

УДК 538.956:538.935:539.1.04

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУР $\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3$ В ТРЕКАХ БЫСТРЫХ ТЯЖЕЛЫХ ИОНОВ

А.В. ПЕТРОВ¹, Л.И. ГУРСКИЙ², Н.А. КАЛАНДА¹, Е.В. ТЕЛЕШ², К.А. МИНИН²

¹Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению
П. Бровки 19, 220072, Минск, Беларусь

²Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь

Поступила в редакцию 1 марта 2010

Рассматриваются особенности создания нанокластеров $\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3$ в протравленных треках быстрых тяжелых ионов, сформированных в тонких слоях SiO_2 на подложках монокристаллического кремния ориентации (100). Данная методика включает химическое осаждение металлов Pb, Zr и Ti в ионные треки, полученные облучением структуры Si/SiO₂ ионами $^{197}\text{Au}^{26+}$ с энергией 350 МэВ и флюенсом $5 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$ с последующим отжигом при температуре $T_{\text{отж}} = 550^\circ\text{C}$ и давлении кислорода $p_{\text{O}_2} = 2 \times 10^5 \text{ Па}$. Параметры отжига структуры Si/SiO₂ ($\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3$) были определены благодаря оптимизации процесса термообработки пленочных структур идентичного состава, напыленных ионно-лучевым методом на подложки Si/SiO₂. Структурные особенности формирования нанокластеров $\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3$ выявлены с помощью рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии.

Ключевые слова: треки быстрых тяжелых ионов, нанопоры, диоксид кремния, цирконат-титанат свинца, нанокластеры, диэлектрическая фаза.

Введение

В настоящее время во всем мире широко развивается поиск новых технологий, позволяющих уменьшать до наноразмерного уровня габариты электронных приборов с улучшенными сенсорными характеристиками. В связи с этим возрастает интерес к развитию нетрадиционных методов создания наноструктур и их массивов. К одному из таких направлений, получивших развитие сравнительно недавно и являющихся весьма перспективными, можно отнести технологию создания треков быстрых тяжелых ионов (БТИ), основывающуюся на формировании в различных диэлектрических материалах узких протяженных областей радиационного повреждения ("латентных ионных треков") под воздействием высокоэнергетических ионов [1, 2]. В процессе комплексных исследований структур Si/SiO₂ с треками БТИ удалось создать новое семейство наноэлектронных систем, получивших условное наименование "TEMPOS" ("Tunable Electronic Material in Pores in Oxide on Semiconductors" — "Управляемый электронный материал с порами в диоксиде кремния") [3–5]. Анализ публикаций последних лет подтверждает перспективу создания массивов наносенсоров на основе систем "TEMPOS" с кластерами соединения $\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3$ (ЦТС) типа Si/SiO₂ ($\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3$) в протравленных треках БТИ для использования их в целом ряде устройств функциональной электроники, таких как пирозлектрические детекторы, устройства энергонезависимой и динамической памяти с произвольной выборкой, конденсаторы высокой емкости, микроактюаторы, приемники инфракрасного излучения и др. [6–7]. Как ожидается, "TEMPOS" — системы с нанокластерами $\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3$ могут стать основой для создания таких устройств, как сегнетоэлектрические сенсоры или энергонезависимые устройства памяти с нанометрическими размерами и расширенными функциональными возможностями [8]. В настоящей статье рассматриваются технологические особенности

создания структур с нанокластерами соединения $\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3$ в протравленных треках БТИ в слоях SiO_2 на подложках монокристаллического кремния.

Экспериментальная часть

В качестве исходных подложек для создания экспериментальных образцов использовались пластины монокристаллического кремния КЭФ-4,5 с ориентацией (100). Вначале пластины обрабатывались в кислотно-перекисном растворе в течение 1 мин, а затем — в перекисно-амиачной смеси в течение 10 мин. Слой диоксида кремния толщиной $0,7 \pm 0,1$ мкм формировался термическим окислением монокристаллической пластины кремния при температуре 1100°C в течение 10 ч при давлении кислорода $p_{\text{O}_2} = 10^5$ Па.

