

УДК 537.226

©1994

ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ С ПОДСЛОЕМ ПЛАТИНЫ

*В. П. Афанасьев, Е. Ю. Каптелов, Г. П. Крамар,
И. П. Пронин, Т. А. Шапльгина*

Методами ионно-плазменного распыления получены многослойные структуры с сегнетоэлектрическими пленками цирконата-титаната свинца (ЦТС) на различных диэлектрических подложках с платиновым подслоем. Изучены кристаллическая структура и свойства пленок ЦТС толщиной 0.5–2.0 μ , сформированных в различных технологических режимах. Поликристаллические пленки ЦТС толщиной 0.6–0.8 μ , осажденные на поликоровые подложки, характеризуются высокими значениями относительной диэлектрической проницаемости (800–1300), сравнительно низкими коэрцитивными полями (18 kV/cm) и значениями остаточной поляризации 10–11 μ C/cm².

Наличие доменной структуры, диэлектрического гистерезиса, высоких значений диэлектрической проницаемости в сегнетоэлектрических материалах позволяет использовать их в устройствах обработки и хранения информации [1]. Однако применение объемных сегнетоэлектрических материалов не дает возможности достичь малых управляющих напряжений и времен переключения в элементах на их основе и, что крайне важно, исключает возможность интегрирования их с полупроводниковыми микросхемами. Совершенствование технологии получения тонких сегнетоэлектрических пленок и результаты, достигнутые в настоящее время, например, при создании интегральных схем, содержащих сегнетоэлектрические элементы памяти, позволяют перейти к реализации качественно новых устройств различного функционального назначения [1–3].

Среди сегнетоэлектрических материалов для многослойных структур наибольший интерес представляют пленки цирконата-титаната свинца (ЦТС) различных составов, осажденные на подложки методами высококачественного или магнетронного распыления соответствующей мишени, а также по золь-гельной технологии [4]. Однако ряд физических и технологических проблем, таких как размерные эффекты в тонких пленках, специфика переключения в них, механизмы старения, влияние подложки на свойства полученных пленок, оптимизация технологических режимов формирования многослойных структур с учетом совместимости используемых материалов, до сих пор ожидает своего решения.

В настоящей работе методами электронографического и рентгенографического анализа изучена кристаллическая структура платинового подслоя и пленок ЦТС на различных диэлектрических подложках, исследованы электрические характеристики сегнетоэлектрических пленок в конденсаторных структурах с различным материалом верхнего электрода.

1. Получение пленок ЦТС и их кристаллическая структура

В качестве подложек в работе использовались монокристаллы сапфира с ориентацией [0001], MgO с ориентацией [100], а также поликоровая керамика. Пленки платины толщиной 700–1500 Å, выполняющие функцию нижнего электрода, осаждались на подложки методом ионно-плазменного распыления на установке трехэлектродного типа в различных технологических режимах. Исследование их кристаллической структуры проводилось электронографическим методом «на отражение» на электронографе ЭРМ-102 при ускоряющем напряжении 100 kV.

Как показали эксперименты, наиболее существенное влияние на структуру пленок Pt оказывают температура подложки и потенциал на мишени, определяющий скорость распыления. Пленки Pt с монокристаллической блочной структурой получались на монокристаллах сапфира и MgO при температуре подложки $T_s = 550^\circ \text{C}$ и потенциале мишени $U_i = 0.5 \text{ kV}$. Пленки Pt имели ориентацию [111] на сапфире и ориентацию [100] на MgO. Эти результаты хорошо коррелируют с данными работы [5]. Платиновые слои, осажденные в том же режиме на поликоровые подложки, имели поликристаллическую текстурированную структуру с преимущественной ориентацией [111]. Электронограммы пленок Pt на различных подложках приведены на рис. 1. Следует отметить, что степень кристаллического совершенства платинового подслоя определяется также качеством поверхности подложек. Например, на полированных подложках MgO, подготовленных по различной технологии, были получены пленки Pt как с поликристаллической, так и монокристаллической структурой.

