

06

Особенности структуры и свойств тонких пленок цирконата-титаната свинца с сильно неоднородным распределением состава по толщине

© Д.М. Долгинцев¹, М.В. Старицын^{1,2}, В.П. Пронин¹, Е.Ю. Каптелов^{1,3}, С.В. Сенкевич^{1,3},
И.П. Пронин^{1,3,¶}, С.А. Немов⁴

¹ Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия

² НИЦ „Курчатовский институт“–Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов „Прометей“ им. И.В. Горынина, Санкт-Петербург, Россия

³ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

⁴ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: Petrovich@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 8 мая 2019 г.

В окончательной редакции 8 мая 2019 г.

Принято к публикации 21 мая 2019 г.

При варьировании давления рабочего газа в установке высокочастотного магнетронного распыления осаждались тонкие пленки цирконата-титаната свинца, состоящие из двух слоев, в которых содержание свинца различалось на 20%. Проведено сравнительное исследование фазового состояния, состава и диэлектрических свойств двухслойных структур, различающихся последовательностью осаждения этих слоев. Показано, что в зависимости от очередности расположения слоев существенно изменяются условия кристаллизации фазы перовскита и униполярные свойства пленок.

Ключевые слова: высокочастотное магнетронное распыление, тонкие пленки PZT, неоднородное распределение свинца по толщине.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.16.48156.17873

Тонкие сегнетоэлектрические пленки твердых растворов цирконата-титаната свинца $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT) находят широкое применение в мультиферроиках, в различных областях микроэлектромеханики, инфракрасной техники и в ряде других областей техники [1–3]. Наиболее востребованы пленки составов, соответствующих морфотропной фазовой границе, где электромеханические параметры твердых растворов достигают максимальных значений. Одной из серьезных проблем, препятствующих достижению максимальных параметров пленок, является наличие остаточного (избыточного) свинца в пленке, стимулирующего процессы кристаллизации фазы перовскита. Необходимость добавления избыточного свинца вызвана как его потерями из-за высокой волатильности его оксида, так и тем фактом, что фаза перовскита не образуется при содержании свинца ниже стехиометрического [4–6].

Поскольку зародышеобразование фазы перовскита в реальных условиях происходит либо на интерфейсах тонкой пленки, либо в ее объеме [7–9], достаточно сложно добиться однородного распределения свинца по толщине сегнетоэлектрического слоя. Это связано с тем, что при разрастании перовскитового островка избыточный свинец (обычно в виде оксида) вытесняется на фазовую границу пироклор–перовскит. В конечном итоге избыток оксида свинца (PbO) локализуется на верхнем или нижнем интерфейсах пленки и на межкристаллических границах, откуда „выдавить“ его затруднительно. Эта структурная неоднородность приводит к локальной неоднородности емкости по площади и толщине

пленки, так как диэлектрическая проницаемость оксида свинца ($\epsilon_{\text{PbO}} \sim 10$) по величине на один-два порядка ниже, чем у твердых растворов PZT ($\epsilon_{\text{PZT}} \sim 100\text{--}1000$). Это означает, что приложение сильного электрического поля может приводить к неоднородному распределению потенциала по толщине пленки и, как следствие, к микропробоям. Эффективная величина диэлектрической проницаемости такой пленки может быть существенно ниже величины ϵ_{PZT} . С другой стороны, присутствие включений оксида свинца вблизи нижнего интерфейса пленки способствует образованию макроскопического униполярного состояния (самополяризации), что является серьезным преимуществом при создании микроэлектромеханических устройств [10,11].

В связи с этим актуальной задачей является управление составом тонких пленок PZT в процессе осаждения. Один из путей ее решения заключается в варьировании содержания свинца в процессе осаждения пленок и контроле его изменения в процессе кристаллизации фазы перовскита. Задача настоящей работы состоит в изучении структуры и свойств двухслойных тонких пленок PZT с сильно различающимся содержанием свинца в слоях.

Пленки осаждались методом высокочастотного магнетронного распыления на платинированную кремниевую подложку ($\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$), а также на подложку в отсутствие Pt-электрода (SiO_2/Si). Состав керамической мишени соответствовал области морфотропной фазовой границы с элементным соотношением $\text{Zr/Ti} = 54/46$ с добавлением 10 mol.% PbO. Двухслойные пленки изго-

