

05:06

## Влияние оксида свинца на диэлектрические характеристики гетерогенных пленок $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3 + \text{PbO}$ , полученных двухстадийным способом

© С.В. Сенкевич, И.П. Пронин, Е.Ю. Каптелов, О.Н. Сергеева,  
Н.А. Ильин, В.П. Пронин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург  
Тверской государственный университет  
Московский государственный технический университет радиотехники,  
электроники и автоматики  
Российский государственный педагогический университет  
им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург  
E-mail: Petrovich@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 29 ноября 2012 г.

Исследованы изменения диэлектрических свойств *ex situ* выращенных тонких пленок PZT в зависимости от микроструктуры перовскитовой фазы пленок и содержания в них микровключений избыточного оксида свинца, приводящих к аномально низким и аномально высоким значениям диэлектрической проницаемости, а также аномальному пироотклику.

В сформированных по двухстадийной (*ex situ*) технологии тонких поликристаллических пленках  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  (PZT) содержание сверхстехиометрического свинца, добавляемого либо в керамическую мишень, либо в химический раствор для компенсации его потерь, сильно зависит от температуры отжига ( $T_{ann}$ ) пленок [1–3]. С ростом  $T_{ann}$  потери свинца в пленках монотонно растут [1,2], но при температурах, соответствующих кристаллизации фазы перовскита, могут происходить аномальные изменения содержания свинца, связанные с изменением механизма миграции избыточного свинца к свободной поверхности пленки и его испарением в окружающую атмосферу в виде оксида. Было установлено, что одним из самых эффективных механизмов ухода избыточного свинца из пленки является его миграция по пористым межфазным границам в процессе кристаллизации фазы перовскита [3].

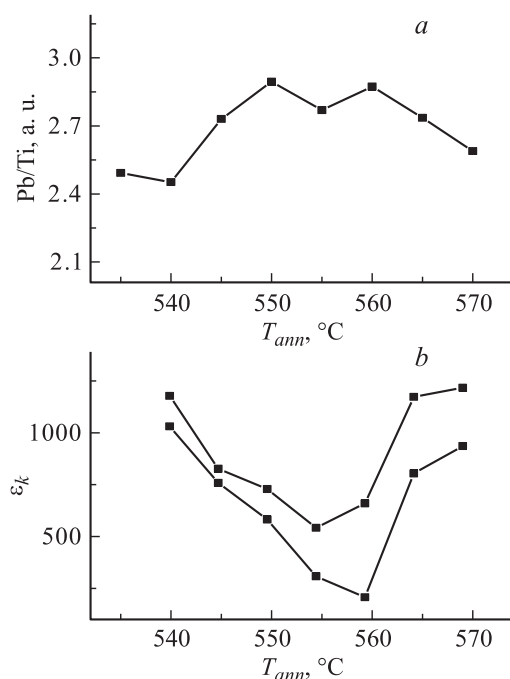
Миграция свинца к поверхности пленки замедляется с увеличением скорости движения межфазной границы с ростом  $T_{ann}$  [3]. К увеличению „рыхлости“ межфазной границы и, как следствие, увеличению скорости миграции избыточного свинца приводит добавление в пленку углерода, который в процессе отжига в атмосфере кислорода окисляется и испаряется в атмосферу с образованием пор [4].

Ранее было показано, что избыток свинца в пленке PZT может приводить к существенным изменениям микроструктуры, ростовой ориентации, диэлектрической проницаемости, возникновению самополяризованного состояния, появлению фотопроводимости [5–8]. Задачей настоящей работы являлось исследование связи избыточного оксида свинца в пленках PZT с диэлектрическими и пьезоэлектрическими параметрами при варьировании условий осаждения и температуры последующего отжига пленок.

Пленки PZT осаждались методом ВЧ магнетронного распыления на платинированную кремниевую подложку при  $\sim 150^\circ\text{C}$ . Распыляемая керамическая мишень содержала дополнительно 10 mol.% PbO. Были приготовлены пленки двух типов: в первом случае осаждение проводилось в аргонокислородной атмосфере, во втором случае в камере устанавливался дополнительно углеродный испаритель.

Затем пленки отжигались на воздухе при  $530\text{--}580^\circ\text{C}$ . В процессе отжига пленки 1-го типа кристаллизовались непосредственно в „плотную“ фазу перовскита. Присутствие в пленках 2-го типа примесного углерода приводило сначала к кристаллизации „рыхлой“ перовскитовой фазы, а при дальнейшем повышении температуры отжига — к рекристаллизации фазы перовскита в ее „плотную“ модификацию [9].

