

Получение и свойства тонких сегнетоэлектрических пленок титаната свинца

© А.С. Сидоркин, А.С. Сигов, А.М. Ховив, С.О. Яценко, О.Б. Яценко

Воронежский государственный университет,

394693 Воронеж, Россия

E-mail: sidorkin@dom.vsu.ru

(Поступила в Редакцию 23 августа 1999 г.)

Предложен новый способ синтеза сегнетоэлектрических пленок титаната свинца. Способ основан на твердофазной реакции в атмосфере кислорода между напыленными на подложку слоями титана и свинца. Толщины пленок напыляемых компонентов подбираются, исходя из стехиометрического соотношения в синтезируемом соединении. Состав и структура полученной пленки контролируются рентгенофазным анализом. Полученные пленки обладают традиционными для сегнетоэлектриков петлей диэлектрического гистерезиса и температурной зависимостью диэлектрической проницаемости. Изучены температурные и толщинные зависимости коэрцитивного поля пленок. Показано, что они также имеют характерный для сегнетоэлектриков вид.

Среди различных вариантов приготовления сегнетоэлектрических материалов в настоящее время безусловное первенство имеют технологии получения сегнетоэлектриков в тонкопленочном исполнении. Это связано как с принципами практического использования свойств сегнетоэлектриков, например, в микроэлектронике, так и с интересом к фундаментальным вопросам поведения вещества в двумерных или квазидвумерных структурах (в нашем случае — к так называемому двумерному сегнетоэлектричеству).

По химическому составу наиболее популярными сегнетоэлектрическими пленками сегодня по-прежнему являются пленки с элементарной ячейкой структуры перовскита, среди которых значительный интерес вызывают и пленки титаната свинца $PbTiO_3$ на различных подложках.

Получение новых материалов по тонкопленочным технологиям имеет и свои достоинства, и свои недостатки. Теоретически тонкопленочные способы имеют то принципиальное преимущество, что они позволяют повысить реакционную способность взаимодействующих компонентов за счет избыточной поверхностной энергии системы, снизить температуру взаимодействия, его время. В тонкопленочных системах менее жесткими являются ограничения, которые накладываются на состав и структуру продуктов синтеза условиями фазового равновесия, которые фиксируются на фазовых диаграммах соответствующих систем. Это, с одной стороны, существенно расширяет экспериментальные возможности для синтеза, с другой — позволяет глубже понять природу (механизм и кинетику процессов), протекающих при формировании и функционировании синтезируемых структур, выделить и зафиксировать наиболее интересные и важные метастабильные состояния системы, условия и пределы их стабильности, способы управления ими.

С другой стороны, необходимо отметить, что практически получение и исследование по тонкопленочным технологиям материалов сложного химического состава,

к которым относятся сегнетоэлектрики, затруднено из-за чисто технологических трудностей.

В литературе известен ряд способов синтеза титаната свинца в виде объемных монокристаллов и тонких пленок [1–5]. Все известные способы синтеза указанного материала базируются на химических реакциях взаимодействия предварительно синтезированных, например, по "золь-гель" технологии оксидов свинца PbO и титана TiO_2 , взятых в определенных стехиометрических соотношениях. Данный процесс может осуществляться как в исходном расплаве, так и при твердофазном взаимодействии. При этом оптимальные условия синтеза (состав исходной шихты (расплава), температура термообработки) определяются из фазовой диаграммы системы $PbO-TiO_2$. По этим данным наиболее оптимальными являются составы исходной шихты, обогащенные оксидом свинца, что позволяет вырастить кристаллы двух соединений $PbTiO_3$ ($PbO-TiO_2$) и Pb_2TiO_4 ($2PbO-TiO_2$).

