

05

## Особенности процесса кристаллизации тонких сегнетоэлектрических пленок цирконата-титаната свинца

© И.Ю. Тентилова, С.А. Кукушкин, Е.Ю. Каптелов,  
И.П. Пронин, В.Л. Уголков

Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
Институт химии силикатов И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург  
E-mail: tentilova@mail.ru

*В окончательной редакции 26 февраля 2010 г.*

Методом синхронного термического анализа (СТА) исследована термодинамика процессов, протекающих при росте и отжиге сегнетоэлектрических пленок цирконата-титаната свинца (ЦТС). Пленки были получены методом ВЧ-магнетронного распыления, отжигались на воздухе и в инертной атмосфере аргона при температуре 20–600°C и атмосферном давлении. Было показано, что в процессе отжига пленки в среде, содержащей кислород (на воздухе), происходит изменение энтальпии и массы системы, что связано с присутствием кислорода, в то время как при отжиге в инертной атмосфере аргона никаких изменений в пленке не наблюдалось. Доказано, что данное изменение связано с переходом оксида свинца в ортоплюмбат свинца в объеме пленки ЦТС. Экспериментально показано, что данный переход приводит к существенному изменению структуры сегнетоэлектрических пленок. На основе этих данных был предложен механизм изменения структуры, происходящего при отжиге пленок ЦТС.

Тонкие сегнетоэлектрические пленки цирконата-титаната свинца  $Pb(Ti,Zr)O_3$  (ЦТС) находят широкое применение при создании устройств опто- и микроэлектроники [1]. Качество изготовленных на их основе устройств, определяющее воспроизводимость свойств сегнетоэлектрического слоя, зависит от ряда технологических условий. Особое влияние на сегнетоэлектрические свойства оказывает содержание оксида свинца в объеме пленки. Недостаток свинца приводит к тому, что часть объема пленки будет занимать паразитная низкотемпературная фаза пирохлора, которая не обладает сегнетоэлектрическими свойствами.

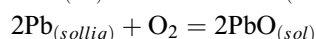
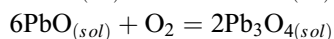
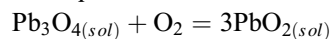
ми. Избыточное содержание свинца приводит к появлению микровключений оксида свинца в перовскитовой матрице сегнетоэлектрического слоя, которые существенно изменяют сегнетоэлектрические свойства пленок ЦТС, что было показано в [2]. Однако влияние оксида свинца на структуру пленок ЦТС до настоящего времени не выяснено. Таким образом, цель работы — исследование термодинамики и кинетики процессов, протекающих при росте и отжиге тонких сегнетоэлектрических пленок ЦТС.

Тонкие пленки ЦТС формировались двухступенчатым *ex-situ* способом при помощи ВЧ-магнетронного распыления керамической мишени состава  $0.46\text{ZrO}_2 + 0.54\text{TiO}_2 + 0.1\text{PbO}$ . Состав мишени соответствует твердому раствору с ромбоэдрической структурой, примыкающему к морфотропной фазовой границе, где пьезоэлектрические свойства ЦТС достигают максимальных значений. Подложкой служила  $\langle 100 \rangle$ -ориентированная кремниевая пластина с последовательно сформированными на ней слоями двуоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ) толщиной около 500 нм и платины толщиной 80 нм. Толщина ЦТС составляла 0.3–0.5  $\mu\text{m}$ , температура осаждения составляла 150°C. Пленки, полученные методом ВЧ-магнетронного распыления, являются аморфными. Для получения сегнетоэлектрических свойств пленки подвергают дополнительному отжигу. При этом происходит ряд фазовых превращений.

В работе методом синхронного термического анализа (СТА) на установке STA 429 CD немецкой фирмы NETZSCH с использованием платино-платино-родиевого (10% Rh) держателя типа „DSC+TG“ исследованы фазовые превращения в пленках ЦТС. Нагрев осуществлялся в интервале от 20 до 600°C со скоростью 10°C в минуту, с такой же скоростью происходило охлаждение от 600 до 120°C. Исследования проводились на воздухе и в инертной атмосфере аргона при температуре 20–600°C и атмосферном давлении. В ходе измерений непрерывно оценивалась масса образца с точностью  $\pm 0.005\text{ mg}$  и изменения энтальпии.

Известно, что химические элементы II–VI групп образуют несколько оксидных форм, отличающихся степенью окисления. Для свинца известны три оксида:  $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  и  $\text{PbO}_2$ , которые могут существовать одновременно в равновесии друг с другом. Выше было отмечено, что пленки, полученные методом ВЧ-магнетронного распыления, являются атмосферными и содержат оксид свинца [2]. Для получения сегнетоэлектрических свойств требуется дополнительный отжиг, который

