

На правах рукописи
УДК 537.226

Сенкевич Станислав Викторович

**Особенности кристаллизации и сегнетоэлектрических свойств тонких
поликристаллических пленок цирконата-титаната свинца, полученных
двухстадийным методом**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург
2011

Работа выполнена на кафедре физической электроники федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена»

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук,
доцент
Анатолий Николаевич Броздниченко

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор
Андрей Александрович Рычков

кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник
Александр Витальевич Анкудинов

Ведущая организация: Тверской государственный университет

Защита состоится «09» июня 2011 г. в 16.00 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.199.21 в Российском государственном педагогическом университете имени А.И. Герцена по адресу: 191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48, корпус 3, ауд. 52.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена.

Автореферат разослан «___» _____ 2011 г.

Ученый секретарь совета
кандидат физико-математических
наук, доцент

Н.И. Анисимова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Основной интерес к изучению тонкопленочных сегнетоэлектриков связан с возможностью их применения в микроэлектронике в быстродействующих элементах статической и динамической памяти. В последнее время все большее приложение «интегрированные сегнетоэлектрики» находят в микроэлектромеханических системах (MEMS), инфракрасной (ИК) технике, в СВЧ-электронике. Основными материалами для большинства применений являются твердые растворы цирконата-титаната свинца $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (ЦТС).

Исследования показали, что структура и физические свойства тонкопленочных сегнетоэлектриков могут сильно отличаться от структуры и свойств их объемных аналогов. Различия связаны, в основном, с ориентирующим действием на тонкую пленку подложки или сформированных на подложке подслоев, механическим воздействием подслоев, электродов и подложки, химическим взаимодействием материала пленки с нижележащими подслоями и (или) подложкой. Свой вклад вносят размерные эффекты, отчетливо проявляющиеся при субмикронных толщинах пленок.

Значительное воздействие на физические свойства оказывает естественная гетерофазность ЦТС пленок, вызванная потерями свинца в процессе высокотемпературной кристаллизации перовскитовой фазы из-за аномально высокой летучести паров его оксида. Для восполнения потерь свинца его избыток в виде оксида вводят либо в керамическую мишень, при использовании вакуумных (физических) методов осаждения пленок, либо в химический (гельный) раствор. Полученные пленки представляют собой, как правило, гетерогенную смесь, состоящую из перовскитовых кристаллитов, в межкристаллитном пространстве которых располагается оксид свинца, концентрация которого зависит от температуры их отжига. На сегнетоэлектрические свойства пленок ЦТС, приготовленных, в первую очередь, с помощью химических методов, влияние могут оказывать и «следы» органических соединений в виде микровключений углерода, не до конца удаленных в результате пиролиза пленок. Предполагается, что инородные включения в тонких пленках могут быть ответственны также за пространственную неоднородность их сегнетоэлектрических свойств. До настоящего времени комплексных исследований изменения структуры и сегнетоэлектрических свойств с изменением концентрации инородных включений в пленках ЦТС, также как и изучения физических причин, приводящих к пространственной неоднородности свойств, проведено не было. Таким образом, получение подобных сведений может представлять как научный, так и практический интерес.

В связи с этим, **целью работы** являлось изучение особенностей образования фазы перовскита в поликристаллических тонких пленках ЦТС, полученных двухстадийным методом с использованием ВЧ магнетронного распыления, при наличии в пленках органических включений и избыточного оксида свинца, и их влияние на сегнетоэлектрические свойства пленок.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Провести сравнительные исследования перовскитовой структуры тонких пленок ЦТС полученных распылением керамической мишени ЦТС в присутствии дополнительного углеродного испарителя и без него, и прошедших высокотемпературную обработку при 530-580°C.
2. Адаптировать метод электронно-зондового рентгеновского микроанализа для определения состава тонких сегнетоэлектрических пленок ЦТС по толщине.
3. Изучить связь структурных изменений с сегнетоэлектрическими характеристиками выращенных пленок ЦТС с ростом температуры кристаллизации перовскитовой фазы, выявить причины и построить качественные модели, отражающие эти изменения.

Научная новизна работы.

1. Впервые исследована рекристаллизация перовскитовой фазы из слабоупорядоченной фазы в плотноупакованную <110>-текстуру в тонких поликристаллических пленках ЦТС. Показано, что эта трансформация связана с наличием включений углерода в пленках, наблюдалась в широком интервале температур отжига (530-580°C), сопровождалась уменьшением объема пленки и снижением шероховатости ее поверхности.
2. Разработана физическая модель, позволяющая качественно описать результаты рентгеновского элементного микроанализа, полученные при изменении угла падения зондирующего электронного луча.
3. Обнаружено необычное поведение эффективной диэлектрической проницаемости с ростом температуры кристаллизации пленок ЦТС, которое выражалось сначала в ее уменьшении до 1,5-2 раз, а затем в ее росте. Показано, что подобное поведение связано с миграцией свинца к поверхности пленки и образованием эффективного слоя оксида свинца нанометровой толщины, а затем с последующим испарением этого слоя.
4. Выявлена сильная пространственная неоднородность значений диэлектрической проницаемости, достигавшая 6 раз, при рекристаллизации перовскитовой фазы. Показано, что проявление подобной неоднородности обусловлено первородным характером процесса рекристаллизации.

Теоретическая значимость работы. Исследована природа эффекта рекристаллизации (изменения ростовой текстуры) перовскитовой фазы в тонких пленках ЦТС с ростом температуры отжига. Обнаружена связь между изменениями структуры и сегнетоэлектрических свойств тонких пленок, выявлена природа пространственной диэлектрической неоднородности. Полученные результаты позволяют оптимизировать процессы формирования тонких пленок ЦТС с заданными свойствами.

