

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР В СИСТЕМЕ ЦИРКОНИЙ – ТИТАН – СВИНЕЦ – КИСЛОРОД

И.Е. Шрамченко

Воронежский государственный университет

Проведены экспериментальные исследования по определению взаимосвязи между условиями синтеза, термообработки и фазовым составом пленок, полученных методом магнетронного напыления на пластины монокристаллического кремния.

Исследованы температурно-временные закономерности формирования оксидных пленок на поверхности монокристаллического кремния, а также проведено изучение фазового состава полученных структур. Формирование пленки цирконата-титаната свинца в процессе отжига тонкопленочной структуры Si/Zr, Ti/Pb, в которой пленки твердого раствора Zr-Ti получали из составной мишени, происходит при температуре 873 К.

Методом рентгенофазового анализа было установлено, что наряду с оксидами металлов в пленках образуется твердый раствор цирконата-титаната свинца $Pb(Zr_{0,47}Ti_{0,53})O_3$.

Показано, что состав, структура тонких оксидных слоев исследуемых объектов зависят от условий синтеза, отжига и концентрации компонентов.

ВВЕДЕНИЕ

Тонкопленочные структуры на основе оксидов циркония, титана и свинца представляют значительный научный интерес. В зависимости от условий формирования они могут проявлять широкий набор электрофизических свойств. Твердые растворы цирконата-титаната свинца (ЦТС) находят универсальное применение при создании интегральных схем любого назначения [1]. Сегнетоэлектрические пленки ЦТС широко используют в микроэлектронике (например, энергонезависимых устройствах памяти). В основе технологии получения тонкопленочных твердых растворов лежат различные методы: химическое осаждение из растворов и газовой фазы, золь-гель процесс, магнетронное напыление. Важным этапом формирования пленок является кристаллизация. Для этого используют изотермический или быстрый термический отжиг при температурах от 473 до 1023 К [1-6]. В качестве подложек используют различные материалы: платинизированные пластины кремния (111) с адгезионным подслоем титана [2,5], предварительно окисленный монокристаллический кремний [4,6], ситалл [6]. Протекание кристаллизации и электрические свойства тонкопленочных цирконата-титаната свинца связывают с избытком свинца или оксида свинца порядка 5-30 ат.% для

компенсации потерь в пленке при отжиге [1-6]. Пленка кристаллизуется из аморфного состояния с образованием фазы перовскита, которая обладает сегнетоэлектрическими свойствами, через промежуточную фазу со структурой пирохлора [1-4].

Для успешного использования материалов на основе тонких пленок необходимо исследование физико-химических процессов, протекающих во время их получения, а также изучение состава и структуры полученных материалов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве подложек для исследований использованы пластины монокристаллического кремния марки ЭКЭФ-20 (100). Осаждение пленок осуществляли в вакуумной установке методом магнетронного напыления при остаточном давлении $0,267 \cdot 10^{-2}$ Па, рабочий газ – аргон напускали до давления 0,253 Па. В качестве материала катода использовали составную мишень, изготовленную из циркония с добавлением титановых пластин размером 5x5 мм и толщиной 1 мм. Для получения исходных металлических пленок циркония-титана толщиной около 0,4 мкм осуществляли магнетронное напыление при напряжении разряда $U = 820-890$ В, ток разряда $I = 0,7$ А, скорость напыления – 66,7 нм/с. После напыления все образцы имели равномерную зеркальную поверхность. Для получения однородности тонкопленочных образцов твердых растворов цирконий – ти-

тан проводился трехступенчатый гомогенизирующий отжиг в установке вакуумного отжига при остаточном давлении $0,134 \cdot 10^{-2}$ Па. Время отжига на каждой ступени составляло 60 минут, отжиг осуществлялся при температурах 473 К, 573 К и 673 К. Пленки свинца толщиной 0,5 мкм получали при напряжении разряда $U = 470$ В, ток разряда $I = 0,25$ А, скорость напыления свинца 200 нм/с.

Методом микрорентгеноспектрального анализа определили, что в тонкопленочной структуре соотношение циркония и титана составляет 47/53 ат. %.

Эксперименты по оксидированию тонкопленочных структур цирконий – титан – свинец проводили при атмосферном давлении в потоке сухого кислорода в реакторе печи резистивного нагрева, применяя многоступенчатый отжиг в интервале температур от 473 К до 873 К. Методика заключалась в последовательной термической обработке напыленных образцов в течение десяти минут при различной температуре.

