

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ТИТАНАТА СВИНЦА НА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ И СТРУКТУРЕ SiO_2/Si

© 2001 г. А.М. Ховив, О.Б. Яценко, В.А. Логачева, Ю.Ю. Якимова, Э.А. Долгополова

Воронежский государственный университет

Методами рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии проведено исследование влияния подложки на формирование тонких пленок титаната свинца. Способ синтеза заключался в отжиге в атмосфере кислорода последовательно напыленных магнетронным способом металлических слоев свинца и титана. Пленки титаната свинца синтезировали на двух типах подложек: монокристаллическом Si (100) и структуре SiO_2/Si при толщине оксида 300 нм. Показано, что формирование пленки титаната свинца тетрагональной структуры на подложках монокристаллического кремния происходит при $T=973$ К. Оксидирования при той же температуре тонкопленочной гетероструктуры Pb/Ti на подложке SiO_2/Si приводит к образованию пирохлорной фазы PbTi_2O_7 . Формирование титаната свинца тетрагональной структуры на оксиде кремния происходит при $T=1173$ К.

ВВЕДЕНИЕ

К числу перспективных материалов для принципиально новой функциональной электроники относятся тонкие пленки PbTiO_3 , проявляющие высокую остаточную поляризацию, низкое коэрцитивное поле, высокую диэлектрическую проницаемость, низкие диэлектрические потери, высокое пробивное напряжение, хорошие акустооптические характеристики [1-4]. Проблема получения пленок титаната свинца с заданными физическими свойствами усложняется необходимостью высокотемпературного нагрева для их кристаллизации при наличии в составе химически активных и летучих компонентов (например, свинца). Поэтому на первый план выдвигается изучение фазовых превращений, происходящих при термообработке, и исследование влияния подложки на стехиометрический состав, кристаллическую структуру и поверхностную морфологию этих пленок.

Известно, что нелинейные электрические (сегнетоэлектрические свойства) проявляют пленки титана свинца, кристаллизующиеся в структуре перовскита [5,6]. При физических методах осаждения перовскитные пленки титаната свинца можно получить только на подложках с кристаллографическими параметрами близкими к PbTiO_3 , например, на MgO (001) [7], SrTiO_3 (100) [8], или на подложках, мало отличающихся коэффициентами термического расширения, например, с платиновым покрытием: $\text{Pt}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ [9]. При химических методах осаждения металлорганических соединений для предотвращения диффузии свинца, приводящей к формированию на границе пленка – подложка моноклинной фазы PbTi_3O_7 с дефицитом свинца [10],

предлагается использовать либо быстрый термический отжиг, либо барьерные слои на границе пленка – подложка (например, слой TiO_2), либо осаждать пленки на монокристаллические подложки, в которые невозможна диффузия свинца [11-12]. В указанных выше методах в качестве исходных компонентов для синтеза титаната свинца используют уже готовые оксиды свинца и титана. В настоящей работе нами представлены результаты исследования влияния подложек монокристаллического (100) и окисленного кремния на фазовые превращения и микроструктуру пленок титаната свинца, синтезированных ранее описанным способом [13,14], основанном на твердофазном взаимодействии в атмосфере кислорода между напыленными магнетронным методом металлическими слоями свинца и титана.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки титаната свинца синтезировали на двух типах подложек: монокристаллическом кремнии марки ЭКЭФ-500 (100) и термически окисленном кремнии толщиной 300 нм, полученном на кремниевых подложках той же марки. На подложки методом магнетронного распыления в едином технологическом цикле последовательно наносили сначала слои металлического титана, а затем свинца толщиной ~ 500 нм. Отжиг тонкопленочных гетероструктур Pb/Ti/Si и Pb/Ti/SiO₂/Si осуществляли в печи резистивного нагрева в потоке кислорода со средним расходом 40 л/час. Для термообработки был выбран двухступенчатый отжиг при $T_1=473$ К и $T_2=973$ К в течение 10 мин.