Напыление пленок $\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3$ на пластины $\text{Si}(100)/\text{SiO}_2$ осуществлялось ионно-лучевым методом на вакуумной установке типа "Z 400" компании "Leybold-Heraeus", оснащенной безмасляной системой откачки на базе турбомолекулярного насоса. В качестве мишеней употреблялись керамические диски диаметром 80 мм и толщиной 10 мм состава $\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3 + 0,1\text{PbO}$. При напылении пленок использовались два независимых ионных пучка, первый из которых служил для распыления мишени, а другой — применялся для предварительной очистки подложки. В качестве рабочего газа использовалась смесь $\text{Ar}:\text{O}_2$ в соотношении 1:1 при остаточном давлении в камере 10^{-3} Па. Магнитное поле формировалось соленоидом из медной проволоки диаметром 0,8 мм во фторопластовой изоляции, намотанной на каркас из немагнитного материала. Перед напылением пленок $\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3$ осуществлялась очистка поверхности подложек $\text{Si}/\text{SiO}_2(100)$ ионами Ar^+ с энергией 800–1200 эВ в течение 15–20 мин при токе разряда 80 мА. Для обеспечения возможности распыления мишени использовалась вольфрамовая нить диаметром 0,5 мм, в которой протекающие токи составляли 12–16 А, что обеспечивало компенсацию положительного заряда, накапливаемого на поверхности мишени. Распыление мишени осуществлялось ионами аргона и кислорода с энергиями 1800–2400 эВ при токе 30 мА. Пластины $\text{Si}(100)/\text{SiO}_2$ закреплялись на подложкодержателе карусельного типа.

Для формирования треков БТИ структура $\text{Si}(100)/\text{SiO}_2$ облучалась ионами $^{197}\text{Au}^{26+}$ с энергией 350 МэВ и флюенсом $5 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$ в Центре технологий ионных пучков научного Центра им. Гельмгольца по материалам и энергии в Берлине (Helmholtz Centre Berlin for Materials and Energy) [3–5]. Ионные треки (ИТ), образовавшиеся в слое диоксида кремния в результате облучения, травились в растворе плавиковой кислоте с концентрацией 1,35 мас.% при температуре 20°C в течение 40 мин. Вследствие различия в скоростях травления облученного и необлученного участков диоксида кремния в нем образовались стохастически распределенные поры в виде усеченных конусов со средними размерами в диаметре 100 нм (рис. 1).

Химическое осаждение металлов Pb, Zr и Ti из раствора в треках БТИ слоя SiO_2 осуществлялось при комнатной температуре. С целью повышения эффективности данного процесса экспериментальные образцы подвергались сенсбилизации и активации, т.е. обеспечивалось формирование соответствующих центров зародышеобразования на стенках ИТ. Использовался сенсбилизующий комплекс $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (с противоионом Cl^-), который, будучи ограничен соответствующим агентом, привязывал атом Pd к оксиду кремния посредством комплексообразования с поверхностными аминами, карбонилами и гидроксидами, формируя такие группы, как COOPd [9]. Для формирования сегнетоэлектрической фазы в структуре Si/SiO_2 ($\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3$) производился их отжиг в окислительной среде. Температура в термоустановках поддерживалась с помощью системы РИФ-101 и контролировалась термопарой Pt–Pt/Rh(10%) с точностью $\pm 0,5 \text{ K}$. Из подготовленных таким образом структур вырезались образцы в форме прямоугольников длиной 20 мм и шириной 10 мм, которые использовались в дальнейших исследованиях.

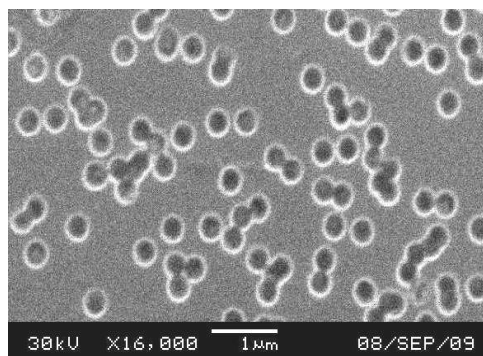


Рис. 1. Поверхность образца с ионными треками в слое SiO_2 на подложке кремния, полученными после их селективного травления

Фазовый состав пленок $\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3$ изучался с помощью рентгенофазового анализа на установке ДРОН 3 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении с использованием базы данных ICSD-PDF2 (Release 2000). Микроструктура образцов с нанокластерами $\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3$ в нанопорах слоя SiO_2 на подложке кремния на разных стадиях их подготовки исследовалась с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на установке "JEOL JSM 6360". Для контроля эволюции структурообразования фазы $\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3$ в ИТ образцы исследовались методом рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии (РФС) на установке "Physical Electronics ESCA 5700".

