

© 2008р. Г.І. Клето, В.З. Цалий, Я.В. Мартинюк*, А.Й. Савчук,
М.Ю. Паламарек

Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, Чернівці
*Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут", Київ

ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИХ ПЛІВОК ЦИРКОНАТ-ТИТАНАТУ СВИНЦЮ, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ВЧ-РОЗПИЛЕННЯ

Проведено осадження тонких плівок цирконат-титанату свинцю на Pt/SiO₂/Si (100) і SnO₂/SiO₂/Si (100) підкладки методом ВЧ-катодного розпилення. Аналіз кристалічної структури ЦТС-плівок здійснювався методом X-променевої дифракції. Морфологія поверхні, хімічний склад і розмір кристалітів визначались за допомогою скануючого електронного мікроскопа. За петлями діелектричного гістерезису визначені електрофізичні характеристики.

By using RF-sputtering method, PZT-thin films were deposited on Pt/SiO₂/Si (100) and SnO₂/SiO₂/Si (100) substrates. Crystalline structure analysis of the PZT films were performed on an X-ray diffraction. Surface morphology, chemical composition and crystalline size of PZT films were observed with scanning electron microscope. P-E hysteresis loops of PZT films showed the electrical characteristics.

Характерною ознакою останніх років технічної фізики є зростаючий інтерес до тонких плівок сегнетоелектричних матеріалів, що зумовлено їх широким використанням у різноманітних функціональних пристроях, зокрема в сенсорній техніці [1], запам'ятовуючих електронних схемах [2], мікромеханічних приладах [3], електрооптичних перемикачах [4] тощо. Зокрема, тонкі плівки цирконат-титанату свинцю (ЦТС) посилено вивчаються через виключно високі сегнетоелектричні і п'єзоелектричні властивості даного матеріалу [5]. Переважно – це велика залишкова поляризація, велика швидкість переключення, висока температура Кюрі й радіаційна стійкість. Актуальність розробки процесів нанесення сегнетоплівки ЦТС, сумісних із базовими технологіями інтегральних мікросхем, зумовлена потребами функціональної електроніки.

У даній праці наведені результати досліджень фізичних властивостей і особливостей методики нанесення сегнетоелектричних ЦТС-плівок, отриманих у процесі ВЧ-розпилення діелектричної мішені, виготовленої з поширеної п'єзокераміки ЦТС-19 зі складом Pb_{0,95}Sr_{0,05}(Zr_{0,53}Ti_{0,47})⁺+1%Nb₂O₅. ВЧ-розпилення і золь-гель-процес [6] найбільш поширені серед традиційних технологій виготовлення ЦТС-плівок. Переваги ВЧ-

розпилення полягають у більш точному відтворенні хімічного складу мішені в матеріалі плівки, високій адгезії до підкладки, можливістю застосування методу до найбільш широкого класу матеріалів. Параметри процесу нанесення, а саме, склад і тиск розпилюючого газу, температура підкладки, потужність ВЧ-розряду, температура відпалу впливають на якість отриманих шарів. Електрофізичні параметри плівок, які визначають рівень технічних розробок, пов'язані зі структурними особливостями, станом поверхні, кристаліграфічною орієнтацією, адгезією до підкладки, що, у свою чергу, залежить від технологічних режимів нанесення. Як підкладки використовувались термічно окиснені стандартні пластини монокристалічного кремнію КДБ-10/7,5 (100) з електродними шарами платини і SnO₂. Електроди з Pt, а також із Pt в комбінації з Ti, Rh, Ru [7; 8], набули розповсюдження через такі властивості платини, як висока електро- і теплопровідність, хімічна стійкість, стабільність при високих температурах в окислювальній атмосфері. Водночас SnO₂ з металевим характером провідності може стати альтернативним матеріалом для нижнього електроду через низьку вартість і особливості кристалічної будови, які створюють інші умови формування структури плівки ЦТС.

Виготовлення зразків

Для проведення процесів ВЧ-катодного розпилення використовувалася модернізована вакуумна установка HZE-10. У робочій камері установки розташована діодна система розпилення планарного типу, під'єднана до генератора ВЧ-напруги 2,5 МГц. Електроди з Pt на поверхні Si-пластин отримані шляхом ВЧ-катодного розпилення платинової фольги в атмосфері чистого аргону. Після відпалу на повітрі при температурі 650°C величина поверхневого опору шару платини досягла значення 50 Ом/□. Електродні шари SnO₂ з поверхневим опором 50–200 Ом/□, виготовлені методом пролізу SnCl₂ в паровій фазі. Після нанесення нижніх електродів пластини розміщувалися на охолодженому до $T < 100^\circ\text{C}$ тепловідводі. Як мішень для розпилення використовувалися пластини п'єзокераміки ЦТС-19 промислового виробництва діаметром 60 мм, розташовані на плоскому катоді діаметром 260 мм суцільним шаром. Розпилення здійснювалось у суміші аргону й кисню в співвідношенні 5:1. Контроль товщини плівок проводився методом еліпсометричних вимірювань. Після закінчення процесу нанесення пластини відпалювались на повітрі. Основні умови процесу нанесення ЦТС-плівок наведені в таблиці 1.

