

06,13

Влияние кристаллической структуры на электрические свойства тонкопленочных PZT структур

© Л.А. Делимова¹, Е.В. Гущина¹, Н.В. Зайцева¹, Д.С. Серегин², К.А. Воротилов², А.С. Сигов²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Московский технологический университет (МИРЭА), Москва, Россия

E-mail: ladel@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 21 сентября 2017 г.)

В работе предложен и реализован новый метод двустадийной кристаллизации пленок цирконата-титаната свинца (PZT) с использованием затравочного подслоя с низким содержанием избыточного свинца. Из растворов с избытком свинца 0–5 wt% формируют затравочный слой с сильной текстурой зерен перовскита $Pe(111)$, быстрый рост которых обеспечивается нанесением основной пленки из растворов с высоким содержанием свинца. В результате в пленках формируется сильная $Pe(111)$ текстура с полным подавлением ориентации $Pe(100)$. Анализ вольт-амперных зависимостей переходных токов и распределений локальной проводимости, измеренных методом контактной АСМ, выявил два различных механизма протекания токов, определяемых ловушками в объеме и на границах раздела перовскитных зерен.

Работа поддержана программой Минобрнауки РФ № 11.2259.2017/ПЧ (АС), грантом РФФИ № 16-02-00845 а (КВ, ДС).

DOI: 10.21883/FTT.2018.03.45560.269

1. Введение

Тонкие пленки цирконата-титаната свинца (PZT) продолжают оставаться одним из самых перспективных материалов для применения в электронике, включая энергонезависимую сегнетоэлектрическую (СЭ) память (FeRAM), пьезоэлектрические микроэлектромеханические системы (MEMS), пироэлектрические приемники ИК изображения, энергосберегающие устройства и др., что связано с высокими значениями спонтанной поляризации, пьезо- и пироэлектрических коэффициентов, а также с относительно низкой температурой кристаллизации перовскитной фазы [1–9].

Пленки PZT могут быть получены в виде как эпитаксиальных слоев, так и поликристаллических пленок [9,10]. Однако методы формирования эпитаксиальных слоев в настоящее время несовместимы с процессами полупроводникового производства, поэтому реальные сегнетоэлектрические гетероструктуры обладают поликристаллической структурой, которая в значительной степени определяет их свойства. В частности, ориентация перовскитных (Pe) зерен в направлении (100) обычно приводит к наибольшим значениям пьезоэлектрических коэффициентов, в то время как текстура (111) предпочтительна для использования в устройствах памяти из-за меньших упругих напряжений при переключении [2,4].

В методе химического осаждения из растворов изначально формируется аморфный слой, а формирование кристаллической структуры осуществляется в процессе заключительной термообработки и является результа-

том конкурентных процессов гетерогенного и объемного зародышеобразования [2,9]. Обычно при формировании пленок на поверхности Pt (111) или оксидов с близкими значениями постоянной решетки зародышеобразование на поверхности доминирует и обеспечивает характерную столбчатую структуру перовскитных (Pe) зерен с ориентацией в направлении (111) [2,9]. Для усиления текстуры $Pe(100)$ обычно используют ориентирующие слои, обогащенные Pb или Ti, так как их оксидные фазы имеют близкие к $Pe(100)$ параметры кристаллической решетки [9,11–17].

Для компенсации потерь свинца в процессе отжига вследствие летучести паров его оксида обычно используют исходные растворы с некоторым избытком Pb [2], величина которого сильно влияет на структуру и свойства формируемых пленок. Так, по мере увеличения избытка свинца в пленкообразующем растворе растет скорость гетерогенного зародышеобразования, в результате чего Pe зерна уменьшаются, а текстура постепенно меняет направление от (111) к (100) [13,18].

