

На правах рукописи

Канарейкин Алексей Геннадьевич

**СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНАТА
ТИТАНАТА СВИНЦА**

Специальность: 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

**Санкт-Петербург
2018 г.**

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

Научный руководитель доктор физико-математических наук, профессор **Пронин Владимир Петрович**

Официальные оппоненты: **Жигалина Ольга Михайловна**
доктор физико-математических наук, профессор, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, ведущий научный сотрудник лаборатории электронной микроскопии

Силибин Максим Викторович
кандидат технических наук, доцент, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», доцент кафедры материалов функциональной электроники

Ведущая организация федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет»

Защита состоится 14 декабря 2018 г. в 15:30 час. на заседании диссертационного совета Д 212.263.09 при ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый переулок, 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Тверского государственного университета по адресу: 170100, г. Тверь, ул. Володарского, 44а и в сети Интернет на сайте Тверского государственного университета <http://dissertations.tversu.ru/>

Автореферат разослан _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.263.09

Е.В. Барабанова

Общая характеристика работы

Актуальность исследования.

Бурно развивающаяся отрасль микроэлектронных устройств предъявляет высокие требования к функциональным материалам, применяемым в ней. Значительную долю этой области занимают тонкопленочные оксидные сегнетоэлектрики, поскольку они обладают высокими электрофизическими характеристиками, которые и определяют области их применения в таких устройствах как датчики давления, акселерометры, микрофоны, манипуляторы, медицинские ультразвуковые преобразователи, микроволновые тюнеры, энергонезависимая память, электрооптические модуляторы и др. Несмотря на принятую в 2006 году в Европе конвенцию о выведении материалов, содержащих токсичные вещества, из использования в качестве функциональных элементов приборов и устройств, среди сегнетоэлектриков предпочтение по-прежнему отдают семейству твердых растворов цирконата-титаната свинца $Pb(Zr,Ti)O_3$ (ЦТС). Обширное использование этих составов в технических приложениях связано с тем, что твердые растворы $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ в области концентраций $x \approx 0,5$, соответствующих так называемой морфотропной фазовой границе (МФГ), характеризуются наилучшими диэлектрическими и пьезоэлектрическими параметрами. В последнее время причина появления аномально высоких электрофизических параметров на МФГ связывается не только с сосуществованием тетрагональной и ромбоэдрической модификаций сегнетоэлектрической фазы, но и с наличием низкосимметричной моноклинной фазы [1,2].

Конкурентоспособность тонких пленок ЦТС в сравнении с их объемными аналогами определяется применением относительно дешевых методов их формирования при относительно низких температурах, совместимостью с микроэлектронной технологией, миниатюрностью, использованием существенно более низких напряжений для переключения спонтанной поляризации, сохранением высоких значений диэлектрических и пьезоэлектрических параметров.

Вместе с тем, структура и физические свойства тонких слоев ЦТС в значительной степени определяются технологическими условиями синтеза пленок и материала подложки (и нижнего электрода), в качестве которого, в силу привязки к современной кремниевой микроэлектронике, используются платинированные пластины монокристаллического кремния. Это приводит к тому, что реальные тонкие слои ЦТС (выращенные *in-situ* либо *ex-situ*) характеризуются поликристаллической перовскитовой структурой, развитой морфологией поверхности, возможными нановключениями несегнетоэлектрической фазы, в первую очередь, оксида свинца, локализованного как на интерфейсах тонкого слоя, так и в межкристаллитном пространстве. Практика показала, что

микроструктура и фазовый состав тонких слоев ЦТС, их элементная однородность, и, как следствие, физико-химические свойства непосредственно зависят как от технологических условий их формирования, так и от качества кремниевой подложки со сформированными на ней функциональными подслоями.

В этой связи анализ механизмов формирования (роста) фазы перовскита в подобных поликристаллических тонких пленках ЦТС, изучение взаимосвязи сегнетоэлектрических характеристик с их микрокристаллической структурой и составом, а также определение соотношения различных модификаций сегнетоэлектрических фаз в области морфотропной фазовой границы, в том числе моноклинной фазы, представляется актуальной темой исследований.

Целью настоящей диссертационной работы являлось изучение особенностей фазового и элементного состава тонких пленок цирконата титаната свинца состава, соответствующего области морфотропной фазовой границы, их микроструктуры и сегнетоэлектрических характеристик в зависимости от технологических параметров изготовления и параметров кристаллизации фазы перовскита.

Объекты исследования:

Объектами исследования являлись пленки цирконата-титаната свинца, полученные методом ВЧ магнетронного распыления керамической мишени состава $PbZr_{0,54}Ti_{0,46}O_3$, содержащей дополнительно 10% мол. PbO , на платинированные подложки монокристаллического кремния $Pt/TiO_2/SiO_2/Si$ и последующего отжига при температурах 530-650 °С. Изменяемым параметром при осаждении пленок являлось давление рабочего газа, а толщина полученных пленок составляла 300-1000 нм.

В соответствии с целью работы были поставлены следующие **задачи исследования:**

1. Изучение особенностей формирования фазы перовскита в тонких поликристаллических пленках ЦТС в области МФГ на основе анализа элементного состава и микроструктуры пленок на различных технологических этапах их изготовления.
2. Проведение фазового анализа тонких пленок ЦТС в области МФГ, сформированных при изменении давления рабочего газа и режимов высокотемпературного отжига.
3. Анализ диэлектрических и пьезоэлектрических параметров тонкопленочных сегнетоэлектрических конденсаторов на основе ЦТС и выявление связи этих параметров с кристаллической структурой и составом пленок.

Научная новизна работы.

1. Впервые отработана технология малого изменения состава (в пределах 2 %) в области МФГ пленок ЦТС, осажденных из керамической мишени

методом ВЧ магнетронного осаждения.

2. Методом дифракции отраженных электронов впервые проведен планомерный анализ кристаллической структуры поликристаллических тонких пленок ЦТС, определено влияние давления рабочего газа в процессе осаждения и температуры отжига пленок на соотношение моноклинной и тетрагональной фаз.

3. Показано, что нагрев тонкопленочного Pt/ЦТС/Pt конденсатора на кремниевой подложке выше температуры Кюри приводит к реориентации вектора поляризации, обусловленного униполярностью сегнетоэлектрического слоя.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Изменение условий термализации атомов в газовой плазме путем варьирования давления газовой смеси в рабочей камере установки ВЧ магнетронного распыления позволяет, используя одну керамическую мишень ЦТС, изменять в широких пределах содержание свинца в осажденных пленках, и осуществлять малое варьирование соотношения Zr/Ti в пределах морфотропной фазовой границы.

