

7. Lu P., Ivanets V. A., Semenistaya T.V., Plugotarenko N.K. Issledovanie vliyaniya struk-tury plenok serebrosoderzhashchego PAN na ikh gazochuvstvitel'nost' s primeneniem teorii samoorganizatsii teorii informatsii i atomno-silovoy mikroskopii [Study of the influence of the structure of films of silver PAN on their getcustomername using the theory of self-organization of information theory and atomic force microscopy], *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika* [Nano- and Microsystem Technology], 2012, No. 5, pp. 21-28.
8. Petrov V.V., Plugotarenko N.K., Korolev A.N., Nazarova T.N. Tekhnologiya formirovaniya nanokompozitnykh materialov zol'-gel' metodom [The technology of forming the nanocomposite sol-gel method. Taganrog: Izd-vo TTI YuFU, 2011, 156 p.
9. Petrov V.V., Plugotarenko N.K., Nazarova T.N., Ageev O.A. Issledovanie tonkikh plenok sostava $\text{SiO}_x(\text{SnO}_y)\text{Ag}$ skaniruyushchim zondovym mikroskopom [The study of thin films of the composition of $\text{SiOX}(\text{SnOY})\text{Ag}$ scanning probe microscope], *Izvestiya TRTU* [Izvestiya TSURE], 2004, No. 8 (43), pp. 247.
10. Malyutin V.M., Sklyarova E.A. Komp'yuternoe modelirovanie fizicheskikh yavleniy [Computer modeling of physical phenomena]: *Uchebnoe posobie* [Study book]. Tomsk: Izd-vo TPU, 2004, 156 p.

Статью рекомендовал к опубликованию д.т.н., профессор Н.И. Витиска.

Бахмацкая Александра Игоревна – Южный федеральный университет; e-mail: a.bachmackaja@gmail.com; 347922, г. Таганрог, ул. Петровская 17, к. 307; тел.: +79281887518; кафедра техносферной безопасности, экологии и химии; магистрант.

Плуготаренко Нина Константиновна – e-mail: plugotarenkonk@sfedu.ru; 347900, г. Таганрог, ул. Петровская, 52-Б, кв. 16; тел.: 88634371635, 89054592199; кафедра техносферной безопасности, экологии и химии; к.т.н.; доцент.

Bahmatskaya Alexandra Igorevna – Southern Federal University; e-mail: a.bachmackaja@gmail.com; 17, Pertovskaya street, room 307, Taganrog, 347900, Russia; phone: +79281887518; the department of technosphere safety, ecology and chemistry; student.

Plugotarenko Nina Konstantinovna – e-mail: plugotarenkonk@sfedu.ru; 52-B, Pertovskaya street, room 16, Taganrog, 347900, Russia; phones: +78634371635, +79054592199; the department of technosphere safety, ecology and chemistry; cand. of eng. sc.; associate professor.

УДК 53.043

Д.А. Коваленко, В.В. Петров, В.Г. Клиндухов

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА
СВИНЦА НА ИХ СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА***

Описана технология формирования тонких сегнетоэлектрических пленок цирконата-титаната свинца (ЦТС) на окисленных кремниевых подложках методом высокочастотного реактивного распыления. Варьируемыми параметрами технологического процесса были: парциальное давление газа в камере, приложенная к электродам электрическая мощность и время формирования пленок. Методом рентгенофазового анализа определено количественное содержание кристаллической фазы в пленках ЦТС, а также влияние на это параметров технологического процесса. Наибольший вклад в количественное содержание кристаллов ЦТС в пленке вносит приложенная к электродам мощность. Методом растровой электронной микроскопии

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Госзадания Минобрнауки РФ № 213.01-11/2014-14.

были проведены исследования механизма роста пленок ЦТС. Рост толщины сегнетоэлектрических пленок ЦТС составляет порядка 17 нм/мин и на поверхности окисленного кремния происходит по механизму Странски–Крастанова. Исследованы зависимости электрофизических свойств от технологических параметров формирования, а также зависимости значения угла диэлектрических потерь ($\Delta\varphi$) и величины поляризации от частоты поля.

Цирконат-титанат свинца; сегнетоэлектрики; высокочастотное реактивное распыление; механизм Странски–Крастанова; поляризация; угол диэлектрических потерь.

