

04,06

Инженерия интерфейса в сегнетоэлектрических структурах PZT-проводник (Pt, Ru, LaNiO₃)

© К.К. Сайланкин¹, О.М. Жигалина^{2,3}, Д.С. Серегин^{1,¶}, Д.Н. Хмеленин², В.Г. Басу²,
Н.В. Зайцева⁴, Л.А. Делимова⁴, К.А. Воротилов¹, А.С. Сигов¹

¹ МИРЭА — Российский технологический университет (РТУ МИРЭА),
Москва, Россия

² Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники НИЦ „Курчатовский институт“,
Москва, Россия

³ Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,
Москва, Россия

⁴ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: d_seregin@mirea.ru

Поступила в Редакцию 4 мая 2026 г.

В окончательной редакции 8 июня 2026 г.

Принята к публикации 9 июня 2026 г.

Тонкие сегнетоэлектрические пленки являются ключевым элементом многих типов устройств приема, хранения и обработки информации. В работе исследованы механизмы влияния интерфейса пленки PZT морфотропного состава и металлического (Pt) или оксидного (RuO₂, LaNiO₃) электрода на структурные и основные электрические параметры пленок. Показано, что механические напряжения, вызванные окислением Ru, вызывают формирование структуры с аномально высокой диэлектрической проницаемостью. Формирование пленки PZT на псевдокубически изоморфном электроде LaNiO₃, замедляет кинетику переключения и снижает диэлектрический отклик вследствие пиннинга части подвижных доменных стенок.

Ключевые слова: сегнетоэлектрическая тонкая пленка, цирконат-титанат свинца, граница раздела, рутений, никелат лантана.

DOI: 10.61011/FTT.2026.08.63673.9659

1. Введение

Сегнетоэлектрические тонкие пленки цирконата-титаната свинца (PZT) играют ключевую роль в производстве устройств энергонезависимой памяти (FeRAM), микроэлектромеханических систем (MEMS) и других видов интегрированных сегнетоэлектриков [1–3]. Для данных применений пленку PZT осаждают на проводящий нижний электрод, отделенный от кремниевой подложки слоем оксида кремния. Процесс формирования PZT предполагает достаточно высокую температуру (600–700 °C), что ограничивает выбор нижнего электрода материалами, не вступающими в химическое взаимодействие с компонентами пленки. Кроме того, параметры поверхности электрода влияют на плотность центров кристаллизации, ориентацию зерен и формирование столбчатой микроструктуры [4,5]. Граница раздела электрод/сегнетоэлектрик является активной областью, где реализуются процессы диффузии и перераспределения дефектов. Интерфейс определяет распределение внутренних полей, напряжений и кислородных вакансий [6].

Наиболее распространенной структурой для формирования пленок PZT является структура Pt/TiO₂/SiO₂/Si, в силу химической инертности Pt и близкого к PZT параметра решетки. Однако использование Pt-электродов связано с рядом технологических проблем и может

ограничивать количество циклов перезаписи в запоминающих устройствах из-за эффекта усталости, вызванного накоплением кислородных вакансий на границе раздела [7]. Для решения этой проблемы используют оксидные проводящие слои, которые формируют проницаемую для кислородных вакансий границу раздела и существенно увеличивают ресурс переключений [8,9]. Первая группа материалов — это платиноиды Ru, Rh и Ir, которые формируют на границе раздела слой оксида со структурой, близкой к рутилу. Другая группа — проводящие оксиды со структурой перовскита SrRuO₃, La_xSr_{1-x}CoO, LaNiO₃, имеющие близкие параметры кристаллической решетки, но более низкую электропроводность [10,11].

Несмотря на длительную историю исследований, современные работы демонстрируют значительный интерес к управлению свойствами через контроль микроструктуры и интерфейса [6], однако систематическое сравнительное исследование различных типов электродов представлено ограниченно. Для проведения детальных исследований данных процессов и выявления их связи с основными электрическими параметрами в данной работе были выбраны электроды, относящиеся к обеим обозначенным выше группам проводников: Ru и LaNiO₃ (LNO), и проведено сравнение сформированных структур со стандартным Pt-электродом.

