

06

Исследование состава и фазового состояния тонких пленок цирконата-титаната свинца, полученных высокочастотным магнетронным осаждением, при изменении давления рабочего газа

© Д.М. Долгинцев¹, В.П. Пронин¹, Е.Ю. Каптелов^{1,2}, С.В. Сенкевич^{1,2}, И.П. Пронин^{1,2,¶}

¹ Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: Petrovich@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 6 декабря 2018 г.

В окончательной редакции 6 декабря 2018 г.

Принято к публикации 11 декабря 2018 г.

Вариации давления рабочей газовой смеси (от 8 до 2 Па) при высокочастотном магнетронном осаждении тонких перовскитовых пленок цирконата-титаната свинца позволили выявить сильное изменение содержания свинца, которое опускалось ниже стехиометрического и приводило в процессе высокотемпературного отжига к образованию двухфазной (перовскит–пирохлор) структуры. Измерения состава в перовскитовых островках двухфазных пленок показали, что содержание свинца в них равно стехиометрическому или превышает его. На основании полученных данных делается вывод об отсутствии в полученных пленках вакансий свинца.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.06.47488.17628

Твердые растворы цирконата-титаната свинца $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ (или PZT) являются основными материалами современной пьезотехники [1,2]. В виде тонких пленок они используются в микроэлектромеханических устройствах, область применения которых быстро расширяется [3,4]. В наибольшей степени востребованы составы, соответствующие области морфотропной фазовой границы, где электромеханические параметры материала достигают аномально высоких значений [1,2]. Особенностью формирования как объемных керамических образцов, так и тонких слоев PZT является необходимость добавления избыточного свинца в исходную шихту или мишень (при использовании вакуумных методов осаждения) для компенсации его потерь в процессе высокотемпературного синтеза, связанных с высокой летучестью паров оксида свинца [1,2,5].

Литературные данные свидетельствуют о том, что в зависимости от температуры синтеза образцов состав сформированных тонких пленок PZT может быть либо обогащен избытком свинца в виде его оксида, либо обеднен свинцом. В первом случае в силу высокой плотности кристаллической структуры перовскита избыточный свинец (в виде нановключений его оксида) может располагаться либо в межкристаллитном пространстве перовскитовых зерен, либо на интерфейсах слоя PZT [6–8]. Это приводит к образованию кислородных вакансий и примесной электронной проводимости. Во втором случае незначительная нехватка свинца в несколько процентов ниже стехиометрии ведет к появлению вакансий свинца в перовскитовой решетке и дырочной проводимости [1,2,9–13]. Дальнейшее уменьшение содержания свинца ведет сначала к образованию двухфазной системы, состоящей из областей (островков) фазы перовскита в матрице низкотемпературной фазы

пирохлора [14], а затем к невозможности кристаллизации фазы перовскита.

Наличие собственных точечных дефектов того или иного типа существенно сказывается на электрофизических свойствах тонкопленочных образцов. В частности, это относится к возникновению самополяризации и импринта в тонких пленках PZT, ориентация и устойчивость макроскопической поляризации в которых напрямую связываются с существованием заряженных вакансий кислорода или свинца [10,11,15–17]. Однако в большинстве исследований, где обсуждается роль собственных дефектов в тонких пленках PZT, отсутствует анализ их состава или другие данные, которые могли бы свидетельствовать в пользу того или иного типа дефектов.

Для уточнения типа точечных дефектов в тонких пленках PZT в настоящей работе исследовались их фазовое состояние и элементный состав в зависимости от изменения давления рабочей газовой смеси при высокочастотном магнетронном распылении керамической PZT-мишени.

