

07

Взаимосвязь кинетики кристаллизации с электрическими свойствами пленок цирконата-титаната свинца

© Л.А. Делимова¹, К.К. Сайланкин², О.М. Жигалина^{3,4}, Д.С. Серегин², Д.Н. Хмеленин³, Н.В. Зайцева¹,
К.А. Воротилов², А.С. Сигов²

¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

² МИРЭА — Российский технологический университет, Москва, Россия

³ Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники НИЦ „Курчатовский институт“, Москва, Россия

⁴ Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

E-mail: ladel@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 12 мая 2026 г.

В окончательной редакции 3 июля 2026 г.

Принято к публикации 7 июля 2026 г.

Установлена роль кинетики кристаллизации при формировании тонких сегнетоэлектрических пленок на подложках платинированного кремния. Кристаллизация в условиях быстрого термического отжига приводит к увеличению скорости гетерогенного зародышеобразования, что вызывает образование сильно текстурированных пленок, сохраняющих поляризационные свойства при некотором росте диэлектрической проницаемости. При этом усиливаются диффузионные процессы по границам зерен Pt-электрода, что проявляется главным образом в большей по сравнению со случаем изотермического отжига величине проводимости. Она определяется доминирующим процессом транспорта носителей по границам зерен. Данный фактор необходимо учитывать в процессах интеграции сегнетоэлектрических элементов для обеспечения компромисса между минимизацией температурного бюджета и сохранением электрических характеристик структур.

Ключевые слова: сегнетоэлектрические пленки, цирконат-титанат свинца, кристаллизация, быстрый термический отжиг.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.20.63608.20767

Тонкие пленки цирконата-титаната свинца (PZT), полученные методом химического осаждения из растворов (CSD), остаются одним из базовых материалов для сегнетоэлектрических, пьезоэлектрических и микромеханических приложений благодаря совместимости CSD-подхода с кремниевой технологией, хорошему контролю состава и возможности получения функциональных пленок при относительно низкой интенсивности термического воздействия [1–3].

Для пленок PZT, осажденных из раствора, ключевым этапом является кристаллизация аморфного прекурсора в перовскитную фазу. Именно режим термообработки определяет соотношение скоростей зародышеобразования и роста зерен, вероятность сохранения вторичных фаз, формирование текстуры, распределение остаточных напряжений и выраженность межфазной диффузии [1,4,5].

Быстрый термический отжиг представляет особый интерес, поскольку позволяет резко сократить время кристаллизации и уменьшить общий тепловой бюджет процесса. Вместе с тем высокая скорость нагрева переводит систему в неравновесный режим, при котором ускоряется формирование перовскита, но одновременно могут усиливаться дефектность, локальная нехватка свинца, пиннинг доменных стенок и изменение механического состояния пленки [4,6,7]. Задача снижения теплового бюджета является общей тенденцией в микроэлектрон-

ном производстве в связи с уменьшением топологических размеров элементов, однако его применимость для пленок сегнетоэлектрических перовскитов связана с учетом множества конкурирующих процессов, определяющих кристаллическую структуру, границы раздела и дефектность формируемых структур. В связи с этим целью настоящей работы является установление ключевых механизмов влияния кинетики кристаллизации на структурные и электрические параметры пленок PZT.

Пленки PZT были сформированы методом CSD [1]. Пленкообразующий раствор алкоксидов металлов в метилцелозолье PZT [8], содержащий 14 wt.% избытка Pb, наносили на стандартные Si-подложки (150 mm) со структурой Pt/TiO₂/SiO₂/Si: семикратное нанесение на установке Laurell WS-650 с промежуточными сушками при 200 °C, 5 min и 400 °C, 10 min. Полученные аморфные пленки кристаллизовали посредством изотермического отжига (ИТА) в печи на воздухе при 650 °C, 15 min. Другую группу образцов формировали в печи быстрого термического отжига (RTA) на воздухе в следующих режимах: послойно при 200 °C, 1 min и 400 °C, 2 min с финишной кристаллизацией при 650 °C, 1 min (скорость нагрева 15 °C/s). Средняя толщина пленок PZT после кристаллизации составляла ~ 250 nm согласно данным спектральной эллипсометрии (SE-850, Sentech).