Для формування тестових структур у вигляді сегнетоелектричних конденсаторів розміром 0,25×0,4 мм² здійснювалося напилення платини крізь екрануючі маски, виготовлені зі стандартних кремнієвих пластин із наскрізними вікнами, створеними шляхом анізотропного травлення кремнію у лужному розчині (рис. 1). Зразки для дослідження морфології поверхні та елементного складу мішені та вакуумних конденсатів вкри-

Таблиця 1. Параметри процесу нанесення плівок ЦТС

Тиск розпилюючого газу	(2÷5), 10 ⁻² мм рт.ст.
Відстань від мішені до підкладки	25÷35 мм
Амплітуда ВЧ-напруги	1,4÷1,8 кВ
Швидкість нанесення	10 нм/хв
Температура і тривалість відпалу	640÷800°C, 1÷2 хв.

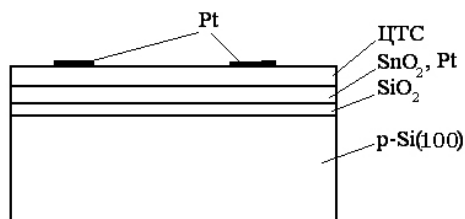


Рис. 1. Тестова структура для дослідження ЦТС

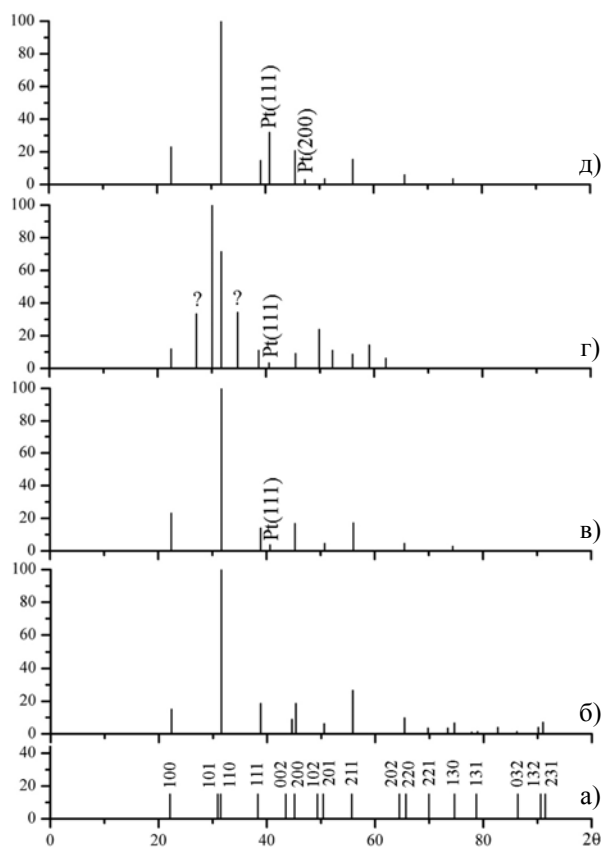


Рис. 2. X-променеві дифрактограми зразків ЦТС-кераміки: розраховані кути дифракції для PbZr_{0,53}Ti_{0,47}O₃ (а), вихідний зразок (б), ЦТС на SnO₂ (зразок №1) (в), ЦТС на SnO₂ (зразок №2) (г), ЦТС на Pt (д)

валися плівкою золота товщиною менше 0,1 мкм для зняття заряду з поверхні сегнетоелектричної плівки під час опромінення електронами.

Результати вимірювань і досліджень

1. X-променевий фазовий аналіз

X-променевий фазовий аналіз здійснювався на дифрактометрі "ДРОН-3" (CuK_α-випромінювання, монохроматор – графіт). Індексуючі X-променеві дифрактограми (рис. 2) здійснювалося шляхом порівняння з теоретично розрахованими.

Розрахунки здійснювали, виходячи з можливого існування в кераміці Pb(Zr_{0,53}Ti_{0,47})O₃ таких фаз: тетрагональної ($a=4,02 \text{ \AA}$, $c=4,16 \text{ \AA}$, $c/a=1,03$) і ромбоїдричної ($a=4,13 \text{ \AA}$, $90-\alpha=0,03^\circ$) [9]. Параметри кристалічної ґратки уточнювалися шляхом розв'язання системи відповідних рівнянь для двох сусідніх проіндексованих рефлексів [10].

