

Особенности формирования кристаллической структуры цирконата-титаната свинца в системах $\text{Si}-\text{SiO}_2-\text{Ti}(\text{TiO}_2)-\text{Pt}-\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$

© К.А. Воротилов, О.М. Жигалина*, В.А. Васильев, А.С. Сигов

Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (Технический университет), Москва, Россия

* Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: vorotilov@mirea.ru

Исследовано влияние структуры нижнего электрода на кристаллическую структуру и электрофизические свойства тонких пленок цирконата-титаната свинца, сформированных методом химического осаждения из растворов. Выявлена роль процессов диффузии и окисления Ti, приводящих к частичной разориентировке столбчатых зерен перовскитной структуры пленок. Показано, что предварительное окисление Ti обеспечивает повышение термической стабильности металлизационной системы. Обнаружен эффект влияния границ раздела в слое Pt на процесс гетерогенного зарождения перовскитных зерен.

Работа выполнена при поддержке гранта аналитической ведомственной целевой программы „Развитие научного потенциала высшей школы (2006–2008 гг.)“, подраздел № 2.1.2, и гранта РФФИ № 07-02-12259-офи.

PACS: 77.84.Dy, 77.90.+k, 68.37.-d, 77.55.+f

1. Введение

Контроль кристаллической структуры тонких пленок цирконата-титаната свинца, $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (ЦТС), является важным фактором формирования конденсаторных структур сегнетоэлектрических запоминающих устройств [1]. Кристаллизация ЦТС в процессе высокотемпературного отжига гетероструктуры $\text{Si}-\text{SiO}_2-\text{Ti}(\text{TiO}_2)-\text{Pt}-\text{ЦТС}$ сопровождается изменением химического состава и структуры практически всех слоев [2]. Кристаллическая структура пленок ЦТС в значительной степени определяется состоянием границы раздела Pt–ЦТС. В модели, предложенной в [3], формирование кристаллической структуры пленок рассматривается с точки зрения двух конкурирующих процессов зародышеобразования: на границе раздела с подложкой и в объеме пленки. Первый из механизмов определяет преимущественную ориентацию пленок. В целом, наилучшими электрофизическими свойствами обладают пленки, преимущественно ориентированные в направлении (111) [4]. Ряд исследователей предполагает, что формирование зародышей ЦТС идет через кристаллизацию на границе раздела промежуточных фаз, близких к ЦТС (111) по параметрам решетки: Pb_xPb ([4,5]), флюорит $\text{Pb}_2(\text{Zr,Ti})_2\text{O}_{7-x}$ ([6]), Pt_3Ti -сплав, образованный в результате диффузии Ti по границам зерен Pt [7]. Другая часть исследователей рассматривает процесс зародышеобразования ЦТС непосредственно на границе с Pt (см., например, [8,9]). Образование текстуры {100} обычно связывают с наличием на границе раздела фазы PbO, обеспечивающей хорошее соответствие параметров кристаллических решеток [5,10].

Целью настоящей работы было исследование влияния структуры нижнего электрода (Ti–Pt) на процесс

кристаллизации и электрофизические параметры тонких пленок ЦТС, сформированных методом химического осаждения из растворов.

2. Образцы и методика эксперимента

В качестве подложек для формирования сегнетоэлектрических слоев использовали пластины монокристаллического кремния диаметром 150 mm. Формирование структуры нижнего электрода осуществлялось путем создания слоя SiO_2 методом термического окисления, напыления адгезионного слоя (Ti, TiO_2) и последующего напыления пленки Pt. Для проведения исследований были выбраны три вида металлизационных систем.

- 1) Тип А — $\text{Si}-\text{SiO}_2(500\text{ nm})-\text{Ti}(250\text{ nm})-\text{Pt}(50\text{ nm})$.
- 2) Тип В — $\text{Si}-\text{SiO}_2(500\text{ nm})-\text{Ti}(20\text{ nm})-\text{Pt}(250\text{ nm})$.
- 3) Тип С — $\text{Si}-\text{SiO}_2(500\text{ nm})-\text{TiO}_2(20\text{ nm})-\text{Pt}(100\text{ nm})$.

