

УДК 537.226

В. П. Пронин, А. Г. Канарейкин

Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена

И. П. Пронин, Е. Ю. Каптелов, С. В. Сенкевич

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе

В. Т. Барченко, Д. К. Кострин

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)

Фазовый анализ тонких сегнетоэлектрических пленок $Pb(Zr, Ti)O_3$ методом дифракции отраженных электронов

Методом дифракции отраженных электронов проведен анализ фазового состава тонких сегнетоэлектрических пленок цирконата-титаната свинца (PZT), сформированных по двухстадийной технологии (ВЧ магнетронное распыление керамической мишени и последующий высокотемпературный отжиг), в зависимости от технологических условий и температуры термообработки.

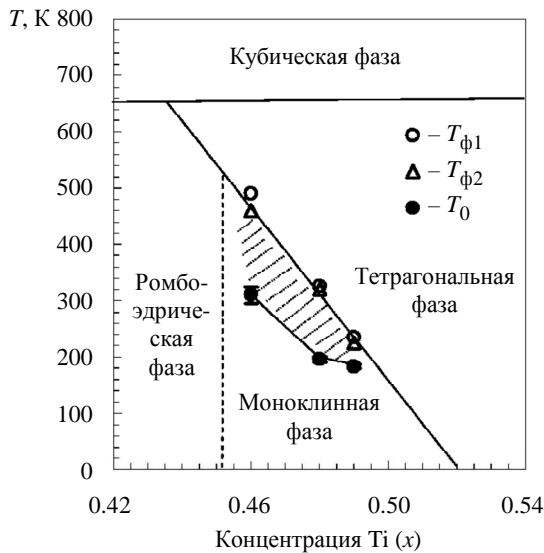
Тонкие пленки PZT, дифракция отраженных электронов, морфотропная фазовая граница, моноклинная фаза

Тонкопленочные наноструктурированные сегнетоэлектрические пленки, в том числе пленки твердых растворов цирконата-титаната свинца $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$, являются перспективными материалами для широкого круга устройств микро- и нанoeлектроники и предметом экспериментальных и теоретических исследований [1], [2].

Сегнетоэлектрические свойства твердых растворов PZT сильно зависят от состава и достигают экстремально высоких значений в области морфотропной фазовой границы (МФГ) при значении $x \approx 0.5$, где наблюдается сосуществование ромбоэдрической и тетрагональной модификаций сегнетоэлектрических фаз. Авторы ряда работ (например, [3], [4]) полагают, что экстремальные сегнетоэлектрические характеристики керамических твердых растворов PZT обусловлены наличием в зоне МФГ моноклинной модификации сегнетоэлектрической фазы (фазы с пониженной симметрией), существующей как в достаточно узком интервале температур, так и в узком диапазоне изменения соотношений атомов Zr и Ti. Надежность данных, свидетельствующих о существовании моноклинной фазы, подтверждалась анализом дифракционных рефлексов, полученных с использованием синхротронного рентгеновского излучения.

Идентифицировать моноклинную фазу в области МФГ в тонких пленках PZT значительно сложнее. В [5] с помощью рентгеновского дифрактометра с высоким разрешением анализировалась структура эпитаксиальных тонких пленок PZT ($x = 0.48$), сформированных на подложках $SrRuO_3/SrTiO_3$ различной кристаллической ориентации. Было показано, что моноклинная фаза проявляется только при нанесении пленок PZT на подложку с ориентацией (101), в то время как на гранях типа (100) и (111) моноклинная фаза не формировалась. Авторы [6] исследовали температурные зависимости диэлектрических характеристик пленок PZT толщиной 250 нм для различных значений x (0.46; 0.48 и 0.49) в районе МФГ. На основе анализа диэлектрических характеристик был сделан вывод о зоне существования моноклинной фазы. На рис. 1 приведена x - T фазовая диаграмма в окрестности МФГ для $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ тонких пленок, маркерами отмечены: T_0 – температуры, рассчитанные на основании закона Фогеля–Фулчера; $T_{\phi 1}$ и $T_{\phi 2}$ – температуры фазового перехода, соответствующие наклонной МФГ, полученные на основании диэлектрических измерений и измерений тока переключения соответственно [6].

Обобщение результатов, полученных в [3]–[6], а также ряде других исследований, позволило сделать вывод о наличии при комнатной температуре двух модификаций сегнетоэлектрической фазы – моноклинной и тетрагональной, область сосуществования которых с ростом температуры заметно сужается (см. рисунок).



