

Диэлектрические свойства тонких пленок PbTiO_3

© А.С. Сидоркин, А.М. Солодуха, Л.П. Нестеренко, С.В. Рябцев, И.А. Бочарова, Г.Л. Смирнов

Воронежский государственный университет,
394062 Воронеж, Россия

E-mail: sidorkin@dom.vsu.ru, sam@main.vsu.ru

(Поступила в Редакцию 16 декабря 2003 г.)

В широком температурном интервале исследованы электрофизические свойства и фазовый состав тонких пленок титаната свинца, полученных на различных подложках методом послойного магнетронного распыления слоев металлов с последующим отжигом. Проведено сравнение поведения основных параметров многослойных структур металл–сегнетоэлектрическая пленка–металл, таких как спонтанная поляризация, коэрцитивное поле, диэлектрическая проницаемость, в зависимости от типа подложки и материала электродов. Установлены условия формирования слоев, приводящие к образованию близких по стехиометрии и фазовому составу пленок PbTiO_3 .

Работа выполнена при поддержке гранта VZ-010 Американского фонда гражданских исследований и развития и Министерства образования Российской Федерации.

1. Введение

Тонкопленочные сегнетоэлектрические структуры на основе титаната свинца являются перспективными объектами для применения в микроэлектронике при создании на их основе элементов памяти, инфракрасных и ультразвуковых датчиков, электроизмерительных приборов с низким пороговым напряжением. При этом пленки PbTiO_3 характеризуются высоким значением остаточной поляризации, хорошими пьезоэлектрическими свойствами. В последние годы появились работы, в которых рассматривается получение пленок различными способами, а также исследуются их диэлектрические характеристики [1–4]. Однако для успешной реализации и использования в устройствах пленок PbTiO_3 еще предстоит решить вопросы оптимизации параметров тонкопленочных структур.

В связи с этим в данной работе поставлены задачи исследования фазового состава синтезируемого материала и его диэлектрических свойств в зависимости от режима получения и материала подложки и электрода. В качестве подложек были использованы поликристаллический титан, монокристаллический кремний и поликор (Al_2O_3). Получение и свойства пленок титаната свинца на подложках из титана и кремния подробно проанализированы нами ранее [5–7], поэтому основное внимание будет уделено образцам на подложке из поликора.

2. Методика получения тонких пленок титаната свинца

Пленочные образцы PbTiO_3 на подложке из поликора Al_2O_3 были получены послойным напылением титана и свинца. Металлические слои наносились на подложки методом магнетронного распыления металлов в плазموобразующей среде аргона. Распыление проводилось в едином технологическом цикле, камера откачивалась до давления $P = 0.33 \cdot 10^{-2}$ Па. Для получения поли-

кристаллической пленки со стехиометрическим соотношением Ti и Pb свинец распылялся в некотором избытке ($\sim 5 \text{ at.}\%$) по отношению к титану, что связано с испарением свинца во время последующего отжига.

Для отработки технологии получения пленок условия отжига слоистых структур варьировались в зависимости от результатов рентгеновского анализа и исследования сегнетоэлектрических свойств. Отжиг производился в печи резистивного нагрева в атмосфере кислорода и состоял из двух стадий. Первая стадия включала отжиг при 200°C в течение 10 min (на этой стадии происходила реакция окисления свинца), а вторая — отжиг при 600°C также в течение 10 min (на этой стадии проходили реакции между титаном и оксидами свинца). Затем образец нагревался от комнатной температуры до 650°C в течение 2 h.

Другой вариант отжига реализовался при постепенном нагревании образца от комнатной температуры до 650°C в течение ~ 2 h.

Структуры, подвергнутые двустадийному отжигу, характеризовались нестабильными (по отношению к температурному воздействию) диэлектрическими свойствами: в серии из трех измерений температурной зависимости емкости образца в пределах температур от комнатной до 600°C значение диэлектрической проницаемости в максимуме для третьего измерения снижалось примерно в 5 раз по сравнению с первым. Петли диэлектрического гистерезиса имели форму, близкую к эллипсу. Такое поведение объясняется тем, что во время соответствующего режима отжига химическая реакция между компонентами (титаном, свинцом и кислородом) протекала не полностью и возобновлялась при температурном воздействии во время диэлектрических измерений, что подтверждается исследованиями фазового состава.