Во всех случаях формирование металлизационных слоев осуществляли методом магнетронного распыления. При осаждении слоя Pt в структурах типа В был использован ионный источник.

Пленки ЦТС были сформированы по описанной ранее методике [11], температура кристаллизации составляла $T = 600^\circ\text{C}$, время 10 min. Исследования проводили методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), микродифракции, электронной микроскопии высокого разрешения, рентгеноструктурного анализа, измерением вольт-фарадных характеристик и петель диэлектрического гистерезиса.

3. Результаты и обсуждение

Дифрактограммы исходных структур типа А свидетельствовали о том, что зерна Pt имеют преимуществен-

ную ориентировку по плоскостям $\{111\}$, угол разориентировки текстуры составлял $\pm 4^\circ$. По данным ПЭМ, между Pt и слоем SiO_2 наблюдается слой Ti толщиной $\approx 250 \text{ nm}$ со столбчатыми зёрнами (рис. 1, *a*).

После отжига (без нанесения слоя ЦТС, $T = 600^\circ\text{C}$) текстура Pt становится более слабой. Пик Pt 1.38 \AA (220), наблюдавшийся на рентгенограмме до отжига, пропадает. В структуре верхних слоев происходят значительные изменения: слой Pt частично теряет свою сплошность и перемешивается со слоем Ti, образуя второй подслой. При этом столбчатая структура слоя Ti нарушается в верхней части между слоями Pt.

После нанесения и кристаллизации на гетероструктуре типа A слоя ЦТС на дифрактограмме присутствуют пики перовскитовой фазы 4.023 \AA (Pc^{100}), 2.864 \AA (Pc^{110}), 2.33 \AA (Pc^{111}), а также 2.24 \AA Pt(111) и 2.487 \AA Ti(101). Зёрна Pt сильно разориентированы с углом 8° . Часть Pt представляет собой отдельные округлые включения, расположенные по всей толщине слоя Ti. Пленка ЦТС имеет характерную столбчатую структуру (рис. 1, *b*). В местах коробления слоя Pt текстура перов-

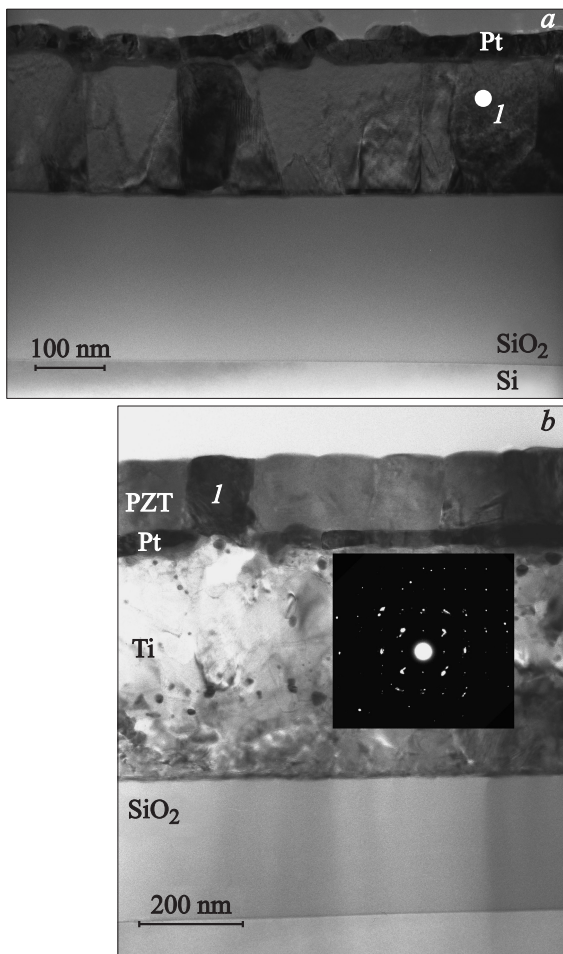


Рис. 1. Структура подложки типа A. *a* — исходная, *b* — после формирования пленки ЦТС. 1 — зерно с отличной от основного слоя ориентировкой.

