

УДК 539.25, 537.9

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ СЛОЕВ КОМПОЗИЦИЙ PZT–LNO–SiO_x–Si И PZT–LNO–Si

© 2019 г. О. М. Жигалина^{1,2,*}, А. В. Атанова¹, Д. Н. Хмеленин¹, Н. М. Котова³,
Д. С. Серегин³, К. А. Воротилов³

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

² Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

³ “МИРЭА – Российский технологический университет”, Москва, Россия

* E-mail: zhigal@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 09.04.2019 г.

После доработки 11.04.2019 г.

Принята к публикации 12.04.2019 г.

Методами просвечивающей, высокоразрешающей электронной микроскопии, электронной дифракции, энергодисперсионного анализа исследованы фазовый состав и особенности микроструктуры слоев композиций Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃–LaNiO₃–Si и Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃–LaNiO₃–SiO_x–Si, полученных методом химического осаждения из растворов. Изучено влияние структуры нижнего электрода LaNiO₃ на структуру и свойства сегнетоэлектрических пленок цирконата-титаната свинца со структурой перовскита. Показано, что разориентированная пористая поликристаллическая структура нижнего электрода приводит к нарушению столбчатости перовскитовых зерен. Электрические параметры незначительно уменьшаются по сравнению с традиционным платиновым электродом. Приведены результаты сравнения структур тонких пленок с подслоем силиката под электродом LaNiO₃ и без него.

DOI: 10.1134/S0023476119060298

ВВЕДЕНИЕ

Пленки цирконата-титаната свинца Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ (PZT) широко используются для создания интегрированных сегнетоэлектрических устройств, таких как энергонезависимые запоминающие устройства, различные виды устройств микроэлектронной техники, основанные на прямом и обратном пьезоэлектрическом эффекте, пирозэффекте и других нелинейных свойствах активных диэлектриков [1–5]. Базовым элементом для создания подобных устройств является сегнетоэлектрический конденсатор, представляющий собой слой сегнетоэлектрика (PZT) с прилегающими к нему металлическими электродами. Как правило, в качестве материала электродов используют благородные металлы и их оксиды: Pt, Ir, IrO_x, Ru, RuO_x, которые, с одной стороны, препятствуют химическому взаимодействию соседних слоев в процессе высокотемпературной обработки при кристаллизации пленок, а с другой стороны, имеют близкие параметры кристаллических решеток и в силу преимущественного процесса гетерогенной нуклеации на границе раздела обеспечивают формирование столбчатой структуры перовскитовых зерен [6, 7]. Эта структура оптимальна для получения наилучших электрических параметров, так

как представляет собой проросшие на всю толщину перовскитовые зерна с сильной текстурой и практически полным отсутствием поперечных (по направлению к электрическому полю) границ внутри слоя PZT.

Применение металлов в качестве нижнего электрода имеет ряд недостатков. Например, широко распространенная платина характеризуется очень плохой адгезией к слою оксида кремния даже при использовании адгезионного слоя (например, Ti, TiO₂), плохо поддается плазменному травлению. Данную структуру невозможно сформировать непосредственно на кремнии в силу реакции силицирования, а также на поверхностях металлических подложек, что нередко требуется, например, при создании энергосберегающих устройств на пьезоэффекте, устройств “гибкой электроники” и прочих [8, 9]. Помимо технологических ограничений, металлический электрод непроницаем для миграции кислородных вакансий, что приводит к появлению объемных зарядов и деградации свойств (например, усталости) [10].

Хорошей альтернативой является использование оксидных электродов [10], среди которых большой интерес представляет LaNiO₃ (LNO) –

Таблица 1. Толщины слоев в исследуемых композициях

Образец	Толщина слоя, нм		
	PZT	LNO	Силикат SiO _x
PZT–LNO–SiO _x –Si	340	155	90
PZT–LNO–Si	150	140	

псевдокубическая перовскитовая структура с близким к PZT параметром решетки (3.84 Å – LNO; 4.04 Å – PZT) [11–13]. Важно то, что данные пленки можно получать методом химического осаждения из растворов, т.е. в рамках одного технологического процесса, изменяя в процессе многослойного последовательного нанесения исходные пленкообразующие растворы. Необходимо определить возможность и особенности формирования структуры путем непосредственного осаждения на кремниевые подложки.

Известно, что кристаллическая структура, а следовательно, и свойства сегнетоэлектрического слоя PZT в значительной степени определяются строением нижнего электрода [6, 11]. Кроме того, сильное влияние на структуру всех слоев оказывают механические напряжения, возникающие из-за различий в коэффициентах термического расширения, несоответствия параметров решеток, фазовых переходов и превращений [2].

