

06 Аномальные потери свинца в тонких пленках PZT в процессе кристаллизации фазы перовскита

© В.П. Пронин¹, С.В. Сенкевич^{1,2}, Е.Ю. Каптелов², И.П. Пронин²

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

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Petrovich@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 18 июня 2012 г.)

Исследованы механизмы „ухода“ избыточного оксида свинца из пленок цирконата-титаната свинца, *ex-situ* выращенных в двух различных режимах с помощью магнетронного распыления. В первом случае кристаллизация плотной фазы перовскита проходила через промежуточную „рыхлую“ фазу, во втором случае — напрямую. Обнаружено, что аномально высокие потери свинца происходят вследствие миграции свинца по межфазным пористым границам к поверхности пленок и сильно зависят от режима изготовления последних. Обсуждается необычное изменение состава пленок с ростом температуры отжига.

Работа выполнена при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России (соглашение № 8516), при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 011-02-00609) и субсидий Правительства Санкт-Петербурга для молодых ученых и молодых кандидатов наук (2010 и 2011 гг.).

Тонкие сегнетоэлектрические пленки цирконата-титаната свинца (PZT) наряду с применением в микроэлектромеханике, неразрушаемой памяти и СВЧ устройствах [1,2] могут быть использованы для создания искусственных мультиферроиков [2–4]. Формирование пленок в этом случае обычно проводят в два этапа (кристаллизация *ex-situ*).

На первом этапе пленки осаждают на подложку при относительно невысоких температурах. Их структура обычно представляет собой либо кристаллическую смесь из окислов металлов, либо аморфную фазу. На втором этапе пленки подвергают высокотемпературной обработке, в ходе которой происходит кристаллизация фазы перовскита через промежуточную пирохлорную фазу [5] или, минуя последнюю, напрямую [6].

Для компенсации потерь свинца в процессе термообработки (из-за высокой летучести его оксида) в мишень или химический раствор добавляют в связанном виде сверхстехиометрическое количество свинца — от нескольких единиц до десятков молярных процентов — в зависимости от технологии приготовления пленок [7]. Полученные пленки, как правило, характеризуются гетерогенной структурой и состоят из перовскитовых кристаллитов и включений избыточного оксида свинца PbO, неравномерно рассредоточенных в межкристаллитном пространстве и на интерфейсах пленки. Эти включения могут сильно изменять структуру и свойства пленок [7–9]. Для увеличения размеров перовскитовых зерен и удаления избыточного PbO часто проводят вторичную рекристаллизацию перовскитовой фазы с помощью дополнительного отжига при больших температурах [7,9].

Характер кристаллизации и рекристаллизации фазы перовскита, в ходе которых меняется содержание свинца в пленках PZT, зависит от множества факторов, таких

как толщина пленки, состав мишени или химического раствора, тип используемых подложек, адгезионных подслоев, материал нижнего электрода, параметры осаждения и отжига и т.д. Поэтому задача эффективного контроля содержания свинца при формировании пленок с необходимой структурой и физическими параметрами остается актуальной до сих пор. Целью настоящей работы является изучение механизмов „ухода“ избыточного свинца в процессе кристаллизации фазы перовскита в пленках PZT, полученных методом высокочастотного магнетронного распыления.

Слой PZT толщиной 300 и 500 nm осаждались на платинированную кремниевую подложку при $T_{\text{sub}} = 150^\circ\text{C}$. Керамическая мишень PZT дополнительно содержала 10 mol.% PbO. Пленки осаждались в двух режимах. В первом режиме (режим 1) распыление мишени проводилось в аргоно-кислородной плазме. Во втором режиме (режим 2) в область плазмы дополнительно вводился углеродный испаритель, благодаря чему пленка насыщалась углеродом. Отжиг образцов при $T_{\text{ann}} = 530\text{--}580^\circ\text{C}$ в первом случае приводил к непосредственной кристаллизации „плотной“ перовскитовой фазы; во втором случае можно было наблюдать рекристаллизацию фазы перовскита из „рыхлой“ модификации в „плотную“ [10].

Контроль состава пленок осуществлялся с помощью метода электронно-зондового рентгеновского микроанализа (ЭЗРМА). Для этого использовался растровый электронный микроскоп EVO-40 (Zeiss), оснащенный энергодисперсионной приставкой INCA. Энергия зондирующих электронов E_p составляла 9 и 12 keV. Реальный разброс данных при определении атомного содержания элементов не превышал 2.5%. Анализ полученных результатов показал следующее.

