

05.4

© 1991

НАНЕСЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ  
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПЛЕНКИ  $Pb(Zr, Ti)O_3$   
НА ВТСП ПОДЛОЖКУ МЕТОДАМИ ВЧ-ПЛАЗМЕННОГО  
И ЛАЗЕРНОГО РАСПЫЛЕНИЯ

С.Х. Е с а я н, И.П. П р о н и н,  
Г.А. В а р д а н я н, Л.П. Г р и г о р я н,  
П.Г. П е т р о с я н

Повышенный интерес к получению и исследованию сегнетоэлектрических пленок в последнее время связан с возможностью создания на их основе энергонезависимых запоминающих устройств в микроэлектронном исполнении [1]. Первые образцы таких устройств реализованы на основе твердых растворов  $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$  (PZT) [2]. Запоминающей ячейкой является многослойная конденсаторная структура металл-сегнетоэлектрик-металл, нанесенная на подложку из кремния. Стабильность работы запоминающей ячейки в основном определяется качеством сегнетоэлектрической пленки. В свою очередь, совершенство сегнетоэлектрической пленки в значительной степени определяется нижним металлическим электродом. По всей видимости, широкое внедрение сегнетоэлектрических запоминающих устройств станет реальным путем разработки технологии нанесения эпитаксиальных монокристаллических сегнетоэлектрических пленок, совместимой с полупроводниковой микроэлектронной технологией.

Как показали исследования, образование совершенной сегнетоэлектрической пленки происходит при использовании в качестве нижнего электрода платины. Именно на эпитаксиальном платиновом электроде, нанесенном на сапфире, в работе [3] удалось вырастить монокристаллическую пленку  $Pb(Zr, Ti)O_3$ . Однако эпитаксиальное нанесение платиновой пленки на кремний не удается из-за большой разницы постоянных решеток, а также взаимной диффузии платины и кремния и образования полисилицида платины при температурах 700–800 °С, необходимых для нанесения сегнетоэлектрической пленки. Одним из способов, позволяющим на кремнии эпитаксиально выращивать монокристаллические сегнетоэлектрические пленки, является использование в качестве нижнего проводящего электрода ВТСП материалы. Технология нанесения текстурированных ВТСП пленок на кремниевую подложку уже разработана [4]. Кроме того, как ВТСП, так и многие сегнетоэлектрические материалы ( $BaTiO_3$ ,  $PbTiO_3$ , и твердые растворы на их основе) имеют перовскитовую структуру и близкие параметры решетки. Чтобы практически осуществить эпитаксиальный рост перовскитовых сегнетоэлектрических

ВЧ мощность	280 Вт
Мишень	Поликристаллический порошок $Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O_3$
Диаметр мишени	200 мм
Состав атмосферы	$Ar(80\%) - O_2(20\%)$
Давление газа	2 Па
Температура подложки	290 К - 500 К

пленок на кремний, необходимо в качестве первого шага исследовать процесс нанесения сегнетоэлектрической пленки на подложку из ВТСП материала.

В настоящей работе были изучены особенности ВЧ плазменного и лазерного распыления соединения  $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.46})O_3$  на подложках из  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  керамики и на подложке  $MgO$  с подслоем из  $Bi_2CaSr_2Cu_2O_x$  и  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  пленок. Проведены также исследования сегнетоэлектрических свойств полученных пленок.

Керамические подложки имели вид диска с диаметром 15 мм и толщиной 2 мм. Поверхность керамической подложки предварительно полировалась и очищалась. Подслоем толщиной 0.3 мкм из  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  был нанесен на  $MgO$  с помощью магнетронного распыления. Пленки были текстурированными с осью „с“, перпендикулярной к плоскости пленки, имели хорошие сверхпроводящие свойства ( $T_c = 90$  К,  $\Delta T_c \leq 1$  К). Подслоем из  $Bi_2CaSr_2Cu_2O_x$  толщиной 0.5 мкм наносился на  $MgO$  путем термического испарения соответствующих исходных компонент ( $Bi$ ,  $SrF_2$ ,  $CaF_2$ ). Сформированные пленки были поликристаллическими с  $T_c = 85$  К ( $\Delta T_c \approx 5$  К). Подложки  $MgO$  с ВТСП подслоем имели размер 15x10x1 мм.