2. При комнатной температуре перовскитовые тонкие пленки ЦТС составов, соответствующих области МФГ, характеризуются сосуществованием моноклинной и тетрагональной модификаций сегнетоэлектрической фазы, соотношение между которыми меняется в пользу тетрагональной фазы как с ростом температуры отжига, так и при нагреве образцов в диапазоне 20–200 °С.

3. Изменение ориентации вектора поляризации, связанного с униполярностью, в тонких пленках ЦТС при нагревании образцов выше температуры Кюри наиболее вероятно определяется перераспределением подвижных носителей заряда между нижним и верхним интерфейсами.

Теоретическая значимость.

В работе предложен и обоснован механизм формирования перовскитовой структуры в пленках ЦТС. Показана взаимосвязь микрокристаллической структуры пленок ЦТС с их электрофизическими характеристиками, что является важным с точки зрения выявления причин высоких значений электрофизических параметров пленок

Практическая значимость.

В работе установлена взаимосвязь микроструктуры и сегнетоэлектрических характеристик тонких пленок с технологическими условиями их получения, что может иметь большое значение для оптимизации технологических процессов получения сегнетоэлектрических пленок ЦТС с заданными параметрами.

Достоверность и обоснованность результатов и выводов диссертации обеспечивается:

1. Использованием современного высокотехнологичного

научного оборудования и методик формирования и анализа тонких сегнетоэлектрических пленок, включая метод ВЧ-магнетронного распыления, методы растровой электронной микроскопии, в том числе метод дифракции отраженных электронов, методы атомно-силовой микроскопии, в том числе метод микроскопии пьезоотклика.

2. Воспроизводимостью экспериментальных результатов с применением комплекса апробированных экспериментальных методик, согласованностью и непротиворечивостью полученных новых результатов с известными из литературы.

Апробация работы.

Основные научные результаты докладывались и обсуждались на: Симпозиуме по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел РЭМ-2013, РЭМ-2015 (Черноголовка, 2013, 2015), 21 Всероссийской научно-технической конференции "Вакуумная техника и технологии - 2014" (Санкт-Петербург, 2014), Международной конференции «Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials» PFM-2014 (Екатеринбург, 2014), 12-й Международной конференции «ПЛЕНКИ И ПОКРЫТИЯ – 2015» (Санкт-Петербург, 2015), International workshop «Phase transitions and inhomogeneous states in oxides», (Казань, 2015).

Публикации: по теме диссертации опубликовано 12 работ, из них 7 работ опубликованы в рецензируемых научных журналах перечня ВАК.

Личный вклад автора: Совместно с научным руководителем, д.ф-м.н. Прониным В.П. было выбрано направление исследования, поставлена цель, сформулированы задачи и методы исследования, научные положения, основные результаты и выводы. Автор лично выполнил все исследования состава, структуры, топографии поверхности на растровом электронном микроскопе, измерения диэлектрических характеристик, провел их обработку и оформление, провел анализ литературы.

Все конденсаторные структуры на основе пленок ЦТС, исследованные в работе, были изготовлены при участии автора в ФТИ им. А.Ф. Иоффе в лаборатории физики сегнетоэлектричества и магнетизма; рентгеноструктурный анализ пленок выполнен старшим научным сотрудником РГПУ им. А.И. Герцена В.М. Стожаровым; исследования поверхности методами сканирующей силовой микроскопии проводилось с участием автора старшим научным сотрудником ЦКП «Материаловедение и металлургия» на базе НИТУ «МИСиС» Д.А. Киселёвым.

В работе использованы материалы, полученные в ходе выполнения: гос. задания № 16.2811.2017/4.6.

Структура и объем диссертации: Диссертация состоит из введения, 4 глав основного текста и заключения. Список используемой литературы состоит из 156 наименований. Общий объем диссертации составляет 125

страниц, включая 65 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, представлены научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, положения, выносимые на защиту.

1. **В первой главе** представлен обзор литературы, посвященной методам изготовления, изучению электрофизических свойств и аномалиям сегнетоэлектрических характеристик пленок ЦТС. Особое внимание уделено работам, посвященным использованию метода дифракции отраженных электронов (ДОЭ) для анализа микроструктуры пленок ЦТС.

С момента опубликования в 1952 году [3] первой фазовой диаграммы твердых растворов ЦТС она претерпела значительные

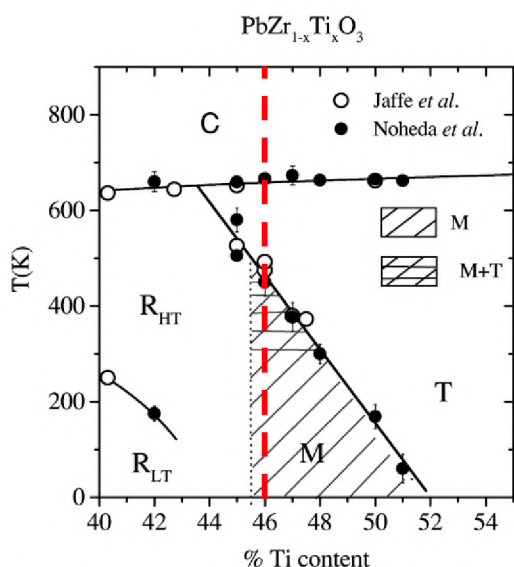


Рис. 1 Фазовая диаграмма твердых растворов ЦТС, дополненная результатами высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии, подтверждающей наличие промежуточной низкосимметричной моноклинной фазы (М-фазы), в соответствии с данными [1]. Пунктиром отмечен состав распыляемой керамической мишени в настоящей работе.

изменения. Согласно [4] в области концентраций $x = 0,46-0,48$ наблюдается морфотропная фазовая граница (МФГ), разделяющая ромбоэдрическую и тетрагональную модификации сегнетоэлектрической фазы, где наблюдаются экстремальные электромеханические и пьезоэлектрические характеристики. В конце 90-х годов прошлого века – начале этого века методом рентгеновской дифрактометрии высокого разрешения объемных керамических образцов было обнаружено существование в переходной области моноклинной модификации фазы (М-фазы), которая при $T > 300$ К сосуществует вместе с тетрагональной фазой (Т-фазой) в узкой области концентраций (рис.1) [1]. Моноклинную фазу удалось обнаружить и в ряде других свинец содержащих твердых растворов. Предполагается, что аномалии физических свойств на МФГ непосредственно связаны с наличием моноклинной фазы [2]. Взаимосвязь обнаруженных особенностей кристаллической структуры ЦТС с аномально высокими электрофизическими характеристиками в области МФГ до настоящего времени остается малоизученной [5]. Обсуждается проблема, связанная с ролью доменных границ, увеличение плотности

которых также способно приводить к резкому увеличению диэлектрических и электромеханических параметров [6-7]. В заключение главы делается вывод, что применение новых подходов к исследованию фазового состояния в тонкопленочных твердых растворах ЦТС и накопление экспериментальных результатов в этом направлении позволят расширить представления о природе экстремальных свойств в области МФГ.

