

13,11

Газовыделение при термообработке пленок $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.48}\text{Zr}_{0.52})\text{O}_x$, полученных распылением

© А.Г. Знаменский¹, А.М. Ионов², В.А. Марченко¹

¹ Институт проблем технологии микроэлектроники и высококачественных материалов РАН, Черноголовка, Россия

² Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: marchenk@iptm.ru

(Поступила в Редакцию 21 июля 2015 г.)

В окончательной редакции 2 сентября 2015 г.)

Методами термодесорбции, электронной и оптической микроскопии выявлены условия (режимы осаждения и термообработки) образования газовых пузырьков в сегнетоэлектрических пленках $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$. Предложен механизм образования пузырьков, заключающийся в том, что при относительно низких температурах свинец способен образовывать оксиды с большим содержанием кислорода (типа PbO_2), распадающиеся с выделением кислорода до низшего оксида типа PbO при последующем нагреве. Разработанные представления позволили разработать методику изготовления пленок $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ со сниженной на порядок плотностью сквозных дефектов.

1. Введение

При двухстадийном способе изготовления пленок $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.48}\text{Zr}_{0.52})\text{O}_x$ (PZT) на первом этапе пленки осаждают на подложку при относительно невысоких температурах. На втором этапе пленки подвергают высокотемпературной обработке, в ходе которой происходит кристаллизация в фазу перовскита, как правило, через промежуточные фазы [1].

При использовании ионно-плазменных способов осаждения (диодный и магнетронный варианты) распыление мишени, чаще всего керамической, проводится в реакционной атмосфере Ar или смеси $\text{Ar} + \text{O}_2$. Эти газы могут захватываться растущей пленкой в количестве, зависящем от условий осаждения. Наряду с концентрацией свинца содержание кислорода в пленках PZT в решающей степени определяет их характеристики. Во многих работах показано, что избыток (недостаток) свинца или кислорода способствует кристаллизации пленок в структуре пирохлора. Считается, что кислородные и свинцовые вакансии ответственны за деградацию электрических характеристик пленок.

Известно, что пленки PZT, осажденные путем высокочастотного (ВЧ) магнетронного распыления в плазме $\text{Ar} + \text{O}_2$, могут иметь сверхстехиометрическую концентрацию кислорода $\text{O}/\text{Pb} = 4$, снижающуюся после термообработки при $530\text{--}580^\circ\text{C}$ до стехиометрической $\text{O}/\text{Pb} = 3$. Такое поведение наблюдалось при напылении как на нагретые до 150°C подложки [1], так и без их намеренного нагрева [2]. С другой стороны, в работе [3] с помощью термогравиметрического анализа обнаружено увеличение веса при термообработке пленок PZT, что связывается авторами с возможностью существования в осажденных при низкой температуре неравновесных пленках образований, подобных Pb , PbO , часть из ко-

торых доокисляется при нагреве до подобных Pb_3O_4 и PbO_2 .

Если при термообработке выход избыточных концентраций газа диффузионным образом затруднен, возможно образование газовых пузырьков внутри образца и при увеличении их объема отслоение внешней части материала — блистеринг или отшелушивание [4]. Подобные явления хорошо изучены для материалов, подвергнутых имплантации ионами газов [5], и используются, в частности, в производстве структур „кремний на изоляторе“ (Smart Cut™ процесс).

В настоящей работе на основе результатов наблюдений поверхности более сотни образцов пленок PZT, полученных в различных режимах диодного распыления и термообработки, выяснены условия возникновения/отсутствия газовых пузырьков. Измерение термодесорбции показали, что пики выделения кислорода из пленки PZT возникают при температурах, близких к температурам возникновения пузырьков. Предполагается, что в осажденной при небольших температурах аморфной пленке часть атомов свинца может образовывать соединения с кислородом, подобные высшим оксидам PbO_2 , Pb_3O_4 и т.д. При последующем нагреве на воздухе возможны как восстановление этих соединений, так и кристаллизация $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ в фазу перовскита. Оба эти процесса сопровождаются выделением кислорода. При недостаточной для выхода кислорода через внешнюю поверхность пленки скорости диффузии происходит образование газовых пузырьков.

2. Осаждение пленок и методика измерений

Для осаждения пленок PZT использовалось диодное ВЧ-распыление, приводящее при одинаковом диаметре

мишеней к большей однородности состава пленок, чем магнетронное [6].

При осаждении использовалась реакционная атмосфера Ar или смесь $Ar + 25\%O_2$ при давлении 0.2 mbar. Расстояние мишень–подложка составляло $d_{ts} = 12$ mm, диаметр мишени — 75 mm. В некоторых экспериментах по распылению часть поверхности металлического катода оставалась не покрытой диэлектрической мишенью. Наведенный постоянный потенциал на катоде составлял в таких случаях около -900 V. Этой величиной мы оцениваем максимальную энергию ускоренных в катодном падении потенциалов ионов.

Подложки — пластины Si(001) диаметром 75 mm с предварительно нанесенными эпитаксиальными слоями YSZ(001) (YSZ — оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия) и Ir(001) — нагревались излучением галогеновых ламп. Ток ламп можно было регулировать так, чтобы в процессе всего напыления температура подложки была постоянной. При осаждении на холодные подложки ($20^\circ C$) последние крепились к водоохлаждаемому держателю с использованием прокладки из жидкой эвтектики In–Ga.