В работе исследованы особенности строения слоев композиции PZT–LNO, полученной методом химического осаждения из растворов непосредственно на кремний и с использованием буферного слоя силиката кремния.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы PZT–LNO–Si и PZT–LNO–SiO_x–Si ($x = 1-2$) были сформированы методом химического осаждения из растворов на кремниевых подложках КДБ-10(100) диаметром 150 мм. Пленкообразующий раствор LNO был получен с использованием соответствующего количества ацетата лантана La(CH₃COO)₃ и тетрагидрата ацетата никеля Ni(CH₃COO)₃·4H₂O в ледяной уксусной кислоте CH₃COOH концентрацией 0.2 М. Мольное соотношение La:Ni составляло 1:1. Для приготовления пленкообразующего раствора PZT были использованы моносольват изопропилата циркония Zr[O(CH₃)₂CH]₄(CH₃)₂СНОН, тетраизопропоксид титана Ti[O(CH₃)₂CH]₄, обезвоженный ацетат свинца Pb(CH₃COO)₂, полученный методом твердофазного синтеза по методике [14]. Пленкообразующий раствор силиката был получен путем согидролиза и поликонденсации смеси алкоксисиланов: метилтриэтоксисилана (99%) и тетраэтоксисилана (99.999%) в мольном соотношении 3:2, в среде органических растворителей (изопрора-

нола, этанола, 2-метоксиэтанола, 99.5%) и воды в присутствии 0.002 моль HNO₃ с последующим добавлением 42 мас. % поверхностно-активного вещества (Vrij®L4, C₁₂H₂₅(OCH₂OCH₂)₄ОН, молярная масса 362 г/моль) по методике [15].

На одну из подложек был предварительно нанесен буферный слой силиката методом центрифугирования пленкообразующего раствора. После нанесения пленку силиката отожгли в воздушной среде при 200°C в течение 5 мин, затем при 650°C в течение 20 мин.

Для формирования слоя LNO пленкообразующий раствор наносили на кремниевые подложки послойно (семь подслоев). После нанесения каждый подслой высушивали в ИК-печи ($T \sim 200^\circ\text{C}$, 5 мин) с последующим кристаллизационным отжигом при $T = 650^\circ\text{C}$ в течение 5 мин. Для формирования слоя PZT прекурсоры наносили многократно, высушивая каждый слой в ИК-печи при 200°C в течение 5 мин и при 400°C в течение 10 мин. Финишную кристаллизацию всей пленки осуществляли при $T = 650^\circ\text{C}$ в течение 15 мин.

Полученные композиции исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) с z-контрастом, электронной дифракции, энергодисперсионного анализа с использованием микроскопа FEI Tecnai Osiris, оборудованного системой кремниевых детекторов для сверхбыстрого элементного картирования, при ускоряющем напряжении 200 кВ. Поперечные сечения композиций для исследования в ПЭМ готовили с помощью фокусированных ионных пучков в колонне растрового электронного микроскопа FEI Scios.

Вольт-фарадные характеристики измерены с использованием комплекса (MDC, США), включающего в себя LCR-измеритель модели Agilent 4284A и ртутный зонд Model 802–150. Напряжение развертки составляло ± 10 В, амплитуда измерительного сигнала 25 мВ, частота 100 кГц.

Измерения петель диэлектрического гистерезиса $P(E)$ проводили с помощью специализированного комплекса AixACCT-TF 2000 (AixACCT, Германия) при напряжении развертки ± 10 В и частоте 100 Гц.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Панорамные изображения поперечных срезов композиций PZT–LNO–SiO_x–Si и PZT–LNO–Si представлены на рис. 1. Соответствующие толщины слоев, измеренные по электронно-микроскопическим изображениям, представлены в табл. 1.

Слои PZT в обеих композициях характеризуются ярко выраженным, направленным ростом