На наш взгляд, основные трудности синтеза и пленок, и кристаллов указанным способом состоят в том, что в качестве исходных компонентов для синтеза титаната свинца в том или ином виде используют уже готовые оксиды свинца и титана. Эти оксиды, особенно TiO_2 , представляют собой очень устойчивые (стабильные) соединения. Связи металл-кислород в них достаточно насыщены, поэтому образование новых химических связей, ведущих к получению $PbTiO_3$, идет с трудом. Именно поэтому, например, для выращивания кристаллов титаната свинца из расплава необходимо обогащение его оксидами свинца (более легкоплавкими компонентами) и использование температуры $1000^\circ C$ и выше.

1. Методика получения тонких слоев титаната свинца. Исследование их структуры и фазового состава

В данной работе предложен и реализован ряд принципиально новых моментов при синтезе гетероструктур, включающих тонкую пленку $PbTiO_3$, обладающую сегне-

тоэлектрическими свойствами. Первый из них состоит в том, что в качестве исходных компонентов в процессе синтеза использованы тонкие ($\sim 1000 \text{ \AA}$) слои свинца и титана, сформированные определенным образом в виде гетероструктур на различных подложках. Такой подход позволяет наиболее полно учесть требования современной микроэлектроники, снимает ограничения на возможности синтеза при твердофазном взаимодействии, которые указаны выше. В то же время он позволяет формировать и исследовать элементы тонкопленочных структур, соизмеряя их по размерам с теми областями твердых тел, в которых зарождаются и развиваются особенности их свойств — металлических, полупроводниковых, диэлектрических, сегнетоэлектрических. Здесь в первую очередь необходимо указать на переходные слои, формирующиеся на границах раздела различных исходных тонкопленочных элементов в процессе их взаимодействия при синтезе.

1.1. Синтез пленок титаната свинца на подложках из монокристаллического кремния. Для решения задач, поставленных в настоящей работе, было проведено несколько серий экспериментов, в которых использовались различные подложки и режимы синтеза. В первой серии экспериментов в качестве подложек использовался монокристаллический кремний марки КЭФ, КДБ, вырезанный из пластины с ориентацией $[100]$ размером $20 \times 20 \times 1 \text{ mm}$, предварительно обработанный по стандартной методике [6]. На приготовленные таким образом подложки с помощью магнетронного распыления наносились слои металлического свинца, а затем титана. Магнетронное напыление металлов было выбрано, как один из современных и совершенных методов формирования тонкопленочных структур, широко используемых в микроэлектронике. Этот метод позволяет в широких пределах варьировать состав и структуру напыляемых структур, условия их взаимодействия с подложкой и между собой. Соотношение толщин свинца и титана подбиралось в соответствии со стехиометрией PbTiO_3 и составило $\text{Pb}:\text{Ti} = 2:1$. Общая толщина полученных пленок (без подложки) варьировалась в интервале $200\text{--}450 \text{ nm}$.

Для получения пленки сложного оксида PbTiO_3 структуру Si/Pb/Ti подвергали термическому отжигу в печи резистивного нагрева, продувая при этом кислород со средним расходом 40 litre/h . Температура в реакторе печи регулировалась блоком ВРТ-2 с точностью $1\text{--}2$ градуса. Измерение температуры производилось хромель-алюмелевой термопарой, приведенной в контакт с обратной стороной образца. Температурный и временной интервалы процесса изменялись в пределах $327\text{--}627^\circ\text{C}$ и $30\text{--}180 \text{ min}$ соответственно. Блок-схема установки приведена на рис. 1.

Повышение температуры проводилось ступенчато, а именно: образец помещали в печь с начальной температурой $300\text{--}350^\circ\text{C}$ и выдерживали $30\text{--}60 \text{ min}$, затем температура повышалась до $500\text{--}700^\circ\text{C}$. В некоторых экспериментах нагрев производился в три этапа с промежуточной стабилизацией температуры.