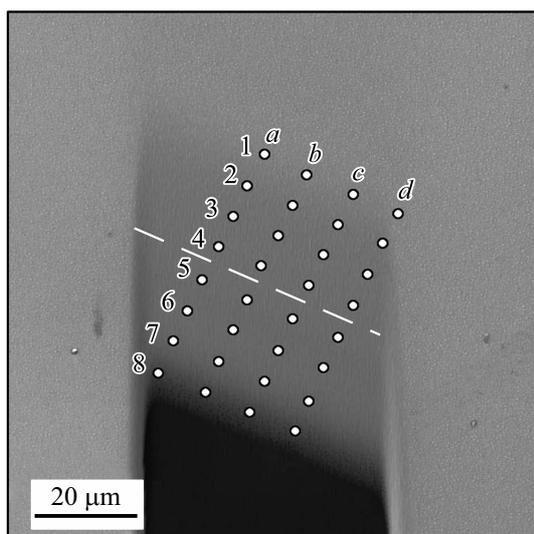


Рис. 1. Изображение окна травления аморфной пленки PZT (структура A), полученное в растровом электронном микроскопе, и координатное расположение точек, в которых измерялся состав пленки. Увеличение номера ряда соответствует увеличению глубины травления пленки. Штриховая линия соответствует границе между слоями, осажденными при 4 Pa (нижний слой) и 8 Pa (верхний слой).

тавливались в двух вариантах: в первом случае (A) нижний слой осаждался при давлении 4 Pa, а верхний слой — при давлении 8 Pa; во втором случае (B) эти слои менялись местами. Изменение давления рабочей газовой смеси 80% Ag + 20% O₂ позволяло варьировать содержание свинца в осажденных слоях [6,12]. Время осаждения каждого из слоев составляло 80 min. Общая толщина слоев составляла 920 nm. Синтез фазы перовскита осажденных слоев проводился в печи на воздухе при $T_c = 550\text{--}570^\circ\text{C}$.

Фазовое состояние анализировалось с помощью метода растровой электронной микроскопии. Для определения состава использовался растровый электронный микроскоп LYRA 3 (Tescan) с энергодисперсионной приставкой X-Max 80. Состав образцов определялся при сканировании электронным пучком поверхности пленок размером $100 \times 200 \mu\text{m}$. Энергия падающих электронов составляла 12 keV. Диэлектрические свойства изучались с помощью автоматизированного комплекса на базе измерителя иммитанса E7-20 и модифицированной схемы Сойлера–Тауэра.

Для изучения распределения атомов по толщине сформированных пленок на образцах, осажденных на кремний, были вытравлены „окна“ с наклонной стенкой. Травление производилось пучком ионов Ga под углом менее 1° , область травления представлена на рис. 1. Светлая часть пленки представляла собой свободную поверхность, темная часть — поверхность кремния, промежуточная часть — область травления. Измерения состава проводились в локальных точках, отмеченных

на рисунке. Глубина травления t увеличивалась с увеличением порядкового номера ряда точек (от 1 до 8). Первый ряд (1) располагался на поверхности пленки. Усреднение состава проводилось по четырем точкам (a–d), находящимся на одной глубине травления.

На рис. 2 показано изменение содержания свинца в осажденных двухслойных PZT-структурах, представленных на вставках. Видно, что на поверхности структуры A, в верхнем слое, осажденном при 8 Pa, избыточное (сверхстехиометрическое) содержание свинца достигало 21% (кривая 1). В то же время на поверхности структуры B, в верхнем слое, осажденном при 4 Pa, содержание свинца не достигало стехиометрического соотношения (-1%). По мере увеличения глубины травления пленки (до $t \sim 400 \text{ nm}$) в структуре A относительное содержание свинца монотонно уменьшалось до величины, близкой к стехиометрической (кривая 1). При дальнейшем увеличении глубины травления содержание свинца снижалось, что связано с нарастающим искажением состава в наноразмерных слоях [8]. В структуре B наблюдалась обратная картина (кривая 2). Увеличение содержания свинца наблюдалось при больших значениях t , чем на кривой 1, что связано с различием в толщинах слоев, осажденных при разных давлениях. Аналогично кривой 1 при больших глубинах травления также наблюдалось искажение состава.

Контроль фазового состояния после высокотемпературного отжига пленок, осажденных на платинированную кремниевую подложку, показал, что кристаллизация фазы перовскита была близка к завершению в обеих структурах. При этом в структуре A доля фазы перовскита в объеме пленки составляла $\sim 89\%$, а в структуре B — $\sim 99\%$. Различие в объемах фазы перовскита в структурах связано с тем, в какой из структур слой, осажденный при 4 Pa, больше обогащается свинцом. В структуре A избыточный свинец из

