

Получение высококачественных покрытых металлом пироэлектрических пленок SrTiO₃

© А. Yoffe, Н. Cohen, В. Шелухин

Научно-исследовательский институт им. Вайцмана,
76100 Реховот, Израиль
e-mail: Victor.Shelukhin@weizmann.ac.il

(Поступило в Редакцию 24 января 2011 г. В окончательной редакции 5 мая 2011 г.)

Представлена процедура изготовления покрытых металлом квазиаморфных пироэлектрических тонких пленок SrTiO₃. Пленки выращивались с использованием модифицированной установки магнетронного распыления „306 Edwards sputtering“ при контролируемых тепловых условиях и стабилизированных с высокой точностью условиях вакуума и давления газов. Представлены результаты исследований трехслойных пленок (200 nm Металл–100 nm SrTiO₃–100 nm Металл). Пироэлектрическая природа электрического отклика на нагрев в этих пленках может быть непосредственно установлена в связи с тем, что металлические контакты, изготовленные из одинаковых материалов, не вносили искажений в измерения, исключая тем самым возможность влияния на результаты измерений контактной разницы потенциалов.

В последнее время появились публикации, подтверждающие существование некристаллических тонких пленок BaTiO₃, SrTiO₃ и BaZrO₃, демонстрирующих как пиро-, так и пьезоэлектрический эффекты. Когда пленки толщиной 50–200 nm, напыленные в процессе магнетронного распыления, пропускаются через область температурного градиента, они не кристаллизуются, но тем не менее проявляют пиро- и пьезоэлектрические свойства [1–5]. Эта фаза без периодической кристаллической структуры, но, однако, с сохранением ближнего порядка и анизотропной деформацией, приводящей к поляризации пленки. Такая комбинация свойств была ранее неизвестна в неорганических твердых телах [6–8]. Эти пленки чувствительны к условиям напыления. Воспроизводимость приготовления тонких аморфных пленок SrTiO₃, BaZrO₃ и BaTiO₃ на стандартной установке „306 Edwards sputtering system“ (SpS) [9,10], которые не кристаллизуются в процессе изготовления, являются сложной технической проблемой, которая до сих пор не была полностью решена. В настоящей статье мы представляем процедуру приготовления таких пленок на модифицированной SpS.

Образцы изготавливались в чистой комнате класса 10 000, в качестве подложки использовались сильно легированные пластины кристаллического Si с сопротивлением 0.2–20 Ω · см. В случае, когда нижний контакт был металлом, как показано на рис. 1, а, 50–100 nm слой SiO₂ использовался как диэлектрический барьер, препятствующий прохождению тока через Si. Когда Si являлся нижним контактом (рис. 1, б), SiO₂ стравливался в растворе HF–H₂O (1:10). Ранее квазиаморфные пленки изготавливались непосредственно на Si. В настоящей статье сообщено о впервые полученных квазиаморфных пироэлектрических пленках, изготовленных на металлической основе. Для поиска подходящих материалов контакта были исследованы 5 металлов (Au, Ag, Cr, W и Mo). Часть из них была отвергнута. Так, Ag не позволял проводить процедуры нагрева,

Au имел плохую адгезию к SrTiO₃, в случае Mo — в пленках SrTiO₃ не наблюдалось изменения напряжений в керамике в процессе градиентного прогрева. Cr и W оказались наиболее подходящими материалами для металлических контактов. Толщина напыленных слоев составляла 200 nm.

SrTiO₃ (использовались мишени Semiconductor Materials, 99.9%) напылялся в радиочастотном режиме магнетрона. Общая толщина пленок варьировалась в пределах 60–120 nm в соответствии с полным временем напыления (1.5–3 h). Специальная температурная процедура (протягивание образцов через печь) проводилась после напыления, как описано ранее в [1]. Напряжение сжатия, измеряемое после данной процедуры, было в пределах 1–3 GPa [2].