Нанесение сегнетоэлектрических пленок на подложки с подслоем Pt осуществлялось с помощью модифицированной установки ВЧ-плазменного распыления, работающей в диодном режиме. В качестве мишени использовались прессованные поликристаллические порошки $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ двух составов с $x_1 = 0.46$ и $x_2 = 0.20$ и избыточным содержанием 5 mol.% PbO. Диаметр мишени 120 mm, расстояние от мишени до подложки 50 mm. Пленки ЦТС толщиной 0.5–2 μ наносились при давлении $(6-8) \cdot 10^{-2}$ Torr газовой смеси 76% Ar+24% O₂ и мощности ВЧ-разряда 250 W.

Осажденные при температуре подложки 280–320° C пленки ЦТС имели структуру пирохлора, зеркально гладкую поверхность и не имели сквозных пор. Перовскитовая структура пленок ЦТС формировалась в процессе последующего отжига при температуре 700–750° C в течение 30 h в атмосфере, содержащей пары PbO. Результаты исследования микросостава по характеристическим спектрам рентгеновского излучения показали, что при отжиге в парах PbO получают пленки ЦТС состава, близкого к стехиометрическому.

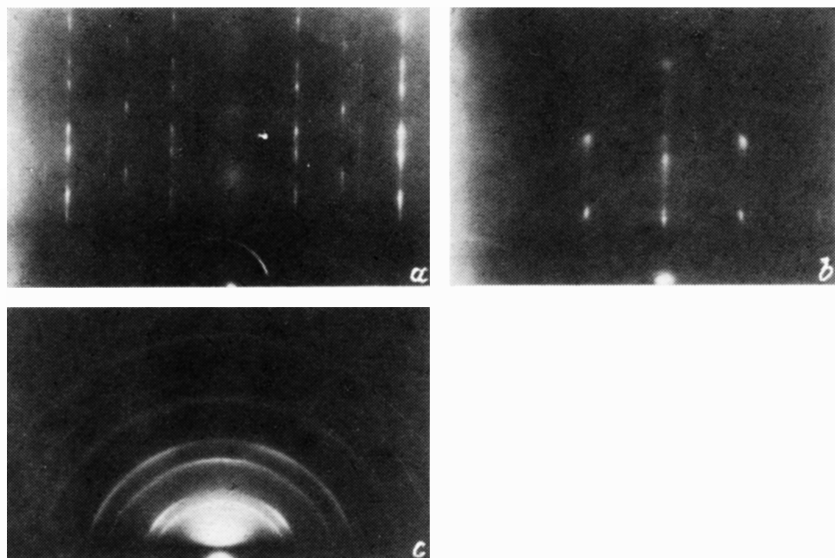


Рис. 1. Электронограммы пленок Pt толщиной 750 Å, осажженных на подложки из сапфира (а), MgO (b) и поликора (с) при $T_s = 550^\circ \text{C}$, $U_t = 0.5 \text{ kV}$.

Анализ рентгенограмм, снятых рентгенодифракционным методом на установке Дрон-2, и электронограмм пленок ПТС показал, что в зависимости от качества платинового подслоя и режима отжига формируется структура пленок с различной степенью текстурированности. Пленки ПТС имели хорошо сформированную перовскитовую структуру. Это следует из значений полуширины пиков рефлексов (100), которая изменялась в диапазоне 8.6–12.3'. Параметры псевдокубической решетки ПТС лежали в пределах от 4.08 Å для $x = 0.46$ до 4.12 Å для $x = 0.20$.

Ориентация текстурированных пленок ПТС соответствовала ориентации платинового подслоя, т.е. определялась выбором материала подложки. Это наглядно проявлялось на рентгенограммах пленок ПТС, полученных на различных монокристаллических подложках (рис. 2, а, б). Дифрактограммы и электронограммы пленок ПТС в структуре Mg-Pt-ПТС с ориентацией платинового подслоя [100] показали наличие текстуры с преимущественной ориентацией [100]. На сапфире платиновый подслой ориентирован в направлении [111]; аналогичная ориентация наблюдается и в пленках ПТС. На поликорových подложках степень текстурированности пленок ПТС с преимущественной ориентацией [111] выражена слабее по сравнению с пленками на сапфире (рис. 2, с), что, очевидно, связано с менее выраженной текстурой платинового подслоя на поликоре (рис. 1, с).

С ростом толщины пленок наблюдалось уменьшение ориентирующего влияния подложки на структуру пленок ПТС, что следует из сравнения интенсивности рефлексов от плоскостей (100) и (111) (рис. 2, с и d соответственно) для пленок толщиной 0.95 и 1.7 μ.