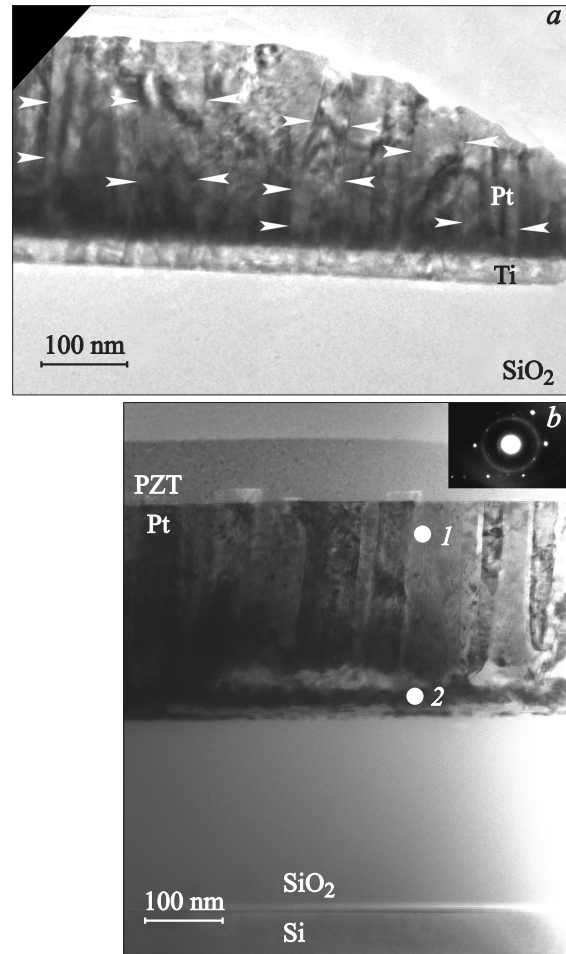


Рис. 2. Структура подложки типа B. *a* — исходная, *b* — после формирования пленки ЦТС. 1 — верхняя часть зерна Pt, 2 — переходный слой.

скитной фазы менее выражена, на остальных участках зерна перовскита имеют одинаковую ориентировку.

Электрофизические свойства пленок ЦТС сведены в таблицу. Пленки, сформированные на подложках типа A, обладают сильно выраженной нелинейностью диэлектрической проницаемости и диэлектрическим гистерезисом с величиной остаточной поляризации $18 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

При формировании гетероструктур типа B для изменения текстуры слоя Pt в процессе осаждения мы использовали ионный источник. Морфология зерен Pt сильно отличается от рассмотренного выше случая: зёрна Pt плотно прилегают друг к другу, имеют ровные верхнюю и нижнюю границы и узкие столбчатые зёрна шириной $30\text{--}80 \text{ nm}$, что значительно меньше их высоты (рис. 2, *a*). Границы некоторых зерен Pt обозначены на рис. 2, *a* светлыми стрелками.

После отжига исходной гетероструктуры пик Pt (220) исчезает, но изменения остроты текстуры в этом образце по сравнению с состоянием до отжига не происходит. Таким образом, текстура Pt становится однокомпонентной и не снижается по остроте после отжига.

Электрофизические параметры пленок ЦТС, сформированных на подложках с различной структурой

Тип подложки	Структура подложки	ϵ_{\min}	ϵ_{\max}	Коэффициентное напряжение, V	Поляризация, $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
A	Si–SiO ₂ (500 nm)–Ti(250 nm)–Pt(50 nm)	250	1208	1.6	18
C	Si–SiO ₂ (500 nm)–TiO ₂ (20 nm)–Pt(100 nm)	292	1744	2.4	22

Примечание. Пленки ЦТС, сформированные на структурах типа B, являлись короткозамкнутыми.