приводит к изменению структуры пленок ЦТС [2]. В [2] показано, что часть оксида свинца испаряется при отжиге, а оставшаяся его доля локализуется на межзеренных границах и интерфейсах пленки. Как следует из нижеприведенных экспериментальных данных, процесс кристаллизации протекает с изменением структуры пленок, а именно изменяется степень окисления оксидов, которая зависит от условий термообработки (температуры и парциального давления кислорода). Условия термообработки, переводящие смесь оксидных продуктов в любой из них, вытекают из термодинамического анализа их взаимных превращений [3,4]. На рис. 1 приведена диаграмма состояния системы свинец–кислород. В ней можно выделить четыре области, отвечающие условиям существования различных свинецсодержащих продуктов. Линии, разграничивающие эти области, отвечают условиям совместного сосуществования оксидов с разной степенью окисления в ходе их взаимного превращения по реакциям:



Приведенные данные позволяют предложить механизм изменения структуры пленок, позволяющий объяснить возможность превращения смеси этих продуктов в любой из них. Для этого смесь оксидов помещается в условия, отвечающие области термодинамической устойчивости требуемого оксида. При этом те продукты, равновесное давление кислорода над которыми выше заданного, будут разлагаться, а те из них, равновесное давление кислорода над которыми ниже заданного, будут поглощать кислород (доокисляться) с образованием требуемого оксидного продукта [4].

При расчете равновесного парциального давления кислорода над оксидом свинца использовалось соотношение, связывающее изменение свободной энергии Гиббса в ходе химической реакции с ее константой равновесия:

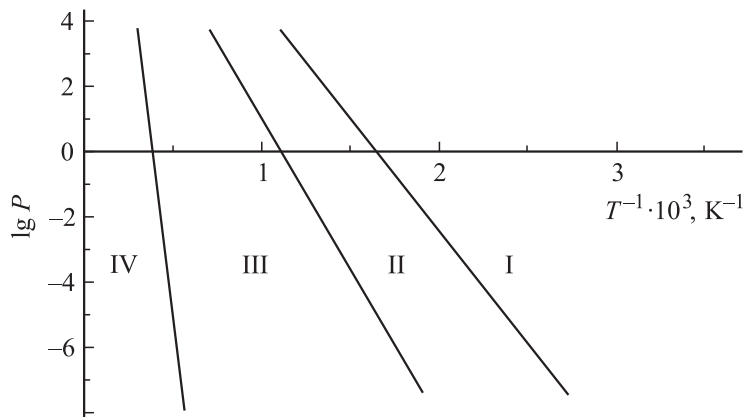
$$\Delta G^0 = -RT \ln Kp,$$

$$\Delta G^0 = -19.155T \lg Kp = 19.155T \lg (P_{\text{O}_2})_{\text{MeO}},$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0,$$

$$\lg (P_{\text{O}_2})_{\text{MeO}} = \frac{\Delta G_{\text{MeO}}^0}{19.155T} = \frac{\Delta H^0}{19.155T} - \frac{\Delta S^0}{19.155},$$

где  $\Delta G^0$  — стандартное изменение энергии Гиббса,  $Kp$  — константа химического равновесия,  $\lg (P_{\text{O}_2})_{\text{MeO}}$  — равновесное парциальное



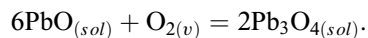
**Рис. 1.** Зависимость равновесного парциального давления кислорода над оксидами свинца от температуры. Области устойчивости: I —  $\text{PbO}_2$ , II —  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , III —  $\text{PbO}$ , IV — металлического  $\text{Pb}$ .

Значения упругой диссоциации для заданных температур отжига

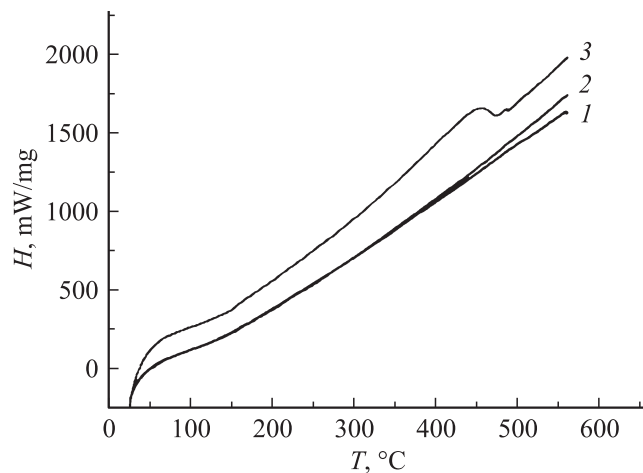
$T^{-1} \cdot 10^3, \text{K}^{-1}$	1.26	1.23	1.145	1.12
$\lg(P_{\text{O}_2})_{\text{PbO}}$	-7.87	7.16	-6.48	-5.2

давление,  $\Delta H^0$  — изменение энтальпии,  $\Delta S^0$  — изменение энтропии,  $T$  — температура отжига. Для заданных температур отжига получили следующие значения упругой диссоциации (см. таблицу).

