

## Формирование и свойства пористых пленок цирконата-титаната свинца

© Д.С. Серегин, К.А. Воротилов, А.С. Сигов, Е.Н. Зубкова, Д.А. Абдуллаев, Н.М. Котова, А.С. Вишнеvский

Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики (МГТУ МИРЭА), Москва, Россия

E-mail: vorotilov@mirea.ru

Рассмотрены процессы формирования и свойства пористых керамических пленок цирконата-титаната свинца. Пористая структура, образуемая путем термодеструкции поливинилпирролидона (PVP) с молекулярной массой 29000, позволяет увеличить толщину пленок без растрескивания ( $\sim$  в 2 раза за одно нанесение при 20 wt.% PVP, при этом объемная пористость составляет 33%). Увеличение пористости приводит к снижению величины диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и при 20 wt.% PVP  $\epsilon = 432\text{--}456$  в зависимости от толщины пленки, что более чем в два раза меньше, чем в непористых пленках. Увеличение пористости сопровождается некоторым ростом величины остаточной поляризации в пленках, однако наблюдается изменение формы петли гистерезиса в области насыщения поляризации.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства образования и науки РФ.

### 1. Введение

Сегнетоэлектрические пленки цирконата-титаната свинца (PZT), сформированные золь-гель методом, благодаря своим высоким электрофизическим параметрам (диэлектрическая проницаемость, остаточная поляризация, пьезокоэффициент и др.) представляют большой интерес для современных электронных технологий, в частности, для пьезоэлектрических микроэлектромеханических систем (МЭМС) [1,2]. При формировании пленок PZT золь-гель методом типичная толщина слоя за одно нанесение составляет 20–40 nm и ограничена растрескиванием пленки в процессе сушки из-за возникающих механических напряжений при ее усадке [3]. Пленки формируют многократным нанесением слоев, и конечная толщина пленок обычно составляет 100–500 nm, в то время как для МЭМС применений требуются пленки с толщиной более 1  $\mu\text{m}$  [1]. Одним из эффективных способов увеличения толщины пленок является введение в пленкообразующий раствор PZT органического полимера (порогена), который увеличивает вязкость наносимого раствора и подвергается деструкции при отжиге, образуя пористую структуру. В работах разных авторов предлагается использовать такие порогены, как поливинилацетамид [4], полиэтиленгликоль [5], полиэтиленмин [6,7] и PVP [8–10]. Наиболее интересные материалы получены с использованием PVP, в зависимости от молекулярной массы (от 25 000 до 1 500 000) были получены пористые пленки PZT с улучшенными механическими свойствами [10]. Тем не менее, вопрос о влиянии вносимой пористой структуры на кристаллическую структуру и электрофизические свойства пленок остается недостаточно изученным. В настоящей работе проведены исследования электрофизических свойств пленок PZT различной толщины и пористости.