Результаты и обсуждение

Пленки $\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3$, напыленные со скоростью осаждения 6–9 нм/мин на холодную подложку ($T_{\text{подл}} \sim 30^\circ\text{C}$) окисленного кремния имели квазиаморфную структуру и были изоморфны рельефу поверхности подложки (рис. 2). В этом случае, из-за отсутствия активирующего влияния подложки $\text{Si}(100)/\text{SiO}_2$ на рост пленки $\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3$, не происходит формирования перовскитной структуры. Кроме того, так как при вакуумном методе осаждения рост пленок осуществляется в среде с низкими значениями $p\text{O}_2 \sim 10^{-5}$ Па, происходит обеднение состава пленок кислородом, что приводит к невозможности организации в них перовскитной структуры. В связи с этим для получения сегнетоэлектрической фазы в пленках $\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3$ после их напыления проводилась термообработка при температурах 450–600°C и $p\text{O}_2 = 2 \times 10^5$ Па в течение 30 мин. Для увеличения насыщения пленок кислородом и уменьшения количества реиспаренного свинца с их поверхности пленки были выполнены отжиги пленок при повышенном давлении кислорода ($p\text{O}_2 \geq 10^5$ Па) и дополнительном введении в состав мишени оксида свинца. Это сделано в связи с тем, что уменьшение количества атомов свинца на 2 мол.% от стехиометрического состава ведет к невозможности формирования перовскитной фазы. В то же время, увеличение концентрации PbO в мишенях $\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3 + 10$ мол.% PbO более 10 мол.% нежелательно, из-за сегрегации свинца на межзеренных границах мишени, приводящей к изменению соотношения катионов и соответственно нарушению стехиометрического состава напыленных диэлектрических пленок. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, начальное структурообразование в пленках $\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3$ происходит при отжигах $T_{\text{отж}} \sim 450\text{--}500^\circ\text{C}$ и $p\text{O}_2 = 2 \times 10^5$ Па (рис. 2). Тем не менее, при данных условиях отжига пленки не являются структурно однородными, что требует дальнейшего увеличения температуры отжига ($T_{\text{отж}}$). Наиболее структурно однородными и плотными являются пленки, отожженные в интервале температур $500^\circ\text{C} < T_{\text{отж}} \leq 550^\circ\text{C}$ (рис. 2). Дальнейшее увеличение значений $T_{\text{отж}}$ приводит к уменьшению содержания свинца в пленках, как легко летучего компонента.

Для формирования нанокластеров $\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3$ с сегнетоэлектрическими характеристиками в нанопорах слоя SiO_2 необходимо проведение окислительных отжигов. Их параметры ($T_{\text{отж}} = 550^\circ\text{C}$ и $p\text{O}_2 = 2 \times 10^5$ Па) были определены благодаря оптимизации режимов термообработки пленок $\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3$, напыленных на подложки $\text{Si}(100)/\text{SiO}_2$, как было описано выше. Контроль эволюции структурообразования нанокластеров $\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3$ в ИТ после их отжига в течение различных периодов времени осуществлялся с помощью РФС. Суть данного метода состоит в получении фотоэлектронных спектров, т.е. в измерении кинетической энергии внутреннего или валентного электрона, выбитого квантом известной энергии электромагнитного излучения. При изучении спектров РФС формирования связей Ti с энергией ~ 458 эВ в нанокластерах $\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3$ структуры Si/SiO_2 ($\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3$) при отжигах в среде кислорода различной длительности наблюдалось развитие структурообразования нанокластеров (рис. 3). Наибольший максимум на спек-