Оптимальным оказался режим непрерывного отжига при повышении температуры от комнатной до 650°C , поскольку при таких условиях пленки титаната свинца характеризовались наилучшим фазовым составом и

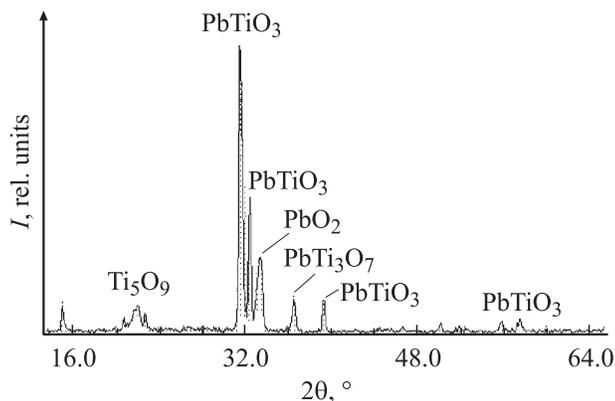


Рис. 1. Дифрактограмма пленок титаната свинца PbTiO_3 на перовскитовой подложке.

стабильными по отношению к температурному воздействию диэлектрическими свойствами. После отжига окончательная толщина пленки составляла $1 \mu\text{m}$.

Фазовый состав пленок контролировался методом рентгеновского фазового анализа. Образцы после двухстадийного отжига представляли собой смесь перовскитовой стехиометрической фазы PbTiO_3 , нестехиометрических фаз PbTi_3O_7 и PbTi_3O_5 и непрореагировавших оксидов металлов. Состав материала, полученного после режима непрерывного отжига, характеризовался подавляющим преобладанием стехиометрической фазы. На дифрактограмме (рис. 1) определяются только четкие интенсивные линии PbTiO_3 .

Для измерения диэлектрических свойств пленок титаната свинца были нанесены верхние и нижние электроды. При решении задачи оптимизации условий проведения диэлектрических измерений в качестве электродов были использованы металлические слои никеля, платины и золота. Ni наносился на подложку методом магнетронного напыления, Pt — методом катодного распыления, Au — методом термического распыления. Толщина металлических слоев варьировалась от 100 до 500 nm. Нанесенные на диэлектрическую подложку металлические слои были протестированы на стабильность по отношению к термическому воздействию нагреванием до температуры 750°C . При температуре выше 400°C слой никеля окислялся и утрачивал металлическую проводимость. Слой золота был стабилен до температуры 600°C , при более высокой температуре тонкий слой золота (300 nm) утрачивал металлическую проводимость, что объясняется его взаимодействием с подложкой. Слой платины сохранял металлическую проводимость до 750°C при толщине 500 nm. Более тонкие слои деградировали в результате сублимации оксида платины. В результате для измерения диэлектрических свойств пленок титаната свинца в качестве нижнего электрода был выбран слой платины толщиной не менее 500 nm, а в качестве верхнего электрода — золото, поскольку термический метод напыления верхнего электрода более технологичен. Следует отметить, что выбор платины в качестве нижнего электрода наиболее опти-

мален при получении и исследовании диэлектрических свойств сегнетоэлектрических пленок, что подтверждается и литературными данными [8,9].

3. Диэлектрические измерения

Для определения диэлектрической проницаемости и измерения ее температурной зависимости в случае пленок титаната свинца на подложке из поликора проводили измерения емкости образца по частоте 1 kHz. Образец помещался в печь резистивного нагрева, температура контролировалась хромель-алюмелевой термопарой. Скорость нагрева составляла $2^\circ\text{C}/\text{min}$. Для исследования петель диэлектрического гистерезиса была использована электронная проставка, позволяющая компенсировать возрастающий с увеличением температуры вклад проводимости и наблюдать петлю, обусловленную исключительно нелинейными диэлектрическими свойствами образца.

На рис. 2 представлена полученная температурная зависимость диэлектрической проницаемости, имеющая характерный для сегнетоэлектрических материалов вид с максимумом при температуре фазового перехода около 500°C . Имеет место температурный гистерезис хода зависимости диэлектрической проницаемости, характерный для материалов с фазовым переходом первого рода, который выражается в сдвиге кривой $\varepsilon(T)$ примерно на 10°C . Наблюдается небольшая аномалия при температуре около 200°C , вызванная, согласно литературным данным, наличием слабосвязанных электронов, локализованных на двухзарядовых центрах, которые опустошаются при нагреве выше 200°C , что наблюдалось и для монокристаллического титаната свинца [10]. Ход кривой стабилен при повторных измерениях.