В последнее время для диагностики кристаллической структуры приповерхностных слоев тонких пленок развивается метод дифракции отраженных электронов (ДОЭ), позволяющий выявлять ростовую ориентацию, симметрию и параметры решетки как монокристаллических, так и поликристаллических тонких слоев [7], [8]. Целью настоящей работы являлось прямое исследование кристаллической структуры тонких поликристаллических пленок PZT составов, соответствующих области МФГ, сформированных в различных технологических условиях, и определение зоны существования в них моноклинной модификации сегнетоэлектрической фазы.

Техника эксперимента. Пленки PZT были сформированы методом ВЧ магнетронного осаждения по двухстадийной технологии. Состав керамической мишени соответствовал атомному соотношению $Zr/Ti = 54/46$ ($x = 0.46$) и включал дополнительно 10 % избытка оксида свинца (PbO).

На первом этапе пленки осаждались на «холодную» подложку, а затем отжигались либо в атмосфере паров оксида свинца, либо на воздухе при $t_{отж} = 540...650$ °С в течение 1 ч. В качестве подложек использовались монокристаллические пластины кремния, покрытые слоем SiO_2 , адгезионным подслоем TiO_2 и платиновым (Pt) слоем,

являющимся нижним электродом. Толщины этих слоев составляли 500, 20 и 100 нм соответственно. Толщина слоев PZT варьировалась в диапазоне 300...1000 нм. Изменяемыми технологическими параметрами являлись температура отжига и рабочее давление газовой смеси $Ag + O_2$, которое варьировалось в диапазоне 2...8 Па. Исследование состава и структуры тонких пленок осуществлялось на растровом электронном микроскопе EVO 40 («Carl Zeiss»), оснащенный энергодисперсионным анализатором «Inca X-Act» («Oxford Instruments») и детектором обратно рассеянных электронов «HKL Nordlys Nano» («Oxford Instruments»). Измерение элементного состава проводилось при ускоряющем напряжении 12 кВ, а фазовый анализ – при 20 кВ. Диаметр зондирующего (падающего) электронного пучка составлял ~10...20 нм, что позволяло анализировать дифракционные изображения отдельных перовскитовых кристаллитов.

Для определения кристаллографической фазы тонких пленок PZT, состав которых соответствует области морфотропной фазовой границы, использовался метод дифракции отраженных электронов [7]. Суть метода заключалась в сравнении полученных в настоящем эксперименте дифракционных картин с аналогичными расшифрованными изображениями, заложенными в базу данных для составов твердых растворов PZT, близких к исследуемым, и отборе таких дифракционных картин, которые бы максимально совпадали с полученными в настоящей работе.

В качестве программного обеспечения использовались программы: INCA – для измерения элементного состава и AZtec – для фазового анализа.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. В табл. 1 представлены результаты «тонкого» варьирования состава пленок PZT толщиной ≈ 1000 нм, отожженных на воздухе при $t_{отж} = 600$ °С при изменении давления рабочего газа от 2 до 8 Па. Видно, что с уменьшением давления рабочей газовой смеси состав твердого раствора в области МФГ изменялся приблизительно на 1.5 % – от $Zr/Ti = 53.2/46.8$ до $54.7/45.3$, т. е. наблюдался сдвиг по составу твердого раствора в сторону цирконата свинца. Уменьшался также избыток свинца (в виде его оксида) – с 4.3 до 1.9 %. В пленках, осажденных при давлениях рабочего газа 4 и 2 Па, доля фазы перовскита в виде отдельных островков не превышала 20–25 % по площади. Это было связано со сни-

Таблица 1

Давление, Па	8	6	4	2
Состав пленки Zr/Ti	53.2/46.8	53.8/46.2	54.7/45.3	54.5/45.5
Избыток свинца Pb/(Zr + Ti)	1.047	1.033	1.028	1.019
Соотношение моноклинной и тетрагональной фаз	3.40	3.85	4.00	5.90
Содержание фазы перовскита, %	100	95	25	20

жением избыточного свинца в слое PZT (табл. 1), что приводило к локальному уменьшению концентрации атомов свинца ниже стехиометрического соотношения, при котором образование фазы перовскита становится невозможным.

Причиной, приводящей к уменьшению концентрации атомов титана и свинца относительно атомов циркония в тонких пленках PZT по мере уменьшения давления рабочего газа, может являться различие значений электрохимического потенциала атомов металлов, входящих в состав пленки: -0.126 – для Pb^{2+} , -1.19 – для Ti^{4+} и -1.53 – для Zr^{4+} . Можно полагать, что с уменьшением плотности аргон-кислородной плазмы происходит, в первую очередь, недоокисление атомов титана и свинца, ухудшающее адгезионные свойства при их осаждении на подложку. В этом случае в ходе последующего высокотемпературного отжига происходит доокисление и, как следствие, экспериментально наблюдаемое увеличение массы тонких пленок.