D.A. Kovalenko, V.V. Petrov, V.G. Klindukhov

THE INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS ON STRUCTURAL AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF LEAD ZIRCONATE TITANATE THIN FILMS

The technology of thin ferroelectric lead zirconate titanate (PZT) films on the oxygenated silicon-containing wafers using radiofrequency reactive sputtering method is described. Process variables are chamber gas tension, the electrode applied electric power and film formation time. The crystalline quantitative content in PZT films, as well as the process variable effect, is defined involving the X-ray diffraction analysis. The electrode applied electric power contributes significantly to the crystal quantitative content in PZT films. The PZT growth mechanism is studied using the scanning electron microscopy. Thickness growth of ferroelectric PZT films is about 17 nm/min and occurs on the oxidized silicon surface applying Stranski-Krastanov growth mode. Relationships between electrophysical properties and technological formation parameters, as well as relationships between dielectric phase difference value ($\Delta\varphi$) and field frequency polarization value, are elucidated.

Lead zirconate titanate; ferroelectric materials; high-frequency reactive sputtering; Stranski-Krastanov growth mode; polarization; dielectric phase difference.

Введение. Возможность формирования тонких сегнетоэлектрических пленок на металлических, полупроводниковых и диэлектрических подложках открывает широкие возможности для конструирования функциональных устройств, изготавливаемых по интегральной технологии [1–3]. О масштабности применения сегнетоэлектрических материалов можно судить из того факта, что современная электроника, в основном, базируется лишь на одном эффекте – нелинейности р–п-перехода, а в этом новом для микроэлектроники материале их как минимум шесть. Свойства тонких сегнетоэлектрических пленок сильно отличаются от идеализированных моделей, используемых при рассмотрении особенностей фазовых переходов и теоретических расчетов процессов переключения спонтанной поляризации.

Основным признаком сегнетоэлектрических материалов ЦТС является наличие спонтанной поляризации, которая происходит в результате смещения иона Ti^{4+} (или замещающего его) в объеме элементарной ячейки из центрального положения и деформации ячейки. При получении твердых растворов на основе таких кристаллов можно получать материал с широким диапазоном свойств. Например, при изменении соотношения компонентов твердого раствора $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$ диэлектрическая проницаемость изменяется от 2000 до 12000, а точка Кюри от 120 °С ($BaTiO_3$) до 250 °С ($SrTiO_3$). Из этих соображений в качестве материала для исследования нами был выбран цирконат-титанат свинца (ЦТС) [4].

Методика исследования. Пленки ЦТС были получены в центре коллективного пользования «Микросистемной техники и интегральной сенсорики» (ЦКП «МСТ и ИС») ЮФУ. Осаждение пленок происходило на окисленные кремниевые подложки (толщина окисла 100–120 нм) на установке высокочастотного реактивного распыления «Плазма – 80СЭ» в атмосфере кислорода при следующих технологических параметрах: парциальное давление газа в камере в диапазоне 50–100 Па, электрическая мощность, приложенная к электродам установки высокочастотного реактивного распыления, в диапазоне 250–300 Вт и время формирования 30–120 мин.

Рентгенофазовый анализ полученных образцов пленок был проведен в ЦКП "Рентгеновская диагностика материалов" КБГУ с помощью настольного порошкового дифрактометра D2PHASER (Bruker). По результатам данного анализа были выявлены зависимости количественного содержания кристаллитов ЦТС от различных технологических параметров формирования пленок ЦТС. Результаты данного анализа представлены на рис. 1. Количественное содержание кристаллического ЦТС определялось по интенсивности пика РФА (угол $2\Omega=33^\circ$), соответствующего пика ЦТС с кристаллической ориентацией (110).

