

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА
ПЛЕНОК ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА РАЗНОГО
ПРОЦЕНТНОГО СОСТАВА И РАЗНОЙ ТОЛЩИНЫ**

© 2016 г. А.С. СИДОРКИН, Л.П. НЕСТЕРЕНКО, А.А. СИДОРКИН,
А.Ю. ПАХОМОВ, Е.В.ВОРОТНИКОВ, С.В. СЕНКЕВИЧ*

Воронежский государственный университет,
*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург
e-mail: sidorkin@phys.vsu.ru

Введение

Интенсивное развитие микроэлектроники показало, что тонкопленочные структуры на основе цирконата-титаната свинца оказались не менее востребованы, чем их объемные аналоги. Более того, спектр их потенциальных применений с годами расширяется – от элементов энергонезависимой памяти и акустических устройств до мультиферроиков и СВЧ-устройств [1, 2]. Сегнетоэлектрические тонкие пленки цирконата-титаната свинца $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ (PZT) являются базовыми материалами для микроэлектромеханических приложений – микроактюаторов, акустических сенсоров, ИК-датчиков, магнитоэлектрических преобразователей [3,4]. Аномально высокие диэлектрические и электромеханические свойства PZT проявляются в области морфотропной фазовой границы (МФГ) при «х» ≈ 0.50 , разделяющей ромбоэдрическую и тетрагональную фазы.

В представленной работе проведено изучение температурных зависимостей диэлектрической проницаемости, токов переключения, связанных с ними характеристик переключения и исследования петель диэлектрического гистерезиса в пленках $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ различной толщины. Вместе с этим было исследовано влияние разного процентного состава в пленках цирконата – титаната свинца на значения внутреннего смещающего поля. Указанные исследования проводились путем анализа зависимостей токов переключения от величины приложенного переключающего поля.

Цель работы

Целью данной работы было исследование толщинных зависимостей значения точки Кюри, диэлектрических свойств, коэрцитивного и внутреннего поля смещения в пленках цирконата-титаната свинца разного процентного состава и разной толщины.

Методы исследования и получения пленок

Для проведения экспериментальных исследований влияния толщины пленок на их диэлектрические свойства в настоящей работе использовались пленки цирконата-титаната свинца с процентным соотношением титана и циркония $Ti/Zr = 50/50$, толщиной от 100 нм до 900 нм, полученные при помощи золь-гель технологии на подложках из монокристаллического кремния с подслоем платины Pt в качестве нижнего электрода (толщиной не более 500 нм) [5-7]. По данным рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН, CuK_{α} -излучение) синтезированные пленки имели структуру перовскита с ориентацией кристаллитов зависящей от толщины пленки: для более толстых пленок наблюдается различные направления ориентации кристаллитов, а с уменьшением толщины остается одно преимущественное направление.

Для электрических измерений термическим напылением через маску были нанесены верхние золотые Au электроды. Для определения температурной зависимости диэлектрической проницаемости пленок при помощи LCR-метра Instek LCR-819 измерялись емкости образцов. Частота измерительного сигнала составляла 1 кГц. Измерительное напряжение 0,1 В. Исследования зависимости диэлектрической проницаемости от температуры были проведены для пленок толщиной от 100 нм до 900 нм. Экспериментальное изучение переполяризационных характеристик пленок цирконата – титаната свинца осуществлялось при помощи методики Мерца, заключающейся в регистрации токов переключения под воздействием биполярных прямоугольных импульсов, и анализа петель диэлектрического гистерезиса с использованием модифицированной для тонких пленок схемы Сойлера-Тауэра с компенсацией проводимости.

Исследования влияния разного процентного состава в пленках цирконата – титаната свинца на значения внутреннего смещающего поля проводились на пленках одной и той же толщины, сформированных методом ВЧ магнетронного осаждения по двухстадийной технологии [8-10].

Эксперименты показали, что изменением технологических параметров ионно-плазменного осаждения (в частности посредством изменения давления рабочего газа) можно в относительно широких пределах изменять состав пленки в области морфотропной границы, а также варьировать избыточное содержание свинца (в виде его оксида) в тонкой пленке.

Основные исследования в работе проводились на образцах, осажденных при давлении рабочего газа 8 Па. В таких образцах атомное соотношение Zr/Ti соответствовало $\approx 53.5/46.5$. При снижении давления от 8 до 2 Па состав твердого раствора пленок сдвигался в сторону цирконата свинца приблизительно на 1.5 % в пределах области существования морфотропной фазы. Основные исследования при выполнении данного пункта исследований проводились на образцах, осажденных при давлении рабочего газа 8 Па. В таких образцах атомное соотношение Zr/Ti соответствовало $\approx 53.5/46.5$. При снижении давления от 8 до 2 Па состав твердого раствора пленок сдвигался в сторону цирконата свинца приблизительно на 1,5 % в пределах области существования морфотропной фазы.