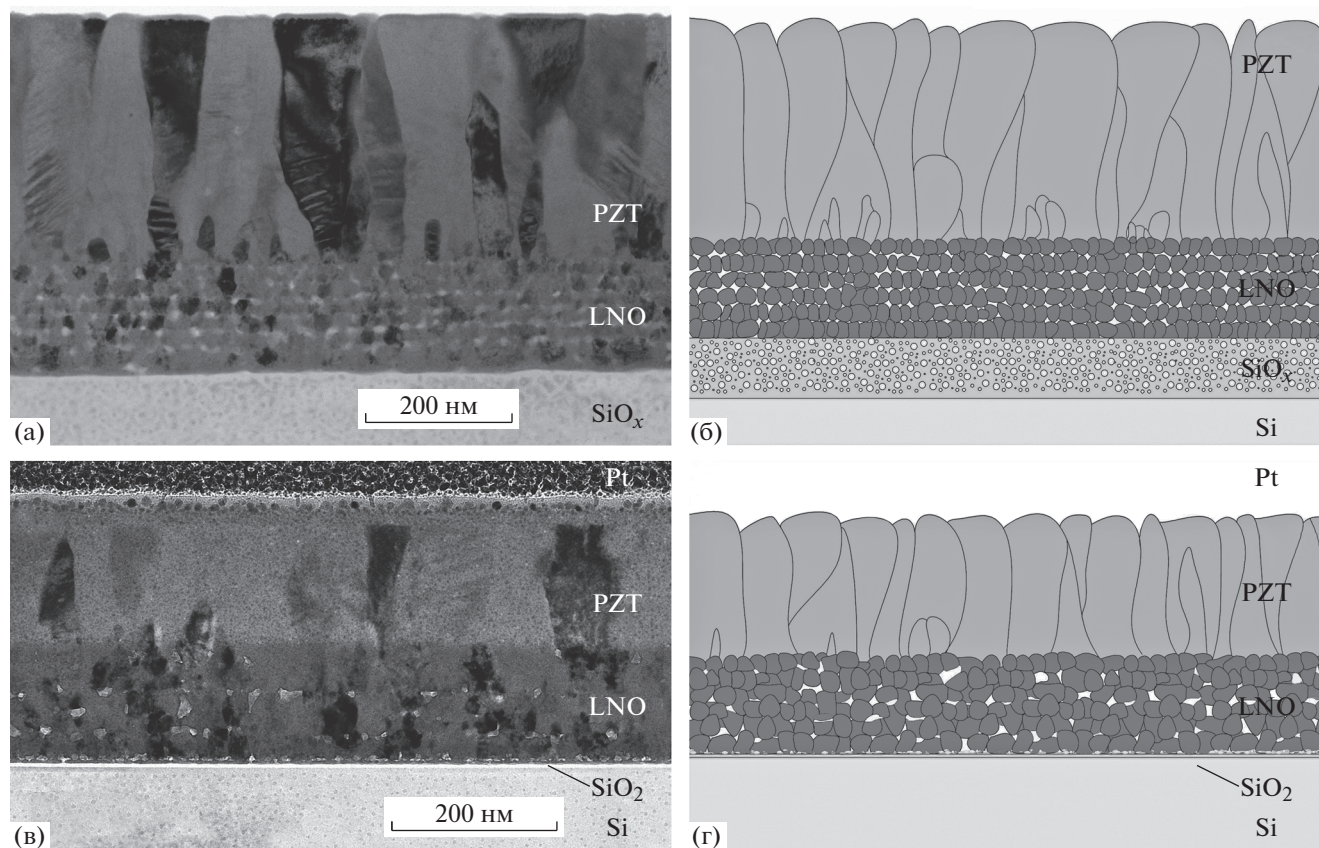


Рис. 1. Структура поперечных срезов композиций PZT–LNO–SiO_x–Si (а, б) и PZT–LNO–Si (в, г): а, в – ПЭМ-изображение, б, г – соответствующая схема структуры.

зерен от гетерофазной границы LNO–PZT. Большая часть зерен имеет столбчатую структуру и прорастает на всю толщину пленки, однако наблюдаются и более мелкие зерна, не достигшие верхней границы пленки PZT. Толщина PZT-зерен неодинакова и составляет в основном 30–90 нм в обоих образцах, что отличается от классических композиций на платине, характеризующихся зернами равной толщины 150–200 нм [7].

Как видно из рис. 1, структура слоя LNO поликристаллическая, пористая. Размер пор составляет 10–20 нм. Средний размер зерен $d_{\text{ср}} 21.1 \pm 8.5$ нм для образца с силикатным слоем и 26.4 ± 12.9 нм для образца без него. Можно отчетливо различить отдельные подслои (особенно в первом образце), которые наносили последовательно в процессе формирования нижнего электрода, так как зерна располагаются в пределах подслоя или имеют меньший размер, не прорастают в соседние подслои, а поры расположены строчками, преимущественно на границах подслоев.

При сравнении структуры слоя LNO в обоих образцах можно заметить, что наблюдаемая сетка пор ярче выражена в образце PZT–LNO–SiO_x–Si, для которого плотность пор на единицу площади

в среднем составляет 9 пор на 100 нм², в то время как для образца PZT–LNO–Si эта величина почти в 2 раза меньше – 5 пор на 100 нм².