Результаты рентгеноструктурного анализа (XRD), выполненного на рентгеновском аппарате ДРОН-3, при-

Кристаллическая структура пленок PZT (по данным XRD-анализа)

Образец	Параметр решетки, Å	Преимущественная ориентация	Относительная интенсивность
ИТА PZT	4.06	(111)	$I_{111}/(I_{111} + I_{001}) = 0.73$
RTA PZT	4.04	(111)	$I_{111}/(I_{111} + I_{110} + I_{100}) = 0.91$

ведены в таблице. Образцы демонстрируют структуру перовскита с преимущественной ориентацией (111), относительная интенсивность которой возрастает с 73 % для ИТА-образца до 91 % для RTA-образца. Преимущественная ориентация (111) обусловлена эпитаксиально-подобным взаимодействием с текстурированным Pt(111)-электродом и ускоренной гетерогенной нуклеацией при быстром нагреве. Приведенный период решетки $a = V_c^{1/3}$ для RTA PZT-слоя равен 4.04 Å, для ИТА PZT-слоя — 4.06 Å, что свидетельствует о различии механических напряжений в пленках.

Структурный анализ образцов проводили с помощью растровой электронной микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на оборудовании ThermoFisher Scientific Scios и ThermoFisher Scientific Tecna Osiris (с ускоряющим напряжением 200 kV) соответственно с применением энергодисперсионной спектроскопии. На рис. 1, *a* представлено ПЭМ-изображение поперечного среза пленок PZT. ИТА PZT-слой имеет толщину ~ 270 nm и демонстрирует столбчатую структуру перовскитных зерен со средней толщиной 190 nm, ширина Pt-зерен ~ 77 nm. Для RTA PZT-слоя средний диаметр зерен уменьшился до 118 nm. В обоих случаях зерна перовскита проросли на всю толщину пленки, однако на поверхности обнаруживаются включения пироклорной фазы с размерами зерен до 15 nm. Существенным отличием является интенсификация диффузионных процессов в RTA PZT-образцах. По результатам энергодисперсионной спектроскопии (рис. 1, *b*) зарегистрирована усиленная диффузия Ti, Pb, O, Si по границам зерен Pt-электрода. Размер включений TiO₂ в Pt достигает 60 nm.

Измерения электрофизических свойств проводили с помощью ртутного зонда MDC 802-150. Были проанализированы вольт-фарадные характеристики с использованием LCR-метра Agilent 4284A при частоте сигнала 100 kHz, петли поляризационного гистерезиса $P(E)$ с использованием оборудования AixACCT-TF 2000 на частоте 100 Hz и вольт-амперные характеристики (ВАХ) с помощью пикоамперметра Agilent 4140B. На рис. 2 представлено сравнение плотности токов переключения обеих пленок (*a*), а также процентное изменение основных параметров RTA-пленки по сравнению с параметрами ИТА-пленки: P_r и E_c — остаточная поляризация и коэрцитивное поле, J_m — максимальное значение плотности тока переключения, ϵ_m — максимальная величина диэлектрической проницаемости (на частоте 100 kHz) при соответствующем поле смещения E_m (*b*).

