

# Диэлектрические свойства пленок цирконата-титаната свинца, синтезированных окислением металлических слоев

© А.М. Солодуха, И.Е. Шрамченко, А.М. Ховив, В.А. Логачева

Воронежский государственный университет,  
394006 Воронеж, Россия

(Поступила в Редакцию 21 апреля 2006 г.  
В окончательной редакции 4 июля 2006 г.)

Пленки состава  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  формировались на титановой подложке с помощью магнетронного напыления слоев металлов с последующей термообработкой в атмосфере кислорода. Электрические свойства полученных образцов были изучены методом импедансной спектроскопии в диапазоне  $10^2 - 5 \cdot 10^5$  Hz и температурном интервале 300–750 К. Характер зависимостей диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь от температуры на различных частотах имел типичный для сегнетоэлектриков вид, свидетельствующий о наличии сегнетоэлектрического фазового перехода вблизи  $T = 663$  К. Анализ поведения мнимой части электрического модуля позволил предположить наличие двух механизмов релаксации. Определена энергия активации компоненты проводимости по постоянному току в парафазе.

PACS: 82.40.Ck, 84.37.+q

## 1. Введение

В настоящее время в связи с прогрессом в области микротехнологий актуальной становится задача расширения круга материалов, используемых для получения различных маломощных функциональных устройств. Одними из таких материалов могли бы стать твердые растворы цирконата-титаната свинца, обладающие нелинейными свойствами и нашедшие широкое применение в виде керамических элементов различных радиотехнических устройств. Твердые растворы цирконата-титаната свинца (ЦТС) находят универсальное применение при создании интегральных схем любого назначения, а сегнетоэлектрические пленки ЦТС широко используют в микроэлектронике (например, энергонезависимых устройствах памяти) [1]. В основе технологии получения тонкопленочных твердых растворов лежат различные методы: химическое осаждение из растворов и газовой фазы, золь-гель процесс, магнетронное напыление. В качестве подложек используют платинизированные пластины кремния ориентации (111) с адгезионным подслоем титана [2,3], предварительно окисленный монокристаллический кремний и ситалл [4,5]. Важным этапом формирования пленок является кристаллизация. Для этого используют изотермический или быстрый термический отжиг при температуре от 473 до 1023 К [1–5]. Пленка кристаллизуется из аморфного состояния с образованием фазы перовскита, которая обладает сегнетоэлектрическими свойствами, через промежуточную фазу со структурой пироклора [1–3].

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. В зависимости от условий формирования они могут проявлять широкий набор электрофизических свойств. Цель настоящей работы — синтез пленок ЦТС на титановых подложках и исследование процессов диэлектрической релаксации.

## 2. Методика эксперимента

В качестве подложек для исследований использовали титановые пластины диаметром 15 mm. Очистку поверхности производили травлением в растворе соляной и азотной кислот. Пленки формировались методом магнетронного напыления слоев металлов из отдельных магнетронов в едином технологическом цикле с последующей термообработкой в атмосфере кислорода [6,7]. Для осаждения слоя тонкопленочного твердого раствора цирконий–титан в качестве материала катода использовали составную мишень, изготовленную из циркония с добавлением титановых пластин размером  $5 \times 5$  mm и толщиной 1 mm. Вакуумную камеру установки магнетронного напыления откачивали до давления  $0.267 \cdot 10^{-2}$  Pa, распыление составной мишени осуществляли в атмосфере аргона при давлении 0.253 Pa. При напряжении разряда  $U = 500$  V, токе разряда  $I = 0.7$  Å и скорости напыления 0.7 nm/s толщина пленки составила 200 nm. Металлический свинец толщиной 300 nm получали при напряжении разряда  $U = 630$  V, токе разряда  $I = 0.25$  Å и скорости напыления 2.0 nm/s. После напыления все образцы имели равномерную зеркальную поверхность. Методом микрорентгено-спектрального анализа определили, что в тонкопленочной структуре соотношение циркония и титана составляет 47 : 53 at.%.