Таблица 1. Процесс формирования образцов PZT

Образец	Структура подложки	Режим отжига слоев PZT	Режим кристаллизации
Pt	Pt (150 nm)/TiO ₂ (10 nm)/SiO ₂ (300 nm)/Si	200 °C, 5 min; 400 °C, 10 min (каждый из семи слоев)	650 °C, 15 min
LNO	LaNiO ₃ (100 nm)/Si		
Ru	Ru (80 nm)/TiO ₂ (10 nm)/SiO ₂ (900 nm)/Si		

Таблица 2. Результаты PCA пленок PZT

Нижний электрод	Параметр решетки, Å	Преимущественная ориентация	Относительная интенсивность
Pt	4.06	111	$I_{111}/(I_{111} + I_{001}) = 0.73$
Ru	4.08	(111 + 110)	$I_{111}/(I_{111} + I_{110} + I_{100}) = 0.44$
LNO	4.06	110	$I_{110}/(I_{110} + I_{111}) = 0.83$

2. Эксперимент

Подложками служили кремниевые пластины со сформированной структурой нижнего электрода. Слой LNO нанесен методом химического осаждения из раствора [11], металлические слои — методом ВЧ магнетронного распыления. Пленки PZT формировали путем послойного нанесения с последующей сушкой при 200 °C и пиролизом при 400 °C. Последний седьмой слой кристаллизован при температуре 650 °C в течение 15 min. Детали эксперимента с ориентировочной толщиной слоев представлены в табл. 1.

Рентгеноструктурный анализ образцов (РСА) выполнен на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3. Структурный анализ образцов проведен методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронных микроскопах Scios Dual Beam и Tescan Osiris производства ThermoFisher Scientific с применением энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Электрические измерения выполнены на измерительных комплексах AixACCT-TF 2000 и MDC.

3. Структурные исследования

На дифрактограммах всех исследованных структур присутствуют исключительно типичные рефлексы фазы перовскита с существенно разной текстурой. Для Pt-подложки — (111), для LNO — (110) и смешанная текстура для Ru. Результаты анализа представлены в табл. 2.

На рис. 1 приведено ПЭМ-изображение поперечного среза пленки PZT на Pt. Пленка толщиной 270 nm демонстрирует столбчатую структуру зерен со сред-

ним размером 190 nm (по данным статистического анализа гистограмм распределения), ширина зерен Pt ~ 77 nm. На рис. 1, *b, c*, представлены увеличенные ПЭМ-изображения зерен PZT в поперечном срезе. Перовскитные зерна проросли на всю толщину пленки, однако присутствуют отдельные включения, содержащие нанокристаллы пироклорной фазы (рис. 1, *b*) с размерами до 15 nm. Анализ Фурье-дифрактограммы (рис. 1, *e*), рассчитанной по изображению, полученному методом высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ) (рис. 1, *d*), показал наличие тетрагональной решетки (пространственная группа $P4mm$).

На рис. 2, *a* представлено РЭМ-изображение поверхности пленки PZT на Ru. Размер зерен перовскита существенно увеличился (средний размер $\sim 4 \mu m$). Столбчатые зерна прорастают на всю толщину пленки, но обнаруживаются участки включений пироклора на верхней границе размером до 150 nm и округлые поры диаметром ~ 14 nm, локализованные преимущественно на нижней границе раздела с электродом (рис. 2, *b*). Анализ Фурье-дифрактограммы (рис. 2, *d*), полученной по ВРЭМ-изображению (рис. 2, *c*), указывает на то, что верхний слой Ru (толщиной ~ 20 nm) представляет собой кристаллы оксидной фазы RuO₄ с моноклинной решеткой (пространственная группа $C12/c1$). Важно отметить отсутствие включений TiO₂ по границам зерен Ru, характерных для Pt-электрода.

Пленка PZT на LNO имеет наименьший размер зерен ~ 85 nm, при этом наблюдается высокоориентированный рост зерен на зернах пленки LNO (рис. 3, *a, b*). На ВРЭМ-изображении границы раздела PZT/LNO наблюдается параллельная ориентация плоскостей (100) PZT и LNO (рис. 3, *c*) в отличие от структур на Pt с текстурой (111).

