

*С. В. Сенкевич, А. Г. Канарейкин,  
Е. Ю. Каптелов, И. П. Пронин*

### ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК PZT, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

*Методом растровой электронной микроскопии проведено исследование микро-структуры и состава тонких сегнетоэлектрических пленок цирконата-титаната свинца (PZT), сформированных по двухстадийной технологии (ВЧ магнетронное распыление керамической мишени и последующий высокотемпературный отжиг), в зависимости от температуры термообработки. Показано, что уход избыточного свинца из пленки в процессе отжига осуществлялся как по межфазным границам пирохлор-перовскит, так и по межкристаллитным границам.*

**Ключевые слова:** тонкие пленки PZT, ВЧ магнетронное распыление, микровключения оксида свинца, межфазные границы.

*S. Senkevich, A. Kanareykin,  
E. Kaptelov, I. Pronin*

#### Sem-Study of Composition and Features RF Sputtered Thin PZT Films

*PZT thin films formed by two-stage technology (RF magnetron sputtering of a ceramic target and the subsequent high-temperature annealing) have been studied by scanning electron microscopy, and the relation of the film composition, the microstructure with the physical characteristics of thin films is set on the temperature of the heat treatment. It is shown that the withdrawal of lead excess from the film during annealing was carried out both in interphase pyrochlore-perovskite boundaries and intergranular boundaries.*

**Keywords:** thin PZT films, RF magnetron sputtering, lead oxide microinclusions, interphase boundaries.

Керамические твердые растворы цирконата-титаната свинца  $Pb(Zr,Ti)O_3$  (PZT) являются базовыми материалами пьезотехники [5]. С начала 90-х годов прошлого века началось интенсивное исследование керамических тонких пленок PZT. Их прикладной потенциал оказался гораздо шире: пленки находят применение в микроэлектромеханике, ИК- и СВЧ-технике, в неразрушаемой памяти, в магнетоэлектрических преобразователях [6]. Температуры синтеза пленок PZT относительно невысокие — 550–650 °С, но даже при таких температурах весьма ощутимы потери свинца, вызванные высокой летучестью паров его оксида. Поэтому получение тонких пленок со стехиометрическим составом является

сложной технологической задачей. Отклонение состава пленки от стехиометрического приводит к резкому изменению ее физических параметров.

Для компенсации потерь свинца в процессе формирования тонких пленок PZT в мишень или в исходный химический раствор добавляют избыточное количество свинца. Относительно небольшой избыток оксида свинца, который сохраняется на интерфейсах и межкристаллитных границах выращенной пленки, может приводить к изменению физических параметров пленки в зависимости от его расположения. Целью настоящей работы явилось исследование связи между изменением состава тонких пленок PZT и их диэлектрическими свойствами с ростом температуры кристаллизации.

Формирование перовскитовой структуры пленок проводилось по двухстадийной технологии [2]. На первой стадии методом ВЧ магнетронного распыления пленки осаждались на «холодную» Pt/SiO<sub>2</sub>/Si подложку при ~ 150 °С. Мишень PZT содержала дополнительно 10 мол.% PbO. Были приготовлены пленки двух типов: в первом случае осаждение проводилось в аргоноокислородной атмосфере, во втором случае в камере дополнительно устанавливался углеродный испаритель. На второй стадии пленки отжигались на воздухе при 530–580 °С. В процессе отжига пленки 1-го типа кристаллизовались в «плотную» фазу перовскита. Присутствие в пленках 2-го типа примесного углерода приводило сначала к кристаллизации «рыхлой» перовскитовой фазы, а при дальнейшем повышении температуры отжига — к рекристаллизации фазы перовскита в ее «плотную» модификацию [2]. Фазовое состояние, микроструктура и состав пленок контролировались с помощью оптического метода, растровой электронной микроскопии (EVO-40, Zeiss) и энергодисперсионной приставки INCA. Состав осажденных слоев PZT соответствовал области морфотропной фазовой границы [5].