Эксперименты по окислению тонкопленочных структур цирконий–титан–свинец проводили при атмосферном давлении в потоке сухого кислорода в реакторе печи резистивного нагрева, применяя двухступенчатый отжиг [7] при температурах 473 и 773 К в течение 10 min.

Состав и микроструктуру тонких пленок исследовали методом рентгенофазового анализа на установке ДРОН-3М (излучение  $Co K\alpha$ ).

Образцы для измерений получали в виде сэндвич-структур толщиной около 500 nm и площадью электродов 1 mm<sup>2</sup>. Верхний электрод наносился с помощью

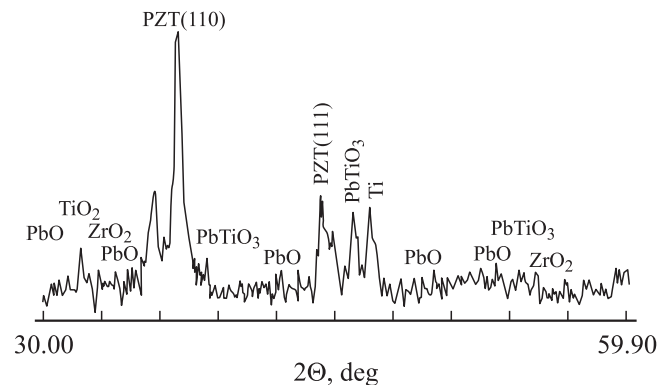
вакуумного напыления никеля. Измерения проводили в интервале температур 293–773 К в частотном интервале 100–0.5 МГц с помощью импедансметра BM 507.

### 3. Результаты и их обсуждение

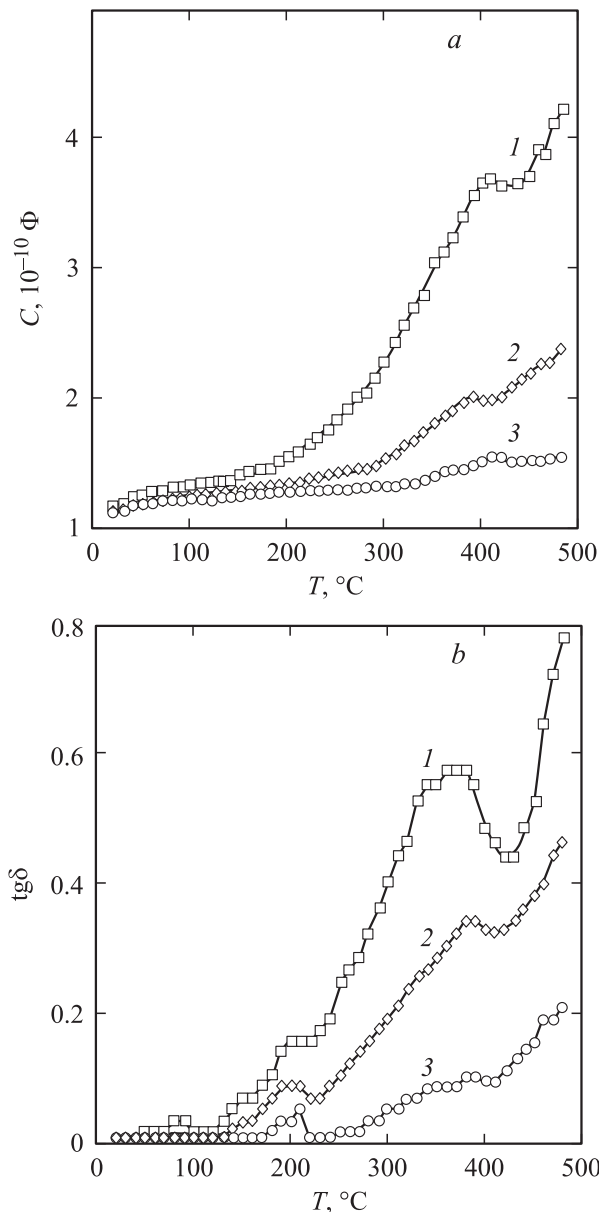
В результате термической обработки в потоке кислорода многослойной тонкопленочной структуры на основе свинца, циркония и титана формируется гетерофазная пленка. На рис. 1 представлена дифрактограмма, при расшифровке которой были обнаружены линии твердого раствора перовскитовой структуры  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53})\text{O}_3$  (101), (110), (111), титаната свинца  $\text{PbTiO}_3$  (110), а также оксидов металлов  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ . Рефлексы титана, присутствующие на дифрактограмме, принадлежат титановой подложке. В данной системе возможны взаимодействия металлических циркония и титана с оксидами свинца через промежуточные стадии, а также прямое взаимодействие оксидов металлов с образованием титаната свинца и ЦТС. Эти процессы можно описать следующими превращениями, которые характеризуются отрицательными значениями свободной энергии Гиббса:  $\text{Zr} + 2\text{PbO} = \text{ZrO}_2 + 2\text{Pb}$ ,  $\text{Ti} + 2\text{PbO} = \text{TiO}_2 + 2\text{Pb}$ ,  $2\text{PbO}_2 + \text{Zr} + \text{ZrO}_2 = 2\text{PbZrO}_3$ ,  $\text{PbZrO}_3 + \text{TiO}_2 = \text{PbTiO}_3 + \text{ZrO}_2$ ,  $\text{PbO} + \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 = \text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ,  $2\text{PbO}_2 + \text{Ti} + \text{TiO}_2 = 2\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{PbO} + \text{Ti} + \text{O}_2 = \text{PbTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3 + \text{PbZrO}_3 = \text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ .

Таким образом, данный метод синтеза позволяет получать гетерофазную пленку на основе твердого раствора  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53})\text{O}_3$  с включением титаната свинца и оксидов металлов.

На рис. 2, *a* представлена зависимость электрической емкости  $C$  образца от температуры для трех значений частот измерительного поля (5, 50 и 500 кГц). Из рисунка видно, что с увеличением температуры дисперсия резко увеличивается, происходит рост  $C$ , причем вблизи 663 К имеет место локальный максимум, особенно хорошо заметный на частоте 5 кГц. С увеличением частоты максимум размывается. Можно считать, что данный максимум связан с сегнетоэлектрическим фазовым переходом. Это подтверждается максимумами тангенса угла



**Рис. 1.** Дифрактограмма пленки, полученной в результате термообработки структуры  $\text{Pb}/\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53}/\text{Ti}$  в потоке кислорода при 773 К.



**Рис. 2.** Температурные зависимости емкости (*a*) и тангенса угла диэлектрических потерь (*b*) пленочного образца ЦТС, полученные на различных частотах измерительного поля  $f$ , кГц: 1 — 5, 2 — 50, 3 — 500.

диэлектрических потерь на тех же частотах, но немного смещенных по шкале температур в сторону меньших значений — такое поведение характерно для сегнетоэлектриков (см. ход температурной зависимости  $\text{tg } \delta$  на рис. 2, *b*). Следующий после максимума рост емкости образца происходит за счет подвижных носителей заряда, которые, смещаясь в пределах областей неоднородности, формируют достаточно высокую концентрацию релаксаторов, не имеющих сегнетоэлектрической природы.

Следует отметить наличие максимумов  $\text{tg } \delta$  около 473 К, что совпадает с данными работы [8] для диэлектрических потерь в монокристаллическом титанате свинца. Если воспользоваться фазовой диаграммой для

твёрдого раствора титанат свинца–цирконат свинца [9], то переход из тетрагональной фазы в кубическую при 663 К будет соответствовать примерно 57 mol.% PbTiO<sub>3</sub>.