После нанесения и кристаллизации слоя ЦТС на дифрактограмме зарегистрированы пики пирохлора 2.95 Å (Py¹¹⁰), 2.63 Å (Py²⁰⁰), 1.85 Å (Py²²⁰), Pt 2.25 Å (111) и Ti 2.35 Å (002). Перовскитная фаза в структуре пленки практически отсутствует. Столбчатые зерна Pt имеют относительную малую ширину по сравнению с толщиной слоя, поэтому площадь границ в данном случае значительно больше. В нижней части слоя в соответствии с данными EDX-анализа (точка 2 на рис. 2, b) располагается переходный слой толщиной 50–80 nm, образуемый в результате диффузионных процессов, в котором присутствуют Ti, Pt, O. В отличие от предыдущих образцов слой ЦТС не обнаруживает столбчатых зерен перовскита. На дифракционной картине присутствует только кольцо от фазы пирохлора.

Таким образом, уменьшение размеров зерен Pt в образце типа B, несмотря на наличие сильной текстуры, не обеспечивает гетерогенного механизма зарождения перовскитной фазы. Сформированные слои не обладали диэлектрическими свойствами: все сформированные элементы были короткозамкнутыми (см. таблицу).

Для повышения термостабильности металлизационной системы в гетероструктурах типа C нанесение слоя Pt мы проводили на предварительно окисленный слой Ti. В исходных образцах слой Pt был сильно текстурирован с углом разориентировки $\pm 2.5^\circ$, зерна Pt столбчатой структурой (рис. 3, a). Адгезионный слой TiO₂ однороден по толщине и не смешивается с соседними слоями.

После отжига исходной структуры слой TiO₂ становится толще (до 20 nm), интенсивность пиков TiO₂ заметно возрастает (процессы окисления Ti продолжаются). Нижняя граница слоя Pt размывается, при этом текстура слоя Pt ослабляется.

После формирования на подложках типа C слоя ЦТС на дифрактограмме зарегистрированы пики перовскита 4.019 Å (Pv¹⁰⁰), 2.34 Å (Pv¹¹¹), платины 2.24 Å (111) и TiO₂ 2.49 Å (101). ЦТС кристаллизован в фазу перовскита, образующую широкие столбчатые зерна, проросшие на всю толщину пленки (рис. 3, b). Толщина пленки составляет около 200 nm, зерна имеют толщину от 80 до 200 nm.

Пленки, сформированные на подложках типа C, имеют наиболее выраженные в данной серии сегнетоэлектрические свойства, обладая значительной нелинейностью диэлектрической проницаемости и величиной остаточной поляризации 22 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (см. таблицу).

Таким образом, структура слоя Pt в значительной степени определяется слоем Ti, используемым в гетероструктуре Si–SiO₂–Ti–Pt в качестве адгезионного. Процесс кристаллизации пленки ЦТС сопровождается диффузией Ti в слой Pt и его окислением, приводящими к нарушению однородности и частичной разориентировке зерен Pt. В настоящей работе мы не наблюдали образования промежуточных фаз и, как и авторы работы [8], склонны рассматривать процесс зародышеобразования ЦТС непосредственно на границе с Pt. Нарушение однородности зерен Pt при использовании адгезионного слоя Ti приводит к частичному нарушению зеренной структуры и соответственно к снижению величины остаточной поляризации пленок.

Предварительное окисление слоя Ti позволило нам значительно повысить термостабильность металлизационной системы в целом. Улучшение структуры слоя Pt: увеличение размеров зерен, острая текстура слоя и ровная нижняя граница, сохраняющиеся при термообработке, обеспечивают рост широких столбчатых