Подаваемая на держатель подложек от отдельного ВЧ-генератора мощность регулировалась так, чтобы подложка приобретала потенциал смещения на 7 V ниже потенциала прилегающей плазмы, измеренной зондом Лэнгмюра. Соответственно энергия положительных плазменных ионов, поступающих на поверхность растущей пленки, не превышала этой величины.

Для распыления использовались кислород марки осч ($C_{H_2O} \leq 9 \cdot 10^{-4}\%$) и аргон „высокой чистоты“ ($C_{H_2O} \leq 3 \cdot 10^{-4}\%$, $C_{O_2} \leq 2 \cdot 10^{-4}\%$). Давление остаточных газов в камере напыления (на 70% определяемое парами воды) составляло около $5 \cdot 10^{-7}$ mbar. В режиме напыления из-за снижения скорости откачки турбомолекулярного насоса Turbovac 1000 C при давлении 0.2 mbar в 8 раз давление остаточных газов должно возрасти во столько же раз. С учетом этих данных оценка давления паров воды в обеих реакционных средах дает $2.8 \cdot 10^{-6} \leq P_{H_2O} \leq 3.7 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Термообработка пленок проводилась в лабораторной муфельной печи со скоростью разогрева $0.1^\circ C/s$.

Для контроля поверхности пленок применялись оптический и растровый электронный микроскопы. Один из оптических микроскопов, высокотемпературный, МВТ-71 (ЛОМО) был дооборудован нагревателем, что позволяло наблюдать эволюцию поверхности пленок в процессе нагрева.

Для измерения газовыделения из пленок образцы площадью 6–9 cm² размещались в кварцевой ампуле с внешним нагревателем (рис. 1). Парциальные давления газов измерялись квадрупольным анализатором 5 Extort XT100M. Кварцевая ампула и анализатор через вакуумный вентиль соединялись с откачной системой (магниторазрядный и титановый сублимационный насосы).

После загрузки образцов ампула откачивалась в течение ~ 20 h. Давление остаточной атмосферы, на $\sim 95\%$ состоящей из паров воды, составило

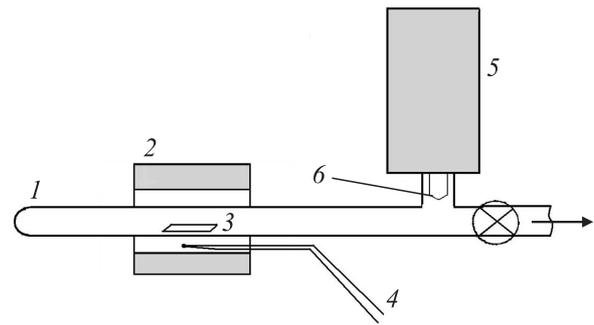


Рис. 1. Схема измерения термодесорбции. 1 — ампула, 2 — нагреватель, 3 — образец, 4 — термopара, 5 — квадрупольный масс-спектрометр, 6 — его ионизатор.

$(0.7-1.1) \cdot 10^{-8}$ mbar. Из литературы по обезгаживанию вакуумных систем известно, что в этих условиях поверхности полностью освобождаются от физичесорбированных газов, таких как кислород, аргон и ряд других.

Нагрев проводился в режиме постоянной мощности нагревателя. Скорость нагрева, равная $\beta = 0.5^\circ C/s$ при температурах $70-300^\circ C$, постепенно снижалась до $0.2^\circ C/s$ к $600^\circ C$. Во время нагрева каждые три секунды запоминались парциальные давления P_i аргона, кислорода и воды.

Суммарный объем ампулы для образцов и анализатора составлял $V = 0.7$ l. В предварительном измерении с контролируемым напуском воздуха определено, что скорость откачки измерительной системы $S = 40$ l/s. Подстановка экспериментально полученных величин в уравнение газового баланса

$$\frac{d}{dt}(P_i V) + S P_i = k T_m \frac{dN_i}{dt} \quad (1)$$

(здесь k — константа Больцмана, T_m — температура, при которой измеряется давление) показывает, что в условиях измерений второй член в левой части (1) более чем в 10^3 раз больше первого. Следовательно, количество молекул (атомов) газа, поступающих каждую секунду в ампулу dN_i/dt , пропорционально его мгновенному парциальному давлению P_i .

3. Топография поверхности пленок

Просмотр поверхностей пленок до термообработки показал, что при всех режимах распыления, использованных в работе, пленки относительно гладкие, без характерных бугорков (см. далее). Сопоставление изображений поверхностей пленок, осажденных при различных температурах подложки и подвергавшихся различным термообработкам, позволило выявить в ряде случаев вздутия (бугорки), часто с трещиной, проходящей через центр вздутия или его периметр. Наблюдения поверхности пленок во время термообработки с помощью оптического микроскопа показали, что подобные вздутия

