

ФИЗИЧЕСКАЯ ОПТИКА

УДК 535.39

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЛОЁВ ЦИРКОНАТ-ТИТАНАТА СВИНЦА, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

© 2015 г. Р. К. Мавлянов, канд. физ.-мат. наук; А. Я. Виноградов, канд. физ.-мат. наук;
В. А. Толмачёв, канд. хим. наук

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург

E-mail: tva@mail.ioffe.ru

Исследованы плёнки цирконат-титаната свинца, предназначенные для использования в сегнетоэлектрической структуре в качестве активного и адгезионного слоёв. Слои получены с помощью магнетронного распыления на подложках из кремния, покрытого платиной, а для определения их оптических характеристик применена спектральная эллипсометрия. Эллипсометрические углы были измерены в диапазоне длин волн 250–900 нм и путём подгонки на основе двух оптических моделей слоёв были определены толщины (213 и 54 нм) и дисперсия оптических констант (показатели преломления и поглощения).

Ключевые слова: дисперсия оптических констант, магнетронное распыление, спектральная эллипсометрия, цирконат-титанат свинца.

Коды OCIS: 310.6860, 240.2130

Поступила в редакцию 03.07.2014

Тонкоплёночные сегнетоэлектрические гетероструктуры относятся к числу наиболее перспективных материалов, необходимых для создания принципиально новых высоких технологий, процессов, оборудования и приборов в области микроэлектромеханики, инфракрасной (ИК) техники, сенсоров, пьезотрансформаторов, головок для принтеров, ультразвуковых моторов, многослойных конденсаторов, приводов, энергонезависимых перепрограммируемых высокоскоростных запоминающих устройств [1, 2].

В общем случае, сегнетоэлектрическая гетероструктура представляет собой несколько последовательно нанесённых тонких (10–200 нм) слоёв (рис. 1). Для их нанесения используется плоская полированная пластина из кристаллического кремния (1). Кремний подвергается термическому окислению для создания электроизолирующей и антидиффузионной плёнки (2) на поверхности пластины. Как правило, окисление поверхности кремния проводится непосредственно в технологическом процессе изготовления подложки.

Нижний электрод (4), сегнетоэлектрик (5) и верхний электрод (6) образуют плоский кон-

денсатор и являются обязательными частями сегнетоэлектрической гетероструктуры. Кремниевая пластина (1) с оксидным (2) и адгезионным (3) слоями служит подложкой.

Материалом для нижнего электрода (4), как правило, является платина (Pt) как мате-

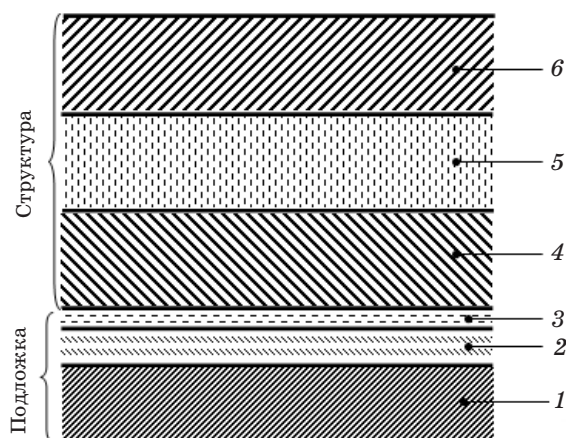


Рис. 1. Последовательность слоёв в сегнетоэлектрической структуре. 1 — кремниевая пластина, 2 — оксид кремния, 3 — адгезионный слой, 4 — нижний электрод, 5 — сегнетоэлектрик, 6 — верхний электрод.

риал с большой работой выхода электронов, малой шероховатостью поверхности, и способный иметь кристаллографическую ориентацию (111). Платина, будучи химически инертным веществом, имеет крайне низкую адгезию к оксиду кремния. Поэтому возникает необходимость в дополнительном слое (3), обеспечивающем адгезию слоя платины к подложке, достаточную для обеспечения долговечности прибора. В качестве адгезионного слоя используются различные материалы, но чаще всего выбирается оксид титана (TiO_x) [3].