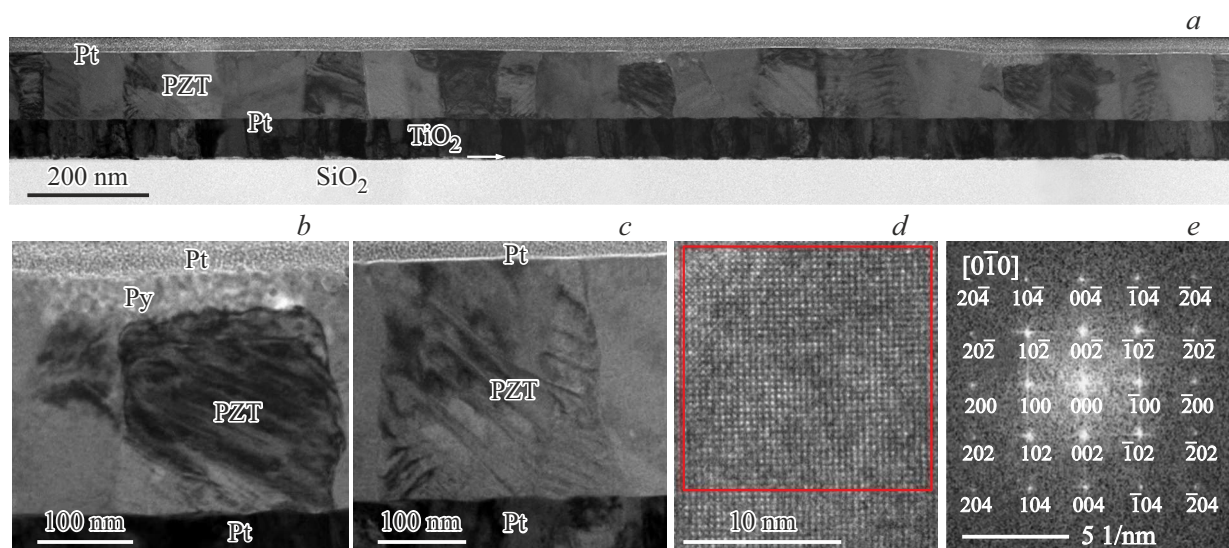


Рис. 1. ПЭМ-изображение поперечного среза структуры PZT/Pt/TiO₂/SiO₂/Si: *a*) общий вид поперечного среза; *b*), *c*) увеличенные ПЭМ-изображения зерен PZT; *d*) ВРЭМ-изображение слоя PZT, *e*) соответствующая Фурье-дифрактограмма.