В настоящей работе предложен и реализован новый подход к формированию кристаллической структуры золь-гель PZT пленки — процесс двустадийной кристаллизации с использованием затравочных подслоев с малым избытком свинца. На первой стадии наносится тонкий затравочный слой из раствора с малым содержанием свинца, что обеспечивает формирование сильной текстуры $Pe(111)$. На второй стадии проводится рост основного объема пленки из раствора со значительным избытком Pb (30 wt%), что обеспечивает быстрый рост Pe зерен и предотвращает формирование нежелательной

Таблица 1. Температура обработки, избыток Pb каждого из 6 слоев, толщина пленки (d) и показатель преломления n

№ образца	Номер слоя PZT, избыток Pb и соответствующая температура отжига						Результаты эллипсометрии	
	1	2	3	4	5	6	d, mm	n
1	0 wt%, 400°C	0 wt% 400/600°C	30 wt%, 400°C		30 wt%, 400/600°C		228	2.570
2	0 wt%, 400°C	0 wt%, 400°C	30 wt%, 400°C		30 wt%, 400/600°C		246	2.561
3	5 wt%, 400/600°C	30 wt%, 400°C			30 wt%, 400/600°C		300	2.568
4	0 wt%, 400°C				0 wt%, 400/600°C		226	2.563
5	5 wt%, 400°C				5 wt%, 400/600°C		218	2.619
6	15 wt%, 400°C				15 wt%, 400/600°C		235	2.545
7	30 wt%, 400°C				30 wt%, 400/600°C		238	2.654

Таблица 2. Текстура пленок, остаточная поляризация и средний размер зерна ($P_R, [\mu\text{C}/\text{cm}^2]$, $L [\text{nm}]$)

№ образца	(111)/(100) ^a	(200)/(002) ^a	$2P_R$	L	Избыток Pb x
1	31		57	260–330	2 крист. подслоя $x = 0 \text{ wt}\%$, пленка $x = 30 \text{ wt}\%$
2	3		47	600–1000	2 некрист. подслоя $x = 0 \text{ wt}\%$, пленка $x = 30 \text{ wt}\%$
3	38		48	115–165	1 крист. подслоя $x = 5 \text{ wt}\%$, пленка $x = 30 \text{ wt}\%$
4	3.2		29	760–810	пленка $x = 0 \text{ wt}\%$
5	5	4.4	45	200–265	пленка $x = 5 \text{ wt}\%$
6	3.4	1.8	49	180–260	пленка $x = 15 \text{ wt}\%$
7	3.7	0.68	40	175–220	пленка $x = 30 \text{ wt}\%$

Примечание. ^a Отношение интенсивностей XRD-пиков.

пирохлорной (Pу) фазы. В работе исследовано влияние методов формирования пленок на структурные и электрические свойства пленок: текстуру и размер зерен, петли диэлектрического гистерезиса, поляризационную зависимость переходного тока и локальное распределение тока.

2. Образцы и методы исследований

Для приготовления пленкообразующего раствора в качестве исходных компонентов использовали моносолеват изопропилата циркония $\text{Zr}[\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_4(\text{CH}_3)_2\text{СНОН}$, тетраизопропоксид титана $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_4$, обезвоженный ацетат свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, полученный методом твердофазного синтеза [19]. Пленки PZT формировали на кремниевых подложках со структурой Pt (150 nm)/TiO₂ (10 nm)/SiO₂ (300 nm)/Si. Пленкообразующий раствор PZT наносили послойно (6 слоев) при скорости вращения 2700 RPM с промежуточной ИК сушкой при 180°C (5 min) и пиролизом при 400°C (10 min) каждого слоя. После форми-

рования последнего слоя осуществляли кристаллизацию пленок путем отжига в печи в течение 15 min при 600°C.

Загравочные подслои PZT (первые 1–2 нанесения) формировали из растворов с избыточным содержанием Pb в пленкообразующем растворе с $x = 0 \text{ wt}\%$ и $x = 5 \text{ wt}\%$, после чего наносили 4–5 слоев основной пленки из раствора с $x = 30 \text{ wt}\%$ (в табл. 1, образцы № 1–3). Часть структур была сформирована из растворов с фиксированным $x = 0, 5, 15, 30 \text{ wt}\%$ (табл. 1, образцы № 4–7). Верхние Pt электроды толщиной 20 nm и площадью $\sim 10^{-3} \text{ cm}^2$ формировали магнетронным распылением через Si маску. В табл. 1 представлены температура обработки и значение x при каждом нанесении.