Поверх нижнего электрода (4) осаждается активный рабочий слой – керамическая сегнетоэлектрическая плёнка (5). Работоспособность сегнетоэлектрической структуры (возможность поляризации сегнетоэлектрика в электрическом поле между верхним и нижним электродами) может быть обеспечена лишь в том случае, если материал сегнетоэлектрического слоя обладает структурой перовскита с кристаллографической ориентацией (111). Этим и обусловлена необходимость формирования кристаллографической ориентации (111) слоя платины, так как текстура лежащего выше сегнетоэлектрического слоя наследует текстуру лежащего ниже слоя платины. На сегодняшний день наиболее перспективным сегнетоэлектрическим материалом, обладающим структурой перовскита с кристаллографической ориентацией (111), является цирконат-титанат свинца ($\text{Pb}_{1,05}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$ (PZT) [4]. Для создания электрического поля в слое сегнетоэлектрика необходим и верхний электрод (6). Материалом для него, как и для нижнего электрода, служит платина.

В процессе изготовления сегнетоэлектрической гетероструктуры используются различные технологические методы. Для нанесения слоёв PZT могут применяться методы химического осаждения из газовой фазы металлоорганических соединений, молекулярно-пучковая эпитаксия, золь-гель процессы, лазерное испарение и магнетронное распыление мишени. Последний из перечисленных методов характеризуется гибкостью и управляемостью в силу возможности плавного и контролируемого изменения параметров напыления плёнки и позволяет получить слои сложного состава, в том числе оксидные, с сохранением стехиометрии, идентичной плёнкообразующему материалу мишени [5].

Недавно было предложено использовать метод магнетронного распыления для осаждения всех входящих в гетероструктуру слоёв и исключить нанесение TiO_2 в качестве адгезионного слоя (слой 3, на рис. 1), заменив его на подслоя PZT [6].

Таким образом, использование плёнки PZT как в качестве активного рабочего слоя, так и в качестве адгезионного подслоя между подложкой и плёнкой материала нижнего электрода структуры Pt/PZT/Pt позволило сократить количество материалов, используемых в конструкции тонкоплёночной сегнетоэлектрической гетероструктуры и, как следствие, сократить количество операций изготовления структуры и упростить технологические устройства для её нанесения. Толщина адгезионных подслоёв, так же как и основного слоя PZT, должна быть порядка 100 нм, поэтому для контроля этого параметра необходимо применять высокочувствительные методы. Среди методов, с помощью которых можно определить толщину и оптические константы одного, двух и более нанометровых слоёв, нанесённых на подложку, наиболее эффективно использовать эллипсометрию – высокочувствительный, неразрушающий и неконтактный оптический метод [7].

Цель данной работы заключалась в определении толщины и оптических характеристик слоёв PZT, предназначенных для использования в качестве активного слоя и в качестве адгезионного подслоя, методом спектральной эллипсометрии.

Эксперимент

Процесс нанесения плёнки PZT проводился в одних и тех же технологических условиях и отличался только временем нанесения, чтобы получить плёнки толщиной около 50 и 200 нм. Различие заключалось также в том, что основная (активная) плёнка наносилась на слой Pt, предварительно нанесённый на кремниевую подложку, тогда как “адгезионная” плёнка наносилась прямо на полированную поверхность Si. В последнем случае параметры подложки наиболее приближены к объёмным характеристикам Si [8]. Тогда как в первом случае напылённый слой Pt, согласно измеренным в ходе работы оптическим константам (показатели преломления и поглощения), имел некоторое отличие от справочных данных [8].

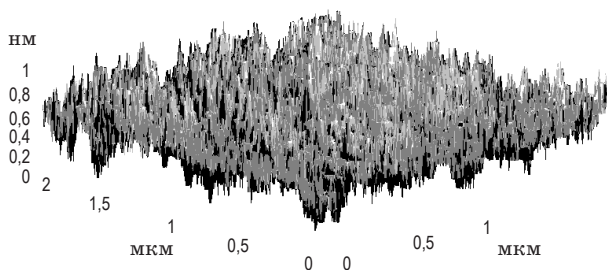


Рис. 2. Морфология адгезионной плёнки PZT. Средняя высота шероховатости не более 0,3 нм.