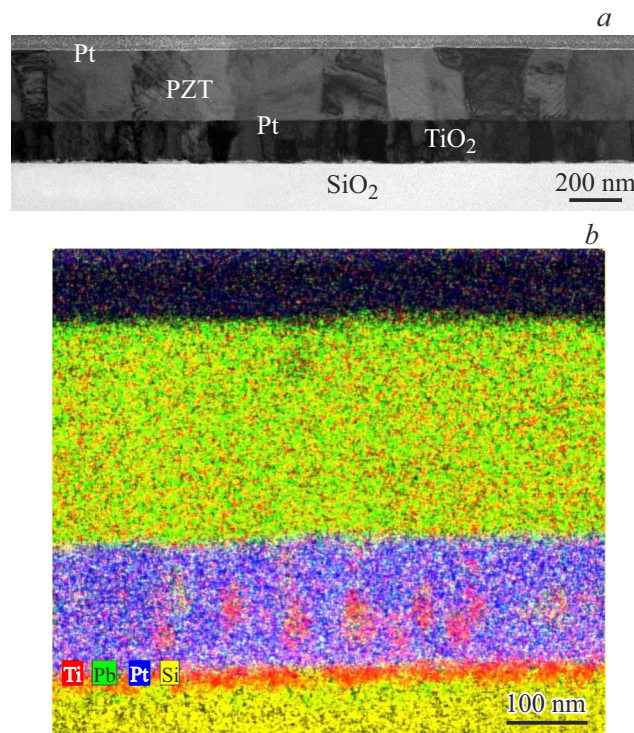


Рис. 1. ПЭМ-изображение сечения пленки ИТА PZT на Pt-электроде (*a*) и карта распределения химических элементов в образце RTA PZT (*b*). Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи.

Параметры петель гистерезиса практически не различаются, однако ИТА-пленки демонстрируют существенно более высокие (на 38 %) значения динамического тока переключения на частоте 100 Hz, что указывает на ухудшение коллективной подвижности доменных стенок в режиме RTA. Другой отличительной особенностью RTA-образцов являются более высокие значения диэлектрической проницаемости, максимум которой ϵ_m достигается при меньших полях E_m , что напрямую связано с их большей текстурированностью.

ВАХ предварительно поляризованного образца измеряли с увеличением напряжения от нуля с постоянной скоростью развертки. На рис. 3 показаны ВАХ пленок, на которых видны характерные области отрицательной дифференциальной проводимости [9]. ИТА- и RTA-структуры демонстрировали идентичные ВАХ в области отрицательных напряжений на ртутном электроде, так как в данном случае Hg-электрод не формирует барьерный слой на границе раздела с пленкой PZT. При положи-

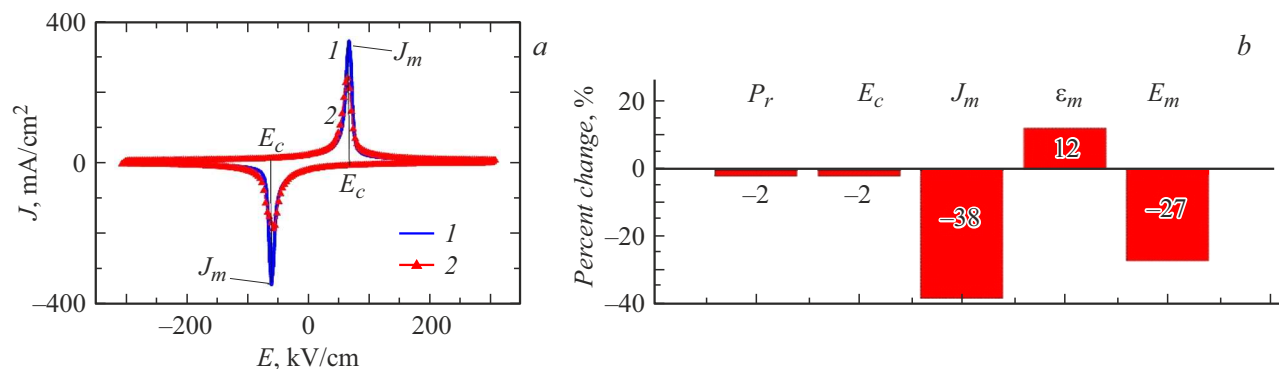


Рис. 2. Электрические характеристики пленок PZT. *a* — токи переключения на частоте 100 Hz пленок PZT, полученных изотермическим (ITA) (1) и быстрым термическим отжигом (RTA) (2); *b* — процентное изменение значений параметров RTA-пленки по сравнению с параметрами ITA-пленки.