Проведено выполнение закона Кюри-Вейса: вид зависимости $\varepsilon^{-1}(T)$ приведен на рис. 3. Из расчетов следует, что для исследуемого материала выполняется закон „четверки“ ($\sim 3.6-3.9$), т.е. угловые коэффициенты прямых ε^{-1} как функций температуры выше и ниже

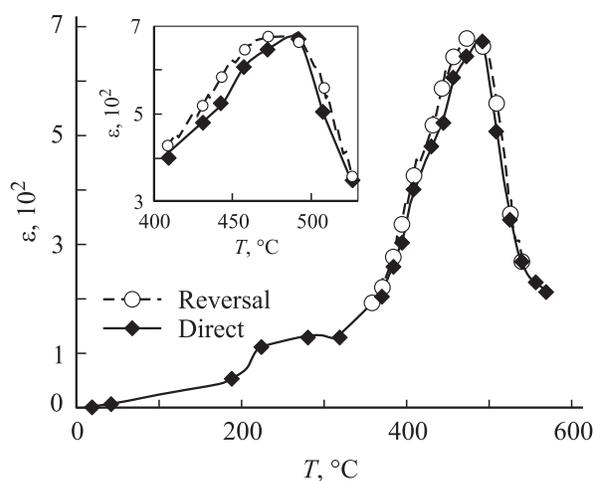


Рис. 2. Прямой и обратный ход температурной зависимости диэлектрической проницаемости ε пленок титаната свинца.

Параметры пленок титаната свинца на различных подложках

Материал подложки	ϵ		$P_s, \mu C/cm^2$ ($T = 20^\circ C$)	$E_c, kV/cm$ ($T = 20^\circ C$)	Литературная ссылка
	$T = 20^\circ C$	$T = T_c$			
Si	40–60	550–600	10–25	100–300	[5–7]
Ti	30–50	200–250	18–20	80–100	[5–7]
Al_2O_3	10–30	650–700	14–16	200–400	Наст. раб.

точки Кюри отличаются примерно в 4 раза. Константа Кюри $C \sim 4 \cdot 10^5 \text{ }^\circ C$, что также подтверждает наличие фазового перехода первого рода.

На рис. 4 представлен вид петель диэлектрического гистерезиса в зависимости от температуры. Они имеют форму, характерную для сегнетоэлектрических материалов.

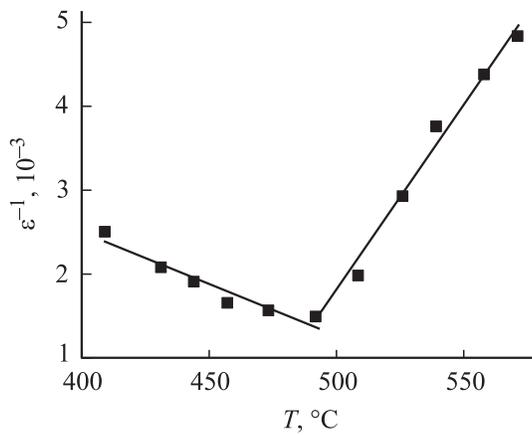


Рис. 3. Закон Кюри–Вейса пленок $PbTiO_3$ на поликристаллической подложке.

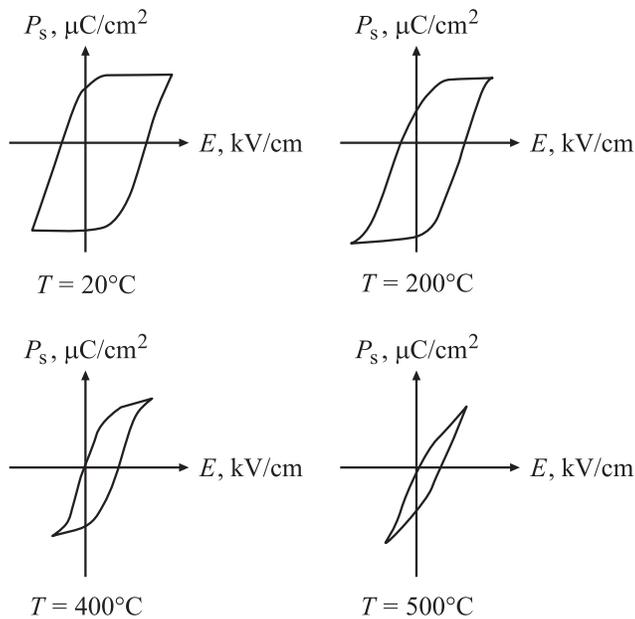


Рис. 4. Изменение петель диэлектрического гистерезиса пленок $PbTiO_3$ с увеличением температуры.

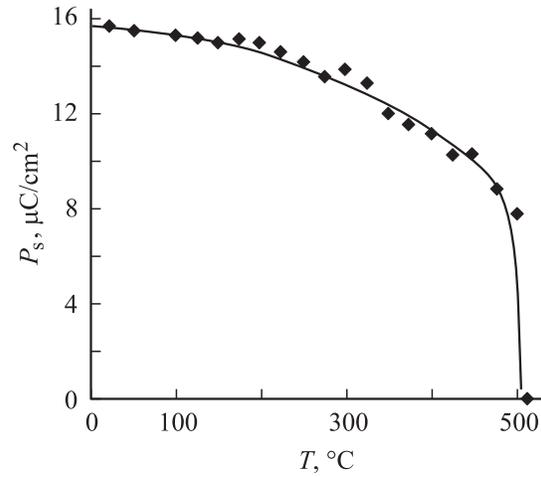


Рис. 5. Температурная зависимость спонтанной поляризации P_s пленок $PbTiO_3$.