Фазовое состояние пленок контролировалось с помощью оптического метода, рентгенодифракционного анализа и растровой электронной микроскопии (EVO-40, Zeiss) [3,4]. Состав осажденных слоев PZT (соотношение числа атомов (Zr/Ti  $\approx 53/47$ ) в октаэдрических положениях перовскитовой решетки) соответствовал области морфотропной фазовой границы (MPB — Morphotropic Phase Boundary). Для определения состава использовался электронно-зондовый рентгеновский микроанализ на базе энергодисперсионной приставки INCA. Ошибка в определении содержания атомов не превышала 2.5%. Диэлектрическая проницаемость вычислялась из измерений емкости (измеритель иммитанса E7-20) плоскопараллельного тонкопленочного конденсатора Pt/PZT/Pt.



**Рис. 1.** Изменение соотношения числа атомов Pb/Ti, а также максимальных и минимальных значений диэлектрической проницаемости  $\epsilon_k$  с ростом температуры кристаллизации в пленках, кристаллизующихся непосредственно в фазу перовскита (*a* и *b* соответственно), и в пленках, претерпевающих рекристаллизацию (*c* и *d* соответственно). Толщина пленок — 500 nm, частота измерения — 10 kHz.

На рис. 1 приведены данные по изменению содержания свинца, представленные соотношением числа атомов Pb/Ti, и эффективной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon_k$ ) от температуры отжига для обоих типов пленок. Верхние и нижние кривые на зависимостях  $\epsilon_k = f(T_{ann})$  отражают разброс значений  $\epsilon_k$  по площади исследованных образцов. Из рис. 1, *a* видно, что с ростом  $T_{ann}$  изменение содержания свинца в пленках достигало 20%. Пленки представляли собой композит, в которых избыточный (сверхстехиометрический) свинец в виде его оксида (PbO) располагался как на межкристаллитных границах перовскитовых зерен, так и на верхнем и нижнем интерфейсах.

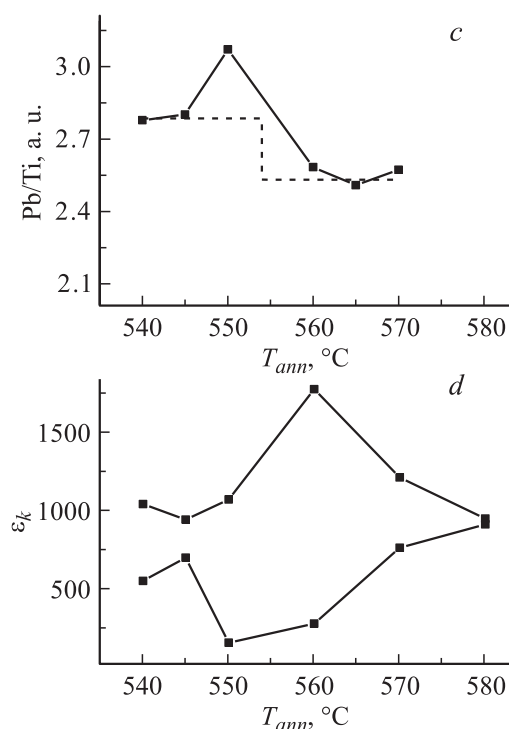
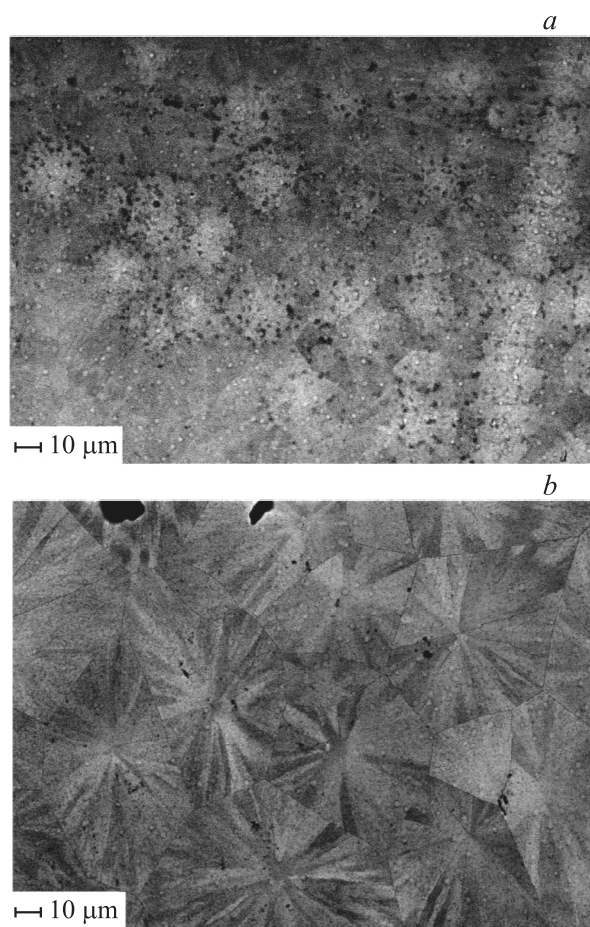