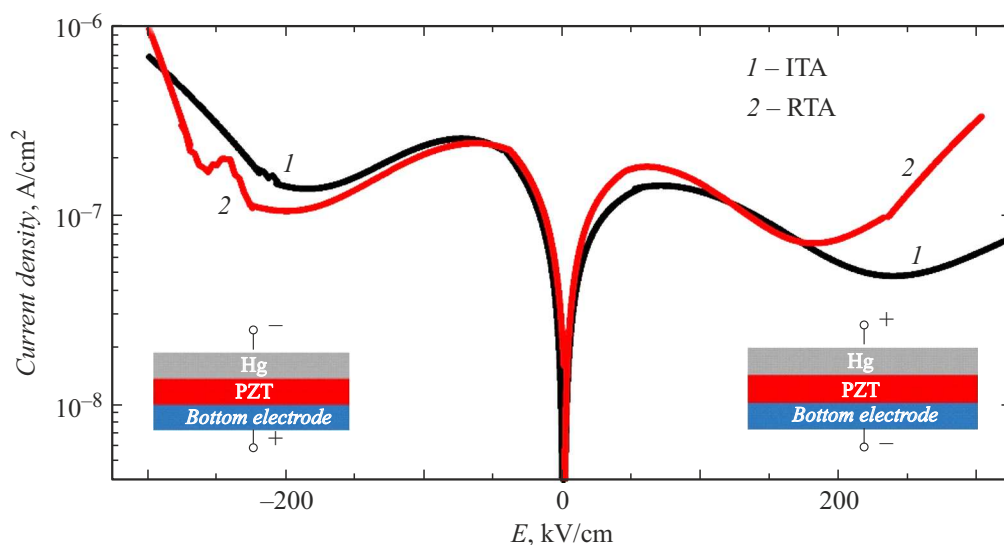


Рис. 3. ВАХ пленок PZT, измеренные методом линейного увеличения напряжения на предварительно поляризованном образце.

тельной полярности процессы транспорта определяются границей раздела PZT/Pt [10], и наблюдается увеличение проводимости у RTA-образца, что согласуется с усилением межфазной диффузии и ростом концентрации дефектов в области Pt/PZT-интерфейса.

Для получения более детальной информации были проведены исследования ВАХ пленок путем циклического изменения напряжения $0 \rightarrow \pm 5 \text{ V} \rightarrow 0$ при разных предварительных поляризациях образцов по методике [11]. Для этого на поверхность пленок были напылены Pt-контакты площадью $\sim 10^{-3} \text{ cm}^2$, и пленку деполяризовали, используя медленно затухающее от 10 V до нуля синусоидальное напряжение, а затем поляризовали в определенном направлении.

На рис. 4 приведены ВАХ ITA- (*a*) и RTA-пленок (*b*), полученные в режиме предварительной поляризации пленки из ее деполяризованного состояния. В отсутствие внешнего напряжения ($V = 0$) в деполяризованной пленке вблизи контактов существуют истощенные слои объемного заряда (СОЗ), образованные положительным

зарядом кислородных вакансий, а между ними нейтральная область, где заряд вакансий компенсируется отрицательным зарядом электронов на уровнях Ti^{3+} . В поляризованной пленке при $V = 0$ деполяризующее поле вызывает движение электронов между контактами, при больших значениях P один из СОЗ из истощенного инвертируется в обогащенный [12]. При измерении ВАХ в случае совпадения направлений P и V ($V \parallel P$) наблюдаются пики тока (кривые 1, 4 на рис. 4, *a*). Рост пика тока обусловлен движением электронов под действием внешнего поля из обогащенного СОЗ к истощенному, что для последнего уменьшает ширину и объемный заряд, в результате сопротивление всей пленки падает. С истощением электронами обогащенного СОЗ его сопротивление начинает расти, и ток уменьшается. Наличие пиков тока на ВАХ при $V \parallel P$ свидетельствует о сохранении вектора поляризации в пленке от контакта до контакта.

В RTA-пленке при $V > 0$ пики тока не наблюдаются (кривые 1, 2 на рис. 4, *b*). Это указывает на то, что у

