

05;12

Особенности поведения конденсаторных структур на основе пленок цирконата-титаната свинца с избытком оксида свинца

© В.П. Афанасьев, Г.Н. Мосина, А.А. Петров,
И.П. Пронин, Л.М. Сорокин, Е.А. Тараканов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
С.-Петербургский государственный
электротехнический университет "ЛЭТИ"
E-mail: pronin@inprof.ioffe.rssi.ru

Поступило в Редакцию 1 февраля 2001 г.

В тонкослойных конденсаторных структурах на основе тонких пленок цирконата-титаната свинца (ЦТС) изучено влияние избыточного свинца на микроструктуру и сегнетоэлектрические свойства пленок. Показано, что избыток свинца в виде оксида свинца локализуется на межзеренных границах и интерфейсах пленки с нижним и верхним платиновыми электродами и может приводить к появлению внутреннего электрического поля и самополяризации пленок ЦТС. Предполагается, что возникновение самополяризации связано с образованием объемного заряда разной плотности на нижнем и верхнем интерфейсах сегнетоэлектрической пленки.

Тонкие сегнетоэлектрические пленки свинецсодержащих оксидов со структурой перовскита являются основой современных микромеханических, пироэлектрических и других сенсорных устройств [1]. При создании этих пленок одной из важнейших проблем, связанной с высокой летучестью оксида свинца, является получение однофазной перовскитовой структуры (без примесей аморфной фазы или пирохлорной фазы, температура кристаллизации которой ниже температуры кристаллизации перовскитовой фазы) [2–4]. В частности, при осаждении пленок методом ВЧ магнетронного распыления наиболее распространенным приемом, обеспечивающим получение однофазных пленок, является использование керамических мишеней с избытком оксида свинца (PbO) или мозаичных мишеней [5–6]. Аналогично

при приготовлении пленок химическими методами (золь-гель, CVD, MOD и т.д.) в исходные растворы добавляют компоненту, содержащую избыточный свинец. Однако в этом случае сохраняется проблема контроля концентрации и распределения избыточного оксида свинца, а характер влияния PbO на сегнетоэлектрические свойства тонких пленок до сих пор подробно не исследован [7–8]. Поэтому целью данной работы являлось изучение влияния избытка свинца в тонких сегнетоэлектрических пленках цирконата-титаната свинца $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (ЦТС) на их микроструктуру и свойства.

В работе исследовались пленки ЦТС толщиной до $1\ \mu\text{m}$, полученные методом ВЧ магнетронного распыления керамических мишеней, описанным в [9]. Распыляемые мишени соответствовали составам с $x = 0.54$ и 0.40 , содержащим избыток $10\ \text{mol.}\%$ PbO, а также стехиометрическому составу с $x = 0.54$. Осаждение пленок проводилось на кремниевые подложки с нижним платиновым электродом и адгезионным титановым подслоем при температуре подложки 130°C . Кристаллизация в перовскитовую фазу полученных аморфных пленок проводилась путем их термообработки на воздухе при температуре 550°C в течение одного часа.

Кристаллическая структура пленок определялась методами рентгенодифракционного анализа ("Дрон-2") и просвечивающей электронной микроскопии (JEM-7A). Распределение элементного состава по толщине изучалось методом Оже-спектроскопии (ЭКО-3). Влияние состава мишеней на электрофизические параметры пленок ЦТС изучалось по петлям диэлектрического гистерезиса и $C-V$ характеристикам на конденсаторных структурах с платиновыми электродами. Исследование распределения поляризации по толщине пленки проводилось путем измерения частотно-зависимого пироэлектрического тока с помощью метода модуляции лазерного излучения (LIMM) [10].

Осаждение ЦТС пленок при низких температурах подложки позволяло получать пленки по составу, близкому к составу распыляемой мишени [9]. Поэтому, учитывая относительно невысокую температуру термообработки пленок (550°C), можно было ожидать, что состав осаждаемых пленок в целом соответствовал составу распыляемых мишеней.

Рентгенодифракционный анализ исследуемых пленок показал, что все пленки имеют поликристаллическую перовскитовую структуру, без примесей пирохлорной фазы, с преимущественной ориентацией кристаллитов в направлении [111].