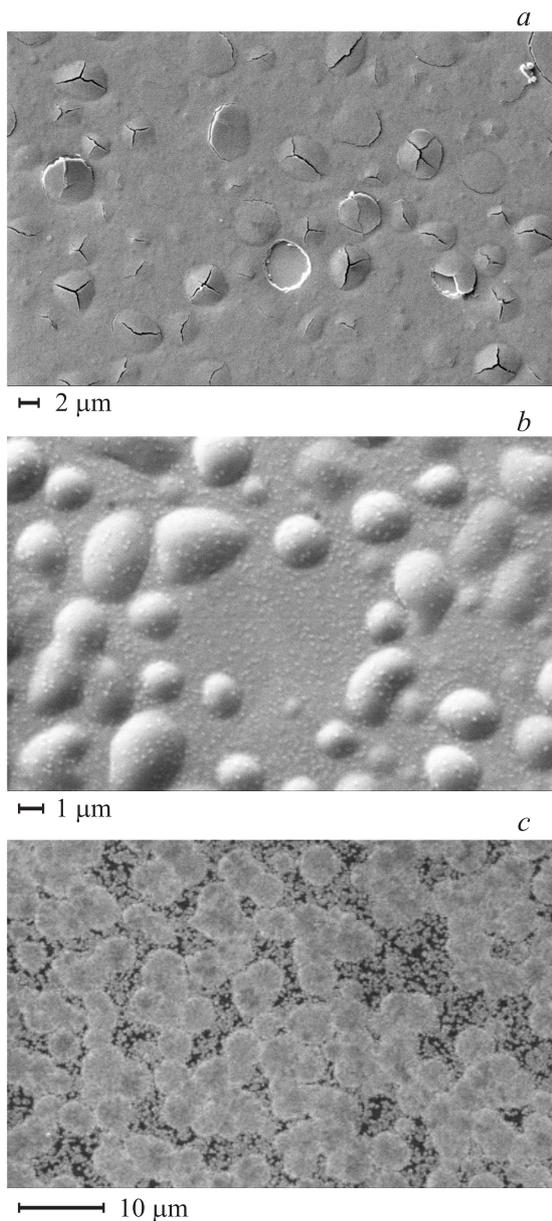


Рис. 2. Вид поверхности пленок, полученных в различных режимах: напыление в $\text{Ag} + \text{O}_2$, $W = 50 \text{ W}$, $T_s = 135^\circ\text{C}$, отжиг 250°C (*a*); напыление в $\text{Ag} + \text{O}_2$, $W = 100 \text{ W}$, $T_s = 245^\circ\text{C}$, отжиг 600°C (*b*); напыление в Ag , $W = 100 \text{ W}$, $T_s = 245^\circ\text{C}$, отжиг 600°C (*c*).

возникают на стадии нагрева. При охлаждении пленок как с бугорками, так и без них на поверхности пленок изменений не замечено.

Часто наблюдаемый вид бугорков показан на рис. 2, *a, b*. Их поперечные размеры могут достигать $5\text{--}6 \mu\text{m}$. В центре рис. 2, *a* виден результат самопроизвольного отслоения бугорка. Оже-анализ обнажившейся поверхности [7] показывает, что она состоит из иридия — материала нижнего электрода. Его поверхность гладкая, без видимых неоднородностей. Профилометрические измерения поверхностей пленок с отслоениями

выявили, что перепад высот на границе области отслоения и основной поверхности совпадает с толщиной пленки PZT.

Контроль поверхностей пленок показал, что в зависимости от режима осаждения имеются две температурные области возникновения бугорков: вблизи 250 и 600°C .

В пленках, осажденных в смеси $\text{Ag} + \text{O}_2$ при температурах подложки $T_s \leq 135^\circ\text{C}$, бугорки с трещинами развиваются при достижении температуры $225\text{--}250^\circ\text{C}$. При дальнейшем росте температуры вид поверхности пленок не изменяется. В пленках, осажденных на принудительно охлаждаемые подложки ($T_s \approx 20^\circ\text{C}$), кроме появления бугорков нагрев может приводить к отслоению больших фрагментов пленок с размерами порядка $100 \mu\text{m}$ и более.

В пленках, осажденных в атмосфере $\text{Ag} + \text{O}_2$ при температуре подложки $T_s = 245^\circ\text{C}$, бугорки с трещинами, подобные изображенным на рис. 2, *a*, были замечены после термообработки при $550\text{--}600^\circ\text{C}$. При меньших температурах их нет. Напыление в среде Ag без O_2 при сохранении остальных условий осаждения и термообработки приводит к образованию пленок, свободных от бугорков (рис. 2, *c*). Различный вид основной поверхности пленок на рис. 2, *b* и *c* вызван тем, что в пленках, осажденных в Ag , фаза перовскита развивается при меньшей температуре, чем в пленках, осажденных в смеси $\text{Ag} + \text{O}_2$.

Подобное поведение наблюдалось при отжигах пленок, полученных распылением как стехиометрических мишеней, так и мишеней, обогащенных оксидом свинца (10 и $20 \text{ mol.}\% \text{ PbO}$). В пленках, осажденных при 600°C , в том числе эпитаксиальных [8], такие бугорки не обнаруживаются.

Менее детальные эксперименты по термообработке пленок, полученных магнетронным распылением, продемонстрировали развитие бугорков с трещинами при распылении в смеси $\text{Ag} + 50\% \text{ O}_2$ и их отсутствие при распылении в среде аргона.

Значительно реже в пленках, осажденных при 245°C в атмосфере $\text{Ag} + \text{O}_2$, после отжига при 600°C наблюдались „центрированные“ области, показанные на рис. 3. В пленках, осажденных в Ag без O_2 , их нет. Более подробно условия их возникновения пока не выяснены.

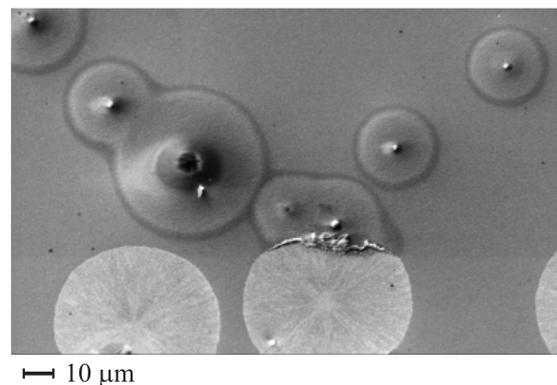


Рис. 3. Поверхность пленок, отожженных при 600°C . Напыление в $\text{Ag} + \text{O}_2$, $W = 100 \text{ W}$.

