

УДК 537.311.33

© 1992

## ВЛИЯНИЕ ПОДЛОЖКИ НА ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ PZT ПЛЕНОК, ПРИГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Ю. А. Бойков, С. Х. Есаян

Исследованы особенности кристаллизации аморфных слоев  $Pb(Zr, Ti)O_3$ , приготовленных методом лазерного распыления. Показана возможность формирования четко текстурированных слоев  $Pb(Zr, Ti)O_3$  на подложках, обеспечивающих малые различия в параметрах решетки. Предложен механизм, объясняющий образование углублений на поверхности пленок  $Pb(Zr, Ti)O_3$  в процессе их рекристаллизации.

В последние годы интенсивно исследуются особенности роста и параметры пленочных систем на основе твердых растворов  $PbZr_xTi_{1-x}O_3$  (PZT) [1-3], что обусловлено перспективами создания на их основе энергонезависимых сегнетоэлектрических ячеек памяти и чувствительных элементов пироэлектрических детекторов ИК излучения.

Процесс получения PZT пленок с заданным составом и структурой осложнен активным реиспарением свинца при использовании высоких температур конденсации ( $T_p > 500$  К) и формированием слоев со структурой пирохлора при низких  $T_p$ . Для получения PZT пленок со структурой перовскита слои стехиометрического состава, сконденсированные при низких  $T_p$ , подвергают, как правило, высокотемпературной термообработке.

Для практических приложений особый интерес представляют трехслойные пленочные системы, состоящие из двух проводящих электродов и тонкого ( $d \sim 1$  мкм) высокоомного PZT слоя. Использование YBCO пленок в качестве проводящих электродов в сегнетоэлектрических емкостных ячейках весьма привлекательно, поскольку PZT и YBCO материалы изоморфны по структуре, обладают близкими температурными коэффициентами линейного расширения, имеют кристаллографические плоскости, обеспечивающие малые различия в параметрах кристаллической решетки.

В данной работе исследованы особенности кристаллизации аморфных пленок PZT ( $x = 0.65$ ), приготовленных методом лазерного распыления. До настоящего времени в литературе отсутствуют систематические данные об особенностях формирования PZT пленок с использованием метода лазерного распыления, в то время как он широко и успешно используется [4, 5] для получения тонких слоев различных многокомпонентных соединений, диссоциирующих при высоких температурах.

В качестве исходных мишеней использовались керамические пластины  $PbZr_{0.65}Ti_{0.35}O_3$ , приготовленные по стандартной технологии. Распыление мишеней проводилось в атмосфере кислорода ( $P = 0.2$  мбар) под воздействием излучения эксимерного лазера QUESTEC 2640 ( $\lambda = 248$  нм,  $\tau = 30$  нс). Плотность лазерного излучения на поверхности мишени  $1.5$  Дж·см<sup>-2</sup>. Температура блока, на котором с помощью серебряной пасты крепились подложки, во время осаждения PZT слоя поддерживалась равной  $400$  °С. Под действием одного лазерного импульса

