

## Сегнетоэлектрические пленки титаната свинца на монокристаллическом кремнии

© А.С. Сидоркин, А.С. Сигов\*, А.М. Ховив, О.Б. Яценко, В.А. Логачева

Воронежский государственный университет,  
394693 Воронеж, Россия

\* Московский институт радиотехники, электроники и автоматики,  
117454 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 14 мая 2001 г.  
В окончательной редакции 30 июля 2001 г.)

Изучены фазовые превращения, происходящие в тонкопленочных структурах Pb/Ti/Si и Ti/Pb/Si при послойном магнетронном напылении свинца и титана на подложку монокристаллического кремния и последующем отжиге в атмосфере кислорода. Показано, что диэлектрические свойства пленок зависят от последовательности напыления указанных металлических слоев. Сегнетоэлектрическими свойствами обладали пленки толщиной порядка 3000 nm, полученные в процессе двухступенчатого отжига при  $T_1 = 473$  К и  $T_2 = 973$  К в течение 10 min тонкопленочной гетероструктуры Pb/Ti/Si с внешним слоем свинца. Значения коэрцитивного поля и спонтанной поляризации для такой пленки составляли  $E_c = 4.8$  kV/cm,  $P_s = 16.8$   $\mu$ C/cm<sup>2</sup>. Пленки, полученные в результате отжига тонкопленочной гетероструктуры Ti/Pb/Si с внешним слоем титана, проявляли свойства типичного диэлектрика и не обладали сегнетоэлектрическими свойствами.

Работа выполнена при поддержке гранта Нидерландской организации по научным исследованиям (NWO) "Nonlinear dielectric films for nanotechnology" и гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 01-02-16828.

В настоящее время закладываются основы принципиально нового направления функциональной электроники. Это направление предполагает, что элементы, созданные в едином технологическом цикле и на базе определенного круга многофункциональных материалов, проявляют важное фундаментальное свойство — нелинейную зависимость параметров от внешнего воздействия. К таким материалам относятся тонкие пленки PbTiO<sub>3</sub>. Свойства пленок PbTiO<sub>3</sub>, такие как высокая остаточная поляризация, низкое коэрцитивное поле, высокая диэлектрическая проницаемость, низкие диэлектрические потери, высокое пробивное напряжение, хорошие акустические характеристики, находят применение при создании устройств энергонезависимой памяти, динамической памяти с произвольной выборкой, конденсаторов, волноводов, разнообразных акустооптических устройств, изменяющих заданным образом спектральный состав, амплитуду и направление распространения светового сигнала [1–3].

Зависимость свойств тонких пленок титаната свинца от их структуры (размера зерен, степени пористости, состояния границы раздела пленка–подложка), определяемой условиями получения, очень велика. Это приводит к существенному различию в поведении параметров массивных и пленочных образцов, а также к значительному разбросу характеристик самих пленок, полученных разными методами. Так, например, пленки со структурой перовскита, полученные методом MOCVD при температуре синтеза  $T = 450^\circ\text{C}$ , в зависимости от типа подложки имели различные диэлектрические свойства [4]. Диэлектрическая константа для пленки PbTiO<sub>3</sub>, выращенной на кремнии, имела низкое значение  $\epsilon = 78$ . Напротив, у пленки PbTiO<sub>3</sub>, выращенной

на кремнии с подслоем TiO<sub>2</sub>, диэлектрическая константа имела относительно большое значение  $\epsilon = 120$ . По данным Оже-спектроскопии указанная пленка имела стехиометрический состав, а присутствие на границе раздела пленка–подложка подслоя TiO<sub>2</sub> препятствовала взаимной диффузии Si и Pb. Диэлектрическая константа пленки PbTiO<sub>3</sub> в структуре Pt/PbTiO<sub>3</sub>/Pt/SiO<sub>2</sub>/Si составляла  $\epsilon = 150$ , а  $C$ – $V$ -кривая не проявляла характерной для сегнетоэлектрической пленки в структуре металл/сегнетоэлектрик/металл формы "баттерфляй" [4].