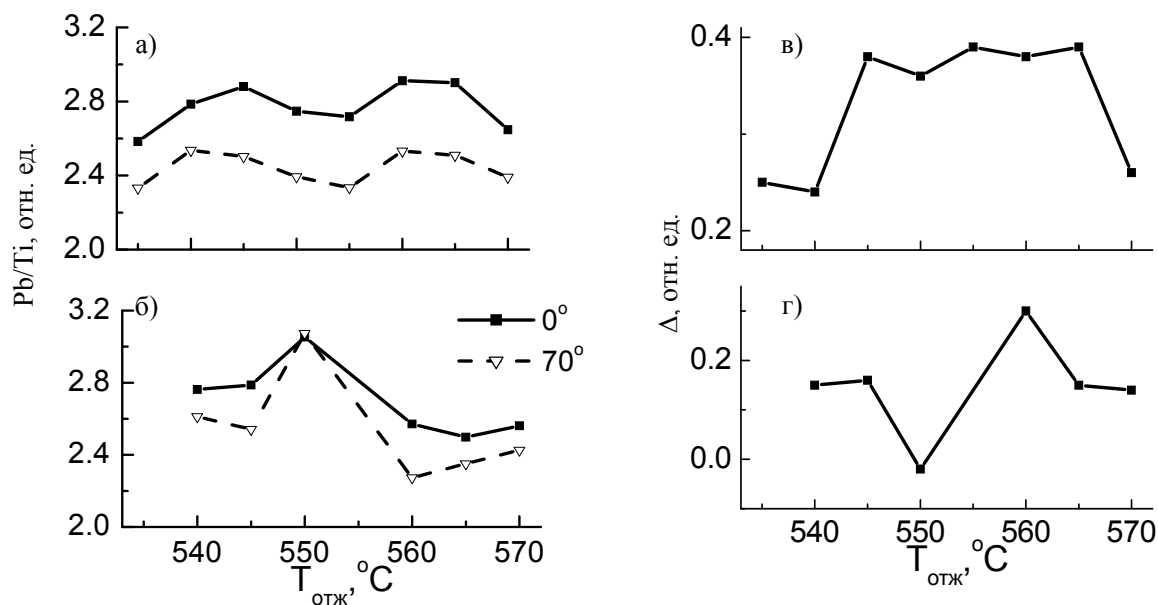


Рис. 1. Изменение содержания свинца Pb/Ti (а; б) при нормальном падении зондирующих электронов (сплошные кривые) и при угле падения 70° (пунктирные кривые) и соответствующие им величины « $\Delta$ » (в; г) с ростом температуры отжига

Изменение содержания свинца в пленках PZT с ростом температуры отжига ( $T_{\text{ann}}$ ) представлено в виде отношения числа атомов свинца к числу атомов титана (Pb/Ti). В пленках 1-го типа с ростом  $T_{\text{ann}}$  количество свинца в пленке не снижалось, как можно было ожидать, а увеличивалось. Зависимость Pb/Ti ( $T_{\text{ann}}$ ) представляла собой кривую с двумя максимумами (рис. 1, *a*, толщина пленки  $d = 300$  нм). Иной характер изменения содержания свинца наблюдался в пленках в процессе рекристаллизации фазы перовскита, в ходе которого потери свинца составляли 5–6%, рис. 1, *б*. Максимум на кривой при 550 °C соответствовал высокой концентрации свинца в приповерхностном слое пленки и предшествовал испарению PbO с ее поверхности.

Кристаллизация «плотной» перовскитовой (Pe) фазы сопровождалась зарождением и разрастанием поликристаллических розеток или сферолитов (рис. 2). При  $T_{\text{ann}} = 535$  °C диаметр сферолитов достигал 30 мкм и более. Однако с ростом  $T_{\text{ann}}$  число центров зародышеобразования увеличивалось и средний размер сферолитов уменьшался (рис. 2, *a*), что сопровождалось увеличением содержания свинца в пленке (рис. 1, *a*). При дальнейшем повышении  $T_{\text{ann}}$  размер сферолитов вновь увеличивался с одновременным уменьшением содержания свинца (рис. 2, *б*). В пленках 2-го типа процесс рекристаллизации в «плотную» фазу (Pe-2) перовскита, как и в пленках 1-го типа, сопровождался разрастанием сферолитовых островков, причем центром кристаллизации являлась свободная поверхность пленок. Максимального размера (~ 50 мкм) сферолиты достигали при  $T_{\text{ann}} = 560$  °C (рис. 2, *з*), а затем их размер заметно уменьшался до ~ 25 мкм при  $T_{\text{ann}} = 570$  °C.