Толщину и показатель преломления пленок определяли методом спектральной эллипсометрии на эллипсометре SE-850. Кристаллическую структуру исследовали с помощью диффрактометра DRON-3 (Θ – 2Θ мода, излучение $\text{CuK}\alpha$). Петли диэлектрического гистерезиса измеряли стандартным методом Сойера–Тауэра с амплитудой синусоидального напряжения 6 V и частотой сигнала 64 Hz. В процессе деполяризации структуры амплитуда синусоидального напряжения затухала за 20

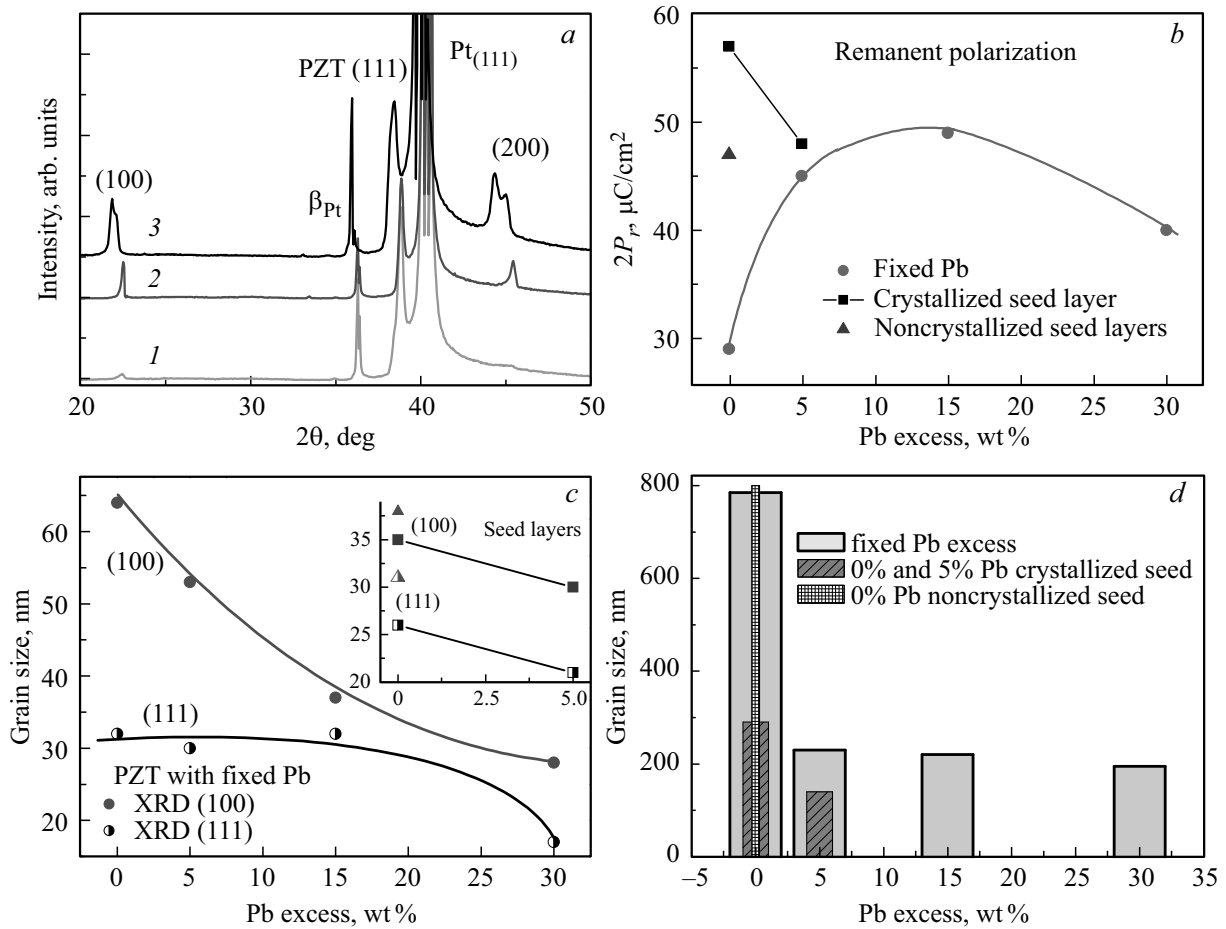


Рис. 1. *a* — диффрактограммы PZT пленок, изготовленных с кристаллизованным подслоем без избытка Pb (*1*) и с фиксированным избытком Pb во всей пленке: $x = 0$ (*2*) и 30 wt% (*3*); *b* — зависимость остаточной поляризации от избытка свинца в пленкообразующем растворе. Средний размер зерна как функция избыточного содержания свинца в растворе, найденный из полуширин (100) и (111) XRD пиков (*c*) и SEM измерений (*d*).