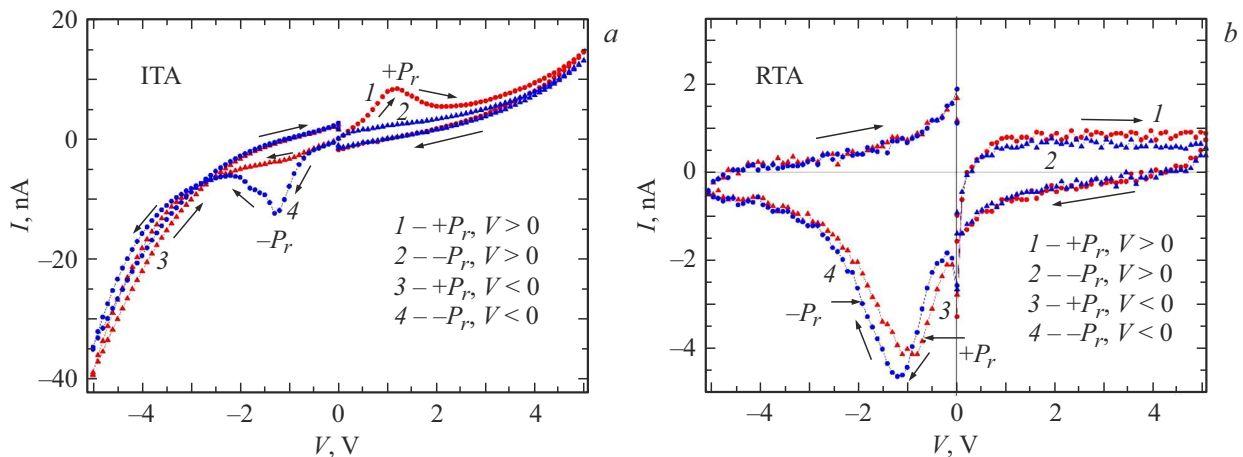


Рис. 4. ВАХ ИТА- (а) и РТА-пленок (b), измеренные в режиме предварительной поляризации пленки из ее деполаризованного состояния. P_r — остаточная поляризация PZT.

верхнего электрода под действием поляризационного заряда не сформировался слой, обогащенный электронами. Причиной может быть влияние дефектности интерфейса в РТА-пленке. При $V < 0$ наблюдаются два пика тока. При $V \parallel P$ (кривая 4 на рис. 4, b) пик тока в 4.6 нА свидетельствует о формировании обогащенного слоя электронов у нижнего электрода пленки. Однако пик тока в РТА-пленке в ~ 3 раза меньше, чем в ИТА-пленке (кривая 4 на рис. 4, a). Наблюдение пика тока в PZT в случае противоположных направлений поляризации и внешнего смещения (кривая 3 на рис. 4, b) указывает на проводимость границ зерен [11], вызванную процессами диффузии на границе раздела.

Совокупность структурных и электрических данных показывает, что различие между ИТА- и РТА-пленками определяется не только сокращением времени термообработки, но и переходом к иному механизму кристаллизации. При быстром нагреве увеличивается плотность центров гетерогенной нуклеации перовскитной фазы, тогда как время последующего роста зерен оказывается ограниченным [5,13]. Именно поэтому РТА-пленка характеризуется более высокой степенью текстурирования по (111), но меньшим средним размером зерна.

Рост интенсивности (111)-ориентации в РТА-образце согласуется с представлениями о решающей роли межфазных состояний на Pt(111)-электроде и неравновесного режима кристаллизации [14]. Быстрый нагрев благоприятствует формированию ориентированных зародышей на интерфейсе пленка/электрод, тогда как длительная выдержка при изотермическом отжиге облегчает рост менее ориентированных зерен и частичную релаксацию текстуры. Одновременно уменьшение приведенного параметра решетки от 4.06 до 4.04 Å указывает на изменение напряженного состояния и более высокую степень фиксации неравновесных деформаций в РТА-пленке.

Ключевым результатом работы является обнаружение усиления диффузии Ti, Pb, O и Si вдоль границ зерен

нижнего Pt-электрода в РТА-образце. На первый взгляд это противоречит более короткому времени обработки, однако высокая скорость нагрева создает резкие температурные градиенты и стимулирует ускоренный массоперенос по коротким диффузионным путям. Формирование включений TiO_2 в Pt дополнительно указывает на химическую перестройку интерфейса, способную менять локальное электрическое поле и увеличивать плотность ловушек носителей.

Электрические измерения подтверждают, что структурные преимущества РТА-образца в виде более выраженной текстуры не компенсируют отрицательное влияние мелкозернистости и дефектности интерфейса. Остаточная поляризация сохраняется, но кинетика переключения доменов ухудшается. Увеличение проводимости у РТА-пленок (рис. 3) согласуется с усилением межфазной диффузии и ростом концентрации дефектов в области Pt/PZT-интерфейса. Детальное исследование механизмов проводимости (рис. 4) указывает на возникновение проводимости по границам зерен кристаллитов в случае РТА.