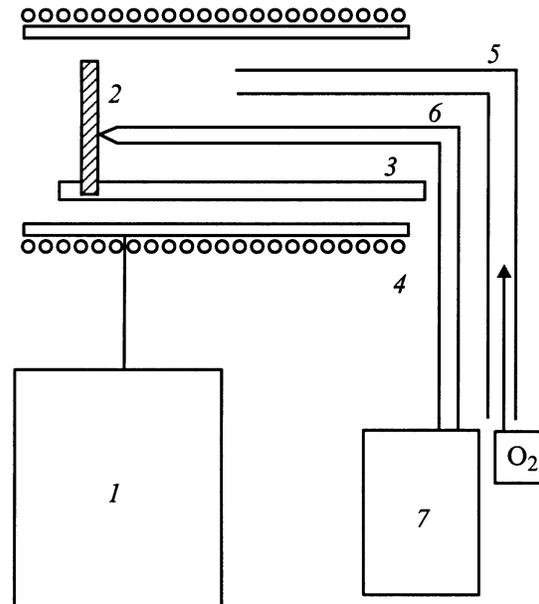


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки для получения пленок титаната свинца. 1 — блок регулировки температуры ВРТ-2, 2 — образец, 3 — кварцевый держатель, 4 — печь резистивного нагрева, 5 — кварцевая трубка для подачи кислорода, 6 — хромель-алюмелевая термопара, 7 — потенциометр ПП-63.

Фазовый состав полученных образцов контролировался с помощью рентгеновской дифракции на приборе ДРОН-3М. По данным рентгенофазового анализа в процессе термообработки в исследованных структурах происходили фазовые превращения. Дифрактограммы исходных образцов (до термообработки) содержали линии поликристаллического металлического свинца (рис. 2, *a*) и свидетельствовали о наличии аморфного титана. Линии кремния (подложки) не зафиксированы. Отжиг при $T = 320^\circ\text{C}$ в течение 60 min (рис. 2, *b*) приводит к тому, что исчезает аморфный титан, часть свинца окисляется до PbO_2 , начинает формироваться одна из титанатных фаз, обогащенных титаном — $(\text{PbO}\text{--}3\text{TiO}_3)$. Увеличение времени отжига до 90 min приводит к дальнейшему формированию титанатных фаз — появляются линии PbTiO_3 , PbTi_3O_7 , часть свинца остается непрореагировавшей, аморфный титан исчезает полностью. При ступенчатом повышении температуры отжига в режиме — 335°C , 60 min ; 410°C , 30 min ; 600°C , 5 min заканчивается формирование титанатных фаз PbTiO_3 , PbTi_3O_7 (рис. 2, *c*).

Приведенные результаты говорят о следующем. Процессы взаимодействия в тонкопленочной системе $\text{Pb}\text{--}\text{Ti}$ на подложке кремния в атмосфере кислорода протекают существенно иначе по сравнению с тем, как можно было ожидать, базируясь на результатах изучения фазового равновесия в системе $\text{PbO}\text{--}\text{TiO}_2$.

Наличие тонкого аморфного слоя титана существенно повышает реакционную способность системы. Превращения протекают при значительно более низких тем-