Состав и микроструктуру тонких пленок исследовали методом рентгенофазового анализа на установке ДРОН – 3М (излучение $Co K_{\alpha}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе были получены пять составов с различным содержанием циркония и титана. Для формирования пленок, проявляющих нелинейные свойства, интерес представляли структуры с содержанием циркония и титана в соотношении 47:53 ат. %.

Для исследования фазовых превращений проводили многоступенчатый отжиг в атмосфере кислорода. Напыленные образцы подвергались последовательной термической обработке при температурах 473, 673, 773, 873 К в течение 10 минут на каждом этапе. Для исследований рентгеноструктурных характеристик частично отожденных пленок снималась дифракционная картина в интервале углов от 30° до 45° при комнатной температуре.

На рис. 1 (а,б) можно наблюдать, что на исходном и отожденном при 473 К образцах, присутствуют только линии свинца. Линии, соответствующие цирконию и титану, из-за мелкокристаллической структуры напыляемых металлов, отсутствуют. При температуре 673 К (рис. 1 в) происходит формирование оксидов $PbO_{(кр)}$, $ZrO_{2(мон)}$. Повышение температуры до 773 К приводит к появлению линий, соответствующих оксидам $PbO_{(ж)}$, $TiO_{2(анат)}$ и $PbTi_3O_7$, пирохлорной структуры, сохраняются линии $PbO_{(кр)}$ и $ZrO_{2(мон)}$ (рис. 1 г). При температуре 873 К в данной системе появляется ли-

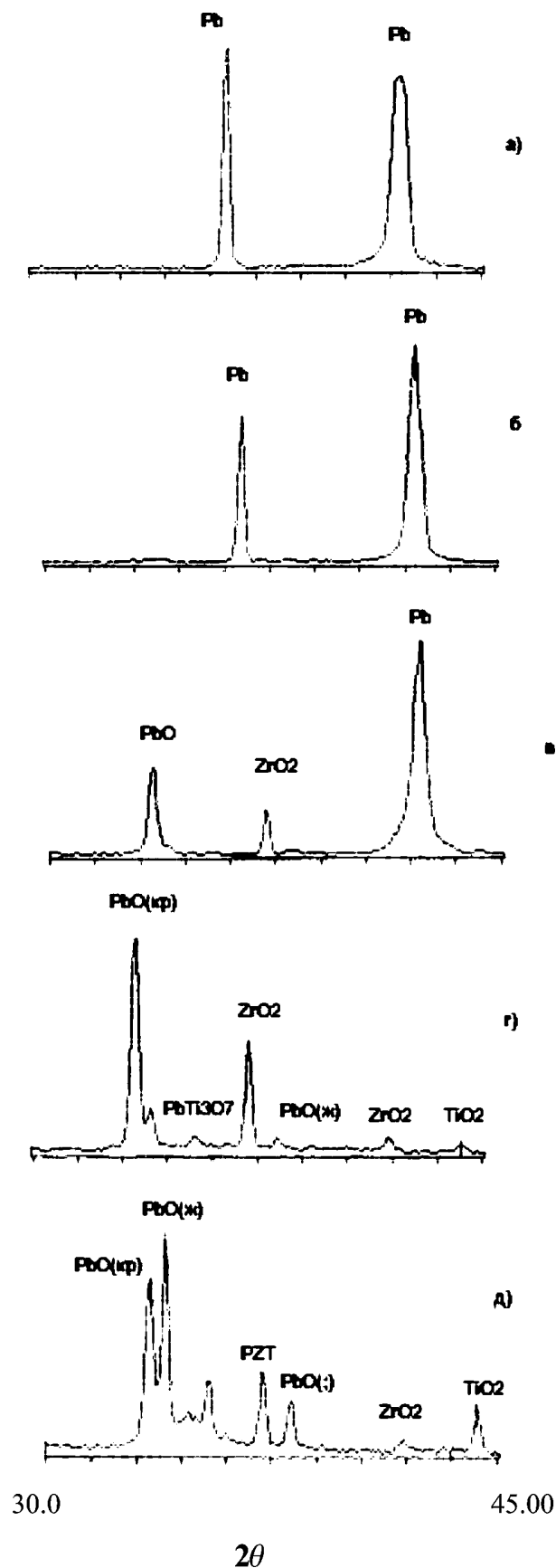


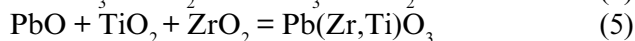
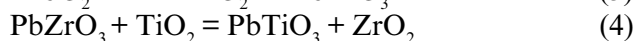
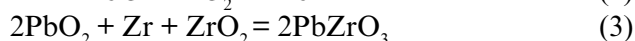
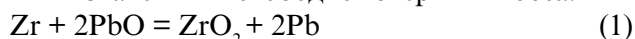
Рис. 1. Дифрактограммы исходной структуры $Si/Zr_{0,47}Ti_{0,53}/Pb$ (а) и пленок после отжига при температурах: 473 К (б), 673 К (в), 773 К (г), 873 К (д)