Во второй главе дается описание объектов исследования, метода формирования тонких пленок ЦТС и экспериментальный инструментарий, применявшийся в работе. Обосновывается выбор состава мишени.

Пленки ЦТС изготавливались в два этапа. Сначала методом ВЧ магнетронного распыления керамической мишени на «холодную» подложку осаждались слои ЦТС при варьировании давления рабочего газа ($80\% \text{ Ar} + 20\% \text{ O}_2$) в пределах 2-8 Па. Формирование фазы перовскита осуществлялось при отжиге пленок либо на воздухе, либо в печи с повышенным содержанием паров оксида свинца при 530-650 °С. В качестве верхних контактных площадок использовались напыленные платиновые электроды.

Измерения диэлектрических характеристик, в том числе, измерения вольт-фарадных (C-V) и частотных зависимостей, проводились на автоматизированном измерительном стенде, включающем измеритель иммитанса E7-20, измерительный столик, коммутатор сигнала и персональный компьютер с последовательным интерфейсом стандарта RS-232. Предметный столик имел встроенную систему нагрева и контроля температуры, что позволяло проводить температурные измерения в интервале температур 20 – 500 °С.

Исследование микроструктуры тонких пленок осуществлялось с использованием растрового электронного микроскопа Zeiss EVO-40. Применялись два типа детекторов: детектор вторичных электронов и детектор неупругоотраженных электронов, с помощью которых получали данные о морфологии и структуре поверхности пленок. Для анализа элементного состава образцов применялся метод электронно-зондового рентгеновского микроанализа, который был реализован с помощью энергодисперсионного спектрометра INCA X-Act, входящего в состав растрового электронного микроскопа.

Для диагностики кристаллической структуры методом ДОЭ применялся детектор HKL Nordlys Nano. Для картирования использовалась программа AZtec, для обработки карт использовался комплекс программных продуктов CHANNEL5: Mambo, Tango. Характерная дифракционная карта для ЦТС пленок приведена на рис. 2. Кристаллическая структура определялась автоматическим образом - путём сравнения измеренных дифракционных картин с заложенными в базу данных ICSD и выборе

наиболее подходящего решения для каждой точки сканирования. Среднее угловое отклонение при индексировании дифракционных карт не превышало $0,6^\circ$. Размер областей картирования выбирался исходя из особенностей микроструктуры и состояния поверхности пленки. Помимо метода ДОЭ для исследования кристаллической структуры ЦТС пленок применялся рентгеновский дифрактометр ДРОН-7.

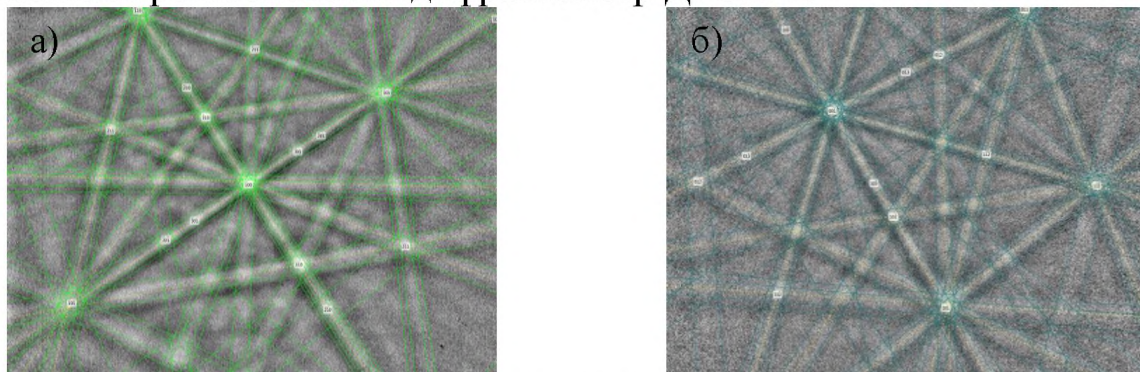


Рис. 2 Характерная дифракционная картина, полученная методом ДОЭ для а) моноклинной и б) тетрагональной фаз тонкой пленки ЦТС.

Исследования поверхности и статической доменной структуры в образцах ЦТС проводилось методом силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМП) на сканирующей зондовой Нанолаборатории Ntegra Prima.

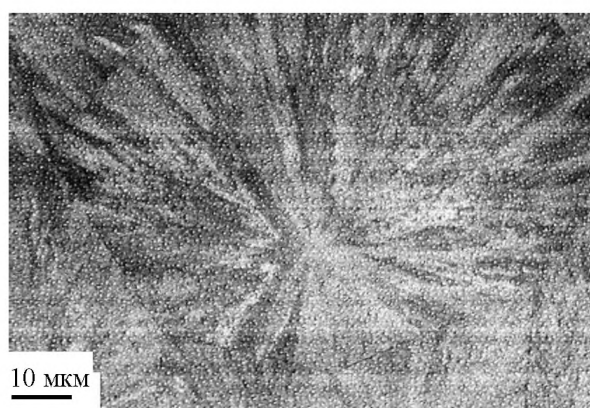


Рис. 3 РЭМ изображение сферолитовой структуры тонкой пленки толщиной 300 нм, сформированной при температуре отжига 560°C .

В третьей главе приводятся результаты экспериментальных исследований структуры, состава и фазового анализа тонких пленок ЦТС. В первом параграфе приводятся данные о микроструктуре, морфологии поверхности сформированных пленок, представляющие собой совокупность сферолитовых блоков, размер которых варьировался в диапазоне 10-100 мкм и характеризовался радиально-лучевой структурой (рис. 3). Данные рентгеноструктурного анализа свидетельствовали о поликристаллическом характере перовскитовой структуры с преимущественной $\langle 110 \rangle$ -ростовой ориентацией. Описаны результаты

исследования элементного состава в зависимости от температуры отжига ($T_{отж}$), показано, что с ростом температуры в пленках, отожженных на воздухе, уменьшается избыточное содержание оксида свинца - от 9% при $T_{отж}=580\text{ }^{\circ}\text{C}$ до 3% при $650\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Во втором параграфе представлены результаты изменения элементного состава тонких пленок ЦТС и фазового анализа в зависимости от рабочего давления газовой смеси в процессе магнетронного распыления.