Сначала на кремниевую подложку КДБ¹-1 (111) осаждался слой Pt толщиной ≈ 100 нм методом высокочастотного (13,56 МГц) магнетронного распыления платиновой мишени в атмосфере Ag при давлении 10^{-2} Торр и температуре подложки 570 °С, а затем – слой PZT путём распыления мишени $(\text{Pb}_{1,05}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}))\text{O}_3$ в атмосфере Ag при давлении 3×10^{-3} Торр при той же температуре подложки. Соотношение $\text{Zr}/\text{Ti} \approx 0,5$ в плёнообразующем материале, находящемся на мишени, с большой вероятностью должно быть в осаждаемой плёнке. Морфология поверхности исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (рис. 2). Средне-квадратическая шероховатость полученных плёнок PZT не превышала 0,3 нм, т.е. поверхность была зеркально-гладкая, что важно при использовании эллипсометрии.

Определение оптических характеристик слоёв PZT

Для проведения эллипсометрических измерений применялся спектральный эллипсометр “Спектроскан” [9]. Измерения спектров эллипсометрических углов – отношение амплитуд комплексного коэффициента отражения R_p - и s -компонент R_p/R_s (параметр ψ) и сдвиг фазы между ними (параметр Δ) [7] – проводились при угле падения 70° в диапазоне длин волн $\lambda = 250\text{--}900$ нм с локальностью пучка 3 мм.

Измеренные спектры эллипсометрических углов “адгезионной” плёнки PZT (на подложке Si) приведены на рис. 3а, б. Далее использовалась наиболее простая оптическая модель исследуемого образца: “плёнка–подложка”, в рамках которой проводилась подгонка расчётных спектров. Эта модель описывает сле-

дующие параметры изотропной плёнки и подложки: показатели преломления и поглощения плёнки и подложки (n и k) и толщину плёнки (d). Оптические константы подложки (в данном случае Pt) были взяты из справочника [8].

Что касается оптических постоянных PZT, то по литературным данным [10] этот материал имеет малое поглощение в области $\lambda > 450$ нм и существенное – в области $\lambda < 450$ нм, причём диапазон значений n_{PZT} варьируется в литературе в достаточно широких пределах. Для описания дисперсий n_λ и k_λ используют стандартные диэлектрические функции, среди которых выбрана аппроксимация по уравнению Коши

$$n_\lambda = A + B/\lambda^2 + C/\lambda^4, \quad (1)$$

$$k_\lambda = D + E/\lambda^2 + F/\lambda^4, \quad (2)$$

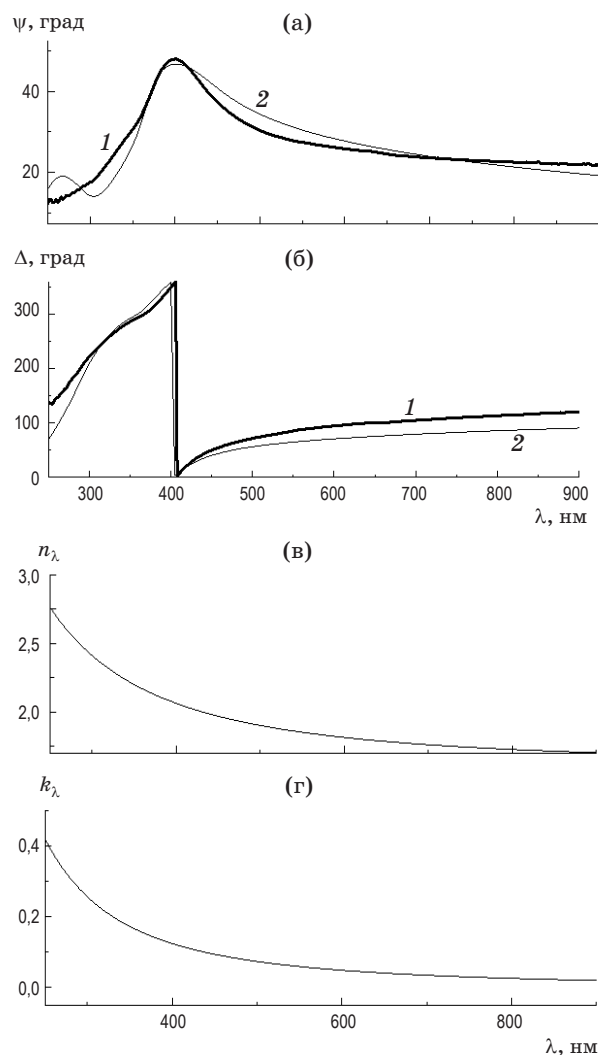


Рис. 3. Спектры эллипсометрических углов ψ (а) и Δ (б) плёнки PZT на Si, полученные в эксперименте (1) и в результате подгонки (2). Дисперсии n_λ (в) и k_λ (г), толщина слоя PZT 54 нм.