Поскольку кривые частотных зависимостей мнимой части диэлектрической проницаемости не демонстрировали явных максимумов, дополнительная информация о механизмах релаксации была получена из поведения комплексного электрического модуля  $1/\varepsilon^* = M^* = M' + jM''$ . На рис. 3 представлена зависимость мнимой части электрического модуля от частоты для различных температур. Из рисунка видно, что имеет место два максимума: первый сильно размыт, смещается при увеличении температуры и практически исчезает на фоне другого при  $T > 673$  К; положение второго слабо зависит от температуры, и он хорошо различим во всем температурном интервале. Можно предположить, что первый максимум связан с сегнетоэлектрическими свойствами образца. Считая, что смещение данного максимума с ростом температуры носит релаксационный характер и что справедлива формула

$$\tau \sim \exp(U/kT), \quad (1)$$

(где  $U$  — энергия активации,  $\tau$  — время релаксации), можно определить величину  $U$  по формуле

$$U = k \ln(\tau_1/\tau_2)/(1/T_1 - 1/T_2), \quad (2)$$

где индексы 1 и 2 соответствуют температурам 373 и 573 К. В нашем случае было получено значение  $U = (0.17 \pm 0.02)$  eV.

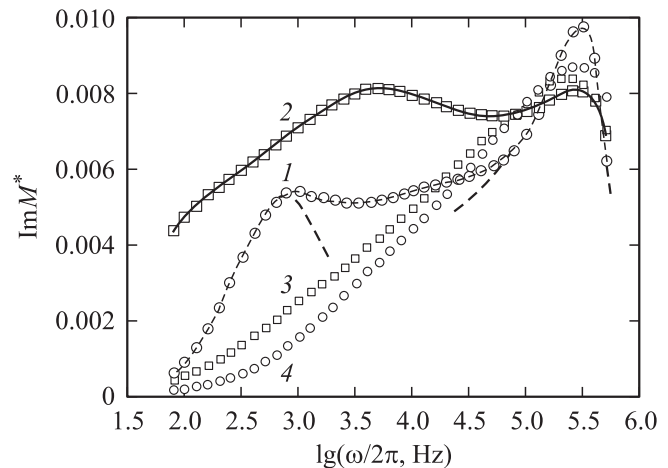
Вид диаграмм в комплексной плоскости импеданса достаточно хорошо соответствует эмпирическим формулам Коула–Коула [10]

$$Z^* = Z' - jZ'' = R/1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}, \quad (3)$$

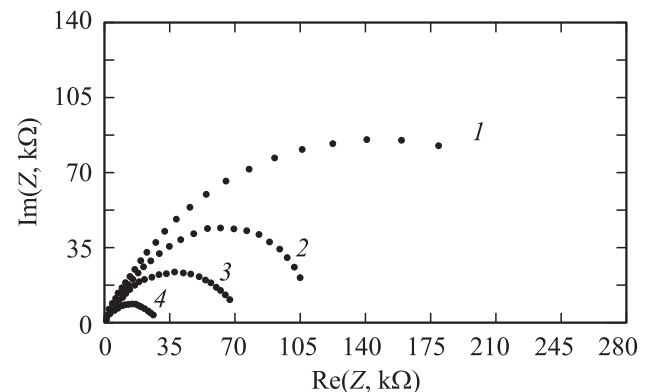
где  $R$  — сопротивление по постоянному току,  $\omega$  — циклическая частота,  $\tau$  — время релаксации,  $\alpha$  — параметр.

Вид диаграммы на рис. 4 соответствует параллельному соединению эквивалентных емкости и сопротивления исследуемого образца и отражает элемент цепи с максимальным импедансом. В то же время очевидно, что образец имеет сложную слоистую структуру, которая содержит последовательно соединенные слои переходных зон между пленкой, подложкой и электродами, а сама пленка состоит из областей кристаллитов и межзеренных границ. Кривая на рис. 4 отражает преобладание одного из возможных механизмов релаксации, который связан с одним из элементов эквивалентной схемы.

