

Особенности кристаллизации поликристаллических тонких пленок PZT, сформированных на подложке Si/SiO₂/Pt

© И.П. Пронин, Е.Ю. Каптелов, С.В. Сенкевич, В.А. Климов, Н.В. Зайцева,
Т.А. Шаплыгина, В.П. Пронин*, С.А. Кукушкин**

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

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

** Институт проблем машиноведения РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Petrovich@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 1 июня 2009 г.)

Изучены особенности кристаллизации тонких пленок цирконата-титаната свинца, осажденных на подложку Si/SiO₂/Pt методом ВЧ-магнетронного распыления при низкой температуре и отожженных при температуре 540–580°С. В этом интервале температур последовательно наблюдаются два фазовых перехода первого рода: низкотемпературная фаза пироклора–фаза перовскита I и фаза перовскита I–фаза перовскита II, сопровождающихся усадкой (уменьшением объема пленки). Фазовые превращения были исследованы при помощи атомно-силовой микроскопии, сканирующей электронной микроскопии, рентгенодифракционного анализа и метода визуального (оптического) наблюдения роста островков новой фазы. Обнаружено, что диэлектрические параметры при переходе от фазы I к фазе II претерпевают существенные изменения. Обсуждаются причины наблюдаемых эффектов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ № 08-02-01352а, 07-08-00542-а, НШ-2628.2008.2, МНТЦ № 3743 и программы РАН „Фундаментальные проблемы механики взаимодействия в технических и природных системах, материалах и средах“.

1. Введение

Тонкие сегнетоэлектрические пленки цирконата-титаната свинца Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT) находят широкое применение в микроэлектромеханике и ИК-технике [1–3]. Качество изготовленных на их основе устройств зависит от ряда условий, позволяющих добиться воспроизводимости свойств сегнетоэлектрического слоя. Серьезным недостатком в технологии получения пленок PZT являются потери свинца в процессе высокотемпературной кристаллизации перовскитовой фазы пленок из-за высокой летучести паров оксида свинца вне зависимости от того, каким способом — физическим или химическим — эти пленки выращиваются. Нехватка свинца приводит к тому, что часть объема пленки будет занимать паразитная низкотемпературная фаза пироклора, которая не обладает сегнетоэлектрическими свойствами. Чрезмерное же добавление оксида свинца в распыляемую мишень или химический раствор приводит к появлению микровключений оксида свинца в перовскитовой матрице сегнетоэлектрического слоя [4–8].

Сегнетоэлектрические свойства пленок PZT зависят от температуры кристаллизации, толщины пленок, ориентации и размера перовскитовых зерен, концентрации дефектов (примесей) в пленке, типа подложки, механических напряжений и ряда других факторов [7–15]. Множественность этих факторов в конечном итоге приводит к существенному различию в диэлектрических

свойствах (диэлектрическая проницаемость, поляризация, коэрцитивное поле и т.д.) пленок одного и того же состава PZT [9,12]. В ряде случаев наблюдается макроскопическая диэлектрическая неоднородность по площади исследуемого образца [12,16]. В подобных ситуациях авторы предпочитают анализировать не значения диэлектрической проницаемости и потерь, а лишь емкостные характеристики исследуемых конденсаторных структур. Целью настоящей работы являлось изучение причин неоднородности диэлектрических параметров в пленках PZT.

2. Получение образцов

Тонкие пленки PZT формировались двухступенчатым *ex-situ* способом при помощи ВЧ-магнетронного распыления керамической мишени состава Zr/Ti = 54/46 [13]. Состав соответствует ромбоэдрическому твердому раствору, примыкающему к морфотропной фазовой границе, где пьезоэлектрические свойства достигают максимальных значений [17]. Для компенсации потерь свинца в мишень добавлялось дополнительно 10 mol.% PbO. Подложкой служила <100>-ориентированная кремниевая пластина с последовательно сформированными на ней слоями двуоксида кремния (SiO₂) толщиной около 500 nm и платины толщиной 80 nm. Толщина PZT составляла 0.3–0.5 μm, температура осаждения — 150°С,

температура отжига — 540–580°C, время отжига — 1 h. Размер верхних платиновых контактных площадок варьировался в диапазоне 0.01–0.1 mm².