Результаты рентгенофазового анализа оксидирования тонкопленочных структур $\text{Si}/\text{Zr}_{0,47}\text{Ti}_{0,53}/\text{Pb}$

Температура оксидирования, К	Время оксидирования, мин	Преобладающая фаза	Следы фаз, присутствующих в образце
исходный	-	Pb	
473	10	Pb	
673	10	Pb, $\text{PbO}_{(\text{кр})}$	$\text{ZrO}_{2(\text{мон})}$
773	10	$\text{PbO}_{(\text{кр})}$, $\text{ZrO}_{2(\text{мон})}$	$\text{PbO}_{(\text{ж})}$, $\text{TiO}_{2(\text{анат})}$, PbTi_3O_7
873	10	$\text{PbO}_{(\text{кр})}$, $\text{PbO}_{(\text{ж})}$, PbTi_3O_7 , $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (101)	$\text{TiO}_{2(\text{анат})}$, $\text{ZrO}_{2(\text{мон})}$

ния твердого раствора перовскитовой структуры $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,47}\text{Ti}_{0,53})\text{O}_3$ (рис. 1 д).

Таким образом, процесс формирования сложной оксидной пленки начинается с образования оксидов свинца. С увеличением температуры возможны взаимодействия металлических циркония и титана с оксидами свинца через промежуточные стадии, а также прямое взаимодействие оксидов металлов с образованием цирконата-титаната свинца. Эти процессы можно описать следующими превращениями, которые характеризуются отрицательными значениями свободной энергии Гиббса:



В таблице 1 представлены результаты фазовых превращений при многоступенчатом отжиге тонкопленочной структуры $\text{Si}/\text{Zr}_{0,47}\text{Ti}_{0,53}/\text{Pb}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволили проследить последовательность фазовых превращений в тонкопленочной структуре Zr-Ti-Pb в процессе многоступенчатого отжига в потоке кислорода.

Формирование пленки цирконата-титаната свинца в процессе отжига тонкопленочной структуры $\text{Si}/\text{Zr},\text{Ti}/\text{Pb}$, в которой пленки твердого раствора Zr-Ti получали из составной мишени заданного состава, происходит при температуре 873 К.

Методом РФА было установлено, что наряду с оксидами металлов в пленках образуется твердый раствор цирконата-титаната свинца $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,47}\text{Ti}_{0,53})\text{O}_3$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю.Я. Томаицкий. Пленочные сегнетоэлектрики. М. Радио и связь. 1984. С. 192.

2. В.В. Леманов, Г.Н. Мосина, Л.М. Сорокин, С.В. Штельмах, В.К. Ярмаркин Структура поверхностных слоев сегнетоэлектрических тонких пленок цирконата-титаната свинца (ЦТС)//ФТТ. 1996. Т. 38. № 10. С. 3108-3115.

3. Liu Y., Phule P.P.. Sequence of phase formation in chemically derived ferroelectric lead zirconate titanate $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,4}\text{Ti}_{0,6})\text{O}_3$ thin films // J.Amer.Ceram.Soc., 1997. V. 80. № 9. p. 2410-2412.

4. В.К. Ярмаркин, С.П. Тесленко. Диэлектрическая релаксация в тонкопленочных структурах металл-сегнетоэлектрик PZT-металл //ФТТ. 1998. Т. 40. № 10. С. 1915-1918.

5. В.Я. Шур, Е.Б. Бланкова, А.Л. Субботин, Е.А. Борисова, А.В. Баранников Кинетика фазовых превращений при термическом отжиге в тонких золь-гель-пленках PZT //ФТТ. 2001. Т. 43. № 5. С. 869-873.

6. И.П. Пронин, Е.Ю. Коттелов, Е.А. Тараканов, Т.А. Шапльгина, В.П. Афанасьев, А.В. Панкрашкин Самополяризация и миграционная поляризация в тонких пленках цирконата-титаната свинца //ФТТ. 2002. Т. 44. № 4. С. 739-744.