

06

## Эпитаксия пленок $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ на $\text{Ir}/\text{YSZ}/\text{Si}$ при катодном распылении: влияние состава реакционного газа

© В.Г. Бешенков, А.А. Бурлаков, А.Г. Знаменский, В.А. Марченко

Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Черноголовка  
E-mail: marchenk@iptm.ru

Поступило в Редакцию 13 марта 2014 г.

Изучены особенности роста пленок PZT на гетероэпитаксиальных структурах  $\text{Ir}/\text{YSZ}/\text{Si}$  при катодном ВЧ-распылении керамической мишени в смесях аргона и кислорода. Показано, что распыление в газовой смеси с высоким парциальным давлением кислорода приводит к кристаллизации пленок PZT в метастабильной структуре пирохлора, тогда как распыление в аргоне или использование аргона на начальной стадии распыления приводит к пленкам PZT с равновесной структурой перовскита.

Электрические и электромеханические характеристики сегнетоэлектрических пленок цирконата-титаната свинца  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  (PZT) сильно зависят от их реальной структуры и взаимодействий на границах раздела с прилегающими слоями, что, в свою очередь, определяется условиями осаждения (см., например, [1,2]). Чаще всего материалом электродов являются относительно инертные в химическом отношении Pt [3] или Ir [4]. Известно, что деградация пленок с электродами Ir и  $\text{Ir}/\text{IrO}_2$  (верхний электрод) меньше, чем с платиновыми, хотя причины этого не вполне выяснены [5].

Наиболее активно исследуемыми процессами создания пленок PZT являются золь-гель метод и ионно-плазменное распыление. Ионно-плазменное распыление привлекательно возможностью нанесения всех функциональных слоев в едином вакуумном сеансе.

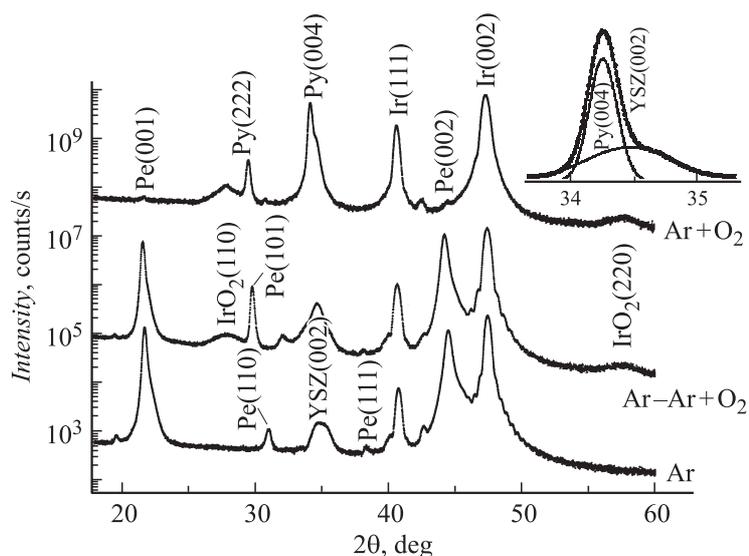
Данная работа посвящена особенностям эпитаксии пленок PZT на Ir. Впервые показано, что в зависимости от состава реакционного газа пленки PZT кристаллизуются либо в перовскитной, либо в пирохлорной фазе.

Рост пленок PZT проводился методом ВЧ-диодного распыления керамических мишеней диаметром 75 mm в напылительной установке L560 (Leybold, Germany). Мощность разряда 100 W, частота 13.56 MHz. Состав мишеней  $Pb_{1.06}(Ti_{0.48}Zr_{0.52})O_3$ . Расстояние мишень–подложка составляло 12 mm, что обеспечивало удовлетворительную однородность толщины и состава пленок по подложке [6]. Необходимость локализации области интенсивной плазмы в относительно узком зазоре потребовала повышенных давлений реакционного газа ( $Ar$ ;  $Ar + O_2$ ,  $P_{Ar} : P_{O_2} = 3 : 1$ ),  $P_{\Sigma} = 20$  Pa. Температура подложек  $600^{\circ}C$ , толщина пленок PZT 200 nm.