3. Методы исследования

Кристаллическая структура тонких пленок исследовалась с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3; фазовый анализ и определение размера перовскитовых островков осуществлялись оптическим методом (МИИ-4) [18] и методом сканирующей электронной микроскопии (SEM, Zeiss EVO-10); морфология поверхности изучалась при помощи атомно-силового микроскопа (AFM) типа „СМЕНА“, НТ-МДТ, Зеленоград (сканирование в режиме полуконтактной моды). Измерения диэлектрических параметров проводились на измерителе иммитанса Е7-20 (частота 10 kHz, измерительное напряжение 40 mV).

4. Эксперимент

Анализ фазового состояния тонких пленок PZT показал, что кристаллизация перовскитовой фазы (фаза I) наблюдается при отжиге при 540–550°C. Фазовая трансформация происходила посредством образования и разрастания отдельных островков перовскитовой фазы в низкотемпературной пироклорной матрице (рис. 1). Островки фазы I имели круглую форму, что характерно для поликристаллических пленок PZT [19–22]. В исследованных образцах размеры перовскитовых островков достигали нескольких десятков микрометров, что свидетельствует о малой концентрации центров зародышеобразования. Усадка пленки (уменьшение ее толщины) при фазовом переходе пироклор–перовскит не превышала 5%.

С ростом температуры отжига (при 550–560°C) в пленках с помощью упомянутых выше диагностических методов наблюдались следующие процессы.

1) Появление островков „новой“ фазы (фазы II).

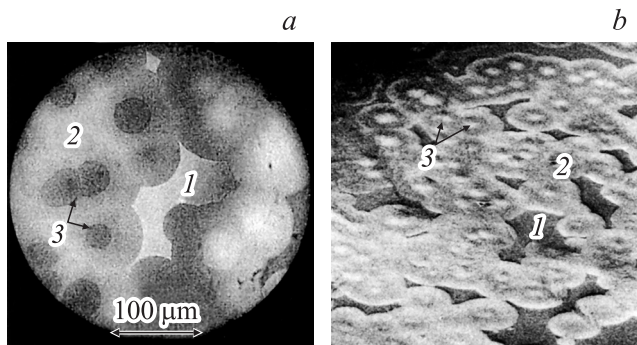


Рис. 1. Изображения фазового состояния пленки PZT, полученные в оптическом микроскопе (a) и в сканирующем электронном микроскопе в режиме отбора вторичных электронов (b). 1 — фаза пироклора, 2 — фаза I, 3 — фаза II.

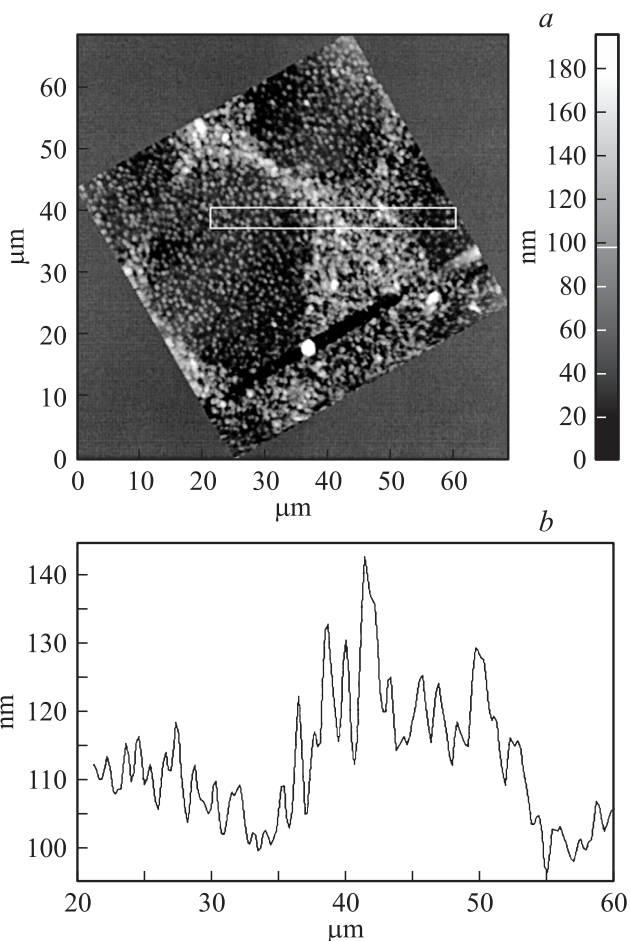


Рис. 2. AFM-изображение включений островков фазы II в перовскитовой матрице фазы I (a) и усредненный профиль поверхности пленки (b).