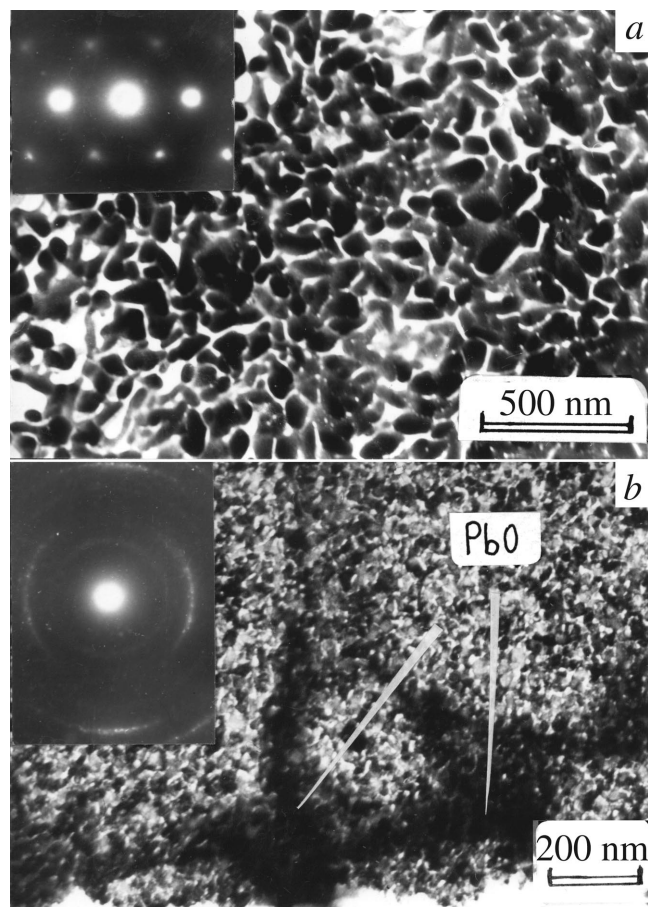


Рис. 1. Микрофотографии пленок ЦТС, осажденных на подложки распылением мишеней стехиометрического состава: *a* — $\text{PbZr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46}\text{O}_3$, *b* — $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3 + 10\% \text{PbO}$, полученные в просвечивающем электронном микроскопе, и соответствующие им электронограммы.

На рис. 1 приведены микрофотографии пленок ЦТС и соответствующие им электронограммы. Пленка, полученная распылением стехиометрической мишени с $x = 0.54$ (рис. 1, *a*), после термообработки имеет

размеры кристаллитов в плоскости пленки 50–80 nm, а ее электронограмма характерна для монокристаллических пленок с ориентацией [111]. Электронограммы пленок, полученных распылением мишеней с избытком свинца, представляют собой сочетание дуг и отдельных пятен, что свидетельствует о наличии текстуры в поликристаллических пленках. Сравнительный анализ полученных результатов рентгенодифракционного анализа и микродифракции с данными литературы [11] позволяет предположить, что все исследованные пленки имеют столбчатую структуру кристаллитов, простирающуюся на всю толщину пленки.

Пленки, полученные распылением мишеней, содержащих избыток свинца, имеют меньшие размеры кристаллитов с пленками стехиометрического состава (рис. 1, *b*). На микрофотографиях можно видеть равноосные включения на межкристаллитных границах и в приповерхностных областях пленок, которые мы связываем с выделением фазы PbO. Так, пленка, полученная распылением мишени $x = 0.40 + 10\% \text{PbO}$, характеризуется размером кристаллитов в плоскости пленки — 20–30 nm. На отдельных участках поверхности пленки можно наблюдать области, электронограммы которых представляют собой диффузные (гало) кольца, соответствующие аморфной или ультрадисперсной фазе PbO. Это является дополнительным подтверждением неомогенности пленок ЦТС, сформированных при термообработке аморфных пленок нестехиометрического состава.

Можно полагать, что формирование перовскитовой фазы в результате термообработки при 550°C сопровождается вытеснением избыточного оксида свинца не только на границы кристаллитов и поверхность пленки, но и на границу пленки с нижним электродом. Подтверждением сделанного предположения могут служить результаты исследований профилей распределения элементов по толщине пленок ЦТС (рис. 2), которые проводились методом электронной Оже-спектроскопии. Согласно рис. 2, *a*, в пленках, полученных распылением стехиометрической мишени ($x = 0.54$), распределение свинца по толщине однородно, а на границе раздела с нижним электродом убывает до 0 и хорошо коррелирует с убыванием Zr и Ti. В то же время для пленок, полученных распылением мишеней с избытком свинца, в частности для $x = 0.54 + 10\% \text{PbO}$, наблюдается увеличение концентрации свинца как на свободной поверхности пленки, так и на интерфейсе между пленкой и нижним электродом (рис. 2, *b*).