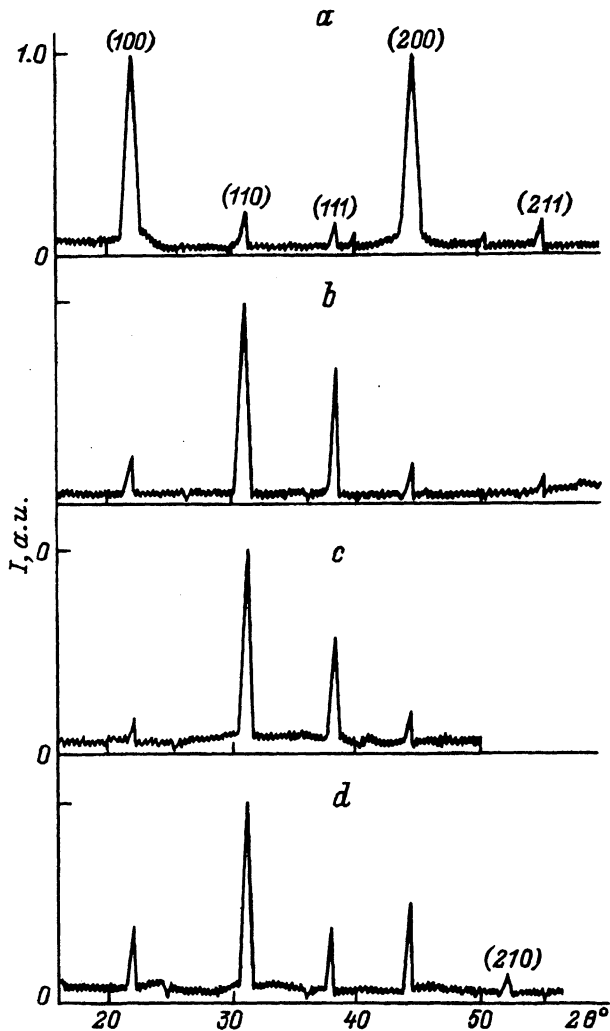


Рис. 2. Рентгенограммы пленок ЦТС, сформированных в идентичных режимах на подложках из сапфира (а), MgO (b) и поликора (с, d).

2. Электрические свойства пленок ЦТС

Для исследования электрических характеристик пленок ЦТС использовались конденсаторные структуры с верхним пленочным электродом, полученным испарением или распылением Al, In и Ni, а также вжиганием серебряной пасты. Размер контактных площадок составлял 0.3–0.5 мм в диаметре. Регистрация петель диэлектрического гистерезиса проводилась с помощью модифицированной схемы Сойера–Тауэра на частоте 50 Hz. Величина диэлектрической проницаемости измерялась на частотах 1 kHz и 1 MHz измерителями RLC VM-509 и E7-12 соответственно.

Выбор материала верхнего электрода конденсаторных структур был проведен на основании анализа петель гистерезиса $P(E)$ (рис. 3).

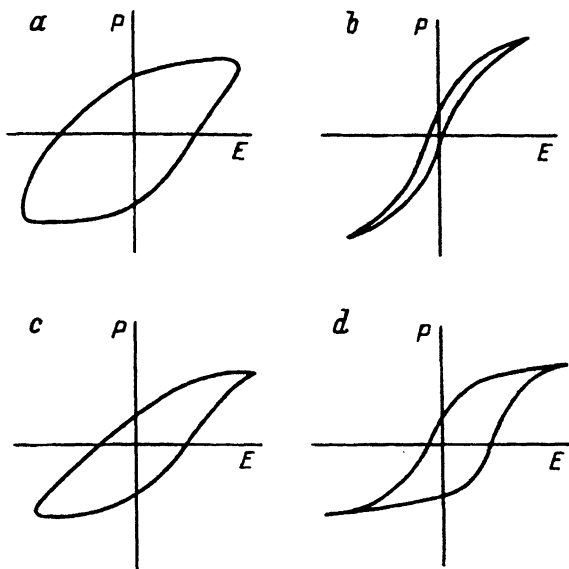


Рис. 3. Форма петель диэлектрического гистерезиса пленок ПТС на подложках с платиновым подслоем и различным верхним электродом, полученным вжиганием серебряной пасты (а), из алюминия (б), индия (с), никеля (д).