периодов до нулевого значения. Далее структуру поляризовали в определенном направлении приложением короткого (2 s) импульса ± 6 V. SEM измерения поверхности пленок проводили на микроскопе JSM-7001F.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

3.1. Влияние затравочных подслоев на поляризацию PZT пленок. Результаты измерений приведены в табл. 2. Диффрактограммы пленок показывают преимущественную Pc (111) текстуру вдоль объемной диагонали и более слабую — вдоль осей *a* (100) или *c* (001). Отношения интенсивностей дифракционных пиков показывают, что в пленках с кристаллизованными подслоями № 1 и 3 текстура (111) настолько усилена, что направление (100) фактически подавлено (рис. 1, *a*, кривая 1). Влияние затравочных подслоев на поляризацию ясно видно из рис. 1, *b*, где остаточная поляризация $2P_R$ приведена как функция x для всех исследуемых пленок. Видно, что использование

подслоев обеспечивает существенно более высокие значения $2P_R$ по сравнению с пленками с фиксированным значением x . Возможная причина — усиление текстуры Pc (111) в пленках № 1 и 3 и большой размер зерен в пленке № 2.

На рис. 1, *c, d* изображены зависимости среднего размера зерен Pc как функции избытка Pb, определенные из полуширин (100) и (111) XRD пиков и данных SEM соответственно. В первом случае размер зерна соответствует области когерентного рассеяния, а во втором — размеру кристаллита. В обоих случаях размер зерна уменьшается с ростом содержания Pb, что соответствует данным TEM исследований [18]. Кристаллизация подслоев уменьшает размер зерна, несмотря на низкую скорость зародышеобразования, так как первая стадия кристаллизации происходит в тонком слое, и рост зерна ограничивается толщиной пленки. Эти сильно ориентированные зерна служат центрами зародышеобразования для формирования (111) текстуры. При этом пленка № 1 с кристаллизованным подслоем без избытка Pb демонстрирует большой размер зерна за счет более

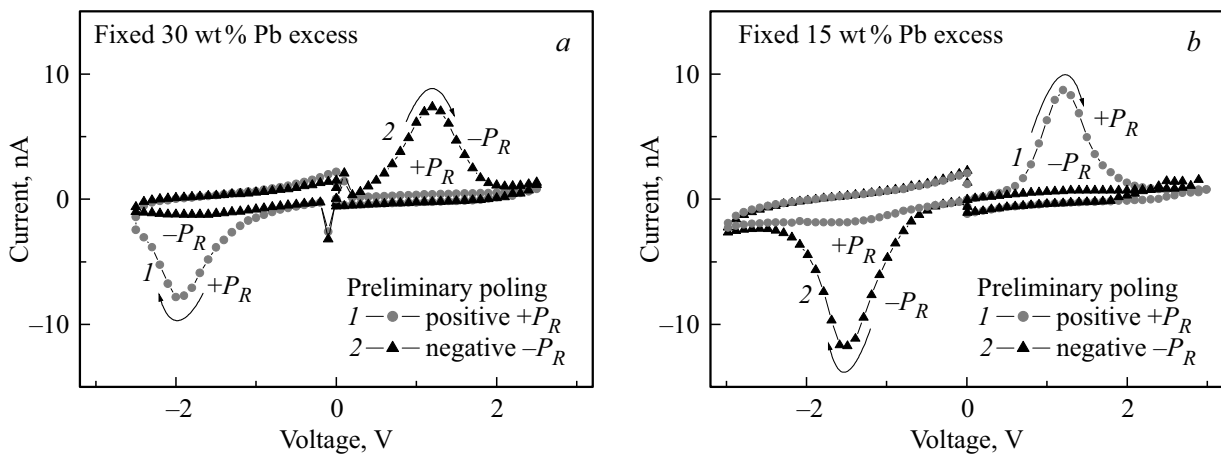


Рис. 2. Вольтамперные зависимости пленок № 7 (а) и 6 (b), измеренные при разных предварительных поляризациях.