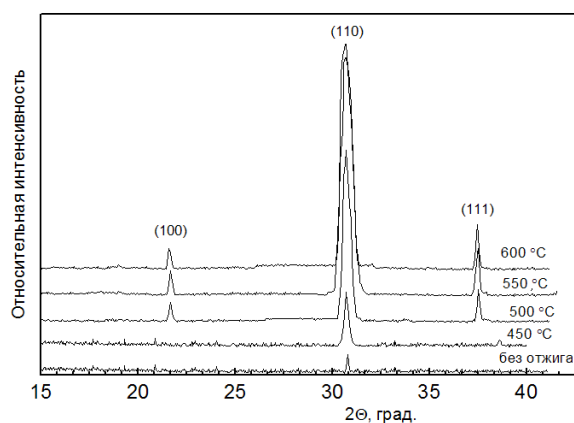


Рис. 2. Рентгеновские спектры поверхности пленок системы $\text{Si}(100)/\text{SiO}_2/\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3$, полученные при различных температурах отжига

трах РФС относится к отжигу в течение 8 мин. Соответствующие максимумы на спектрах РФС наблюдались для Zr при энергии связи ~ 182 эВ и для Pb при энергии связи ~ 138 эВ (рис. 4).

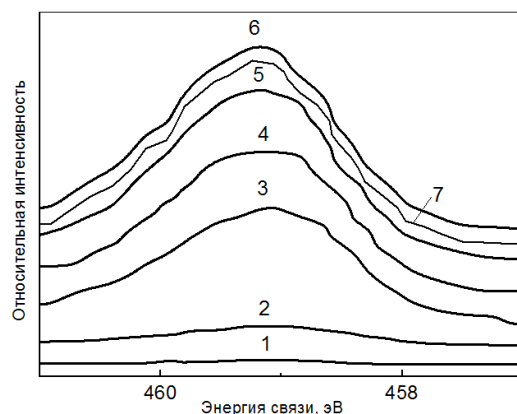


Рис. 3. Эволюция изменения энергии связи Ti в нанокластерах $\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3$ структуры Si/SiO_2 ($\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3$) при температуре отжига $T_{\text{отж}}=550^\circ\text{C}$ и $p\text{O}_2=2\times 10^5$ Па с различной продолжительностью: 1 — 3 мин; 2 — 4 мин; 3 — 5 мин; 4 — 6 мин; 5 — 7 мин; 6 — 8 мин; 7 — 9 мин