Результаты исследований

Проведенные исследования показали, что для всех исследуемых пленок разной толщины характерно смещение точки Кюри в сторону высоких температур. Величина указанного смещения превышает десять градусов для указанного диапазона толщин, возрастая с уменьшением толщины пленки (табл. 1). При этом с уменьшением толщины пленок растет степень размытия фазового перехода, и уменьшаются абсолютные значения диэлектрической проницаемости.

Таблица 1

Температура фазового перехода для пленок $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$

Толщина пленки, нм	100	200	300	400	500	800
T_c , °C	410	350	305	275	250	240

Исследования коэрцитивного и внутреннего поля по петлям диэлектрического гистерезиса показали, что с уменьшением толщины пленок величина коэрцитивного поля растет обратно пропорционально толщине пленки. В частности, уменьшение толщины пленок от 900 нм до 600 нм и затем до 300 нм приводит к последовательному росту коэрцитивного поля от 68 до 94 и соответственно до 112 кВ/см. При уменьшении толщины пленки цирконата – титаната свинца от 900 нм до 300 нм внутреннее поле в пленке увеличивается от 23 до 40 кВ/см.

Изменение соотношения атомов Ti/Zr в синтезируемых пленках связано с изменением давления рабочего газа в аргон-кислородной плазме. Уменьшение давления рабочей газовой смеси от 8 до 2 Па приводило не только к возможности «тонкого»

варьирования состава пленок (рис. 1, а, кривая 1), но и к уменьшению избытка свинца (в виде его оксида) – с 4.3 до 1.9 % (рис. 1, а, кривая 2). В пленках, осажденных при давлениях рабочего газа 4 и 2 Па, доля фазы перовскита в виде отдельных островков не превышала 20–25% по площади (рис. 1, б, кривая 1). Это, по всей видимости, связано со снижением избыточного свинца в слое PZT (рис. 1, а), что приводило к локальному уменьшению концентрации атомов свинца ниже стехиометрического соотношения, при котором образование фазы перовскита становится невозможным. С ростом давления (в диапазоне 2...4 Па) наблюдалось ощутимое падение концентрации атомов титана, доля которых уменьшалась от 47,5 до 45,0 %. При дальнейшем увеличении давления в диапазоне 4...8 Па падение сменялось ростом доли титана до 46,5 % в составе твердого раствора цирконата - титаната свинца PZT.

Зависимость отношения $Pb/(Ti+Zr)$ с ростом давления представляла собой монотонно возрастающую кривую, начальное значение которой (при 2 Па) было существенно ниже стехиометрического состава твердого раствора PZT ($Pb/(Ti+Zr) = 0,93$), а конечное превышало стехиометрический состав на 25 % .

Кривая 2 на рис. 1, б отражает изменение соотношения М/Т в тонких пленках. Использование ДОЭ позволило провести сравнение полученных дифракционных картин с данными, заложенными в компьютерную базу данных, и выбрать максимально близкие картины, относящиеся к несколько отличающимся друг от друга моноклинным и тетрагональным структурам, параметры которых приведены в табл. 1. Кривая 2 на рис. 1, б отражает соотношение суммы объемов, занимаемых моноклинными фазами и тетрагональными фазами. Видно, что доля моноклинных фаз с уменьшением давления рабочего газа возрастала почти в два раза: с 3.4 до 5.9.