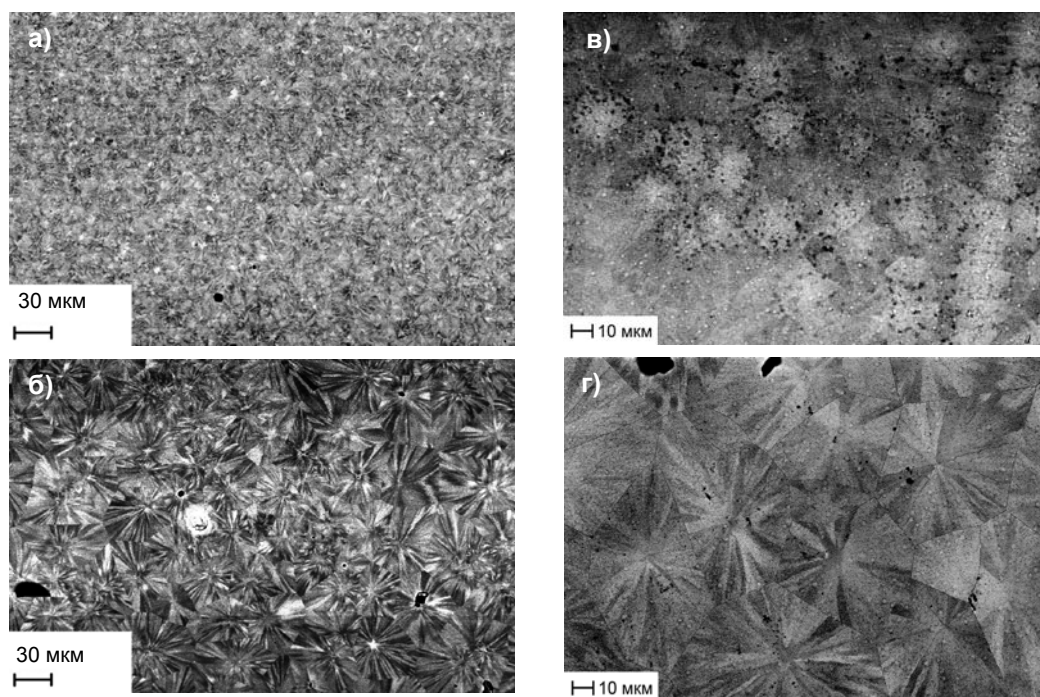


Рис. 2. РЭМ-изображения изменения поверхностной структуры фазы перовскита при кристаллизации с ростом температуры отжига: *a* —  $T_{\text{ann}} = 550$  °C; *б* —  $T_{\text{ann}} = 570$  °C и изображение фазового состояния пленки ЦТС при рекристаллизации фазы перовскита из «рыхлой» в «плотную» модификацию (*в*; *г*)

Результаты исследования содержания свинца [3] показали, что основной миграционный поток избыточного свинца к поверхности происходил по межфазным границам. Межфазные границы наиболее отчетливо проявлялись при образовании «рыхлой» Pe-1 фазы и

ее последующей рекристаллизации в Pe-2 фазу (рис. 3). Поэтому уход избыточного свинца при рекристаллизации фазы перовскита протекал достаточно быстро и максимум на зависимости Pb/Ti ( $T_{ann}$ ) отражал миграцию свинца к поверхности, а последующий спад — испарение оксида свинца в окружающую атмосферу. Вместе с тем аномально большой размер сферолитов, наблюдавшийся при  $T_{ann} = 560$  °C, свидетельствовал об относительно низкой скорости их роста и меньшей концентрации центров их образования, чем при более высокой  $T_{ann}$ .

Ширина межфазных границ в пленках при отсутствии углеродных примесей была существенно ниже, чем приведенная на рис. 3, поэтому количество мигрировавшего к поверхности избыточного свинца зависело от скорости движения межфазной границы. Можно полагать, что при  $T_{ann} = 535$  °C скорость движения межфазной границы была такова, что большая часть избыточного свинца успевала мигрировать к поверхности и покидала пленку (рис. 1, а). С ростом  $T_{ann}$  увеличение скорости межфазной границы приводило к неполному уходу свинца. Последующий спад содержания свинца в пленке был обусловлен, по всей видимости, уже другим, межкристаллитным, механизмом миграции свинца к поверхности.