В табл. 1 также представлены данные по дифракции обратных электронов. Сравнение полученных дифракционных изображений с данными, заложенными в компьютерную базу данных, позволило выбрать максимально близкие изображения, относящиеся к несколько отличающимся друг от друга моноклинным и тетрагональным структурам, параметры которых приведены в табл. 2 и 3 соответственно.

При этом общее соотношение моноклинных и тетрагональных фаз с уменьшением давления рабочего газа возрастало почти в 2 раза – с 3.4 до 5.9.

Таблица 2

Состав пленки Zr/Ti	Параметры моноклинной фазы			
	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	β, \dots°
52/48	5.7103	5.6961	4.1378	90.5
54/46	5.7691	5.7427	4.0890	90.5
52/48	5.7129	5.7073	4.1436	90.2
52/48	5.7220	5.7096	4.1365	90.5

Таблица 3

Состав пленки Zr/Ti	Параметры тетрагональной фазы, Å	
	a	c
52/48	4.0550	4.1098
52/48	4.0460	4.1394
52/48	4.0353	4.1312

В табл. 4 представлены результаты изменения соотношения моноклинной и тетрагональной фаз в зависимости от температуры отжига ($t_{\text{отж}} = 555 \dots 570$ °C) в пленках толщиной 300 нм, отожженных в атмосфере паров оксида свинца. Представленные данные свидетельствуют о том, что с увеличением $t_{\text{отж}}$ доля моноклинной фазы в пленках уменьшалась.

Таблица 4

Температура отжига, °C	555	560	570
Соотношение моноклинной и тетрагональной фаз	8.0	6.0	3.8

Аналогичное уменьшение доли моноклинной фазы наблюдалось в пленках PZT толщиной 1000 нм, у которых кристаллизация фазы перовскита происходила в процессе высокотемпературного отжига в воздушной атмосфере (табл. 5). В последнем случае формирование фазы перовскита происходило при более высоких температурах отжига из-за уменьшения содержания избыточного оксида свинца.

Таблица 5

Температура отжига, °C	580	600	620	650
Соотношение моноклинной и тетрагональной фаз	2.7	2.5	2.3	2.0

Таким образом, данные, представленные в табл. 4 и 5, говорят о том, что температура отжига пленок является важным параметром, изменение которого радикально сказывается на соотношении моноклинной и тетрагональной фаз в исследуемых пленках PZT. Анализ результатов, представленных в табл. 1, 4 и 5, позволяет сделать вывод о том, что основной причиной изменения соотношения фаз является изменение степени элементной неоднородности (атомов Zr и Ti) в тонкой пленке как по ее толщине, так и по площади. В литературе эффект элементного расслоения твердых растворов получил название «graded ferroelectrics» [9]. Данный эффект связан с существенным различием в температуре кристаллизации фазы перовскита цирконата свинца (около 600 °C) и титаната свинца (ниже 500 °C). Вследствие этого в реальных твердых растворах PZT, при всегда имеющейся элементной неоднородности в распределении атомов Zr и Ti, предпочти-

тельное зародышеобразование фазы перовскита будет происходить в нанобластях пленки, состав которых обогащен атомами титана. Увеличение температуры отжига будет приводить к увеличению скорости диффузии атомов Zr и Ti и усилению элементной неоднородности в пленке.

В соответствии с результатами работ [3]–[6], моноклинная фаза существует в узком интервале концентраций x (см. рисунок), не превышающем $\Delta x = 2\%$. Поэтому увеличение элементной неоднородности будет приводить к усилению фазового «расслоения» и росту устойчивости тетрагональной модификации сегнетоэлектрической фазы, что следует из наклонного характера границы раздела между моноклинной и тетрагональной фазами. Можно полагать, что при низких температурах отжига в процессе формирования фазы перовскита распределение атомов Zr (Ti) по площади и толщине тонкого слоя, сложившееся в процессе осаждения, будет сохраняться. Таким образом, рост $t_{отж}$ будет сопровождаться увеличением скорости диффузии атомов, увеличением степени неоднородности в распределении атомов Zr (Ti) в твердом растворе и, как следствие, уменьшением доли моноклинной фазы.