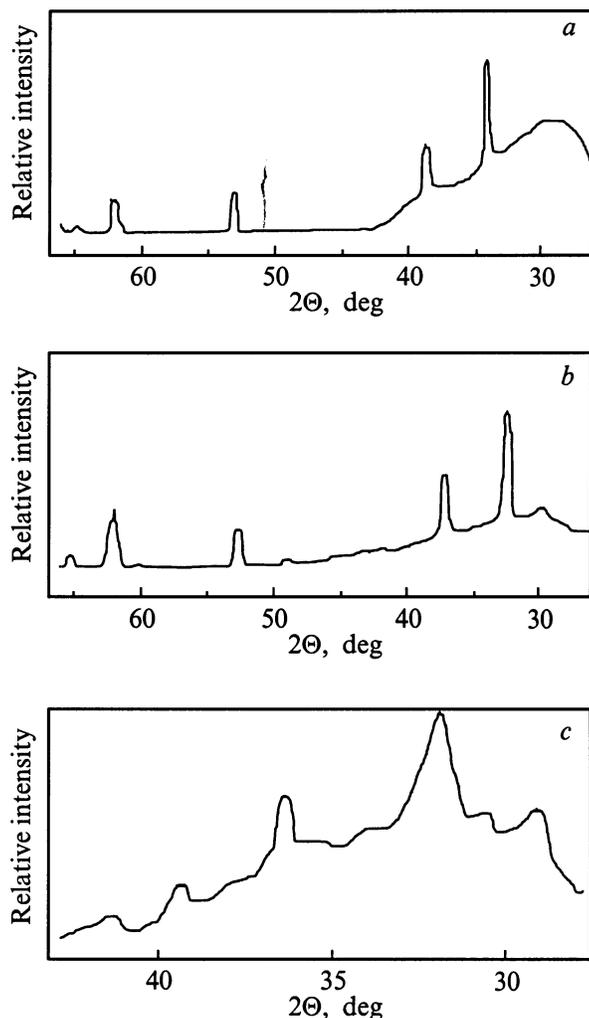


Рис. 2. Дифрактограммы гетероструктуры Si/Pb/Ti: *a* — до отжига, *b* — термический отжиг ($T = 320^\circ\text{C}$, 60 min); *c* — ступенчатый отжиг ($T_1 = 335^\circ\text{C}$, 60 min; $T_2 = 410^\circ\text{C}$, 30 min; $T_3 = 600^\circ\text{C}$, 5 min).

пературах, чем в оксидной системе (320°). Титан активно взаимодействует со свинцом и его оксидом до формирования стабильного TiO_2 (что существенно затрудняет такое взаимодействие при использовании в качестве исходных, уже предварительно синтезированных оксидов PbO и TiO_2). Составы титанатных фаз при этом более обогащены оксидом свинца до PbTiO_3 , чем это установлено на объемных образцах. Наконец, отсутствуют рефлексы силицидных фаз титана. Таким образом, в предложенной тонкопленочной структуре появляется возможность контролировать взаимодействие титана с Pb , Si , O , направляя указанное взаимодействие в сторону формирования титанатов, в том числе интересующего нас PbTiO_3 .

1.2. Синтез пленок титаната свинца на подложках из поликристаллического титана. Пленки титаната свинца, полученные на подложке из кремния Si , не демонстрировали ярко выражен-

ных сегнетоэлектрических свойств. Одной из возможных причин этого является трудность создания и использования систем электрических контактов с образцами на высокоомном кремнии.

Для преодоления этих трудностей, упрощения синтезируемой гетеросистемы и расширения ее функциональных возможностей мы разработали условия синтеза образцов PbTiO_3 на подложках из металлического титана. Пластины титана марки ВТ-10 размером $20 \times 20 \times 2 \text{ mm}$ полировали механически, отмывали в дистиллированной воде и изопропиловом спирте, а затем на них магнетронным напылением наносили слой свинца толщиной от 100 до $\sim 1000 \text{ nm}$. Такие структуры отжигали изотермически в кварцевом реакторе в атмосфере кислорода. Пленки Pb на Ti толщиной 100 nm отжигались в режимах, сходных с пленками на кремнии, а толстые пленки (до 1000 nm) — при температуре $700\text{--}750^\circ\text{C}$ в течение 5–15 min. Фазовый состав пленок на титане после термообработки соответствовал в основном фазе PbTiO_3 с включением фазы PbTi_3O_7 (рис. 3).

Отметим, что использование металлического титана в качестве подложки позволило решить проблему второго электрода при формировании и исследовании сегнетоэлектрических структур: сегнетоэлектрик формируется на металле с использованием его в качестве одного из исходных компонентов формируемой гетероструктуры.