Напыление сегнетоэлектрических пленок на подготовленные подложки осуществлялось с помощью модифицированной установки ВЧ плазменного распыления типа УРМ и с помощью установки лазерного распыления, описанной в работе [5]. Пленки  $Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O_3$  толщиной 0.8–4 мкм были нанесены при условиях, указанных в табл. 1 и 2.

Для окончательного формирования перовскитовой структуры пленки после напыления проводился их отжиг при температурах 600–650 °С в кислороде при атмосферном давлении. Для исследования сегнетоэлектрических свойств на пленку  $PZT$  наносились электроды из индия диаметром  $\sim 0.1$  мм.

Кристаллическая структура пленок определялась рентгенодифракционным методом. Поверхность пленок  $PZT$  толщиной 0.8–1 мкм, напыленных на текстурированную подложку из  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  методом ВЧ распыления является зеркально гладкой без видимых

Лазер	ЛОТИ-3 ( $\lambda = 1.06$ мкм)
Энергия, длительность и частота повторения излучения	0.2 - 0.8 Дж $2 \cdot 10^{-8}$ с, 10 Гц
Атмосфера	O <sub>2</sub>
Давление газа	5 Па
Температура подложки	700 К
Мишень	Керамический диск $Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O_3$

дефектов. Пленки, нанесенные на керамические подложки и на подложки  $MgO$  с  $Bi_2CaSr_2Cu_2O_x$  подслоем, как лазерным, так и ВЧ распылением, являются пористыми даже при толщине 4 мкм. Из структурного анализа (рис. 1) следует, что пленки  $PZT$ , нанесенные на керамические подложки, на подложки из  $MgO$  с подслоем из  $YBa_2Cu_3O_{7-8}$  пленки формируются в структуре перовскита уже при температурах отжига 600-650 °С. Это на 100-150 °С ниже температур отжига, необходимых для получения перовскитовых  $PZT$  пленок, нанесенных с помощью ВЧ и лазерного распыления на  $Si$  с платиновым электродом. Снижение температуры синтеза перовскитовых пленок является чрезвычайно важным обстоятельством для предотвращения образования переходных слоев и совмещения технологии нанесения сегнетоэлектрических пленок с полупроводниковой микроэлектронной технологией.

Как следует из рис. 1, пленки  $Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O_3$ , выращенные на керамических подложках и на подложке  $MgO$  с подслоем из поликристаллической пленки  $Bi_2CaSr_2Cu_2O_x$  являются поликристаллическими. Пленки же, нанесенные на подложку  $MgO$  с подслоем из  $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ , являются текстурированными с осью "с", перпендикулярной плоскости пленок с параметром 4.10 Å.

Диэлектрические исследования, которые проводились с помощью модифицированного метода Сойера-Тауэра, показали, что поликристаллические пленки  $PZT$  обладают типичными для сегнетоэлектриков петлями диэлектрического гистерезиса (рис. 2, 3). Причем наилучшими сегнетоэлектрическими характеристиками обладают пленки, полученные с помощью лазерного распыления ( $E_C = 50$  кВ/см,  $P_S = 1.7 \cdot 10^{-5}$  Кл/см<sup>2</sup>,  $P_R = 1.1 \cdot 10^{-5}$  Кл/см<sup>2</sup>, где  $E_C$  - коэрцитивное поле, а  $P_S$ ,  $P_R$  - спонтанная и остаточная поляризация). Что касается текстурированных пленок, нанесенных на подслои из  $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ , то измерить их сегнетоэлектрические характеристики, к сожалению, не удалось. Это было связано с тем, что после отжига сопротивление  $YBa_2Cu_3O_{7-8}$  подслоя резко увеличивалось, и проводить измерение диэлектрических параметров  $PZT$  пленок не представлялось возможным. Причина существенного увеличения