На рис. 4 представлены результаты «тонкого» варьирования состава осажденных пленок PZT толщиной $\approx 1000\text{ нм}$ при изменении давления рабочего газа от 2 до 8 Па. Атомное соотношение $Ti/(Zr + Ti)$ с ростом давления газа монотонно уменьшалось (рис. 4, а). Диапазон изменения состава не превышал 2 %. Содержание атомов свинца, выраженное в виде соотношения $Pb/(Zr + Ti)$, изменялось значительно – приблизительно от 1,23 при 8 Па до 0,93 при 2 Па (рис. 4, б).

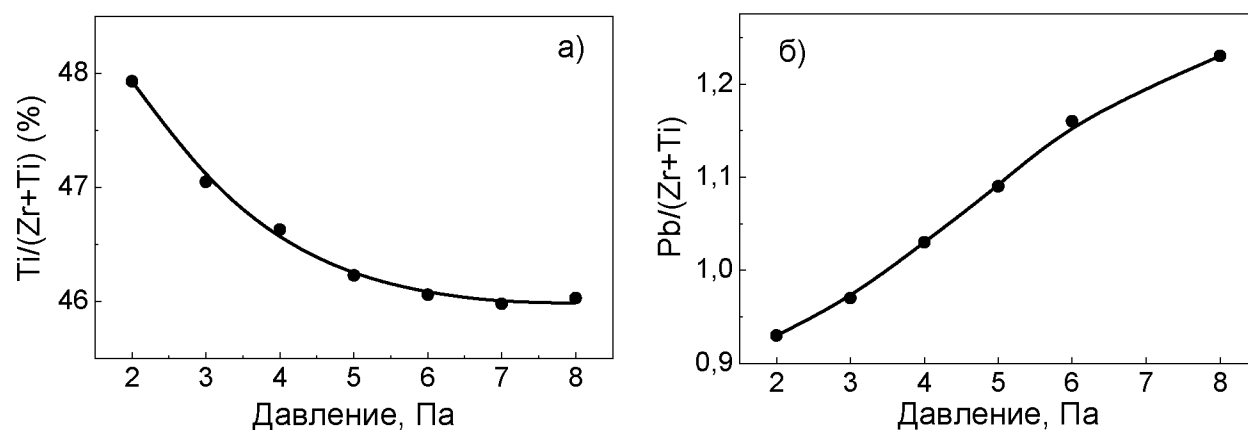


Рис. 4 Изменение элементного соотношения атомов а) Zr и Ti и б) Pb и суммы (Zr+Ti) в осажденных тонких пленках ЦТС с ростом давления рабочего газа.

В процессе отжига уменьшение содержания свинца приводило к уменьшению объема фазы перовскита в пленках, осажденных при низких давлениях рабочего газа (рис. 5) и локализации фазы перовскита в отдельных перовскитовых островках. С ростом давления газовой смеси наблюдался рост числа островков фазы перовскита и занимаемого ими объема. Полная кристаллизация фазы перовскита во всем объеме пленке происходила при давлении, превышающем 6 Па (рис. 5).

В настоящей работе причины изменений элементного состава в осажденных пленках ЦТС рассматриваются с точки зрения изменения условий термализации атомов в плазме [9]. При центральном расположении подложки относительно кольцевой зоны эрозии мишени увеличение давления рабочей атмосферы приводит к изменению характера области рассеяния атомов – от направленного к диффузному, который зависит от атомного веса компонентов распыляемой мишени. В

вышеуказанном диапазоне давлений характер изменения диаграммы рассеяния наиболее ярко проявляется для тяжелых атомов свинца, и в

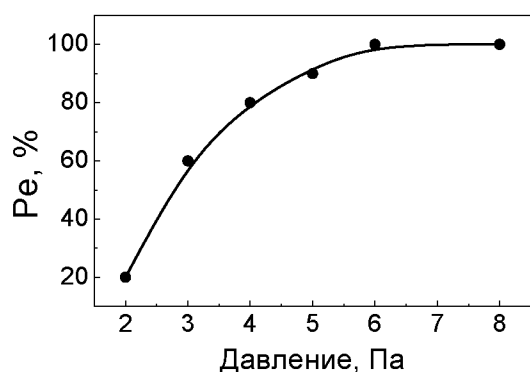


Рис. 5 Изменение содержания доли перовскита в тонких пленках ЦТС, осажденных при вариации давления рабочего газа и отожженных на воздухе при 600 °С.

и меньшей степени – для более легких атомов циркония и титана. В третьем параграфе главы описываются результаты исследования фазового состояния тонких пленок ЦТС методом дифракции отраженных электронов. Использование автоматизированного метода ДОО позволило провести сравнение полученных дифракционных картин (рис. 2) с данными, заложенными в компьютерную базу данных, и выбрать максимально близкие картины, относящиеся к несколько отличающимся друг от друга моноклинным (М) и тетрагональным (Т) структурам. На рис. 6 показано изменение соотношения объемов М- и Т-фаз в тонких пленках при вариации давления рабочего газа. Результаты показывают, что устойчивость (доля) моноклинной фазы выше в отдельных перовскитовых островках, чем в однофазной перовскитовой пленке. Вместе с тем, содержание М-фазы зависит и от состава пленки.

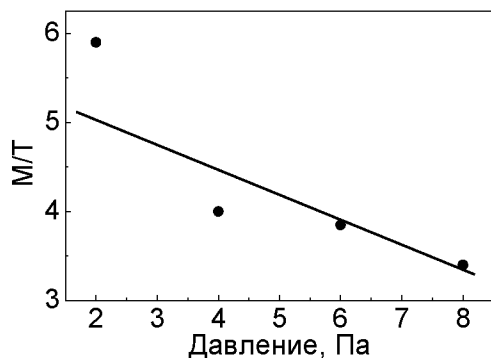


Рис. 6. Изменение соотношения моноклинной и тетрагональной фаз в тонких пленках ЦТС, осажденных при различном давления рабочего газа и отожженных на воздухе при температуре 600 °С.

пленках уменьшалась. Это свидетельствует о том, что $T_{отж}$ является важным параметром, изменение которой радикально сказывается на соотношении М- и Т-фаз в исследуемых пленках. Одной из возможных причин такого поведения может являться изменение элементной неоднородности по толщине тонких пленок.

осажденных при вариации давления рабочего газа и отожженных на воздухе при 600 °С.

для более легких атомов циркония и титана. В третьем параграфе главы описываются результаты исследования фазового состояния тонких пленок ЦТС методом дифракции отраженных электронов.