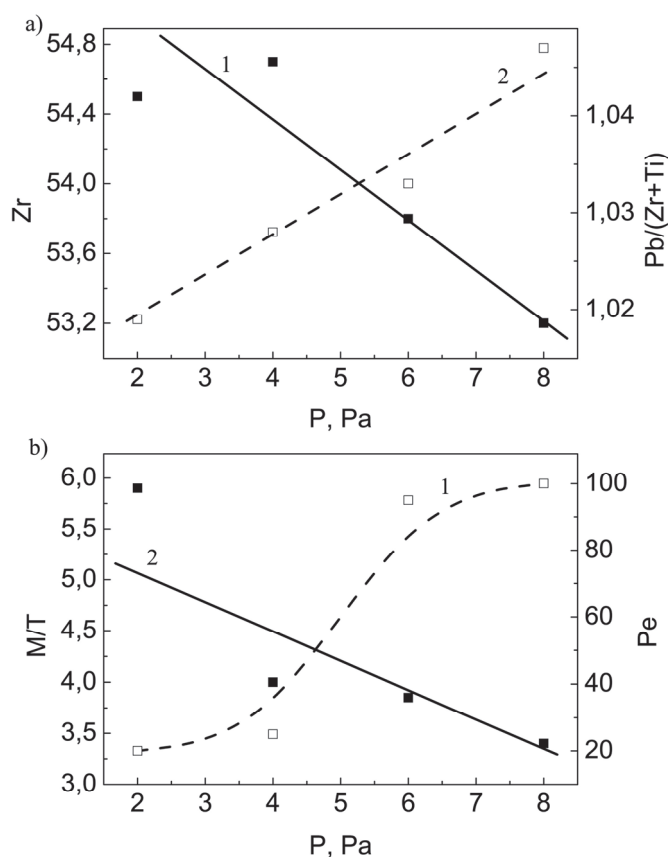


Рис. 1. Изменение состава (а), соотношения моноклинной и тетрагональной фаз и содержания фазы перовскита в тонких пленках PZT (б), осажденных при вариации давления рабочего газа и отожженных на воздухе.

Для определения внутреннего поля смещения в пленках цирконата-титаната свинца разного процентного соотношения Ti/Zr по токам переключения для того, чтобы

исключить влияние толщины пленок на значения внутреннего поля, были исследованы пленки, у которых менялся только процентный состав Ti и Zr, а толщина оставалась неизменной. Исследуя данные полевых зависимостей токов переключения было определено внутреннее поле смещения $E_{вн}$ в пленках цирконата-титаната свинца толщиной 1000 нм. Как видно из рис. 2 самое малое значение $E_{вн}$ наблюдается для пленок с соотношением Ti/Zr = 46,5/53,5 и давлении рабочего газа 8 Па и составляет 14 кВ/см. При уменьшении концентрации Ti до 45 % в пленках и давлении рабочего газа при их синтезе до 5 Па величина внутреннего поля возросла до 22 кВ/см и достигла максимального значения 23 кВ/см для пленок, синтезированных при давлении 4 Па. В дальнейшем для пленок, полученных при уменьшении давления рабочего газа до 2 Па и возрастании концентрации Ti до 47 %, значение $E_{вн}$ уменьшилось и стало равным 17 кВ/см при соотношении Ti/Zr = 47/53 при синтезе пленок.

Для сравнения, используя полевые зависимости токов переключения, было определено внутреннее поле смещения для пленок цирконата-титаната свинца, полученных по золь-гель технологии такой же толщины 1000 нм на подложке из монокристаллического кремния с процентным соотношением титана и циркония Ti/Zr = 50/50. Его значение составило 24 кВ/см, что сравнимо с максимальным значением $E_{вн}$ для пленок, синтезированных методом ВЧ магнетронного осаждения при давлении 4 Па и соотношении Ti/Zr = 45,2/54,8. Для данных пленок наблюдается зависимость внутреннего поля смещения от температуры отжига синтезируемых составов. С увеличением температуры отжига величина внутреннего поля смещения E_b уменьшается. Так, например, для пленок цирконата-титаната свинца отожженных при $T=550^{\circ}\text{C}$ и $T=650^{\circ}\text{C}$, значение $E_{вн}$ меняется почти на 30 процентов.