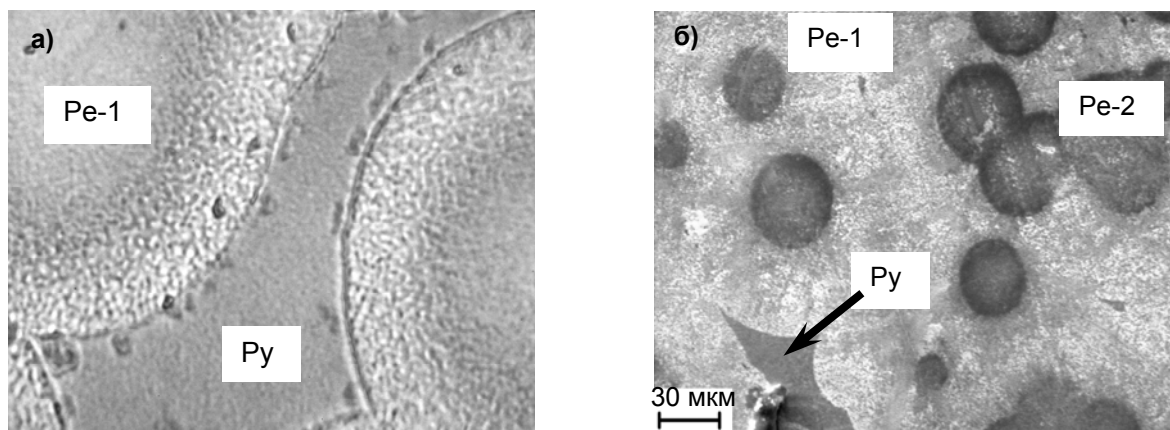


Рис. 3. РЭМ-изображения высокопористых границ раздела фаз пирохлора (Py) — фаза перовскита (а) и в процессе рекристаллизации Pe-фазы (б)

Наличие двух четко проявляющихся максимумов на зависимости Pb/Ti ( $T_{ann}$ ) (рис. 1, а), позволило предположить существование двух конкурентных механизмов зарождения островков Pe-фазы — на верхнем и нижнем интерфейсах тонкой пленки, в соответствии с данными литературы [1] (рис. 4).

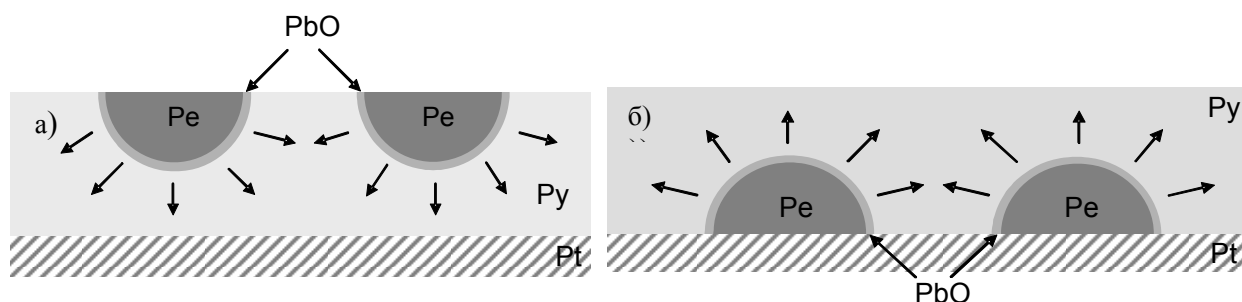


Рис. 4. Схематичное изображение роста зародышей Pe-фазы в пирохлорной (Py) матрице. Стрелками показано направление разрастания Pe-фазы и вытеснения избыточного PbO

О неоднородном распределении свинца по толщине пленки свидетельствует характер кривых, изображенных на рис. 1, в, з, представляющих собой разность в значениях Pb/Ti, измеренных при нормальном падении зондирующих электронов на образец ( $\gamma = 0$ ) и при угле падения  $70^\circ$  к нормали к поверхности ( $\gamma = 70$ ):

$$\Delta(T_{\text{ann}}) = (\text{Pb/Ti})_{\gamma=0} - (\text{Pb/Ti})_{\gamma=70}.$$

Само по себе изменение соотношения Pb/Ti связано с увеличением доли обратно рассеянных высокоэнергетических электронов с ростом « $\gamma$ », а также с различием в сечении ионизации атомов Pb и Ti [4]. Величина  $\Delta(T_{\text{ann}})$ , соответствующая приблизительно однородному распределению атомов по толщине пленки, зависит как от энергии зондирующих электронов, так и от толщины самой пленки. Для пленки толщиной 300 нм и энергии первичных электронов 12 кэВ эта величина составляла  $\approx 0,20$  (рис. 1, з). С ростом  $T_{\text{ann}}$  значение « $\Delta$ » увеличивалось, что соответствовало увеличению концентрации свинца вблизи нижнего интерфейса пленки. При дальнейшем увеличении  $T_{\text{ann}}$  « $\Delta$ » вновь принимало значения, соответствующие равномерному распределению свинца по толщине.