Результаты, полученные при изучении структур Ti-Pb-Si , позволили определить оптимальные условия синтеза сегнетоэлектрических пленок PbTiO_3 на подложке из титана, существенно упростить схему синтеза и

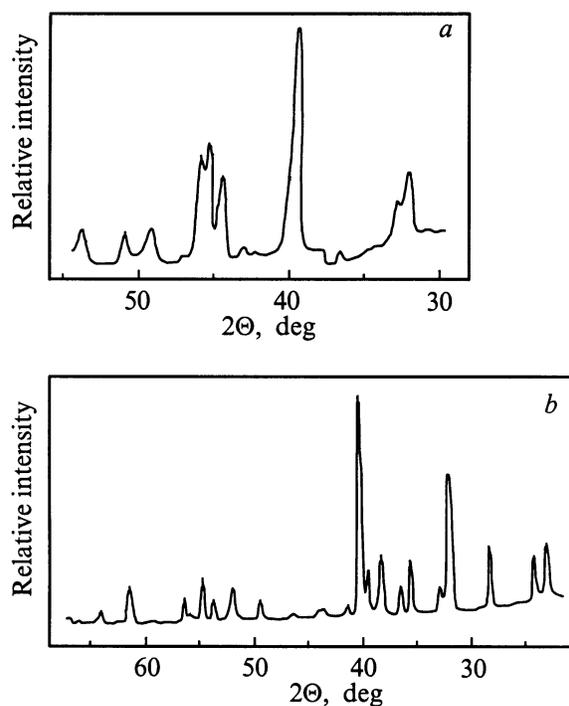


Рис. 3. Дифрактограммы структуры Pb/Ti : Толщина слоя Pb : *a* — 100 nm, *b* — 1000 nm. Режим отжига: *a* — $T_1 = 350^\circ\text{C}$, 30 min; $T_2 = 450^\circ\text{C}$; *b* — $T = 650^\circ\text{C}$, 15 min.

одновременно расширить ее функциональные возможности. В нашей схеме синтеза удалось целенаправленно изменить условия взаимодействия Pb, Ti, O в сторону преимущественного формирования пленки $PbTiO_3$. Здесь особая роль принадлежит слою свинца, сформированному на титане. Он позволил стабилизировать поверхность титана, защитив его от неконтролируемого превращения в оксид TiO_2 , затрудняющий процесс формирования $PbTiO_3$. В то же время взаимодействие свинца с титаном контролирует формирование PbO , так что свинец оптимально распределяется между титаном и кислородом с точки зрения формирования $PbTiO_3$. В тонкопленочной структуре Pb и Ti взаимодействуют между собой и одновременно с кислородом, т.е. окислению подвергается не чистый Pb (до PbO) и Ti (до TiO_2), а некоторый промежуточный состав Pb–Ti, начало формирования которого имеет место на границе раздела Pb–Ti.

2. Диэлектрические свойства синтезированных пленок

Для доказательства наличия у синтезированных пленок сегнетоэлектрических свойств помимо структурных исследований в работе были проведены измерения их основных диэлектрических свойств. Для этого на поверхность синтезированных пленок в качестве верхнего электрода напылялось серебро. Напыление производилось через маску с отверстиями диаметром 1 мм. Для осуществления нижнего контакта в случае кремниевой подложки на нее наносилась индий-галлиевая эвтектика, в случае же с подложкой из титана нижним электродом являлся сам титан.

2.1. Петли гистерезиса. Для наблюдения петли диэлектрического гистерезиса была использована модернизированная схема Соьера–Тауэра с держателем, приспособленным для работы с тонкими пленками. Образец помещался на металлическую платформу, которая служила одним из контактов. Второй контакт осуществлялся с помощью иглы, опущенной на напыленное серебро. Осциллографирование проводилось на приборе С1-48Б. Для измерений использовался генератор звуковых сигналов ГЗ-56/1. Измерительная частота составляла 50 Hz, напряжение на образце контролировалось милливольтметром В7-26 и составляло 0.5 V.

Проведенные измерения показали, что, как и в случае [7,8], в пленках на кремниевых подложках наблюдаемые петли имели невыраженный, искаженный вид (рис. 4, *a*). Петли не насыщены и имеют большую ширину, что связано, возможно, с процессами диффузии на границе пленки с подложкой.