¹ Кремний дырочной проводимости, легированный бором.

где A, B, C, D, E, F – коэффициенты, определяющие ход дисперсионных кривых n и k . Таким образом, выражения (1, 2) описывают дисперсию оптических констант шестью параметрами. Чтобы решить обратную задачу, необходимо провести расчёт значений $\psi_{\text{cal}}(\lambda)$, $\Delta_{\text{cal}}(\lambda)$ и добиться максимальной сходимости между расчётными и экспериментальными $\psi_{\text{exp}}(\lambda)$ и $\Delta_{\text{exp}}(\lambda)$. Задача поиска является многопараметрической и, чтобы получить хорошую сходимость экспериментальных и расчётных спектров, необходимо варьировать шесть параметров из выражений (1, 2), а также неизвестное значение толщины плёнки d_{PZT} .

Результаты поиска представлены на рис. 3а, б, на которых наблюдается хорошая сходимость между расчётом и экспериментом, причём это произошло при варьировании трёх коэффициентов из выражений (1, 2) и при варьировании четвёртого параметра d_{PZT} . Полученные дисперсионные зависимости оптических констант n_λ и k_λ плёнки PZT представлены в виде графиков, соответственно, на рис. 3в, г при $A = 2,1$, $B = 753$, $E = 169$ (остальные равны 0), а значение $d_{\text{PZT}} = 54$ нм. Значение n_{PZT} в ИК области составило 1,8 и увеличивалось до 2,75 в ультрафиолетовой (УФ) области спектра, а значение k_{PZT} увеличивалось, соответственно, от 0 до 0,4.

Далее были измерены спектры эллипсометрических углов ψ_{exp} и Δ_{exp} слоя PZT, нанесённого на подложку из Pt, которые представлены на рис. 4а, б. Видно, что по сравнению с предыдущим слоем PZT (см. рис. 3) наблюдаются

два модуляционных пика у Δ_{exp} , что косвенно свидетельствует о том, что осаждённая плёнка имеет более значительную толщину (более 100 нм). При предварительном подгоне по модели “плёнка PZT – подложка Pt” хорошей сходимости между расчётными и экспериментальными данными достичь не удалось, поэтому была использована более сложная модель, которая часто применяется для характеристики покрытий “поверхностная плёнка – плёнка PZT – подложка”. Модель поверхностной плёнки представляла собой слой PZT с теми же оптическими параметрами, что и основная плёнка, но с введённой фракцией воздуха f_{air} . Для расчёта оптических характеристик этой плёнки использовалась модель эффективной среды [11]. Таким образом, параллельно с оптическими параметрами и толщиной основной плёнки варьировались дополнительно два других параметра – фракция воздуха f_{air} и толщина поверхностной плёнки d_{sur} . Следует отметить, что, несмотря на полученное малое значение $d_{\text{sur}} = 8$ нм, его введение позволило существенно улучшить подгонку $\psi_{\text{cal}}(\lambda)$ и $\Delta_{\text{cal}}(\lambda)$ к экспериментальным значениям ψ_{exp} и Δ_{exp} (рис. 4а, б).

В результате подгонки была получена хорошая сходимость экспериментальных и расчётных спектров $\psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$ при варьировании 5 параметров из выражений (1, 2) и двух параметров поверхностной плёнки. Результирующие коэффициенты в приближении Коши (1, 2) основной и поверхностной плёнок: $A = 2,0$, $B = 1283$, $C = -456$, $D = 0$, $E = -159$, $F = 729$,