Было установлено, что соотношение интенсивности потоков газов, скорость потока каждого газа, независимость регулировки давления от регулировки силы

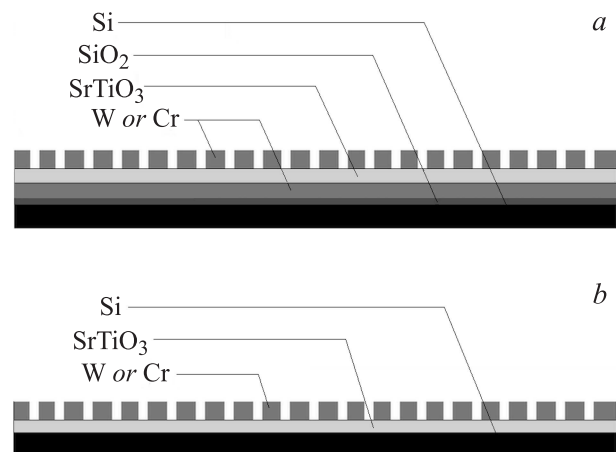


Рис. 1. Схемы образцов: с двумя металлическими контактами и SiO₂ изолирующим слоем (а); с верхним металлическим контактом и легированным Si в качестве нижнего контакта (б).

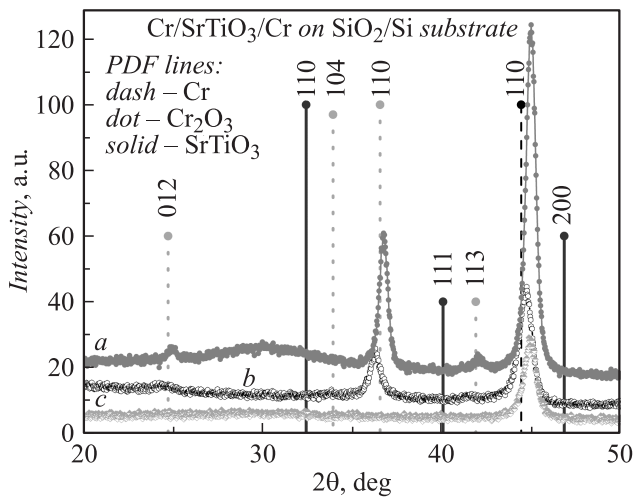


Рис. 2. Рентгеновские спектры (XRD) пленок SrTiO₃ на слое Cr до (нижний график) и после (верхний график) процедуры прогрева. XRD-спектр от прогретой пленки Cr на подложке Si представлен на среднем графике.

потоков газов и, конечно, температура образца являются критическими параметрами для эффективности процесса.

К сожалению, коммерческая система „Auto 306 sputter system“ не позволяет независимо изменять интенсивности потоков газов и давление в камере. Точность в измерении давления и соотношения интенсивности потоков газов находятся в пределах 15%. Мы провели изменения в SpS, которые позволили выбирать силу откачки и давления газов в соответствии с требованиями эксперимента, причем независимо от интенсивности потока газов. (Был добавлен дроссельный вентиль в систему откачки, а игольчатые вентили были заменены на систему регулировки силы потока и напуска газа.) Эти изменения позволили независимо контролировать давление и, что важно, потоки каждого газа в отдельности. В результате была достигнута точность в 0.1–0.2% в соотношении силы потоков газа и 0.5–1% в измерении давления. Влияние температуры было следующим: если температура образца во время напыления была ниже 71°C, мы получали аморфные слои хорошего качества, тогда как при температуре более 143°C пленки полностью кристаллизовались. Для промежуточных температур между 71° и 143°C образцы кристаллизовались частично в зависимости от других параметров, таких как толщина SrTiO₃, свойств металлов, используемых для контактов и т. д.

