата - титаната свинца. Рассмотрены исследования, посвященные анализу физической природы диэлектрической нелинейности пленочных сегнетоэлектриков и возможности их практического применения. Проведен сравнительный анализ электрофизических свойств пленок твердых растворов цирконата – титаната свинца, полученных различными способами. Отмечено, что важной проблемой физики сегнетоэлектрических тонких пленок является получение достоверной информации об их локальной структуре и электрических параметрах по толщине пленок, которые определяются особенностями кристаллизации материалов в тонких слоях и их взаимодействием с подложкой и окружающей атмосферой в процессе синтеза.

На основании анализа литературных данных сформулирован вывод: свойства тонких пленок в значительной степени определяются параметрами их структуры: размерами зерен, степенью пористости, состоянием границы раздела пленка – подложка. Особенно сильное влияние на электрические параметры пленок может оказывать наличие в приповерхностных областях пленок тонких прослоек фаз, не обладающих сегнетоэлектрическими свойствами. В качестве таких прослоек могут выступать области пленок, обедненные или обогащенные атомами кислорода и свинца в результате взаимодействия с окружающей газо-

вой атмосферой и с подложкой при термообработке в процессе кристаллизационного отжига.

Поэтому на первый план выдвигается изучение фазовых превращений, происходящих при термообработке в потоке кислорода, влияние подложки на стехиометрический состав и кристаллическую ориентацию пленки в зависимости от способа ее получения.

Во второй главе приведены основные экспериментальные методики, использованные в работе.

Осаждение тонких пленок осуществляли методом магнетронного напыления на установке УВН-2М. В качестве материала катода для напыления металлических пленок использовали мишени, изготовленные из циркония, титана и свинца с содержанием примесей не более 0,01 ат.%. Осаждение металлов производилось в едином технологическом цикле. Для осаждения слоя тонкопленочного твердого раствора цирконий - титан в качестве материала катода использовали составную мишень, изготовленную из циркония с добавлением титановых пластин. Толщина исходных металлических пленок задавалась током разряда (I_p) и временем напыления (t), которые определяли скорость осаждения материалов ($V_{ос}$). Технологические параметры напыления представлены в табл. 1. После напыления все образцы имели равномерную зеркальную поверхность. Количественный состав пленок определяли с помощью сканирующего рентгеновского микроанализатора JXA-840 с точностью до 0,01 ат.% и микрорентгеноспектральным анализом на микроскопе CamScan S4 с абсолютной погрешностью 0,1%.

Таблица 1. Режимы напыления тонкопленочных структур

Технологические параметры напыления	Zr	Ti	Pb	Zr ₁ Ti _{1-x}
I_p, A	0,7	0,7	0,25	0,7
U_p, B	400	500	600	450-500
$P_{Aт}, Па$	$0,267 \cdot 10^{-2}$	$0,267 \cdot 10^{-2}$	$0,267 \cdot 10^{-2}$	$0,267 \cdot 10^{-2}$
$V_{ос}, \text{нм/с}$	0,87	0,55	2,5	0,87

Для определения временных закономерностей формирования оксидных пленок и изучения фазового состава эксперименты по оксидированию тонкопленочных структур циркония и твердых растворов цирконий – титан проводили при атмосферном давлении в токе сухого кислорода в кварцевом реакторе печи резистивного нагрева с применением методики доокисления в интервале температур от 473 К до 673 К в течение 90 минут. Методика заключалась в последовательной термической обработке каждого образца в заданном температурном режиме с последующим измерением толщины через каждые пять минут. Это позволило максимально стандартизировать условия эксперимента, наблюдая равномерное изменение интерференционной окраски образцов.

Эксперименты по оксидированию тонкопленочных гетероструктур проводили при атмосферном давлении в потоке сухого кислорода в реакторе печи резистивного нагрева в интервале температур от 473 до 873 К с применением двух – и многоступенчатого отжига. Термическая обработка тонкопленочных структур $\text{Pb/Zr}_x\text{Ti}_{1-x}/\text{Si}$, $\text{Pb/Zr}_x\text{Ti}_{1-x}/\text{Ti}$ и Zr/Pb/Ti позволила установить температурно-временные закономерности формирования цирконата-титаната свинца на поверхности монокристаллического кремния и титана, а также проследить последовательность фазовых превращений в данных системах.

Толщину выращенных оксидных пленок в зависимости от температуры и времени оксидирования измеряли с помощью лазерного эллисометра марки ЛЭФ-3М-1. Оптические характеристики полученных пленок (ψ и Δ) измерялись при углах падения 45° , 55° , 65° до и после оксидирования. Погрешность измерений была не хуже $\pm 1,0$ нм. Толщину исследуемых пленок, а также коэффициенты преломления (n) и экстинкции (k) подложки и пленок определяли из решения обратной эллисометрической задачи комплексным методом Бокса.

Исследования фазового состава и структуры тонких пленок проводили методом рентгеновской дифракции на установке ДРОН-3М ($\text{CuK}\alpha$ - излучение, $\lambda = 0,154178$ нм). Диэлектрические свойства твердых растворов цирконата – титаната свинца изучали методом импедансной спектроскопии в диапазоне частот $10^2 - 5 \cdot 10^5$ Гц и температурном интервале 300 – 750 К с помощью импедансметра ВМ 507.

В третьей главе диссертационной работы приведены данные по исследованию процессов оксидирования тонких пленок циркония и разбавленных твердых растворов $\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}$, сформированных на поверхности монокристаллического кремния.

Исследование кинетики оксидирования тонкопленочного циркония в температурном интервале 473 – 673 К проводили по методике доокисления. В ходе экспериментов измеряли толщину выращенных оксидных пленок в зависимости от времени и температуры проведения процесса оксидирования. Основные результаты по оксидированию циркония в реакторе печи резистивного нагрева при атмосферном давлении кислорода представлены на рис. 1. Как видно, кинетические кривые довольно гладкие и не проявляют никаких особенностей в исследованных интервалах времени и температуры. Основной рост оксидной пленки происходит в первые пять минут оксидирования, затем скорость заметно снижается, и далее процесс практически достигает насыщения. Толщина оксидной пленки варьируется в зависимости от температуры в пределах от 52 до 354 нм.

Обработка результатов эксперимента проводилась в соответствии с линейно-параболическим кинетическим уравнением

$$L^2 + AL = Bt,$$

где L – толщина оксидной пленки,

A – константа, которую принято называть “реакционной”,

B – константа, которую принято называть “диффузионной”,

t – время окисления.