Как видно из рис. 3, а, при использовании в качестве электрода возожженной серебряной пасты петля не насыщена и имеет большую ширину, что свидетельствует о высоком уровне потерь, обусловленных, по-видимому, наличием полупроводящих поверхностных слоев, возникающих за счет миграции серебра при вжигании.

При использовании электрода из Al наблюдается столь ярко выраженная асимметрия петли гистерезиса, что при одном из направлений поляризуемого поля остаточная поляризация равна практически нулю (рис. 3, б). Этот эффект, возможно, связан с возникновением встроенного поля на границе раздела пленок Al и ПТС за счет появления ловушек для носителей одного знака, которые могут возникнуть в результате взаимодействия (окисления) алюминия при осаждении и частичного восстановления окислов в пленке ПТС. Аналогичный эффект, но проявляющийся в значительно меньшей степени из-за меньшей химической активности индия, имеет место и при использовании индиевых электродов (рис. 3, с).

Наиболее приемлемым оказалось использование в качестве верхнего электрода никеля, что хорошо согласуется с данными для объемных сегнетоэлектриков, приведенных в работе [6]. Петли гистерезиса в этом случае имеют четко выраженный участок насыщения, хотя для большинства образцов наблюдается их смещение по оси абсцисс (рис. 3, д), что связано также с проявлением внутреннего электрического поля. Можно предположить, что наличие встроенного поля в этом случае обусловлено проявлением прямого пьезоэлектрического эффекта в пленке ПТС за счет механических напряжений, возникающих вследствие различных коэффициентов линейного расширения материалов подложки и ПТС.

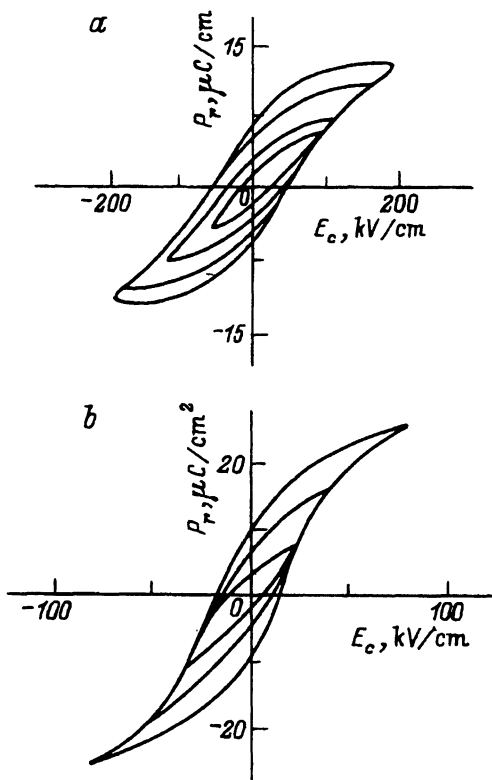


Рис. 4. Семейство петель гистерезиса для пленок ПТС, сформированных в результате термообработки в режимах 1 (а) и 2 (б).

Более симметричные петли $P(E)$ удалось получить с подслоем Pt большей толщины, оказывающим демпфирующее воздействие на пленку ПТС. На рис. 4 приведены петли гистерезиса, полученные в пленках ПТС с толщиной подслоя Pt 1500 Å, форма которых близка к симметричной (на рис. 3, d толщина платинового подслоя 750 Å). Тем не менее полного устранения внутреннего электрического поля достигнуть не удастся. Это может свидетельствовать о различной плотности заряженных поверхностных состояний на границах с платиновым и никелевым электродами. Аналогичные данные об асимметричном характере петель гистерезиса получены в пленках ПТС, у которых нижним и верхним электродами соответственно являются пленки ВТСП и Pt [7].

Ниже приводятся электрические характеристики тонких пленок ПТС состава $Pb(Zr_{0.8}Ti_{0.2})O_3$, которые были изучены наиболее подробно. Для поликристаллических и текстурированных пленок толщиной 0.6–0.8 μ, нанесенных на сапфировые и поликорковые подложки, значения P_r (μ/см³) и E_c (kV/cm) довольно близки: $P_r = 10$, $E_c = 16$ и $P_r = 10 \div 11$, $E_c = 18 \div 25$ соответственно. Отличительной особенностью пленок, полученных на сапфировых подложках, является больший коэффициент прямоугольности петель гистерезиса, достигающий 0.6, а также более высокие значения коэффициента нелинейности

Характеристики пленок ЦТС, осажденных на поликоровые подложки, с последующей термообработкой в различных режимах.