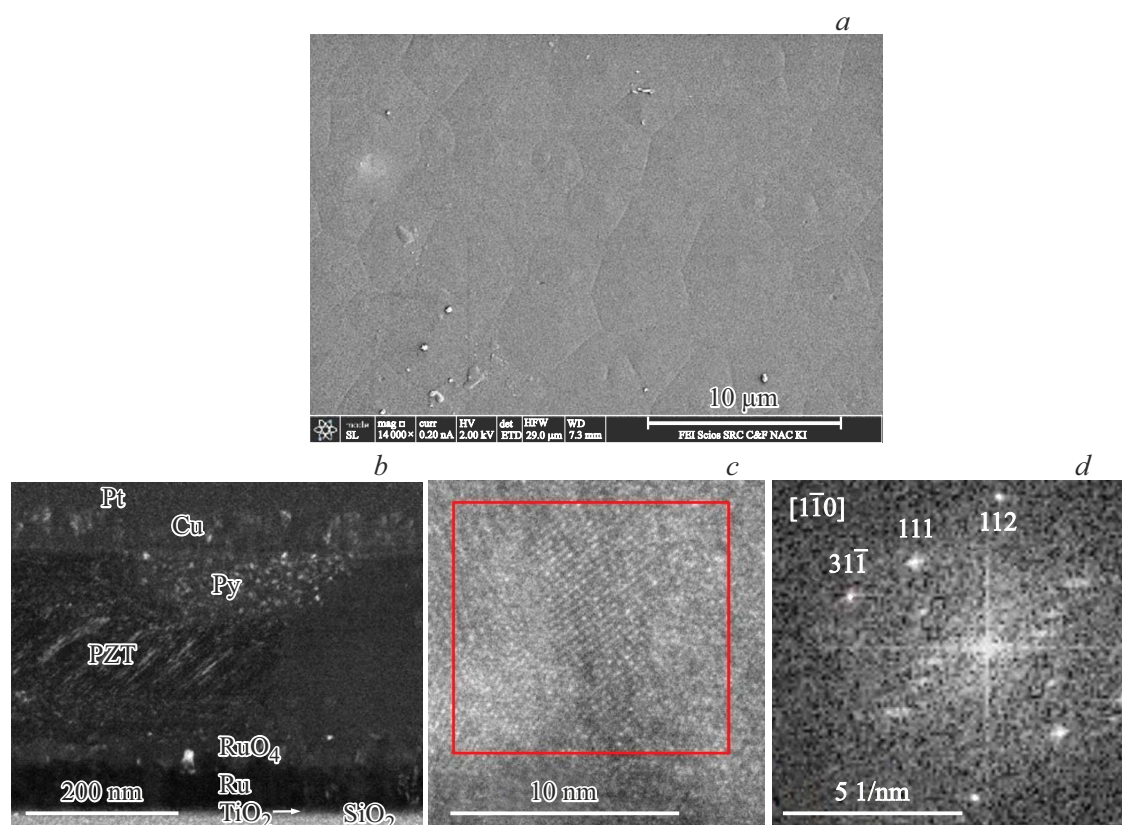


Рис. 2. Структура пленки PZT на Ru: *a*) РЭМ-изображение поверхности и *b*) темнопольное ПЭМ-изображение зерен PZT; *c*) ВРЭМ-изображение верхнего слоя Ru, *d*) соответствующая Фурье-дифрактограмма.

4. Электрофизические свойства

На рис. 4, *a–c* представлены зависимости спонтанной поляризации P , плотности тока переключения J и диэлектрической проницаемости ϵ от напряженности

электрического поля E . Рис. 4, *d* иллюстрирует процентное изменение основных параметров относительно структуры, сформированной на Pt-электроде: P_r и E_c — остаточная поляризация и коэрцитивное поле, J_m — максимальное значение плотности тока переключения,