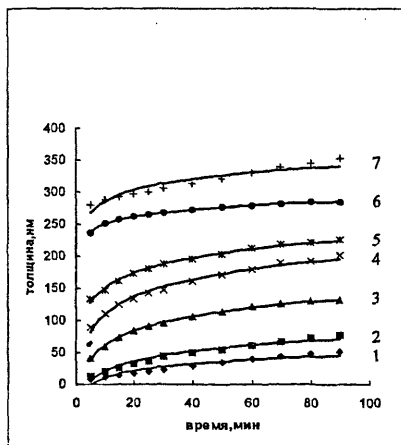


Рис. 1. Кинетические кривые оксидирования структуры Zr/Si в реакторе печи резистивного нагрева при температурах: 1 – 473 К, 2 – 498 К, 3 – 523 К, 4 – 573 К, 5 – 598 К, 6 – 623 К, 7 – 673 К.

В результате расчета кинетических параметров было показано, что контролирующей стадией в данном случае является транспорт реагентов к той или иной границе раздела, вычисленная эффективная энергия активации составила 20 кДж/моль. Эта величина согласуется с известными значениями энергий активации диффузии циркония и молекулярного кислорода в ZrO_2 .

Проведенные исследования по определению фазового состава методом рентгеновской дифракции оксидных пленок показали, что оксидирование тонких пленок циркония на монокристаллическом кремнии начинается с образования оксидов Zr_3O , Zr_3O_{1-x} , а при дальнейшем развитии процесса формируется диоксид циркония ZrO_2 моноклинной модификации.

Поскольку, основной методикой изучения кинетики оксидирования тонких пленок циркония был описанный выше способ доокисления, для обеспе-

чения корректности эллипсометрических данных необходимо было контролировать оптические параметры системы (n – коэффициент преломления, k – коэффициент экстинкции) на каждой временной точке отжига. При этом оказалось возможным проследить изменения в системе по мере роста оксидной пленки. Данные приведены в таблице 2.

Таблица 2. Зависимость оптических констант оксидных пленок циркония, полученных на структуре Zr/Si, от температуры

Оптические константы	Температура, К						
	473	498	523	573	598	623	673
n	1.978	2.05	2.083	2.166	2.279	2.398	2.215
k	0.244	0.24	0.193	0.175	0.18	0.256	0.172

Полученные значения оптических констант достаточно хорошо согласуются с известными литературными данными для оксида ZrO_2 . Это является косвенным подтверждением того, что оксидная пленка обладает моноклинной структурой. Сформированную пленку можно рассматривать как однослойную, которая представляет собой диоксид циркония ZrO_2 моноклинной модификации.

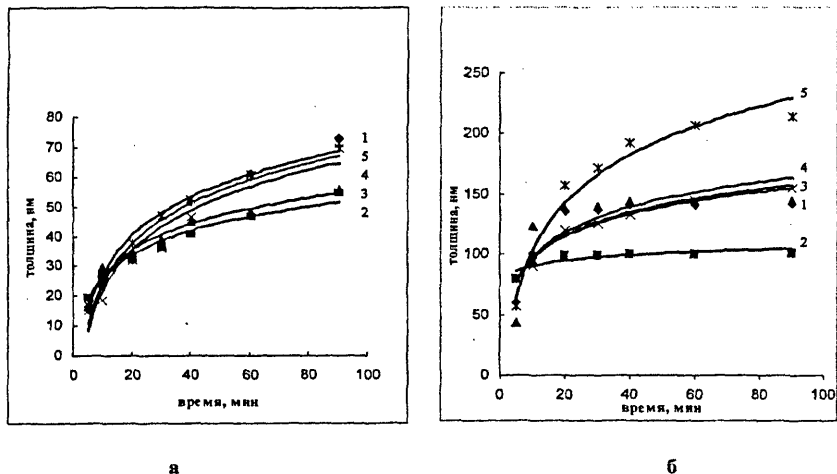


Рис. 2. Кинетические кривые оксидирования тонкопленочных структур Zr_xTi_{1-x}/Si разных составов в реакторе печи резистивного нагрева при температурах: 473 К (а), 673 К (б). Составы: 1 – 1,2 ат.% Ti, 2 – 1,48 ат.% Ti, 3 – 1,7 ат.% Ti, 4 – 1,73 ат.% Ti, 5 – 2,03 ат.% Ti.

Для выяснения механизма взаимодействия между цирконием и титаном проведены экспериментальные исследования процесса оксидирования тонкопленочных разбавленных твердых растворов на основе циркония, полученных методом магнетронного напыления на пластины монокристаллического кремния. Тонкие пленки разбавленных твердых растворов Zr_xTi_{1-x} были сформированы на поверхности монокристаллического кремния методом магнетронного напыления из композиционной мишени. Для исследований были выбраны пять составов с содержанием титана: 1,2, 1,48, 1,7, 1,73 и 2,03 атомных процентов. Оксидирование проводилось в печи резистивного нагрева в интервале температур от 473 К до 673 К в потоке кислорода. Исследованы временные закономерности формирования оксидных пленок на поверхности твердых растворов Zr_xTi_{1-x} , а также проведено изучение фазового состава полученных пленок.

В результате эксперимента по оксидированию тонких пленок системы цирконий - титан в интервале температур 473 – 673 К была получена серия кинетических кривых (рис. 2.). Кинетические кривые достаточно гладкие, что характерно для окисления металлов. На рис. 2 (а) представлены кинетические кривые оксидирования тонкопленочных структур Zr_xTi_{1-x}/Si в реакторе печи резистивного нагрева при температуре 473 К. Пленки, содержащие 1,2 ат.%; 1,73 ат.%; 2,03 ат.% титана, окислялись с большей скоростью, и толщина их через 90 минут составила 69 - 73 нм. Пленки составов 1,48 ат.%; 1,7 ат.% титана выросли до 55 нм. В исследуемом временном интервале оксидирование ещё не достигло насыщения, о чем свидетельствует форма кривых. На рис. 2 (б) представлены кинетические кривые оксидирования тонкопленочных структур Zr_xTi_{1-x}/Si при температуре 673 К. Из рисунка видно, что пленки составов 1,2; 1,7; 1,73

ат.% титана окисляются практически с одинаковой скоростью. Толщина выращенных в течение 90 минут пленок составляет 141, 145 и 155 нм соответственно. Скорость окисления пленок, содержащих 2,03 ат.% титана, значительно выше, и толщина их через 90 минут достигает 213 нм. Окисление пленок, содержащих 1,48 ат.% титана выходит на насыщение уже через 20 минут, о чем свидетельствует форма кинетической кривой. Толщина пленок при этом равна 100 нм.

В табл. 3 представлены кинетические параметры оксидирования тонких пленок цирконий – титан, рассчитанных по линейно-параболическому уравнению:

$$L^2 + 2 V_e \tau_r L = 2 V_e L_0 t,$$

где L - толщина оксидной пленки (нм), t - время оксидирования (мин),

L_0 - толщина "элементарного" слоя, подвергающегося самоорганизации (нм),

V_e - скорость переноса реагентов через оксидную пленку (нм/мин),

τ_r - время самоорганизации переходного слоя (мин).