Перед каждым напылением проводилась тренировка мишени продолжительностью 7 min в той же газовой смеси, что и при напылении или начальном его этапе. После нескольких сеансов напыления в аргоне, без кислорода, осаждаемые пленки PZT переставали демонстрировать сегнетоэлектрические петли гистерезиса. Поверхность мишени при этом постепенно приобретала серый цвет. В таких случаях для регенерации мишени длительность тренировки в смеси  $Ar + O_2$  составляет несколько часов.

Подложками служили пластины Si(001) диаметром 76 mm. Предварительно на подложки методом ВЧ магнетронного распыления стехиометрической мишени при температуре  $700^{\circ}C$  напылялся эпитаксиальный буферный слой YSZ(001) толщиной 20–40 nm [7], на который без разрыва вакуума при температурах  $650–725^{\circ}C$  осаждался Ir толщиной 20–40 nm [8] (YSZ — оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия,  $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ ). Слои иридия также эпитаксиальные и имели смешанные ориентации — Ir(001) и Ir(111). Оцененная по интенсивности рентгеновских пиков доля пленки с ориентацией Ir(111) для использованных в работе подложек составляла от 1.5 до 12%.

Для определения структуры и ориентации слоев использовались рентгеновская дифрактометрия в геометрии  $\theta-2\theta$  (излучение  $CuK_{\alpha}$ , дифрактометр D8 Discover, Bruker, расшифровка пиков по картотеке Международного центра дифракционных данных, ICDC) и дифракция электронов при отражении от поверхности (RHEED) (электронограф ЭР-100, энергия электронов 50 keV). При RHEED точность определения межплоскостных расстояний исследованных пленок около 3%, что определяется размытием рефлексов на электронограммах и ограничениями использованной схемы фиксации изображения на экране. Для расшифровки наблюдаемых картин RHEED использовались рассчитанные



**Рис. 1.** Рентгенограммы пленок PZT. Нижний спектр — напыление в среде Ar; следующий — начало напыления в Ar, затем часть Ar замещена O<sub>2</sub>; верхний — все напыление в смеси Ar + O<sub>2</sub>. Надписи Pe(hkl) указывают пики от перовскитной фазы PZT, Py(hkl) — от пирохлорной. На врезке в линейном масштабе показана структура пика Py[004] вблизи  $2\theta = 34.5^\circ$ . Сплошные линии — разложение на две функции Гаусса.

в кинематическом приближении электронограммы монокристаллов с различными ориентациями и типами кристаллических решеток.

Для характеристики электрических свойств пленок PZT измерялись зависимости поляризации конденсаторных структур от приложенного напряжения схемой Сойера–Тауэра. Верхние электроды осаждались магнетронным распылением платины через маску с отверстиями площадью  $0.36 \text{ mm}^2$ .

Результаты рентгенодифракционного анализа пленок PZT, осажденных в разных газовых атмосферах на подложки Ir/YSZ/Si(100), представлены на рис. 1. Сопоставление спектров показывает, что при проведении начала напыления или всего процесса в атмосфере аргона наблюдаются хорошо выраженные пики фазы перовскита (Pe). Основная часть пленки