Практическая значимость работы. Полученные в работе новые результаты по выявлению пространственной диэлектрической неоднородности в тонких пленках ЦТС, изучению и установлению природы и причин, приводящих к этой неоднородности, позволяют разработать рекомендации по

способу ее устранения. Результатом работы является оптимизация условий получения структурно однородных пленок ЦТС с воспроизводимыми характеристиками, что способствует их применению в микроэлектронных устройствах различного функционального назначения. Наибольшее значение полученные результаты могут иметь при отработке химических методов получения тонких свинецсодержащих пленок со структурой перовскита, базирующихся на использовании органических соединений.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Основные потери свинца в пленках ЦТС в ходе высокотемпературного отжига происходят на фазовых границах пироклор-перовскит и при рекристаллизации перовскитовой фазы.
2. Рекристаллизация перовскитовой фазы в тонких пленках ЦТС происходит при наличии микровключений углерода и включает в себя следующие стадии:
 - а) миграцию по межзеренным границам углерода и свинца к поверхности пленки и образованием эффективного диэлектрического слоя оксида свинца на ее поверхности;
 - б) испарение с поверхности пленки продуктов окисления углерода и свинца;
 - в) образование пор на межкристаллитных границах;
 - г) перекристаллизацию перовскитовых зерен, инициированную порами, и приводящую к образованию розетчатой структуры;
 - д) зарастание пор при завершении кристаллизации плотной перовскитовой фазы.
3. Рекристаллизация фазы перовскита в тонких пленках ЦТС сопровождается:
 - а) уменьшением диэлектрической проницаемости, связанным с образованием нанослоя оксида свинца;
 - б) последующим ростом диэлектрической проницаемости, связанным с испарением оксида свинца с поверхности пленок;
 - в) дальнейшим ростом диэлектрической проницаемости с ростом пор;
 - г) уменьшением диэлектрической проницаемости до значений, характерных для 110-текстурированных пленок ЦТС по мере зарастания пор.
4. Диэлектрическая пространственная неоднородность, наблюдаемая при рекристаллизации фазы перовскита, определяется сомасштабностью размеров возникающих островков «плотной» перовскитовой фазы и размеров контактных площадок.

Достоверность и обоснованность результатов обеспечивается комплексной структурной характеристикой изучаемых образцов, использованием современных экспериментальных методик структурных и диэлектрических исследований, достаточным объемом экспериментальных данных и их воспроизводимостью, сопоставлением, где это возможно, результатов исследования с литературными данными, интерпретацией полученных результатов на основе современных модельных представлений физики конденсированного состояния.

Апробация результатов исследования. Основные результаты

диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и симпозиумах: Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел, Черногоровка, (РЭМ-2007, 4-7 июня 2007), (РЭМ-2009, 31 мая - 3 июня 2009). Международная научно-техническая конференция «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения», Москва, (Intermatic-2007, 23-27 октября 2007), (Intermatic-2008, 21-23 октября 2008), (Intermatic-2010, 23-27 ноября 2010). XI международная конференция "Физика диэлектриков" (Диэлектрики-2008), Санкт-Петербург, 3-7 июня 2008. XVIII всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XVIII), Санкт-Петербург, 9 – 14 июня 2008. 9-я Европейская конференция по применению полярных диэлектриков (ЕСAPD-9), Италия, Рим, 25-29 августа, 2008. Международная научно-техническая школа-конференция, Москва, (Молодые ученые-2008, 8-12 декабря 2008), (Молодые ученые - 2009, 8-10 декабря 2009). 6 (11) международный семинар по физике сегнетоэлектриков (ISFP-6), Воронеж, 22-25 сентября 2009.

Публикации: по теме диссертации опубликовано 11 работ, из них 6 – в журналах из списка ВАК.

Личный вклад автора. Автором выполнены все эксперименты по исследованию структуры, состава и морфологии тонких пленок ЦТС и измерению диэлектрических характеристик. Рентгеноструктурный анализ пленок выполнен научным сотрудником ФТИ им. А.Ф. Иоффе Н.В. Зайцевой. Обсуждение полученных результатов и построение физических моделей проведены вместе с научным руководителем А.Н. Броздниченко, доцентом кафедры теоретической физики и астрономии РГПУ им. А.И. Герцена В.П. Прониным, а также старшими научными сотрудниками лаборатории сегнетоэлектричества и магнетизма ФТИ им. А.Ф. Иоффе И.П. Прониным и Е.Ю. Каптеловым.

Структура и объем диссертации: Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка используемой литературы. Работа содержит 166 страниц сквозной нумерации, 79 рисунков, 4 таблицы. Список литературы включает 129 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, представлены цель работы, научная новизна, практическая значимость полученных результатов, научные положения, выносимые на защиту.

В первой главе «Особенности кристаллизации свинецсодержащих тонких сегнетоэлектрических пленок со структурой перовскита» проводится обзор работ, посвященных кристаллической структуре и фазовым состояниям свинецсодержащих твердых растворов $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$. Обосновывается выбор материалов подложки и нижнего электрода с учетом их ориентирующего действия. Освещен вопрос образования униполярного состояния в сегнетоэлектрических пленках. Рассматриваются особенности роста тонких пленок цирконата-титаната свинца, полученных различными

методами. Обсуждаются вопросы взаимосвязи кристаллического строения и диэлектрических параметров тонких сегнетоэлектрических пленок. На основе анализа литературных данных сформулированы основные задачи диссертационной работы.

Во второй главе «Формирование тонкопленочных сегнетоэлектрических конденсаторов и методы исследования структуры и сегнетоэлектрических свойств тонких пленок цирконата-титаната свинца» описывается получение и методы исследований тонких пленок цирконата-титаната свинца, изготовление тонкопленочных конденсаторных структур на их основе, обосновывается выбор состава мишени.