Параметр	Режим 1	Режим 2
Остаточная поляризация $P_r, \mu\text{C}/\text{cm}^2$	10	6.5
Коэрцитивное поле $E_c, \text{kV}/\text{cm}$	20	44
Начальная диэлектрическая проницаемость ϵ_{in}		
при 1 кГц	1300	750
при 1 МГц	1300	743
Тангенс угла диэлектрических потерь при 1 МГц	0.06	0.04
Коэффициент нелинейности $K_{=}$	3.6	2

П р и м е ч а н и е. Режим 1 — скорость нагрева и охлаждения $50^\circ/\text{h}$, режим 2 — скорость нагрева и охлаждения $300^\circ/\text{h}$.

$K_{=} = \epsilon_{in}/\epsilon_{lim}$, где ϵ_{in} , ϵ_{lim} — величины диэлектрической проницаемости при отсутствии смещающего электрического поля и при приложении максимального смещающего поля. Это, вероятно, обусловлено особенностями микроструктуры пленок ЦТС, полученных на сапфировых и поликоровых подложках.

Существенное влияние на электрические характеристики пленок ЦТС оказывают режим подъема и снижения температуры печи при термической обработке. На рис. 4–6 представлены петли гистерезиса, вольт-фарадные характеристики и температурные зависимости диэлектрической проницаемости для пленок ЦТС на поликоровых подложках, термообработка которых проводилась при температуре 750°C в течение 0.5 h и различных скоростях нагрева и охлаждения печи (режим 1 — скорость нагрева и охлаждения $50^\circ/\text{h}$, режим 2 — скорость нагрева и охлаждения $300^\circ/\text{h}$). Как следует из таблицы, пленки ЦТС, подвергавшиеся термообработке в режиме 1, отличаются более высоким качеством по всем измеренным параметрам, за исключением тангенса угла диэлектрических потерь.

По-видимому, при обработке в режиме 1 происходит уменьшение как объема межкристаллических прослоек, так и разброса кристаллитов по размерам, что подтверждается результатами работы [8], а также снижение механических напряжений в пленке.

Реверсивные характеристики диэлектрической проницаемости пленок ЦТС при различных режимах термообработки приведены на рис. 5. После обработки в режиме 1 коэффициент реверсивной нелинейности достигает высоких значений [9], что позволяет использовать пленки ЦТС в качестве элементов управления типа варикондов. Изменение режима термообработки приводит к уменьшению $K_{=}$ практически в два раза. Асимметрия кривых $\epsilon(E)$ по отношению к оси абсцисс указывает на существование внутреннего поля смещения, которое, как уже отмечалось, обусловлено асимметрией материала электродов [10].

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости однозначно указывают на наличие размытого сегнетоэлектрического фа-

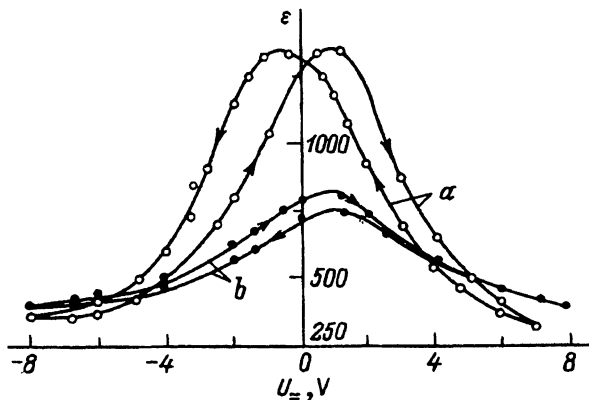


Рис. 5. Зависимость реверсивной диэлектрической проницаемости от постоянного смещающего напряжения для пленок ПТС, сформированных в результате термообработки в режимах 1 (а) и 2 (б).

зового перехода в полученных пленках ПТС, причем степень размытия зависит от режима термообработки, и, как следовало ожидать, при переходе к режиму 2 она возрастает (рис. 6). Отметим, размытый характер фазового перехода в пленках ПТС наблюдался и ранее [11], однако причины этого явления в субмикронных пленках ПТС до конца не изучены.