Измерения электрических характеристик конденсаторных структур с верхними Pt-электродами площадью 0.36 mm^2 , осажденными при магнетронном напылении через маску, показали, что в пленках, имеющих описанные выше дефекты, практически все верхние электроды закорочены. В пленках, где оптическая микроскопия не выявляет дефекты (напыление в Ag при 245°C и термообработка), $\sim 80\%$ контактов оказывались работоспособными.

4. Термодесорбция газов из пленок PZT

На рис. 4, *a–c* показаны кривые нестационарной термодесорбции Ag, O_2 и H_2O . Фоновые значения для пустой ампулы обозначены на этих рисунках цифрой 1. Остальные цифры (2–5) соответствуют номерам образцов, различающихся условиями напыления пленок PZT. Значения начальной и стационарной температур подложки и состав газовой среды приведены в табл. 1. Зависимости 2 получены при нагреве пленки, осажденной в среде $Ag + O_2$ на холодную ($T_s = 20^\circ\text{C}$) подложку. (напыление в таком режиме преследовало цель получения однородной в атомном масштабе смеси компонентов PZT). Оптическая микроскопия поверхности этого образца после выгрузки его из измерительной ампулы показала, что в результате прогрева в вакууме почти вся поверхность становится металлической, свободной от слоя PZT. На оставшихся чешуйках пленки оптическая микроскопия показала мелкие кружки, подобные изображенным на рис. 2, *a*. Предположительно скачки давления на кривых термодесорбции для этой пленки, особенно выраженные в кислородном спектре, вызваны актами отрыва пленки PZT от слоя Ig и выбрасывания отслоившихся фрагментов, в том числе и в более холодные области измерительной ячейки.

Кривые термодесорбции пленки, осажденной в $Ag + O_2$ при низкой начальной температуре (зависимости 3), также показывают значимое превышение давлений кислорода и аргона над фоном. Зависимости 4 и 5 получены для пленок, осажденных в Ag без O_2 . Температура подложки для пленки № 4 составляет $T_s = 200^\circ\text{C}$, для пленки № 5 — $T_s = 600^\circ\text{C}$ (режим эпитаксиального роста [8]). Для них давления Ag и H_2O не отличаются от фоновых.

Кислородный спектр пленки № 3 имеет два пика, низкотемпературный — при $\sim 250^\circ\text{C}$ — и высокотемпературный — при $\sim 450^\circ\text{C}$. Пленка № 4, осажденная при 200°C в атмосфере Ag, демонстрирует только высокотемпературный пик. Давление кислорода для пленки № 5, осажденной при 600°C , не превышает уровня фона.

Интегрирование по времени значений парциальных давлений (с вычетом фона) позволяет получить суммарное количество молекул газов, выделившихся из пленок в процессе десорбции. По известным толщинам и площадям пленок было вычислено количество „молекул“ $Pb(Ti_{0.48}Zr_{0.52})O_x$, содержащихся в анализируемых

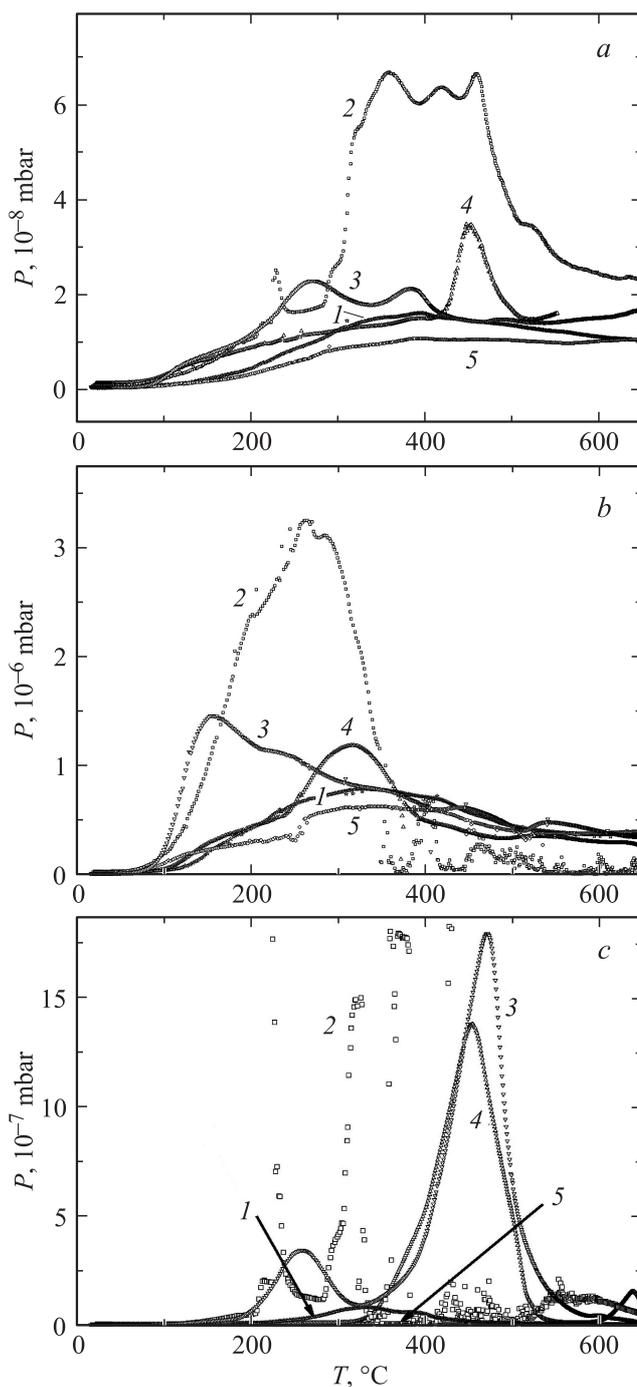


Рис. 4. Спектры термодесорбции Ag (*a*), H_2O (*b*) и O_2 (*c*) при нагреве пленок PZT в вакууме. 1 — фоновые значения для пустой ампулы, 2–5 соответствуют номерам образцов, различающихся условиями напыления пленок PZT (табл. 1).