Пленки ЦТС изготавливались методом ВЧ магнетронного распыления керамической мишени и осаждались на кремниевые платинированные подложки в вакуумной установке типа «ОНИКС». В работе был использован двухстадийный метод получения тонких пленок, позволяющий обеспечивать перенос распыляемого материала на подложку без изменения соотношения атомов Ti и Zr, а также возможность варьировать содержание свинца и углерода. Осаждение проводилось при температуре $\approx 150^\circ\text{C}$, а последующий высокотемпературный отжиг осуществлялся на воздухе при $530\text{-}580^\circ\text{C}$. Состав мишени соответствовал $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46})\text{O}_3 + 10\%$ мол. PbO . Пленки осаждались в атмосфере рабочего газа $80\% \text{ Ar} + 20\% \text{ O}_2$ при наличии углеродного испарителя (режим «1») и без него (режим «2»).

Для проведения физических исследований изготавливались тонкопленочные конденсаторные структуры. В качестве сплошного нижнего электрода использовалась платина толщиной 80 и 150 нм с адгезионным подслоем TiO_2 толщиной $20\div 30$ нм. Толщина пленок ЦТС варьировалась от 300 до 500 нм. В качестве верхних электродов использовались платиновые контактные площадки размером от $120*120 \text{ мкм}^2$ до $300*300 \text{ мкм}^2$ и толщиной $60\div 80$ нм.

Для исследования структуры сегнетоэлектрических пленок использовались рентгеноструктурный анализ, оптический контроль фазового состояния, растровая электронная микроскопия, сканирующая зондовая микроскопия, электронно-зондовый рентгеновский микроанализ. Для изучения диэлектрических параметров тонких пленок применялись стандартные методы измерений диэлектрической проницаемости и потерь, C-V и P-V характеристик.

Точность полученных результатов обеспечивалась применением стандартных методик исследования структуры и сегнетоэлектрических свойств тонких пленок.

В третьей главе «Результаты структурных исследований тонких поликристаллических пленок цирконата-титаната свинца» представлены результаты исследования структуры тонких сегнетоэлектрических пленок ЦТС.

Показано, что характер кристаллизации перовскитовой фазы в пленках, осажденных в режимах «1» и «2», существенно различался. В тонких пленках ЦТС, сформированных в режиме «1», с ростом температуры отжига ($T_{\text{отж}}$) сначала наблюдалось образование слабоориентированной («рыхлой»)

модификации перовскитовой фазы (Pe-1). При дальнейшем повышении $T_{отж}$ происходила трансформация в перовскитовую («плотную») $\langle 110 \rangle$ -текстуру (Pe-2). Кристаллизация перовскитовой Pe-1 фазы в пироклорной (Py) матрице осуществлялась путем зарождения и концентрического разрастания островков новой фазы; аналогично происходила трансформация (рекристаллизация) из Pe-1 в Pe-2 фазу (рис. 1). Рекристаллизация фазы перовскита наблюдалась в

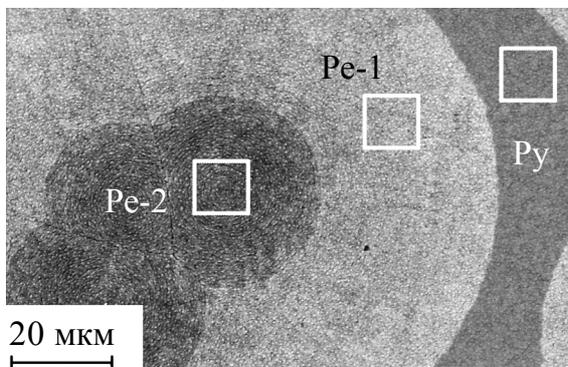


Рис. 1. Изображение ЦТС пленки, полученное на растровом электронном микроскопе EVO-40 в режиме вторичных электронов.

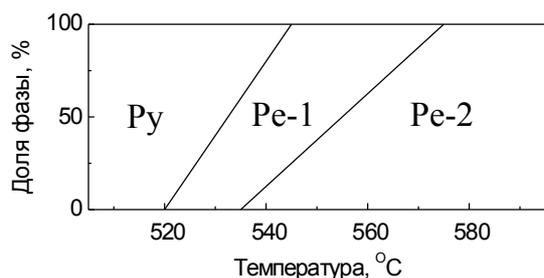


Рис. 2. Диаграмма состояний пленок ЦТС, сформированных в режиме 1.

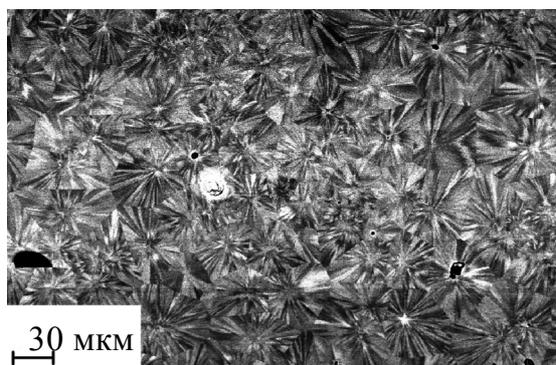


Рис. 3. Изображение розетчатой структуры пленки ЦТС, полученной в режиме «2» в растровом электронном микроскопе (обратно отраженные электроны).

широком интервале температур отжига ($T_{отж} = 535-570^\circ\text{C}$) (рис. 2), и завершалась образованием блочной структуры, состоящей из лучистых розеток (рис. 3).

Было обнаружено, что при рекристаллизации фазы перовскита по площади исследуемых образцов фиксировалась сильная неоднородность в соотношении площадей (и, соответственно, объемов), занимаемых фазами Pe-1 и Pe-2.