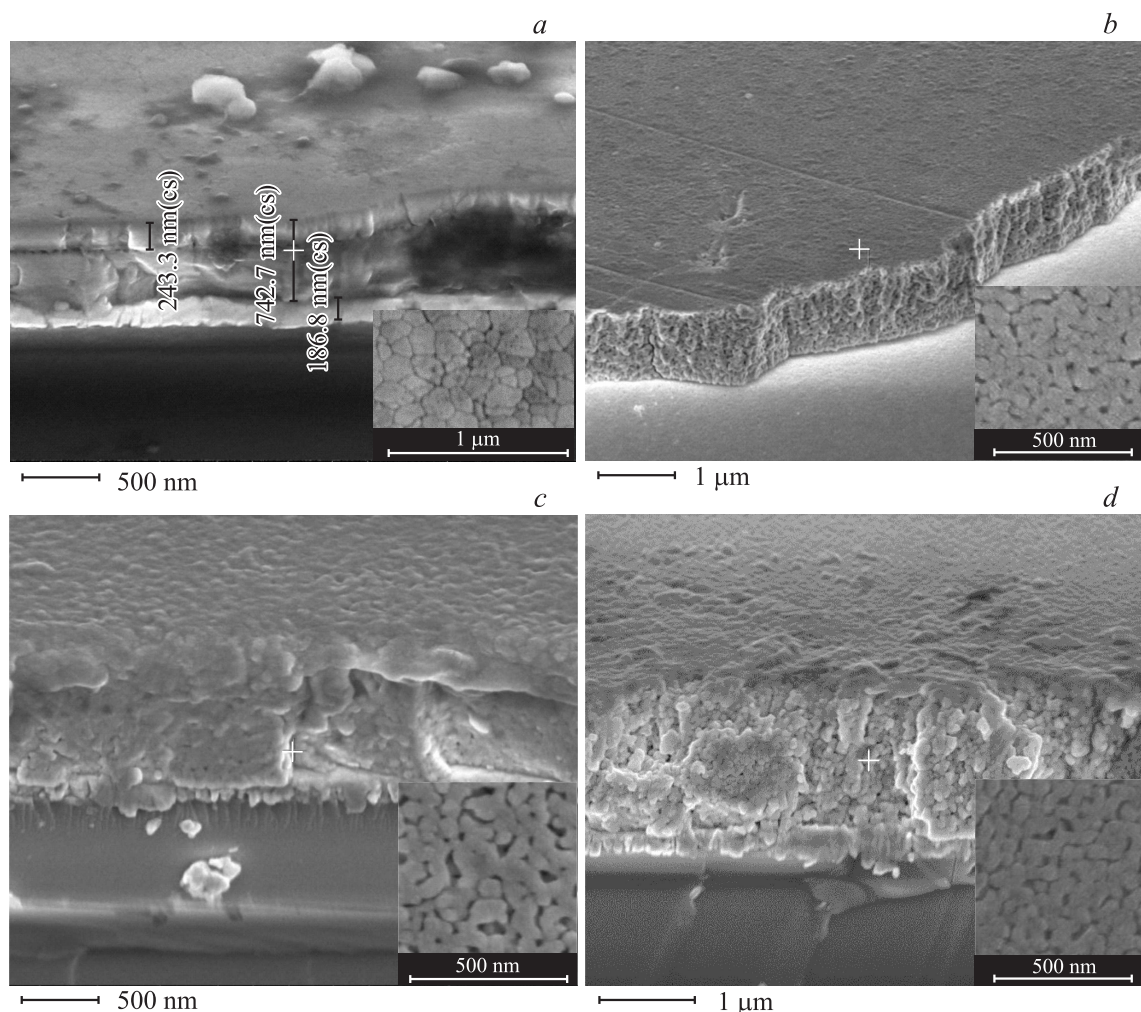
### 2. Экспериментальная часть

Для приготовления исходного раствора в качестве прекурсоров использовали моносольват изопропилата циркония  $\text{Zr}[\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_4(\text{CH}_3)_2\text{CHON}$ , тетраизопрпоксид титана  $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_4$ , обезвоженный ацетат свинца  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , полученный методом твердофазного синтеза [11–13]. В приготовленный раствор вводили от 0 до 20 wt.% PVP ( $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$ ) с молекулярным весом 29 000. Для нанесения пленок PZT использовали кремниевые подложки со структурой Pt (150 nm)– $\text{TiO}_2$  (10 nm)– $\text{SiO}_2$  (300 nm)–Si. Термообработка полученных пленок проводилась в несколько этапов. Сначала пленки подвергали сушке в ИК-печи ( $\approx 150^\circ\text{C}$ ), затем изотермической сушке при температуре  $400^\circ\text{C}$  в течение 10 min. Такой цикл операций нанесения и сушки выполняли до 30 раз, проводя кристаллизацию каждых пяти слоев при  $T_c = 650^\circ\text{C}$ , 15 min.

Толщину  $d$  и показатель преломления пленок  $n$  измеряли с помощью спектрального эллипсометра Sentech SE-850 после каждого этапа кристаллизации. Микроскопические исследования образцов проводили с помощью растрового электронного микроскопа Nova NanoSEM 230. Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили с помощью дифрактометра Rigaku на монохроматизированном излучении  $\text{CoK}_\alpha$ , симметрично, на отражение. После каждого процесса кристаллизации проводили измерения вольт-фарадных характеристик (ВФХ) образцов на частоте измерительного сигнала 100 kHz (Agilent 4284A) и сегнетоэлектрического гистерезиса на частоте 100 Hz (TF Analyzer 2000E, AixACCT). Контакт осуществляли ртутным зондом MCD 802-150, MDC Corp.

### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены микрофотографии двадцатислойных образцов с различной концентрацией PVP.

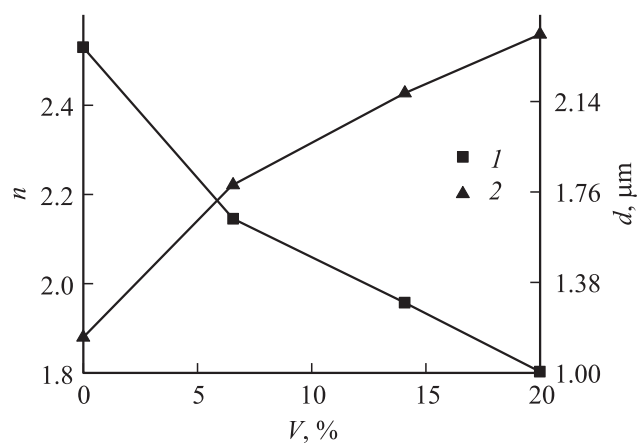


**Рис. 1.** Микрофотографии сколов и изображения в плане (на вставках) двадцатислойных образцов с различной концентрацией PVP: *a*) 0 wt.%; *b*) 6.6 wt.%; *c*) 14 wt.%; *d*) 20 wt.%.