Таким образом, поскольку давление кислорода над оксидом ниже заданного (см. таблицу и рис. 1), оксид свинца будет поглощать кислород с образованием ортоплюмбата свинца по химической реакции:

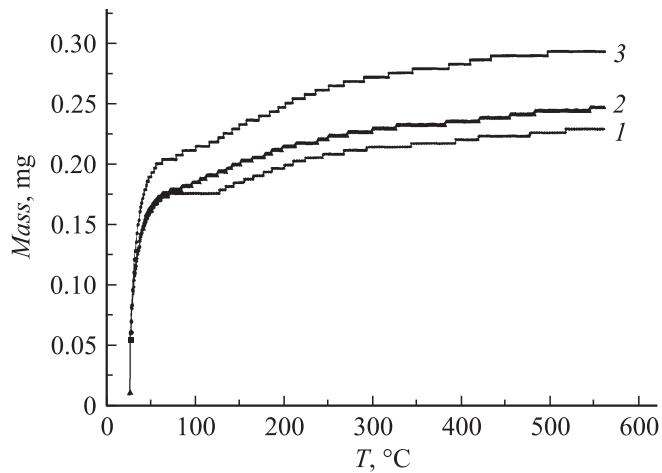


По данной реакции было рассчитано количество кислорода, которое необходимо для доокисления оксида свинца. При расчете использовалось выражение для массовой доли металла и кислорода в оксиде. Количество кислорода, которое должно поступить в систему, составляет:  $m(\text{O}_2) = 0.0621 \text{ mg}$ .



**Рис. 2.** Кривые изменения энтальпии для стадии нагревания образца с покрытием ЦТС до температуры 560°C, толщина слоя 0.5  $\mu\text{m}$ : 1 — пустой тигель, 2 — в инертной атмосфере аргона, 3 — на воздухе.

Этот результат хорошо подтверждается экспериментальными данными, полученными методом СТА. На рис. 2 представлены кривые изменения энтальпии, а на рис. 3 — изменение массы системы для стадии нагревания образца с пленкой до температуры 560°C на воздухе и в инертной среде аргона. На рис. 2 видно, что в интервале от 430 до 480°C происходит изменение энтальпии системы (кривая 3), которое есть следствие химического превращения. Суммарная масса образца (рис. 3, кривая 3) плавно увеличивается в интервале от 140 до 340°C, примерно на 0.05 mg, при этом не наблюдается никаких значимых термических эффектов. В интервале от 340 до 560°C процесс кристаллизации пленок проходит без изменения массы, что говорит об отсутствии уменьшения содержания оксида свинца в системе. Ход кривой 2 для образца с тонкой пленкой практически не отличается от хода кривой 1 для пустого тигля, что говорит об отсутствии изменений массы при нагреве (рис. 2). Факт такого отличия в поведении кривых заключается в том, что отжиг проходит в инертной среде аргона, а фазовые превращения в тонких пленках ЦТС напрямую связаны с присутствием кислорода. Кривая 2 примерно до 300°C идет



**Рис. 3.** Кривые изменения массы для стадии нагревания образца с покрытием ЦТС до температуры 560°C, толщиной слоя 0.5 мкм: 1 — пустой тигель, 2 — в инертной атмосфере аргона, 3 — на воздухе.

одинаково с кривой 1, далее она очень плавно уходит в сторону эндотермии, что говорит об очень плавном увеличении теплоемкости материала образца (рис. 1). Возможно, что с увеличением доли тепла, передаваемого от стенки печи к образцу за счет радиационного излучения, которое происходит примерно в этом температурном интервале, начинает сказываться полированная поверхность образца, отражающая тепла больше, чем матовая поверхность пустого тигля. Нагревание до 560°C никаких отклонений в ходе кривой 2 не показывает (рис. 2). Следовательно, отжиг образцов в инертной атмосфере аргона привел к подавлению процесса изменения энтальпии системы и затормозил процесс увеличения массы.

Таким образом, в работе показано, что основной механизм изменений сегнетоэлектрических свойств пленок ЦТС при их отжиге в пленках ЦТС связан со степенью доокисления оксида свинца, входящего в структуру пленок ЦТС.

Выявлено, что изменение энтальпии системы и изменение суммарной массы образца происходят только при отжиге пленок на воздухе.

Важно также отметить, что в процессе фазового перехода должно обеспечиваться изменение объема системы, в противном случае возрастающие упругие напряжения приведут к торможению фазового превращения и переходу системы в метастабильное состояние. Это изменение объема обеспечивается за счет доокисления оксида свинца. Детальное изучение этого процесса будет дальнейшим этапом исследования тонких сегнетоэлектрических пленок ЦТС.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 09-03-00596, 09-01-92653-ИНД), программ РАН „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“, грант СПбНЦ.

## Список литературы

- [1] *Polla D.L.* // Microelectron. Eng. 1995. V. 29. P. 51.
- [2] *Пронин И.П., Кантелов Е.Ю., Сенкевич С.В., Климов В.А., Зайцева Н.В., Шаплыгина Т.А., Пронин В.П., Кукушкин С.А.* // ФТТ. 2010. Т. 52. № 1. С. 124.
- [3] *Глушко В.П.* // Термодинамические свойства индивидуальных веществ. 1979. Т. 2. С. 320.
- [4] *Фещенко И.А., Циновой Ю.Н., Кутьин А.М., Тайнов А.В., Новоторов Ю.Н.* // Органическая химия и химия элементоорганических соединений. 2004. № 1. С. 53.