Пленки титаната свинца, полученные осаждением по золь-гель-технологии на проводящие пленки LaNiO<sub>3</sub> [5], проявляли сегнетоэлектрические свойства со следующими значениями остаточной поляризации и коэрцитивного поля:  $P_s = 9.0$   $\mu$ C/cm<sup>2</sup>,  $E_c = 40$  kV/cm. Для объемного монокристаллического образца титаната свинца  $P_s = 75$   $\mu$ C/cm<sup>2</sup>,  $E_c = 6.75$  kV/cm. Пленки PbTiO<sub>3</sub> на проводящем слое оксида индия–олова (ITO), полученные авторами [6] методом MOCVD, по данным  $I$ – $V$  и  $C$ – $V$ -измерений, проявляли свойства типичного диэлектрика в металл–диэлектрик–металл–конденсаторе Au/PbTiO<sub>3</sub>/ITO. Результаты этих электрофизических измерений авторы объясняют стехиометрическим составом пленки (по данным Оже-спектроскопии) и хорошей поверхностной морфологией.

Пленки, полученные нами ранее [7] с помощью отжига структуры Ti/Pb/Si (100), не проявляли ярко выраженных сегнетоэлектрических свойств, хотя и состояли из титанатных фаз. В настоящей работе показано, что микроструктура, фазовый состав и диэлектрические свойства пленок титаната свинца, полученных путем оксидирования указанных тонкопленочных структур, непо-

средственно зависят от последовательности напыления металлических слоев на поверхность монокристаллического кремния.

## 1. Методика измерений

Тонкопленочную металлическую композицию получали методом магнетронного напыления слоев металлов Ti и Pb из двух отдельных магнетронов в едином технологическом цикле, предварительно откачивая камеру до давления  $P = 0.33 \cdot 10^{-2}$  Па. В качестве распыляющего газа применяли аргон. Скорость напыления титана при рабочем давлении  $P = 0.16$  Па, токе анода  $I = 0.7$  А составила  $0.55$  nm/s, скорость напыления свинца при  $P = 0.27$  Па,  $I = 0.2$  А была равна  $2.5$  nm/s. Раздельное напыление металлов позволило формировать структуры заданной толщины с разной последовательностью металлических слоев. В качестве подложек использовался монокристаллический Si (100) марки ЭКЭФ-500. Объектами исследования были тонкопленочные структуры двух типов (Pb/Ti/Si и Ti/Pb/Si) с толщинами слоев металлов  $\sim 500$  nm.

Термообработка тонкопленочных структур свинец-титан (титан-свинец) осуществлялась в кварцевом реакторе печи резисторного нагрева при  $T_1 = 473$  К и  $T_2 = 973$  К с продолжительностью каждой стадии отжига, равной 10 min, при расходе кислорода 40 L/h. Фазовый состав пленок определялся методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3М (излучение  $\text{CuK}\alpha$ ) в интервале углов  $20$ – $65^\circ$ . Поверхностная морфология пленок и граница раздела пленка-подложка наблюдались с помощью растровой электронной микроскопии. Для измерения электрофизических свойств пленок методом магнетронного напыления в вакууме через маску с отверстиями  $1$  mm наносился верхний никелевый электрод, нижний контакт к кремниевой пластине осуществлялся индий-галлиевой эвтектикой. Петли диэлектрического гистерезиса измерялись при напряжении  $0.5$  V и измерительной частоте  $50$  Hz.

## 2. Результаты и их обсуждение

2.1. Зависимость фазового состава и структуры пленок от порядка чередования металлических слоев. На рис. 1, *a, b* представлены микрофотографии скола исходных (до отжига) тонкопленочных гетероструктур Pb/Ti/Si и Ti/Pb/Si, полученных магнетронным напылением на поверхность монокристаллического кремния. Пленки с нижним слоем титана обладают лучшей адгезией к поверхности кремния по сравнению с пленками с нижним слоем свинца. Пленки с верхним слоем свинца имеют крупнокристаллическую структуру с размером зерен  $\sim 1000$  nm. В структурах Ti/Pb/Si верхний слой титана сглаживает поверхности зерен крупнокристаллического свинца. На дифрактограммах исходных структур Pb/Ti/Si (рис. 2, *a, b*) присутству-