Известно, что для структурно-неоднородных твердых тел (которые нельзя считать однородной кристаллической средой) электрические свойства на переменном токе обладают определенной степенью общности. Так, зависимости электрической проводимости от частоты переменного электрического поля для электронов и ионов неразличимы, а температурная зависимость проводимости на фиксированной частоте носит универсальный характер. В класс таких тел можно включить полукристаллические и аморфные полупроводники, некоторые органические соединения, стекла с ионной проводимостью, расплавы, нестехиометрические кристаллы,



**Рис. 3.** Зависимость мнимой части электрического модуля от частоты измерительного поля для различных значений температуры: 1 — 373, 2 — 573, 3 — 673, 4 — 753 К. Кривая 1 разбивается на два максимума, обозначенных штриховыми линиями.

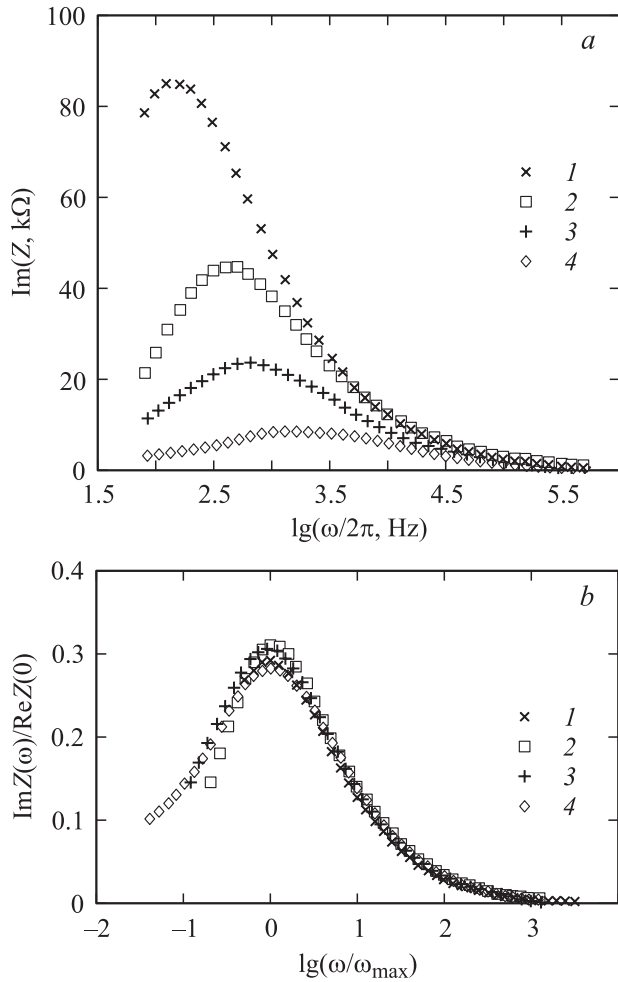


**Рис. 4.** Годограф импеданса образца для различных температур в парафазе.  $T$ , К: 1 — 673, 2 — 703, 3 — 723, 4 — 753.

полимеры, оксиды переходных металлов и т.д. [11]. Все это позволяет предположить, что в данном случае следует рассматривать не свойства отдельных материалов, а скейлинговые характеристики неоднородной конденсированной среды.

Рассмотрим частотные зависимости мнимой части импеданса в слабых полях для пленочных образцов для нескольких температур в области парафазы (рис. 5, а). Максимумы  $\text{Im} Z(\omega)$  смещаются с ростом  $T$  в область больших частот, что указывает на релаксационный процесс. Величина  $1/\omega_{\text{max}}$  определяет время релаксации для данного механизма поляризации, поэтому на основании формулы (1) может быть рассчитана энергия активации.

На рис. 4 представлен годограф в комплексной плоскости импеданса исследуемого образца для тех же значений температуры выше точки фазового перехода. Как видно из рисунка, диаграммы соответствуют дугам окружности. Экстраполируя кривые до пересечения с



**Рис. 5.** Зависимость мнимой составляющей импеданса от частоты для пленок ЦТС в нормальных (*a*) и приведенных (*b*) координатах для различных температур.  $T$ , К: 1 — 673, 2 — 703, 3 — 723, 4 — 753.

действительной осью, можно получить значения эквивалентного сопротивления на постоянном токе для данных значений температуры. Предполагая, что температурная зависимость проводимости также носит экспоненциальный характер

$$1/R \sim \exp(-E/kT),$$

и представив ее в координатах Аррениуса, определим энергию активации  $E$ .