Таблица 3. Кинетические параметры оксидирования твердых растворов цирконий – титан: V_e - средняя скорость переноса реагентов через оксидную пленку, τ_r - время самоорганизации переходного слоя, ЭЭА - эффективная энергия активации.

Состав, ат.%	T, K	V_e , нм/с	τ_r , с	ЭЭА, кДж/моль
Zr-98,8 Ti-1,2	473	31,3	0,1	6,4
	573	59,0	0,2	
	673	48,5	1,0	
Zr-98,52 Ti-1,48	473	12,0	0,7	5,9
	573	5,0	7,1	
	673	8,2	5,5	
Zr-98,3 Ti-1,7	473	12,6	0,7	14
	573	2,8	11,8	
	673	46,0	1,1	
Zr-98,27 Ti-1,73	473	31,0	0,1	11
	573	55,0	0,5	
	673	68,7	0,6	
Zr-97,97 Ti-2,03	473	27,4	0,1	27
	573	109,0	0,2	
	673	201,4	0,2	

Из данного кинетического уравнения были определены значения скорости переноса реагентов и времени самоорганизации переходного слоя, затем рассчитаны значения эффективной энергии активации для разных составов пленок, которая составляет от 5,9 до 27 кДж/моль. Максимальная величина энергии активации согласуется с известными для циркония литературными значениями. Это может свидетельствовать о том, что контролирующей стадией в данном случае является диффузия. В данной системе происходит одновременное окисление циркония и титана. Далее был проведен термодинамический

расчет реакций в системе цирконий – титан – кислород при температурах 473 – 673 К. При оксидировании исследуемых пленочных структур возможно протекание следующих взаимодействий:

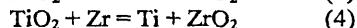
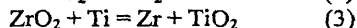


Таблица 4. Значения ΔG^0 реакций при температуре 673 К.

Реакция	$\Delta G^0_{673}, \text{ КДж/моль}$
$\text{Zr} + \text{O}_2 = \text{ZrO}_2$	-1117,8
$\text{Ti} + \text{O}_2 = \text{TiO}_2$	-890,54
$\text{ZrO}_2 + \text{Ti} = \text{Zr} + \text{TiO}_2$	146,02
$\text{TiO}_2 + \text{Zr} = \text{Ti} + \text{ZrO}_2$	-152,93

Результаты термодинамических расчетов, представленные в таблице 4, показали возможность осуществления взаимодействий по уравнениям (1), (2), (4). По изменению значений энергии Гиббса (ΔG^0_{673}) можно проследить последовательность превращений в данной системе. В первую очередь на поверхности исследуемых структур происходит окисление циркония ($\Delta G^0_{673} = -1117,8$ Кдж/моль), затем окисляется титан ($\Delta G^0_{673} = -890,54$ Кдж/моль), и наступает взаимодействие между оксидом титана и цирконием ($\Delta G^0_{673} = -152,93$ Кдж/моль), содержание которого преобладает. Взаимодействие между оксидом циркония и металлическим титаном энергетически невозможно ($\Delta G^0_{673} = +146,02$ Кдж/моль).

Таблица 5. Результаты рентгенофазового анализа оксидирования тонкопленочных структур цирконий – титан в течение 90 мин (в скобках указаны следы фаз, присутствующих в образце).

состав	Фазовый состав			
	до окисления	температура		
		473 К	573 К	673 К
Zr/Ti (98.8/1.2)	Zr	Zr, ZrO ₂ (TiO ₂)	ZrO ₂ (TiO ₂)	ZrO ₂
Zr/Ti (98.52/1.48)	Zr	Zr, ZrO ₂ (TiO ₂)	ZrO ₂ (TiO ₂)	ZrO ₂ (TiO ₂)
Zr/Ti (98.3/1.7)	Zr (Ti)	Zr, Ti, ZrO ₂ (TiO ₂)	ZrO ₂ (TiO ₂)	ZrO ₂
Zr/Ti (98.27/1.73)	Zr	Zr, ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂
Zr/Ti (97.97/2.03)	Zr	Zr, ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂ (TiO ₂)

Данные рентгенофазового анализа тонкопленочных структур $\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}/\text{Si}$ представлены в табл. 5. На всех образцах, оксидированных в течение 90 минут, обнаружены рефлексы, соответствующие цирконию, следовательно, металлическая пленка не проокисляется до конца. Из табл. 5 видно, что тонкопленочный

цирконий окисляется при температурах значительно ниже температур окисления тонкопленочного титана, поэтому на поверхности исследуемых образцов обнаруживается в основном моноклинная фаза ZrO_2 , что подтверждает проведенный расчет, согласно которому образование диоксида циркония термодинамически вероятнее, так как энергия Гиббса имеет наибольшее отрицательное значение.

Оптические параметры тонкопленочных структур Zr_xTi_{1-x} различных составов, измеренные на трех углах и рассчитанные в компьютерной программе Matlab, приведены в таблице 6.

Таблица 6. Зависимость оптических констант, полученных на структуре Zr_xTi_{1-x}/Si , от состава и температуры (n - коэффициент преломления, k - коэффициент экстинкции).

Оптические константы	Титан, ат.%				
	1,2	1,48	1,7	1,73	2,03
	T = 473 K				
n	2,8	2,1	2,03	2,1	2,0
k	0,26	0,34	0,41	0,37	0,44
	T = 573 K				
	n	2,6	2,6	2,8	3,8
	k	0,5	0,38	0,36	0,48
	T = 673 K				
	n	3,2	2,2	3,2	2,2
	k	0,36	0,36	0,33	0,5

На основании исследования оптических свойств тонких пленок разбавленных твердых растворов Zr_xTi_{1-x} установлено, что при содержании 1,7 ат.%

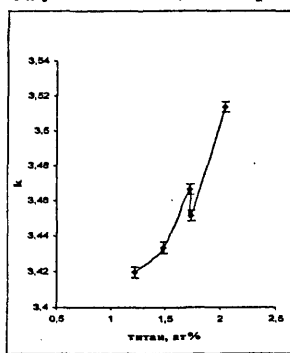
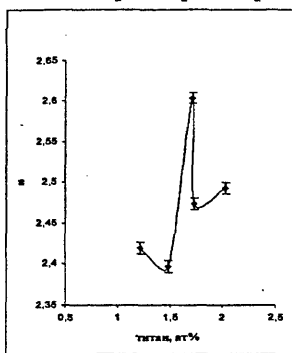


Рис. 3. Средние значения эффективных показателей преломления (n) и экстинкции (k) пленок твердых растворов цирконий – титан в зависимости от содержания титана.