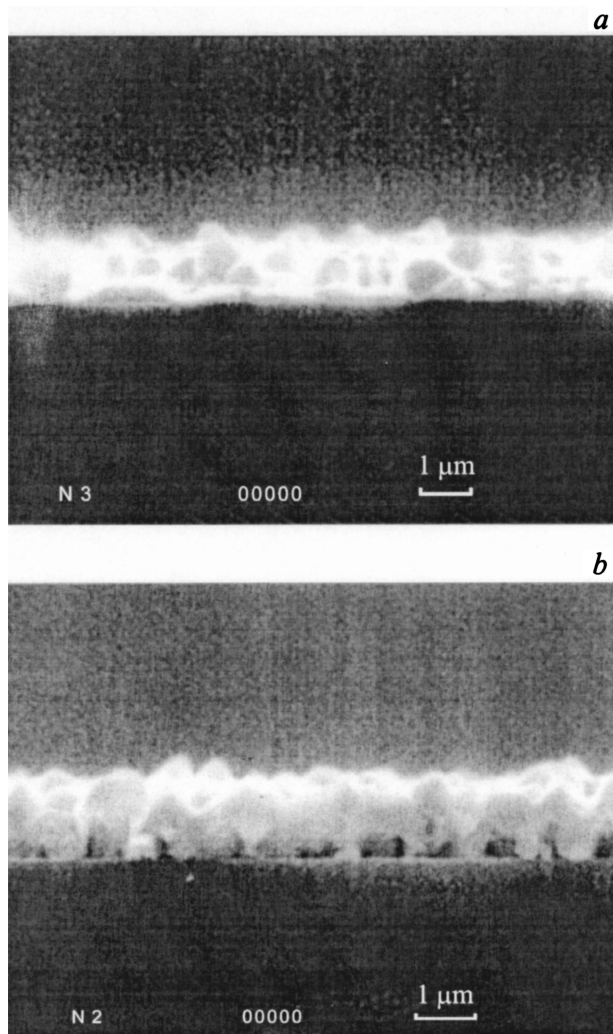


Рис. 1. Микрофотографии поперечного скола тонкопленочных гетероструктур Pb/Ti/Si (*a*) и Ti/Pb/Si (*b*) после магнетронного напыления.

ют лишь линии свинца с преимущественной ориентацией в направлении (111). Отсутствие линий титана свидетельствует о его мелкодисперсной структуре, рентгено-аморфной для метода РФА. На дифрактограммах гетероструктур Ti/Pb/Si (рис. 2, *b*) с верхним слоем титана наблюдается разрушение текстуры свинца, появляются дополнительные линии в направлениях (200), (220).

Отжиг исходных структур осуществлялся в одинаковых режимах: начальном при  $T_1 = 473$  К, стабилизирующем исходные структуры, и окончательном при  $T_2 = 973$  К, формирующем оксидные пленки сложного состава. Дифрактограмма пленки, полученной в результате отжига тонкопленочной структуры Pb/Ti/Si, представлена на рис. 3. Основной набор рефлексов соответствует тетрагональной фазе  $\text{PbTiO}_3$ ; (101), (110), (111), (002), (102). Отметим, что при кратковременном отжиге в течение 10 min ( $T = 973$  К) на дифрактограмме остаются рефлексы, отвечающие оксидам свинца  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,