З аналізу дифрактограм встановлено існування у структурі матеріалу всіх зразків тільки тетрагональної фази. Спостерігалось також відбивання Pt (111) з різною інтенсивністю. На дифрактограмі одного зі зразків сегнетоелектричної плівки ЦТС (рис. 2д) з підшаром SnO₂ спосте-

рігалося два рефлекси від іншої фази, ідентифікувати яку не вдалося. Встановлено, що цю фазу не можна віднести до чистих Pb, Zr, Ni, Sr, Nb, Si, їхніх оксидів, включаючи всі алотропні модифікації, а також можливих потрійних сполук.

2. Електронно-мікроскопічні дослідження

Морфологію поверхні й хімічний склад тонких плівок і кераміки ЦТС-19 вивчали на растровому електронному мікроскопі *JSM-60* фірми *JEOL* з *X*-променевим аналізатором. Діаметр електронного пучка складав 1 мкм, потенціал прискорення 15 кВ. Елементний аналіз виконувався для різних областей плівки площею 100 мкм² шляхом сканування електронним зондом, після чого результати було усереднено. Мікроснімки плівок і початкової кераміки, отримані за допомогою растрового електронного мікроскопу, наведено на рис. 3-6.

З фотографій видно, що структурний порядок, встановлений у результаті високотемпературного відпалу сегнетоелектричних плівок з підшаром SnO₂, поданий у вигляді кристалів основної фази з розмірами зерен, співмірний із товщиною плівки. На мікрофотографії ЦТС-плівки (рис. 5) мікрокристаліти мають стовпчасту структуру.

Висота кристалітів приблизно дорівнює їх ширині. Помітно також істотну відмінність у структурі плівок на SnO₂ і Pt, а також вихідної кераміки. Плівки з підшаром Pt (рис. 6) отримуються з менш чіткими міжзеренними межами. Це свідчить про істотний вплив електродного підшару на процес кристалізації. Вигляд поверхні отриманих плівок подібний до поверхні плівок, отриманих ВЧ-магнетронним розпиленням і зольгель-методом [6].

X-променеві спектри сегнетоелектричних плівок порівнювалися зі спектром вихідної кераміки (елементний склад: Sr, Zr, Pb, Ti). На *X*-променеграмі однієї з плівок виявлено рефлекс спектра Si, що належить до підкладки. Істотних відмінностей від початкової кераміки у складі зразків плівки не виявлено.

3. Вимірювання електрофізичних параметрів

Повна та залишкова поляризації вимірювались за допомогою схеми Соєра-Гауера на частоті 50 Гц. Застосовувалися пружинні контакти до верхніх електродів сегнетоелектричних конденсаторів у вигляді тонких дротин. Результати вимірювання електрофізичних параметрів наведені в таблиці 2.

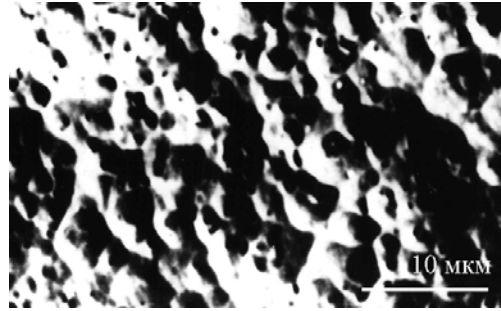


Рис. 3. Електронна мікрофотографія поверхні вихідної кераміки ЦТС-19

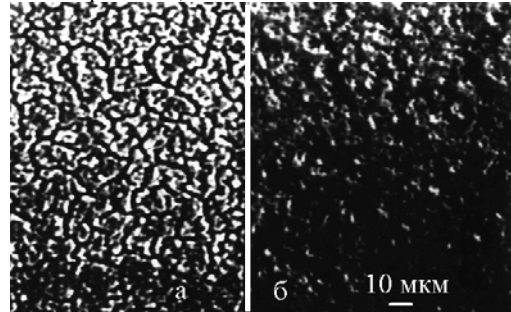


Рис. 4. Електронні мікрофотографії поверхні плівки ЦТС на Si-підкладці з підшаром SnO₂: товщина плівки ЦТС – 0,9 мкм (а), 0,5 мкм (б)