пленках. Отношения этих двух величин представлены в табл. 1 как „концентрации“ C_i . Нумерация образцов в табл. 1 совпадает с нумерацией спектров десорбции на рис. 4.

Отметим, что результаты интегрирования для образца № 2 носят формальный характер из-за отмеченной выше деляминации основной площади пленки PZT. Реаль-

Таблица 1. Условия напыления пленок PZT

Номер образца	$T_c, ^\circ\text{C}$		W, W	Газовая среда	$C_{\text{H}_2\text{O}}$	C_{Ar}	C_{O_2}
	начальная	стационарное значение					
2	20	20	200	Ar + O ₂	0.12	0.008	–
3	30	250	100	Ar + O ₂	0.085	0.002	0.32
4	190	200	70	Ar	0.021	0.004	0.12
5	600	600	100	Ar	$\leq C_b$	$\leq C_b$	$\leq C_b$

Примечание. Начальная температура соответствует температуре подложки непосредственно перед напылением. Время перехода к стационарному значению около 2 min. Длительность напыления 20–40 min. Величина C_{O_2} для образца № 2 не определялась, C_b — фоновая „концентрация“.

ное количество выделившихся газов предположительно выше.

Спектры термодесорбции измерялись также и для пластины PZT, изготовленной по технологии, идентичной технологии изготовления мишени (на рис. 4 не показаны). Полученные для пластины значения давлений Ar и O₂ при всех температурах не превышают фоновых. На спектре термодесорбции H₂O имеются два небольших пика при 170 и 350 °C.

Полученные количественные данные по термодесорбции воды из материала мишени позволили оценить давление водяного пара, выделяемого разогревающейся в процессе распыления мишенью: $2.4 \cdot 10^{-8}$ mbar, что на два порядка ниже давления воды, обусловленного остальными причинами.

5. Обсуждение результатов

Вид бугорков (рис. 2, *a, b*) позволяет предположить, что причина их возникновения — выделение в объеме пленки PZT неравновесных атомов газов. Стимулированное нагревом поступление газа на границу с базовым иридиевым слоем приводит к образованию газовых пузырьков. При превышении критической деформации „раздувающейся“ пленки она разрушается: возникают трещины или отслоения.

Далее рассмотрим возможные причины попадания газовых примесей в пленку.

Аргон. Вероятность захвата инертных газов поверхностями исчезающе мала при их энергии $E \sim 10$ eV и увеличивается с ростом E [9]. Поступающие из прилегающей к подложке плазмы ионы должны иметь энергию, соответствующую разности потенциалов плазмы и подложки, (7 eV), их захватом можно пренебречь. Другая часть потока энергичных ионов¹ аргона вызвана отражением от мишени части распыляющего ионного потока.

Расчет по программе TRIM [10] для ионов Ar⁺ с $E = 900$ eV и мишени PZT дает среднюю энергию

¹ Термин „энергичные ионы“ употребляется для ионов, имеющих энергию, заметно превышающую 1 eV.

отраженных атомов Ar (E) = 155 eV, коэффициент отражения $R \approx 0.08$. Максимальная энергия отраженных частиц $E_{\text{max}} = 526$ eV. При использованных давлениях и расстояниях мишень–подложка ($Pd_{ts} = 0.24$ mbar · cm) соударения отраженных частиц с газом при транспорте к пленке снижают их энергии почти на порядок [11]. При таких энергиях пики термодесорбции Ar в металлах с близкими к PZT плотностями и (средним) атомным весом наблюдаются при $T \approx 290$ и 400 °C [5].

Захват растущей пленкой отраженных от поверхности мишени нейтрализованных ионов аргона изучался в ряде работ (см., например, [5,12]. Представленные в табл. 1 концентрации Ar близки к приведенным в [5] значениям для металлических пленок с близкими к PZT значениями плотности и среднего атомного веса. Приведенные оценки показывают, что процессы захвата атомов Ar при осаждении пленок PZT описываются известными закономерностями.

Снижение концентрации Ar в пленках при росте температуры подложки вызвано десорбцией имплантируемых атомов уже в процессе напыления.

Вода. Данные табл. 1 указывают на то, что максимальное содержание воды наблюдается в пленках, осажденных на принудительно охлаждаемую до 20 °C подложку (образец № 2). Содержание воды существенно снижается, если в течение всего процесса осаждения температура подложки составляет около 200 °C (образец № 4). Напыление на подложку с начальной температурой, соответствующей окружению, разогревающуюся плазмой в процессе осаждения до 250 °C (образец № 3), приводит к существенно большему по сравнению с образцом № 4 содержанию воды. В пленке, осажденной при 600 °C (образец № 5), вода не обнаруживается.