Рис. 1 (продолжение).

В пленках 1-го типа уменьшение усредненных по площади образцов значений диэлектрической проницаемости  $\epsilon_k^{av}$  от  $\sim 1100$  при  $T_{ann} = 540^\circ\text{C}$  до  $\sim 400$  при  $T_{ann} = 560^\circ\text{C}$  (рис. 1, *b*) сопровождалось увеличением количества свинца (рис. 1, *a*). Одновременно уменьшался поперечный размер перовскитовых блоков (с 20–30 до 5–15  $\mu\text{m}$ ), представляющих собой поликристаллические сферолитовые образования (характерный вид сферолитов представлен на рис. 2, *b*). При дальнейшем повышении  $T_{ann}$  величина  $\epsilon_k^{av}$  вновь увеличивалась, достигая при  $T_{ann} = 570^\circ\text{C}$  значений  $\sim 1100$ , содержание свинца уменьшалось, размер сферолитов вновь возрастал до 20–30  $\mu\text{m}$ . Максимальный разброс величины  $\epsilon_k$  ( $\epsilon_{k \max} - \epsilon_{k \min}$ ) соответствовал минимальным значениям усредненной величины  $\epsilon_k^{av}$  и не превышал  $\pm 60\%$  от величины  $\epsilon_k^{av}$ .



**Рис. 2.** Изображения пленки PZT, полученные на растровом электронном микроскопе в режиме отбора вторичных электронов с положительным напряжением на сетке. Величина  $\varepsilon_k \sim 280$  соответствовала микрообласти (а), величина  $\varepsilon_k \sim 1800$  — микрообласти (b).

В пленках 2-го типа поведение максимальных и минимальных значений  $\varepsilon_k$  с ростом  $T_{ann}$  оказалось еще сложнее (рис. 1, d). Сильный разброс значений  $\varepsilon_k$  при  $T_{ann} = 550\text{--}560^\circ\text{C}$  был связан с процессом

Величины максимальных значений диэлектрической проницаемости  $\epsilon_k \max$ , достигнутых в тонких пленках PZT составов, расположенных в области МРВ

Состав пленки, Zr/Ti, %	$\epsilon_k \max$	Частота измерений, kHz	Толщина пленок $d$ , nm	Источник
52/48	1675	1	—	[11]
МРВ	2300	—	2000–8000	[12]
53/47	1500	8	130	[13]
52/48	2000–4000	0.5	—	[14]
54/46	1770	10	500	[9]
53/47	1800–2500	10	500	Данная работа

рекристаллизации фазы перовскита, который многими своими чертами напоминал фазовый переход 1 рода [9]. Уменьшение содержания свинца, отмеченное пунктиром на рис. 1, *c*, оценивалось величиной  $\sim 8 \text{ mol. \%}$ .

Максимальный разброс значений  $\epsilon_k \max - \epsilon_k \min$  фиксировался при  $T_{ам} = 560^\circ\text{C}$  и превышал  $\pm 250\%$  от величины  $\epsilon_k^{av}$ . Здесь значения  $\epsilon_k$  достигали как аномально высоких ( $\epsilon_k \max \sim 1800$ ), так и аномально низких значений ( $\epsilon_k \min \sim 280$ ). Более того, на отдельных образцах максимальные значения  $\epsilon_k$  достигали величин  $\sim 2500$ , а минимальные значения опускались до  $\sim 100$ .