В пленке, сформированной из раствора без PVP, зерна плотно прилегают друг к другу (см. вставку), на сколе просматривается приповерхностный слой, толщина которого приблизительно равна пяти слоям (рис. 1, *a*). Это позволяет сделать вывод, что зерна в пленке формируются в пределах пяти слоев, образуя слоистую структуру. При PVP 6.6 wt.% пленка имеет сплошную структуру с включениями пор, поверхность неровная (рис. 1, *b*). С увеличением PVP до 14 wt.% (рис. 1, *c*) внешний вид пленки не сильно изменяется за исключением поверхности (см. вставку рис. 1, *c*), которая характеризуется более крупными фрагментами. При PVP 20 wt.% (рис. 1, *d*) пленка ЦТС становится мелкозернистой, губчатой.

На рис. 2 представлены результаты измерения  $d$  и  $n$  пленок с различной концентрацией  $V$  PVP. Оценка относительной пористости была проведена в рамках модели эффективной среды в приближении Лоренц–Лорентца. Введение PVP позволило существенно увеличить  $d$ . Толщина тридцатислойных образцов без PVP составляет  $\sim 1165$  nm, а при PVP — 14 wt.%  $\sim 2180$  nm. При PVP

20 wt.%  $d$  за одно нанесение увеличивается с 42 до 81 nm, т.е.  $\sim$  в 2 раза. При этом  $n$  снижается с 2.53 до 1.81, что соответствует относительной пористости 33%.



**Рис. 2.** Зависимость показателя преломления  $n$  (1) и толщины  $d$  (2) тридцатислойных образцов от концентрации  $V$  PVP.

Значения  $\epsilon$  и  $P_r$  для образцов с различным количеством слоев и концентрацией PVP

V, %	Количество слоев											
	5		10		15		20		25		30	
	$\epsilon$	$P_r$ , $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	$\epsilon$	$P_r$ , $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	$\epsilon$	$P_r$ , $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	$\epsilon$	$P_r$ , $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	$\epsilon$	$P_r$ , $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	$\epsilon$	$P_r$ , $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
0	886	25.9	961	24.1	984	25.1	1011	23.5	975	22.8	1003	23.4
6.6	575	26.1	749	24.8	758	27.9	842	27	796	—	883	—
10	454	22.5	544	29	—	—	518	28.2	—	—	—	—
14	478	18.1	615	26	785	26.9	—	—	854	—	915	—
20	—	17.5	432	25.1	—	—	456	—	—	—	—	—

В таблице представлены результаты измерения  $\epsilon$  (максимальное значение на ВФХ в районе коэрцитивного поля) и остаточной поляризации  $P_r$  для образцов с различным количеством слоев и концентрацией V PVP в растворе. В таблице отсутствуют некоторые данные в связи с ограничением прибора по максимальному напряжению развертки (для толстых пленок более  $1.2\mu\text{m}$ ), либо в связи с отсутствием данной точки в плане эксперимента. В образце PZT без PVP с увеличением количества слоев с 5 до 30 наблюдается небольшое снижение  $P_r$  с 26 до  $23.4\mu\text{C}/\text{cm}^2$  и незначительно увеличивается значение  $\epsilon$  с 886 до 1003. Вероятной причиной является разориентировка и потеря наследственной ориентации (111) зерен от платинового электрода в процессе кристаллизации пленок (каждые пять слоев). Это подтверждается слоистой структурой пленок (см. рис. 1, а) и данными PCA, которые свидетельствуют об увеличении доли зерен (100) по отношению к (111). Усиление (100) текстуры и снижение влияния нарушенного слоя с увеличением толщины приводит к увеличению  $\epsilon$  [14].

На рис. 3 представлены петли гистерезиса для десятислойных образцов с различной концентрацией PVP. Форма петель гистерезиса пористых пленок отличается от петли гистерезиса непористого образца в области насыщения поляризации. Очевидно, что переключение части доменов требует больших значений электриче-

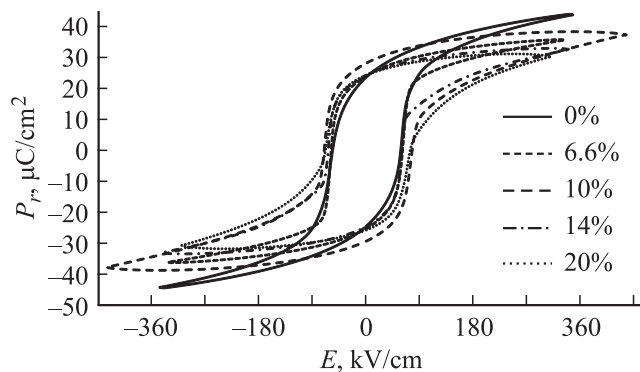


Рис. 3. Петли сегнетоэлектрического гистерезиса пленок PZT с различной концентрацией PVP.