2) Концентрическое разрастание островков из центров зародышеобразования фазы I (рис. 1, a, b и 2, a).

3) Возрастание доли объема, занимаемой новой фазой, как с ростом температуры, так и с длительностью отжига пленок.

4) Изменение с ростом доли фазы II соотношения амплитуд рефлексов (100) и (110), отражающее замену поликристаллической (неориентированной) перовскитовой структуры (фазы I) на достаточно выраженную перовскитовую <110>-текстуру (рис. 3).

5) Уменьшение объема пленки при переходе фаза I–фаза II, как и в случае фазового перехода пироклор–перовскит. Величина усадки пленки не превышала 7% (рис. 2, b).

6) Уменьшение шероховатости поверхности пленки от величины, не превышающей ±15 nm для фазы I, до ±6 nm для фазы II.

7) Формирование фазы II в виде скопления так называемых „розеток“, разориентированных в плоскости подложки. Подобная структура часто встречается при двухстадийном методе приготовления тонких пленок [21,22]

Диэлектрические характеристики пленок изменялись следующим образом.

С ростом температуры отжига (540–545°C) эффективная величина диэлектрической проницаемости (ϵ_k) возрастала, достигая значений ≈ 700 –800 (рис. 4, *a*). При этом наблюдалось небольшое падение величины диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ от 0.07 до 0.055 (рис. 4, *b*).

При повышении температуры (550–560°C) происходило падение ϵ_k до величин ниже 500, а затем наблюдался резкий подъем ϵ_k . Оказалось, что все эти изменения соответствовали температурной области, в которой происходит фазовый переход из фазы I в фазу II. В этом диапазоне температур наблюдался чрезвычайно большой разброс в значениях ϵ_k по площади поверхности образцов (на рис. 4, *a* приводятся усредненные значения этой величины и их разброс). Диэлектрические потери в области сосуществования фаз I и II достигали максимума (рис. 4, *b*).

Наконец, по завершении фазового превращения фаза I–фаза II (570–580°C) диэлектрическая проницаемость достигала значения ≈ 900 , а $\text{tg } \delta$ уменьшался до ≈ 0.025 –0.035.

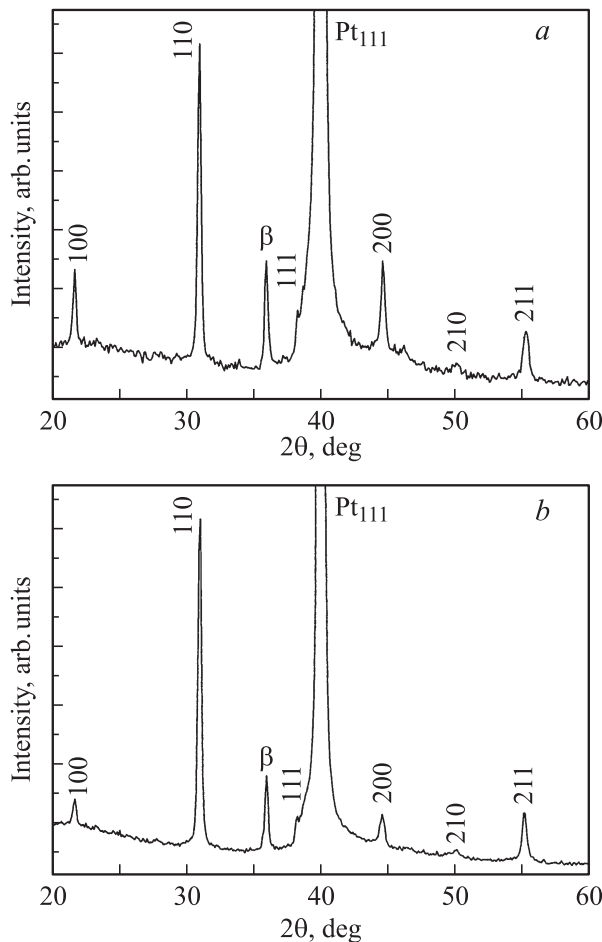


Рис. 3. Дифрактограммы тонких пленок PZT, характерные для перовскитовой фазы I (*a*) и фазы II (*b*).