Для объяснения подобных аномалий диэлектрической проницаемости на рис. 2 приведены микрофотографии областей пленки, соответствующие приведенным выше значениям  $\epsilon_k$ . Низкие значения  $\epsilon_k$  могут быть связаны со стадией рекристаллизации фазы перовскита, когда избыточный свинец в пленке, мигрируя к поверхности, создает на ней слой оксида свинца с низкой величиной диэлектрической проницаемости ( $\sim 10$ ), шунтирующий слой сегнетоэлектрика с высокой диэлектрической проницаемостью [10]. К уменьшению эффективной величины  $\epsilon_k$  может приводить также высокая концентрация пор и включений углерода на межфазной границе (рис. 2, *a*).

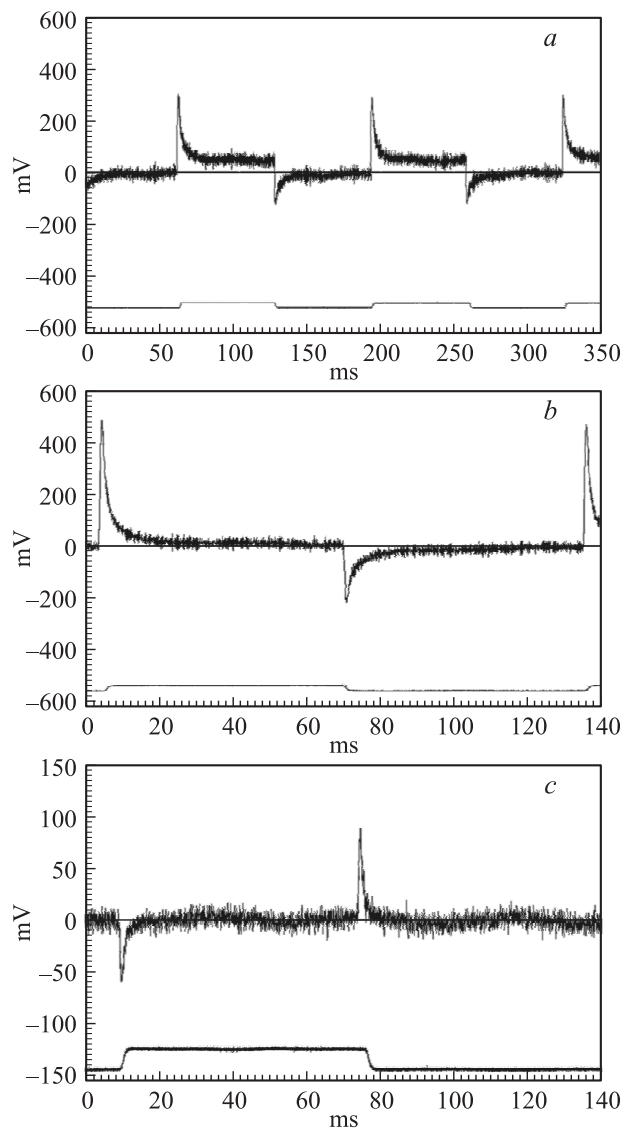
Аномально высокие значения диэлектрической проницаемости, наблюдавшиеся в небольшом количестве исследований, до последнего времени не находили разумного объяснения. В таблице приведены величины диэлектрической проницаемости в тонких пленках PZT, состав которых соответствовал морфотропной фазовой границе (области концентраций Zr/Ti = 52/48–53/47), взятые из работ [9,11–14].

В абсолютном же большинстве исследований величина  $\varepsilon_k$  не превышала значений 800–1000. Превышение значений в 2 и более раза может быть объяснено как развитой доменной структурой в тонких пленках [15], так и моноклинным характером искажения перовскитовой ячейки в твердых растворах PZT, лежащих в области морфотропной фазовой границы [16].

По всей видимости, формирование сферолитов больших размеров ( $50\ \mu\text{m}$  и более), которое связано с низкой концентрацией центров зародышеобразования, относительно низкой скоростью разрастания перовскитовых островков и минимальной концентрацией избыточного оксида свинца, приводит к образованию в них монокристаллических областей (лучиков) достаточно большого размера (рис. 2, *b*). Можно полагать, что с ростом размеров таких областей в них формируется развитая доменная структура, дающая существенный вклад в диэлектрический отклик. С ростом  $T_{ann}$  размер сферолитовых блоков уменьшался до 20–30  $\mu\text{m}$ , что вело к понижению  $\varepsilon_k$  до  $\sim 1000$  (рис. 1, *d*). О моноклинной фазе в области МРВ в тонких пленках известно крайне мало. В соответствии с [17] моноклинная фаза в  $\langle 101 \rangle$  монокристаллических пленках ( $Zr/Ti = 52/48$ ) приводит к увеличению переключаемой поляризации. Однако как это сказывается на изменении величины диэлектрической проницаемости, в работе не сообщается.