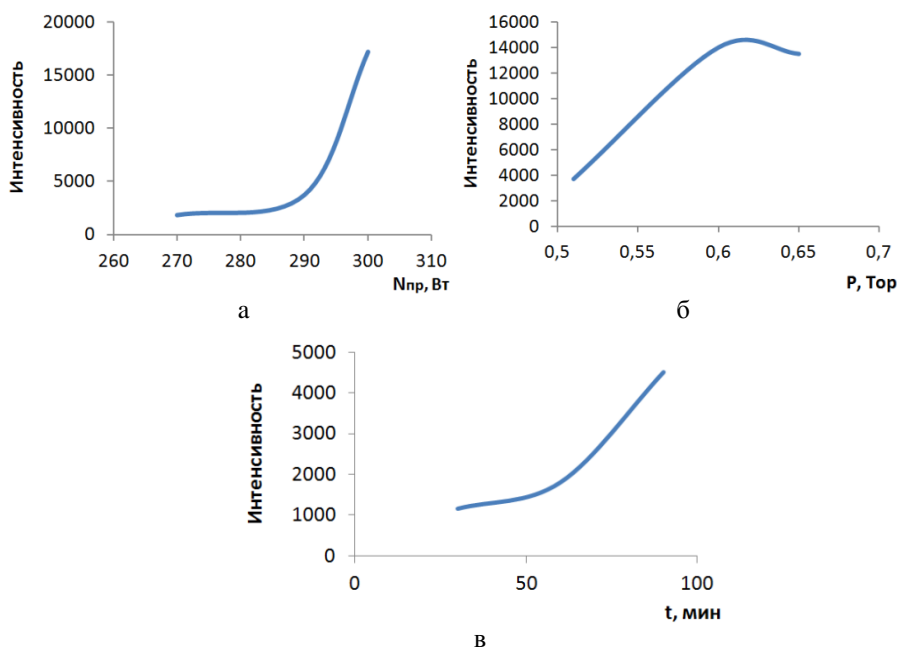


Рис. 1. Зависимости количественного содержания кристаллитов ЦТС от различных технологических параметров формирования пленок ЦТС: а – электрическая мощность, приложенная к электродам; б – парциальное давление газа в камере; в – время формирования пленки

Из графиков видно, что увеличение количественного содержания кристаллитов ЦТС в пленках происходит при увеличении значений основных технологических параметров. Временная зависимость количественного содержания кристаллитов ЦТС близка к линейной, что говорит о том, что при увеличении времени напыления не происходит качественных изменений в структуре пленки ЦТС, а происходит лишь увеличение объема материала (рис. 1,в).

Зависимость количественного содержания кристаллитов ЦТС от приложенной мощности является экспоненциальной, и при значениях выше 290 Вт наблюдается резкое увеличение кристаллического вещества (рис. 1,а).

График зависимости количественного содержания кристаллитов ЦТС от парциального давления газа в камере линейно зависит до значения давления 0,6 Тор, при котором формируется максимальное значение кристаллического вещества ЦТС, при дальнейшем росте давления снижение количества кристаллической фазы в пленке (рис. 1,б). Предположительно это связано с тем, что происходит ускорение процессов окисления плазмы, что способствует образованию чистых оксидов титана, свинца и циркония, вследствие чего происходит уменьшение количества образовавшегося кристаллического ЦТС.

Таким образом, наибольший вклад в количественное содержание кристаллов ЦТС в пленке вносит приложенная мощность ($N_{пр}$) и парциальное давления газа в камере (P).

В лаборатории НОЦ "Нанотехнологии" ЮФУ методом рентгено-электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе NovaNanoLab 600 фирмы FEI (Нидерланды) были проведены исследования структуры сегнетоэлектрических пленок ЦТС, которые показали, что рост толщины пленки прямо пропорционален времени напыления и составляет порядка 17 нм/мин. На рис. 2 приведены РЭМ-изображение исследования толщин пленки и представлен график зависимости толщины пленки от времени напыления.

Для исследования механизма роста пленок ЦТС, на окисленных кремниевых подложках, были получены РЭМ-изображения поверхности сегнетоэлектрических пленок, отличающиеся временем их напыления, которое варьировалось от 0,5 до 60 мин, и представленные на рис. 3.

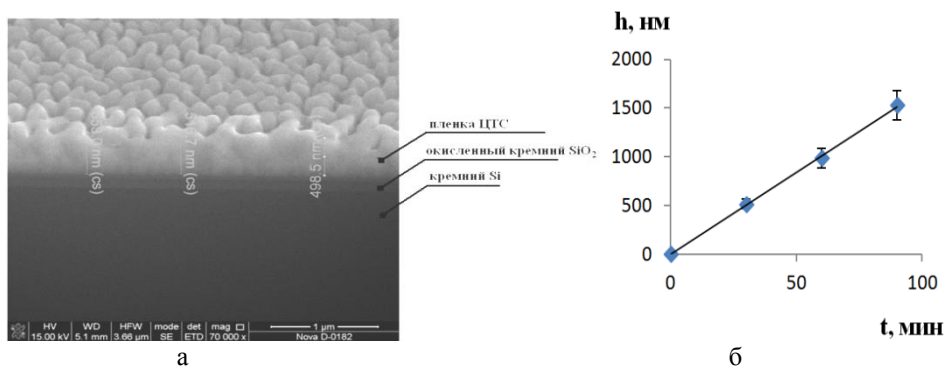


Рис. 2. РЭМ-изображение скола пленки ЦТС (а) и график зависимости толщины пленки от времени напыления (б)