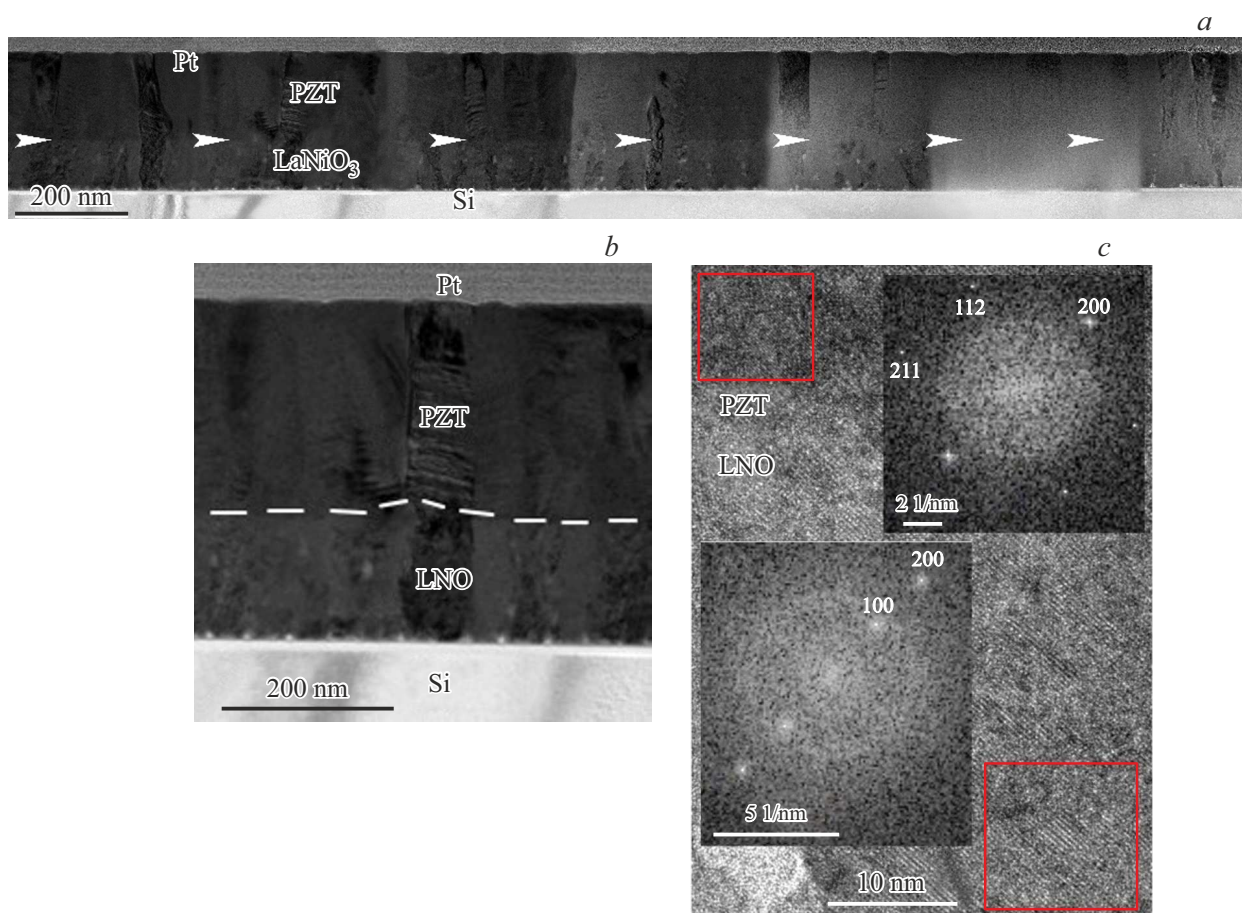


Рис. 3. Структура пленки PZT на LNO: *a*) ПЭМ-изображение поперечного среза; *b*) ПЭМ-изображение ориентированных зерен PZT, сформированных на слое LNO; *c*) ВРЭМ-изображение границы раздела PZT/LNO, на вставках Фурье-дифрактограммы слоев PZT и LNO.

ϵ_m — максимальная величина диэлектрической проницаемости при поле E_m . Как видно, параметры петель гистерезиса изменяются не столь существенно, как величина тока переключения, демонстрируя более быструю кинетику переключения в структурах PZT/Pt и самые низкие значения для PZT/LNO. При этом в PZT/LNO наблюдается и самое низкое значение диэлектрической проницаемости, в то время как в PZT/Ru она достигает наивысших значений при минимальных полях E_m .

На рис. 5 показаны ВАХ пленок на Pt- и LNO-электродах. Измерения ВАХ пленок на Ru осуществить не удалось в связи с низким пробивным напряжением, вероятно из-за „шипования“ — релаксации механических напряжений путем образования микровыступов. В области отрицательных напряжений транспорт носителей определяется границей раздела Hg/PZT и зависимость тока утечки типична для обеих структур. ВАХ при положительных напряжениях демонстрирует существенное увеличение токов утечки в структурах с LNO электродом по сравнению с Pt из-за отсутствия блокирующего слоя на границе раздела и меньшей работы выхода.

5. Обсуждение и выводы

Референсные образцы PZT/Pt демонстрируют типичную структуру столбчатых перовскитных зерен размером около 190 nm с сильной текстурой (111). На поверхности пленки наблюдаются наноразмерные включения пирохлора, свидетельствующие об испарении PbO в процессе кристаллизации. На границах раздела зерен Pt присутствуют включения TiO_2 , диффузия которых на поверхность Pt дополнительно снижает энергию поверхностной нуклеации и стимулирует формирование ориентации (111) [12]. Электрические параметры структур PZT/Pt в целом типичны для подобных систем: они характеризуются высокими значениями остаточной поляризации, наиболее высоким среди исследованных структур пиковым током переключения J_m , свидетельствующим о более быстрой кинетике переключения, и относительно низкими токами утечки, связанными с накоплением кислородных вакансий на границе раздела PZT/Pt [9].

В структурах с Ru-электродом на границе раздела с PZT формируется поликристаллический оксидный слой