На основании проведенных исследований пленок ПТС, сформированных на различных диэлектрических подложках с подслоем платины, можно сделать следующие выводы.

1. Методами электронографического и рентгенографического анализа исследовано ориентирующее влияние диэлектрических подложек (MgO, сапфир, поликор) на платиновый подслой и пленки ПТС. В зависимости от степени ориентации подслоя были получены текстурированные или поликристаллические пленки ПТС. Установлено, что использование широко распространенных в гибридно-пленочной электронике поликоровых подложек позволяет получать однофазные пленки ПТС со слабо выраженной текстурой [111].

2. Выявлено влияние структуры и толщины нижнего платинового электрода на свойства пленок ПТС, осажденных на поликоровые подложки. Показано, что из материалов, применявшихся для верхнего пленочного электрода в многослойной структуре подложка-Pt-ПТС-

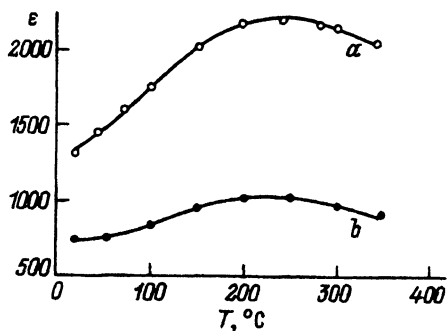


Рис. 6. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для пленок ПТС, сформированных в результате термообработки в режимах 1 (а) и 2 (б).

металл, наилучшие характеристики переключения получены при использовании никеля.

3. Для пленок ПТС, осажденных на подложки методом ВЧ-распыления, целесообразно проводить последующую термообработку в режиме медленного нагрева и охлаждения пленок в атмосфере, содержащей пары PbO, обеспечивающую достижение стехиометрического состава и способствующую формированию более качественной микроструктуры пленок ПТС.

4. Полученные на сапфировых и поликорových подложках пленки ПТС состава Pb ($Zr_{0.8}Ti_{0.2}$)O₃ имеют значения остаточной поляризации $P_r = 10 \div 11 \mu C/cm^2$, отличаются низкими коэрцитивными полями $E_c = 15 \div 25 kV/cm$ и могут быть использованы для создания энергонезависимых элементов памяти. Пленки ПТС характеризуются размытым фазовым переходом, высокими значениями диэлектрической проницаемости (800–1300) и коэффициента реверсивной нелинейности, достигающего 4. Это позволяет использовать исследование структуры в качестве управляемых электрическим полем конденсаторов в гибридных интегральных схемах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 93-02-2604) и ассоциации технических университетов.

Список литературы

- [1] Барфут Дж., Тейлор Дж. Полярные диэлектрики и их применение. М.: Мир, 1981. 526 с.
- [2] Shepard L.M. // Ceramic Bulletin. 1992. V. 71. P. 85–95.
- [3] Paz de Araujo C.A. // Ferroelectrics. 1991. V. 116. P. 215–228.
- [4] Takayama R., Tomita Y. // J. Appl. Phys. 1989. V. 65. P. 1666–1670.
- [5] Jijima K., Ueda I., Kugimiya K. // Jap. J. Appl. Phys. 1991. V. 30. P. 2149–2154.
- [6] Бородин В.З., Гах С.Г. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1984. Т. 48. № 6. С. 1081–1085.
- [7] Lee J., Johnson L., Safari A., Ramesh R., Sands T., Gilchrist H., Keramidas V.G. // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 63. P. 2–29.
- [8] Huffman M., Schuele P.I. // Ferroelectrics. 1993. V. 143. P. 251–262.
- [9] Mihara T., Watanabe H., Yoshimori H., Paz de Araujo C.A., Mcmillan L.D. // Integr. Ferroelectrics. 1992. V. 1. P. 229–291.
- [10] Лудкевич В.П., Фесенко Е.Г. Физика сегнетоэлектрических пленок. Ростов-на-Дону, РГУ, 1979. 190 с.
- [11] Watanabe H., Paz de Araujo C.A. // Integr. Ferroelectrics. 1992. V. 1. P. 293–304.

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

Поступило в Редакцию
27 декабря 1993 г.