В литературе известны три основных механизма роста тонких эпитаксиальных пленок [5]:

1. Послойный рост (layer-by-layer growth).
2. Островковый рост или рост по механизму Вольмера–Вебера (island growth, Vollmer-Weber, VW).
3. Послойно-островковый рост или рост по механизму Странски–Крастанова (Stransky–Krastanov, SK, layer-plus-island grows).

Как видно из рис. 3, рост сегнетоэлектрических пленок ЦТС на поверхности окисленного кремния происходит, по-видимому, по механизму Странски–Крастанова. Этот механизм представляет собой промежуточный случай между островковым и послойным ростом и характерен для решеточно-рассогласованных материалов. В течение первых 30 секунд роста пленки не наблюдается (рис. 3,а). В период времени от 1 до 4 минут благодаря хорошей адгезии ЦТС к окисленному кремнию происходит равномерный рост двумерной пленки толщиной в несколько десятков нанометров (10–30 нм) (рис. 3,б). Но, так как механические напряжения в слое ЦТС не способствуют для двумерного роста, а адгезия трехмерных островков слабее, происходит спонтанный переход к трехмерному островковому росту (рис. 3,в).

Движущей силой образования трехмерных островков является объемная упругая релаксация, т.е. уменьшение упругой энергии при формировании островков по сравнению с упругой энергией однородно напряженной эпитаксиальной пленки. Этот процесс энергетически выгоден даже несмотря на то, что происходит увеличение площади поверхности, а островки остаются упруго-напряженными. Энергетически выгодной формой островков является пирамида (рис. 3,г-е) [6].