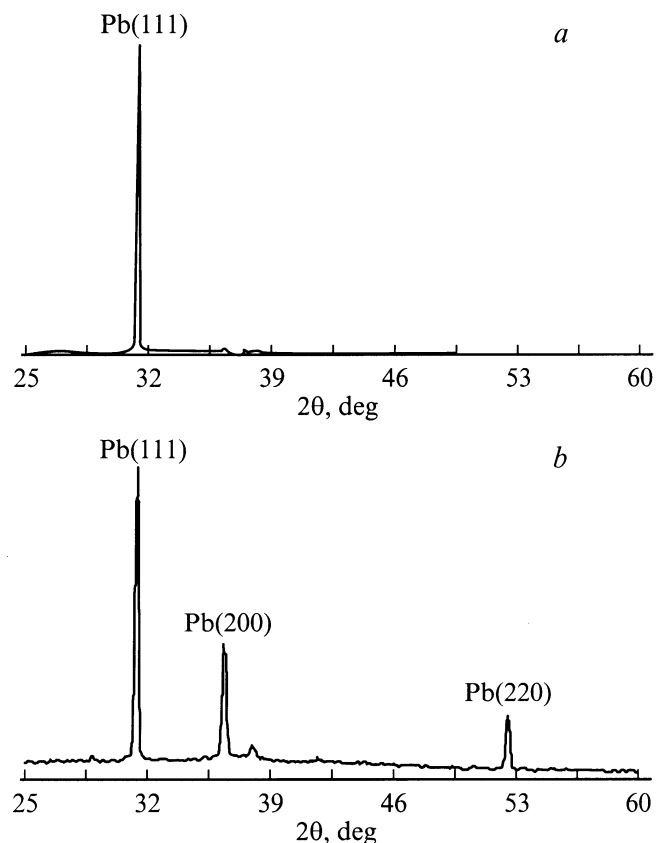


Рис. 2. Дифрактограммы тонкопленочных гетероструктур Pb/Ti/Si (a) и Ti/Pb/Si (b) до отжига.

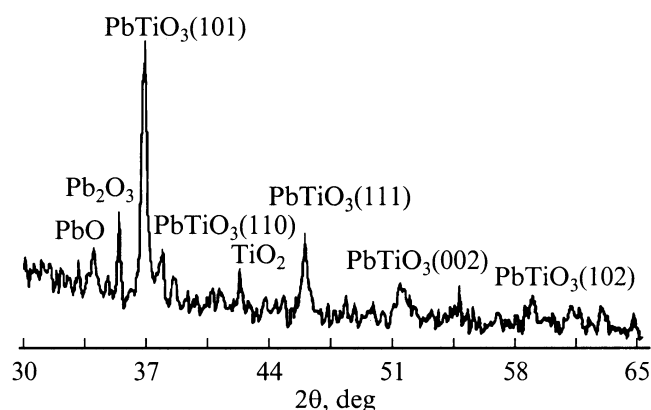


Рис. 3. Дифрактограмма тонкопленочной гетероструктуры Pb/Ti/Si после отжига в атмосфере кислорода при  $T_1 = 473$  К,  $T_2 = 973$  К в течение 10 min.

PbO, и один рефлекс незначительной интенсивности ( $\sim 10\%$ ), соответствующий оксиду титана  $\text{TiO}_2$  в структуре рутила. На рис. 4 представлены данные электронной микроскопии поперечного скола пленки  $\text{PbTiO}_3$  на подложке монокристаллического кремния, полученной в результате отжига тонкопленочной структуры Pb/Ti/Si. РЭМ-анализ показал, что толщина пленки составляет

3280 nm, а средний размер зерен  $\sim 580$  nm. Микрофотографии свидетельствуют о поликристаллической плотной (без кратеров и трещин) структуре пленки, в которой зерна имеют форму, близкую к прямоугольной, и ориентированы случайным образом. На границе раздела пленка–подложка присутствует переходной слой толщиной  $\sim 1000$  nm, отражающий процесс взаимной диффузии Ti и Si. Отсутствие рефлексов, отвечающих силицидным фазам титана, позволяет предположить, что переходный слой представляет собой твердый раствор Ti–Si.

Отжиг структуры Ti/Pb/Si при тех же условиях приводит к формированию пленки, в которой основной фазой является оксид свинца  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ . При температуре  $T_2 = 973$  К в пленке детектируются рефлексы, соответствующие титанату свинца тетрагональной структуры: (100), (110), (111), а также пирохлору  $\text{PbTi}_2\text{O}_7$  (301) и рутилу  $\text{TiO}_2$  (рис. 5). Микрофотография скола плен-