При сопоставлении $C_{\text{H}_2\text{O}}$ для образцов № 3 и 4 можно сделать практически важное заключение о существенном влиянии начальной температуры подложки на результирующее содержание воды в пленках PZT.

Вода в пленки попадает за счет адсорбции из атмосферы камеры. Из литературы по вакуумной технике известно, что доля поверхности, покрытой адсорбатом, θ определяется двумя процессами: скоростью конденсации адсорбата $\mu = f_i P_i / (2\pi m_i k T_1)^{0.5}$ и скоростью десорбции, обратно пропорциональной времени нахождения моле-

кулы в адсорбированном состоянии $\tau = \tau_0 \exp(Q_a/RT_2)$.
Для однослойной адсорбции

$$d\theta/dt = (\mu/\alpha_m)(1 - \theta) - \theta/\tau \quad (2)$$

(см., например, [13]). Здесь $f_i \leq 1$ — вероятность прилипания молекул адсорбата, P_i — его давление, $\tau_0 = 10^{-13}$ s, Q_a — энергия адсорбции (для воды $Q_a \approx 80$ kJ/mol), T_1 и T_2 — температуры газа и поверхности соответственно, $\alpha_m \approx 10^{15}$ cm⁻² — плотность возможных позиций адсорбата [13]. Оценки для использованных режимов напыления ($P_{H_2O} \approx 3 \cdot 10^{-6}$ mbar) дают

$$\theta(20^\circ\text{C}) \approx 0.96, \quad \theta(200^\circ\text{C}) \approx 1 \cdot 10^{-4},$$

$$\theta(600^\circ\text{C}) \approx 1 \cdot 10^{-9}.$$

Качественно экспериментальные результаты согласуются с механизмом сорбции–десорбции воды. Если подложка или пленка имеют температуру, близкую к комнатной, степень покрытия поверхности молекулами воды θ высокая, значительная их часть замуровывается следующими слоями пленки. По мере разогрева пленки плазмой разряда θ снижается, нарастающие слои пленки имеют прогрессивно меньшую концентрацию воды. Высокая концентрация воды вблизи интерфейса подложка–пленка и приводит к отслоению участков последней при нагреве.

Кислород. Наблюдающиеся в спектрах термодесорбции кислорода пики имеют максимумы около 250 и 450°C. Наличие или отсутствие пиков и их температуры коррелируют с областями температур, в которых происходит образование пузырьков в пленке при ее термообработке: 225–259 и 550–600°C. Некоторое расхождение в значениях температур может быть вызвано разными атмосферами: вакуум при измерении термодесорбции или воздух при термообработке. Эта корреляция позволяет предположить, что внутри пленки на местах будущих пузырьков происходит выделение газообразного кислорода. При недостаточной для его удаления из пленки скорости миграции к внешней поверхности можно ожидать выделение кислорода в виде газовых пор как внутри пленки, так и на нижней поверхности. Последнее снижает адгезионные силы на интерфейсе пленка–нижний электрод, пленка локально отслаивается. Давление поступающего в эту область кислорода раздувает пленку. При некоторой деформации пленка трескается, давление кислорода внутри пузырька сравнивается с внешним, раздувание пленки прекращается.

Рассмотрим возможный механизм выделения кислорода в пленке при ее нагреве. Пленки PZT, осажденные при низких температурах, считаются аморфными, т.е. представляют собой смесь составляющих их атомов или молекул. Согласно справочным данным (см., например, [14]), свинец и титан, входящие в PZT, могут иметь различную валентность и образовывать в твердой фазе ряд оксидов с различным содержанием кислорода;

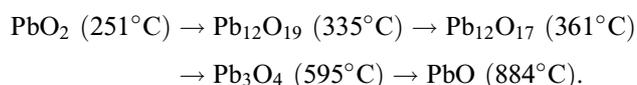
Таблица 2. Теплота разложения (в kJ/mol) оксидов Pb, Ti и Zr (теплоты разложения относятся к образованию одного моля кислорода и твердой фазы в низшем состоянии окисления)

PbO	Pb ₃ O ₄	Pb ₂ O ₃ *	PbO ₂	TiO	Ti ₂ O ₃	Ti ₃ O ₅	TiO ₂	ZrO ₂
440	154	95	100	1036	967	783	738	1086

* По более поздним данным [15] вблизи состава Pb₂O₃ реализуется две фазы: Pb₁₂O₁₉ и Pb₁₂O₁₇.

теплоты разложения оксидов Ti и Zr заметно выше, чем оксидов Pb (табл. 2).

При нагреве на воздухе оксиды свинца разлагаются в следующем порядке [15,16]:



В скобках указана верхняя граница устойчивости соответствующего оксида. При снижении давления кислорода температуры границ устойчивости смещаются вниз [16].

В перовскитной фазе PZT свинец двухвалентен. Предположительно в осажденных при невысокой температуре неравновесных пленках PZT локальные концентрации элементов флуктуируют в пространстве и имеются области, в термодинамическом отношении подобные различным оксидам свинца. В части таких областей отношение концентраций кислорода и свинца соответствует (или превышает) таковое для оксида свинца, равновесного при текущей температуре. При нагреве эти области разлагаются с выделением кислорода, что и приводит к пикам термодесорбции. При температурах осаждения, превышающих область устойчивости соответствующего оксида, а также в газовых средах с пониженным давлением кислорода наиболее богатые кислородом оксиды свинца не образуются, низкотемпературный пик отсутствует.