титана существуют локальные экстремумы на зависимостях средних значений эффективных показателей преломления (n) и экстинкции (k) от содержания титана. Данные представлены на рис. 3. На рис. 4. представлена зависимость эффективной энергии активации про-

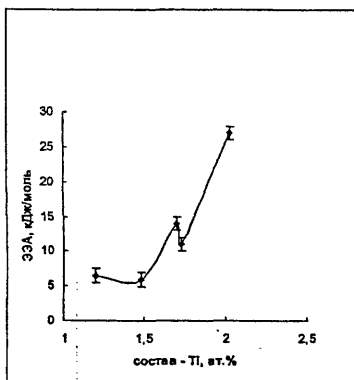


Рис. 4. Зависимость эффективной энергии активации процесса окислирования от содержания титана.

Рис. 4. Зависимость эффективной энергии активации процесса окислирования от содержания титана. Проведенные эксперименты показывают, что кинетика окислирования тонкопленочных твердых растворов на основе циркония описывается линейно-параболическим уравнением; состав, структура и оптические константы тонких оксидных слоев исследуемых объектов зависят от условий отжига и концентрации титана.

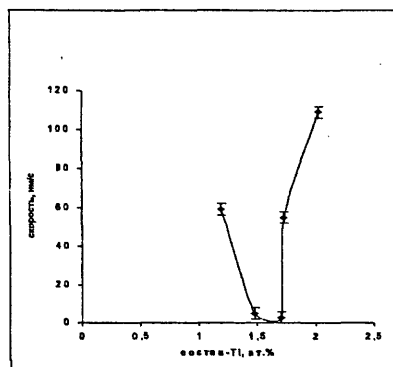


Рис. 5. Зависимость скорости окислирования тонких пленок Zr_xTi_{1-x} от содержания титана при 573 К.

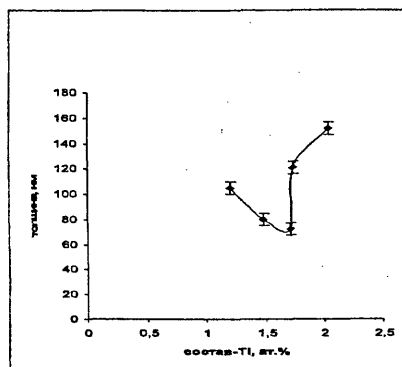


Рис. 6. Зависимость толщины оксидных пленок от содержания титана через 90 минут при температуре 573 К.

На основании проведенных исследований свойств и кристаллической структуры тонкопленочных разбавленных твердых растворов Zr_xTi_{1-x} на основе циркония нами было установлено, что при содержании титана 1,7 ат. % - существуют локальные экстремумы на зависимостях состав — свойство. Скорость

цесса окислирования от содержания титана в образцах тонкопленочных структур. Видно, что ЭА при увеличении содержания титана изменяется не монотонно, причем при содержании титана 1,7 ат.%, появляется экстремум. Данная аномальная точка наблюдается и на других зависимостях состав — свойство, представленных на рис. 5, 6. На рис. 5 показана зависимость скорости окислирования тонких пленок Zr_xTi_{1-x} от содержания титана при 573 К. На данной зависимости наблюдается резкое снижение скорости окисления при концентрациях титана 1,48 ат. % и 1,7 ат. %. На рис. 6 представлена зависимость толщины оксидных пленок от содержания титана через 90 минут при температуре 573 К. На данных зависимостях аномальная точка хорошо прослеживается при concentra-

оксидирования и эффективная энергия активации разбавленных твердых растворов Zr_xTi_{1-x} при содержании второго компонента, соответствующего «аномальной области», существенно изменяются, что связано с влиянием примеси второго компонента на процесс массопереноса ионов металла в реакционную область. Возникновение локальных экстремумов может быть объяснено взаимодействием атомов примеси с собственными точечными дефектами кристалла и формированием малочастичных кластеров.

В четвертой главе диссертационной работы представлены результаты исследования температурно - временных закономерностей формирования тонкопленочных твердых растворов цирконата – титаната свинца на поверхности монокристаллического кремния и титановых подложках, а также проведено изучение фазового состава полученных структур. Формирование пленок цирконата - титаната свинца происходило в процессе отжига тонкопленочных гетероструктур $Pb/Zr_xTi_{1-x}/Si$, $Pb/Zr_xTi_{1-x}/Ti$ и $Zr/Pb/Ti$, в которых пленки твердого раствора Zr_xTi_{1-x} получали из составной мишени. Осаждение осуществляли в вакуумной установке методом магнетронного напыления. После напыления все образцы имели равномерную зеркальную поверхность. Для получения однородности тонкопленочных образцов твердых растворов цирконий - титан на монокристаллическом кремнии проводился трехступенчатый гомогенизирующий отжиг в установке вакуумного отжига. Время отжига на каждой ступени составляло 60 минут, отжиг осуществлялся при температурах 473 К, 573 К и 673 К. На первом этапе были получены пять составов твердых растворов с различным содержанием циркония и титана. Для формирования пленок, проявляющих нелинейные свойства, интерес представляли структуры с содержанием циркония и титана в соотношении 47:53 ат.% соответственно.

Эксперименты по оксидированию тонкопленочных структур свинец - цирконий – титан проводили при атмосферном давлении в потоке сухого кислорода в реакторе печи резистивного нагрева, применяя многоступенчатый и двухступенчатый отжиг в интервале температур от 473 К до 873 К. Многоступенчатый отжиг заключался в последовательной термической обработке напыленных образцов при температурах 473, 673, 773, 873 К в течение 10 минут на каждом этапе. При двухступенчатом отжиге термическую обработку образцов проводили в течение 10 минут при температурах 473 и 873 К. Для исследований рентгеноструктурных характеристик частично отожженных пленок снималась дифракционная картина в интервале углов от 30° до 45° при комнатной температуре. На рис. 7 представлены дифрактограммы исходной структуры $Pb/Zr_{0,47}Ti_{0,53}/Si$ и образцов, подвергнутых многоступенчатому отжигу. Результаты позволяют проследить последовательность фазовых превращений в данной системе.