Кристаллическая структура пленок анализировалась на рентгеновской установке „Ultima-III (Rigaku, Japan)“, рис. 2. Заметим, что после градиентного прогрева отсутствуют пики, соответствующие кристаллическому SrTiO₃ (пунктирные линии). Новые пики, появляющиеся после процедуры прогрева (верхний график, $2\theta \sim 24.7, 36.5$ и 41.9), связаны только с окислением Cr. Точный элементный состав количественно измерялся с помощью установки X-ray Photoelectron Spectroscopy

(XPS), состоящей из спектрометра Kratos AXIS ULTRA с монохроматическим рентгеновским источником „A1 K α X-ray source“. Полученные соотношения концентрации атомов 1–1–3.3 (Sr–Ti–O) на поверхности, 1–1–2.9 после 100 с и 1–1–2.8 после 160 с магнетронного распыления вещества с поверхности образца (что соответствует примерно удалению 50 и 80 Å вещества с поверхности), подтверждают правильную стехиометрию пленок с оговоркой, что существует тенденция титана к металлизации. Зафиксированное стехиометрическое соотношение дает нам первое доказательство, подтверждающее качество пленок. Второе доказательство высокого качества образцов было получено из

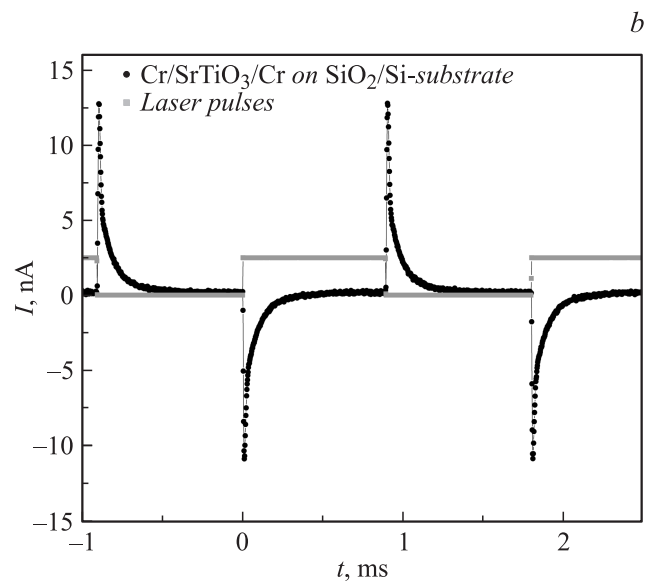
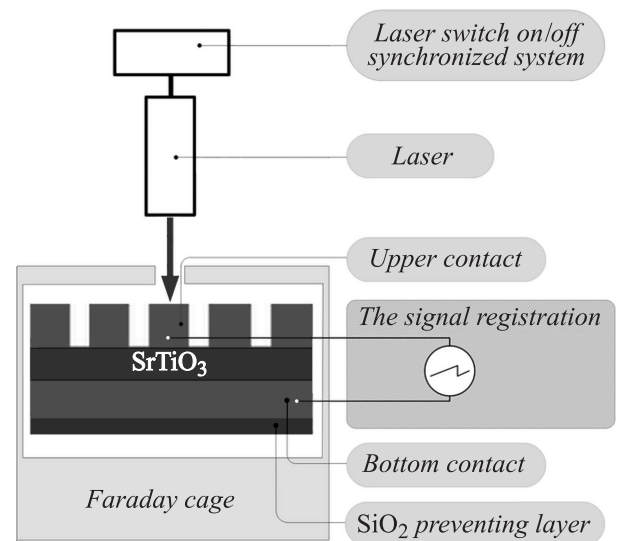


Рис. 3. Схема установки для пироэлектрических измерений (a) и типичные данные пироэлектрического отклика от пленок Cr/SrTiO₃/Cr на SiO₂/Si-подложке (b), регистрируемые на цифровом осциллографе „Tektronik TDS 7104 Digital Phosphor Oscilloscope“.

их рентгеновских спектров. Эти спектры подтверждают, что после термической обработки [1] образцы были не кристаллизованы.