Использование автоматизированного метода ДОО позволило провести сравнение полученных дифракционных картин (рис. 2) с данными, заложенными в компьютерную базу данных, и выбрать максимально близкие картины, относящиеся к несколько отличающимся друг от друга моноклинным (М) и тетрагональным (Т) структурам.

На рис. 6 показано изменение соотношения объемов М- и Т-фаз в тонких пленках при вариации давления рабочего газа. Результаты показывают, что устойчивость (доля) моноклинной фазы выше в отдельных перовскитовых островках, чем в однофазной перовскитовой пленке. Вместе с тем, содержание М-фазы зависит и от состава пленки.

Основные исследования по определению фазового состояния тонких пленок ЦТС в зависимости от $T_{отж}$ проводились на образцах, осажденных при давлении рабочего газа 8 Па. На рис. 7 показаны изменения соотношения объемов М/Т фаз в пленках в зависимости от $T_{отж}$. В первом случае отжиг проводился в атмосфере паров оксида свинца при $T_{отж} = 555 \div 570$ °С (рис. 7,а), во втором случае - на воздухе при $T_{отж} = 580 \div 650$ °С (рис. 7,б). Представленные данные говорят о том, что с увеличением $T_{отж}$ доля М-фазы в пленках

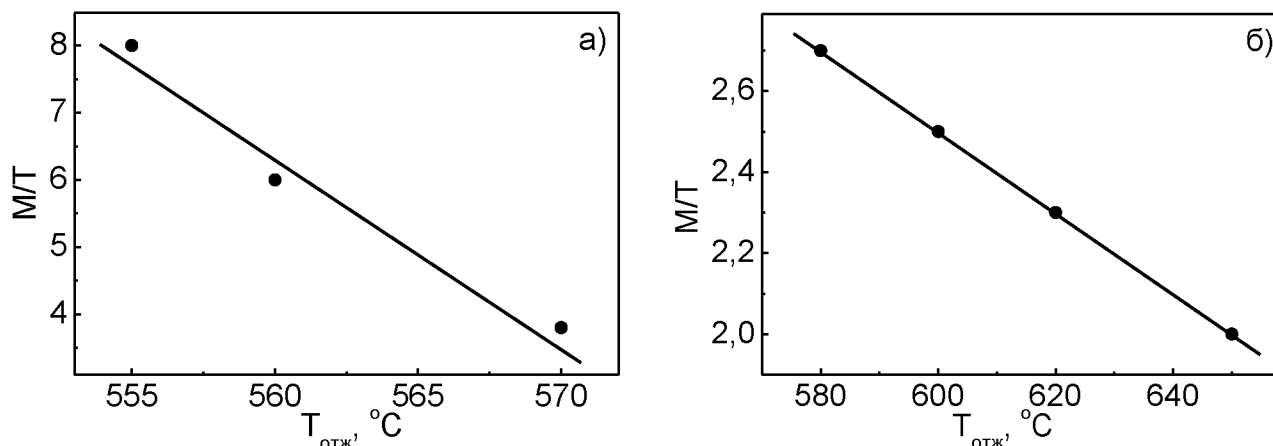


Рис. 7 Изменение соотношения объема, занимаемого М- и Т-фазами в зависимости от $T_{отж}$ при отжиге а) в атмосфере паров оксида свинца и б) в воздушной среде.

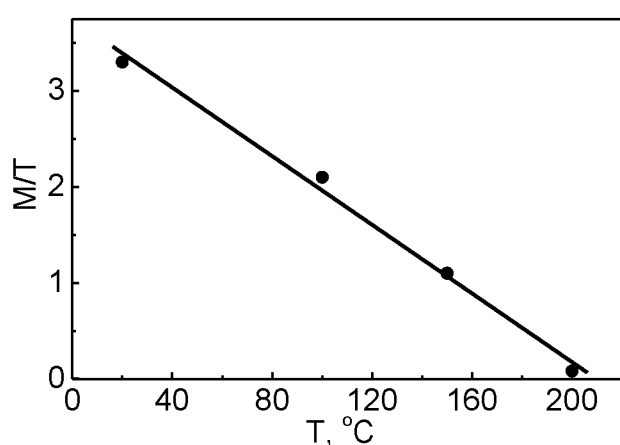


Рис. 8 Изменение соотношения объемов М- и Т-фаз при изменении температуры образца.

На рис. 8 приведена зависимость соотношения объемов, занимаемыми М- и Т-фазами с ростом температуры пленки толщиной 1000 нм, осажденной при давлении рабочего газа 8 Па и отожженной при 600 °С. Увеличение температуры образца приводит к существенному уменьшению моноклинной фазы, которая полностью исчезает при $T > 200$ °С. Полученный результат хорошо согласуется с фазовой диаграммой, представленной на рис. 1 и свидетельствует об адекватности используемого метода ДОЭ для определения наноразмерной (локальной) симметрии сегнетоэлектрической фазы.

В четвертом параграфе 3 главы приведены результаты измерений температурных зависимостей диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ (рис. 9, а) и диэлектрических потерь тонкопленочных образцов ЦТС. Толщина образцов составляла 800 нм. Температура Кюри (≈ 380 °С) исследованных образцов на 35-40 °С превышала аналогичную температуру, характерную для их объемных (керамических) аналогов. Эта разница свидетельствует о существенном воздействии на тонкие пленки ЦТС растягивающих механических напряжений со стороны кремниевой подложки.

В работе для идентификации М- и Т-фаз был использован метод, предложенный в работе [11], в соответствии с которым о наличии той или иной фазы можно судить по изменению наклонов температурной зависимости обратной диэлектрической проницаемости $1/\epsilon(T)$ (рис. 9, б).