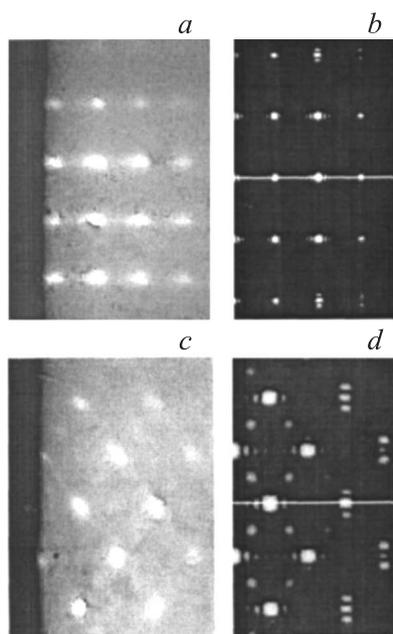
имеет ориентацию  $Pe(001)$ . Оценка объема пленки с такой ориентацией из соотношения интенсивностей рефлексов  $(I_{001}/I_{001p})/\sum I_{hkl}/I_{hklp}$  для пленки, осажденной в  $Ag$ , дает 99.9%, при начале роста в  $Ag$  и последующем осаждении в  $Ag + O_2$  — 99% ( $I_{hklp}$  — табличные значения интенсивностей для порошковых рентгенограмм).

Если весь процесс, включая начало осаждения, проводится в смеси  $Ag + O_2$ , сигнал от фазы перовскита крайне мал, но появляются два новых пика, обозначенные  $Py(004)$  (с наложившимся пиком от буферного слоя  $YSZ[002]$ , см. вставку к рис. 1) и  $Py(222)$  (в 30 раз менее интенсивный), близкие к ожидаемым для фазы пирохлора [9]. Пики от  $IrO_2(110)$  ( $2\theta = 28^\circ$  и  $57.8^\circ$ ) при напылении без кислорода отсутствуют.

Электроннографические исследования показали, что при вращении всех образцов под электронным пучком вид электронограмм повторяется через каждые  $90^\circ$ . Такое поведение наблюдается на всей поверхности подложки, за исключением внешнего пояса шириной около 10 мм, что свидетельствует об одинаковой или близкой ориентации различных участков пленки PZT. Электронограммы пленок, осажденных в  $Ag$  или в  $Ag$  с последующей добавкой  $O_2$ , идентичны (тип 1) и отличаются от электронограмм пленок, осажденных в атмосфере  $Ag + O_2$  (тип 2). Фрагменты электронограмм обоих типов показаны на рис. 2. При повороте образцов в собственной плоскости на  $45^\circ$  от указанных в подписи к рис. 2 направлений пучка электронов оба типа электронограмм представляют собой квадратные сетки рефлексов.

Сопоставление с расчетными электронограммами показало, что электронограммы типа 1 соответствуют фазе перовскита с совпадающими направлениями векторов  $[010]$  и  $[100]$  PZT,  $Ir$  и  $Si$ . Этот результат согласуется с полученным ранее в [4]. Электронограммы типа 2 соответствуют фазе пирохлора. Вектор  $[001]$  пленки PZT ортогонален плоскости подложки, векторы  $[010]$  и  $[100]$ , лежащие в этой плоскости, образуют углы  $45^\circ$  с соответствующими векторами  $Ir$  и  $Si$ . Межплоскостные расстояния, определенные из электронограмм, в пределах точности измерений совпадают с табличными значениями для соответствующих фаз и вычисленными из рентгенодифракционных измерений.

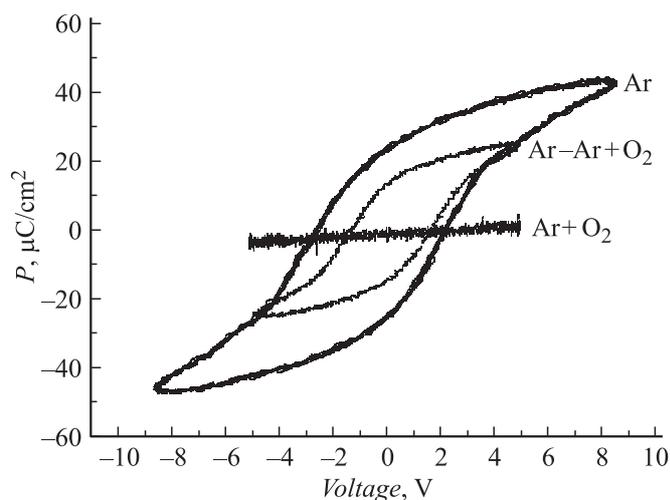
Отождествление фаз согласуется с результатами измерения кривых поляризации пленок PZT (рис. 3). Пленки, весь процесс осаждения которых проходил в смеси  $Ag + O_2$ , показывали линейную зависимость по-