Осаждение тонких слоев (толщиной порядка 1000 nm) проводилось методом высокочастотного магнетронного распыления керамической мишени PZT, синтезированной из соответствующих окислов (TiO_2 , ZrO_2 и PbO) с добавлением 10 mol.% сверхстехиометрического оксида свинца (PbO). Состав мишени с элементным соотношением $Zr/Ti = 54/46$ соответствовал области морфотропной фазовой границы. Диапазон изменения рабочей аргонкислородной газовой смеси (80% Ar + 20% O_2) составлял 2–8 Па. В качестве подложек использовались как кремниевые пластины, так и кремниевые пластины со сформированными подслоями диоксида кремния, адгезионным подслоем диоксида титана и пла-

Таблица 1. Фазовый и элементный состав пленок PZT при изменении давления рабочего газа

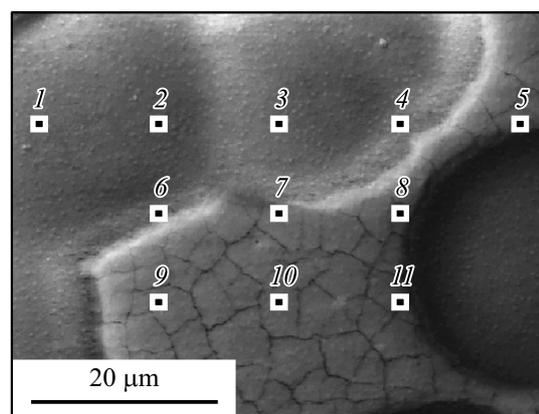
Давление, Ра	Фазовый состав		Элементный состав Pb/(Zr+Ti), rel. un.		
	Рс, %	Ру, %	Аморфная фаза	Рс-фаза	Ру-фаза
2	13	87	0.91	1.01	0.88
3	63	37	0.97	1.03	0.90
4	92	8	1.05	1.03	—
5	96	4	1.09	1.07	—
6	99	1	1.15	1.10	—
8	100	0	1.22	1.15	—

тины (Pt/TiO₂/SiO₂/Si). Осажденные при температуре подложки ~ 150°C тонкие слои PZT характеризовались аморфной структурой. Синтез слоев в фазу перовскита проводился на воздухе в печи типа СУОЛ при температуре 600°C.

Для определения состава использовался растровый электронный микроскоп EVO-40, оснащенный энергодисперсионной приставкой INCA. Состав образцов определялся как локально (посредством точечных измерений), так и путем усреднения при сканировании электронным пучком поверхности пленок размером 100 × 200 μm. Энергия падающих электронов составляла 12 keV, сила тока 175 pA. Фазовое состояние анализировалось с помощью методов рентгеноструктурного анализа (ДРОН-7), оптической (Nicon Eclipse LV150) и электронной (EVO-40) микроскопии.

Данные по изменению состава и фазовому состоянию тонких пленок в зависимости от давления газовой плазмы представлены в табл. 1. Видно, что с увеличением давления рабочего газа выше 5 Ра кристаллизация фазы перовскита (Рс-фазы) происходила практически на всей поверхности исследуемых образцов, за исключением микровключений низкотемпературной фазы пирохлора (Ру-фазы), занимающих объем порядка 1% при 6 Ра. При снижении давления доля фазы перовскита быстро уменьшалась до ~ 13% при 2 Ра.

Состав измерялся как в аморфных пленках, так и в пленках, подвергавшихся высокотемпературному отжигу. В последнем случае для двухфазных пленок (при 2 и 3 Ра) состав представлен отдельно для фазы перовскита и фазы пирохлора в виде элементного соотношения Pb/(Zr+Ti) (табл. 1). Из таблицы видно, что: 1) доля Рс-фазы монотонно возрастает с увеличением избытка свинца в осажденных пленках; 2) отжиг на воздухе приводит к частичному уходу свинца из пленок за счет испарения оксида свинца с поверхности; 3) в гетерофазных (Рс–Ру) пленках отжиг приводит к перераспределению свинца между областями, занятыми фазой пирохлора и фазой перовскита, за счет диффузии свинца в области пленки, примыкающие к островкам Рс-фазы; 4) содержание свинца в микрообластях, занятых Рс-фазой, не опускается ниже стехиометрического.

