

СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТОНКИХ ПЛЕНОК ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА (ЦТС)

© В.В.Леманов, Г.Н.Мосина, Л.М.Сорокин,
С.В.Штельмах, В.К.Ярмаркин

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 20 мая 1996 г.)

Методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгенодифракционного анализа исследована структура поверхностных слоев сегнетоэлектрических тонких пленок цирконата-титаната свинца $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$. Показано, что в результате взаимодействия с окружающей газовой атмосферой в поверхностных областях пленок толщиной около 50 нм образуются прослойки фаз окиси свинца и соединений со структурой пирохлора, не обладающих сегнетоэлектрическими свойствами и оказывающих существенное влияние на диэлектрическое влияние на диэлектрические параметры пленок.

Сегнетоэлектрические тонкие пленки цирконата-титаната свинца (ЦТС) в области составов, близких к морфотропной фазовой границе, представляют значительный интерес как с точки зрения разнообразных возможностей их практического использования, так и в качестве объекта исследований процессов формирования кристаллической структуры, электропроводности и переключения поляризации сегнетоэлектриков со структурой перовскита в тонких слоях [1,2].

Диэлектрические свойства пленок в значительной степени определяются параметрами их структуры. Особенно сильное влияние на электрические параметры пленок, такие как диэлектрическая проницаемость и ее зависимость от напряженности электрического поля, остаточная поляризация и коэрцитивное поле, а также устойчивость пленок по отношению к многократным переключениям их поляризации (так называемое явление усталости), может оказывать наличие в приповерхностных областях пленок тонких прослоек фаз, не обладающих сегнетоэлектрическими свойствами [3-5]. В качестве таких прослоек могут выступать области пленок, обедненные или обогащенные атомами кислорода и свинца в результате взаимодействия с окружающей газовой атмосферой и с подложкой при термообработке (550-750 °C) в процессе кристаллизационного отжига [6-8]. Однако, несмотря на многочисленные указания на наличие подобных прослоек в тонких пленках ЦТС, полученные в основном из измерений их электрических характеристик, прямые экспериментальные доказательства существования

этих прослоек и детальный анализ их кристаллического строения в настоящее время практически отсутствуют. В связи с этим в данной работе выполнено исследование кристаллической структуры приповерхностных областей пленок ЦТС методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгенодифракционного анализа при варьировании угла падения рентгеновских лучей относительно поверхности пленок.

Исследуемые пленки ЦТС толщиной 200 нм были получены золь-гель-методом на поверхности платинизированных (с адгезионным подслоем титана толщиной 10 нм) пластин $\langle 111 \rangle$ кремния, покрытого слоем термического окисла толщиной 500 нм. Толщина платинового покрытия, наносимого методом ВЧ-магнетронного распыления, составляла 100 нм. Используемые для получения пленок растворы метилцеллозольватов свинца ($\text{Pb}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$), циркония ($\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_4$) и титана ($\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_4$) в метилцеллозольве ($\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$) (с концентрацией 0.2 mol/l и соотношением компонентов $\text{Pb}:\text{Zr}:\text{Ti}=1.05:0.52:0.48$) наносились на поверхность предварительно очищенных подложек методом центрифугирования при скорости вращения подложки 1500 оборотов в минуту. Указанные растворы были получены электрохимическим методом с использованием анодного растворения перечисленных металлов в метилцеллозольве [9]. Сушка слоев, полученных после нанесения раствора на подложку, осуществлялась на воздухе методом горячей пластины при температуре 150 °C в течение 3 min с последующим отжигом пластины в трубчатой кварцевой печи в токе кислорода при температуре 550 °C в течение 10 min. Указанная процедура повторялась четыре раза. Полученные описанным способом тонкие пленки ЦТС имели значения поляризации насыщения около $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (при амплитуде 5 V синусоидального напряжения с частотой 1 kHz), остаточной поляризации P_r и коэрцитивного поля E_c соответственно $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ и 90 kV/cm; диэлектрическая проницаемость пленок ϵ составляла около 500 при значениях $\text{tg } \delta = (2-4) \cdot 10^{-2}$. Подробное описание технологии получения пленок и измерения их диэлектрических параметров приведены в [10].

Изучение структуры и фазового состава пленок ЦТС методом просвечивающей электронной микроскопии проводилось на электронном микроскопе JEM-7A при ускоряющем напряжении 100 kV. Образцы для послойного исследования структуры пленок готовились методом химико-динамического травления со стороны подложки. В качестве травителя использовалась смесь азотной и плавиковой кислот (в соотношении 8:1).