Вместе с тем аномально высокие значения диэлектрической проницаемости в тонких пленках PZT могут приводить к существенно увеличению пьезоэлектрических коэффициентов. Эти исследования предполагается провести в ближайшее время.

На рис. 3 приведены характерные диаграммы динамического пьезоэлектрического отклика, измеренные на пленках 1 типа при различных температурах отжига. Импульсный разогрев пленки осуществлялся лазерным лучом ( $\lambda = 632.8\ \text{nm}$ ), падающим на верхний Pt-электрод тонкопленочного сегнетоэлектрического конденсатора. Видно, что с уменьшением содержания свинца с ростом  $T_{ann}$  наблюдались отклики, природа которых различна. Наличие „полки“ свидетельствовало о сквозной фотопроводимости (рис. 3, *a*, при высоком избытке оксида свинца), наличие положительного отклика на переднем крае теплового импульса — о фотоэффекте, шунтированном сегнетоэлектрическим слоем PZT (рис. 3, *b*, при уменьшении избыточного оксида свинца), а наличие отрицательного отклика на переднем крае — о пироотклике, вызванном естественной униполярностью (рис. 3, *c*). Во всех трех случаях наблюдаемые эффекты сопровождались присутствием внутреннего



**Рис. 3.** Формы пирооткликов, полученные на пленках PZT, претерпевающих рекристаллизацию, сформированных при различных  $T_{ann}$ : *a* — 560°C, *b* — 565°C, *c* — 570°C.



электрического поля в сегнетоэлектрической пленке. Природа этих эффектов также требует проведения дополнительных исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 годы, соглашение № 14.В37.21.0244.

## Список литературы

- [1] *Krupanidhi S.B., Roy D., Maffei N., Peng C.J.* // *Integrated Ferroelectrics*. 1992. V. 1. P. 253–268.
- [2] *Suu K., Masuda T., Nishioka Y., Tani N.* // *Proc. of the Eleventh IEEE Intern. Symp. on Applications of Ferroelectrics (ISAF XI'98)*. Montreux, Switzerland, August 24–27, 1998. P. 19–22.
- [3] *Пронин В.П., Сенкевич С.В., Каптелов Е.Ю., Пронин И.П.* // *ФТТ*. 2013. Т. 55. В. 1. С. 92–94.
- [4] *Пронин В.П., Сенкевич С.В., Каптелов Е.Ю., Пронин И.П.* // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2010. В. 9. С. 1–6.
- [5] *Song Z.-T., Ren W., Wang S.-X., Wang L.-M. et al.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2000. V. 33. P. 764–772.
- [6] *Park C.-S., Lee J.-W., Lee S.-M., Jun S.-H. et al.* // *J. Electroceram.* 2010. V. 25. P. 20–25.
- [7] *Афанасьев В.П., Мосина Г.Н., Петров А.А., Пронин И.П. и др.* // *Письма в ЖТФ*. 2001. Т. 27. В. 11. С. 56–63.
- [8] *Богомолов А.А., Сергеева О.Н., Киселев Д.А., Пронин И.П. и др.* // *ФТТ*. 2006. Т. 48. В. 6. С. 1123–1126.
- [9] *Пронин И.П., Каптелов Е.Ю., Сенкевич С.В., Климов В.А. и др.* // *ФТТ*. 2010. Т. 52. В. 1. С. 124–128.
- [10] *Pronin I.P., Kaptelev E.Yu., Senkevich S.V., Sergeeva O.N. et al.* // *Integr. Ferroelectrics*. 2009. V. 106. P. 81–93.
- [11] *Shannigrahi S., Yao K.* // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 98. 034 104.
- [12] *Dudde R., Kaden D., Quenzer H.-J., Warner B.* // *NSTI-Nanotech*. 2010. V. 2. P. 348–351.
- [13] *Gerber P., Bottger U., Waser R.* // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 100. 124 105.
- [14] *Es-Souni M., Piorra A.* // *Mater. Res. Bull.* 2001. V. 36. P. 2563–2575.
- [15] *Wada S., Muraishi T., Yokoh K., Yako K. et al.* // *Ferroelectrics*. 2007. V. 355. P. 37–49.
- [16] *Noheda B., Cox D.E., Shirane G., Gonzalo J.A. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 1999. V. 74. P. 2059–2061.
- [17] *Yan L., Li J.-F., Cao H., Viehland D.* // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 89. 262 905.