**Рис. 2.** Электрограммы пленок PZT, *a* — тип 1, осаждение в среде Ar, пучок вдоль Si[110]; *b* — расчет для Re(001), пучок вдоль Re[110]; *c* — тип 2, осаждение в среде Ar + O<sub>2</sub>, пучок вдоль Si[010]; *d* — расчет для Ru(001), пучок вдоль Ru[110].

ляризации от приложенного напряжения с проницаемостью  $\epsilon = 60\text{--}300$  (частое значение  $\epsilon \approx 130$ ). Пленки со структурой перовскита демонстрируют петли гистерезиса, характерные для сегнетоэлектриков.

Отсутствие пиков от IrO<sub>2</sub> при напылении в атмосфере без кислорода естественно связать с металлической природой поверхности Ir в этом режиме. Окислительно-восстановительные процессы в системе Ir–IrO<sub>2</sub> изучались в ряде работ, по результатам которых в [10] построена диаграмма стабильности IrO<sub>2</sub> в зависимости от температуры и давления кислорода. Из этой диаграммы следует, что при 600°C и давлениях  $P_{\text{O}_2} < 10^{-2}$  Pa IrO<sub>2</sub> гарантированно разлагается, при  $P_{\text{O}_2} > 1$  Pa стабилен. Поэтому при распылении в Ar PZT кристаллизуется на



**Рис. 3.** Поляризационные зависимости пленок PZT, осажденных в разных газовых средах.

металлическом Ir. Следовательно, при начальной стадии осаждения в Ar первые слои пленки также кристаллизуются на металлическом Ir. В этих случаях рассогласование расстояний между металлическими атомами в плоскостях Ir(001) и Fe[001]  $\varepsilon_1 = 6.6\%$ . Наличие пиков от IrO<sub>2</sub>(110) на рентгенограмме для этого режима интерпретируется как окисление Ir за счет диффузии кислорода сквозь слой PZT после введения кислорода в рабочий газ.

На вопрос, почему при проведении всего процесса осаждения PZT в среде Ar + O<sub>2</sub> пленка PZT кристаллизуется в пироклорной фазе, однозначного ответа пока нет. Отметим несколько отличий этого процесса, способных затруднить зарождение и кристаллизацию в структуре перовскита.

1. При осаждении PZT в среде Ar + O<sub>2</sub> ( $P_{O_2} = 5$  Pa) слой Ir был нагрет до 600°C в этой же атмосфере во время предраспыления мишени (7 min) и далее. Эти условия соответствуют стабильности IrO<sub>2</sub> [10] и позволяют предположить осаждение PZT на окисленный иридий. В плоскости IrO<sub>2</sub>(110) атомы Ir расположены в вершинах и

центре прямоугольников с размером  $0.315 \times 0.636$  nm. Гипотетическая кристаллизация  $\text{Pc}(001)$  или  $\text{Pc}(011)$  на  $\text{IrO}_2(110)$  привела бы к рассогласованию межатомных расстояний  $\varepsilon_2 \geq 14\%$ , что существенно больше, чем для  $\text{Pc}(001)/\text{Ir}(001)$  ( $\varepsilon_1 = 6.6\%$ ).

2. В отличие от структуры перовскита, в которой кристаллизуются соединения состава  $\text{ABO}_3$ , структура пирохлора  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  допускает заметные вариации концентраций компонентов соединения. Имеются сообщения о кристаллизации в этой структуре титанатов свинца  $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [11] и  $\text{PbTi}_3\text{O}_7$  [12]. Можно ожидать, что в плазмообразующем газе с  $P_{\text{O}_2} = 5$  Pa концентрация активного кислорода, в том числе ионов  $\text{O}^-$  выше, чем в чисто аргоновой атмосфере. Ускоренные в области катодного падения потенциала ионы  $\text{O}^-$ , бомбардируя растущую пленку, могут имплантироваться в нее, повышая концентрацию кислорода, и преимущественно распылять свинец, снижая его концентрацию [6]. Оба эти процесса могут способствовать большей устойчивости пирохлорной фазы относительно перовскитной.