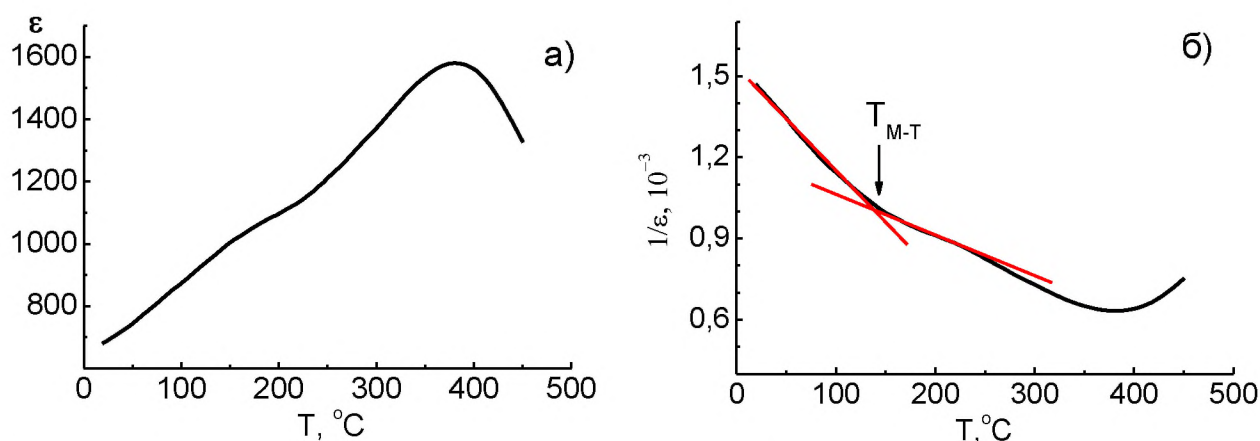


Рис. 9 Температурная зависимость диэлектрической проницаемости (а) и её обратной величины (б).

Температура $M \rightarrow T$ фазового перехода определялась как область изменения наклона, отмеченного на рис. 9, б, и соответствовало переходной области 160-210°C, усредненная величина которой (T_{M-T}) не сильно отличающейся от температуры, определенной методом ДОЭ.

В четвертой главе представлены результаты исследований диэлектрических, пироэлектрических и пьезоэлектрических свойств тонких пленок ЦТС.

В первом параграфе 4 главы исследованы петли диэлектрического гистерезиса ($P-V$) и вольт-фарадные ($C-V$) характеристики тонкопленочных конденсаторных структур на основе ЦТС пленок отожженных в атмосфере паров оксида свинца при 530-560 °C и на воздухе при 580-650 °C, которые изучались более подробно.

Обнаружено, что характер $P-V$ и $C-V$ кривых изменялся после проведения измерений температурных зависимостей диэлектрической проницаемости, когда образцы нагревались до температур, превышающих температуру Кюри. Так, в пленках, сформированных при 580 °C, внутреннее поле сохранялось (рис. 10,а), но в сильных полях происходила симметризация $P-V$ (рис. 10,б) и $C-V$ кривых. В пленках, сформированных при 620 °C, вектор поля был ориентирован по направлению к свободной поверхности сегнетослоя (рис. 10, в, г).

Для подтверждения наблюдаемого эффекта были проведены измерения пироэлектрического отклика в динамическом режиме при облучении образцов прямоугольно модулированными импульсами с длиной волны 980 нм. Положительное значение пиротока в образцах, сформированных при $T_{отж} = 580$ °C, соответствующее ориентации вектора поляризации в направлении к нижнему электроду, с ростом $T_{отж}$ заменялось отрицательным значением, свидетельствующим о реориентации вектора поляризации, а сама величина отрицательного пироотклика несколько возрастала (рис. 11).

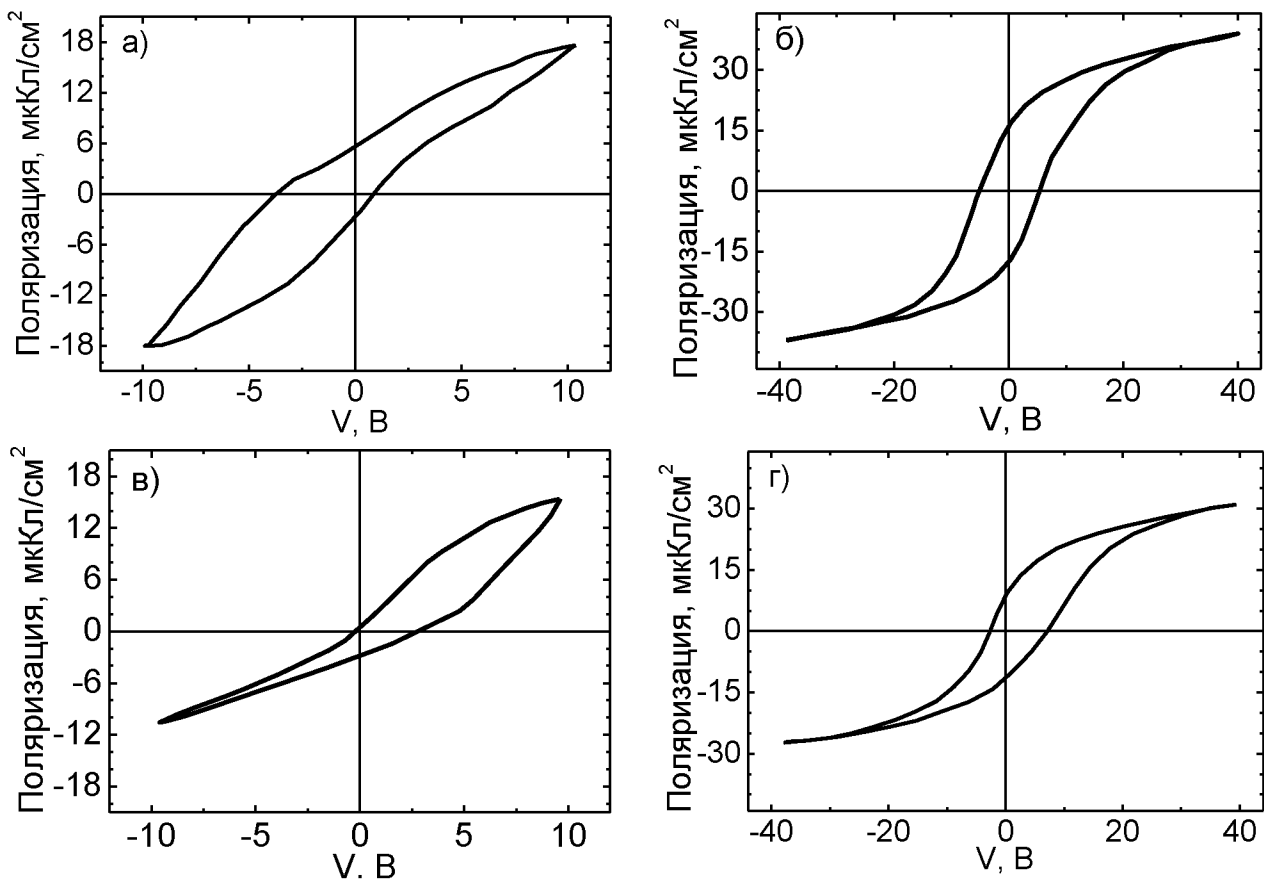


Рис. 10. Петли диэлектрического гистерезиса, характерные для пленок ЦТС, сформированных при $T_{отж} = 580 \text{ }^\circ\text{C}$ (а, б) и $620 \text{ }^\circ\text{C}$ (в, г) после нагрева структур выше температуры Кюри в слабых и сильных электрических полях. Частота измерения – 1 кГц.