На нижней границе слоя LNO в образце, в котором электрод сформирован непосредственно на кремнии, можно отметить строчку пор, расположенных непосредственно на межслоевой границе LNO–Si. В образце, в котором LNO формируется на силикате, такая пористая прослойка не наблюдается. Вероятно, силикат облегчает зарождение зерен LNO и характеризуется более высоким сцеплением с оксидом, однако дальнейшая кристаллизация LNO на пористом подслое приводит к формированию пористой структуры с более мелкими зернами.

Анализ электронограммы (рис. 2а) показал, что пленка кристаллизуется с образованием фазы перовскита с периодом решетки $a = 4.036 \text{ \AA}$ (пр. гр. $P4mm$, данные базы PCPDFWIN v. 1.30, № 33-084). Необходимо отметить также отсутствие метастабильной не сегнетоэлектрической фазы пироклора, которая обычно присутствует в виде наноразмерных включений при температуре отжига $T = 650^\circ\text{C}$, как было показано ранее [6, 7, 16].

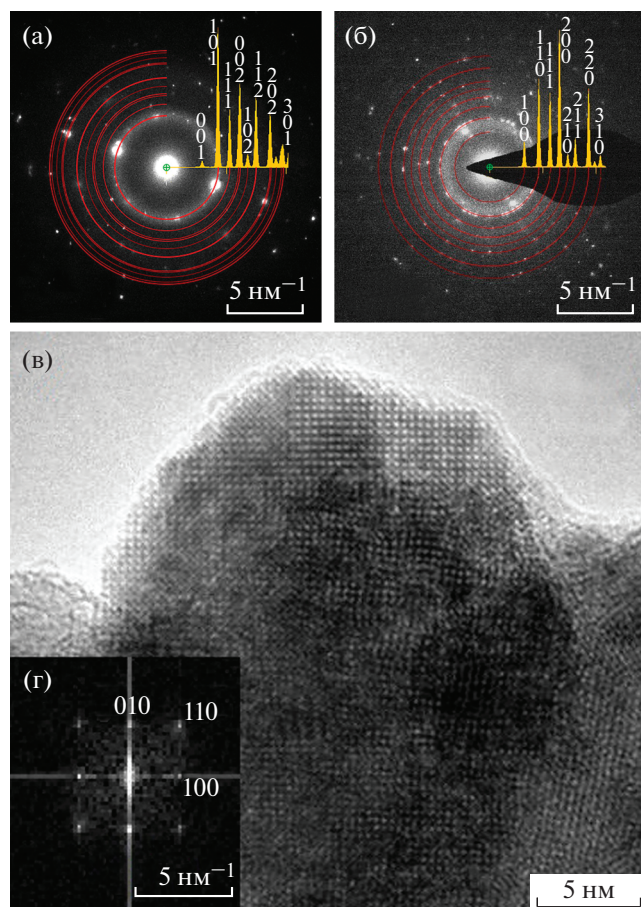


Рис. 2. Фазовый состав слоев PZT и LNO: а – микроэлектронграмма слоя PZT; б – микроэлектронграмма слоя LNO; в, г – ВРЭМ-изображение и соответствующее фурье-преобразование для выделенного участка с осью зоны [001] кристаллита LNO (образец PZT–LNO–SiO_x–Si).

Межплоскостные расстояния, измеренные по электронограмме (рис. 2б), соответствуют кубической фазе со стехиометрией LaNiO₃ (пр. гр. $Pm\bar{3}m$). Однако нельзя исключить из рассмотрения и тетрагональную фазу La₂NiO₄ (пр. гр. $I4/mmm$) с близкими значениями межплоскостных расстояний. Электронная дифракция из-за недостаточной точности определения межплоскостных расстояний не дала однозначного ответа о фазовом составе слоя. В этом случае более эффективно применение электронной микроскопии высокого разрешения (ВРЭМ) и анализа соответствующих преобразований Фурье. Для идентификации фазового состава было проведено фурье-преобразование изображения отдельного кристаллита слоя LNO, полученного с высоким разрешением (рис. 2в, 2г), которое доказало присутствие кубической фазы LaNiO₃ (пр. гр. $Pm\bar{3}m$).