На рис. 7 (а,б) можно наблюдать, что на исходном и отожженном при 473 К образцах, присутствуют только линии свинца. Линии, соответствующие цирконию и титану, из-за мелкокристаллической структуры напыляемых металлов, отсутствуют. При температуре 673 К (рис. 7 в) происходит формирование оксидов $PbO_{(кр)}$, $ZrO_{2(мор)}$. Повышение температуры до 773 К приводит к появлению линий, соответствующих оксидам $PbO_{(ж)}$, $TiO_{2(внт)}$ и $PbTi_3O_7$ пирохлорной

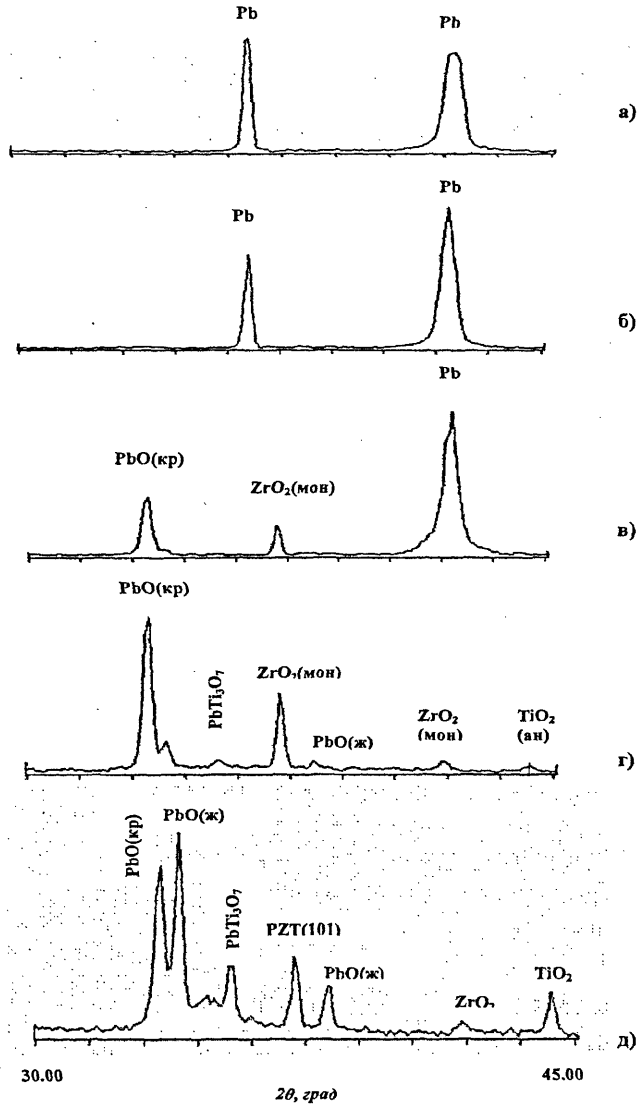


Рис. 7. Дифрактограммы исходной гетероструктуры $\text{Pb}/\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53}/\text{Si}$ (а) и пленок после отжига при температурах: 473 К (б), 673 К (в), 773 К (г), 873 К (д).

структуры, сохраняются линии $\text{PbO}_{(\text{кр})}$ и $\text{ZrO}_{2(\text{мон})}$ (рис. 7 г). При температуре 873 К в данной системе появляется линия твердого раствора перовскитовой структуры $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,47}\text{Ti}_{0,53})\text{O}_3$ (рис. 7 д).

Таким образом, процесс формирования сложной оксидной пленки начинается с образования оксидов свинца. С увеличением температуры возможны взаимодействия металлических циркония и титана с оксидами свинца через промежуточные стадии, а также прямое взаимодействие оксидов металлов с образованием цирконата - титаната свинца. Результаты рентгенофазового анализа тонкопленочных гетероструктур $\text{Pb}/\text{Zr}_{0,47}\text{Ti}_{0,53}/\text{Si}$, подвергнутых оксидированию, представлены в таблице 7. Данная таблица позволяет проследить эволюцию фазовых превращений, происходящую при многоступенчатом отжиге в потоке кислорода.

Процессы, протекающие в данной системе можно описать следующими превращениями, которые характеризуются отрицательными значениями свободной энергии Гиббса:

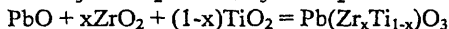
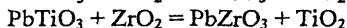
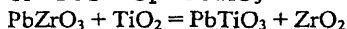
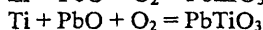
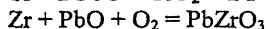
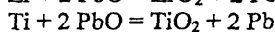
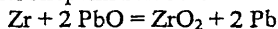


Таблица 7. Эволюция фазового состава в процессе оксидирования тонкопленочных гетероструктур $\text{Pb}/\text{Zr}_{0,47}\text{Ti}_{0,53}/\text{Si}$.

Температура оксидирования, К	Время оксидирования, мин	Преобладающая фаза	Следы фаз, присутствующих в образце
исходный	-	Pb	
473	10	Pb	
673	10	Pb, $\text{PbO}_{(\text{кр})}$	$\text{ZrO}_{2(\text{мон})}$
773	10	$\text{PbO}_{(\text{кр})}$, $\text{ZrO}_{2(\text{мон})}$	$\text{PbO}_{(\text{ж})}$, $\text{TiO}_{2(\text{анат})}$, PbTi_3O_7
873	10	$\text{PbO}_{(\text{кр})}$, $\text{PbO}_{(\text{ж})}$, PbTi_3O_7 , $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3(101)$	$\text{TiO}_{2(\text{анат})}$, $\text{ZrO}_{2(\text{мон})}$

Фазовые превращения в тонкопленочной структуре Zr-Ti-Pb-O в процессе двухступенчатой термообработки в потоке кислорода представлены в таблице 8. На рис. 8. приведены дифрактограммы образцов $\text{Pb}/\text{Zr}_{0,47}\text{Ti}_{0,53}/\text{Si}$ после двухступенчатого отжига. Результаты экспериментов позволяют утверждать, что формирование пленки цирконата - титаната свинца в процессе отжига тонкопленочной структуры $\text{Pb}/\text{Zr}_{0,47}\text{Ti}_{0,53}/\text{Si}$ происходит при температуре 873 К. Увеличение температуры термообработки приводило к частичному разрушению пленок.

Таблица 8. Результаты рентгенофазового анализа двухступенчатого отжига тонкопленочных структур $\text{Pb}/\text{Zr}_{0,47}\text{Ti}_{0,53}/\text{Si}$.

Температура оксидирования, К	Время оксидирования, мин	Преобладающая фаза	Следы фаз, присутствующих в образце
исходный	-	Pb	
473	10	Pb	$\text{PbO}_{(\text{кр})}$
873	10	$\text{PbO}_{(\text{ж})}$, PbTi_3O_7 , $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3(101)$	$\text{TiO}_{2(\text{анат})}$

Из таблицы видно, что наряду с оксидами металлов в пленках образуется твердый раствор цирконата – титаната свинца $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,47}\text{Ti}_{0,53})\text{O}_3$ перовскитовой структуры. На основании полученных результатов установлена зависимость между составом, структурой тонких оксидных слоев и условиями оксидирования, а также определен оптимальный режим формирования тонкопленочного

цирконата – титаната свинца на монокристаллическом кремнии.