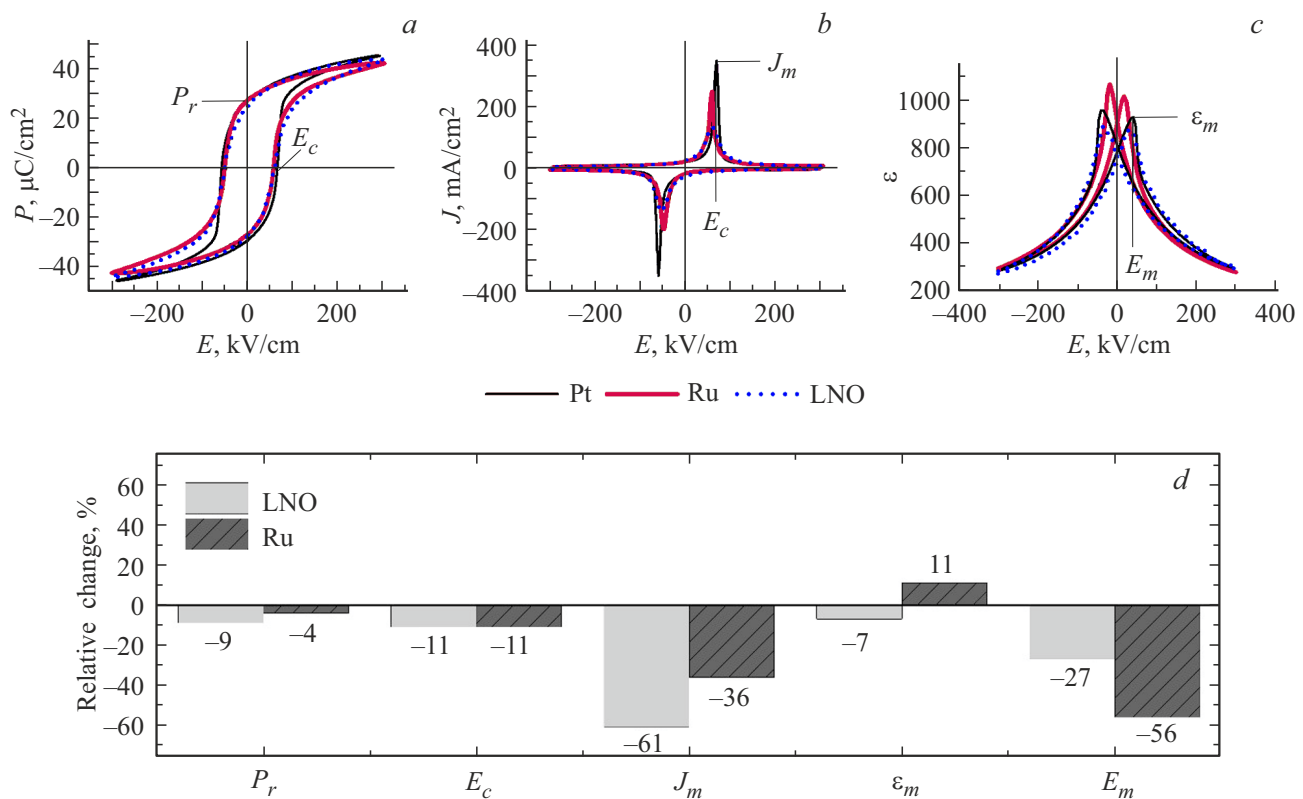


Рис. 4. Основные электрофизические параметры пленок PZT: а) диэлектрический гистерезис $P(E)$, б) ток переключения $J(E)$, в) полявая зависимость диэлектрической проницаемости $\epsilon(E)$, д) процентное изменение основных электрических параметров относительно структуры с Pt-электродом.

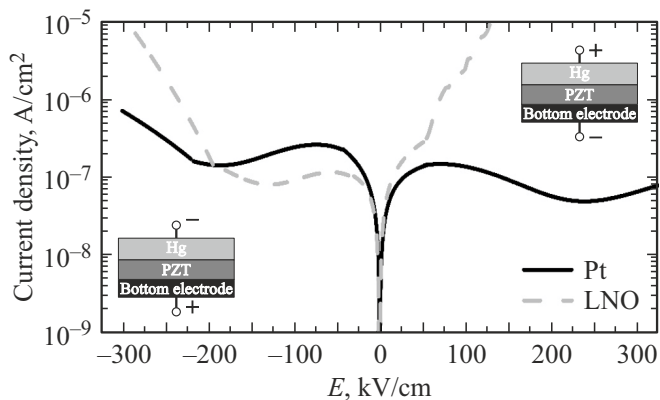


Рис. 5. Вольт-амперные характеристики пленок PZT на Pt и LNO.

толщиной около 20 nm. Его образование сопровождается возникновением растягивающих напряжений в плоскости пленки PZT, что отражается в увеличении определяемого по данным РСА параметра решетки до 4.08 Å, а также образованием пор в нижней части пленки и микровыступов на поверхности. Несоответствие параметров решетки и отсутствие диффузии титана приводит к снижению скорости нуклеации на поверхности

оксида Ru и образованию крупных зерен перовскита величиной 3–5 μm с низкой степенью текстурирования (0.44) и смешанной ориентацией (111 + 110). Особенностью таких пленок является увеличение на 11 % значений диэлектрической проницаемости, вызванное механическими напряжениями и облегчением процессов переключения, о чем свидетельствует значительное снижение E_m [13]. Однако окисление Ru может приводить к локальной релаксации через образование микровыступов [12,14] и, как следствие, к раннему электрическому пробую при измерении статической утечки, т.е. процесс осаждения требует жесткого контроля гладкости интерфейса.