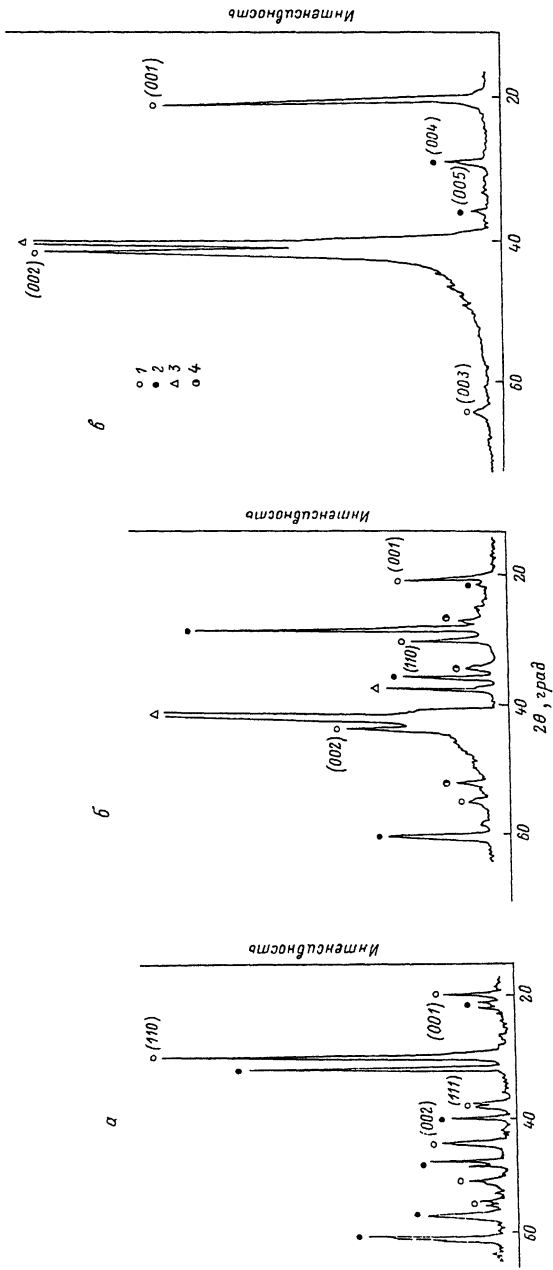


Рис. 1. Рентгенограммы пленок  $Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O_3$  (PZT), нанесенная на  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  керамику методом лазерного распыления (а), на подложку  $MgO$  ( $\delta$ ) с подслоем из  $Bi_2CaSr_2Cu_2O_x$  и  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  пленок (в), нанесенные методом ВЧ распыления. Пики соответствуют: 1 - (перовскиту), 2 - ВТСП ( $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  и  $Bi_2CaSr_2Cu_2O_x$ ), 3 - подложке ( $MgO$ ), 4 - пиррохлору.

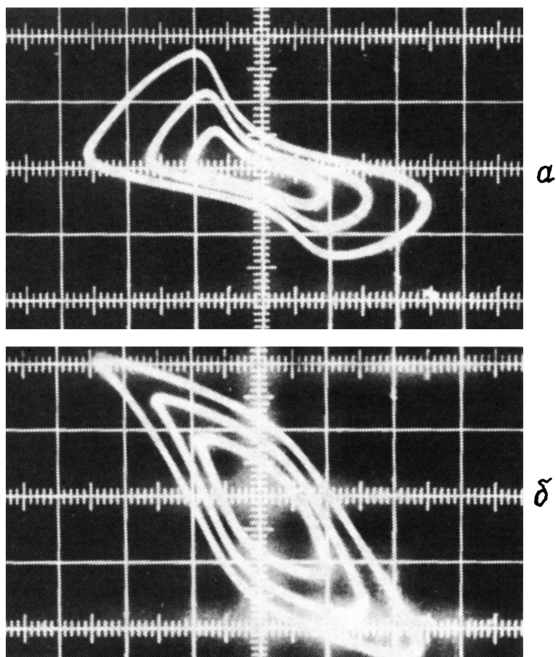


Рис. 2. Зависимость поляризации (а) и тока (б)  $PZT$  пленки, нанесенной на  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  керамику методом лазерного распыления от приложенного электрического поля (частота 50 Гц). Толщина пленки 2 мкм. Шкала по вертикали -  $7 \cdot 10^{-6}$  Кл/см<sup>2</sup>, по горизонтали - 50 кВ/см.