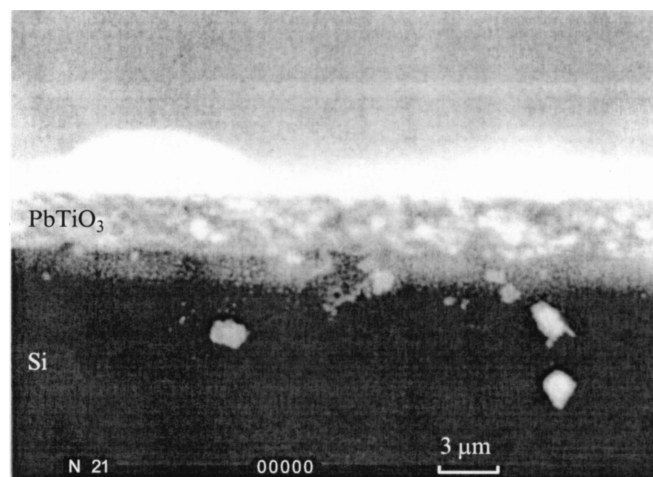


Рис. 4. Микрофотографии поперечного скола тонкопленочной гетероструктуры Pb/Ti/Si после отжига в атмосфере кислорода при  $T_1 = 473$  К,  $T_2 = 973$  К в течение 10 min.

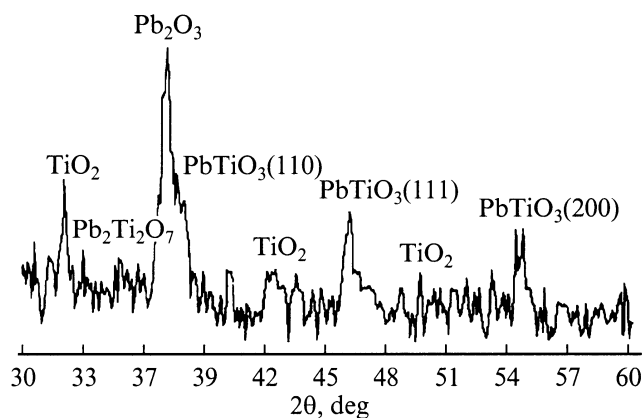
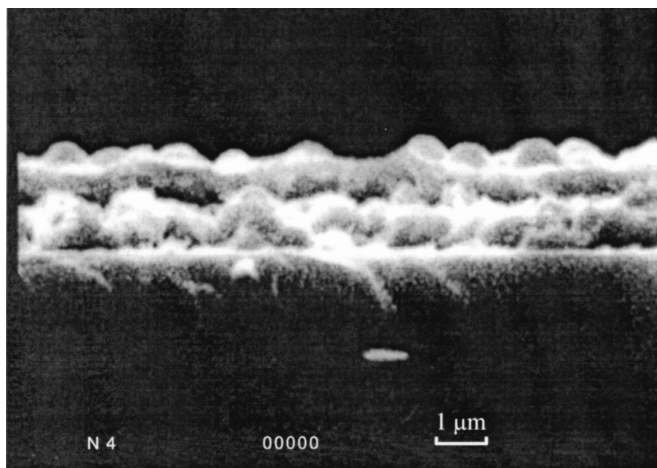
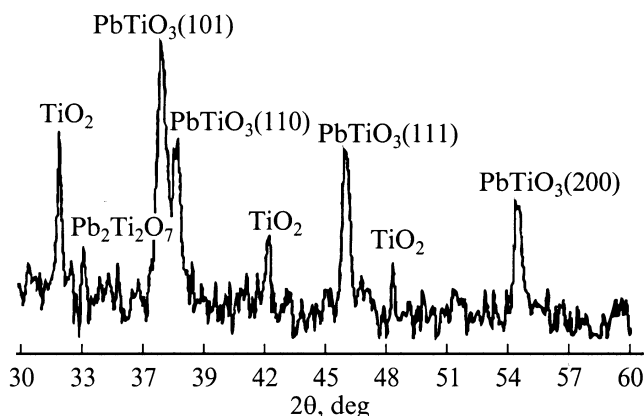


Рис. 5. Дифрактограмма тонкопленочной гетероструктуры Ti/Pb/Si после отжига в атмосфере кислорода при  $T_1 = 473$  К,  $T_2 = 973$  К в течение 10 min.



**Рис. 6.** Микрофотография поперечного скола тонкопленочной гетероструктуры Ti/Pb/Si после отжига в атмосфере кислорода при  $T_1 = 473$  К,  $T_2 = 973$  К в течение 10 min.



**Рис. 7.** Дифрактограмма тонкопленочной гетероструктуры Ti/Pb/Si после отжига в атмосфере кислорода при  $T_1 = 473$  К,  $T_2 = 973$  К и дополнительного отжига при  $T_3 = 1173$  К в течение 10 min.