Петли диэлектрического гистерезиса, наблюдаемые на относительно тонких пленках, полученных на титановых подложках и отожженных в медленном режиме, также не имели насыщения и обладали большей шириной (рис. 4, *b*). Как известно, в тонких пленках наблюдаются аномально большие значения коэрцитивных полей.

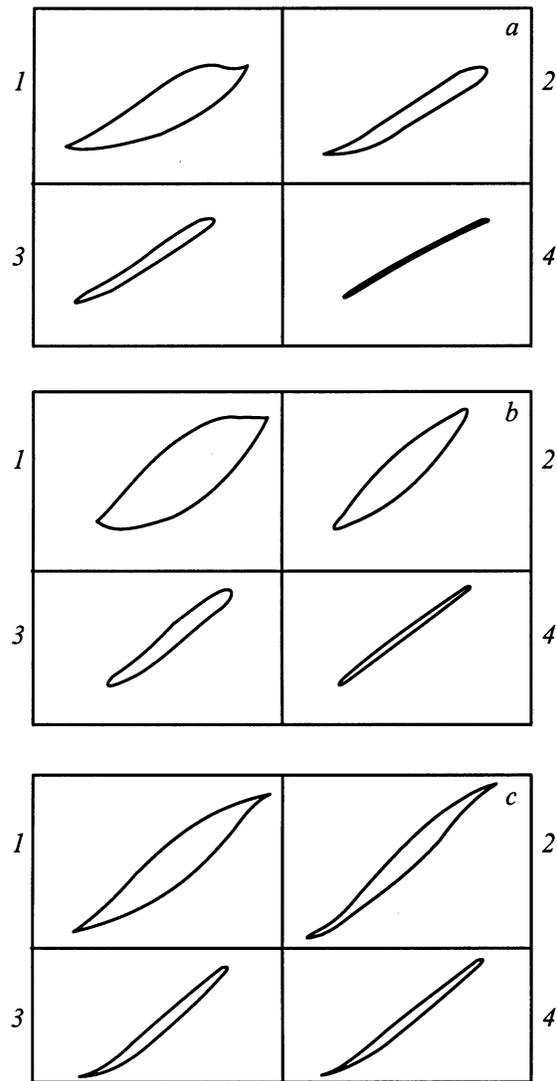


Рис. 4. Температурные изменения петель гистерезиса пленок на различных подложках. *a* — на кремнии ($d = 150$ nm); *b* — на титане ($d = 150$ nm); *c* — на титане ($d = 1000$ nm). T (°C): 1 — 25, 2 — 250, 3 — 370, 4 — 480.

Поэтому указанный характер петель здесь можно объяснить чрезмерно большой величиной коэрцитивного поля, которое превышает электрическую прочность пленки и поэтому затрудняет ее полную переполяризацию. Диапазоны толщин и температурно-временные режимы при синтезе этих пленок были схожи с таковыми для пленок, полученных на кремнии.

Качественное отличие имеет петля гистерезиса, полученная осциллографированием пленок относительно большой толщины ($1 \mu m$), которые были синтезированы быстрым отжигом при высокой температуре ($600-700^\circ C$) [9]. Из рис. 4, *c* можно заключить, что петля гистерезиса здесь имеет вид, характерный для сегнетоэлектрических пленок и, в частности, для пленок титаната свинца, полученных другими способами. Измеренные по петле спонтанная поляризация и коэр-