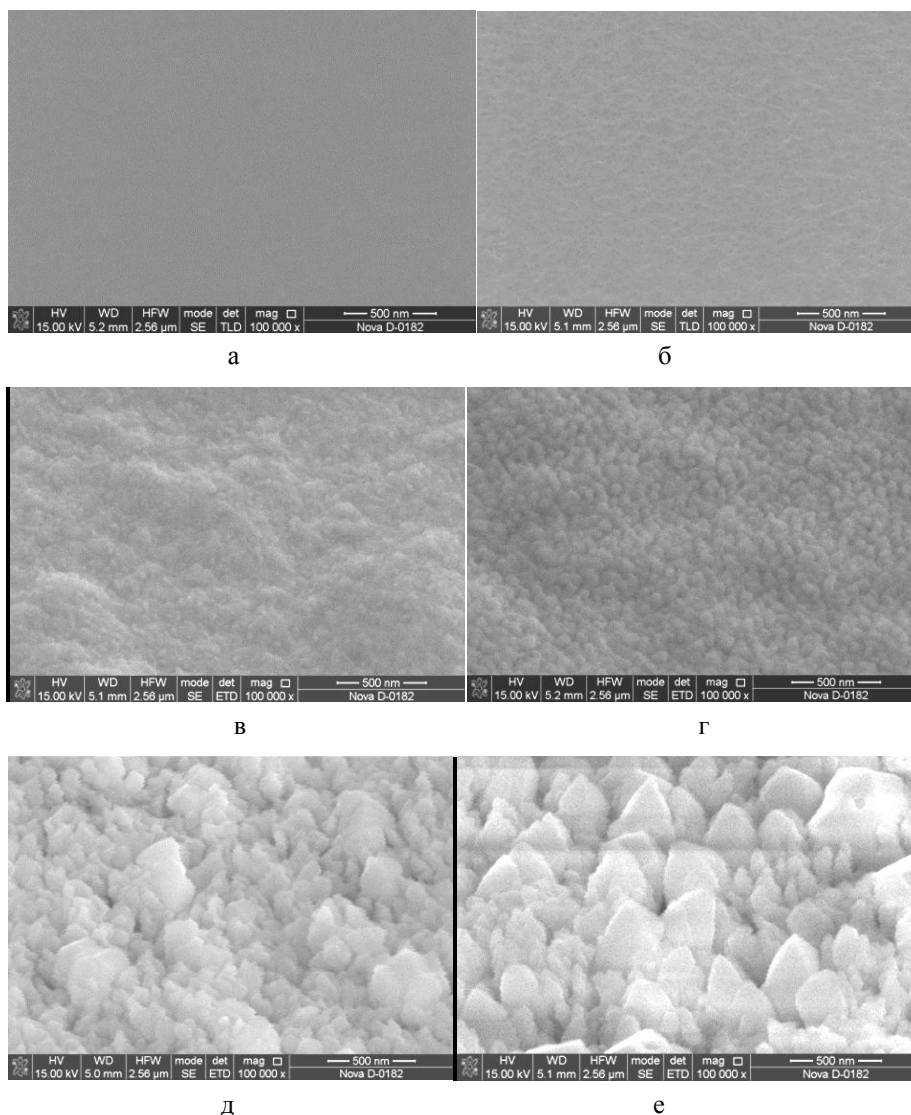


Рис. 3. РЭМ-изображения поверхности пленок ЦТС, сформированные при временах напыления (мин): а – 0.5; б – 1; в – 5; г – 10; д – 30; е – 60

Основным методом, характеризующим качество и определяющим электрофизические свойства сегнетоэлектрических материалов, являются исследования петель диэлектрического гистерезиса по методу Сойэра–Тауэра [7]. Площадь, заключенная внутри контура петель диэлектрического гистерезиса, отражает количество встроенных доменов, которые вращаются под действием электрического поля той или иной частоты, тем самым индуцируя заряд. Величина поляризации показывает количество индуцируемого заряда. Для увеличения величины индуцируемого заряда на практике применяют процесс «поляризации», который заключается в нагреве материала до температуры Кюри [8] и затем, при постоянно приложенном внешнем напряжении, охлаждении до температуры окружающей среды. Так как пленки ЦТС представляют собой поликристаллиты с неоднородной до-

менной структурой, то домены в них ориентированы хаотично. Процесс «поляризации» способствует переориентированию доменов преимущественно в одном направлении, что тем самым увеличивает величину поляризации пленок примерно на 60–70 %, как показано на рис. 4.

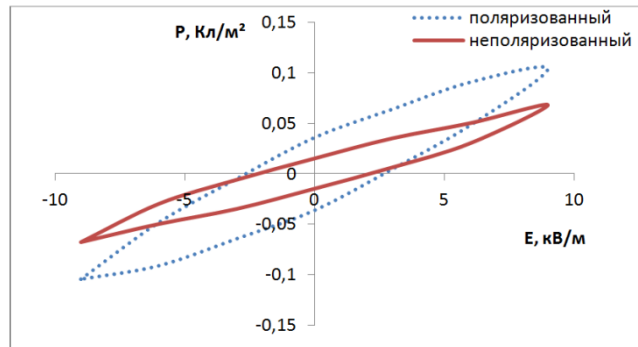


Рис. 4. Петли диэлектрического гистерезиса образца 20 пленки ЦТС (при частоте 100 Гц) до и после процесса «поляризации»

Результаты и обсуждение. Исследования петель диэлектрического гистерезиса проводились в диапазоне от 0,01 до 1 кГц, так как в сегнетоэлектрических материалах существуют так называемые «быстрые» и «медленные» заряды (домены) [9], которые вносят различный вклад в величину поляризации пленок ЦТС при различных частотах. Например, на низкой частоте у «быстрых» доменов не происходит сдвига фаз из-за того, что скорость их переориентации внутри создаваемого поля равна или выше скорости изменения самого поля. В этом случае вклад в поляризацию пленки оказывают «медленные» домены, у которых скорость переориентации меньше скорости изменения параметров внешнего поля.

На рис. 5 приведены петли гистерезиса, полученные в диапазоне до 100 Гц, так как после 100 Гц практически отсутствует сдвиг по фазе. Из рис. 6 видно, что в сегнетоэлектрических пленках ЦТС на окисленных кремниевых подложках по количеству преобладают «быстрые» домены. При измерениях, проводимых на частоте 100 Гц, наблюдаются наибольшие значения поляризации (для образца 20 равны $0,047 \text{ Кл/м}^2$).

На рис. 6 показан график зависимости значения угла диэлектрических потерь от частоты поля. На графике видно, что максимальное значение угла диэлектрических потерь ($\Delta\varphi$) наблюдается на частоте 0,5 Гц и равно 63° , затем наблюдается резкий спад и на частоте 10 Гц наблюдается минимум, который равен 9° [10]. Таким образом, для полученных сегнетоэлектрических пленок ЦТС на окисленном кремнии критической частотой является частота, равная 0,5 Гц. Переход из области низких частот к высоким сопровождается качественным изменением формы петель гистерезиса. Этот эффект можно связать с динамическим фазовым переходом внутри пленки вблизи критической частоты.