Принципиально по иному выглядела зависимость  $\Delta(T_{\text{ann}})$  в процессе рекристаллизации фазы перовскита (рис. 1, з). Падение « $\Delta$ » до  $\approx 0$  при  $T_{\text{ann}} = 550^\circ\text{C}$  говорило о высокой концентрации избыточного свинца у верхнего интерфейса пленки, а после испарения свинца в виде его оксида — о высокой концентрации свинца вблизи нижнего интерфейса при  $T_{\text{ann}} = 560^\circ\text{C}$ .

На рис. 5 приведены зависимости эффективной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon_k$ ) от  $T_{\text{ann}}$  для обоих типов пленок. Верхние и нижние кривые на рисунке отражают разброс значений  $\epsilon_k$  по площади образцов. В пленках типа 1 наблюдалась отчетливая связь между значениями  $\epsilon_k$  (рис. 3, а), количеством свинца (рис. 1) и микроструктурой (рис. 2). С увеличением содержания свинца в пленках усредненная величина  $\epsilon_k$  снижалась более чем в 2,5 раза. При этом уменьшался поперечный размер сферолитов (рис. 2), в пленке появлялись включения пирохлорной фазы, приводившие к дополнительному снижению величины  $\epsilon_k$ . При дальнейшем повышении  $T_{\text{ann}}$  усредненная величина  $\epsilon_k$  вновь увеличивалась, достигая при  $T_{\text{ann}} = 570^\circ\text{C}$  значений  $\sim 1100$ . В то же время содержание свинца уменьшалось, а размер сферолитов возрастал.

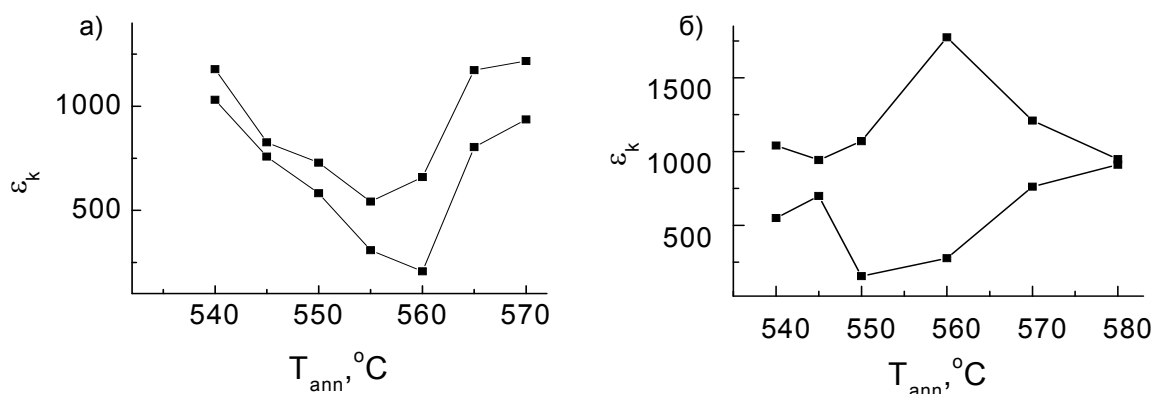


Рис. 5. Изменение максимальных и минимальных значений  $\epsilon_k$  тонких пленок типа 1 (а) и типа 2 (б) с ростом  $T_{\text{ann}}$ .  $d = 500$  нм, 10 кГц