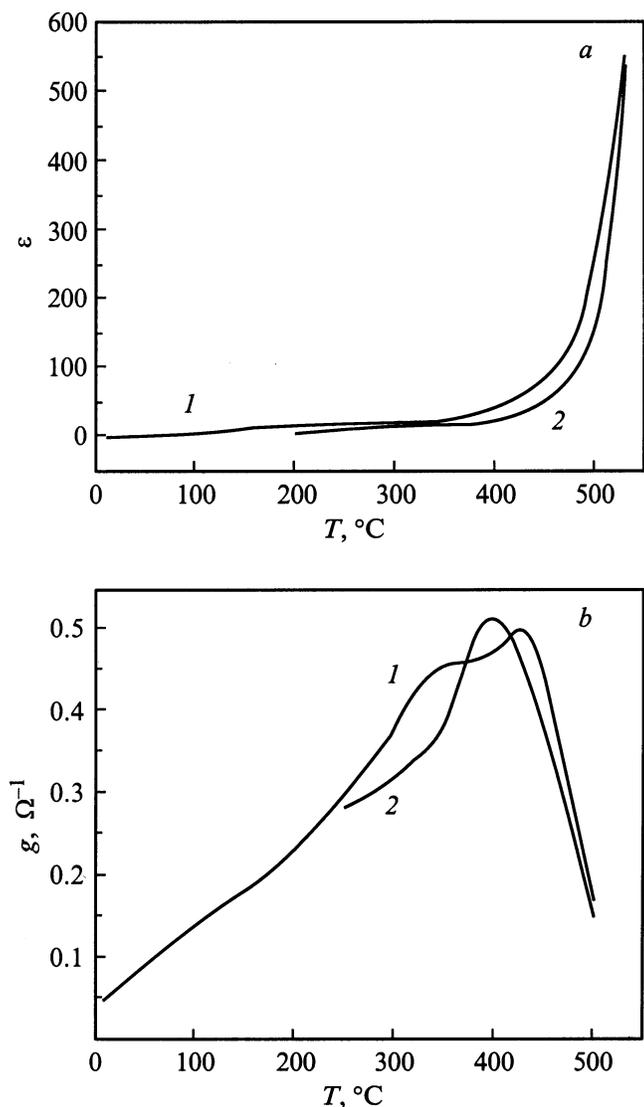


Рис. 5. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости (а) и проводимости (б) пленки титаната свинца. 1 — нагрев, 2 — охлаждение.

цитивное поле имели величины $15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ и $18 \text{kV}/\text{cm}$ соответственно, что также коррелирует с результатами, полученными другими авторами.

На рис. 4 показано изменение петель диэлектрического гистерезиса пленок титаната свинца на кремниевых и титановых подложках ($0.2\text{--}1 \mu\text{m}$) в зависимости от температуры. Из рисунка видно, что с приближением к температуре перехода в неполярную фазу уменьшается и спонтанная поляризация, и коэрцитивное поле материала. Кроме того, при температуре выше точки Кюри T_c происходит вырождение гистерезисной зависимости поляризации от переключающего поля $P(E)$ в линейную. Все это подтверждает сегнетоэлектрическую природу синтезированных пленок.

2.2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости. Измерения зависи-

мости диэлектрической проницаемости от температуры проводились на универсальной установке с компьютерной обработкой данных. Образец помещался на цилиндрическую печь резистивного нагрева, являющуюся одновременно нижним контактом. Сверху подводился второй контакт. Температура печи изменялась регулируемым трансформатором и контролировалась хромель-алюмелевой термопарой, находящейся в непосредственной близости от образца, холодный конец которой был опущен в сосуд Дьюара с тающим льдом. ЭДС термопары измерялась цифровым вольтметром В7-23. В процессе эксперимента измерялась емкость полученного таким образом плоского конденсатора, а также проводимость пленки и тангенс угла диэлектрических потерь. Измерения проводились цифровым RLC-метром. Данные всех приборов автоматически записывались в память компьютера. Скорость нагрева образца составляла $10\text{--}15 \text{K}/\text{min}$. После перехода через точку Кюри образец охлаждали с той же скоростью и снимали обратный ход зависимости $\epsilon(T)$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta(T)$. Измерения проводились на частоте 1kHz .