На рис. 1,а представлено типичное светлопольное изображение участка пленки, содержащего в себе области, существенно отличающиеся по толщине, что приводит к различной интенсивности контраста изображения из-за поглощения электронов материалом соответствующего участка пленки. Буквой A на рис. 1,а обозначены области наиболее тонкого приповерхностного слоя пленки, буквой C обозначена более толстая область пленки, состоящей, как показал анализ электронно-микроскопических изображений, из слоя A и расположенного под ним слоя B, отличающегося от слоя A кристаллической структурой и химическим составом. Буквой D на этом рисунке обозначена область изображения пленки, содержащая в себе как вышеука-

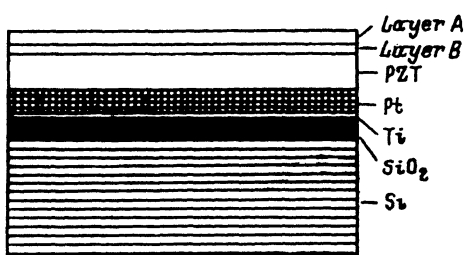
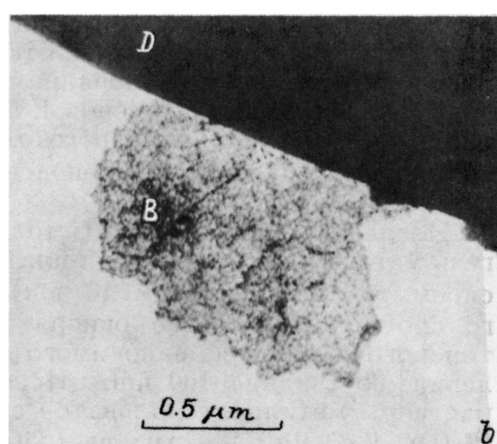
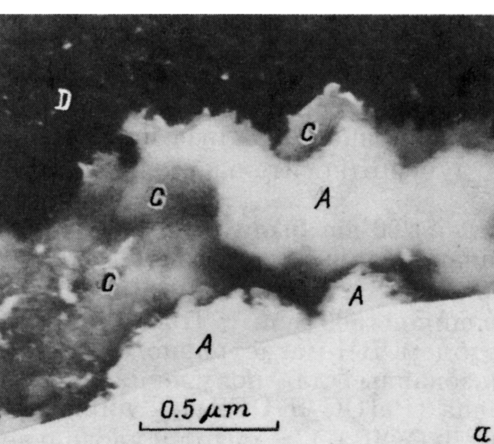


Рис. 1. Светлопольное изображение участков пленки ЦТС, содержащих поверхностные слои А, С (а), В (b), и схематическое изображение поперечного сечения исследуемых структур (с).

А — наружный слой, В — поверхностный слой, расположенный под слоем А, С — совокупность слоев А и В, D — область, содержащая слои А, В и объем пленки.

занные поверхностные слои А и В, так и находящийся под ними объем исследуемой пленки ЦТС. На рис. 1, b приведено изображение участка пленки, соответствующего слою В. На рис. 1, с представлено схематическое изображение поперечного сечения исследуемых структур.

На микродифракционной картине от слоя А (рис. 2, а) видны диффузные кольца, свидетельствующие о том, что структура пленки в этом слое близка к аморфной и размер образующих ее кристаллитов не превышает 5 нм. Расчет микродифракции показал, что в слое А присутствует окись свинца с межплоскостными расстояниями, приведенными в таблице. В этой таблице наряду с полученными нами значениями

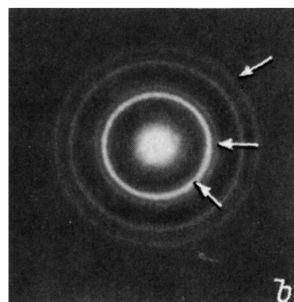
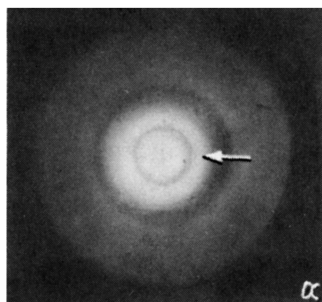


Рис. 2. Электронограммы слоев А (а) и В (b).

Стрелками отмечено положение дифракционных максимумов, отвечающих отражениям от окиси свинца в слое А (а) и от пирохлорной фазы в слое В (b).