Фазовый состав полученных образцов контролировали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-М (излучение Cu K α). Поверхностную

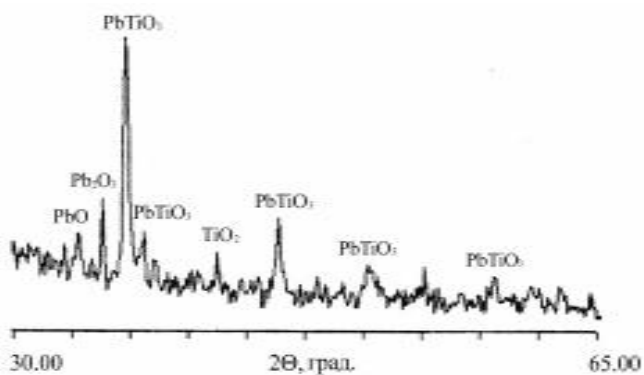


Рис. 1. Дифрактограмма тонкопленочной гетероструктуры Pb/Ti/Si после отжига в атмосфере кислорода при $T_1=473$ К, $T_2=973$ К в течение 10 мин

морфология пленок, границу раздела пленка – подложка и микроструктуру скола наблюдали растровой электронной микроскопией.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограмма пленки, полученной в результате отжига тонкопленочной структуры Pb/Ti/Si на поверхности монокристаллического кремния, представлена на рис. 1. Основной набор рефлексов соответствует тетрагональной фазе $PbTiO_3$: (101), (110), (111), (002), (102). Надо отметить, что при кратковременном отжиге в течение 10 мин ($T=973$ К) на дифрактограмме ос-

таются рефлексы, соответствующие оксидам свинца и один рефлекс незначительной интенсивности ($\sim 10\%$) принадлежит оксиду титана. На рис. 2а, б представлены данные электронной микроскопии поперечного скола и микрофотография поверхности пленки $PbTiO_3$ на подложке монокристаллического кремния. Толщина пленки составила 3280 нм (см. рис. 2 а), а средний размер зерен ~ 580 нм (см. рис. 2 б). Микрофотографии свидетельствуют о поликристаллической плотной (без кратеров и трещин) структуре пленки, в которой зерна имеют форму близкую к прямоугольной и ориентированы случайным образом. На границе раздела пленка-подложка присутствует переходный слой толщиной ~ 500 нм, отражающий процесс взаимной диффузии Ti в подложку, а Si в пленку титаната свинца. Отсутствие на дифрактограмме (рис. 1) рефлексов, отвечающих силицидным фазам титана, позволяет предположить, что переходный слой представляет собой твердый раствор Ti-Si.

При тех же условия отжиг тонкопленочной гетероструктуры Pb/Ti на подложках окисленного кремния (SiO_2/Si) формируются изотропные, без видимых границ зерен аморфные пленки, рис. 3а,б., толщиной 2800 нм. На микрофотографии поперечного скола (рис. 3 а) видна резкая граница между пленкой и окисленной подложкой. Отсутствие активирующего влияния кремния приводит к формированию пирохлор-

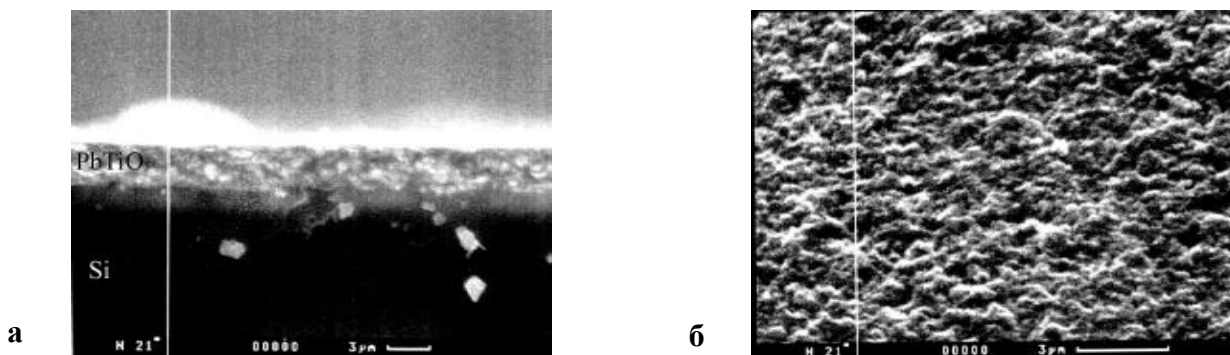


Рис. 2. Микрофотография поперечного скола (а) и фронтальной поверхности (б) тонкопленочной гетероструктуры Pb/Ti/Si после отжига в атмосфере кислорода при $T_1=473$ К, $T_2=973$ К в течение 10 мин