Согласно данным атомно-силовой микроскопии (АСМ) рекристаллизация перовскитовой фазы сопровождалась уплотнением пленки, величина усадки которой оценивалась в 5-7%, заметно снижалась шероховатость поверхности пленки (рис. 4). Ошибка измерения геометрических размеров в плоскости XY при сканировании области $50 \times 50 \text{ мкм}^2$ составляет 100 нм, а измерения Z координаты – 1 нм.

Иначе происходила кристаллизация фазы перовскита в пленках, сформированных в режиме «2». Во всем исследованном интервале температур отжига наблюдалось образование структуры, состоящей из конгломерата $\langle 110 \rangle$ -ориентированных лучистых розеток. Линейный размер этих розетчатых блоков с ростом $T_{отж}$ сначала уменьшался от 15-20 мкм до $\approx 5-10$ мкм, а затем вырастал до значений 35-45 мкм.

Для определения состава исследуемых в работе пленок использовался метод электронно-зондового рентгеновского микроанализа (ЭЗРМА). Измерения состава

проводились на растровом электронном микроскопе типа EVO-40 с приставкой INCA Energy SEM. Погрешность в определении интегрального состава тонких пленок ЦТС варьировалась в диапазоне от 0,6% для атомов свинца до 6% для примесного углерода.

Полученные данные показали, что соотношение атомов циркония и титана в распыляемой мишени и пленках оставалось неизменным. Содержание свинца в пленках ЦТС зависело от режимов осаждения и термообработки. Потери свинца были вызваны высокой летучестью его оксида в процессе термического отжига пленок. Оказалось, что с ростом $T_{отж}$ эти потери происходили неравномерно и были привязаны к областям пленки, где протекал

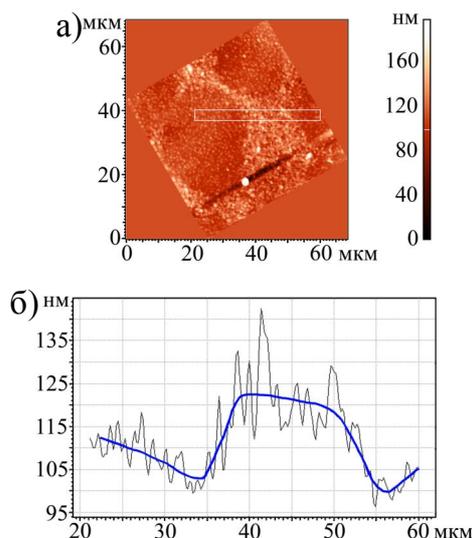


Рис. 4. АСМ изображение $\langle 110 \rangle$ -ориентированных Ре-2 островков в слабо-ориентированной Ре-1 матрице (а) и усредненный профиль поверхности выделенной области пленки (б).

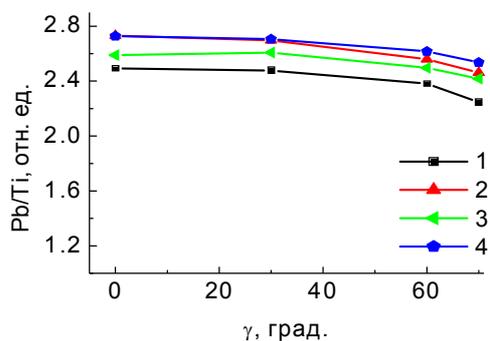


Рис. 5. Соотношения содержания атомов Pb/Ti в пленке, полученной в режиме «2», в зависимости от угла падения электронов γ при различных $T_{отж}$: 1 - $T_{отж} = 535^\circ\text{C}$, 2 - $T_{отж} = 545^\circ\text{C}$, 3 - $T_{отж} = 570^\circ\text{C}$, 4 - $T = 150^\circ\text{C}$.

либо фазовый переход пироклорперовскит, либо рекристаллизация перовскитовой фазы.

Для оценки изменения содержания атомов свинца в пленках, полученных в режиме «1», проводилось исследование участков пленки, площадь сканирования которых составляла $10 \times 10 \text{ мкм}^2$, отмеченных квадратами на рис. 1. Результаты показали, что при кристаллизации фазы перовскита из фазы пироклора происходит уменьшение содержания избыточного свинца в пленке на $\approx 6\%$, а при Ре-1 – Ре-2 трансформации - ещё на $\approx 4\%$.

Поскольку потери свинца в пленках происходят в результате миграции свинца или его оксида к свободной поверхности пленок и последующего испарения оксида свинца, важно было знать не только данные о суммарном содержании свинца в пленках, но и о его распределении по глубине. Для этого в работе анализировались ЭЗРМА спектры при вариации угла падения зондирующего электронного пучка к нормали к поверхности пленки в диапазоне 0-70 градусов. Основные эксперименты были проведены при энергии пучка $E_{п} = 12 \text{ кэВ}$.

На рис. 5 приведен график изменения соотношения содержания свинца и титана (Pb/Ti) в пленке в

зависимости от угла падения (γ) электронного пучка, характерный для большинства исследованных пленок и независимый от режима их формирования. В предположении, что содержание атомов титана в пленках остается постоянным, по изменению величины Pb/Ti от γ можно качественно судить об изменении содержания свинца по толщине пленки. Из рис. 6 видно, что с ростом γ величина Pb/Ti падала более чем на 10%. Еще сильнее изменялись величины O/Pb и O/Ti .

Для объяснения полученных зависимостей и подтверждения применимости предложенного подхода к определению изменения содержания свинца в пленках ЦТС по толщине, была разработана модель, в соответствии с которой учитывалось, что изменение интенсивностей характеристического излучения (по которым производилось вычисление содержания того или иного элемента) зависит от изменения распределения рассеянных электронов по энергиям при изменении угла падения зондирующего электронного пучка и сечения ионизации атомов, входящих в состав пленки. Было показано качественное согласие результатов измерения и выполненных расчетов.