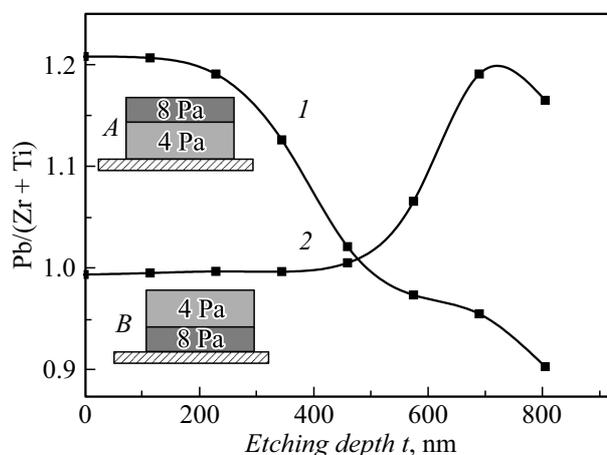


Рис. 2. Изменение содержания свинца (в относительных единицах) в осажденных двухслойных пленках PZT при увеличении глубины травления t . Кривые пояснены в тексте. На вставках — схематическое расположение осажденных при 4 и 8 Pa слоев.

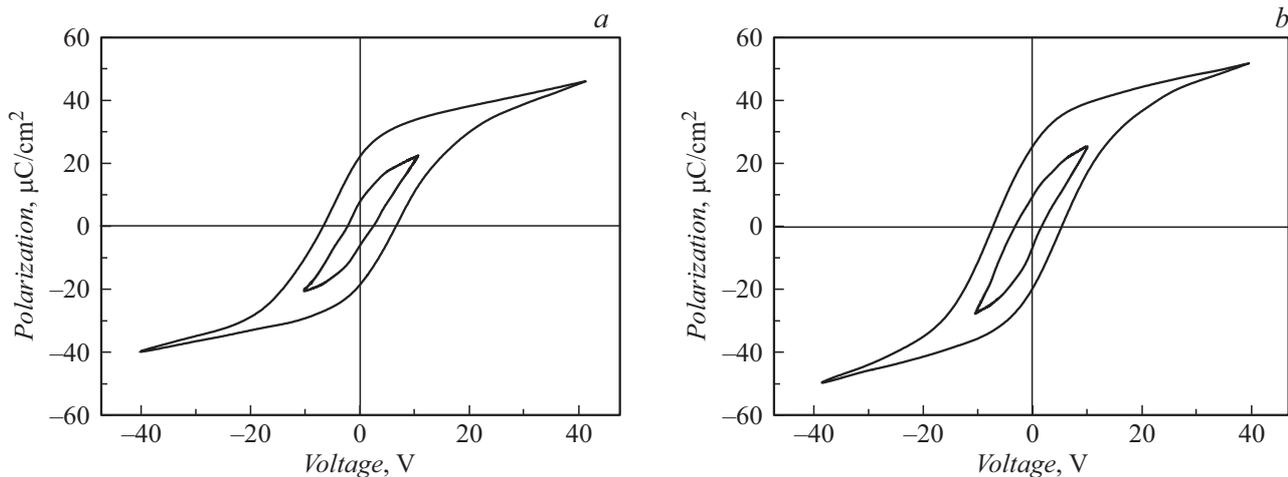


Рис. 3. Петли диэлектрического гистерезиса, полученные на перовскитовых структурах А (а) и В (b). Температура отжига 570°С. Частота измерения 1 kHz.

Содержание свинца Pb/(Zr + Ti) (в относительных единицах) в приповерхностных слоях тонких пленок PZT структур А и В

Структура А			Структура В		
Аморфная фаза	Фаза пироклора	Фаза перовскита	Аморфная фаза	Фаза пироклора	Фаза перовскита
1.21	1.14	1.07	0.99	0.94	1.02

верхнего слоя, осажденного при 8 Pa, вытесняется как в нижнюю, так и в верхнюю часть пленки, испаряясь со свободной поверхности. В структуре В вытеснение свинца из нижнего слоя, осажденного при 8 Pa, по большей части происходит в верхнюю часть пленки; таким образом, в последнем случае потери избыточного свинца оказываются меньше.

Содержание свинца в приповерхностной области аморфных и отожженных пленок приведено в таблице. Видно, что в структуре А в верхнем слое, осажденном при 8 Pa, избыточное содержание свинца снижалось до ~ 7%, в то время как в фазе пироклора оно оставалось существенно выше. Это связано с тем, что значительные потери свинца происходят по межфазным границам пироклор–перовскит в процессе кристаллизации пленок [9,13]. В структуре В, напротив, перовскитовый слой, осажденный при 4 Pa, обогащается свинцом, в том числе за счет диффузии свинца из фазы пироклора в фазу перовскита. По всей видимости, аналогичные процессы диффузии свинца происходят и в нижних слоях исследуемых структур.