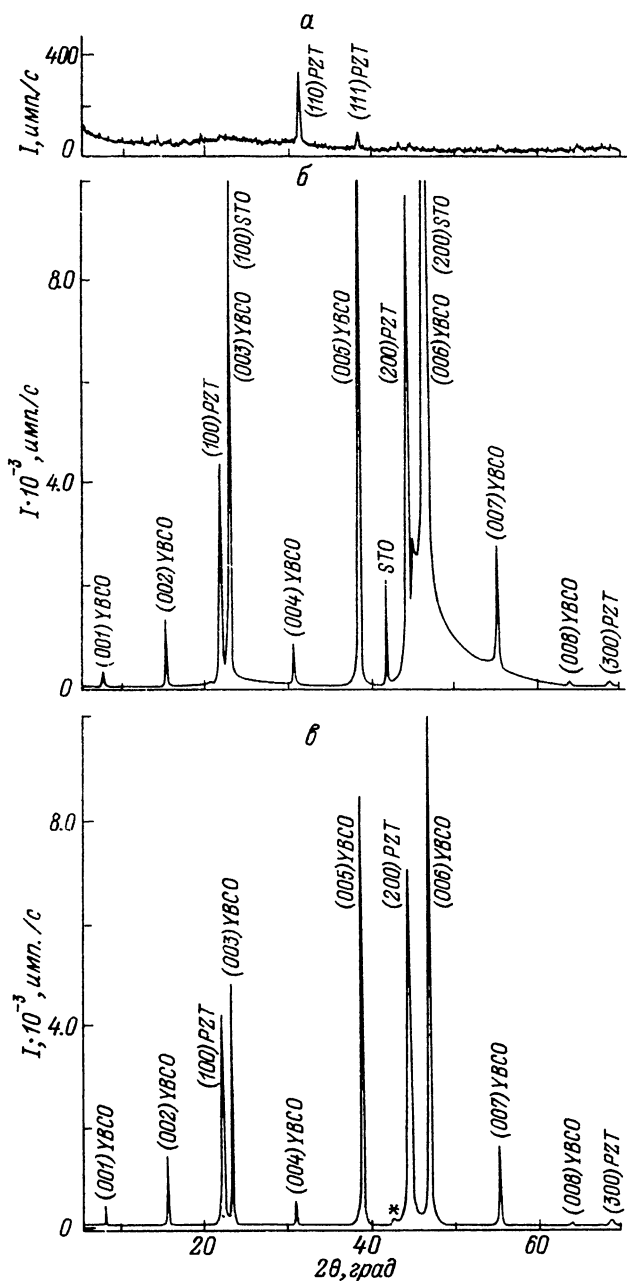


Рис. 1. Дифрактограммы, полученные в режиме  $\theta-2\theta$ , для PZT пленок, сформированных на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (а), YBCO/STO (б), YBCO/AO (в).

на подложку конденсировался слой толщиной  $0.3 \text{ \AA}$ . Структура и фазовый состав пленок контролировались с использованием дифрактометра Philips PW 1710, контроль за поверхностью сформированных пленок осуществлялся с помощью сканирующего электронного микроскопа CamScan S4-80DV. В качестве подложек, которые располагались на расстоянии 35—40 мм от мишени, использовались

поликристалльные пластины  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (кристаллографическое направление  $[1\bar{2}10]$  перпендикулярно плоскости подложки) и пленки YBCO ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ), сформированные на  $(100)\text{SrTiO}_3$  (YBCO/STO) и на поверхности указанных выше пластин  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (YBCO/AO). Пленки YBCO, выращенные на  $(100)\text{SrTiO}_3$ , являлись монокристаллическими, пленки на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — поликристаллическими, четко текстурированными, со значительной азимутальной разориентацией кристаллитов [6]. Как в пленках на  $\text{SrTiO}_3$ , так и в пленках на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  плоскость  $(001)\text{YBCO}$  была параллельна плоскости подложки. Особенности формирования трехслойных структур YBCO/PZT/YBCO рассмотрены авторами в [7].

Сконденсированные PZT слои толщиной 0.3 мкм на всех использованных подложках аморфные. Для кристаллизации сформированных пленок проводилась их термообработка при  $T = 650^\circ\text{C}$  в течение 20 мин в атмосфере кислорода ( $P = 1$  бар). Кристаллизация аморфной пленки начинается с образования зародышей кристаллической фазы [8]. Зародыши формируются преимущественно у различного рода дефектов (границы раздела фаз, микропоры, чужеродные атомы и т. д.) и на участках с высоким уровнем упругих напряжений. От того, где формируются зародыши и как быстро они разрастаются, зависит окончательная структура пленки. Вероятность образования зародышей кристаллической фазы на границе пленка—подложка в процессе термообработки аморфного конденсата зависит от дифференциальной теплоты кристаллизации аморфной фазы и изменения удельной энергии указанной границы  $E_{\text{пп}}$  при появлении зародыша

$$\Delta E_{\text{пп}} = E_{\text{кп}} + E_{\text{ак}} - E_{\text{ап}}, \quad (1)$$

где  $E_{\text{ак}}$  — удельная энергия границы раздела аморфной и кристаллической фаз,  $E_{\text{ап}}$  и  $E_{\text{кп}}$  — удельные энергии границ между подложкой и аморфной фазой и между подложкой и кристаллической фазой соответственно. Образование зародышей кристаллической фазы происходит преимущественно на границе пленка—подложка, а не в объеме пленки в том случае, когда  $E_{\text{кп}} < E_{\text{ап}}$ . Существенный вклад в  $E_{\text{кп}}$  вносит энергия упругих напряжений  $E_{\text{ун}}$ , возникновение которых обусловлено различиями в параметрах кристаллической решетки материала подложки  $a_1$  и материала пленки  $a_2$ . Согласно [9],  $E_{\text{ун}} \sim f^2$ , где  $f = (a_1 - a_2) / [(a_1 + a_2) / 2]$ .

Симметрия кристаллических решеток  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и PZT различна, ориентация использованных пластин окиси алюминия такова, что не позволяет обеспечить малое рассогласование в параметрах решетки PZT пленки и подложки. Из рис. 1, а следует, что термообработка конденсатов на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приводит к формированию дезориентированных поликристаллических слоев PZT, т. е. образование зародышей кристаллической фазы происходит в объеме пленки (рис. 2, а).