С учетом данных модели было выявлено различное поведение Pb/Ti у пленок, сформированных в режиме «1» и «2», при вариации γ и $T_{отж}$ (рис.6).

В первом случае (рис. 6,а) наблюдалось интенсивное перемещение избыточного свинца к поверхности пленки и образование «эффективного» слоя PbO на поверхности пленки при $T_{отж} = 550^\circ C$. При дальнейшем росте температуры отжига падение Pb/Ti означало испарение оксида свинца с поверхности и, соответственно, уменьшение интегрального содержания свинца в пленках.

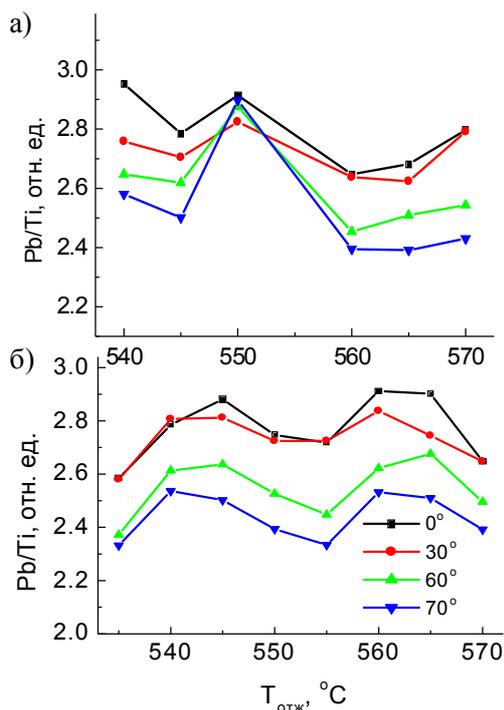


Рис. 6. Изменение соотношения содержания атомов Pb/Ti в пленках, полученных в режимах «1» (а) и «2» (б) при различных углах падения электронов (γ) в зависимости от $T_{отж}$.

Во втором случае (рис. 6,б) рост $T_{отж}$ выше пороговой температуры кристаллизации перовскитовой фазы приводил к увеличению интегрального содержания свинца в пленках (относительно его содержания в пленке, сформированной при $T_{отж} = 535^\circ C$). Усиление разницы в значениях Pb/Ti , полученных при углах $\gamma=0^\circ$ и $\gamma=70^\circ$, свидетельствовало о скапливании избыточного свинца или его оксида преимущественно в нижней части пленки. Уменьшение содержания свинца, связанное с миграцией к поверхности и испарением с поверхности оксида свинца наблюдалось только при приближении температуры отжига к $570^\circ C$. Причина подобного

поведения Pb/Ti с ростом $T_{отж}$ связывается с изменением разницы в скоростях ламинарного движения фазовой границы «пирохлор-перовскит» и миграции свинца по межкристаллитному пространству пленки, а минимум на зависимости Pb/Ti - с уменьшением линейных размеров перовскитовых блоков и, соответственно, увеличением площади каналов миграции свинца к поверхности пленки.

В четвертой главе «Диэлектрические свойства тонких пленок цирконата-титаната свинца» приведены результаты исследований диэлектрических свойств тонких сегнетоэлектрических пленок, полученных в режимах «1» и «2».

Зависимости диэлектрической проницаемости и потерь от температуры отжига тонких пленок, полученных в режимах «1» и «2», значительно

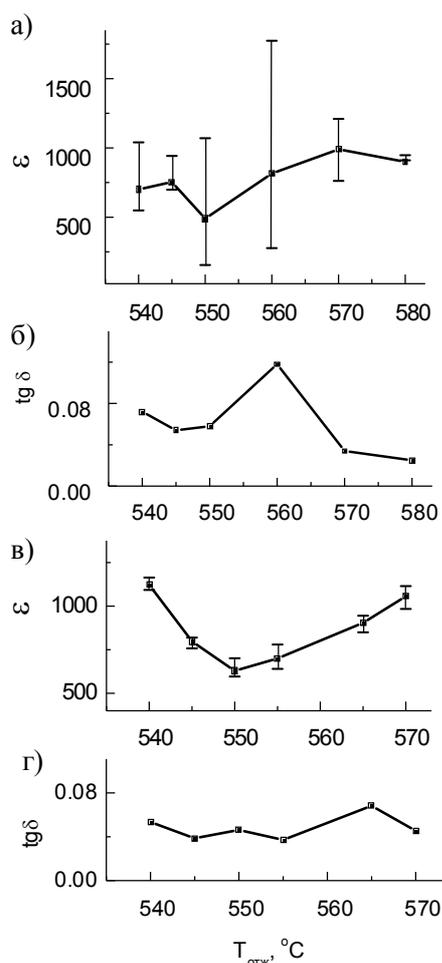


Рис. 7. Поведение диэлектрических параметров с ростом температуры кристаллизации в тонких пленках толщиной 500 нм, сформированных а) в режиме «1» б) в режиме «1», в) в режиме «2». Измерительная частота – 10 кГц.