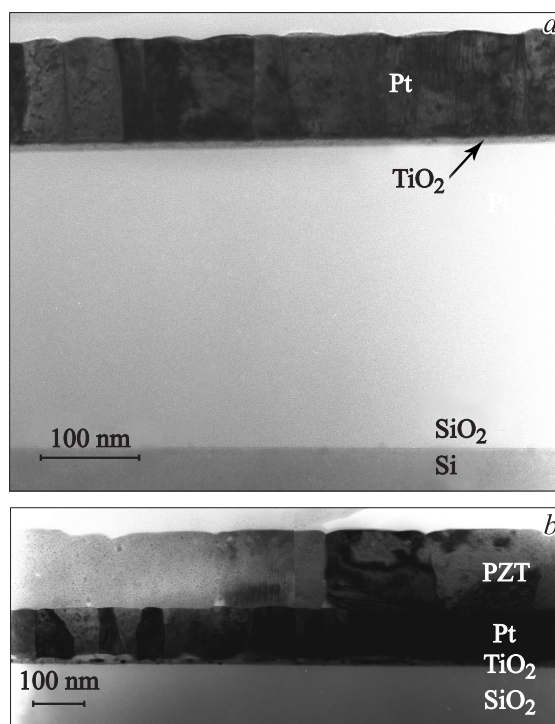


Рис. 3. Структура подложки типа C. a — исходная, b — после формирования пленки ЦТС.

перовскитных зерен, проросших на всю толщину пленки. Формируемый слой ЦТС обладает высокими электрофизическими свойствами.

Применение ионного источника при формировании слоя Pt позволило существенно изменить его структуру: слой Pt был сформирован чрезвычайно узкими вытянутыми зернами. Высокая доля границ зерен не обеспечила в этом случае доминирующей роли механизма гетерогенного зарождения на поверхности: кристаллизация произошла с образованием неориентированных мелкокристаллических зерен пироклора. Этот факт свидетельствует также от малой вероятности в данном случае модели кристаллизации через Pt₃Ti-сплав, образуемый в результате диффузии Ti по границам зерен Pt [7].

4. Заключение

1) Установлено, что структура слоя Pt в гетероструктуре Si–SiO₂Ti–Pt в значительной степени определяется слоем Ti. Нарушение однородности зерен Pt вследствие диффузии и окисления Ti приводит к изменению ориентации отдельных зерен ЦТС и соответственно к снижению величины остаточной поляризации пленок.

2) Предварительное окисление слоя Ti позволяет улучшить структуру и термостабильность слоя Pt (увеличение размеров зерен, острая текстура слоя и равная нижняя граница, сохраняющиеся при термообработке), что обеспечивает рост широких столбчатых перовскитных зерен и увеличение величины остаточной поляризации пленок.

3) Кристаллизация слоя ЦТС {111} происходит непосредственно на границе раздела с платиной {111}, наследуя степень структурного совершенства последнего. Процесс гетерогенного зарождения перовскитных зерен на границе раздела является доминирующим в системах с малой долей границ раздела в слое Pt, кристаллическая структура Pt с малым размером зерен даже при условии сохранения острой текстуры приводит к кристаллизации неориентированных мелкокристаллических зерен пироклора.

Список литературы

- [1] К.А. Воротилов, А.С. Сигов. Нано- и микросистемная техника *10*, 30 (2008).
- [2] O.M. Zhigalina, P.V. Burmistrova, A.L. Vasiliev, V.V. Roddatis, A.S. Sigov, K.A. Vorotilov. *Ferroelectrics* **286**, 311 (2003).
- [3] R.W. Schwartz, J.A. Voigt, B.A. Tuttle, D.A. Payne, T.L. Reichert, R.S. DaSalla. *J. Mat. Res.* **12**, 444 (1997).
- [4] T. Schneller, R. Waser. *J.Sol-Gel Sci. Technol.* **42**, 337 (2007).
- [5] S.-Y. Chen, I.W. Chen. *Am. Ceram. Soc.* **77**, 2332 (1994).
- [6] G.J. Norga, F. Vasiliu, L. Fe, D.J. Wouters, O. Van Der Biest. *J. Mater. Res.* **18**, 1232 (2003).
- [7] Y.J. Song, Y. Zhu, S.B. Desu. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2686 (1998).
- [8] K.G. Brooks, I.M. Reaney, I.M. Klissurska, Y. Huang, L.A. Bursill. *J. Mater. Res.* **9**, 2540 (1994).

- [9] Y. Liu, P.P. Phule. *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 495 (1996).
- [10] O.M. Жигалина, К.А. Воротилов, Д.Г. Хмеленин, А.С. Сигов. Нано- и микросистемная техника *11*, 17 (2008).
- [11] K.A. Vorotilov, M.I. Yanovskaya, E.P. Turevskaya, A.S. Sigov. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **16**, 109 (1999).