На рис. 5, а представлена зависимость $\epsilon(T)$ для пленок титаната свинца на титановой подложке толщиной $1 \mu\text{m}$. Как видно из указанного рисунка, для синтезированных пленок наблюдается характерный рост ϵ при приближении к температуре фазового перехода (495°C). Измерения при более высоких температурах затруднены из-за возникновения здесь процессов деградации в пленке. Результаты измерения проводимости синтезированных пленок представлены на рис. 5, б.

2.3. Зависимость коэрцитивного поля пленок от их толщины. Известно, что в тонких сегнетоэлектрических материалах наблюдается резкое увеличение коэрцитивного поля при уменьшении толщины пленок [10,11]. Сравнение петель диэлектрического гистерезиса для пленок различной толщины позволило проследить толщинную зависимость E_c для синтезиро-

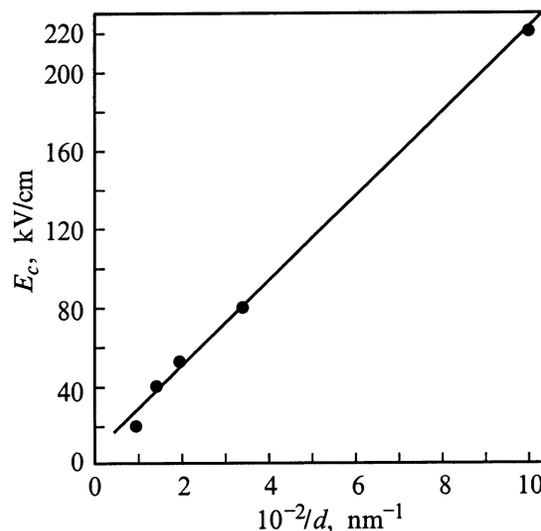


Рис. 6. Зависимость коэрцитивного поля от обратной толщины пленки.

ванных нами пленок. Результаты изучения этой зависимости, приведенные на рис. 6, также показывают четко выраженную обратнопропорциональную зависимость $E_c(d^{-1})$, характерную для сегнетоэлектриков.

Приведенные результаты показывают, что пленки титаната свинца, обладающие сегнетоэлектрическими свойствами могут быть получены путем твердофазной реакции титана и свинца в атмосфере кислорода. Указанный путь, препятствующий образованию высокоустойчивых оксидов, позволяет значительно снизить температуру синтеза, а значит, и частично снизить проблемы, возникающие из-за диффузии в пленку материала подложки.

Список литературы

- [1] Nicolas J. Phillips. *J. Non-Cryst. Solids* **147**, 285 (1992).
- [2] R.P. Tandon, V. Raman, K. Arora Ajay, V.K. Hans. *Ferroelectrics* **152**, 151 (1994).
- [3] G.R. Bai, H.L.M. Chang, H.K. Kim. *Appl. Phys. Lett.* **61**, 4, 408 (1992).
- [4] B.D. Qu, W. Zhong, K.M. Wang. *J. Appl. Phys.* **74**, 4, 2896 (1993).
- [5] Kim Sangsub, Kang Youngmin, Baik Sunggi. *Ferroelectrics* **152**, 1 (1994).
- [6] А.М. Ховив, И.Я. Миттова, С.И. Дубов. *ЖТФ* **57**, 7, 151 (1996).
- [7] В.П. Афанасьев, Е.Ю. Каптелов, Г.П. Крамар, И.П. Пронин, Т.А. Шаплыгина. *ФТТ* **36**, 6, 1657 (1994).
- [8] Q.X. Jia, L.H. Chang, W.A. Anderson. *Electron. Mater.* **23**, 6, 551 (1994).
- [9] А.М. Ховив, А.С. Сидоркин, С.О. Яценко, О.Б. Яценко. *Неорган. материалы* **34**, 4, 462 (1998).
- [10] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, А.И. Соколов, Н.К. Юшин. *Физические основы сегнетоэлектрических явлений*. Наука, Л. (1985). 367 с.
- [11] А.К. Tagantsev. *Ferroelectrics* **184**, 79 (1996).