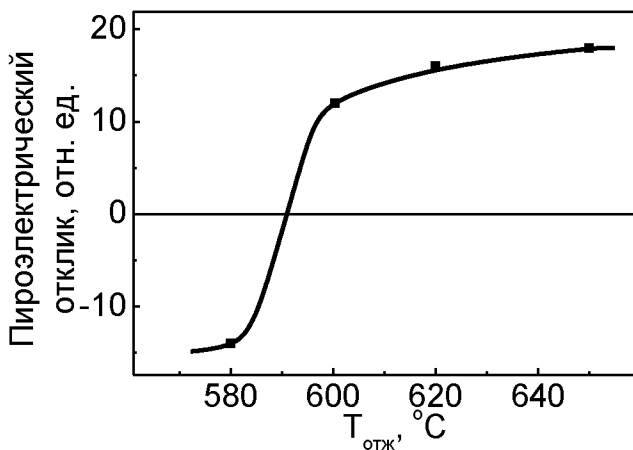


Рис. 11. Изменение направления сигнала пироотклика конденсаторной структуры Pt/ЦТС/Pt в зависимости от температуры отжига пленок ЦТС

Для объяснения наблюдаемого эффекта использованы несколько подходов, взаимодополняющие друг друга. В соответствии с первым, разработанным в [12], формирование внутреннего поля и поляризованного состояния в отсутствие верхнего электрода происходит в сегнетоэлектрическом слое вблизи границы раздела пленка ЦТС - нижний электрод, а полярность определяется основными носителями заряда. Последующий

отжиг выше температуры Кюри сформированного ЦТС конденсатора приводит к перераспределению зарядов между верхним и нижним интерфейсами сегнетоэлектрического ЦТС конденсатора.

Второй подход заключается в конкурентном механизме зарождения и роста фазы перовскита на верхнем и нижнем интерфейсах тонкой пленки ЦТС и соответствующем изменении локализации избыточного оксида свинца [8]. И последний связан с ролью линейных механических напряжений, действующих со стороны подложки и приводящих либо к растяжению, либо к сжатию тонкой пленки [12].

Во втором параграфе 4 главы проведены исследования самополяризованного состояния и локальной поляризации тонких пленок ЦТС методом силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика на атомно-силовом микроскопе Ntegra Prima (НТ-МДТ).

Пьезоэлектрические измерения проводились на пленках толщиной 300 нм, сформированных при $T_{отж} = 530-560$ °С. Поляризация проводилась постоянным напряжением ± 20 В на площади 5×5 мкм со сменой полярности на середине исследуемого участка.

Анализ полученных результатов показал, что наиболее устойчивое униполярное (самополяризованное) состояние наблюдалось в изолированных перовскитовых островках. Это может быть связано с тем, что в системе «кремниевая подложка – тонкий слой ЦТС», состав которого соответствует области МФГ, подвергается действию сил растяжения со стороны подложки за счет различия в температурных коэффициентах линейного расширения слоя ЦТС и кремниевой подложки. Эксперименты показали, что в двухфазной системе «пирохлор-перовскит» наблюдается растрескивание фазы пирохлора как более «рыхлой» и менее прочной. Следствием этого может быть частичная релаксация механических напряжений, растягивающих перовскитовый островок, и сохранение большей части естественно униполярного состояния, образующего под действием поля объемного заряда, сформированного вблизи нижнего электрода ЦТС слоя самополяризации.

Под действием внешнего поляризующего электрического поля наблюдались пьезоэлектрические отклики различной величины. В работе обсуждаются возможные причины этих различий, связанные с изменением микроструктуры, состава, в том числе, с изменением содержания избыточного свинца по толщине слоя ЦТС, а также с изменением условий электродиффузии кислородных вакансий.

Заключение

В результате проведенных экспериментальных исследований было установлено следующее:

1. Путем изменения давления рабочего газа в установке ВЧ магнетронного распыления в процессе осаждения пленок ЦТС на подложку Pt/SiO₂/Si можно варьировать их состав, соответствующий морфотропной фазовой границе, в малых пределах ≈ 2 %.
2. Использование воздушной среды вместо свинецсодержащей атмосферы

при отжиге тонких пленок цирконата титаната свинца приводит к повышению температуры кристаллизации фазы перовскита приблизительно на 50 °С.

3. В пленках ЦТС составов, соответствующих МФГ, идентифицировано сосуществование двух кристаллических модификаций перовскитовой структуры: моноклинной и тетрагональной, соотношение между которыми уменьшается с ростом температуры отжига, а также при нагреве образцов в диапазоне 20-200 °С.

4. Устойчивость моноклинной фазы, максимальные значения самополяризации и остаточной поляризации тонких пленок ЦТС наблюдались в отдельных перовскитовых островках (при неполной кристаллизации фазы перовскита во всем объеме тонкой пленки).

5. Реориентация вектора поляризации в тонкопленочной конденсаторной Pt/ЦТС/Pt структуре происходит при нагреве образца выше температуры Кюри и зависит от температуры, при которой происходит формирование ЦТС пленки.

Публикации. Основные положения диссертации отражены в публикациях, в изданиях, входящих в список ВАК:

1. Исследование состава и свойств тонких пленок PZT, полученных методом магнетронного распыления с помощью растровой электронной микроскопии / С.В. Сенкевич, А.Г. Канарейкин, Е.Ю. Каптелов, И.П. Пронин // Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. – 2013. – № 157. – С. 101–106.
2. Диагностика элементного состава тонких мультислойных сегнетоэлектрических структур с наноразмерным разрешением в РЭМ в режиме регистрации отраженных электронов с селекцией по энергиям. / В.П. Пронин, В.А. Полищук, А.С. Лосев, А.Г. Канарейкин, И.П. Пронин, В.Т. Барченко // Журнал Вакуумная техника и технологии.– 2014. – Т.23. – № 1. – С. 187–88.
3. Changing the excess lead oxide content in thin PZT films with increasing annealing temperature / S.V. Senkevich, E.Yu. Flegontova, E.Yu. Kaptelov, A.G. Kanareykin, V.P. Pronin, O.N. Sergeeva, I.P. Pronin // Ferroelectrics. – 2015. – Vol. 477. – P. 103–111.
4. Фазовый анализ тонких сегнетоэлектрических пленок $Pb(Zr,Ti)O_3$ методом дифракции отраженных электронов / В.П. Пронин, А.Г. Канарейкин, И.П. Пронин, Е.Ю. Каптелов, С.В. Сенкевич, В.Т. Барченко // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2015. – Т.6. – С. 5–11.
5. Использование дифракции отраженных электронов для нанофазного анализа тонких пленок $Pb(Zr,Ti)O_3$ / Д.М. Долгинцев, А.Г. Канарейкин, В.П. Пронин, Е.Ю. Каптелов, С.В. Сенкевич, И.П. Пронин //

Наноматериалы и наноструктуры — XXI век. — 2015. — №4, Т. 6. — С. 21–28.