Рассмотрим более подробно структуру межфазной границы PZT–LNO. На рис. 3 показаны

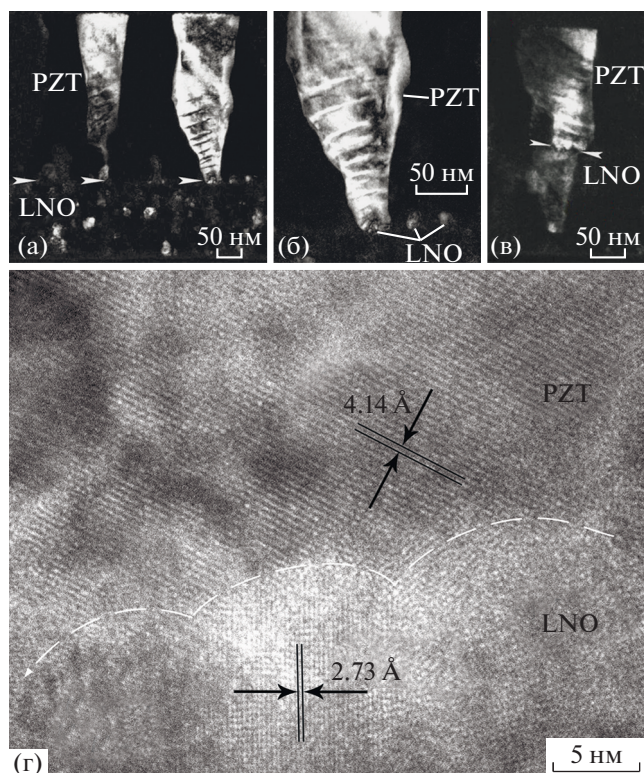


Рис. 3. Структура границы раздела PZT–LNO (белыми стрелками обозначена граница раздела): а, б – темнопольное ПЭМ-изображение столчатых зерен PZT, выросших на кристаллитах LNO в образце PZT–LNO–SiO_x–Si; в – темнопольное ПЭМ-изображение столчатого зерна PZT, выросшего на кристаллите LNO в образце PZT–LNO–Si; г – ВРЭМ-изображение основания зерна PZT, выросшего на зернах LNO с близкой ориентацией (пунктирной линией обозначены зерна слоя LNO).

светлопольные и темнопольные ПЭМ-изображения зерен на границе раздела для обоих образцов. Можно отметить, что крупные зерна PZT, как правило, имеют специфическую форму с узким основанием и расширяются по мере приближения к верхней границе пленки (рис. 3а). Такая форма обусловлена зарождением зерен PZT на кристаллитах LNO малого размера (рис. 3б), которое может происходить как на отдельных кристаллах слоя (рис. 3а, 3в), так и на группе кристаллитов LNO с близкой ориентацией (рис. 3г). Близкая ориентация отдельных групп зерен LNO заметна также на электронограмме этого слоя (рис. 2б), что подтверждает заметное ориентирующее влияние нижнего электрода на PZT-пленку. Интересно отметить, что, поскольку в образце PZT–LNO–Si слой LNO менее пористый, кристаллиты имеют возможность прорасти за пределы своего подслоя и в целом, как это было показано выше, имеют больший размер.

Увеличение размера кристаллитов LNO в образце PZT–LNO–Si приводит к увеличению ори-

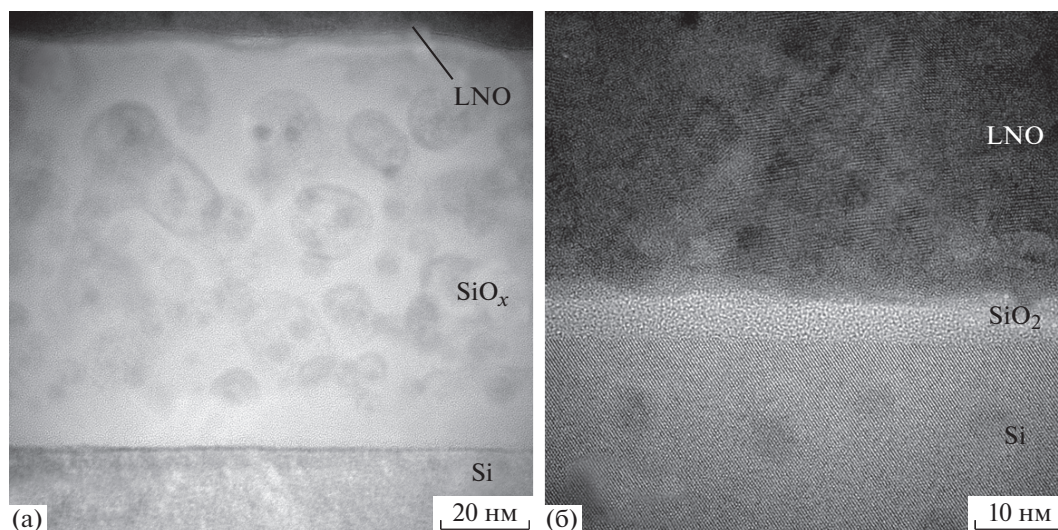


Рис. 4. ПЭМ-изображения межфазных границ: а – LNO–SiO_x (образец PZT–LNO–SiO_x–Si); б – LNO–Si (образец PZT–LNO–Si).