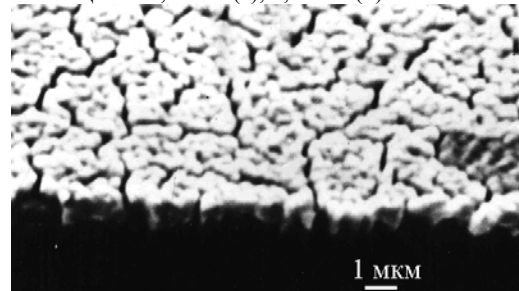


Рис. 5. Електронна мікрофотографія поверхні плівки ЦТС товщиною 0,9 мкм з підшаром SnO₂ на сколі Si-підкладки

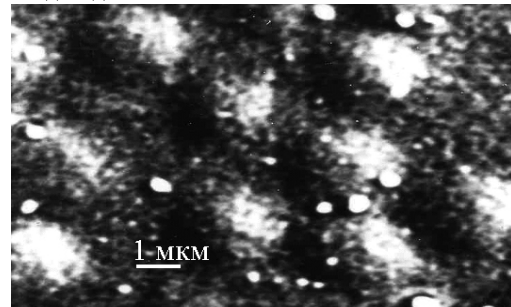


Рис. 6. Електронна мікрофотографія поверхні плівки ЦТС товщиною 0,9 мкм на Si-підкладці з підшаром Pt

Таблиця. 2. Електрофізичні параметри плівок

Товщина плівок	0,4÷0,9 мкм
Залишкова поляризація	(12÷20), 10 ⁻⁶ Кл/см ²
Об'ємний питомий опір	(5÷10), 10 ⁹ Ом·см
Напруга пробою	30 В
Амплітуда напруги переполяризації	15 В
Діелектрична проникність	1400÷2000

Висновки

Дослідженнями електрофізичних параметрів сегнетоелектричних плівок на основі п'єзокераміки ЦТС-19, які були отримані методом ВЧ-катодного розпилення, встановлено, що величини питомого опору й діелектричної проникності знаходяться в межах, характерних для кераміки ЦТС-19. Величина залишкової поляризації плівок у 1,5–2 рази менша значення, характерного для об'ємних зразків ЦТС-19. Коерцитивне поле для плівок у декілька разів більше, ніж для об'ємних зразків.

Згідно з електронно-мікроскопічними дослідженнями, розміри зерен полікристалічного конденсату співрозмірні з товщиною плівки і знаходяться в межах 0,2–1 мкм.

X-промене-спектральний аналіз свідчить, що компонентний склад утворених шарів відповідає вихідному.

Результати X-променевого фазового аналізу вказують на існування єдиного типу структури – тетрагонального.

Отримані характеристики узгоджуються з характеристиками ЦТС-плівок, виготовлених іншими методами.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Hui Han, Jan Zhong, Sushma Kotru et al. Highly a-axis oriented Nb-dope PZT thin films grown by sol-gel technique for uncooled IR detector // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – **85**, No.22. – P. 5310-5312.
2. Патент України на корисну модель № 18752. Сегнетоелектричний енергонезалежний запам'ятовуючий пристрій з неруйнівним зчитуванням / К.Г. Самофалов, А.В. Мартинюк, О.А. Верба, І.О. Скороход, Г.І. Клето, А.П. Божко // *Бюл.* №11 2006.
3. Nistorica C., Zhang J., Padmini P. et al. Integrated PNZT structures for MEM gyroscope // *Integrated Ferroelectrics.* – 2004. – **63**. – P. 49-54.
4. Wasa R., Yamazaki O., Adachi H et al. // *IEEE J. Ligth wave Tech.* – 1984. – Lt.2. – P.710.
5. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоелектрическая керамика. – М.: Мир, 1974.
6. Pandey S.K., James A.R., Prakash Chandra et al. Electrical properties of PZT thin films grown by sol-gel and PLD using a seed layer // *Materials Science & Engineering B.* – 2004. – **112**. – P. 96-100.
7. Chung Chee Won, Kim Chang Jung Etching effects on ferroelectric capacitors with multilayered electrodes // *Jap. J. Appl. Phys. Pt1.* – 1997. – **36**, No.5a. – P.2747-2753.
8. Bi Zhenxing, Zhang Zhisheng, Fan Panfeng Effect of sputter deposition parameters on the characteristics of PZT ferroelectric thin films // *Journal of Physics. Conference Series.* – 2007. – **61**. – P.115-119.
9. Araújo E.B., Eiras J.A. Ferroelectric thin films using oxides as raw materials // *Materials Research.* – 1999. – **2**, No.1. – P.1516.
10. Кушма Г.П. Рентгенографія металів. – Львів.: Видавництво Львівського університету, 1959.
11. Bi Zhenxing, Zhang Zhisheng, Fan Panfeng Characterization of PZT ferroelectric thin films by RF-magnetron sputtering // *Journal of Physics.* – 2007. – **61**. – P.120-124.