отличались друг от друга. Погрешность определения диэлектрической проницаемости составляла 5%. Для пленок, полученных в режиме «1» при $T_{отж} = 540-545^\circ C$, эффективная величина диэлектрической проницаемости (ϵ_k) возрастала, достигая значений $\approx 700-800$ (рис. 7,а). При $T_{отж} = 545-550^\circ C$ наблюдалось уменьшение ϵ_k до величин ниже 500, после чего происходил ее резкий подъем. Сопоставление поведения ϵ_k со структурными изменениями, происходящими в пленках, показало, что изменения в величине ϵ_k происходили в том же температурном диапазоне, что и рекристаллизация перовскитовой фазы. В этом интервале $T_{отж}$ наблюдалась чрезвычайно большая (гигантская) пространственная диэлектрическая неоднородность (отмеченная «усами» на рис. 7,а) - разброс в значениях ϵ_k достигал 6 раз. При дальнейшем росте температуры отжига ($570-580^\circ C$) эффективная диэлектрическая проницаемость снижалась, достигая значений ≈ 900 . Диэлектрическая неоднородность также резко уменьшалась, и при $580^\circ C$ она не превышала 7-8%. Величина $\epsilon_k \approx 900$ для плотной модификации перовскитовой фазы в пленках существенно превышала величину $\epsilon_k \approx 750$, характерную для «рыхлой» перовскитовой структуры. Пленки в фазе Pe-1 имели высокие значения диэлектрических потерь ($tg \delta$), достигавших 7-

8% (рис. 7,б). Величина потерь проходила через максимум при $T_{отж} = 560^{\circ}\text{C}$, а затем, по мере завершения фазовой трансформации, достигала достаточно низких значений – 2-3%.

Иначе вела себя диэлектрическая проницаемость в пленках, сформированных в режиме «2» (рис. 7,в). Величина ϵ_k (≈ 1100) существенно превышала аналогичные значения для пленок, полученных в режиме «1». С ростом $T_{отж}$ величина ϵ_k , как и в первом случае, также снижалась, а при достижении $T_{отж} = 570^{\circ}\text{C}$ вновь возвращалась к значениям ≈ 1100 . Пространственная диэлектрическая неоднородность наибольших значений достигала при $T_{отж} = 550-555^{\circ}\text{C}$, но сама ее величина при этом не превышала 30%. В этих пленках сильного разброса в диэлектрических потерях не наблюдалось (рис. 7,г), но их значение было существенно выше, чем для плотноупакованной фазы пленок, полученных в режиме «1».

Сравнение частотных зависимостей диэлектрической проницаемости «рыхлой» Ре-1 и «плотной» Ре-2 модификаций перовскитовой фазы в интервале частот $10^2 - 10^6$ Гц показало, что в обоих случаях зависимости ϵ_k от частоты снижались линейно, но дисперсия ϵ_k в первом случае оказывалась значительно сильнее (рис. 8). По-видимому, основной вклад в частотную дисперсию ϵ_k вносит гетерогенный характер пленки, в максимальной степени проявляющийся в структуре и составе низкотемпературной модификации перовскитовой фазы.

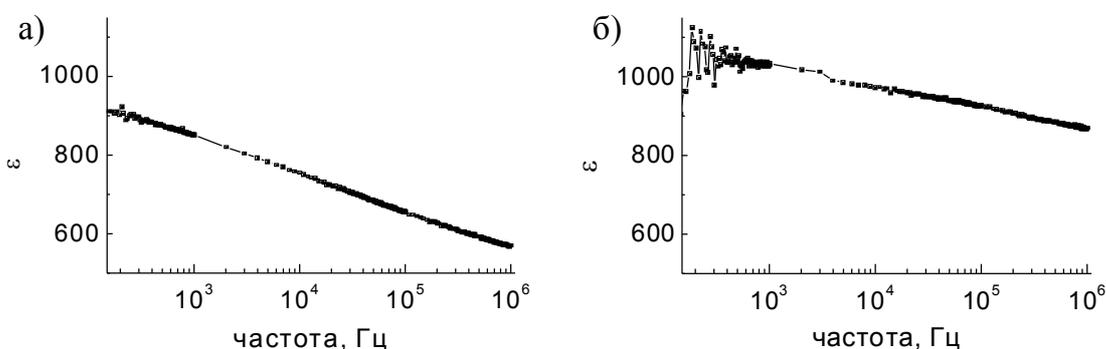


Рис. 8. Частотные зависимости эффективной диэлектрической проницаемости, полученные на образцах, приготовленных в режиме «1» при а) $T_{отж} = 540^{\circ}\text{C}$ и б) 570°C .

Петли диэлектрического гистерезиса, характерные для фазы Ре-2, отличались насыщенностью, относительно высокими значениями остаточной поляризации ($P_r \approx 17$ мкКл/см²) и симметричным видом, рис. 9,б-г. Петли, характерные для Ре-1 фазы, были менее насыщенными, с меньшей величиной остаточной поляризации ($P_r \approx 13$ мкКл/см²), рис. 9,а. Они были сдвинуты в сторону отрицательных напряжений, что означало присутствие в них встроенного электрического поля и остаточной макроскопической поляризации. Оценка величины встроенного поля давала значение $\sim 20-25$ кВ/см. В пленках, сформированных в режиме «1» с ростом $T_{отж}$ величина поля уменьшалась, и при температуре 570°C поле практически исчезало.