1. В неотожженных пленках количественное соотношение содержания кислорода и свинца (O/Pb) состав-

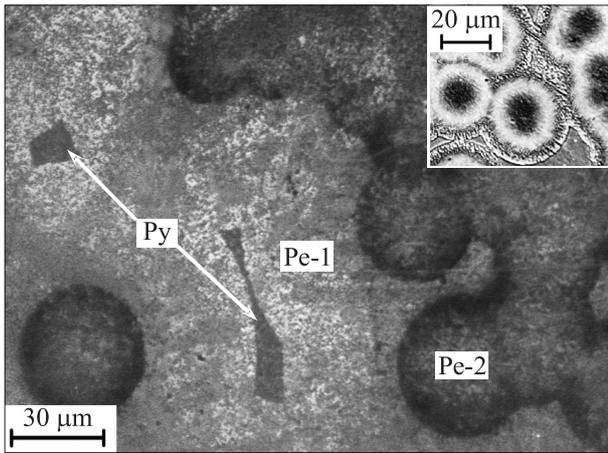


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение тонкой пленки PZT в процессе рекристаллизации фазы перовскита (режим вторичных электронов). На вставке — изображение высокопористых границ раздела фаза пирохлора-фаза перовскита.

ляло величину, близкую к 4, т.е. осажденные слои представляли собой набор окислов четырехвалентных металлов: PbO_2 , TiO_2 и ZrO_2 . Независимо от режима осаждения пленок (1 или 2) при отжиге и кристаллизации фазы перовскита с химической формулой ABO_3 отношение O/Pb снижалось до ~ 3 , что означало снижение валентности свинца с 4 до 2 и уход лишнего кислорода из пленки.

2. В образцах, приготовленных в режиме 2, локальное количество свинца в пределах одной фазы в пленке оставалось постоянным. При пересечении границы раздела $Py \rightarrow Pe-1$ содержание свинца уменьшалось примерно на 7%, а при пересечении границы раздела $Pe-1 \rightarrow Pe-2$ — еще примерно на 4% (Py — фаза пирохлора, $Pe-1$ и $Pe-2$ — „рыхлая“ и „плотная“ модификации фазы перовскита) (рис. 1). Данные ЭЗРМА свидетельствуют о том, что уход избыточного свинца из пленки происходил неравномерно по ее поверхности и, в основном, по межфазным границам. Причины аномально высокой миграции свинца по границам, по-видимому, связаны с образованием на межфазных границах многочисленных нанопор [10,11]. При увеличении содержания в пленках углерода, способствующего образованию пор, рыхлую корку (границу раздела фаз) с большим размером пор можно было наблюдать в оптическом микроскопе (вставка на рис. 1).

3. Характер кривых, описывающих изменение содержания свинца с ростом T_{ann} , существенно различался в пленках, сформированных в режимах 1 (рис. 2, *a*) и 2 (рис. 2, *b*). Зависимости представлены в виде отношения количества свинца к количеству титана (Pb/Ti) в предположении, что с ростом T_{ann} содержание атомов титана в пленках остается неизменным. Из рис. 2, *a* следует, что при рекристаллизации фазы перовскита потери свинца составляли 5–6%. Максимум при $550^\circ C$ на кривой соответствовал высокой концентрации свинца в припо-

верхностном слое пленки, предшествующей испарению оксида свинца с ее поверхности.

Сложнее оказалась интерпретация необычной на первый взгляд кривой, представленной на рис. 2, *b* (толщина слоя PZT 300 nm). Минимальная концентрация свинца фиксировалась при 535 и $570^\circ C$, а в промежутке между этими температурами наблюдались два максимума. Аналогичный характер зависимости в целом повторялся и на пленках толщиной 500 nm (рис. 2, *c*). Предполагается, что при низкой температуре кристаллизации фазы перовскита ($T_{ann} = 535^\circ C$) скорость движения межфазной границы такова, что значительная часть избыточного оксида свинца успевает диффундировать к свободной поверхности пленки и испариться в окружающую атмосферу. С ростом T_{ann} и соответственно с увеличением скорости движения межфазной границы поступление свинца к поверхности сокращается, что ведет к увеличению его содержания в пленке. При дальнейшем росте T_{ann} включается механизм миграции свинца по межкристаллическим границам перовскитовых зерен, что вновь усиливает уход свинца из пленки. Таким образом, прохождение зависимости отношения Pb/Ti от T_{ann} через максимум обусловлено двумя различными механизмами миграции свинца к поверхности пленки.