6. Влияние высокотемпературного отжига на ориентацию вектора униполярности в тонких пленках цирконата-титаната свинца / А.Г. Канарейкин, Е.Ю. Каптелов, С.В. Сенкевич, И.П. Пронин, А.Ю. Сергиенко, О.Н. Сергеева // Физика твердого тела. — 2016. — Т.58. — Вып. 11. — С. 2242–2247.
7. Микроструктура, фазовый анализ и диэлектрический отклик пленок $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ в области морфотропной фазовой границы / В.П. Пронин, А.Г. Канарейкин, Д.М. Долгинцев, Е.Ю. Каптелов, С.В. Сенкевич, И.П. Пронин // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2017. — Вып. 2. — С. 40–46.

В других изданиях:

8. Changing the excess lead oxide content in thin PZT films increasing annealing temperature / S.V. Senkevich, E.Yu. Flegontova, E.Yu. Kaptelov, A.G. Kanareykin, V.P. Pronin, O.N.Sergeeva, I.P. Pronin // Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials: тез. докл. и сообщ. межд. конф. PFM-2014, июль 2015 г. — Екатеринбург, 2015. — С. 67.
9. Кристаллографическое картирование тонких пленок цирконата-титаната свинца методами дифракции отраженных электронов и рентгеновской дифрактометрии / А.Г. Канарейкин, Е.Ю. Каптелов, И.П. Пронин, В.М. Стожаров, В.П. Пронин // Пленки и покрытия — 2015: тез. докл. и сообщ. 12 межд. конф., май 2015 г. — Санкт-Петербург, 2015. — С. 139-141.
10. Характеризация моноклинной фазы в тонких пленках ЦТС в области морфотропной фазовой границы С.В. Сенкевич, И.П. Пронин, Е.Ю. Каптелов, В.П. Пронин, А.Г. Канарейкин, В.М. Стожаров // РЭМ — 2015: тез. докл. и сообщ. XIX рос. симп. по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел, июнь 2015 г. — Черногоровка, 2015. — С. 374.
11. Microstructure, phase state and ferroelectric properties of thin PZT films at morphotropic phase boundary / I.P. Pronin, A.G.Kanareykin, S.V. Senkevich, E.Yu.Kaptelov, V.M. Stozharov, V.P. Pronin // International Workshop on Phase Transitions and Inhomogeneous States in Oxides: тез. докл. и сообщ. межд. семин., июнь 2015 г. — Казань, 2015. — С. 13.
12. Варьирование состава и фазовый анализ тонких пленок $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, полученных ВЧ-магнетронным распылением, в области морфотропной фазовой границы / А.Г. Канарейкин, С.В. Сенкевич, Е.Ю. Каптелов, Д.М. Долгинцев, И.П. Пронин, В.П. Пронин // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. — 2015. — Т. 15. — № 2. — С. 198–202.

Список цитируемой литературы:

- 1 Noheda B. Wu L., Zhu Y. Low-temperature superlattice in monoclinic $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ / B. Noheda, L. Wu, Y. Zhu // *Physical Review B*. – 2002. – Vol. 66. – P. 060103(R).
- 2 Vanderbilt D. Cohen M.H. Monoclinic and triclinic phases in higher-order Devonshire theory / D. Vanderbilt, // *Physical Review B*. – 2001. Vol. 63. N. 9. – P. 094108.
- 3 Shirane G. Phase transitions in solid solutions of PbZrO_3 and PbTiO_3 (II) X-ray Study / G. Shirane, K. Suzuki, Ak. Takeda // *Journal of the Physical Society of Japan*. 1952. V. 7. N. 1. P. 12 – 18.
- 4 Пьезоэлектрическая керамика / Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе ; Перевод с англ. М. М. Богачихина и др.; Под ред. д-ра физ.-мат. наук Л. А. Шувалова. – Москва : Мир, 1974. – 288 с.
- 5 Low symmetry phase in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ epitaxial thin films with enhanced ferroelectric properties / L. Yan, J. Li, H. Cao, D. Viehland // *Applied Physics Letters*. – 2006. – Vol. 89. P. – 262905.
- 6 Domain wall engineering in lead-free piezoelectric crystals / S. Wada, T. Muraishi, K. Yokoh, K. Yako, H. Kamemoto, T. Tsurumi // *Ferroelectrics*. – 2007. – Vol. 355. – P. 37–49.
- 7 Unusual dielectric behavior and domain structure in rhombohedral phase of BaTiO_3 single crystals. / Y.L. Wang, Z.B. He, D. Damjanovic, A.K. Tagantsev, G.C. Deng, N. Setter // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – Vol. 110. – P. 014101.
- 8 Аномальные потери свинца в тонких пленках PZT в процессе кристаллизации фазы перовскита / В.П. Пронин, С.В. Сенкевич, Е.Ю. Каптелов, И.П. Пронин // *Физика твердого тела*. – 2013. – Т.55. – Вып.1 – С.92-94.
- 10 Вольпяс В.А., Козырев А.Б. Термализация атомных частиц в газах / В.А. Вольпяс, А.Б. Козырев // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2011. Т. 139. вып. 6. С. 1 – 9.
- 11 Sheen D. Dielectric And Polarization Switching Anomalies Near The Morphotropic Phase Boundary In $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ Ferroelectric Thin Films / D. Sheen, J.-J. Kim // *Physical Review B*. – 2003. – Vol. 67. – P. 144102.
- 12 Афанасьев В.П. Механизмы возникновения и релаксации самопроизвольной поляризации в тонких сегнетоэлектрических пленках / В.П. Афанасьев, И.П. Пронин, А.Л. Холкин // *Физика твердого тела*. – 2006. – Т.48. – №6. – С.1143-1146.

Технический редактор А.В. Жильцов
Подписано в печать 12.10.2018. Формат 60 × 84 ¹/₁₆.
Усл. печ. л. 1,5. Тираж 100 экз. Заказ №535.
Тверской государственный университет
Редакционно-издательское управление
Адрес: Россия, 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33.
Тел. РИУ: (4822) 35-60-63.