Табличные [11] и измеренные в настоящей работе значения межплоскостных расстояний в различных соединениях, обнаруженных в составе тонких пленок ЦТС

Табличные значения, Å			Измеренные значения, Å*		
Pb(Zr _{0.52} Ti _{0.48})O ₃ (структура перовскита)	Pb ₂ Ti ₂ O ₆ (структура пирохлора)	PbO	Пленка ЦТС (основная фаза)	Слой А	Слой В
4.036	6.06	5.89	4.06 (+)	5.81 (++)	—
2.85	3.86	3.067	2.81 (++)	3.05	3.65 (++)
2.351	3.15	2.946	—	—	3.16 (+)
2.073	3.02	2.744	2.05	—	—
2.018	2.61	2.493	—	—	—
1.844	2.39	2.377	—	—	—
1.677	2.006	2.278	1.68	—	2.28 (+)
1.655	1.84	2.203	—	—	—
1.446	1.758	2.008	1.46	—	—
1.427	1.588	1.963	1.43	—	1.59
1.361	1.57	1.85	1.36	—	—
1.308	1.501	—	—	—	—
1.28	1.457	1.514	—	—	—
1.255	1.356	1.47	—	1.47	—

* Знаками (++) , (+) отмечены соответственно сильная и средняя интенсивности дифракционных отражений, не отмеченные соответствующим знаком отражения имели слабую интенсивность.

межплоскостных расстояний приведены соответствующие данные из [11]. Анализ электронограммы от слоя В (рис. 2, б) показал, что интенсивные кольца на дифракционной картине принадлежат отражениям от пирохлорной фазы (см. таблицу). Отдельные рефлексы на кольцах не разрешаются, что свидетельствует о мелкокристаллическом строении слоя. Размер кристаллитов не превышает 10 нм, что было подтверждено темнопольным изображением слоя, на котором хорошо видны отдельные кристаллиты. Следует отметить также, что электронограмма содержит отражение с межплоскостным расстоянием 2.28 Å, близким к табличному значению 2.278 Å для PbO, свидетельствующее о наличии в этом слое и окиси свинца.

На рис. 3, а представлено светлопольное изображение участков пленки без поверхностных слоев А и В. Видно, что основной объем пленок имеет поликристаллическую структуру с размерами зерен от 40 до 150 нм. Внутри зерен и между ними находятся поры размером от 10 до 30 нм. Анализ изображения показывает, что крупные зерна пересечены рядами параллельных полос, которые (по аналогии с данными, приведенными в [12]) могут быть интерпретированы как границы сегнетоэлектрических доменов с учетом того обстоятельства, что наиболее отчетливо эти полосы проявлялись в пленках, обладавших наиболее высокими диэлектрическими параметрами (поляризация насыщения, остаточная поляризация и др.). Электронограмма (рис. 3, б)

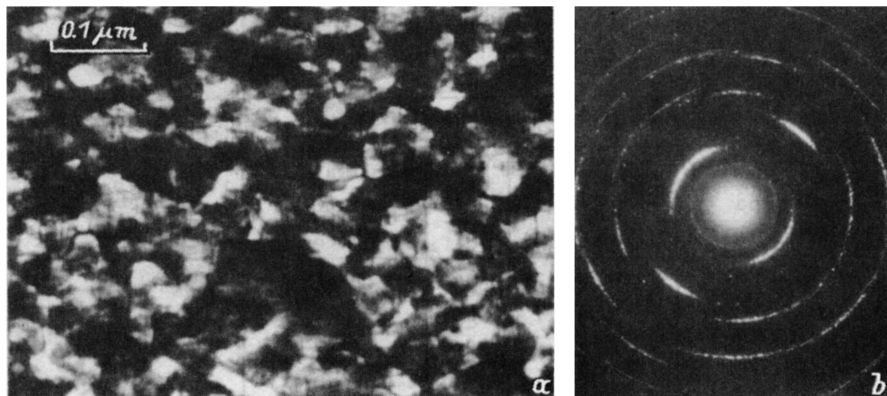


Рис. 3. Светлопольное изображение (а) и микродифракционная картина (b) перовскитной фазы пленки ПТС.

указывает на то, что поликристаллические пленки имеют выраженную текстуру псевдокубической перовскитовой фазы. Это вытекает из того, что интенсивность дифракционных колец (110) и (211) на рис. 3, b концентрируется в малом угловом интервале, причем направления усиления интенсивности для обоих колец располагаются под прямым углом друг к другу.

Толщины поверхностных слоев оценивались фотометрированием интенсивности почернения на фотопластинках с электронно-микроскопическим изображением этих слоев относительно эталонного образца с использованием микрофотометра ИФО-451. Толщины слоев А и В составляют около 30 и 20 нм соответственно.