Для объяснения двух максимумов на кривых рис. 2, *b*, *c* предположим, что центрами зародышеобразования перовскитовой фазы могут являться как верхний, так и нижний интерфейсы пленки [12,13]. В первом случае в процессе роста Pe -зародышей на верхней границе слоя избыточный свинец (или оксид свинца) вытесняется в нижнюю часть пленки, откуда диффузия свинца к поверхности пленки осложнена (рис. 3, *a*). Во втором случае аналогичный процесс зародышеобра-

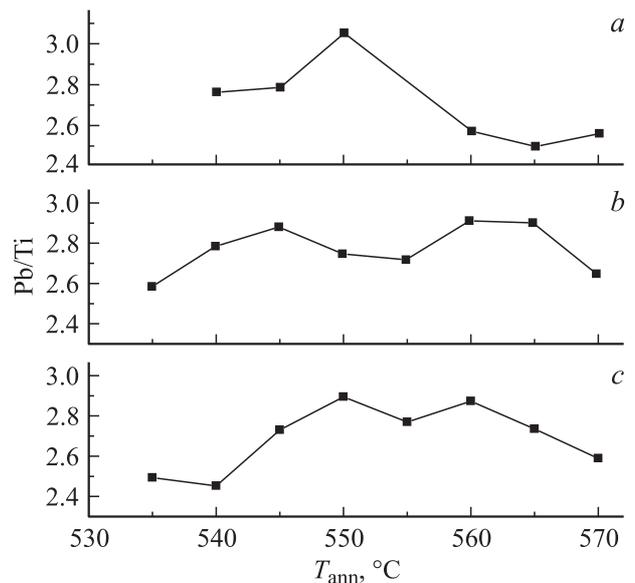


Рис. 2. Изменение содержания свинца (Pb/Ti) с ростом температуры отжига тонких пленок PZT. *a* — при рекристаллизации фазы перовскита (толщина слоя 300 nm, $E_p = 9$ keV), *b* и *c* — при кристаллизации „плотной“ фазы перовскита (толщины слоев 300 и 500 nm соответственно, $E_p = 12$ keV).

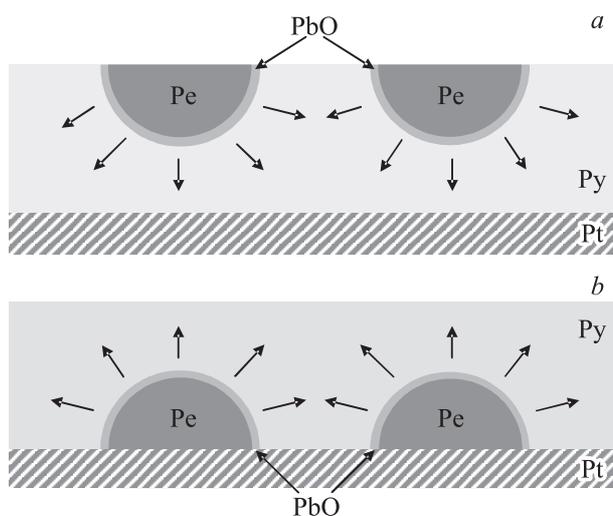


Рис. 3. Схематическое изображение роста зародышей перовскитовой фазы (Pе) в пироклорной матрице (Pу) в слое PZT. Стрелками показано направление разрастания перовскитовой фазы и вытеснения избыточного оксида свинца к нижнему платиновому (Pt) электроду (a) и к свободной поверхности слоя (b).