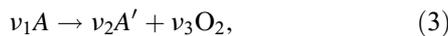
Предположение о неоднородном распределении кислорода в пленке объясняется тем, что при распылении в атмосфере Ar без добавок O₂ среднее содержание кислорода в пленке не может превышать содержание кислорода в мишени. Однако спектр термодесорбции образца № 4, полученного в этом режиме, показывает заметное выделение кислорода в отличие от спектров образца № 5, осажденного при 600°C, и таблетки из материала мишени, в которой содержание кислорода должно соответствовать формульному Pb_{1+δ}(Ti_{0.48}Zr_{0.52})O_{3+δ}. Наличие пика указывает на то, что в пленке должны быть места, где на атом свинца приходится более одного атома кислорода. Отметим, что в пленках, осажденных в атмосфере без кислорода на предварительно нагретые до $T \geq 190^\circ\text{C}$ подложки, термообработка для кристаллизации в перовскитную фазу, как правило, не сопровождается появлением вздутий, хотя высокотемпературный пик выделения кислорода присутствует, что, согласно нашей гипотезе, свидетельствует об отщеплении кислорода от

„оксидов свинца“ в кластерах. Мы предполагаем, что в таких пленках микропоры, заполненные кислородом, возникают, но их размер мал, и отслоения пленки от базового электрода не происходит. Это согласуется с тем, что термообработка при температуре 550–600°C приводит к залечиванию пор и уплотнению пленок [17].

Различие в процессах нагрева пленок при термодесорбции и термообработке на воздухе заключается в том, что в вакууме (фоновое давление кислорода не превышает 10^{-7} mbar) возможно только выделение кислорода при восстановлении оксидов свинца, а при отжиге на воздухе также его поглощение при окислении металлического свинца или низших оксидов, неравновесных при текущей температуре [3].

Термодесорбции кислорода предшествуют его генерация в объеме пленки, транспорт атомов кислорода от мест генерации к местам образования пор или внешней поверхности, объединение атомов в молекулы $O + O = O_2$, непосредственная десорбция.

В ряде случаев анализ кинетики позволяет выделить лимитирующую стадию всего процесса. Суммарное уравнение реакции, приводящей к выделению кислорода, можно записать в виде



где A — исходное вещество, способное к отщеплению кислорода, A' — вещество, получившееся в результате отщепления. Согласно химической кинетике, используемой при анализе гетерогенных процессов [18], скорость реакции $v = da/dt = \nu_i dn_i/dt$, где a — степень завершения реакции, n_i — количество i -го компонента. Поскольку скорость выделения кислорода пропорциональна его давлению, в рассматриваемом случае за a удобно принять относительное количество кислорода, выделившегося к моменту t :

$$a(t) = \int_0^t P_{O_2}(\tau) d\tau / \int_0^{\infty} P_{O_2}(\tau) d\tau.$$

Количество исходного вещества $n_A(t)$ определяется как $n_A(t) = n_A(0)[1 - a(t)]$.

В предположении аррениусовской зависимости константы скорости реакции от температуры, для скорости выделения кислорода получим

$$P_{O_2}(T) \sim dN_{O_2}/dt = k \exp(-E_a/RT(t))[1 - a(t)]^{\nu_1}.$$

На рис. 5 представлены вычисленные на основе экспериментально измеренных значений $P_{O_2}(t)$ и $T(t)$ величины $\ln\{P_{O_2}(t)/[1 - a(t)]^{\nu_1}\}$ в зависимости от обратной температуры для образца № 4 при значениях $\nu_1 = 1$ и 2. На этом же рисунке в линейном масштабе (правая ось) показано давление кислорода, пропорциональное скорости его выделения dN_{O_2}/dt . Видно, что в той области температур, где происходит основное выделение кислорода, имеется близкий к линейному участок на

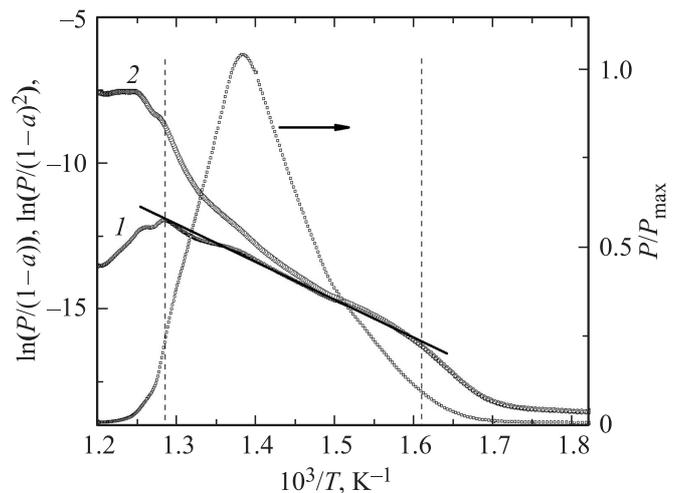


Рис. 5. Анализ кинетики выделения кислорода. Представлены данные для образца № 4 при значениях $\nu_1 = 1$ (1) и 2 (2).

зависимости 1, полученной в предположении первого порядка реакции: $\nu_1 = 1$. В этой области температур, ограниченной штриховыми вертикальными линиями, выделилось 93% кислорода.

Оцененная по наклону линейной области кажущаяся энергия активации реакции (3) $E_a = 108$ kJ/mol. Следовательно, можно предположить, что реакция распада типа $Pb_3O_4 \rightarrow 3PbO + O$ может служить лимитирующей стадией процесса выделения кислорода в области температур, соответствующих высокотемпературному пику термодесорбции.

Реакция второго порядка $O + O = O_2$ в осях (рис. 5) должна спрямляться при $\nu_1 = 2$, что не наблюдается. Поэтому нет оснований считать ее лимитирующей.