**Рис. 1.** Микроизображение двухфазной пленки PZT и схема локального исследования состава.

Для подтверждения последнего заключения были проведены более тщательные исследования элементного состава по площади в двухфазных пленках, осажденных при давлении рабочего газа 3 Ра. На рис. 1 приведено микроизображение двухфазной пленки, состоящей из отдельных островков Рс-фазы (области более темного цвета) в окружении матрицы Ру-фазы. Области, в которых исследовался элементный состав, отмечены квадратами, которые соответствуют областям фазы перовскита (1–3); граничным областям Рс–Ру (4–6); областям фазы пирохлора (7–11).

Результаты проведенных измерений представлены в табл. 2. Из табл. 2 видно, что в перовскитовых областях наблюдалось небольшое (на несколько процентов) превышение содержания свинца относительно стехиометрического. В областях фазы пирохлора недостаток свинца достигал 15%. Наконец, в межфазных областях (т.е. на границах раздела перовскитовой и пирохлорной фаз) содержание свинца монотонно возрастало по мере продвижения в глубь фазы перовскита (например, от точек 5 и 6 к точкам 4 и 3). Причина подобного изменения, по всей видимости, связана с тем, что фазовая граница Рс–Ру представляет собой не вертикальную границу, а наклонную, с определенным радиусом кривизны. На рис. 2 представлено схематическое

Таблица 2. Результаты локального исследования состава двухфазной пленки PZT

Элементный состав	Номер точки										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Pb/(Zr+Ti), rel. un.	1.05	1.05	1.00	1.00	0.92	0.94	0.89	0.89	0.90	0.85	0.88
Zr/(Zr+Ti), rel. un.	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54

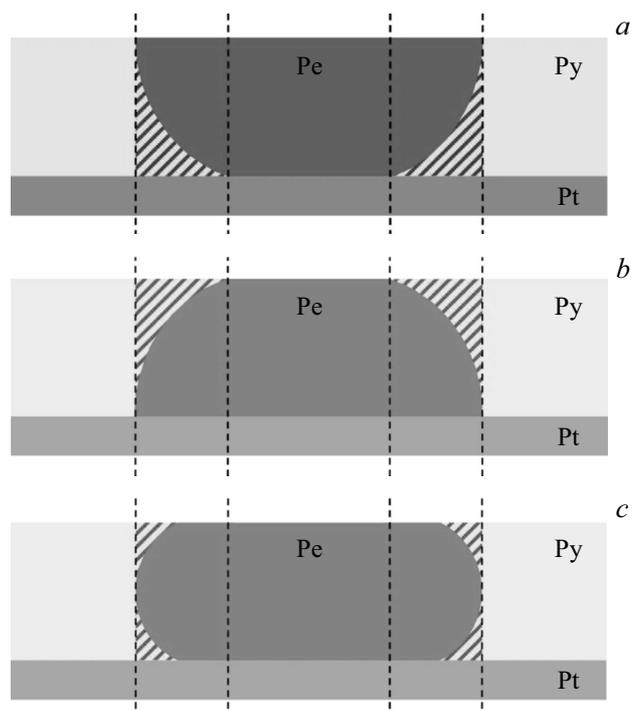


Рис. 2. Схематическое изображение разрастания островка перовскита в пироклорной матрице. *a* — от верхнего интерфейса, *b* — от нижнего интерфейса, *c* — в объеме пленки.

изображение границы раздела фаз, в соответствии с которым зарождение островков происходит на свободной поверхности слоя PZT. Геометрия разрастания островков фазы перовскита объясняет, почему по мере движения к центру перовскитового островка плавно изменяется соотношение объемов Pe- и Py-фаз (в заштрихованной области) и соответственно содержание свинца.

Полученные результаты позволяют сделать несколько выводов.

1. Содержание свинца в пленках PZT, в которых не полностью сформирована перовскитовая фаза, различается в фазах пироклора и перовскита. При этом различие может превышать 10–15%. Это следует учитывать при определении состава подобных гетерофазных пленок, содержащих свинец в кубооктаэдрических позициях.