Измерения пироэлектрического отклика были произведены для двух типов образцов $\text{Cr/SrTiO}_3/\text{Cr}$ и $\text{W/SrTiO}_3/\text{W}$, схема установки представлена на рис. 3, а. Модулированное инфракрасное излучение лазера (Infrared LDCU5 ThotLab 1310 nm, 30 mW Laser или Infrared DPSS 1342 nm, 800 mW Laser) вызывало периодический нагрев и охлаждение пленки. Периодические температурные изменения генерировали в пленке пироэлектрический ток. Типичная картина пироэлектрического отклика от пленки $\text{Cr/SrTiO}_3/\text{Cr}$ на подложке SiO_2/Si представлена на рис. 3, б. Образцы с идентичными металлическими контактами — верхним и нижним — были изготовлены для исключения влияния контактной разницы потенциалов. Отсутствие различия в пироэлектрическом отклике от этих образцов и от пленок, напыленных на Si, которые мы исследовали ранее, например [4], показывает, что контактная разница потенциалов не играет роли в этих пироэлектрических измерениях. Схожие отклики, отличающиеся только по амплитуде, были получены от образцов $\text{Cr-SrTiO}_3\text{-Cr}$ и $\text{W-SrTiO}_3\text{-W}$ более чем 20 серий. Пироэлектрический коэффициент для всех изученных образцов находился в пределах $3-7 \times 10^{-10} \text{ C}/(\text{cm}^2 \cdot \text{K})$, что составляет 10–20% от значения пироэлектрического коэффициента хорошо известного пироэлектрика LiTaO_3 [11]. Воспроизводимость пироэлектрических пленок является дополнительным доказательством качества образцов совместно с их квазиаморфными свойствами (данные рентгеновских спектров и эллипсометрии) и хорошим стехиометрическим соотношением (результаты XPS-анализа). Мы надеемся, что предлагаемая схема может быть применена к различным типам тонких пленок.

Авторы благодарят проф. И. Любомирского за полезные дискуссии, докт. наук И. Фельдмана за высококачественные рентгеновские анализы, докт. наук Т. Бендикову за детальный XPS-анализ и мастера наук С. Ходорова за высококачественную обработку данных и изображения.

Настоящая работа была частично спонсирована в соответствии с договором № 710546 (The Center for Absorption in Science).

Список литературы

- [1] Lyahovitskaya V., Zon I., Feldman Y., Cohen S.R., Tagantsev A.K., Lubomirsky I. // *Adv. Mater.* 2003. Vol. 15. P. 1826.
- [2] Lyahovitskaya V., Feldman Y., Zon I., Wachtel E., Gartsman K., Tagantsev A.K., Lubomirsky I. // *Phys. Rev. B.* 2005. Vol. 71. P. 094 205.
- [3] Frenkel A.I., Feldman Y., Lyahovitskaya V., Wachtel E., Lubomirsky I. // *Phys. Rev. B.* 2005. Vol. 71. P. 024 116.
- [4] Ehre D., Lyahovitskaya V., Tagantsev A.K., Lubomirsky I. // *Adv. Mater.* 2007. Vol. 19. P. 1515.
- [5] Ebralidze I., Lyahovitskaya V., Zon I., Wachtel E., Lubomirsky I. // *J. Mater. Chem.* 2005. Vol. 15. P. 4258.
- [6] Franco J., Shirane G. *Ferroelectric crystals.* Dover Publications, N. Y., 1993.
- [7] Bunge I., Popescu M. *Physics of Solid Dielectrics.* Amsterdam: Elsevier, 1984.
- [8] Greenwood N.N., Earnshaw A. *Chemistry of the Elements.* Oxford: Pergamon Press, 1984.
- [9] Akter H., Bhuiyan A.H. // *New J. Phys.* 2005. Vol. 7. P. 135.
- [10] Dai N.V. et al. // *Phys. Rev. B.* 2008. Vol. 77. P. 132 406.
- [11] Zuo-Guang Ye, Von Der Mühl R., Ravez J., Hagemmuller P. // *MRS.* 1988. Vol. 3. P. 112.