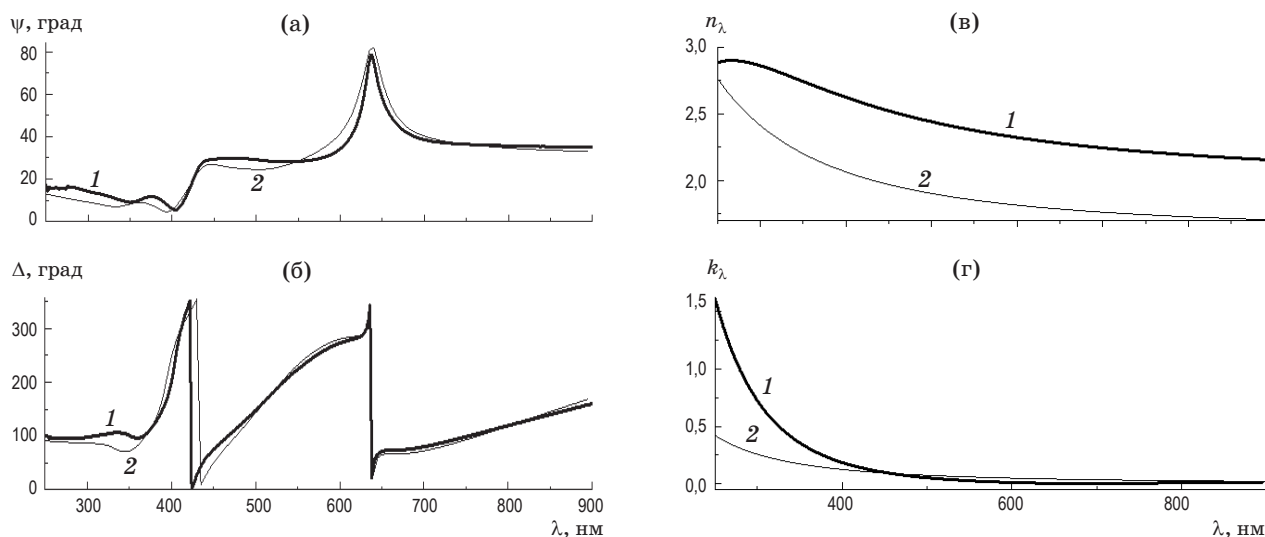


Рис. 4. Экспериментальные (1) и расчётные (2) спектры эллипсометрических углов ψ (а) и Δ (б) плёнки PZT, осаждённой на Pt. Сравнение дисперсий n_λ (в) и k_λ (г) слоёв PZT при их толщине 213 нм (1) и 54 нм (2).

а толщина основной плёнки составила $d_{\text{PZT}} = 205$ нм, при этом фракция воздуха в поверхностной пленке f_{air} равняется 0,23. Таким образом, определённая в рамках использованной модели толщина слоя PZT в сумме с поверхностным слоем составила $d_{\text{PZT}} = 213$ нм. Дисперсионные кривые оптических констант n_λ и k_λ плёнки PZT представлены в виде графиков на рис. 4в, г соответственно. Видно, что значение n_{PZT} в УФ области по сравнению с тонкой плёнкой (54 нм) увеличилось, также как и значение k_{PZT} .

Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства этих плёнок хорошо изучены, тогда как оптические свойства исследованы не так интенсивно [12–13]. Одной из основополагающих работ в исследованиях оптических свойств материалов на основе PZT является статья [14], в которой были определены оптические постоянные объёмных образцов PbTiO_3 и PbZrO_3 и их композитов. Так показатель преломления в видимом диапазоне длин волн PbTiO_3 составил 2,47, тогда как у PbZrO_3 $n = 2,19$, т.е. этим значениям можно приписать значения характеристик объёмного материала PZT, хотя они зависят от конкретного состава образца. В работе [15] приведены значения показателя преломления плёнок PZT, полученные разными авторами, в том числе с помощью эллипсометрии, которые оказались в диапазоне 2,2–2,6 ($\lambda = 633$ нм). Таким образом, оптические константы полученных плёнок PZT находятся в интервале значений n , достаточно близком к оптическим параметрам объёмных образцов PbTiO_3 и PbZrO_3 (2,2 и 2,6) на $\lambda = 633$ нм [14].

При сравнении дисперсионных зависимостей “тонкой” и “толстой” плёнок следует от-

метить, что, судя по более низкому расположению на графике дисперсионной кривой n_λ , тонкая плёнка имеет менее плотную структуру. По-видимому поверхность кремния снижает вероятность получения плотной упаковки осаждаемых молекул PZT в данном диапазоне толщины (≈ 50 нм). Для более толстой плёнки, осаждаемой на Pt подложке, условия формирования структуры PZT более благоприятные, и, как результат, формируется структура, имеющая характеристики, близкие к оптическим постоянным объёмного материала.

Выводы

В работе исследованы плёнки PZT, полученные на подложках из кремния и платины методом магнетронного распыления. Эти плёнки использовались в сегнетоэлектрической структуре в качестве активного и адгезионного подслоёв. Их шероховатость, определённая методом атомно-силовой микроскопии, не превышала 0,3 нм. С помощью спектральной эллипсометрии и двух оптических моделей: “плёнка PZT – подложка” и “поверхностный слой – плёнка PZT – подложка”, определены толщина и оптические константы слоёв PZT и их дисперсия в диапазоне длин волн 250–900 нм, которые соответствуют данным, опубликованным в литературе.