2. При определении содержания свинца в перовскитовых островках следует иметь в виду, что граница раздела представляет собой не вертикальную стенку, а

наклонную. Форма этой границы определяется местом расположения центров зародышеобразования: на верхнем, нижнем интерфейсах или в объеме тонкого слоя. В любом случае содержание свинца в области фазовой (Py–Pe) границы будет меньше, чем в области, близкой к центру перовскитового островка.

3. Содержание свинца в перовскитовом островке не опускается ниже его стехиометрического содержания в перовскитовой кристаллической решетке. Это свидетельствует о том, что в тонких пленках PZT образование вакансий свинца маловероятно.

Работа выполнена в рамках проектной части госзадания (проект № 16.2811.2017/4.6) и при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-02-00632а).

Список литературы

- [1] Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. М.: Мир, 1974. 288 с.
- [2] Xu Y. Ferroelectric materials and their applications. Amsterdam–London–N.Y.–Tokyo: North Holland, 1991. 391 p.
- [3] Muralt P. // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. N 5. P. 1385–1396. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02421.x
- [4] Kang M.-G., Jung W.-S., Kang Ch.-Y., Yoon S.-J. // Actuators. 2016. V. 5. N 1. P. 5 (1–17). DOI: 10.3390/act5010005
- [5] Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков. М.: Энергия, 1976. 336 с.
- [6] Yamakawa K., Arisumi O., Okuwada K., Tsutsumi K., Katata T. // Proc. of Eleventh IEEE Int. Symp. on applications of ferroelectrics. Montreux, Switzerland, 1998. P. 159–162.
- [7] Афанасьев В.П., Мосина Г.Н., Петров А.А., Пронин И.П., Сорокин Л.М., Тараканов Е.А. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. В. 11. С. 56–63.
- [8] Афанасьев В.П., Воротилов К.А., Мухин Н.В. // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42. В. 3. С. 410–419.
- [9] Dawber M., Rabe K.M., Scott J.F. // Rev. Mod. Phys. 2005. V. 77. P. 1083–1130. DOI: 10.1103/RevModPhys.77.1083
- [10] Пронин И.П., Тараканов Е.А., Каптелов Е.Ю., Шаплыгина Т.А., Афанасьев В.П., Панкрашкин А.В. // ФТТ. 2002. Т. 44. В. 4. С. 739–744.
- [11] Kholkin A.L., Brooks K.G., Taylor D.V., Hiboux S., Setter N. // Integr. Ferroelectrics. 1998. V. 22. P. 525–533. DOI: 10.1080/10584589808208071
- [12] Aggarwal S., Madhukar S., Nagaraj B., Jenkins I.G., Ramesh R., Boyer L., Evans J.T., Jr. // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. P. 716–718. DOI: 10.1063/1.124492

- [13] *Yang J.-S., Kang Y.-S., Kang I.-Y., Lim S.-M., Shin S.-J., Lee J.W., Hur K.-H.* // IEEE Transact. Ultrason. Ferroelectrics Frequency Control. 2017. V. 64. N 3. P. 617–622. DOI: 10.1109/TUFFC.2017.2647971
- [14] *Klee M., de Veirman A., Taylor D.J., Larsen P.K.* // Integr. Ferroelectrics. 1994. V. 4. P. 197–206. DOI: 10.1080/10584589408017022
- [15] *Lee J., Ramesh R.* // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 68. P. 484–486. DOI: 10.1063/1.116421
- [16] *Hiboux S., Murali P.* // Integr. Ferroelectrics. 2001. V. 36. P. 83–92. DOI: 10.1080/10584580108015530
- [17] *He C., Wang Z.-J., Li X.-Zh., Yang X.-M., Long X.-F., Ye Z.-G.* // Acta Mater. 2017. V. 125. P. 498–505. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.12.017