Сравнение величин эффективной диэлектрической проницаемости образцов (ϵ_{eff}) показало, что структура А характеризовалась несколько меньшими значениями $\epsilon_{eff} \sim 750-800$, чем структура В, для которой были характерны более высокие значения $\epsilon_{eff} \sim 800-850$. Такое различие обусловлено наличием включений фазы

пироклора в пленках со структурой А. Изучение петель диэлектрического гистерезиса (рис. 3) показало, что они несколько различаются по характеру. Величины остаточной поляризации коррелировали со значениями диэлектрической проницаемости и составляли ~ 21 и 23 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ для структур А и В соответственно. При этом петля гистерезиса для структуры А выглядела практически симметричной (рис. 3,а), в то время как для структуры В она была смещена в сторону отрицательных напряжений и свидетельствовала о наличии среднего внутреннего поля величиной ~ 12 kV/cm^2 (рис. 3, b). Существование внутреннего поля в двухслойной пленке, где нижний слой, осажденный при 8 Pa, был обогащен избыточным свинцом, и отсутствие такого поля в пленке, где нижний слой характеризовался практически стехиометрическим составом, является подтверждением того, что избыточный оксид свинца, локализованный вблизи нижнего интерфейса пленки, принимает участие в образовании объемного заряда и поляризующего поля.

Таким образом, в работе показано, следующее:

- варьированием давления рабочего газа в установке высокочастотного магнетронного распыления можно формировать тонкие пленки PZT с сильно неоднородным распределением атомов свинца по толщине;
- при кристаллизации фазы перовскита наблюдалось уменьшение элементной неоднородности в результате диффузии атомов свинца в область, обедненную свинцом;
- диэлектрические свойства сформированных двухслойных тонких пленок PZT существенно различаются в зависимости от последовательности расположения слоев с разным содержанием свинца.

Финансирование работы

Экспериментальные исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП НИЦ „Курчатов-

ский институт“–ЦНИИ КМ „Прометей“, при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках соглашения № 14.595.21.0004 (уникальный идентификатор RFMEFI59517X0004).

Работа выполнена в рамках проектной части госзадания (проект № 16.2811.2017/4.6).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Muralt P.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. V. 91. N 5. P. 1385–1396. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02421.x
- [2] *Kang M.-G., Jung W.-S., Kang Ch.-Y., Yoon S.-J.* // *Actuators.* 2016. V. 5. N 1. P. 5 (1–17). DOI: 10.3390/act5010005
- [3] *Eerenstein W., Mathur N.D., Scott J.F.* // *Nature.* 2006. V. 442. N 7104. P. 759–765. DOI: 10.1038/nature05023
- [4] *Яффе Б., Кук У., Яффе Г.* Пьезоэлектрическая керамика. М.: Мир, 1974. 288 с.
- [5] *Окадзаки К.* Технология керамических диэлектриков. М.: Энергия, 1976. 336 с.
- [6] *Долгинцев Д.М., Пронин В.П., Каптелов Е.Ю., Сенкевич С.В., Пронин И.П.* // *Письма в ЖТФ.* 2019. Т. 45. В. 6. С. 3–6.
- [7] *Воротилов К.А., Жигалина О.М., Васильев В.А., Сизгов А.С.* // *ФТТ.* 2009. Т. 51. В. 7. С. 1268–1271.
- [8] *Хмеленин Д.Н., Жигалина О.М., Воротилов К.А., Лёбо И.Г.* // *ФТТ.* 2012. Т. 54. В. 5. С. 939–941.
- [9] *Пронин В.П., Сенкевич С.В., Каптелов Е.Ю., Пронин И.П.* // *ФТТ.* 2013. Т. 55. В. 1. С. 92–97.
- [10] *Es-Souni M., Kuhnke M., Iakovlev S., Solterbeck C.-H., Piorra A.* // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 86. N 2. P. 022907. doi.org/10.1063/1.1851610
- [11] *Ly P.P., Jiang X.M., Yan J., Hu G.D.* // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2017. V. 28. N 2. P. 2233–2240. doi.org/10.1007/s10854-016-5793-6
- [12] *Вольяс В.А., Козырев А.Б., Тумаркин А.В., Долгинцев Д.М., Каптелов Е.Ю., Сенкевич С.В., Пронин И.П.* // *ФТТ.* 2019. Т. 62. В. 7. С. 1282–1286.
- [13] *Осипов В.В., Киселев Д.А., Каптелов Е.Ю., Сенкевич С.В., Пронин И.П.* // *ФТТ.* 2015. Т. 57. В. 9. С. 1748–1754.