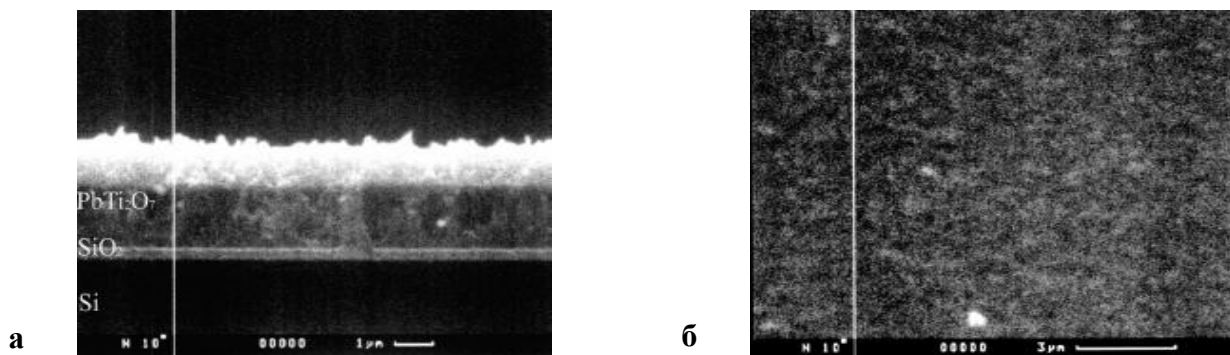


Рис. 3. Микрофотография поперечного скола (а) и фронтальной поверхности (б) тонкопленочной гетероструктуры Pb/Ti/SiO₂/Si после отжига в атмосфере кислорода при $T_1=473$ К, $T_2=973$ К в течение 10 мин

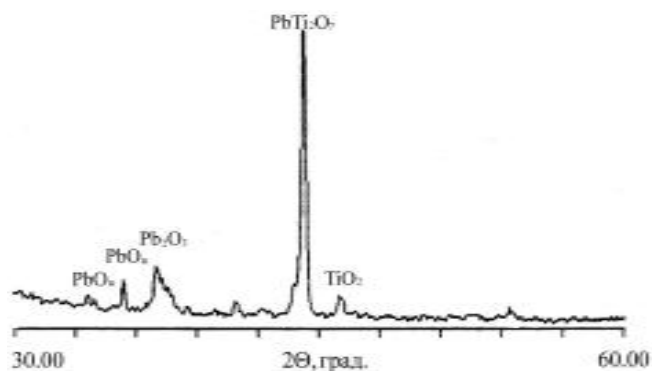


Рис. 4. Дифрактограмма тонкопленочной гетероструктуры Pb/Ti/SiO₂/Si после отжига в атмосфере кислорода при T₁=473 К, T₂=973 К в течение 10 мин

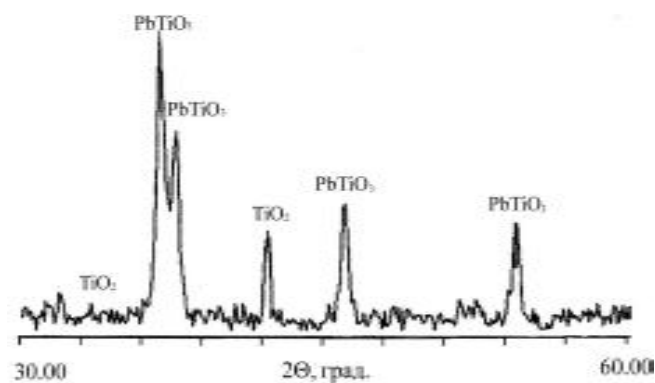


Рис. 5. Дифрактограмма тонкопленочной гетероструктуры Pb/Ti/SiO₂/Si после отжига в атмосфере кислорода при T₁=473 К, T₂=973 К, T₃=1173 К в течение 10 мин