Авторы благодарят акад. И.В. Грехова за ценные замечания при обсуждении статьи, Н.А. Феоктистова за измерения на атомно-силовом микроскопе и И.В. Коркина за помощь в конструировании и изготовлении технологической установки.

* * * * *

ЛИТЕРАТУРА

1. Воротилов К.А., Сигов А.С. Сегнетоэлектрические запоминающие устройства // Физика твердого тела. 2012. Т. 54. В. 5. С. 843–848.
2. Setter N., Damjanovic D., Eng L., Fox G., Gevorgian S., Hong S., Kingon A., Kohlstedt H., Park N.Y., Stephenson G.B., Stolitchnov I., Taganstev A.K., Taylor D.V., Yamada T., Streiffer S. Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications // Appl. Phys. 2006. V. 100. P. 051606.
3. Васильев А.А., Соколов А.В., Баранов А.М. Способ нанесения платиновых слоев на подложку // Патент России № 2426193. 2010.
4. Афанасьев П.В., Афанасьев В.П., Грехов И.В., Делимова Л.А., Крамар Г.П., Машовец Д.В., Петров А.А. Сегнетоэлектрический элемент для запоминающего устройства с оптическим считыванием информации // Патент России № 2338284. 2007.

5. *Вольпяк В.А., Козырев А.Б.* Способ осаждения тонких пленок сегнетоэлектриков на основе сложных оксидов методом ионно-плазменного распыления // Патент России № 2434078. 2009.
6. *Виноградов А.Я., Мавлянов Р.К., Калинин Д.А.* Подложка для нанесения тонкопленочных сегнетоэлектрических гетероструктур // Патент России на полезную модель № 131234. 2013. <http://bankpatentov.ru/node/381884>
7. *Аззам Р., Башара Н.* Эллипсометрия и поляризованный свет. М.: Мир, 1981. 583 с.
Azzam R.M.A. and Bashara N.M. Ellipsometry and Polarized Light. Amsterdam – New York – Oxford: North-Holland Publishing Company, 1977. 529 p.
8. Handbook of Optical Constants of Solids / Ed. by Palik E.D. N.Y.: Academic Press, 1985. 804 p.
9. *Швец В.А., Спесивцев Е.В., Рыхлицкий С.В., Михайлов Н.Н.* Эллипсометрия – прецизионный метод контроля тонкопленочных структур с субнанометровым разрешением // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 3–4. С. 201–214.
10. *Moreta M.P., Devillers M.A.C., Worhoff K., Larsen P.K.* Optical properties of PbTiO_3 , $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, and PbZrO_3 films deposited by metalorganic chemical vapor on SrTiO_3 // Appl. Phys. 2002. V. 92. № 1. P. 468–474.
11. *Bruggeman D.A.G.* Berechnung Verschiedener Physikalischer Konstanten von Heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen // Ann. Phys. 1935. B. 416. № 5. S. 636–664.
12. *Aulika A., Dejneka S., Mergan M., Crepaldi L., Jastrabik Q., Zhang A., Bencan M., Kosec and Zauls V.* Compositional and optical gradient in films of $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT) family // Ferroelectrics – Physical Effects / Ed. by Dr. Lallart M. 2011. ISBN: 978-953-307-453-5, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/ferroelectrics-physical-effects/compositional-and-optical-gradient-in-films-of-pbzxrti1-xo3-pzt-family>
13. *Thacher P.D.* Refractive index and surface layers of ceramic $(\text{Pb}, \text{La})(\text{ZrTi})\text{O}_3$ compounds // Appl. Opt. 1977. V. 16. № 12. P. 3210–3213.
14. *Lee H., Kang Y. S., Cho S.-J., Xiao B., Morkoç H., and Kang T.D.* Visible-ultraviolet spectroscopic ellipsometry of lead zirconate titanate thin films // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 262902.
15. *Vorotilov K., Sigov A., Seregin D., Podgorny Yu., Zhigalina O., Khmelenin D.* Crystallization behaviour of PZT in multilayer heterostructures // Phase Transitions: A Multinational Journal. 2013. DOI:10.1080/01411594.2013.794276.