На рис. 7 представлен график зависимости максимального значения поляризации от частоты. На графике видно, что начиная с низких частот $\approx 0,01$ Гц до 100 Гц происходит непрерывный рост значения поляризации, а после 100 Гц наблюдается экспоненциальный спад значения $P_{\text{макс}}$, который остается практически неизменным, начиная с частоты порядка 500 Гц.

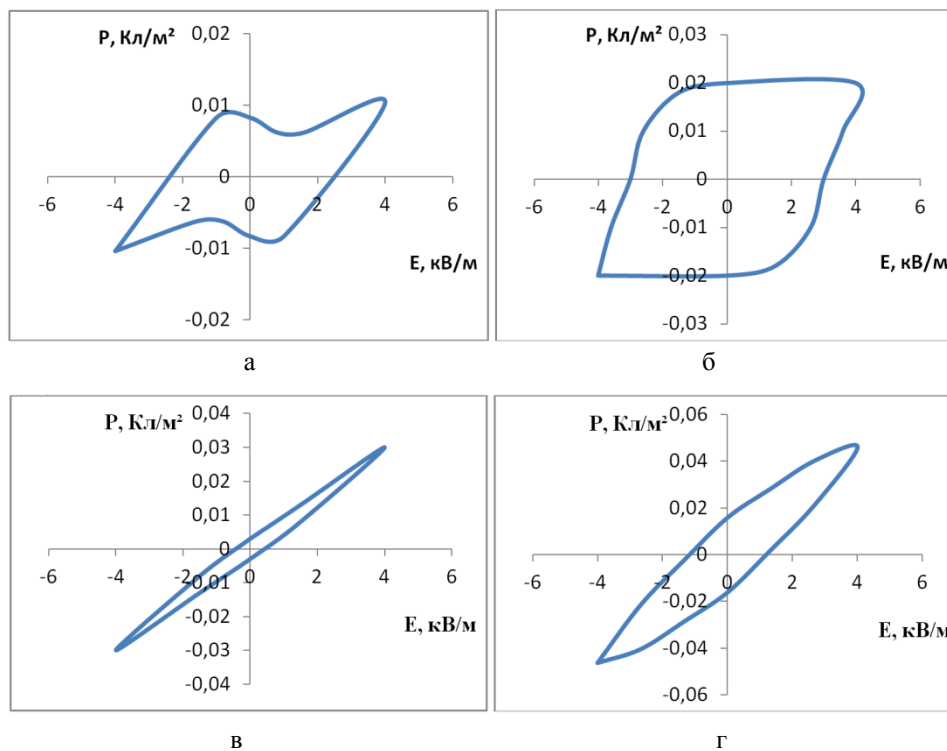


Рис. 5. Петли диэлектрического гистерезиса сегнетоэлектрической пленки ЦТС (образец 20) на частотах: а – 0,05 Гц; б – 0,5 Гц; в – 10 Гц; г – 100 Гц

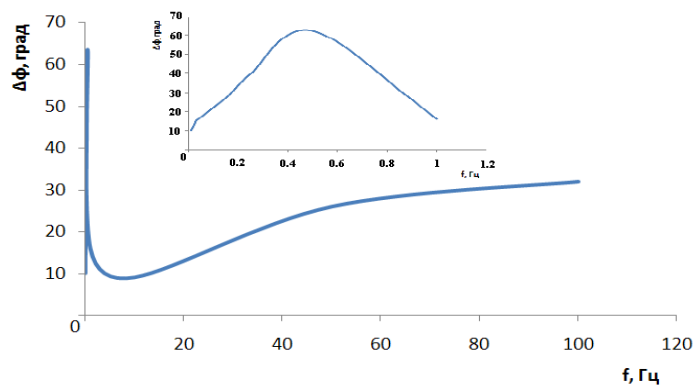


Рис. 6. Частотная зависимость значения угла диэлектрических потерь

По результатам электрофизических исследований можно сделать вывод о том, что на основе образцов сегнетоэлектрических пленок ЦТС, на окисленных кремниевых подложках, можно создавать различного рода устройства микро- и нанoeлектроники, благодаря их зависимости формы петель диэлектрического от частоты и широкому частотному диапазону ($\approx 50\text{--}60$ dB) [11, 12].