медленного зародышеобразования. В пленке № 2 с некристаллизованным подслоем наблюдается большой размер зерна с широким разбросом значений, а также потеря сильной (111) текстуры, что мы связываем с выравниванием концентрации Pb в результате диффузии. Таким образом, использование затравочных подслоев с низким $x = 0-5 \text{ wt\%}$ и высоким $x = 30 \text{ wt\%}$ в основной пленке существенно влияет на структурные и электрические параметры пленок PZT и может быть использовано для улучшения их электрических параметров.

3.2. Влияние избытка свинца и затравочных подслоев на проводимость границ зерен PZT пленок. Ранее мы обнаружили особенности переходного тока PZT пленок, связанные с возникновением пиков, которые выглядят как N -образная вольт-амперная характеристика [20]. Возникновение пиков тока зависит от направления поляризации в пленке, при этом измеряемый ток не связан с переключением доменов под действием приложенного смещения. С целью исследования особенностей переходного тока были проведены измерения вольт-амперных зависимостей PZT пленок при разных предварительных поляризациях. Смещение прикладывали как последовательность ступенек 0.1 V длительностью 0.2 s от 0 до 3 V и обратно к 0 . Ток регистрировали в конце ступени, и с учетом времени релаксации измерительной цепи $\sim 10 \text{ ms}$ это означает, что в измеряемом сигнале уже не содержится компонента тока, связанная с переключением поляризации. Перед каждым измерением пленку деполяризовали, а затем поляризовали в нужном направлении. Процедура деполяризации позволяла каждое измерение тока начинать при одинаковых начальных условиях, которые также включали одинаковое зарядовое состояние на интерфейсах пленки.

Все образцы демонстрировали гистерезис тока по часовой стрелке с пиком тока на восходящей ветви и его отсутствием на нисходящей ветви вольтамперной характеристики. Величина тока зависит от скорости роста напряжения, что характерно для емкостной природы

тока. В то же время результаты выявили две группы образцов, для которых условия возникновения пиков различаются принципиально. Так, в образцах № 1 и 7 (рис. 2, а) пик тока возникает, когда направление смещения противоположно направлению поляризации. Такое поведение мы наблюдали ранее в осажденных из газовой фазы пленках PZT с проводящими границами зерен, что связано с выделением на них полупроводниковой фазы PbO [20]. Можно предположить, что в пленках № 1 и 7 границы зерен проводящие. Напротив, в образцах № 2–6 пики тока возникают, когда направления смещения и поляризации совпадают (рис. 2, б), что выглядит неожиданно, поскольку ток переключения поляризации максимальный, когда эти направления противоположны. Такое поведение переходного тока мы наблюдали ранее в эпитаксиальных пленках [20], поэтому можно предположить, что границы зерен в пленках № 2–6 непроводящие.

Для исследования проводимости границ зерен были проведены измерения локальных токов пленок с помощью контактного метода атомно-силовой микроскопии (CAFM), который позволяет одновременно получать двумерные (2D) изображения топографии поверхности пленки и карты локальных токов. Подробное описание методики и полученных результатов даны в работе [21]. Для любого 2D изображения можно сравнить профили сигналов топографии и локального тока, протекающего вдоль выбранного профиля. Например, на рис. 3, а, показаны профили сигналов топографии (левая шкала, кружки) и локального тока (правая шкала, треугольники), текущего через этот же профиль, полученные из CAFM 2D изображений для пленки № 7 с $x = 30 \text{ wt\%}$. Минимумы на шкале топографии соответствуют положению границ зерен. Нулевой сигнал на шкале токов не совпадает с нулевым сигналом на шкале топографии. Видно, что максимумы тока коррелируют с положениями границ зерен, указывая на то, что границы зерен существенно более проводящие, чем сами зерна. Зависимости, указывающие на проводимость границ зерен, получены также