ентированной определенным образом площадки для зарождения перовскитовой фазы PZT. Это, в свою очередь, способствует формированию столчатых зерен перовскита с более широким основанием, что иллюстрирует темнопольное изображение (рис. 3в). Прямая зависимость размера зерен PZT от размера зерен LNO наблюдалась и в [17].

Наличие значительного количества не проросших до верхней границы слоя PZT зерен также связано с мелкозернистостью и хаотичной ориентацией слоя LNO: в процессе нуклеации зарождается большое количество кристаллитов, которые в дальнейшем конкурируют между собой за возможность роста, подавляя рост наименее выгодных зародышей. Таким образом, размер, морфология и ориентация элементов структуры нижнего электрода напрямую влияют на структуру пленки PZT.

На рис. 4 показаны ПЭМ- и ВРЭМ-изображения межфазных границ LNO–Si и LNO–SiO_x. Формирование нижнего электрода в первом случае происходит на буферном слое силиката, предназначенном для релаксации напряжений в гетероструктуре. Однако очевидно, что кроме поставленной задачи силикат способствует некоторому измельчению структуры LNO и увеличению его пористости. Поры в силикатном слое в сечении имеют преимущественно круглую форму, без соединяющих каналов, что при учете хаотичного расположения может говорить об их изолированном характере и сферичности. Размер пор составляет 3–15 нм. Особенностью структуры слоя является отсутствие пор в области толщиной около 9 нм вблизи границы раздела Si–SiO_x. В образце PZT–LNO–Si на границе LNO–Si наблюдается

тонкий слой оксида кремния толщиной 5 нм, образовавшийся в результате термического воздействия. Он обычно присутствует на поверхности кремниевой пластины (рис. 4б).

Известно [6, 7, 16], что при кристаллизации слоя PZT на платине при $T = 650^\circ\text{C}$ значительно усиливаются диффузионные процессы. В результате некоторые элементы могут проникать в соседние слои на большую глубину. Для оценки однородности химического состава образцов после отжига были получены карты распределения химических элементов в каждом слое композиций (рис. 5). В обоих образцах наблюдается диффузия титана из пленки PZT в слой LNO. Менее интенсивно проходит встречная диффузия лантана из LNO в PZT. Встречная диффузия элементов также наблюдалась авторами [12], однако кроме лантана и титана в работе была обнаружена диффузия никеля, свинца и циркония, а также наблюдалась нечеткая граница раздела слоев с взаимным прорастанием зерен PZT и LNO, что в настоящем эксперименте не обнаружено. Необходимо отметить также неоднородное распределение никеля в слое LNO.

Измеренные электрические свойства (рис. 6) характерны для пленок PZT. Значение остаточной поляризации соответствует 26 и -27.4 мкКл/см² для образца PZT–LNO–SiO_x–Si и 29.4 и -31.0 мкКл/см² для образца PZT–LNO–Si. В отличие от структур на платиновом электроде петли диэлектрического гистерезиса содержат менее выраженный участок насыщения, особенно в случае структуры без буферного слоя силиката, что может свидетельствовать об утечках в подобных структурах [18]. Максимальное значение диэлектрической проницаемости составляет 788 для