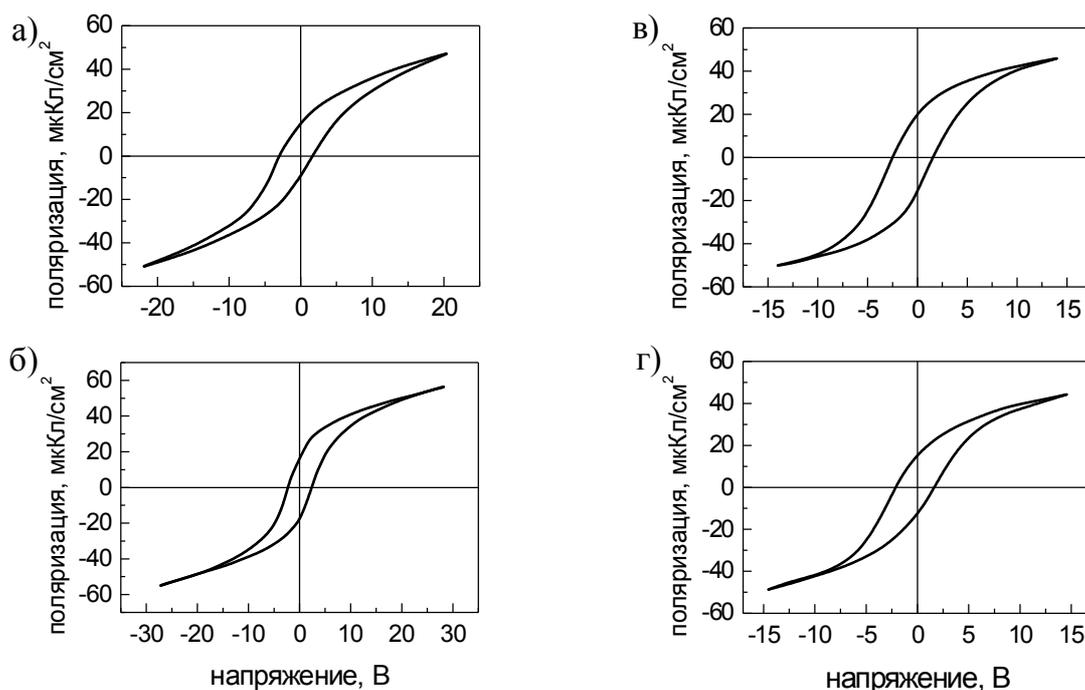


Рис. 9. Петли диэлектрического гистерезиса, снятые на образцах, полученных в режимах «1» (а-б) и «2» (в-г), отожженных при двух температурах отжига (при $T_{отж} = 540^{\circ}\text{C}$ и 570°C , соответственно).

Однако для пленок, приготовленных в режиме «2», встроенное поле сохранялось при всех температурах отжига.

Еще более наглядным выглядело асимметричное поведение реверсивных зависимостей диэлектрической проницаемости пленок, сохранивших избыточный оксид свинца в своем объеме (рис. 10,б) в отличие от пленок, состав которых в результате отжига был близок к стехиометрическому (рис. 10,а).

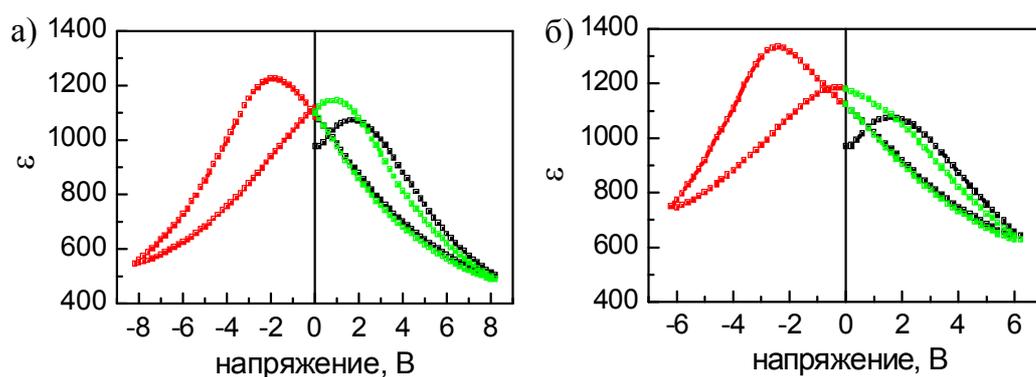


Рис. 10. Реверсивные зависимости диэлектрической проницаемости для пленок полученных в режиме «1» (а) и в режиме «2» (б). $T_{отж} = 570^{\circ}\text{C}$.

На основании полученных результатов была построена модель рекристаллизации перовскитовой фазы в тонкой пленке ЦТС, которая качественно описывала все этапы этого процесса:

- а) гетерогенную структуру, состоящую из перовскитовых зерен и

включений оксида свинца в межкристаллитном пространстве,

б) миграцию свинца и микровключений углерода к свободной поверхности и образование эффективного слоя оксида свинца на поверхности пленки и образования микропор в межкристаллитном пространстве,

в) испарение оксида свинца и оксидированного углерода.

г) переориентацию перовскитовых зерен и формирование $\langle 110 \rangle$ -ориентированной перовскитовой текстуры в виде лучистых розеток и зарастанием пор.

Основные результаты и выводы:

С привлечением широкого ряда диагностических и физических методов было проведено исследование особенностей кристаллизации и свойств поликристаллических пленок ЦТС, полученных двухстадийным методом на подложках Pt/TiO₂/SiO₂/Si в двух режимах, отличающихся друг от друга наличием или отсутствием углеродного испарителя в процессе осаждения пленок.

На основе полученных результатов можно сделать следующие выводы.

1. Характер кристаллизации перовскитовой фазы в пленках, осажденных в режимах «1» и «2», существенно различалась:
 - перовскитовые пленки, сформированные в режиме «1», отличались двумя модификациями перовскитовой фазы, первая из которых представляла собой слабоориентированную структуру, а вторая – плотно упакованную $\langle 110 \rangle$ -текстуру, состоящую из конгломерата лучистых розеток;
 - перовскитовые пленки, сформированные в режиме «2», кристаллизовались непосредственно в форме плотно упакованной $\langle 110 \rangle$ -текстуры.
2. Методом электронно-зондового рентгеновского микроанализа, использованным для определения состава тонких многокомпонентных пленок ЦТС и изменения состава по толщине, показано, что:
 - наибольшая скорость миграции свинца к поверхности пленки осуществлялась по межфазным границам – «пирохлор-перовскит» и между «рыхлая»-«плотная» модификации перовскитовой фазы.
 - с ростом $T_{отж}$ происходила миграция избыточного свинца в пленках к поверхности и его последующее испарение;
3. Разработана модель, позволяющая объяснить экспериментально наблюдаемое изменение соотношений интенсивностей рентгеновского спектра элементов пленки с изменением угла падения генерирующего электронного пучка.
4. Рекристаллизация перовскитовой фазы происходила только в присутствии микровключений углерода в пленках, наблюдалась в широком интервале температур отжига, сопровождалась уходом углерода и избыточного свинца из объема и с поверхности пленки, уменьшением объема пленки, и таким образом, обладала основными чертами, присущими фазовым переходам 1

рода.