Более обоснованный анализ механизмов кристаллизации требует дополнительного изучения кристаллической структуры пленок  $\text{IrO}_2$  и PZT, характеристик плазмы и процессов на поверхности мишени.

Таким образом, впервые показано, что осаждение пленок PZT на Ir ионно-плазменным распылением в смесях  $\text{Ag} + \text{O}_2$  приводит к кристаллизации в метастабильной структуре пирохлора. Распыление в Ag и в Ag с последующей добавкой  $\text{O}_2$  приводит к кристаллизации в фазе перовскита. Последний из этих режимов позволяет длительную эксплуатацию керамических мишеней без регенерации.

## Список литературы

- [1] *Сергеева О.Н., Богомолова А.А., Киселев Д.А., Малинкович М.Д., Пронин И.П., Каптелов Е.Ю., Сенкевич С.В., Пронин В.П.* // ФТТ. 2014. Т. 56. В. 4. С. 687. (Phys. Solid State. 2014. V. 56. Iss. 4.)
- [2] *Афанасьев В.П., Афанасьев П.В., Грехов И.В., Делимова Л.А., Ким С.-П., Коо Ю.-М., Машовец Д.В., Панкрашкин А.В., Парк Я., Петров А.А., Шин С.* // ФТТ. 2006. Т. 48. В. 6. С. 1130. (*Afanas'ev V.P., Afanas'ev P.V., Grekhov I.V., Delimova L.A., Kim S.-P., Koo J.-M., Mashovets D.V., Pankraskin A.V., Park Y., Petrov A.A., Shin S.* // Phys. Solid State. V. 48. Iss. 6. P. 1200.)

- [3] Воротилов К.А., Сигов А.С., Романов А.А. и др. // Наноматериалы и наноструктуры. 2010. Т. 1. № 1. С. 45.
- [4] Horita S., Horii S., Nakajima H., Umemoto S. // Thin Solid Films. 2001. V. 388. P. 260.
- [5] Jo J.Y., Yoon J.-C., Lee J.K., Koo J.M., Won J.Y., Kim S.P., Non T.W. // Integrated Ferroelectrics. 2004. V. 67. P. 143.
- [6] Бешенков В.Г., Знаменский А.Г., Марченко В.А. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2010. № 9. С. 67. (Beshenkov V.G., Znamenskii A.G., Marchenko V.A. // Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2010. V. 4. N 5. P. 75.)
- [7] Бешенков В.Г., Знаменский А.Г., Марченко В.А., Пустовит А.Н., Черных А.В. // ЖТФ. 2007. Т. 77. В. 5. С. 102. (Beshenkov V.G., Znamenskii A.G., Marchenko V.A., Pustovit A.N., Chernykh A.V. // Technical Physics. 2007. V. 52. N 5. P. 636.)
- [8] Beshenko V.G., Fomin L.A., Irzhak D.V., Marchenko V.A., Nikolaichik V.I., Znamenskii A.G. // Thin Solid Films. 2012. V. 520. N 23. P. 6888.
- [9] Kwok C.K., Dessu S.B. // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 60(12). P. 1430.
- [10] Gong Y., Wang C., Shen Q., Zhang L. // Appl. Surface Science. 2013. V. 285. P. 324.
- [11] Roy R.A., Etzold K.F., Cuomo J.L. // Mat. Res. Symp. Proc. 1990. V. 200. P. 77.
- [12] Ogawa T., Senda A., Kasanami T. // Jpn. J. Appl. Phys. 1989. V. 28. P. 11.