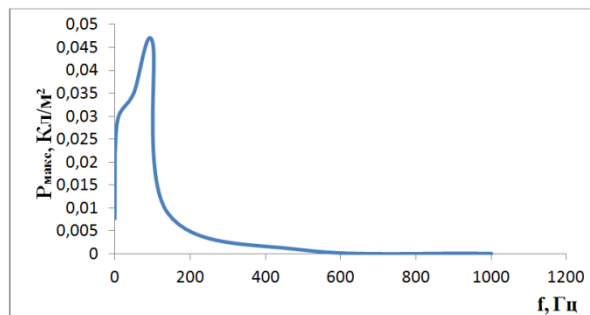


Рис. 7. Частотная зависимость величины поляризации

Заключение. В ходе исследования были получены образцы сегнетоэлектрических пленок ЦТС на окисленных кремниевых подложках. Пленки ЦТС формировались путем высокочастотного плазменного распыления в кислородной атмосфере на установке «Плазма – 80СЭ». Основными изменяемыми параметрами являлись: парциальное давление газа в камере, приложенная к электродам мощность и время напыления. Проведены исследования зависимости структуры от технологических параметров получения. Выявлено, что механизм роста пленки ЦТС на окисленном кремнии соответствует механизму Странски–Крастанова. Проведены исследования электрофизических параметров. Исследованы частотные характеристики сегнетоэлектрических пленок ЦТС на окисленном кремнии, а именно зависимости значения угла диэлектрических потерь ($\Delta\varphi$) и величины поляризации от частоты поля.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Shi Yan, Jinzhi Fu, Wei Sun, Baohui Qi, Fuxue Liu. PZT-Based Detection of Compactness of Concrete in Concrete Filled Steel Tube Using Time Reversal Method // *Mathematical Problems in Engineering*. – 2014.
2. Ling-Sheng Jang and Kuo-Ching Kuo. Fabrication and Characterization of PZT Thick Films for Sensing and Actuation // *Sensors*. – 2007. – № 7.
3. Вендик О., Парнес М. Фазовращатели сканирующих антенн для радаров обзора территорий // *Беспроводные технологии*. – 2007. – № 3. – С. 26-28.
4. Лайнс М., Гласе А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. – М.: Мир, 1998. – 736 с.
5. Фельдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности тонких пленок. – М.: Мир, 1989. – 344 с.
6. Леденцов Н.Н., Устинов В.М., Щукин В.А., Копьев П.С., Алферов Ж.И., Бимберг Д. Гетероструктуры с квантовыми точками: получение, свойства, лазеры // *Физика и техника полупроводников*. – 1998. – № 4 (32). – С. 385.
7. Барфут Дж. Введение в физику сегнетоэлектрических явлений: Пер. с англ. Дж. Барфут – М.: Мир, 1970. – 352 с.
8. Смоленский Т.А., Боков В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур М.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. – М.: Наука, 1979. – 476 с.
9. Пиралова А. Т., Алёшин В.А., Мухортые Е.М., Дудкевич В.П., Фесенко Е.Г. Термодинамическая теория сегнетоэлектриков титаната бария // *Кристаллография*. – 1986. – № 6 (31). – С. 1175.
10. Мухортые В.М., Юзюк Ю.И. Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение. – Ростов-на-Дону: Изд-во ЮНЦ РАН, 2008. – 224 с.
11. Коваленко Д.А., Петров В.В. Разработка сенсоров на основе сегнетоэлектрических пленок для гибридных сенсорных систем // *Инженерный вестник Дона*. – 2012. – № 4 (Ч. 2). (<http://ivdon.ru/>).
12. Коваленко Д.А., Петров В.В., Клиндухов В.Г. Разработка датчика динамических деформаций на основе сегнетоэлектрических пленок цирконата-титаната свинца // *Известия ЮФУ. Технические науки*. – 2014. – № 4 (153). – С. 184-190.