Дальнейшие исследования были направлены на изучение особенностей формирования тонких пленок цирконата – титаната свинца на титановых подложках. Условия синтеза определены по результатам предыдущих исследований. На очищенные титановые подложки методом магнетронного напыления последовательно осаждали пленки твердого раствора $\text{Zr}_{0,47}\text{Ti}_{0,53}$ толщиной 200 нм, а затем пленки Pb толщиной 300 нм. Формирование цирконата – титаната свинца происходило в процессе двухступенчатого отжига при температурах 473 и 773 К тонкопленочной гете-

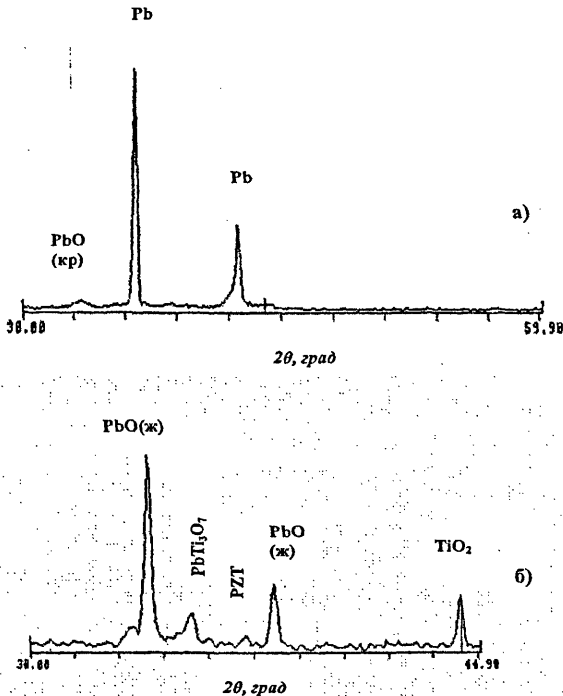


Рис. 8. Дифрактограммы структуры $\text{Pb}/\text{Zr}_{0,47}\text{Ti}_{0,53}/\text{Si}$ после отжига при температуре 473 К (а) и после двухступенчатого отжига при температурах 473 и 873 К (б).

роструктуры $\text{Pb/Zr}_{0,47}\text{Ti}_{0,53}\text{/Ti}$. Дифрактограмма пленки, полученной в результате эксперимента приведена на рис. 9. В результате отжига тонкопленочной ге-

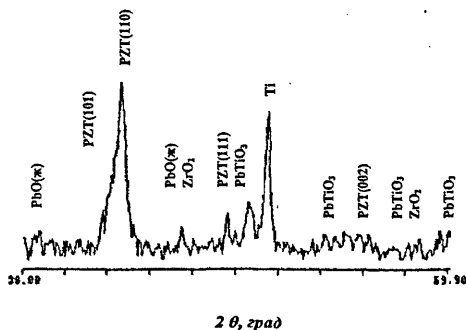


Рис. 9. Дифрактограмма структуры $\text{Pb/Zr}_{0,47}\text{Ti}_{0,53}\text{/Ti}$ после двухступенчатого отжига при температурах 473 и 773 К.

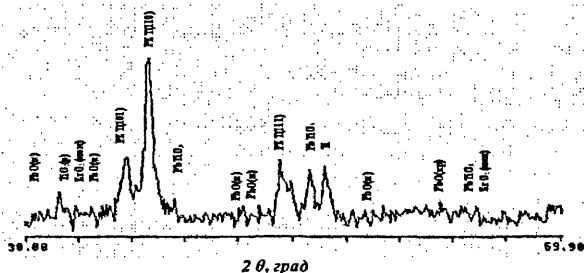


Рис. 10. Дифрактограмма пленки, полученной в результате двухступенчатого отжига в потоке кислорода структуры Zr/Pb/Ti .

тероструктуры $\text{Pb/Zr}_{0,47}\text{Ti}_{0,53}\text{/Ti}$ формируется пленка, в которой преобладает твердый раствор цирконата – титаната свинца перовскитовой структуры. А также присутствуют линии, соответствующие титанату свинца PbTiO_3 , оксидам свинца $\text{PbO}_{(\text{ж})}$ и циркония $\text{ZrO}_{2(\text{мон})}$. Рефлексы титана, присутствующие на дифрактограмме, принадлежат титановой подложке.

На следующем этапе исследований методом магнетронного напыления слоев металлов в едином технологическом цикле были сформированы пленки с межфазными границами Zr/Pb/Ti . На титановую поверхность напыляли свинец, а затем цирконий. Последовательность напыляемых металлических слоев выбрана таким образом для того, чтобы предотвратить испарение свинца в процессе термообработки. Эксперименты по оксидированию структур цирконий - свинец - титан проводили при атмосферном давлении в потоке сухого кислорода, применяя двухступенчатый отжиг при температурах 473 К и 773 К в течение 10 минут. В результате термической обработки в потоке кислорода многослойной тонкопленочной структуры на основе титана, свинца и циркония формируется гетерофазная пленка. На рис. 10. представлена дифрактограмма, при расшифровке которой были обнаружены линии твердого раствора перовскитовой структуры $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,47}\text{Ti}_{0,53})\text{O}_3$ (200), (101), (110), (111), титаната свинца PbTiO_3 (110), а также оксидов металлов PbO , ZrO_2 , TiO_2 . Рефлексы титана, присутствующие на дифрактограммах, принадлежат титановой подложке. Данный метод синтеза позволил сформировать гетерофазную пленку на основе твердого раствора $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ с включением титаната свинца и оксидов металлов.

Отличительной особенностью получения цирконата - титаната свинца на титановых подложках является отсутствие на поверхности пленок PbTi_3O_7 пирролорной структуры. Цирконат - титанат свинца формируется в результате двухступенчатого отжига при температуре 773 К, в отличие от результатов эксперимента на монокристаллическом кремнии.

Проведенные электрофизические измерения служат прямым подтверждением того, что сформированные пленки проявляют нелинейные свойства. Диэлектрические свойства полученных в работе образцов были изучены методом импедансной спектроскопии в диапазоне $10^2 - 5 \cdot 10^5$ Гц и температурном интервале 300 – 750 К. Характер зависимостей диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь от температуры на различных частотах имел типичный для сегнетоэлектриков вид, свидетельствующий о наличии сегнетоэлектрического фазового перехода. Анализ поведения мнимой части электрического модуля позволил предположить наличие двух механизмов релаксации. В результате расчетов была определена энергия активации компоненты проводимости по постоянному току в парафазе.

На рис. 11 (а) представлена зависимость электрической емкости C образца от температуры для трех значений частот измерительного поля (5, 50 и 500 кГц). Из рисунка видно, что с увеличением температуры дисперсия резко увеличивается, происходит рост C , причем вблизи 663 К имеет место локальный максимум, особенно хорошо заметный на частоте 5 кГц. С увеличением частоты максимум размывается. Можно считать, что данный максимум связан с сегнетоэлектрическим фазовым переходом. Это подтверждается максимумами тангенса угла диэлектрических потерь на тех же частотах, но немного смещенных по шкале температур в сторону меньших значений – такое поведение характерно для сегнетоэлектриков (рис. 11 б).