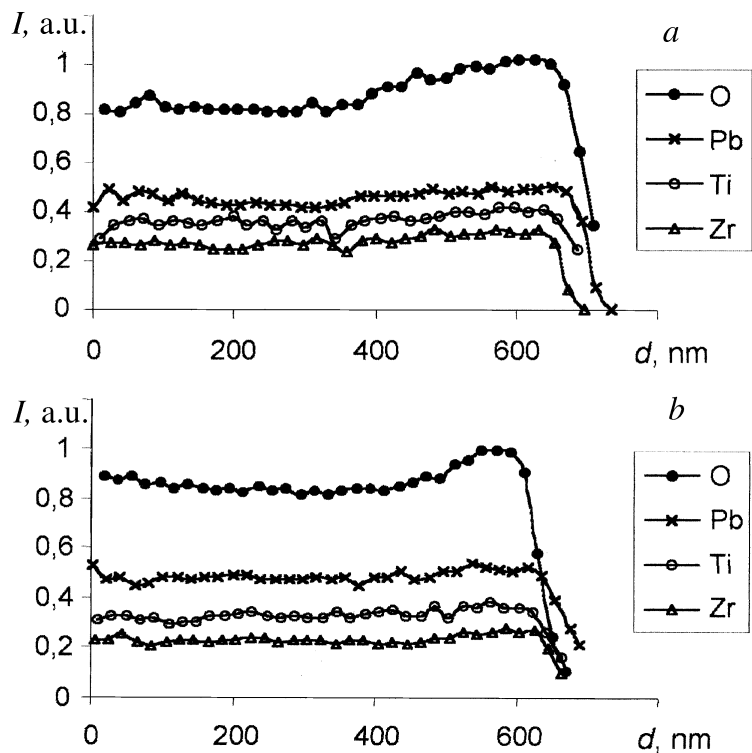


Рис. 2. Профили распределения элементов по толщине пленок ЦТС, полученных распылением стехиометрической мишени $\text{PbZr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46}\text{O}_3$ (a) и мишени с избытком свинца $\text{PbZr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46}\text{O}_3 + 10\% \text{PbO}$ (b).

Таким образом, в пленках, содержащих избыточный свинец, на интерфейсах с нижним и верхним электродами присутствуют переходные слои, обогащенные PbO . Наличие таких слоев позволяет интерпретировать особенности поведения конденсаторных структур на основе пленок ЦТС, полученных распылением стехиометрической и нестехиометрической мишеней. Эти особенности проявляются при исследовании петель диэлектрического гистерезиса (рис. 3) и $C-V$ характеристик соответствующих пленок [12].

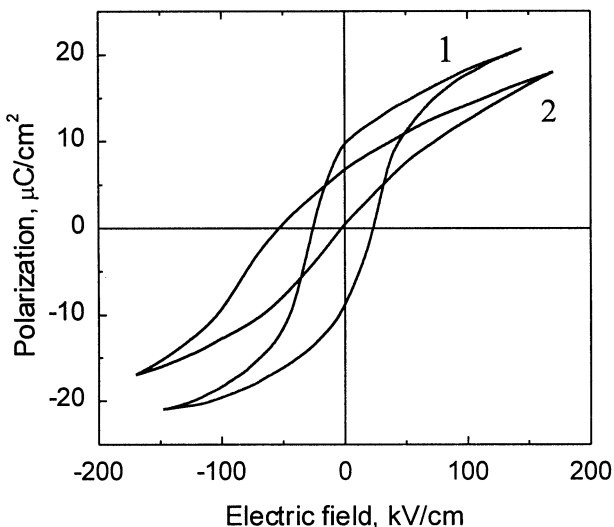


Рис. 3. Петли диэлектрического гистерезиса пленок ЦТС, полученных распылением стехиометрической мишени $\text{PbZr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46}\text{O}_3$ (1) и мишени с избытком свинца $\text{PbZr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46}\text{O}_3 + 10\% \text{PbO}$ (2).

Характерным отличием петель гистерезиса и $C-V$ характеристик конденсаторных структур на основе пленок с избытком свинца является их асимметрия относительно знака приложенного электрического поля, обусловленная наличием встроенного заряда на интерфейсах. Так, петля диэлектрического гистерезиса пленки ЦТС, полученной распылением стехиометрической мишени, симметрична (рис. 3, кривая 1), а для пленки, полученной распылением мишени с избытком свинца, наблюдается ее асимметрия (рис. 3, кривая 2). Это свидетельствует о наличии встроенного поля в пленке, обусловленного преобладающим отрицательным поверхностным зарядом на нижней границе раздела, по-видимому, связанным с кислородными вакансиями в ЦТС и PbO вблизи границы раздела. В свою очередь, одной из причин появления этих вакансий следует считать существование включений PbO . Величина встроенного электрического поля в пленках ЦТС микронной толщины, определенная по смещению петель гистерезиса и $C-V$, может превышать 30–40 kV/cm .