С целью получения независимой информации о структуре поверхностных слоев пленок ПТС, были проведены рентгенодифракционные исследования для случая падения рентгеновских лучей под скользящими углами. Измерения проводились на установке ДРОН-2.0 (излучение $\text{CuK}\alpha$). Приведенные на рис. 4 дифрактограммы пленок, измеренные при углах 7, 5 и 3° указывают на существенное увеличение относительной интенсивности рентгеновских лучей в области углов отражения $2\theta = 30$ и 35° от структуры пирохлора (по сравнению с отражениями от структуры перовскита) при уменьшении угла, образованного этими лучами с поверхностью пленки. С учетом эффекта экстинкции это означает, что приповерхностные области пленок с толщиной, в несколько раз меньшей толщины самих пленок, характеризуются более высоким относительным содержанием фаз со структурой пирохлора по отношению к более удаленной от поверхности области объема пленок. Полученный результат качественно согласуется с приведенными выше результатами электронно-микроскопического исследования.

Следует отметить, что наряду с образованием (в результате взаимодействия пленок с окружающей атмосферой) слоев А и В, примыкающих к свободной поверхности пленок ПТС (рис. 1, с), появление подобных слоев в принципе возможно и в области пленок, примыкающей к нижнему платиновому электроду. Как показали выполненные нами исследования, это наблюдается в случае дефектной структуры платинового электрода, нанесенного на поверхность грубообработанных крем-

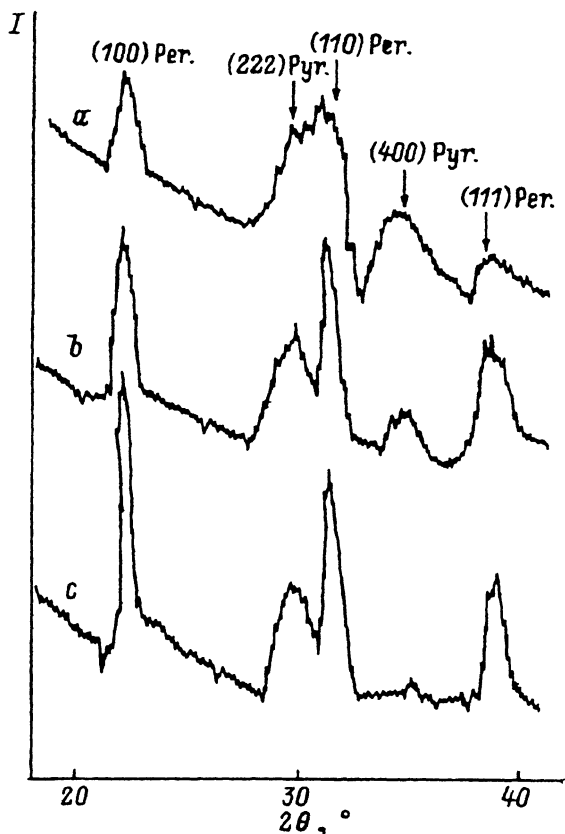


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы пленок ЦТС, полученные при углах скольжения рентгеновских лучей относительно поверхности пленок, равных 3 (а), 5 (b) и 7° (с).

Увеличение относительной интенсивности отражений от структуры пирохлора (Pyr) по сравнению с отражениями от структуры перовскита (Per) при уменьшении угла скольжения указывает на повышенное содержание фаз со структурой пирохлора в поверхностных слоях пленок.

ниевых пластин, содержащих значительную (около $5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$) плотность царапин с характерным размером около $1 \mu\text{м}$. На рис. 5, а приведено электронно-микроскопическое изображение платинового электрода, содержащего в себе области нарушения сплошности, совпадающие с местами расположения царапин на поверхности кремния; на электронограммах от этих областей (рис. 5, с) наряду с отражениями от пластины были обнаружены отражения от образовавшегося в результате взаимодействия платины с кремнием силицида платины $\text{Pt}_{12}\text{Si}_5$ с межплоскостными расстояниями 3.32, 2.42 и 1.68 Å, близкими к соответствующим табличным значениям (3.38, 2.422 и 1.68 Å). Выращенные на таких платиновых электродах пленки ЦТС характеризовались повышенной дефектностью структуры и обладали заметно более низкими значениями диэлектрических параметров по сравнению с пленками, выращенными на гладкой (не содержащей царапин) поверхности пластин кремния. На рис. 5, b приведено типичное