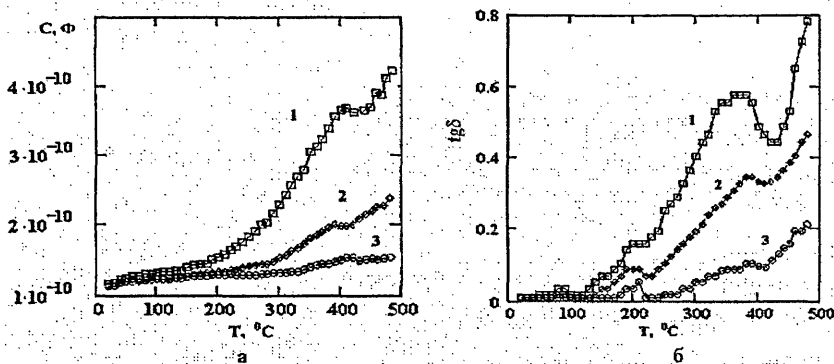


Рис. 11. Температурные зависимости электроемкости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) пленочного образца ЦТС, полученные на различных частотах измерительного поля: 1 – 5 кГц, 2 – 50 кГц, 3 – 500 кГц.

Следует отметить наличие максимумов $\text{tg}\delta$ около 473 К, что совпадает с литературными данными для диэлектрических потерь в монокристаллическом

титанате свинца. Если воспользоваться фазовой диаграммой для твердого раствора титанат свинца – цирконат свинца, то переход из тетрагональной фазы в кубическую при 663 К соответствует, примерно, 57% PbTiO_3 . Дополнительная информация о механизмах релаксации была получена из поведения комплексного электрического модуля $1/\epsilon^* = M^* = M' + jM''$. На рис. 12. представлена зависимость мнимой части электрического модуля от частоты для различных

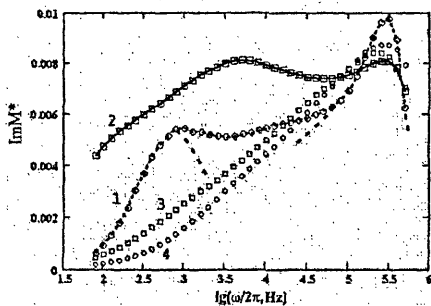


Рис. 12. Зависимость мнимой части электрического модуля от частоты измерительного поля для различных значений температуры: 1 – 373 К, 2 – 573 К, 3 – 673 К, 4 – 753 К. Кривая 1 разбивается на два максимума, обозначенных штрих-линией.

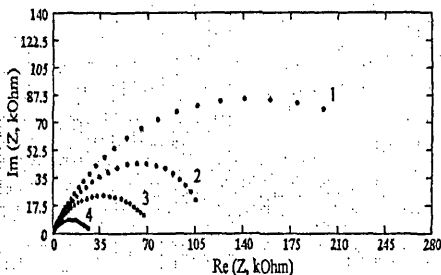


Рис. 13. Годограф импеданса образца для различных температур в парафазе: 1 – 673 К, 2 – 703 К, 3 – 723 К, 4 – 753 К.

температур. Из рисунка видно, что имеют место два максимума: первый сильно размыт, смещается при увеличении температуры и практически исчезает на фоне другого при $T > 673$ К; положение второго слабо зависит от температуры и он хорошо различим во всем температурном интервале. На рис. 13 представлен годограф в комплексной плоскости импеданса исследуемого образца для тех же значений температуры выше точки фазового перехода. Вид диаграммы (рис. 13) соответствует параллельному соединению эквивалентных емкости и сопротивления исследуемого образца и отражает элемент цепи с максимальным импедансом. Экстраполируя кривые до пересечения с действительной осью, можно получить значения эквивалентного сопротивления на постоянном токе для данных значений температуры. Предполагая, что температурная зависимость проводимости носит экспоненциальный характер $1/R \sim \exp(-E_a/kT)$, и представив ее в координатах Аррениуса, определяем энергию активации (E_a).

На частотных зависимостях мнимой части импеданса в слабых полях для пленочных образцов в области парафазы (рис. 14 а) максимумы $\text{Im}Z(\omega)$ смещаются с ростом температуры в область больших частот, что указывает на релаксационный процесс. $1/\omega_{\text{max}}$ определяет время релаксации для данного механизма поляризации, поэтому на основании формулы $\tau \sim \exp(U/kT)$ может быть рассчитана энергия активации (U).

В нашем случае значения энергии активации переноса на постоянном токе и энергии активации релаксационного процесса совпадают в пределах по-

грешности эксперимента: $E_a = U = 1.29 \pm 0.05$ эВ, что указывает на единый механизм. Универсальность этого механизма наглядно проявляется, если результаты представить безразмерными величинами, а именно: безразмерным сопротивлением $\text{Im}Z/R$ и безразмерной частотой $\omega/\omega_{\text{max}}$, как это сделано на рис. 14 (б). Такое поведение измеряемых величин отражает тот факт, что единый активационный прыжковый механизм несет ответственность как за процессы переноса заряда на переменном и постоянном токах, так и за релаксационные процессы поляризации.

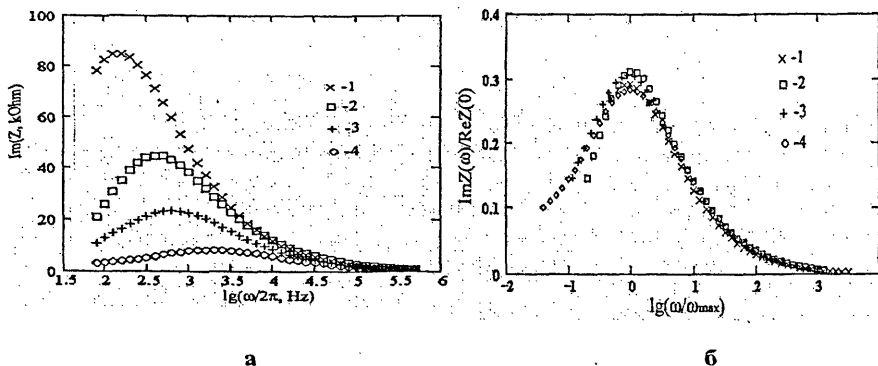


Рис. 14. Зависимость мнимой составляющей импеданса от частоты для пленок ЦТС в нормальных (а) и приведенных (б) координатах для различных температур: 1 – 673 К, 2 – 703 К, 3 – 723 К, 4 – 753 К.

В целом, из представленных данных можно сделать вывод о наличии двух механизмов, определяющих диэлектрическое поведение пленок: это спонтанная поляризация в сегнетофазе и миграционная поляризация, связанная с прыжковым характером движения носителей заряда по локализованным состояниям.