ки, представленная на рис. 6, показывает значительные отличия в ее структуре и морфологии по сравнению с пленкой, полученной оксидированием тонкопленочной гетероструктуры Pb/Ti/Si. В структуре пленки присутствуют два слоя, между которыми нет хорошего взаимодействия. Межфазная граница пленка–подложка резкая, без взаимной диффузии Pb и Si. В пленке еще не происходит образования зерен определенной формы. Температура 973 К оказалась недостаточной для формирования пленки, содержащей титанат свинца в качестве основной фазы.

На рис. 7 представлена дифрактограмма пленки после дополнительного отжига при  $T = 1173$  К в течение еще 10 min. Основной пик между  $2\Theta = 36\text{--}39^\circ$ , соответствующий оксиду свинца  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ , при увеличении температуры распадается на два рефлекса  $\text{PbTiO}_3$ ; (101), (110); остальные рефлексы титаната свинца становятся

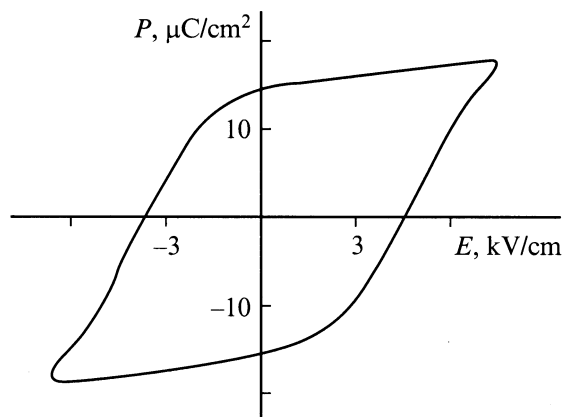
уже. При этом их интенсивность увеличивается, что свидетельствует о возрастании степени кристалличности пленки с повышением температуры отжига до 1173 К. Таким образом, формирование пленки титаната свинца в процессе отжига тонкопленочной гетероструктуры Ti/Pb/Si происходит при температуре на  $200^\circ$  больше, чем при отжиге Pb/Ti/Si. Необходимо отметить, что кроме титаната свинца тетрагональной структуры в пленке присутствует  $\text{TiO}_2$ .

Как видно из данных, полученных при исследовании фазового состава и структуры пленок, формирующихся при оксидировании тонкопленочных гетероструктур Pb/Ti/Si и Ti/Pb/Si, последовательность чередования металлических слоев Pb и Ti задает реакционную способность всей тонкопленочной гетероструктуры в первую очередь при взаимодействии этих слоев с кислородом и кремнием, а затем и между собой. Структура Pb/Ti/Si химически более активна, чем Ti/Pb/Si. Взаимодействие слоя титана с поверхностью кремния при нагреве начинается с возникновения напряжений на межфазной границе, которые связаны с несовпадением симметрии и параметров кристаллических решеток титана и кремния и с отличием коэффициентов термического расширения контактирующих слоев. Наличие указанных напряжений активизирует структуры взаимодействующих слоев, способствует разрыву связей и диффузии атомов Si в пленку титана. Напряжения кристаллических решеток при взаимодействии титана с кремнием распространяются и на области, прилегающие к их межфазной границе, оказывая активирующее влияние на взаимодействия во всей гетерогенной тонкопленочной структуре [8].

В том случае, если с кремнием контактирует свинец (титан расположен сверху), свинец активно блокирует все каналы взаимодействия титана и кремния и сам не взаимодействует с последним. Кроме того, пластичный свинец не вызывает в системе при нагреве тех напряжений, которые создает титан. Поэтому для формирования фаз, которые образуются при расположении титана на кремнии, в данном случае систему необходимо нагревать до значительно более высоких температур.