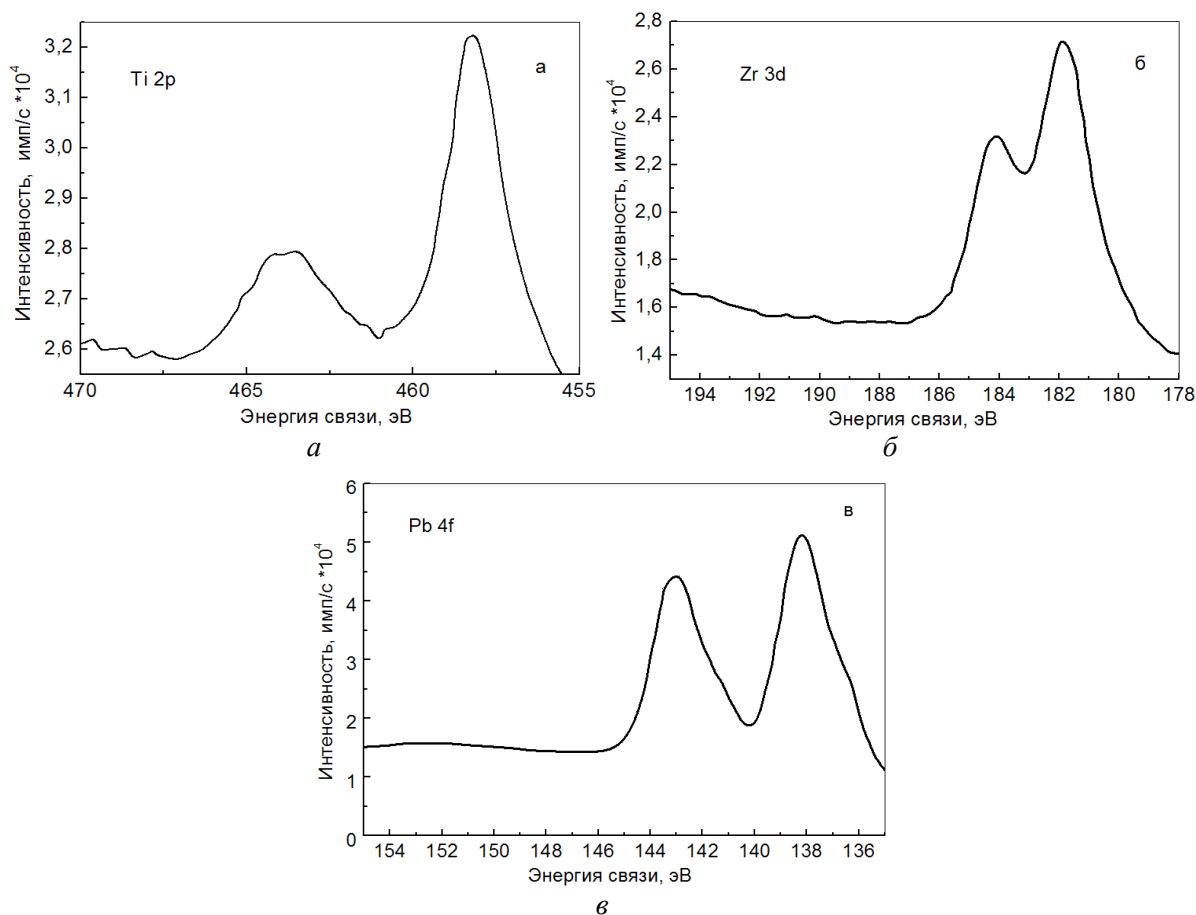


Рис. 4. Результаты рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии нанокластеров $\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3$ структуры $\text{Si}/\text{SiO}_2(\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3)$ при температуре отжига $T_{\text{отж}}=550^\circ\text{C}$ и $p\text{O}_2=2\times 10^5$ Па в течение 8 мин для Ti (а), Zr (б) и Pb (в)

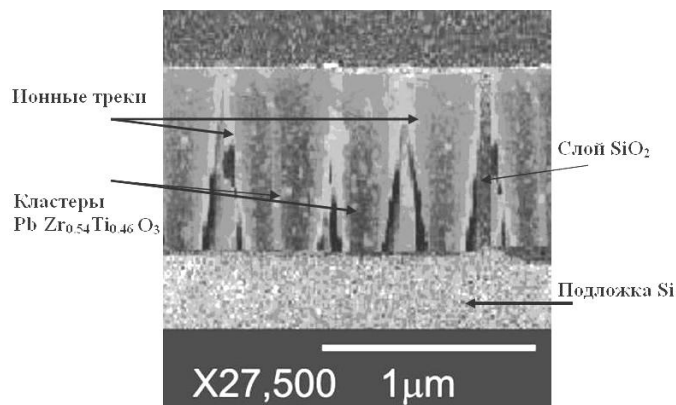


Рис. 5. Изображение растровой электронной микроскопии поперечного сечения образца Si/SiO₂ (PbZr_{0,54}Ti_{0,46}O₃)

На основании анализа данных результатов можно предположить, что при структурообразовании нанокластеров PbZr_{0,54}Ti_{0,46}O₃ недостающий кислород поглощается как из газовой фазы, так и за счет поверхностной диффузии кислорода вдоль стенок ИТ. Нановкрапления, наблюдающиеся с помощью РЭМ в ИТ слоя SiO₂ (рис. 5) очевидно представляют собой нанокластеры PbZr_{0,54}Ti_{0,46}O₃. Для подтверждения диэлектрических свойств нанокластеров PbZr_{0,54}Ti_{0,46}O₃ запланированы дальнейшие исследования структур Si/SiO₂ (PbZr_{0,54}Ti_{0,46}O₃), включающие исследования дисперсионных зависимостей их диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь.

Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено следующее:

- при ионно-лучевом напылении пленок PbZr_{0,54}Ti_{0,46}O₃ на подложки Si/SiO₂ со скоростями 6–9 нм/мин и температурой подложки ~30°C структура пленок является квазиаморфной, а в процессе использования отжигов при $T_{отж}=450–600^{\circ}\text{C}$ и давлении кислорода $p_{\text{O}_2}=2\times 10^5$ Па структурообразование в пленках происходит при $T_{отж}=450–500^{\circ}\text{C}$. Наиболее однородными и плотными являются пленки, полученные в интервале температур $500 < T_{отж} \leq 550^{\circ}\text{C}$;

- в результате изучения эволюции формирования связей Ti, Zr и Pb с кислородом в структурах Si/SiO₂(PbZr_{0,54}Ti_{0,46}O₃) в процессе отжигов, с помощью рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии обнаружен максимум при отжиге в течение 8 мин и температуре 550°C;

- химическое осаждение металлов Pb, Zr и Ti в нанопоры, полученные травлением треков быстрых тяжелых ионов в тонких слоях SiO₂ на подложке кремния, с последующим отжигом при температуре 550°C и $p_{\text{O}_2}=2\times 10^5$ Па позволяют получить кластеры PbZr_{0,54}Ti_{0,46}O₃, распределенные в нанопорах структуры Si/SiO₂ (PbZr_{0,54}Ti_{0,46}O₃).

Авторы признательны Д. Финку (D. Fink) из Центра им. Гельмгольца по материалам и энергии за помощь в подготовке образцов с ионными треками, а также М. Плетнеру (M. Ploetner) и Б. Адольфи (B. Adolphi) из Технического университета Дрездена за помощь в проведении измерений исследуемых наноструктур по технологии рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № T08MC-043), программы ERASMUS-MUNDUS (Lot-6, № 2763) и ГКПНИ "Наноматериалы и нанотехнологии" (задание "Нанотех 3.03").

FORMATION OF $\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3$ STRUCTURES IN SWIFT HEAVY ION TRACKS

A.V. PETROV, M.A. KALANDA, L.I. GURSKII, E.V. TELESH, K.A. MININ

Abstract

A methodology of formation of $\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3$ nanoclusters in etched swift heavy ion tracks formed in SiO_2 thin layers on single-crystalline (100) silicon substrates is developed in the present work. This methodology includes chemical deposition of Pb, Zr and Ti metals in the ion tracks obtained by irradiation of Si/SiO₂ structure by ions $^{197}\text{Au}^{26+}$ with energy 350 MeV and fluence $5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ and their subsequent annealing at $T=550^\circ\text{C}$ and oxygen pressure $p_{\text{O}_2}=2 \times 10^5 \text{ Pa}$. Annealing parameters of the Si/SiO₂ ($\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3$) structure were determined due to optimization of thermal treatment of thin-film structures having an identical composition, which have been sputtered on Si/SiO₂ substrates. Characteristic features of $\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3$ nanocluster structure formation process are revealed by means of the X-ray photoemission spectroscopy.

Литература

1. Петров В.Н., Дмитриев С.Н. // Рос. хим. журн. 2002. Т. 46, № 5. С. 74.
2. Ion irradiation of polymers: fundamentals and applications. In: Springer Series in Materials Research. Vol. 65. Ed. by D.Fink. 2004. Springer, Berlin/Heidelberg.
3. Fink D., Petrov A.V., Fahrner W.R. et al. // Nuclear Instr. Meth. Phys. Res. 2004. Vol. B 218. P. 355.
4. Fink D., Alegaonkar P.S., Petrov A.V. et al. // Nuclear Instr. Meth. Phys. Res. 2005. Vol. B. 236. P. 11.
5. Hoppe K., Fahrner W.R., Fink D. et al. // Nuclear Instr. and Meth. Phys. Res. 2008. Vol. B 266. P. 1642.
6. Suchaneck G., Gerlach G. // Ferroelectrics. 2006. Vol. 335. P. 701.
7. Ledermann N., Murali P., Babowski J. et al. // Sensors and Actuators. 2003. Vol. A105. P. 162.
8. Luo Y., Szafraniak I., Nagarajan V. et al. // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 83. P. 440.
9. Hultheen J.C., Martin C.R. // J. Mater. Chem. 1997. Vol. 7. P. 1075.