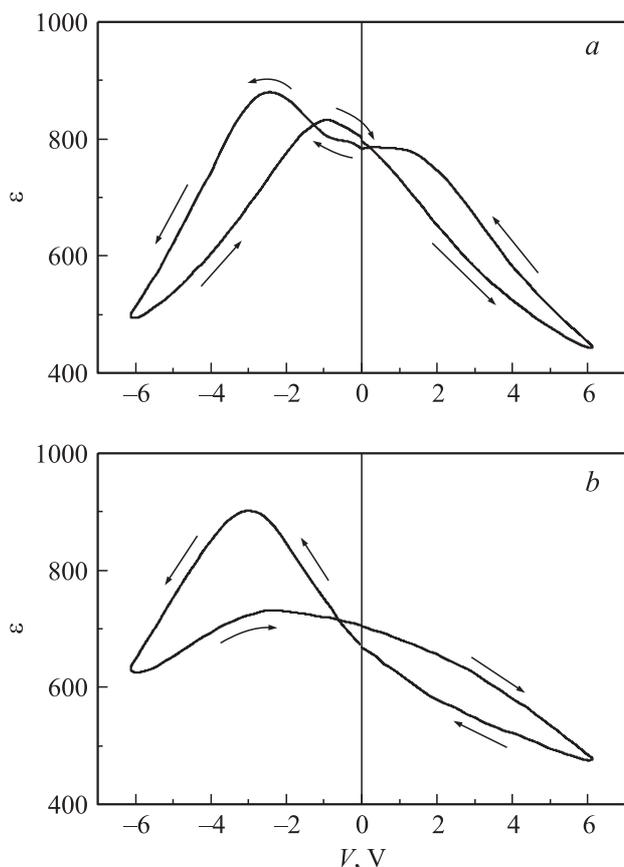


Рис. 4. Реверсивные зависимости диэлектрической проницаемости в пленках PZT, сформированных при $T_{\text{ann}} = 540^{\circ}\text{C}$ (a) и 550°C (b). Толщина PZT-слоев 500 nm, частота измерения 10 kHz.

зования на нижнем интерфейсе приводит к вытеснению PbO в верхнюю часть пленки (рис. 3, b). Миграция оксида свинца, сосредоточенного у нижнего интерфейса, к свободной поверхности требует большей энергии, т.е. большей температуры отжига. К подобному неоднородному распределению избыточного свинца может привести и механизм зарождения перовскитовых островков в объеме пленки [14].

Подтверждением характера кривых, представленных на рис. 2, b, c, и рассмотренной модели зародышеобразования могут служить реверсивные зависимости диэлектрической проницаемости пленок, сформированных при 540 (рис. 4, a) и 550°C (рис. 4, b). Зависимости свидетельствуют о наличии в пленках встроенного электрического поля и униполярности, вызванных избыточным оксидом свинца [15]. Усиление асимметрии кривых и увеличение внутреннего поля с ростом T_{ann} соответствуют повышению содержания PbO в пленках.

Таким образом, в работе рассмотрены механизмы, отвечающие за аномальный уход избыточного свинца из тонких пленок PZT в процессе *ex-situ* кристаллизации фазы перовскита. Знание этих механизмов важно для создания сегнетоэлектрических тонкопленочных структур с заданными свойствами. Контроль содержания свинца позволяет, в частности, формировать сегнетоэлектрические слои с высокой степенью естественной униполярности, оптимальные для использования в микроэлектромеханике и магнитоэлектрических преобразователях.

Список литературы

- [1] N. Izyumskaya, Y.-I. Alivov, S.-J. Cho, H. Morkoç, H. Lee, Y.-S. Kang. *Critical Rev. Solid State and Mater. Sci.* **32**, 111 (2007).
- [2] J.F. Scott. *Science* **315**, 954 (2007).
- [3] G. Srinivasan, E.T. Rasmussen, B.J. Levin, R. Hayes. *Phys. Rev. B* **65**, 134 402 (2002).
- [4] W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott. *Nature* **442**, 759 (2006).
- [5] R. Kohler, G. Suchaneck, P. Padmini, T. Sandler, G. Gerlach, G. Hofmann. *Ferroelectrics* **225**, 57 (1999).
- [6] S.B. Krupanidhi. *Integrated Ferroelectrics* **1**, 161 (1992).
- [7] M. Klee, A. De Vierman, D.J. Naylor, P.K. Larsen. *Integrated Ferroelectrics* **4**, 197 (1994).
- [8] Z.-T. Song, W. Ren, L.-Y. Zhang, X. Yao, Ch. Lin. *Thin Solid Films* **353**, 25 (1999).
- [9] M. Watamori, M. Isono, H. Madono, Y. Kawano, K. Sasabe, T. Horao, K. Oura. *Appl. Surf. Sci.* **142**, 422 (1999).
- [10] 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).
- [11] С.А. Кукушкин, И.Ю. Тентилова, И.П. Пронин. *ФТТ* **54**, 571 (2012).
- [12] В.Я. Шур, Е.Б. Бланкова, А.Л. Субботин, Е.А. Борисова, А.В. Баранников. *ФТТ* **43**, 870 (2001).
- [13] К.А. Воротилов, О.М. Жигалина, В.А. Васильев, А.С. Сигов. *ФТТ* **51**, 1268 (2009).
- [14] Д.Н. Хмеленин, О.М. Жигалина, К.А. Воротилов, И.Г. Лебо. *ФТТ* **54**, 939 (2012).
- [15] В.П. Афанасьев, И.П. Пронин, А.Л. Холкин. *ФТТ* **48**, 1143 (2006).