Характеристики пиков десорбции для процессов, контролируемых температурно-зависимой диффузией $D = D_0 \exp(-E_a/RT)$, рассчитывались в [19]. В этой работе вычислены температуры, соответствующие максимуму пика T_m , половине высоты пика на левой $T_{1/2,l}$ и правой $T_{1/2,r}$ его сторонах, для широкого набора энергий активации диффузии $E_a = 12-144$ kJ/mol и величин $D_0/(a^2\beta) = 10^{-4}-10^{11}$ (a — половина толщины пленки, β — скорость нагрева). Сопоставление расчетных и полученных в работе характеристик пиков десорбции показывает сильное различие как в абсолютных значениях $T_{1/2,l}$ и $T_{1/2,r}$, так и в форме пика — отношении $T_{1/2,l}/T_{1/2,r}$ при всех значениях E_a и $D_0/(a^2\beta)$. Это различие может означать, что диффузия не является контролирующей стадией процесса термодесорбции или что среда, в которой происходит диффузия, не является однородной и/или неизменной в процессе нагрева, и транспорт кислорода к внешней поверхности пленки или поверхности внутренних пор не может быть описан простой моделью термически активируемой диффузии.

Об очень высокой скорости транспорта кислорода при термообработке пленок PZT свидетельствуют ре-

зультаты работы [20]: в пленках толщиной 80 нм, полученных распылением металлических мишеней в среде $Ag + ^{18}O_2$, содержание ^{18}O после секундной термообработки в атмосфере $^{16}O_2$ при 550 и 650°C снижалось в 2 и 5 раз соответственно (подъем температуры 2 с, выдержка 1 с).

Столь высокая скорость транспорта кислорода может быть связана с развитием в объеме пленки системы микропор. Причиной возникновения микропор может быть не только выделение кислорода, обсуждаемое в нашей работе, но и локальные изменения объема в результате превращения пироклор–перовскит, сопровождающегося усадкой пленки [21].

6. Заключение

В пленках PZT, полученных ионно-плазменным распылением при невысоких температурах подложки, локальная относительная концентрация O/Pb зависит от температуры подложки и состава реакционной атмосферы и в общем случае неоднородна по объему пленки. Протекающие при термообработке окислительно-восстановительные процессы, обусловленные поливалентностью свинца, сопровождаются поглощением/выделением кислорода, что может приводить к образованию газовых пузырьков, отрывающих пленку от нижнего электрода.

Список литературы

- [1] В.П. Пронин, С.В. Сенкевич, Е.Ю. Каптелов, И.П. Пронин. ФТТ **55**, 92 (2013).
- [2] M. Natali, D. Garoli, V. Rigato, F. Romanato. LNL Annual Report: Applied, General and Interdisciplinary Physics (2010). P. 95.
- [3] И.Ю. Тентилова, С.А. Кукушкин, Е.Ю. Каптелов, И.П. Пронин, В.Л. Уголков. Письма в ЖТФ **37**, 4, 37 (2011).
- [4] Б. Шерцер. В сб.: Распыление твердых тел ионной бомбардировкой / Под ред. Р. Бериша. Мир, М. (1986). С. 360.
- [5] W.W.Y. Lee, D. Oblas. J. Appl. Phys. **46**, 1728 (1975).
- [6] В.Г. Бешенков, А.Г. Знаменский, В.А. Марченко. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования **9**, 67 (2010).
- [7] В.Г. Бешенков, А.Г. Знаменский, В.А. Марченко. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования **11**, 3 (2012).
- [8] В.Г. Бешенков, А.А. Бурлаков, А.Г. Знаменский, В.А. Марченко. Письма в ЖТФ **40**, 15, 30 (2014).
- [9] D. Edwards, jr. J. Appl. Phys. **46**, 1437 (1975).
- [10] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, V. Littmark. The stopping and range of ions in solids. Pergamon, New York (1985). 321 p.
- [11] R.E. Somekh. J. Vac. Sci. Technol. A **2**, 1285 (1984).
- [12] G.I. Grigorov, I.N. Martev. Thin Solid Films **156**, 356 (1988).
- [13] Л.Н. Розанов. Вакуумная техника. Высшая шк., М. (1990). 320 с.
- [14] Физико-химические свойства окислов. Справочник. Металлургия, М. (1978). 472 с.
- [15] K. Korniyenko. In: Landolt–Börnstein. Group IV. V 11D5: Ternary alloy systems / Eds G. Effenberg, S. Ilyenko. Springer, Berlin–Heidelberg (2009). P. 369.
- [16] В.А. Извозчиков, О.А. Тимофеев. Фотопроводящие оксиды свинца в электронике. Энергия, Л. (1979). 144 с.
- [17] И.П. Пронин, Е.Ю. Каптелов, С.В. Сенкевич, В.А. Климов, Н.В. Зайцева, Т.А. Шаплыгина, В.П. Пронин, С.А. Кукушкин. ФТТ **52**, 124 (2010).
- [18] J.Šesták, V. Šatana, W.W. Wendlandt. Thermochem. Acta **7**, 333 (1973).
- [19] W.W. Brandt. Int. J. Heat Mass Transfer. **13**, 1559 (1970).
- [20] F. Ayguavives, B. Agius, B. Ea-Kim, I. Vickridge. J. Mater. Res. **16**, 3005 (2001).
- [21] С.А. Кукушкин, И.Ю. Тентилова, И.П. Пронин. ФТТ **54**, 571 (2012).