В нашем случае значения энергии активации переноса на постоянном токе и энергии активации релаксационного процесса совпадают в пределах погрешности эксперимента:  $E = U = 1.29 \pm 0.05$  eV, что указывает на единый механизм. Универсальность этого механизма наглядно проявляется, если результаты представить безразмерными величинами, а именно безразмерным сопротивлением  $\text{Im } Z/R$  и безразмерной частотой  $\omega/\omega_{\text{max}}$ , как это сделано на рис. 5, *b*. Такое поведение измеряемых величин отражает тот факт, что единый активационный прыжковый механизм несет ответственность как за процессы переноса заряда на переменном и постоянном то-

ках, так и за релаксационные процессы поляризации. Это легко показать на примере идеализированной параллельной  $RC$ -цепочки, считая, что время релаксации  $\tau = RC$ . В этом случае для импеданса цепочки можно записать:  $Z = 1/(1/R + i\omega C) = R/(1 + i\omega\tau)$ . Производя действия по разделению действительной и мнимой частей выражения, получим  $\text{Im } Z = \omega\tau R/(1 + \omega^2\tau^2)$ , откуда следует, что  $\text{Im } Z/R = \omega\tau/(1 + \omega^2\tau^2)$  не зависит от температуры и принимает значение  $1/2$  для всех температур, при которых выполняется условие  $\omega\tau = 1$ .

Таким образом, из представленных данных можно сделать вывод о наличии двух механизмов, определяющих диэлектрическое поведение пленок: это спонтанная поляризация в сегнетофазе и миграционная поляризация, связанная с прыжковым характером движения носителей заряда по локализованным состояниям.

## 4. Заключение

Методом двухступенчатой термической обработки в атмосфере кислорода тонкопленочной структуры, полученной магнетронным напылением металлических слоев свинца, циркония и титана, синтезированы пленки ЦТС, проявляющие сегнетоэлектрические свойства, исчезающие при переходе из сегнетофазы в парафазу вблизи  $T_c = 663$  К. При этом в каждой фазе преобладает свой релаксационный механизм: смещение доменных стенок с энергией активации 0.17 eV при  $T < T_c$  и универсальный прыжковый перенос с энергией активации 1.29 eV при  $T > T_c$ .

## Список литературы

- [1] Ю.Я. Томашпольский. Пленочные сегнетоэлектрики. Радио и связь, М. (1984). 192 с.
- [2] В.В. Леманов, Г.Н. Мосина, Л.М. Сорокин, С.В. Штельмах, В.К. Ярмаркин. ФТТ **38**, 3108 (1996).
- [3] В.Я. Шур, Е.Б. Бланкова, А.Л. Субботин, Е.А. Борисова, А.В. Баранников. ФТТ **43**, 869 (2001).
- [4] В.К. Ярмаркин, С.П. Тесленко. ФТТ **40**, 1915 (1998).
- [5] И.П. Пронин, Е.Ю. Каптелов, Е.А. Тараканов, Т.А. Шапльгина, В.П. Афанасьев, А.В. Панкрашкин. ФТТ **44**, 739 (2002).
- [6] А.М. Ховив, А.С. Сидоркин, С.О. Яценко, Б.О. Яценко. Неорган. материалы **34**, 462 (1998).
- [7] Ю.Ю. Наумова, А.М. Ховив, В.А. Логачева, А.М. Солодуха. Неорган. материалы **40**, 1079 (2004).
- [8] В.М. Гуревич. Электропроводность сегнетоэлектриков. Изд-во комитета стандарта, М. (1969). 383 с.
- [9] Ф. Иона, Д. Ширане. Сегнетоэлектрические кристаллы. Мир, М. (1965). 555 с.
- [10] K.S. Cole, R.H. Cole. J. Chem. Phys. **9**, 341 (1961).
- [11] T.B. Schroder, J.C. Dyre. Phys. Rev. B **84**, 310 (2000).