5. Обнаружено, что в пленках, полученных как в режиме «1», так и «2» диэлектрическая проницаемость ϵ_k проходила через минимум с ростом температуры отжига. Причины такого поведения оказываются различными. В первом случае это связывалось с процессом миграции атомов свинца к поверхности тонкой пленки и образованием на ее поверхности эффективного слоя окисленного свинца с низкой величиной диэлектрической проницаемости. На пленках толщиной 500 нм толщина слоя оксида свинца оценивалась в ≈ 5 нм. Во втором случае снижение величины ϵ_k происходило из-за накопления избыточного оксида свинца на нижнем интерфейсе пленки, связанное с изменением соотношения скоростей латерального движения межфазной границы пироклор-перовскит и миграции оксида свинца к поверхности пленки.
6. При рекристаллизации фазы перовскита обнаружена сильная пространственная неоднородность значений диэлектрической проницаемости: при $T_{\text{отж}} = 560^\circ\text{C}$ разброс ее значений по площади достигал 6 раз. Появление аномально высоких значений ϵ_k связывалось с образованием пор на «межфазной» границе и формированием на порах объемного заряда.

Содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Пронин И.П., Каптелов Е.Ю., Климов В.А., Сенкевич С.В., Осипов А.В., Кукушкин С.А. Тонкопленочная структура на основе SiC-PZT: формирование и применения // “Intermatic-2007”. Материалы Межд. научно-технической конференции “Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения”, 23-27 октября 2007 г., М., МИРЭА, часть 1, с. 0,25/(0,1).
2. Сенкевич С.В., Каптелов Е.Ю., Пронин И.П., Пронин В.П. Исследование фазовой неоднородности в тонких пленках ЦТС с помощью атомно-силового микроскопа // Материалы XI Межд. конференции “Физика диэлектриков” (Диэлектрики-2008), 3-7 июня 2008 г., СПб, РГПУ им.А.И. Герцена, т.2, с. 0,25/(0,15).
3. Сергеева О.Н., Богомоллов А.А., Киселев Д.А., Каптелов Е.Ю., Сенкевич С.В., Пронин И.П. Аномальные петли пирозлектрического гистерезиса в тонких пленках ЦТС // Материалы XI Межд. конференции “Физика диэлектриков” (Диэлектрики-2008), 3-7 июня 2008 г., СПб, РГПУ им. А.И.Герцена, т.1, с. 0,25/(0,1).
4. **Пронин И.П., Каптелов Е.Ю., Сенкевич С.В., Климов В.А., Феоктистов Н.А., Осипов А.В., Кукушкин С.А. Тонкопленочная структура PZT/SiC на кремниевой подложке: структурные особенности и диэлектрические свойства // Письма в Журнал технической физики, 2008, т.34, вып.19, с. 0,44/(0,25).**
5. Сенкевич С.В. Применение атомно-силовой микроскопии для контроля поверхности тонких пленок с целью оптимизации процессов их формирования. // Материалы Межд. научно-технической школы-конференции «Молодые ученые-2008», МИРЭА, М. 8-12 декабря 2008, т.1 с.

0,25/(0,25).

6. Sergeeva O.N., Bogomolov A.A., Senkevich S.V., Kaptelov E.Yu., Pronin I.P., Kiselev D.A., Kholkin A.L. Abnormal pyroelectric and piezoelectric hysteresis loops in PZT thin films // *Integrated Ferroelectrics*, 2009, v.106, p. 0,56/(0,2).
7. Pronin I.P., Kaptelov E.Yu., Senkevich S.V., Sergeeva O.N., Bogomolov A.A., Kholkin A.L. Electrical properties of heterophase PZT thin films with excess lead oxide // *Integrated Ferroelectrics*, 2009, v.106, p. 0,8/(0,18).
8. Пронин И.П., Каптелов Е.Ю., Сенкевич С.В., Климов В.А., Зайцева Н.В., Шаплыгина Т.А., Пронин В.П., Кукушкин С.А. Особенности кристаллизации поликристаллических тонких пленок PZT, сформированных на подложке Si/SiO₂/Pt // *Физика твердого тела*, 2010, т.52, вып.1, с. 0,3/(0,2).
9. Пронин В.П., Сенкевич С.В., Каптелов Е.Ю., Пронин И.П. Особенности формирования перовскитовой фазы в тонких поликристаллических пленках Pb(Zr,Ti)O₃ // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2010, № 9, с. 0,37/(0,17).
10. Пронин И.П., Каптелов Е.Ю., Сенкевич С.В., Климов В.А., Шаплыгина Т.А., Пронин В.П. Трансформация перовскитовой фазы в процессе кристаллизации тонких пленок ЦТС // *Известия РАН, Серия Физическая*, 2010, т.74, №9, с. 0,19/(0,07).
11. Пронин И.П., Каптелов Е.Ю., Сенкевич С.В., Пронин В.П., Сергеева О.Н., Богомолов А.А. Природа диэлектрической неоднородности в тонких пленках PZT, сформированных на подложке Si/SiO₂/Pt // “Intermatic-2010”, *Материалы Межд. научно-технической конференции “Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения”*, 23-27 ноября 2010 г., М., МИРЭА, часть 2, с. 0,75/(0,3).