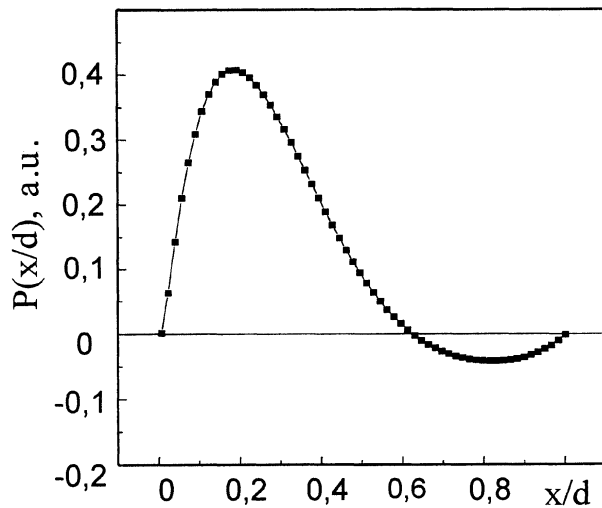


Рис. 4. Профиль распределения поляризации $P(x/d)$ по толщине d для пленки ЦТС, полученной распылением мишени с избытком свинца $\text{PbZr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46}\text{O}_3 + 10\% \text{PbO}$.

Как ранее отмечалось (рис. 1, 2, *b*), фаза PbO может присутствовать на границах с верхним и нижним электродами. Однако условия формирования интерфейса на нижнем и верхнем электродах существенно различаются. Так, термообработка (и кристаллизация) перовскитовой фазы пленок ЦТС проводится при наличии только нижнего электрода. Поэтому естественно ожидать, что на нижнем интерфейсе пленки имеет место более высокая плотность заряженных поверхностных состояний, чем на верхнем интерфейсе.

Эти заряды могут приводить к самополяризации пленки ЦТС и, как видно из профилей распределения поляризации (рис. 4), даже к появлению встречно-поляризованных приэлектродных областей. Сравнительный анализ совокупности результатов исследований пленок, полученных распылением мишеней стехиометрического состава и с избытком PbO , позволяет считать, что избыточный оксид свинца играет определяющую роль в процессе формирования встроенного поля.

Таким образом установлено, что в тонкопленочной конденсаторной структуре на основе тонких пленок ЦТС избыточный свинец в виде оксида свинца вытесняется на границы раздела с нижним и верхним электродами и в межкристаллитные прослойки. Предполагается, что оксид свинца приводит к появлению кислородных вакансий, заряжающих отрицательно приэлектродные области пленки ЦТС. Это может приводить к самополяризации пленки и даже к появлению встречно-поляризованных приэлектродных областей.

Авторы благодарят Н.В. Зайцеву за проведение рентгенодифракционного анализа пленок ЦТС.

Работа поддержана грантом Минобразования России.

Список литературы

- [1] Polla D.L. // *Microelectronic Engineering*. 1995. V. 29. P. 51–58.
- [2] Wang Zh-J., Maeda R., Kikuchi K. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1999. 38. № 9B. P. 5242–5345.
- [3] Klee M., De Veirman A., Taylor D.J. et al. // *Integr. Ferroelectrics*. 1994. V. 4. P. 197–206.
- [4] Kwok C.K., Desu S.B., Vijay D.P. // *Ferroelectrics Lett.* 1997. V. 16. P. 143–156.
- [5] Krupanidhi S.B. // *Integr. Ferroelectrics*. 1992. V. 1. P. 161–180.
- [6] Sreenivas K., Sayer M. // *J. Appl. Phys.* 1988. V. 64. P. 1484–1493.
- [7] Song Zh., Ren W., Zhang L., Lin Ch. // *Thin Solid Films*. 1999. V. 353. P. 25–28.
- [8] Yamakawa K., Arisumi O., Okuwada K. et al. // *Proc. of Eleventh IEEE Intern. Symp. on Applications of Ferroelectrics*. Montreux, Switzerland, 1998. P. 159–162.
- [9] Афанасьев В.П., Богачев С.В., Зайцева Н.В. и др. // *ЖТФ*. 1996. Т. 66. № 6. С. 160–169.
- [10] Lang S.B. // *Ferroelectrics*. 1990. V. 106. P. 1105–1111.
- [11] Jones R.E. // *Solid State Technology*. Oct. 1997. P. 201–210.
- [12] Afanasjev V.P., Petrov A.A., Pronin I.P. et al. // *J. Phys.: Condens. Matter*, 2001 (in press).