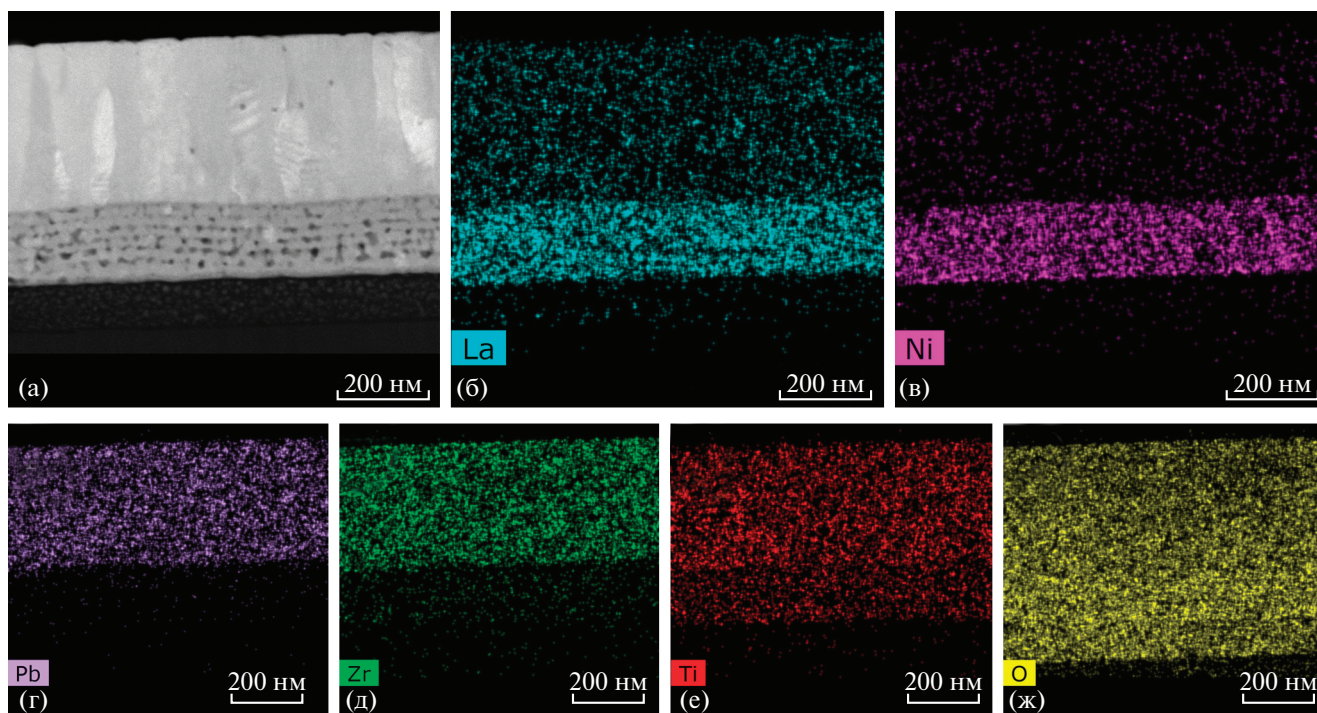


Рис. 5. Распределение химических элементов в поперечном сечении образца PZT–LNO–SiO_x–Si: ПРЭМ-изображение с z-контрастом (а); карты распределения La (б), Ni (в), Pb (г), Zr (д), Ti (е), O (ж) в слоях.

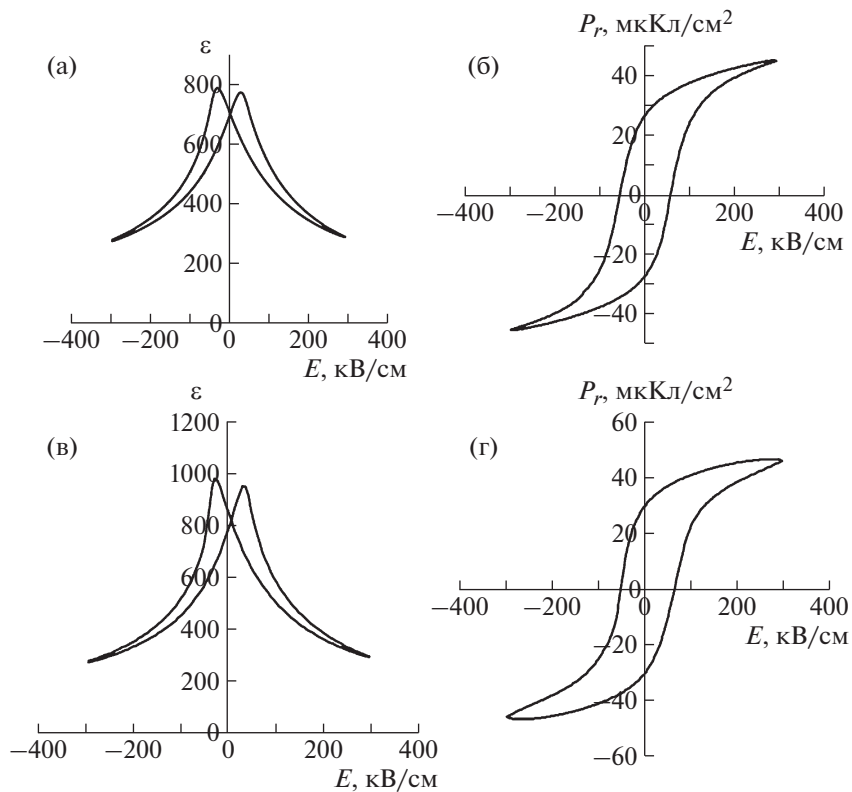


Рис. 6. Сегнетоэлектрические свойства образцов композиций PZT–LNO–SiO_x–Si (а, б) и PZT–LNO–Si (в, г): петли гистерезиса (а, в) и диэлектрическая проницаемость (б, г).