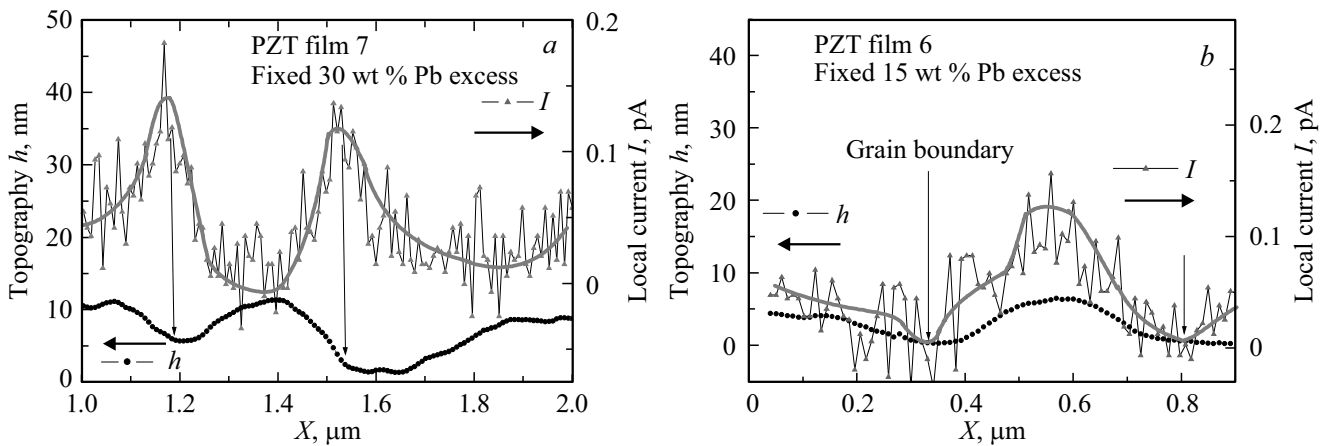


Рис. 3. Профили сигналов топографии (левая шкала, кружки) и локального тока (правая шкала, треугольники), текущего через этот же профиль, полученные из CAFM 2D изображений для пленок № 7, с фиксированным $x = 30\text{wt}\%$ (a) и № 6 с фиксированным $x = 15\text{wt}\%$ (b). Линия на сигнале тока построена в качестве направляющей.

для пленки № 1. Напротив, приведенные на рис. 3, b, зависимости профилей топографии и локального тока для пленки № 6 свидетельствуют о совпадении положений границ зерен и минимумов локального тока, указывая на то, что границы зерен в пленке непроводящие. Аналогичные топографические и токовые профили получены для пленок № 2–5. Таким образом, измеренные в пленках локальные распределения токов подтверждают чувствительность поляризационной зависимости тока к проводимости границ зерен.

Изучение переходных токов при разных направлениях предварительной поляризации выявили пики тока в вольт-амперных зависимостях PZT пленок, которые зависят от того, течет ли ток внутри сегнетоэлектрической фазы (зерна), или вне ее, вдоль границы зерна, а также приложено ли смещение вдоль направления поляризации, или против нее. Мы полагаем, что пики тока связаны с перезарядкой ловушек, вовлеченных в экранирование поляризационного заряда. В пленках с проводящими границами зерен максимальная перезарядка ловушек, расположенных на границах зерен, наблюдается, когда смещение противоположно поляризации. В отличие от этого, в пленках с непроводящими границами зерен ловушки расположены внутри зерна, и пик тока возникает при совпадении направлений смещения и поляризации. Перезарядка ловушек в данном случае контролируется влиянием поляризации как на внутреннее электрическое поле, так и на вероятность эмиссии носителя из примесного центра [21].

Таким образом, в работе было выявлено влияние избытка Pb и использования двухстадийного процесса кристаллизации на проводимость границ зерен. Сегрегация Pb на границах зерен PZT известна давно и наблюдалась как в полученных из газовой фазы PZT пленках [22], так и в магнетронных [23] и золь-гель пленках при $x = 50\text{wt}\%$ [4]. Наблюдение проводящих границ зерен в золь-гель пленках PZT при $x = 30\text{wt}\%$

является новым результатом. Проводимость границ зерен в пленке № 1 с кристаллизацией подслоя без избытка Pb можно объяснить большим количеством дефектов, вызванных дефицитом Pb. При охлаждении после кристаллизации подслоя кислородные вакансии могут захватывать электроны, обеспечивая прыжковую проводимость вдоль границ зерен.