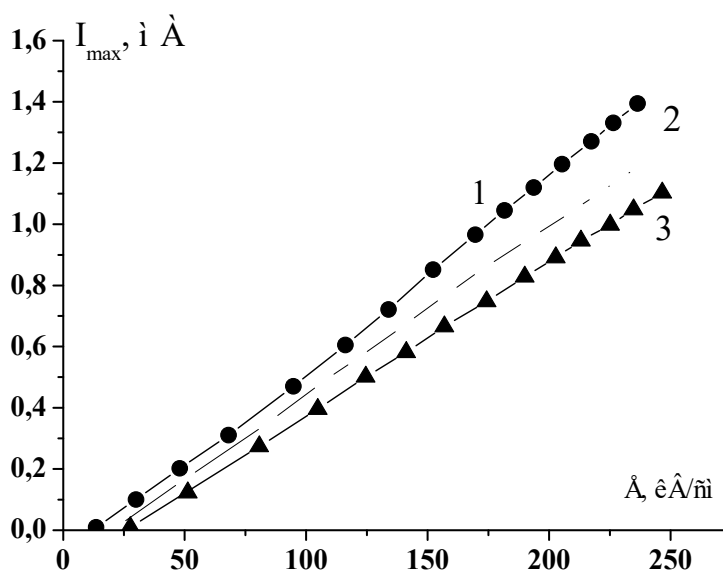


Рис. 2. Зависимости максимального тока переключения $i_{max}(E)$ от напряженности внешнего поля для пленок цирконата-титаната свинца толщиной 1000 нм с соотношением Ti/Zr: 1 - 46,5/53,5; 2 - 47/53; 3 - 45/55.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования диэлектрических свойств пленок цирконата-титаната свинца показали, что для всех исследуемых пленок с уменьшением толщины характерно смещение точки Кюри в сторону высоких температур. Величина указанного смещения превышает десять градусов для указанного диапазона толщин. По данным токов переключения и петель диэлектрического гистерезиса установлено, что величина коэрцитивного поля и внутреннего поля смещения растет обратно пропорционально толщине пленки. Закономерности, выявленные с использованием

петель диэлектрического гистерезиса, подтверждались результатами исследований токов переключения для пленок разной толщины. При этом изменения коэрцитивного поля пленок коррелировали со смещениями границы активационного и вязкого режимов на полевых зависимостях токов переключения. А изменения внутреннего поля смещения подтверждались смещением точки пересечения зависимости максимума тока переключения от приложенного поля с полевой осью: в материалах с внутренним смещающим полем указанные зависимости пересекают полевую ось не при нулевом приложенном поле, а при отличной от нуля величине, характеризующей внутреннее поле смещения.

Изменением технологических параметров ионно-плазменного осаждения (в частности посредством изменения давления рабочего газа) можно в относительно широких пределах варьировать состав пленки в области морфотропной границы, а также изменять избыточное содержание свинца (в виде его оксида) в тонкой пленке. Изменение давления рабочего газа (в диапазоне 8-2 Па) в процессе высокочастотного магнетронного осаждения тонких пленок цирконата-титаната свинца PZT позволило провести тонкое варьирование состава Zr/Ti (в пределах 1.5%) в области морфотропной границы. Исследуя данные полевых зависимостей токов переключения было определено, что внутреннее поле смещения $E_{вн}$ в пленках цирконата-титаната свинца зависит от процентного соотношения Zr и Ti.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта №16-32-50039-мол_нр и Российского научного фонда, проект № 14-12-00583.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Noheda B., Wu L., Zhu Y.* Low-temperature superlattice in monoclinic $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ // *Phys. Rev. B.* – 2002, v. 66, p. 060103.
2. *Noheda B., Cox D.E.* Bridging phases at the morphotropic boundaries of lead oxide solid solutions // *Phase Transitions.* – 2006, v. 79, is. 1–2, p. 5–20.
3. *Trolier-McKinstry S., Muralt P.* // *J. Electroceram.* – 2004, v.12, p. 7.
4. *Scott J.F.* // *Science.* – 2007, v.315, p. 954.
5. *Sidorkin A.S., Nesterenko L.P., and Pakhomov A.Yu.* Influence of Fatigue Processes on the Switching Currents in Lead Titanate and Lead Zirconate–Titanate Films // *Physics of the Solid State,* - 2012, v. 54, No. 5, p. 1008–1010.
6. *Sidorkin A.S., Nesterenko L.P., Sidorkin A.A., and Matveev N.N.* Effect of Sample Thickness on the Mobility of Domain Walls in Thin Ferroelectric Films of Lead Zirconate–Titanate and Lead Titanate // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics,* - 2013, v. 77, No. 8, p. 1038–1040.
7. *Sidorkin A.S., Nesterenko L.P., Pakhomov A.Yu., Darinskii B.M.* Domain Walls Creep in Thin Ferroelectric Films // *Ferroelectrics,* - 2015, v.476, Iss.1, p.34-39.
8. *Pronin I.P., Kaptelov E.Ju., Senkevich S.V., Klimov V.A., Zajceva N.V., Shaplygina T.A., Pronin V.P., Kukushkin S.A.* Osobennosti kristallizacii polikristallicheskih tonkih plenok PZT, sformirovannyh na podlozhke Si/SiO₂/Pt // *FTT,* - 2010, is. 52, v. 1, p. 124–128.
9. *Noheda B., Gonzalo J. A., Cross L. E., et. al.* // *Phys. Rev,* - 2000, v.61, p.867.
10. *Ledermann N., Muralt P., Baborowski J., et. al.* // *Sens. Actuators,* - 2003, v. 2, p. 105,162.