образца PZT–LNO–SiO_x–Si и 1019 для образца PZT–LNO–Si.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами просвечивающей электронной микроскопии, просвечивающей растровой электронной микроскопии, электронной дифракции и энергодисперсионного анализа исследованы особенности микроструктуры композиций Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃–LaNiO₃–Si и Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃–LaNiO₃–SiO_x–Si, полученных методом химического осаждения из растворов. Показано, что слой цирконата-титаната свинца в обеих композициях кристаллизуется гетерогенно от подложки с образованием столбчатой перовскитовой фазы.

В слое LNO (фаза LaNiO₃) формируется поликристаллическая пористая структура с размером зерен 21.1 ± 8.5 и 26.4 ± 12.9 нм, плотностью 9 пор на 100 нм² и 5 пор на 100 нм² в случае образцов PZT–LNO–SiO_x–Si и PZT–LNO–Si соответственно. Показано, что размер и ориентация кристаллитов в слое нижнего электрода LNO определяют морфологию зерен PZT. Увеличение размера зерен в слое LNO способствует росту столбчатых кристаллов перовскита с широким основанием. Наличие пористого силикатного подслоя оказывает влияние на формирование структуры LNO: наблюдается повышение пористости и измельчение зерен в самом слое LNO. При этом пористая прослойка на межфазной границе LNO–SiO_x отсутствует в отличие от образца PZT–LNO–Si. Установлено, что при отжиге композиций при $T = 650^\circ\text{C}$ усиливаются диффузионные процессы, в результате которых происходит встречная диффузия титана из слоя PZT в нижележащие слои и лантана из слоя LNO в пленку PZT. Также наблюдается неоднородное распределение никеля в слое LNO. Таким образом, ПЭМ-исследования показали значительное влияние структуры LNO на размер и морфологию перовскитовых зерен в слое PZT.

Структурные исследования проведены на оборудовании ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рам-

ках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН. Образцы пленок получены в РТУ МИРЭА при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 11.2259.2017/4.6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Setter N., Damjanovic D., Eng L. et al.* // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. № 5. P. 051606.
2. *Izyumskaya N., Alivov Y.-I., Cho S.-J. et al.* // Solid State Mater. Sci. 2007. № 32. P. 111.
3. *Eom C.B., Trolrier-McKinstry S.* // MRS Bull. 2012. V. 37. № 11. P. 1007.
4. *Vorotilov K.A., Sigov A.S.* // Phys. Solid State. 2012. V. 54. № 5. P. 894.
5. *Park J.C., Khym S., Park J.Y.* // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. № 4. P. 043901.
6. *Воротилов К.А., Жигалина О.М., Васильев В.А. и др.* // ФТТ. 2009. Т. 51. № 7. С. 1268.
7. *Vorotilov K.A., Zhigalina O.M., Vasil'ev V.A., Sigov A.S.* // Phys. Solid State. 2009. V. 51. № 7. P. 1337.
8. *Izyumskaya N., Alivov Y., Morkoc H.* // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 2009. V. 34. № 3–4. P. 89.
9. *Ghoneim M.T., Zidan M.A., Alnassar M.Y. et al.* // Adv. Electron. Mater. 2015. V. № 6. P. 1500045.
10. *Narayanan M., Liu S., Ma B.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2013. V. 52. № 5S1. P. 05DA10.
11. *Zhao Q., Tan P., He G. et al.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2016. V. 78. № 2. P. 258.
12. *Shturman I., Shter G.E., Etin A. et al.* // Thin Solid Films. 2009. V. 517. № 8. P. 2767.
13. *Chae B.G., Yang Y.S., Lee S.H. et al.* // Thin Solid Films. 2002. V. 410. № 1–2. P. 107.
14. *Kotova N.M., Vorotilov K.A., Seregin D.S. et al.* // Inorg. Mater. 2014. V. 50. P. 612.
15. *Liu C., Qi Q., Seregin D.S. et al.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2018. V. 57. № 7S2. P. 07MC01.
16. *Zhigalina O.M., Khmelenin D.N., Vorotilov K.A., Lebo I.G.* Proc. Microscopy Conf. Regensburg, 2013. Part I. P. 575.
17. *Suzuki H., Miwa Y., Naoe T. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2006. V. 26. № 10–11. P. 1953.
18. *Подгорный Ю.В., Воротилов К.А., Сигов А.С. и др.* // Наноматериалы и наноструктуры – XXI век. 2016. Т. 7. № 2. С. 20.