Увеличение содержания доли моноклинной фазы в пленках, осажденных при пониженном давлении рабочего газа, может быть вызвано повышением устойчивости моноклинной фазы с ростом концентрации атомов циркония, понижающей вероятность локального образования тетрагональной модификации фазы перовскита, свойственной твердым растворам с повышенным содержанием атомов титана.

Для пленок толщиной ≈ 1000 нм, выращенных при давлении рабочего газа 8 Па и отожженных при $t_{отж} = 600$ °С, были проведены измерения соотношения объемов, занимаемых моноклинной и тетрагональной модификациями сегнетоэлек-

трической фазы с ростом температуры (табл. 6). Как видно, увеличение температуры образцов приводит к существенному уменьшению моноклинной фазы, которая полностью исчезает при $t > 180$ °С. Полученные результаты согласуются с данными [3]–[6].

Таблица 6

Температура образца, °С	20	100	150	200
Соотношение моноклинной и тетрагональной фаз	3.3	2.1	1.1	0

Изменение давления рабочего газа (в диапазоне 8...2 Па) в процессе ВЧ магнетронного осаждения тонких пленок PZT позволило провести тонкое варьирование состава Zr/Ti (в пределах 1.5 %) в области морфотропной фазовой границы. Подобное изменение состава пленок может быть связано с различием в электрохимических потенциалах атомов циркония и титана.

При комнатной температуре и выше в исследованных пленках наблюдалось сосуществование двух модификаций – моноклинной и тетрагональной, перовскитовой фазы, соотношение между которыми изменялось с изменением состава и температуры отжига. Повышение температуры отжига пленок приводит к уменьшению доли моноклинной фазы в пользу ее тетрагональной модификации. Предполагается, что увеличение температуры, при которой происходит кристаллизация фазы перовскита, способствует увеличению элементной неоднородности (атомов циркония и титана) в объеме пленки и повышению устойчивости тетрагональной фазы. В пользу этой версии свидетельствует и рост доли моноклинной фазы с ростом концентрации атомов циркония в твердом растворе.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта №14-02-31776 и №13-02-12096 офи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Processing, Structure, Properties, and Applications of PZT Thin Films / N. Izyumskaya, Y.-I. Alivov, S.-J. Cho et al. // *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*. 2007. Vol. 32, № 3. P. 111–202.
2. Tagantsev A. K., Gerra G. Interface-induced phenomena in polarization response of ferroelectric thin films // *J. Appl. Phys.* 2006. Vol. 100. P. 051607.
3. A monoclinic ferroelectric phase in the $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ solid solution / B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1999. Vol. 74, № 14. P. 2059–2061.
4. Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskite $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ / B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane et al. // *Physical Review B*. 2000. Vol. 63. P. 014103.
5. Low symmetry phase in $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ epitaxial thin films with enhanced ferroelectric properties / L. Yan, J. Li, H. Cao, D. Viehland // *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 89. P. 262905.
6. Sheen D., Kim J.-J. Dielectric and polarization switching anomalies near the morphotropic phase boundary in $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ ferroelectric thin films // *Physical Review B*. 2003. Vol. 67. P. 144102.

7. Electron Backscatter Diffraction in Materials Science / A. J. Schwartz, M. Kumar, B. L. Adams, D. Field. New York: Springer, 2009. 403 p.

8. Nanometer scale crystallographic texture mapping of platinum and lead zirconate titanate thin films by electron backscatter diffraction / G. R. Fox, X. Han,

T. M. Maitland, M. D. Vaudin // J. of Materials Science. 2010. Vol. 45. P. 2991–2994.

9. Calame F., Muralt P. Growth and properties of gradient free sol-gel lead zirconate titanate thin films // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 90. P. 062907.

V. P. Pronin, A. G. Kanareykin
 Herzen state pedagogical university of Russia

I. P. Pronin, E. Yu. Kaptelov, S. V. Senkevich
 Ioffe Institute

V. T. Barchenko D. K. Kostrin
 Saint-Petersburg state electrotechnical university «LETI»

PHASE ANALYSIS OF THIN FERROELECTRIC $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ FILMS BY THE METHOD OF ELECTRON BACKSCATTER DIFFRACTION

By the method of electron backscatter diffraction the investigation of phase composition of the ferroelectric thin films of lead zirconate titanate (PZT), formed by two-stage technology (RF magnetron sputtering of ceramic targets and subsequent high-temperature annealing), depending on process conditions and temperature of heat treatment is carried out. It revealed the coexistence of two crystalline phases – monoclinic and tetragonal, and their correlation with different annealing temperatures.

Thin film PZT, electron backscatter diffraction, morphotropic phase boundary, monoclinic phase