REFERENCES

1. Shi Yan, Jinzhi Fu, Wei Sun, Baohui Qi, Fuxue Liu. PZT-Based Detection of Compactness of Concrete in Concrete Filled Steel Tube Using Time Reversal Method, *Mathematical Problems in Engineering*, 2014.
2. Ling-Sheng Jang and Kuo-Ching Kuo. Fabrication and Characterization of PZT Thick Films for Sensing and Actuation, *Sensors*, 2007, No. 7.
3. Vendik O., Parnes M. Fazovrashchateli skaniruyushchikh antenn dlya radarov obzora territoriy [Phasers scanning antennas for radar survey of the territories], *Besprovodnye tekhnologii* [Wireless Technologies], 2007, No. 3, pp. 26-28.
4. Layns M., Glase A. Segnetoelektriki i rodstvennye im materialy [Ferroelectrics and related materials]. Moscow: Mir, 1998, 736 p.
5. Fel'dman L., Mayer D. Osnovy analiza poverkhnosti tonkikh plenok [Fundamentals of surface analysis of thin films]. Moscow: Mir, 1989, 344 p.
6. Ledentsov N.N., Ustinov V.M., Shchukin V.A., Kop'ev P.S., Alferov Zh.I., Bimberg D. Geterostruktury s kvantovymi tochkami: poluchenie, svoystva, lazery [Heterostructures with quantum dots: synthesis, properties, lasers], *Fizika i tekhnika poluprovodnikov* [Semiconductor Physics and Technology], 1998, No. 4 (32), pp. 385.
7. Barfut Dzh. Vvedenie v fiziku segnetoelektricheskikh yavleniy [Introduction to the physics of ferroelectric phenomena]. Moscow: Mir, 1970, 352 p.
8. Smolenskiy T.A., Bokov V.A., Kraynik N.N., Pasyukov R.E., Shur M.S. Segnetoelektriki i antisegetoelektriki [Ferroelectrics and antisenescence]. Moscow: Nauka, 1979, 476 p.
9. Piralova A. T., Aleshin V.A., Mukhortoe EM., Dudkevich V.P., Fesenko E.G. Termodinamicheskaya teoriya segnetoelektrikov titanata bariya [Thermodynamic theory of ferroelectric barium titanate], *Kristallografiya* [Crystallography], 1986, No. 6 (31), pp. 1175.
10. Mukhortov V.M., Yuzyuk Yu.I. Geterostruktury na osnove nanorazmernykh segnetoelektricheskikh plenok: poluchenie, svoystva i primeneniye [Heterostructures based on nanoscale ferroelectric films: fabrication, properties and application]. Rostov-on-Don: Izd-vo YuNTs RAN, 2008, 224 p.
11. Kovalenko D.A., Petrov V.V. Razrabotka sensorov na osnove segnetoelektricheskikh plenok dlya gibridnykh sensorykh sistem [The development of sensors based on ferroelectric films for hybrid sensor systems], *Inzhenernyy vestnik Dona* [Engineering journal of Don], 2012, No. 4 (Part 2). (Available at: <http://ivdon.ru/>).
12. Kovalenko D.A., Petrov V.V., Klindukhov V.G. Razrabotka datchika dinamicheskikh deformatsiy na osnove segnetoelektricheskikh plenok tsirkonata-titanata svintsya [Development of sensor dynamic deformations based on ferroelectric films of lead zirconate titanate], *Izvestiya YuFU. Tekhnicheskie nauki* [Izvestiya SFedU. Engineering Sciences], 2014, No. 4 (153), pp. 184-190.

Статью рекомендовал к опубликованию д.т.н., профессор А.Н. Белов.

Коваленко Дмитрий Александрович – Южный федеральный университет; e-mail: kovalenko.mitya@yandex.ru; 347900, г. Таганрог, ул. Чехова, 2а; тел.: 89896116166; кафедра техноферной безопасности, экологии и химии; м.н.с.

Петров Виктор Владимирович – e-mail: vvpetrov@sfedu.ru; институт управления в экономических, экологических и социальных системах; директор.

Клиндухов Валерий Григорьевич – e-mail: klindukhov.valery@mail.ru; ЦКП «Микросистемной техники и интегральной сенсорики»; инженер-проектировщик.

Kovalenko Dmitry Alexandrovich – Southern Federal University; e-mail: kovalenko.mitya@yandex.ru; 2a, Chekhova, Taganrog, 347900, Russia; phone: +79896116166; the department of technospheresafety, ecology and chemistry; junior scientific officer.

Petrov Viktor Vladimirovich – e-mail: vvpetrov@sfedu.ru; Institute of management of economic, ecological and social systems; director.

Klindukhov Valery Grigoryevich – e-mail: klindukhov.valery@mail.ru; CCU “Microsystemic technique and integral sensor technology”; design engineer.