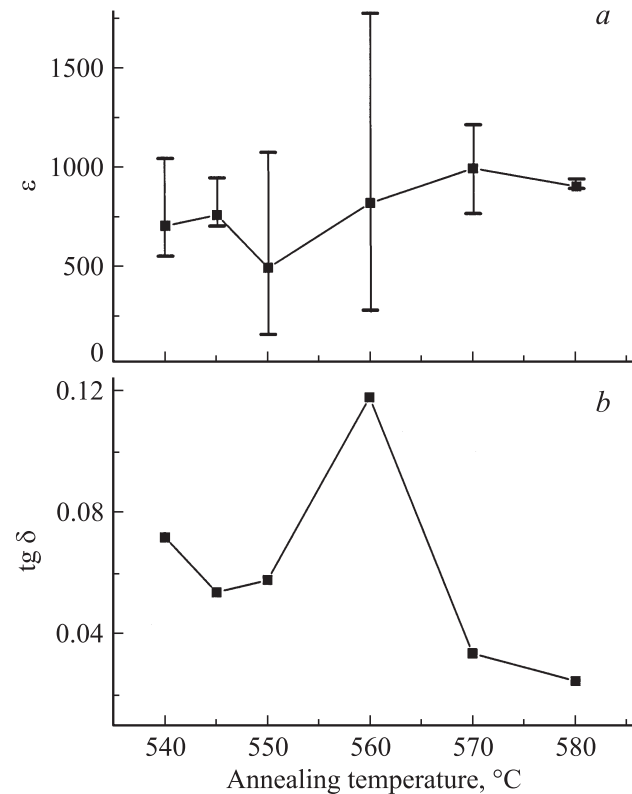


Рис. 4. Изменение диэлектрических параметров тонких пленок PZT с ростом температуры кристаллизации фазы перовскита: диэлектрической проницаемости и ее разброса (*a*) и диэлектрических потерь (*b*).

5. Обсуждение полученных результатов и выводы

Появление нескольких модификаций перовскитовой фазы в пленках PZT по мере роста температуры их кристаллизации (или отжига) может быть объяснено как минимум двумя причинами.

Первая причина связана с различной термодинамической ростовой устойчивостью $\langle 100 \rangle$ -, $\langle 110 \rangle$ - и $\langle 111 \rangle$ -текстур пленок PZT, сформированных на платинированной кремниевой подложке. На этот фактор указывают результаты [10], согласно которым при относительно низких температурах кристаллизации предпочтителен рост текстуры типа $\langle 100 \rangle$, которую с повышением температуры сменяет сначала $\langle 110 \rangle$ -текстура, а затем, выше 650°C, — $\langle 111 \rangle$ -текстура. Согласно [23], смена текстур роста с температурой кристаллизации пленок PZT сопровождалась зарождением островков круглой формы, размер которых составлял 3–6 μm . Подобная смена текстур может быть связана с различием в свободной энергии для роста (111)-заряженных и (100)-незаряженных плоскостей перовскитовой фазы [24]. Поэтому, несмотря на ориентирующее действие нижнего платинового электрода, имевшего выраженную текстуру типа $\langle 111 \rangle$, при низких температурах кристаллизации перовскитовой фа-

зы из-за меньшей свободной энергии оказывается более выгодным рост $\langle 100 \rangle$ -текстуры.

Применительно к нашему случаю версия о смене текстур роста выглядит вполне возможной, с той лишь разницей, что кристаллическая структура фазы I близка к поликристаллическому (керамическому) состоянию, а фаза II представляет собой хорошо выраженную $\langle 110 \rangle$ -текстуру (рис. 3).

Второй возможной причиной фазового перехода фаза I—фаза II может быть существенная разница в плотностях этих фаз, что, вероятно, связано с наличием микровключений избыточного оксида свинца и микропор. На наличие менее плотной перовскитовой фазы (зоны 1) и переход в ее более плотную модификацию (зону 2) с ростом температуры кристаллизации пленок PZT обращалось внимание в [12]. Этот переход сопровождался в [12] формированием более гладкой поверхности пленок. Однако причины этого явления в [12] не обсуждались, а характер изменения диэлектрических параметров в области перехода из зоны 1 в зону 2 не исследовался.