ной структуры пленки титаната свинца, как видно из дифрактограммы, представленной на рис. 4. Среди дифракционных пиков оксидов свинца и титана, основной по интенсивности пик принадлежит PbTi₂O₇ (311). Дополнительный отжиг в течение 10 мин при T=1173 К дает возможность получить пленки PbTiO₃ тетрагональной структуры: (101), (110), (111), (200), см. рис. 5. На дифрактограмме этого образца присутствуют 2 линии, относящиеся к рутилу, причем линия d=2,486 Å значительной интенсивности. Вероятно, при T=1173 К титан активно взаимодействует с SiO₂ с образованием оксида титана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования установлено, что процесс взаимодействия в тонкопленочной гетероструктуре титан-свинец существенно зависит от типа подложки. При отжиге в атмосфере кислорода структур Pb/Ti/Si обнаружено формирование поликристаллической пленки PbTiO₃ с размером зерен до 500 нм. В случае оксидирования тонкопленочной гетероструктуры Pb/Ti/SiO₂/Si присутствие слоя SiO₂ приводит к формированию аморфной пироклорной фазы PbTi₂O₇, а кристаллизация пленки PbTiO₃ тетрагональной структуры происходит в результате до-

полнительной термообработки в потоке кислорода при T=1173 К. Вероятнее всего, это связано с ориентирующим влиянием монокристаллического кремния на структуру пленки титаната свинца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dogheche E., Remiens D. Deposition and Optical Characterization of Lead-Based Ferroelectric Films for Integrated Optics // *Integrated Ferroelectrics*. 1999. V. 25. № 1. P. 71-82.
2. Ren T., Zhang L., Liu L. et al. Electrical Properties of a Silicon-Based PT/PZT/PT Sandwich Structure // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2000. V. 33. № 15. P. L77-L79.
3. Okada A. Some Electrical and Optical Properties of Ferroelectric Lead-Zirconate, Lead-Titanate Thin Films // *J. Appl. Phys.* 1997. V. 48. № 7. P. 2905-2909.
4. Pontes F.M., Rangel J.H.G., Leite E.R. et al. Low Temperature Synthesis and Electrical Properties of PbTiO₃ Thin Films Prepared by the Polymeric Precursor Method // *Thin Solid Films*. 2000. V. 366. P. 232-236.
5. Byun C., Jang J. W., Lee B. W. Correlation Between the Domain Structure and Ferroelectricity in PbTiO₃ Thin Films // *Mater. Lett.* 1998. V. 34. P. 308-311.
6. Wasa K., Haneda Y., Sato T. et al. Single Domain/Single Crystal Ferroelectric PbTiO₃ Thin Films // *Proceedings of IEEE Ultrasonics Symposium*. 1998. V. 1. P. 619-624.
7. Kim S., Park Y., Kang Y. et al. Ferroelectric Domains in Epitaxial PbTiO₃ and BaTiO₃ Thin Films on MgO (100) // *Thin Solid Films*. 1998. V. 312. P. 249-253.
8. Wasa K., Haneda Y., Satoh. T. et al. Sputtering Deposition of Perovskite Thin Films with Atomic-Scale Controlled Surface // *Applied Surface Science*. 1997. V. 121-122. P. 152-155.
9. Chang C.C. Effect of Annealing on PbTiO₃ Thin-Films Quality Improvement // *Thin Solid Films*. 1997. V. 311. P. 304-309.
10. Urlacher C., Marty O., Plenet J.C. et al. Structural and Microstructural Analyses of Sol-Gel Lead Titanate Optical Planar Waveguides // *Thin Solid Films*. 1999. V. 349. P. 61-66.
11. Yoon Y.S., Yom S.S., Kim T.W. et al. Improvement of the Crystallinity in PbTiO₃ Films Grown on Indium Tin Oxide-coated Glass by Metalorganic Chemical Vapor Deposition Using the Continuous Cooling Process // *Applied Surface Sci.* 1996. V. 93. P. 285-289.
12. Byun C., Jang J.W., Cho Y.J. et al. Low Temperature Synthesis of PbTiO₃ Thin Films by MOCVD without Carrier Gas // *Thin Solid Films*. 1998. V. 324. P. 94-100.
13. Сидоркин А.С., Сигов А.С., Ховив А.М. и др. Получение и свойства тонких сегнетоэлектрических пленок титаната свинца // *ФТТ*. 2000. Т. 42. Вып. 4. С. 727-732.
14. Ховив А.М., Сидоркин А.С., Яценко С.О., Яценко О.Б. Получение пленок титаната свинца, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами // *Неорган. материалы*. 1998. Т. 34. № 4. С. 462-463.