сопротивления  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  подслоя, по-видимому, связана с диффузией свинца из  $PZT$  пленки при проведении отжига.

Таким образом, проведенные нами исследования показали, что ВТСП материалы являются чрезвычайно перспективными для создания на их основе ориентированных сегнетоэлектрических пленочных структур при относительно низких температурах. При этом должна в значительной степени уменьшаться взаимная диффузия и облегчается получение качественных эпитаксиальных пленок  $PZT$  на различных подложках, в том числе и на кремнии. Кроме того, создание многослойной структуры ВТСП-сегнетоэлектрик-ВТСП позволяет изучить влияние сегнетоэлектрического упорядочения на сверхпроводящие свойства ВТСП электродов и, наоборот, влияние сверхпроводящих электродов на параметры сегнетоэлектрического слоя.

Авторы выражают благодарность Т.Б. Жуковой за проведение рентгеноструктурных исследований, А.Б. Шерману и Ю.А. Бойкову за нанесение  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  и  $Bi_2CaSr_2Cu_2O_x$  пленок, В.В. Леманову за полезное обсуждение и поддержку.

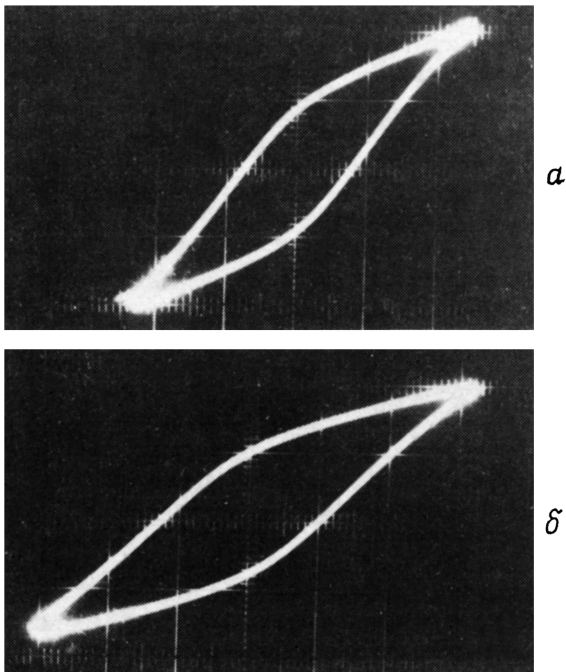


Рис. 3. Зависимость поляризации пленок  $PZT$ , нанесенных на  $MgO$  с подслоем из  $Bi_2CaSr_2Cu_2O_x$  (а) и на  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  керамику (б) методом ВЧ распыления от приложенного электрического поля (50 Гц). Толщина пленок 3.6 мкм. Шкалы по вертикали -  $3.5 \cdot 10^{-6}$  Кл/см<sup>2</sup>, по горизонтали - 120 кВ/см (а),  $5 \cdot 10^{-6}$  Кл/см<sup>2</sup> - по вертикали и 70 кВ/см по горизонтали (б).

Работа поддерживается Научным советом по проблеме ВТСП и выполнена в рамках проекта № 802 Госпрограммы „Высокотемпературная сверхпроводимость“.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Scott J.F., Pas de Aranjó C.A. // Science. 1989. V. 246. P. 1400-1405.
- [2] Byers T.J. // Radio-Electronics. 1991. March. P. 63-67.
- [3] Adachi M., Matsuzaki T., Yamada T., Shiosaki T., Kawabata A. // Jap. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. N 4. P. 550-553.

- [4] Miura S., Yoshitake T., Matsubara S., Miyasaka Y., Shohata N. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 53, N 20. P. 1967-1969.
- [5] Есаян С.Х., Кандидова О.В., Варданян Г.А., Григорян Л.П., Петросян Л.Г.// Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. В. 22. С. 27-33.

Поступило в Редакцию

11 октября 1991 г.