PZT и YBCO соединения обладают структурой перовскита, параметр  $f$  при сопряжении  $(001)\text{YBCO}$  и  $(100)\text{PZT}$  может иметь значения 0.03—0.04. При термообработке аморфных PZT пленок, сконденсированных на  $(001)\text{YBCO}$ , указанные выше обстоятельства создают условия для образования зародышей кристаллической фазы преимущественно на границе пленка—подложка (рис. 2, б). Разрастание зародышей, которые четко ориентированы как азимутально, так и относительно плоскости  $(001)$  кристаллитов YBCO, приводит к формированию PZT слоя, эпитаксиально сопряженного с соответ-

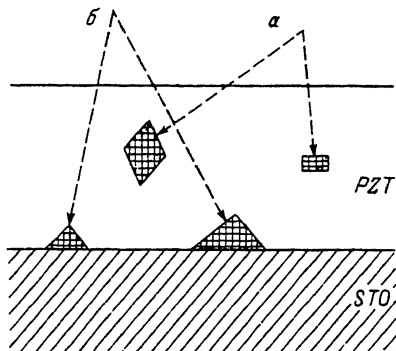


Рис. 2. Образование зародышей кристаллической фазы в аморфной PZT пленке в процессе термообработки.

ствующими участками подложки. Дифрактограммы для PZT пленок, сформированных на YBCO/STO и YBCO/AO, представлены на рис. 1, б, в. Для PZT пленок, направленно кристаллизованных на указанных выше подложках, характерно наличие четко выраженной преимущественной ориентации (100)PZT || (001)YBCO. PZT пленки, сформированные на поверхности поликристаллических пленок YBCO, наследуют от подложки значительную азимутальную разориентацию кристаллитов. На дифрактограммах, соответствующих PZT пленкам на YBCO/AO, имеются слабые отражения от плоскостей (110)PZT, что позволяет определить величину угла ромбоэдрического искажения  $\alpha_r = 16'$ . Значения параметра ромбоэдрической решетки  $a_r$  для PZT пленок на YBCO/STO и YBCO/AO равны соответственно  $4.088 \pm 0.005$  и  $4.076 \pm 0.005$  Å. Полученные значения для  $a_r$  и  $\alpha_r$  хорошо коррелируют с данными, приводимыми в литературе для керамических образцов PZT соответствующего состава [10]. Причины появления дополнительных рефлексов на дифрактограммах при  $2\theta \sim 42.5^\circ$  и несколько меньших значений  $a_r$  для PZT пленок, выращенных на поликристаллических пленках YBCO, обсуждены в [7].

Наряду со структурой PZT пленок на параметры трехслойных сегнето-электрических емкостных структур существенное влияние оказывает морфология их поверхности. Как следует из рис. 3, а, б, на поверхности PZT пленок, сформированных на YBCO/AO, в процессе термообработки появляются характерные углубления, которые отсутствуют на поверхности пленок на YBCO/STO. Их появление связано с особенностями рекристаллизации поликристаллических слоев. Вслед за первичной кристаллизацией аморфной пленки PZT может иметь место ее вторичная рекристаллизация, движущей силой которой является уменьшение свободной энергии границ зерен. Полная энергия границ в поликристаллической пленке может быть представлена в виде

$$E_r = E_{пп}S_{пп} + E_{мг}S_{мг} + E_{сн}S_{сн}, \quad (2)$$

где  $E_{мг}$ ,  $E_{сн}$  — удельные энергии межкристаллитных границ и свободной поверхности соответственно;  $S_{мг}$ ,  $S_{пп}$ ,  $S_{сн}$  — площадь границ кристаллитов, площадь границы пленка—подложка, площадь свободной поверхности. Уменьшение  $E_{гк}S_{гк}$  в процессе термообработки может быть обеспечено за счет снижения плотности межкристаллитных границ вследствие поглощения одних кристаллитов другими, а также при уменьшении толщины пленки в области межкристаллитных границ. Во втором случае процесс рекристаллизации должен сопровождаться уменьшением суммы  $E_{гк}S_{гк} + E_{сн}S_{сн}$ , поскольку понижение  $S_{гк}$  в таких условиях сопровождается возрастанием  $S_{сн}$ . Понижение уровня поверхности пленки в области границ зерен при вторичной рекристаллизации определяется величиной отношения  $E_{гк}/E_{сн}$ . Абсолютная величина  $E_{гк}$  зависит от степени разориентации кристаллитов. Наиболее высокие значения  $E_{гк}$  характерны для так называемых «тройных точек» (общая граница трех кристаллитов), по этой причине понижение уровня поверхности пленки в процессе рекристаллизации наиболее значительно около «тройных точек», что и приводит к появлению углублений на поверхности поликристаллических пленок PZT в процессе их термообработки. Уменьшение плотности межкристаллитных границ за счет разрастания наиболее энергетически выгодно расположенных кристаллитов приводит к снижению количества «тройных точек» в пленке, что наглядно проявляется в снижении концентрации углублений на поверхности пленок при увеличении времени термообработки (рис. 3, в).