**2.2. Диэлектрические свойства пленок.** Петли диэлектрического гистерезиса, полученные после отжига структур Pb/Ti/Si по схеме Сойлера–Тауэра, имели вид, характерный для сегнетоэлектриков (рис. 8). Обработка указанных петель, в частности, для пленок толщиной 3280 nm дает значения коэрцитивного поля  $E_c = 4.8$  kV/cm и спонтанной поляризации  $P_s = 16.8$   $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Отметим, что величина спонтанной поляризации здесь оказывается выше, чем для пленок титаната свинца толщиной 1000 nm, полученных модифицированным золь-гель-методом на платине ( $P_s = 3.5$   $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) [9], и для пленок титаната свинца толщиной 380 nm на Pt (111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si (100), полученных осаждением металлоорганических соединений из раствора ( $P_s = 13.62$   $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) [10].

Пленки, полученные отжигом тонкопленочных гетероструктур Ti/Pb/Si, не проявляли сегнетоэлектрического



**Рис. 8.** Петля диэлектрического гистерезиса тонкопленочной гетероструктуры Pb/Ti/Si после отжига в атмосфере кислорода при  $T_1 = 473$  K,  $T_2 = 973$  K в течение 10 min.

поведения даже при температуре отжига  $T = 1173$  K, хотя в них методом РФА в качестве основной фазы и детектируется PbTiO<sub>3</sub>.

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы. Состав, кристаллическая структура и электрические свойства пленок после отжига при прочих равных условиях контролируются порядком чередования исходных слоев Pb и Ti на монокристаллическом кремнии при их магнетронном напылении. В случае структуры свинец–титан–кремний оксиды свинца, которые формируются на верхней границе раздела, не только не препятствуют проникновению кислорода к нижним слоям, но и, наоборот, передают кислород титану, например за счет восстановления оксида свинца металлическим титаном. Поскольку окисление осуществляется в потоке кислорода, происходит многократное окисление свинца и передача кислорода. Часть титана остается в металлическом состоянии, что обеспечивается, с одной стороны, окислением внешнего слоя свинца, а с другой — диффузией кремния в титан, которая блокирует каналы для диффузии кислорода. В результате снижается температура образования титаната и формируются гетероструктуры на основе титаната свинца с оксидами свинца, проявляющие ярко выраженные сегнетоэлектрические свойства. В случае структуры титан–свинец–кремний происходит практически независимое формирование оксидов титана и свинца на кремнии с последующим их взаимодействием с образованием титаната свинца. Данное обстоятельство приводит к тому, что в конечном состоянии гетероструктура наряду с титанатом свинца содержит оксид титана и проявляет в целом диэлектрические свойства.

Таким образом, изменяя порядок чередования слоев свинца и титана, можно активизировать или тормозить воздействие кислорода и кремния и управлять составом, структурой и свойствами пленок, образующихся в процессе отжига указанных структур.

## Список литературы

- [1] X. Meng, Z. Huang, H. Ye, J. Cheng, P. Yang, J. Chu. *Mater. Res. Soc. Symp.* **541**, 723 (1999).
- [2] A. Okada. *J. Appl. Phys.*, **48**, 7, 2905 (1997).
- [3] T.L. Ren, L.T. Zhang, L.T. Liu, Z.J. Li. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33**, 15, L77 (2000).
- [4] C. Byun, J.W. Jang, Y.J. Cho, K.J. Lee, B.W. Lee. *Thin Solid Films* **324**, 94 (1998).
- [5] A. li, D. Wu, C.Z. Ge, H. Wang, Min Wang, Mu Wan, Z. Liu, N. Ming. *Thin Solid Films* **375**, 220 (2000).
- [6] Y.S. Yoon, S.S. Yom, T.W. Kim, D.U. Lee, C.D. Kim. *Appl. Surf. Sci.* **93**, 285 (1996).
- [7] А.С. Сидоркин, А.С. Сигов, А.М. Ховив, С.О. Яценко, О.Б. Яценко. *ФТТ* **42**, 4, 727 (2000).
- [8] Ш. Мьюрарка. *Силициды для СБИС*. Мир, М.: (1986). 176 с.
- [9] П.А. Щеглов, С.А. Меньших, Л.Ф. Рыбакова, Ю.Я. Тамашпольский. *Неорган. материалы* **36**, 4, 470 (2000).
- [10] F.M. Pontes, J.H.G. Rangel, E.R. Leite, E. Longo, J.A. Varela, E.B. Araujo, J.A. Eiras. *Thin solid Films* **366**, 232 (2000).