В пленках типа 2 поведение максимальных и минимальных значений  $\epsilon_k$  с ростом  $T_{\text{ann}}$  оказалось еще сложнее (рис. 5, б). Сильный разброс значений  $\epsilon_k$  при  $T_{\text{ann}} = 550\text{--}560$  °С был связан с процессом рекристаллизации фазы перовскита [2]. Здесь значения  $\epsilon_k$  достигали как аномально высоких ( $\sim 1800$ ), так и аномально низких значений ( $\sim 280$ ). Высокие значения  $\epsilon_k$  соответствовали завершающему этапу кристаллизации «плотной» структуры, состоящей из сферолитовых блоков аномально больших размеров ( $\sim 50$  мкм, рис. 2, е) с резко очерченными границами. Низкие значения  $\epsilon_k$  соответствовали начальной стадии рекристаллизации фазы перовскита. На рис. 2, д видны островки «плотной» фазы с неясно очерченными границами и высокой концентрацией пор.

Мы полагаем, что аномально высокие размеры сферолитов, представленные на рис. 2, з, приводят к формированию развитой доменной структуры с максимально подвижными доменными стенками, дающими существенный вклад в величину  $\epsilon_k$  ( $\epsilon_k \sim 1700$ ). Уменьшение их размера до  $\sim 25\text{--}30$  мкм приводило к падению величины  $\epsilon_k$  до значений  $\sim 1000$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воротилов К. А., Жигалина О. М., Васильев В. А., Сигов А. С. Особенности формирования кристаллической структуры цирконата-титаната свинца в системах Si–SiO<sub>2</sub>–Ti(TiO<sub>2</sub>)–Pt–Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> // ФТТ. 2009. Т. 51. Вып. 7. С. 1268–1271.
2. Пронин И. П., Каптелов Е. Ю., Сенкевич С. В., Климов В. А. и др. Особенности кристаллизации поликристаллических тонких пленок PZT, сформированных на подложке Si/SiO<sub>2</sub>/Pt // ФТТ. 2010. Т. 52. Вып. 1. С. 124–128.
3. Пронин И. П., Каптелов Е. Ю., Сенкевич С. В., Флегонтова Е. Ю. Возможности метода электронно-зондового рентгеновского микроанализа для определения состава наноразмерных пленок цирконата-титаната свинца // Наноматериалы и наноструктуры — XXI век. 2011. Т. 2. № 4. С. 48–55.
4. Сенкевич С. В. Особенности кристаллизации и свойств тонких поликристаллических пленок цирконата-титаната свинца, полученных двухстадийным методом: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. СПб., 2011. 166 с.
5. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. М.: Мир. 1974. 288 с.
6. Izyumskaya N., Alivov Y.-I., Cho S.-J., Morkoç H. Processing, structure, properties, and applications of PZT thin films // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. 2007. V. 32. P. 111–202.

### REFERENCES

1. Vorotilov K. A., Zhigalina O. M., Vasil'ev V. A., Sigov A. S. Osobennosti formirovaniya kristallicheskoj struktury cirkonata-titanata svinca v sistemah Si–SiO<sub>2</sub>–Ti(TiO<sub>2</sub>)–Pt–Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> // FTT. 2009. T. 51. Vyp. 7. S. 1268–1271.
2. Pronin I. P., Kaptelov E. Ju., Senkevich S. V., Klimov V. A., Zajtseva N. V. i dr. Osobennosti kristallizatsii polikristallicheskih tonkih plenok PZT, sformirovannyh na podlozhke Si/SiO<sub>2</sub>/Pt // FTT. 2010. T. 52. Vyp. 1. S. 124–128.
3. Pronin I. P., Kaptelov E. Ju., Senkevich S. V., Flegontova E. Ju. Vozmozhnosti metoda elektronno-zondovogo rentgenovskogo mikroanaliza dlja opredelenija sostava nanorazmernyh plenok tsirkonata-titanata svintsya // Nanomaterialy i nanostrukturny — XXI vek. 2011. T. 2. № 4. S. 48–55.
4. Senkevich S. V. Osobennosti kristallizatsii i svojstv tonkih polikristallicheskih plenok tsirkonata-titanata svintsya, poluchennyh dvuhstadijnym metodom: Dis. ... kand. fiz.-mat. nauk. SPb., 2011. 166 s.
5. Jaffe B., Kuk U., Jaffe G. P'ezoelektricheskaja keramika. M.: Mir. 1974. 288 s.
6. Izyumskaya N., Alivov Y.-I., Cho S.-J., Morkoç H. Processing, structure, properties, and applications of PZT thin films // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. 2007. V. 32. P. 111–202.