Таким образом, проведенное исследование выявило существенную зависимость структуры и морфологии поверхности PZT пленок, полученных в результате кристаллизации аморфных конденсатов, от параметров используемых подложек и условий термообработки.

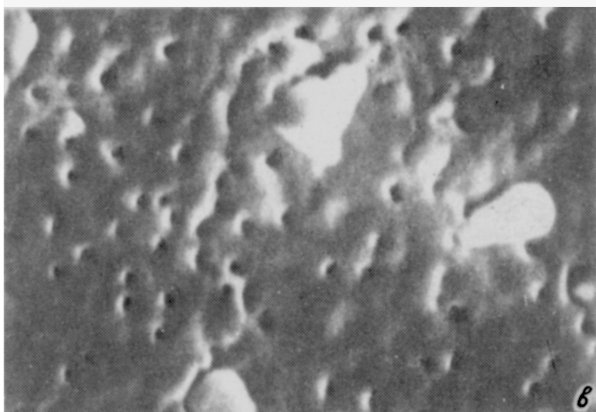
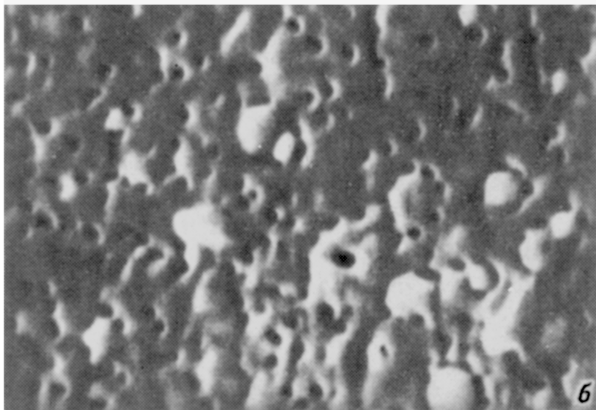
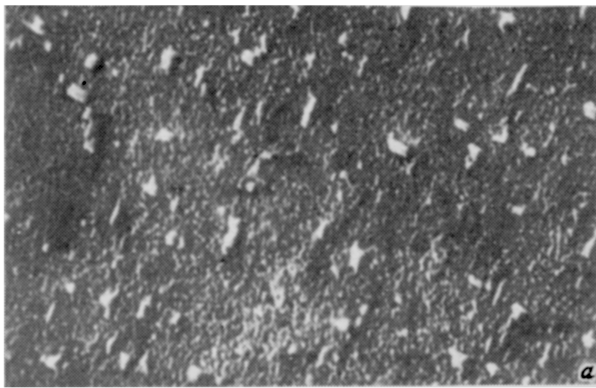


Рис. 3. Морфология поверхности PZT пленок, сконденсированных на YBCO/STO (а), YBCO/АО (б, в) и термообработанных в течение 20 (а, б) и 40 мин (в).

#### Список литературы

- [1] Takayama R., Tomita Y. // J. Appl. Phys. 1989. V. 65. N 4. P. 1666—1670.
- [2] Scott J. F., Araujo C. A., Meadows H., McMillan L. D., Shawabkeh A. // J. Appl. Phys. 1989. V. 66. N 3. P. 1444—1453.
- [3] Scott F. J., Kammerdiner L., Parris M., Traynor S., Ottenbacher V., Shawabken A., Oliver W. F. // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. N 2. P. 787—792.
- [4] Singh R. K., Holland O. W., Narayan J. // J. Appl. Phys. 1990. V. 68. N 1. P. 233—247.

- [5] Gupta A., Gross R., Olsson E., Segmuller A., Koren G., Tsuei C. C. // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 64. N 26. P. 3191—3194.
- [6] Boikov Yu. A., Brorsson G., Claeson T., Ivanov Z. G. // The Proceedings of ICAM 91. Symposium A1: High Temperature Superconductor Thin Films, 1991 (to be published).
- [7] Boikov Yu. A., Esayan S. H., Brorsson G., Claeson T., Ivanov Z. G. // Submitted to Appl. Phys. Letters.
- [8] Thompson C. V. // J. Appl. Phys. 1985. V. 58. N 2. P. 763—772.
- [9] Singh R. K., Narayan J. // J. Appl. Phys. 1990. V. 67. N 8. P. 3785—3790.
- [10] Sreenivas K., Sayer M. // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. N 3. P. 1484—1493.

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

Поступило в Редакцию  
10 декабря 1991 г.