Структурные исследования, проведенные нами, показали, что фазовый переход фаза I—фаза II есть фазовый переход первого рода, который происходит в твердой фазе. Кинетика подобного перехода была подробно описана в [19]. Однако в отличие от фазовых переходов первого рода, протекающих в таких системах, как газ—твердое тело, жидкость—твердое тело, в которых атомы или молекулы старой фазы поочередно присоединяются к зародышам новой фазы, данный фазовый переход происходит путем трансформации всей элементарной ячейки старой фазы в новую. Этот переход, по нашему мнению, напоминает мартенситные фазовые переходы первого рода, в которых атомы одной ячейки сдвигаются на небольшие расстояния, что приводит к существенному изменению структуры всей ячейки. При данном фазовом переходе меняется плотность фаз, поэтому сама возможность фазовой трансформации должна обеспечиваться изменением объема системы. В противном случае возрастающие упругие механические напряжения приведут к торможению фазового превращения и переходу системы в метастабильное состояние. Это изменение объема обеспечивается за счет испарения оксида свинца. Испарение оксида свинца изменяет объем матрицы, в которой происходит фазовый переход, тем самым стимулируя его переход из одной фазы в другую. Таким образом, сама система регулирует степень и скорость фазового превращения.

Итак, кинетика фазового перехода фаза I—фаза II определяется скоростями миграции оксида свинца к поверхности пленки, испарения его с поверхности и зарастания образующихся пор.

Если концентрация центров зародышеобразования перовскитовой фазы большая (средний размер перовскитовых островков не превышает в диаметре нескольких микрометров [21,22]), то длина границ соприкосновения перовскитовых островков велика и избыточный оксид

свинца, вытесняемый на эти границы, достаточно равномерно распределяется по площади поверхности пленки. Напротив, при размерах перовскитовых островков, достигающих в диаметре нескольких десятков микрометров, распределение оксида свинца становится (в мезоскопическом масштабе размеров) неравномерным, что в значительной степени обуславливает обнаруженный нами сильный разброс в значениях диэлектрической проницаемости в исследованном интервале температур кристаллизации пленок.

Обобщая результаты исследования структуры и диэлектрических характеристик пленок PZT с ростом температуры отжига в интервале $540\text{--}580^\circ\text{C}$, можно представить картину происходящих изменений в следующем виде.

1) В диапазоне $540\text{--}545^\circ\text{C}$ происходит завершение фазовой трансформации фаза пирохлора—фаза перовскита (фаза I), которое сопровождается ростом величины диэлектрической проницаемости и снижением потерь. Согласно структурным исследованиям, фаза I характеризуется поликристаллической структурой без явных признаков какой-либо ростовой текстуры.

2) В диапазоне $545\text{--}550^\circ\text{C}$ наблюдается падение величины ϵ_k , связанное с усилением диффузии к поверхности микрообластей избыточного оксида свинца, образованием тонкого слоя PbO на поверхности пленки; одновременно увеличивается концентрация пор в объеме пленки. Полагая, что диэлектрическая проницаемость $\epsilon_{\text{PbO}} \approx 10$, а слой оксида свинца в тонкопленочном сегнетоэлектрическом конденсаторе расположен последовательно слою перовскитовой фазы, эффективная толщина слоя PbO оценивается нами в $\approx 4\text{--}5$ nm.

3) Диапазон $550\text{--}570^\circ\text{C}$ является температурной областью фазового перехода фаза I—фаза II. По мере испарения с поверхности пленки оксида свинца растет объем пор, что стимулирует фазовый переход. По данным структурных исследований максимальные значения ϵ_k (рис. 4, a) соответствовали завершающей стадии сосуществования фазы I и фазы II, когда концентрация фазы II превышала 90% от объема пленки. Возможными причинами роста ϵ_k может быть вклад от движения межфазных границ фаза I—фаза II или образование в процессе перехода локализованных зарядовых состояний. В любом случае диэлектрическая неоднородность по площади поверхности образцов непосредственно связана с образованием зародышей новой фазы при прохождении фазового перехода.

4) При приближении к температуре 580°C фазовый переход завершается. Диэлектрическая проницаемость снижается до значений, соответствующих „плотной“ перовскитовой фазе; ее величина (≈ 900 для свежеприготовленных пленок PZT) вписывается в значения, определенные для поликристаллических пленок PZT-составов, отвечающих области морфотропной фазовой границы ($800\text{--}1200$) [7,9,10,12]. Разброс величин ϵ_k становится минимальным.