В результате, методом двухступенчатой термической обработки в атмосфере кислорода тонкопленочной структуры, полученной магнетронным напылением металлических слоев циркония, титана и свинца, синтезированы пленки цирконата - титаната свинца, проявляющие сегнетоэлектрические свойства, исчезающие при переходе из сегнетофазы в парафазу вблизи $T_c = 663$ К. При этом в каждой фазе преобладает свой релаксационный механизм: смещение доменных стенок с энергией активации 0.17 эВ при $T < T_c$ и универсальный прыжковый перенос с энергией активации 1.29 эВ при $T > T_c$.

На основании полученных в работе результатов установлена зависимость состава и диэлектрических свойств тонких пленок, содержащих цирконат - титанат свинца, от особенностей химического взаимодействия на межфазных границах цирконий - титан - свинец при отжиге исходных гетероструктур в потоке кислорода.

В случае структуры свинец - цирконий - титан - кремний оксиды свинца, которые формируются на внешней границе раздела, не только не препятствуют

проникновению кислорода к нижним слоям, а, наоборот, передают кислород цирконию и титану за счет восстановления оксида свинца металлическими титаном и цирконием. Так как оксидирование осуществляется в потоке кислорода, происходит многократное окисление свинца и передача кислорода. Часть титана остается в металлическом состоянии, что обеспечивается с одной стороны оксидированием внешнего слоя свинца, а с другой – диффузией кремния в титан, которая может блокировать каналы для диффузии кислорода в титан. В случае структуры свинец - цирконий - титан - титан температура формирования цирконата – титаната свинца снижается на 100 К, формируются гетероструктуры на основе цирконата – титаната свинца, титаната свинца с избытком оксидов циркония, титана и свинца, проявляющие ярко выраженные сегнетоэлектрические свойства. В случае структуры цирконий - свинец - титан происходит практически независимое формирование оксидов циркония, титана и свинца на титане с последующим их взаимодействием с образованием цирконата - титаната свинца. Это приводит к тому, что в конечном состоянии гетероструктура наряду с цирконатом - титанатом свинца содержит оксиды циркония, титана и свинца и проявляет в целом диэлектрические свойства. Показано, что изменяя тип подложки и конфигурацию межфазных границ, можно управлять синтезом пленок, образующихся при термообработке гетероструктур, содержащих цирконий, титан и свинец на монокристаллическом кремнии и титановых подложках.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Эксперименты по оксидированию тонких пленок циркония на монокристаллическом кремнии показали, что формирование диоксида циркония происходит в несколько стадий. На первых стадиях происходит образование оксидов Zr_3O , Zr_3O_{1-x} , а при дальнейшем развитии процесса формируется диоксид циркония ZrO_2 моноклинной модификации. Эффективная энергия активации процесса оксидирования циркония в температурном интервале 473 - 673 К составляет 20 кДж/моль, что соответствует значению энергии активации диффузии циркония в ZrO_2 .

2. Магнетронный способ напыления с использованием составной мишени позволяет сформировать тонкие пленки разбавленных твердых растворов Zr_xTi_{1-x} на монокристаллическом кремнии с содержанием второго компонента до 2,03 ат.% титана, которые характеризуются высокой степенью однородности. При окислении твердых растворов Zr_xTi_{1-x} в тонкопленочном состоянии зафиксирован экстремум на зависимостях состав - свойство при концентрации титана 1,7 ат.%. Зависимость скорости формирования оксидной пленки от состава при концентрациях титана 1,7 ат.% имеет немонотонный характер, что связано с изменением характера влияния массопереноса ионов металла в реакционную область за счет изменения коэффициента диффузии вследствие изменения структуры твердых растворов, связанных с возникновением комплексов собственная вакансия - примесный атом. Это подтверждается зависимостью эффективной энергии активации процесса оксидирования от концентрации титана. Возникновение экстремумов на зависимостях состав - свойство для разбавленных твердых растворов вблизи чистого компонента может быть интерпретировано на основе рассмотрения процессов взаимодействия атомов приме-

си с собственными дефектами в матрице основного компонента с образованием малочастичных кластеров. При увеличении концентрации примеси число кластеризованных атомов уменьшается, а затем стабилизируется.

3. Показано, что оптимальные условия синтеза для формирования поликристаллических пленок на основе цирконата - титаната свинца, обладающих полным набором электрофизических свойств, заключаются в двухступенчатой термообработке гетероструктур $\text{Pb/Zr}_x\text{Ti}_{1-x}/\text{Si}$, $\text{Pb/Zr}_x\text{Ti}_{1-x}/\text{Ti}$ и Zr/Pb/Ti в потоке кислорода (при $T_1 = 473 \text{ K}$, $t = 10 \text{ мин}$ и $T_2 = 873 \text{ K}$, $t = 10 \text{ мин}$ на монокристаллическом кремнии, при $T_1 = 473 \text{ K}$, $t = 10 \text{ мин}$ и $T_2 = 773 \text{ K}$, $t = 10 \text{ мин}$ на титановых подложках). Механизм взаимодействия компонентов в исследуемых гетероструктурах, определяемый конфигурацией межфазных границ и выбором подложки, основан на активной роли металлического титана.

4. Разработан метод синтеза пленок цирконата - титаната свинца на кремнии и титановых подложках, который позволил направленно синтезировать пленки цирконата - титаната свинца, обладающие полным набором нелинейных свойств и сегнетоэлектрическим фазовым переходом при $T = 663 \text{ K}$. При этом все параметры сегнетоэлектрической пленки близки к таковым для объемных образцов цирконата - титаната свинца.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Khoviv A.M. Mechanism and growth kinetics of thin polycrystalline films of Cu, Ni, Ti and Zr oxides / A.M. Khoviv, V.N. Khoviv, I.N. Nazarenko, E.N. Udodova, I.E. Shramchenko // Single cristal growth and heat & mass transfer. - 2001. - V.1. - P. 234-243.
2. Шрамченко И.Е. Оксидирование тонких пленок циркония на монокристаллическом кремнии / Ю.П. Афиногенов, В.Н. Ховив, И.Е. Шрамченко // Конденсированные среды и межфазные границы. - 2002. - Т. 4, № 3. - С. 260-262.
3. Шрамченко И.Е. Последовательность фазовых превращений тонкопленочных структур в системе цирконий - титан - свинец - кислород / И.Е. Шрамченко // Вестник ВГУ, Серия: Химия. Биология. Фармация. - 2006. - № 1. - С. 77-79.
4. Шрамченко И.Е. Особенности формирования тонких пленок цирконата - титаната свинца / И.Е. Шрамченко, А.М. Ховив // III Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах ФАГРАН-2006» Воронеж, 8 - 14 октября 2006 г. - С. 659-661.