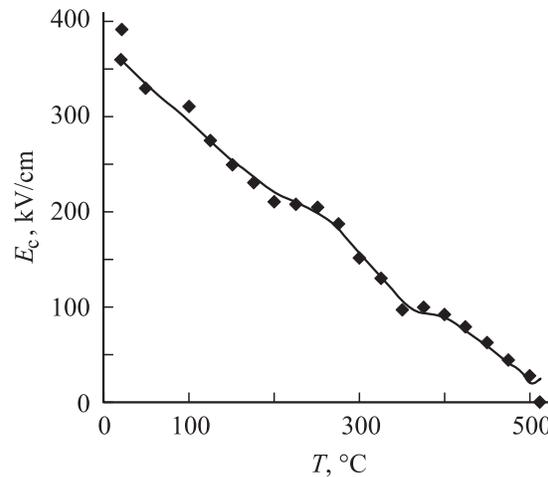


Рис. 6. Температурная зависимость коэрцитивного поля E_c пленок титаната свинца.

На рис. 5 и 6 приведены температурные зависимости спонтанной поляризации и коэрцитивного поля для пленок титаната свинца. Обе зависимости имеют вид убывающих с повышением температуры функций, а в точке Кюри значения обращаются в нуль, что подтверждает сегнетоэлектрическую природу полученного материала. Вид зависимости $P_s(T)$ характерен для сегнетоэлектрика с фазовым переходом первого рода.

Сравнение результатов исследованных пленок на разных подложках представлено в таблице. При этом следует отметить, что зависимости $\varepsilon(T)$, $P_s(T)$, $E_c(T)$, $\varepsilon^{-1}(T)$ тонкопленочных структур имеют сходный вид для всех исследуемых подложек, т.е. вид, характерный для сегнетоэлектрических материалов с точкой фазового перехода в области 500°C , аномалией при температуре около 200°C , обращением в нуль значений спонтанной поляризации и коэрцитивного поля в точке Кюри. Значения константы Кюри–Вейса также близки: $(3.6\text{--}3.9) \cdot 10^5$ °C. Однако пленки на поликоровой подложке характеризуются наиболее узким максимумом при температуре фазового перехода для зависимости $\varepsilon(T)$ и наибольшим значением диэлектрической проницаемости вблизи точки Кюри, а также максимальным относительным изменением значения диэлектрической проницаемости при изменении температуры от комнатной до температуры фазового перехода (см. таблицу). Структуры на подложке из кремния Si характеризуются самым широким максимумом. Петли диэлектрического гистерезиса имеют насыщение только для пленок на диэлектрической поликоровой подложке, хотя характеризуются самыми большими коэрцитивными полями.

4. Заключение

Таким образом, пленки титаната свинца на поликоровой подложке являются перспективным материалом для использования в электронике и микроэлектронике. Однако для практического применения пленок титаната свинца необходимы дополнительные исследования стабильности свойств этого материала.

Список литературы

- [1] M. Okuyama, J. Asano, T. Imai, Don-Hee, J. Hamakawa. Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 4107 (1993).
- [2] H. Maiwa, N. Ichinose, K. Okazaki. Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 3029 (1992).
- [3] T. Okamura, M. Adachi, T. Shiosaki, A. Kawabata. Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 4, 727 (1991).
- [4] H. Funakubo, T. Hioki, M. Otsu, K. Shimosaki, N. Mizutani. Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 4175 (1993).
- [5] A.S. Sidorkin, L.P. Nesterenko, I.A. Bocharova, V.A. Sidorkin, G.L. Smirnov. Ferroelectrics **286**, 335 (2003).
- [6] А.С. Сидоркин, А.С. Сигов, А.М. Ховив, С.О. Яценко, О.Б. Яценко. ФТТ **42**, 4, 727 (2000).
- [7] А.С. Сидоркин, А.С. Сигов, А.М. Ховив, О.Б. Яценко, В.А. Логачева. ФТТ **44**, 4, 745 (2002).
- [8] И.Л. Багинский, Э.Г. Косцов. Микроэлектроника **26**, 4, 278 (1997).
- [9] V.R. Palkar, S.C. Purandare, R. Pinto. J. Phys. D: Appl. Phys. **32**, R1 (1999).
- [10] Л.Н. Коротков, С.А. Гриднев, А.А. Ходоров. Изв. РАН. Сер. физ. **66**, 6, 834 (2002).