Таким образом, в настоящей работе с использованием двухстадийного (*ex-situ*) способа получения тонких пленок (1 — осаждение пленок при низкой температуре подложки, 2 — последующий высокотемпературный отжиг) на подложке Si/SiO₂/Pt выращены тонкие пленки PZT. При относительно низких температурах кристаллизации (550–570°C) обнаружена область сосуществования двух модификаций перовскитовой фазы — низкотемпературной поликристаллической (керамической) фазы без признаков текстуры роста и более высокотемпературной <110>-текстуры. Показано, что в пределах этого температурного интервала в образцах наблюдается сильная диэлектрическая неоднородность по массиву контактных площадок. Объяснен характер изменения диэлектрических параметров пленок с ростом температуры кристаллизации. Предполагается, что аналогичные явления должны повсеместно наблюдаться при *ex-situ* росте тонких пленок PZT.

Список литературы

- [1] D.L. Polla. *Microelectron. Eng.* **29**, 51 (1995).
- [2] S. Trolrier-McKinstry, P. Muralt. *J. Electroceram.* **12**, 1–2, 7 (2004).
- [3] N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng, G. Fox, S. Gevorgian, S. Hong, A. Kingon, H. Kohlstedt, N.Y. Park, G.B. Stephensen, I. Stolitchnov, A.K. Tagantsev, D.V. Taylor, T. Yamada, S. Streifer. *J. Appl. Phys.* **100**, 051 606 (2006).
- [4] M. Adachi, T. Matsuzaki, N. Yamada, T. Shiosaki, A. Kawabata. *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, 550 (1987).
- [5] M. Klee, A.De. Veirman, D.J. Taylor, P.K. Larsen. *Integrated Ferroelectrics* **4**, 197 (1994).
- [6] K. Yamakawa, O. Arisumi, K. Okuwada, K. Tsutsumi, T. Katata. *Proc. of Eleventh IEEE Int. Symp. on applications of ferroelectrics. Montreux, Switzerland (1998)*. P. 159.
- [7] Z.-J. Wang, R. Maeda, K. Kikuchi. *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 5342 (1999).
- [8] В.П. Афанасьев, Г.Н. Мосина, А.А. Петров, И.П. Пронин, Л.М. Сорокин, Е.А. Тараканов. *Письма в ЖТФ* **27**, 11, 56 (2001).
- [9] K.F. Etzold, R.A. Roy, K.L. Saenger, J.J. Cuomo. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **200**, 297 (1990).
- [10] K. Iijima, I. Ueda, K. Kugimiya. *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (Pt I), 9B, 2149 (1991).
- [11] T. Ogawa, A. Senda, T. Kasanami. *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (Pt I), 9B, 2145 (1991).
- [12] S.B. Krupanidhi. *Integrated Ferroelectrics* **1**, 160 (1992).
- [13] В.П. Афанасьев, С.В. Богачев, Н.В. Зайцева, Е.Ю. Каптелов, Г.П. Крамар, А.А. Петров, И.П. Пронин. *ЖТФ* **66**, 160 (1996).
- [14] Z.-T. Song, W. Ren, L.-Y. Zhang, X. Yao, Ch. Lin. *Thin Solid Films* **353**, 25 (1999).
- [15] K.K. Uprety, L.E. Ocola, O.J. Auciello. *J. Appl. Phys.* **102**, 084 107 (2007).
- [16] И.П. Пронин, Е.Ю. Каптелов, В.П. Афанасьев, Г.П. Крамар. *Материалы Междунар. науч. конф. „Пленки-2005“*. МИРЭА, М. (2005). Ч. 1. С. 29.
- [17] Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе. *Пьезоэлектрическая керамика*. Мир, М. (1974). 288 с.
- [18] И.П. Пронин, Н.В. Зайцева, Е.Ю. Каптелов, В.П. Афанасьев. *Изв. РАН. Сер. физ.* **61**, 379 (1997).
- [19] В.Н. Децик, Е.Ю. Каптелов, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, И.П. Пронин. *ФТТ* **39**, 122 (1997).
- [20] C.K. Kwok, S.B. Desu. *J. Mater. Res.* **9**, 7, 1728 (1994).
- [21] K.D. Preston, G.H. Haertling. *Integrated Ferroelectrics* **1**, 89 (1992).
- [22] M. Klee, R. Eusemann, R. Waser, W. Brand, H. van Hal. *J. Appl. Phys.* **72**, 1566 (1992).
- [23] K.A. Vorotilov, M.I. Yanovskaya, O.A. Dorokhova. *Integrated Ferroelectrics* **3**, 33 (1993).
- [24] О.Е. Квятковский. *Частное сообщение*.