4. Заключение

Предложен и реализован процесс двухстадийной кристаллизации золь-гель PZT пленок с использованием затравочных подслоев с малым избытком свинца. Комбинация затравочных подслоев с низким x и высоким $x = 30\text{wt}\%$ в основном объеме пленки приводит к существенному увеличению значений переключаемой поляризации за счет усиления (111) текстуры и размера зерен перовскита. Из анализа переходных токов и CAFM измерений локальных токов выявлено влияние избытка свинца и кристаллизации затравочного подслоя на проводимость границ зерен. Проводимость границ зерен определяет условия появления пиков тока в вольт-амперной зависимости, что может быть использовано в качестве экспресс-метода диагностики качества сегнетоэлектрических тонких пленок.

Список литературы

- [1] N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng, G. Fox, S. Gevorgian, S. Hong, A. Kingon, H. Kohlstedt, N.Y. Park, G.B. Stephenson, I. Stolitchnov, A.K. TagansteV, D.V. Taylor, T. Yamada, S. Streiffer. *J. Appl. Phys.* **100**, 051606 (2006).
- [2] N. Izyumskaya, Y.-I. Alivov, S.-J. Cho, H. Morkoç, H. Lee, Y.-S. Kang. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **32**, 111 (2007).
- [3] C.B. Eom, S. Trolier-McKinstry. *MRS Bulletin* **37**, 1007 (2012).
- [4] J.F. Scott. *Science* **315**, 954 (2007).

- [5] К.А. Воротилов, А.С. Сигов. ФТТ **54**, 843 (2012).
- [6] J.C. Park, S. Khym, J.Y. Park. Appl. Phys. Lett. **102**, 043901 (2013).
- [7] R.W. Whatmore. J. Electroceram. **13**, 139 (2004).
- [8] M. Melo, E.B. Araujo, V.V. Shvartsmann, V.Ya. Shur, A.L. Kholkin. J. Appl. Phys. **120**, 054101 (2016).
- [9] К.А. Воротилов, В.М. Мухортов, А.С. Сигов. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства / Под ред. А.С. Сигова. Энергоатомиздат, М. (2011). 175 с.
- [10] Физика сегнетоэлектриков: современный взгляд / Под ред. К.М. Рабе, Ч.Г. Ана, Ж.-М. Трискона. Пер. с англ. БИНОМ. Лаборатория знаний, М. (2011). 440 с.
- [11] Robert W. Schwartz. Chem. Mater. **9**, 2325 (1997).
- [12] S.-Y. Chen, I.W. Chen. Am. Ceram. Soc. **77**, 2332 (1994).
- [13] K. Vorotilov, A. Sigov, D. Seregin, Yu. Podgorny, O. Zhigalina, D. Khmelin. Phase Transit. **86**, 1152 (2013).
- [14] M.I. Yanovskaya, I.E. Obvintseva, L.I. Solovyova, E.P. Kovsman, K.A. Vorotilov, V.A. Vasilyev. Integr. Ferroelectr. **19**, 193 (1998).
- [15] S. Hiboux, P. Muralt. J. Eur. Ceram. Soc. **24**, 1593 (2004).
- [16] Rong Lei, Yan-Bo Ren, Xiao-Tong Liu, Li-Jie Qiao, Zhen-Xing Yue, Dan Xie, Jiang-Li Cao. Ferroelectrics **402**, 43 (2010).
- [17] Jian Zhong, Sushma Kotru, Hui Han, J. Jackson, Raghvendra, K. Pandey. Integr. Ferroelectr. **130**, 1 (2011).
- [18] A.S. Sigov, K.A. Vorotilov, O.M. Zhigalina. Ferroelectrics **433**, 146 (2012).
- [19] N.M. Kotova, K.A. Vorotilov, D.S. Seregin, A.S. Sigov. Inorg. Mater. **50**, 612 (2014).
- [20] Л.А. Делимова, Е.В. Гущина, В.С. Юферев, И.В. Грехов. ФТТ **56**, 2366 (2014).
- [21] L.A. Delimova, E.V. Guschina, D.S. Seregin, K.A. Vorotilov, A.S. Sigov. J. Appl. Phys. **121**, 224104 (2017).
- [22] J.K. Lee, J.-M. Ku, C.-R. Cho, Y.K. Lee, S. Shin, Y. Park. J. Semicond. Technol. Sci. **2**, 205 (2002).
- [23] В.П. Пронин, С.В. Сенкевич, Е.Ю. Каптелов, И.П. Пронин. ФТТ **55**, 92 (2013).