Таким образом, несмотря на преимущества снижения температурного воздействия при интеграции сегнетоэлектрических компонентов, стандартный изотермический отжиг предпочтительнее использовать в процессах, где критическим параметром является ток утечки, например в FeRAM-памяти. В приложениях, связанных с жестким ограничением температурного бюджета, необходимостью достижения максимальной степени текстурированности пленок, процессы быстрой кристаллизации будут являться обоснованным компромиссом.

Финансирование работы

Работа по формированию пленок и измерениям электрических характеристик выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках госзадания, проект FSFZ-2026-0003 (К.К. Сайланкин, Д.С. Серегин,

К.А. Воротилов, А.С. Сигов). Измерения ВАХ в режиме предварительной поляризации деполяризованной пленки выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках госзадания, проект FFUG-2024-0013 (Л.А. Делимова). Работа в части электронной микроскопии (О.М. Жигалина, Д.Н. Хмеленин) выполнена на оборудовании ЦКП в рамках госзадания НИЦ КИ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] P. Muralt, in: *Chemical solution deposition of functional oxide thin films*, ed. by T. Schneller, R. Waser, M. Kosec, D. Payne (Springer, Vienna, 2013), p. 593–620. DOI: 10.1007/978-3-211-99311-8_24
- [2] Y. Hao, T. Li, X. Hong, Chem. Commun., **61** (26), 4924 (2025). DOI: 10.1039/D4CC05836D
- [3] В.И. Мусатов, Ф.А. Федулов, Д.В. Савельев, Е.В. Болотина, Л.Ю. Фетисов, Russ. Technol. J., **11** (5), 63 (2023). DOI: 10.32362/2500-316X-2023-11-5-63-70
- [4] J. Chen, K.R. Udayakumar, K.G. Brooks, L.E. Cross, J. Appl. Phys., **71** (9), 4465 (1992). DOI: 10.1063/1.350789
- [5] H.J. Han, Y.N. Chen, Z.J. Wang, Ceram. Int., **41** (10), 15208 (2015). DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.08.098
- [6] J. Lu, T. Kobayashi, Y. Zhang, R. Maeda, T. Mihara, Thin Solid Films, **515** (4), 1506 (2006). DOI: 10.1016/j.tsf.2006.04.016
- [7] Y. Wang, H. Zhu, Y. Xue, P. Yan, J. Ouyang, Materials, **16** (5), 2068 (2023). DOI: 10.3390/ma16052068
- [8] Н.М. Котова, К.А. Воротилов, Д.С. Серегин, А.С. Сигов, Неорг. материалы, **50** (6), 661 (2014). [N.M. Kotova, K.A. Vorotilov, D.S. Seregin, A.S. Sigov, Inorgan. Mater., **50** (6), 612 (2014). DOI: 10.1134/S0020168514060107].
- [9] Yu. Podgorny, K. Vorotilov, A. Sigov, Appl. Phys. Lett., **105** (18), 182904 (2014). DOI: 10.1063/1.4901317
- [10] Yu.V. Podgorny, A.N. Antonovich, A.A. Petrushin, A.S. Sigov, K.A. Vorotilov, J. Electroceram., **49** (1), 15 (2022). DOI: 10.1007/s10832-022-00288-5
- [11] L.A. Delimova, V.S. Yuferev, J. Appl. Phys., **124** (18), 184102 (2018). DOI: 10.1063/1.5052613
- [12] L.A. Delimova, E.V. Guschina, D.S. Seregin, K.A. Vorotilov, A.S. Sigov, J. Appl. Phys., **121** (22), 224104 (2017). DOI: 10.1063/1.4985177
- [13] K.A. Vorotilov, A.S. Sigov, D.S. Seregin, Y.V. Podgorny, O.M. Zhigalina, D.N. Khmelennin, Phase Transit., **86** (11), 1152 (2013). DOI: 10.1080/01411594.2013.794276
- [14] E.M. Griswold, L. Weaver, M. Sayer, I.D. Calder, J. Mater. Res., **10** (12), 3149 (1995). DOI: 10.1557/JMR.1995.3149