ского поля из-за их пиннинга на дефектах и границах раздела, образованных при формировании пор. Форма петель гистерезиса пористых образцов PZT отличается от образца с плотной пленкой. Удивительно, но увеличение пористости не приводит к снижению  $P_r$  пленок, более того, наблюдается некоторый рост с максимумом в районе 10% PVP. Возможной причиной этого может быть снижение внутренних механических напряжений в пористых пленках.

Как и следовало ожидать, увеличение пористости приводит к снижению величины  $\epsilon$ , и для PVP 20 wt.%  $\epsilon = 432\text{--}456$  в зависимости от толщины пленки, что более чем в два раза меньше, чем в непористых пленках. При этом, с увеличением количества слоев  $\epsilon$  увеличивается, что можно связать с усилением (100) текстуры и снижением влияния нарушенного слоя.

#### 4. Заключение

Показано, что добавление в пленкообразующий раствор PVP с низким молекулярным весом (29 000) позволяет увеличить толщину пленок PZT без растрескивания в 2 и более раз и получить пленки с объемной пористостью до 33%. Увеличение пористости приводит к снижению  $\epsilon$  (в  $\sim 2$  раза при PVP 20 wt.%), остаточная поляризация при этом незначительно увеличивается, однако изменяется форма петли гистерезиса в области насыщения вследствие закрепления доменов на дефектах. С увеличением толщины пористых пленок  $P_r$  и  $\epsilon$  имеют тенденцию к росту вследствие усиления (100) текстуры и снижения влияния нарушенного слоя.

#### Список литературы

- [1] К.А. Воротилов, В.М. Мухортов, А.С. Сигов. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства. Энергоатомиздат, М. (2011). 175 с.
- [2] G.L. Smith, J.S. Pulskamp, L.M. Sanchez, D.M. Potrepka, R.M. Proie, T.G. Ivanov, R.Q. Rudy, W.D. Nothwang, S.S. Bedair, C.D. Meyer, R.G. Polcawich. J. Am. Ceramic Soc. **95**, 1777 (2012).
- [3] К.А. Воротилов, М.И. Яновская, Е.Р. Туревская, А.С. Сигов. J. Sol-Gel Sci. Technology **16**, 109 (1999).

- [4] H. Kozuka, S. Takenaka, H. Tokita, T. Hirano, Y. Higashi, T. Hamatani. *J. Sol-Gel Sci. Technology* **26**, 681 (2003).
- [5] S. Yu, K. Yao, S. Shannigrahi, F.T.E. Hock. *J. Mater. Res.* **18**, 737 (2003).
- [6] Z.H. Du, J. Ma, T.S. Zhang. *J. Am. Ceramic Soc.* **90**, 815 (2007).
- [7] Q.X. Jia, T.M. McCleskey, A.K. Burrell, Y. Lin, G.E. Collis, H. Wang, A.D.Q. Li, S.R. Foltyn. *Nature mater.* **3**, 529 (2004).
- [8] H. Kozuka, S. Takenaka, H. Tokita, M. Okubayashi. *J. Eur. Ceramic Soc.* **24**, 1585 (2004).
- [9] A. Yamano, K. Takata, H. Kozuka. *J. Appl. Phys.* **111**, 54 (2012).
- [10] S.M. Oh, M.-G. Kang, Y.H. Do. *Transactions Electrical Electronic Mater.* **12**, 222 (2011).
- [11] N.M. Kotova, K.A. Vorotilov, D.S. Seregin, A.S. Sigov. *Inorganic Mater.* **50**, 612 (2014).
- [12] K. Vorotilov, A. Sigov, D. Seregin, Yu. Podgorny, O. Zhigalina, D. Khmelenin. *Phase Transitions* **86**, 1152 (2013).
- [13] Н.М. Котова, Ю.В. Подгорный, Д.С. Серегин, К.А. Воротилов, А.С. Сигов. *Нано- и микросистемная техника* **10**, 11 (2010).
- [14] Э.А. Горбунов, П.П. Лавров, В.А. Першин, Д.С. Серегин, И.А. Хабаров. *Наноматериалы и наноструктуры* **3**, 14 (2012).