В случае LNO-электрода со структурой перовскита структурное соответствие параметров решетки обеспечивает рост ориентированных зерен PZT размером около 90 nm со взаимной ориентацией (100)LNO || (100)PZT. Высокая структурная совместимость на гетерогранице способствует высокой степени преимущественной ориентации (110), характеризуемой отношением $I_{110}/(I_{110} + I_{111}) = 0.83$, и обеспечивает пиннинг доменной структуры [15,16]. Подавление поперечных смещений диполей в ориентированной структуре приводит к снижению ϵ на 52 % и замедляет кинетику переключения, снижая пиковый ток J_m на 61 %, поскольку вклад подвижных сегнетоэлектрических до-

менных стенок при данной ориентации минимизирован вследствие механического сопряжения с подслоем LNO.

Таким образом, продемонстрированы механизмы управления диэлектрической восприимчивостью, динамическим откликом, и статическими утечками в пленках PZT морфотропного состава через модуляцию интерфейсных напряжений и депиннинг доменных границ. Данные механизмы играют определяющую роль в применениях сегнетоэлектриков в FeRAM, MEMS, энерго-сберегающих и прочих устройствах.

Благодарности

Авторы выражают признательность И.И. Амирову за напыление слоя Ru.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (проект FSFZ-2026-0003). В части электронной микроскопии работа выполнена по Государственному заданию НИЦ КИ на оборудовании ЦКП НИЦ КИ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K.A. Vorotilov, A.C. Sigov. ФТТ **54**, 5, 843 (2012).
- [2] P. Muralt. Polar oxide thin films for MEMS applications. In: Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films // Eds. T. Schneller, R. Waser, M. Kosec, D. Payne. Springer-Verlag, Wien (2013). 796 p.
- [3] В.И. Мусатов, Ф.А. Федулов, Д.В. Савельев, Е.В. Болотина, Л.Ю. Фетисов. RTJ **11**, 5, 63 (2023).
- [4] P. Muralt. J. Micromech. Microeng. **10**, 136 (2000).
- [5] J. Ruan, C. Yin, T. Zhang, H. Pan. Front. Mater. **8**, 732186 (2021).
- [6] Y. Hao, T. Li, X. Hong. Chem. Commun. **61**, 4924 (2025).
- [7] W.L. Warren, D. Dimos, R.M. Waser. MRS Bull. **21**, 40 (1996).
- [8] J.F. Scott. Ferroelectric Memories. Springer, Berlin, NY (2000).
- [9] Y.V. Podgorny, A.N. Antonovich, A.A. Petrushin, A.S. Sigov, K.A. Vorotilov. J. Electroceram. **49**, 15 (2022).
- [10] R. Ramesh, B. Dutta, T.S. Ravi, J. Lee, T. Sands, V.G. Keramidas. Appl. Phys. Lett. **64**, 1588 (1994).
- [11] A.V. Atanova, D.S. Seregin, O.M. Zhigalina, D.N. Khmelenin, G.A. Orlov, D.I. Turkina, A.S. Sigov, K.A. Vorotilov. Molecules **28**, 1938 (2023).
- [12] H.J. Nam, D.K. Choi, W.J. Lee. Thin Solid Films **371**, 264 (2000).
- [13] A.I. Khan, P. Yu, M. Trassin, M.J. Lee, L. You, S. Salahuddin. Appl. Phys. Lett. **105**, 022904 (2014).
- [14] M. Al-Mamun, A. Chakraborty, Y. Li, M.K. Orlowski. ECS Trans. **97**, 133 (2020).

[15] Y. Tang, B. Zhu, F. Wang, D. Sun, Z. Hu, X. Qin, W. Shi. Appl. Surf. Sci. **371**, 160 (2016).

[16] J.-H. Park, S.H. Yoon, D. Shen, S.-Y. Choe, Y.S. Yoon, M. Park, D.-J. Kim. J. Mater. Sci.: Mater. Electron. **20**, 4, 366 (2009).

Редактор Е.Ю. Флегонтова