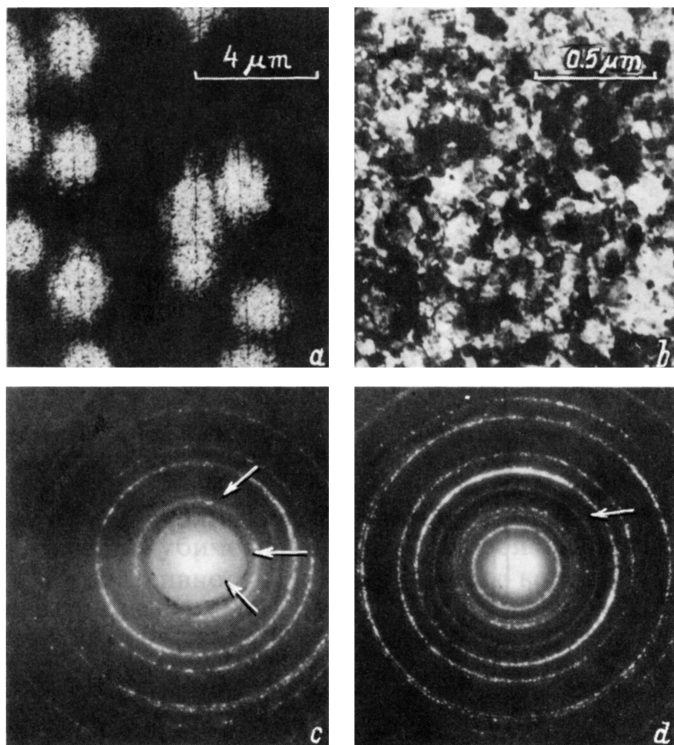


Рис. 5. Светлопольное изображение нижнего платинового электрода (а), выращенной на нем пленки ЦТС (б) и соответствующие им электронограммы (с, д) при использовании в качестве подложки грубообработанных пластин кремния. Светлые полосы (а) соответствуют областям несплошности платинового электрода, обусловленным наличием царапин на поверхности кремния. Стрелками (с, д) отмечено положение дифракционных максимумов, отвечающих отражениям от силицида платины (с) и фазы пирохлора (д).

электронно-микроскопическое изображение поверхности таких пленок. Пленки содержат значительное количество пор (порядка 10^7 cm^{-2}) размером до $0.5 \mu\text{m}$, расположенных между зернами. Внутри зерен присутствуют мелкие включения (размером до 15 nm) фазы пирохлора. На электронограмме от этих пленок (рис. 5, д) четко фиксируется дисперсное кольцо от пирохлорной фазы с межплоскостным расстоянием $d = 3.02 \text{ \AA}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 95-02-04177-а).

Список литературы

- [1] Y. Xu, J.D. Mackenzie. *Integr. Ferroelectrics* 1, 1, 17 (1992).
- [2] S.L. Swartz, V.E. Wood. *Cond. Matter News* 1, 5, 4 (1992).
- [3] Z. Surowiak, D. Czekaaj, A.A. Bakirov, E.V. Sviridov, V.P. Dudkevich. *Integr. Ferroelectrics* 8, 3-4, 267 (1995).
- [4] D.J. Taylir, P.K. Larsen, G.J.M. Dormans, A.E.M. de Veirman. *Integr. Ferroelectrics* 7, 1, 123 (1995).

- [5] Cz. Pawlaczyk, A.K. Tagantsev, K. Brooks, I.M. Reaney, R. Klissurska, N. Setter. *Integr. Ferroelectrics* **8**, 3-4, 293 (1995).
- [6] A.H. Carim, B.A. Tuttle, D.H. Daughety, S.L. Martinez. *J. Amer. Ceram.* **74**, 6, 1455 (1991).
- [7] W.A. Geideman, S.Y. Wu, L.E. Sanchez, B.P. Maderic, W.M. Lin, I.K. Naik, S.H. Watanabe. *Proc. 7th Int. Symp. Appl. Ferroel. (ISAF'7)*. Urbana-Champaign, USA (1990). P. 258.
- [8] S.B. Majumder, D.C. Agrawal, Y.N. Mohapatra, V.N. Kulkarny. *Integr. Ferroelectrics* **9**, 4, 271 (1995).
- [9] M.I. Yanovskaya, L.I. Solov'eva, E.P. Covsman, I.E. Obintseva, K.A. Vorotilov, N.Ya. Turova. *Integr. Ferroelectrics* **4**, 3, 275 (1994).
- [10] В.К. Ярмаркин, Н.В. Зайцев, С.В. Штельмах, А.В. Моторный. *ФТТ* **37**, 2, 324 (1995).
- [11] JCPDS Powder Diffraction File. Publ. by Intern. Centre for Diffraction Data. Swarthmore. USA (1989).
- [12] W.-H. Ma, Q. Li, Y.-F. Chen, T. Yu, N.-B. Ming. *Integr. Ferroelectrics* **9**, 4, 291 (1995).