

VPLIV NUKLEACIJSKE PLASTI SVINČEVEGA TITANATA NA KRISTALIZACIJO TANKIH PLASTI PLZT, PRIPRAVLJENIH IZ RAZTOPIN

EFFECT OF PbTiO₃ SEEDING LAYER ON THE CRYSTALLIZATION OF CHEMICAL SOLUTION DEPOSITION DERIVED PLZT THIN FILMS

MIRA MANDELJČ, M. KOSEC, B. MALIČ

Institut Jožef Stefan, Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija

Prejem rokopisa - received: 1997-10-01; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-12-19

Za tanke plasti (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ na silicijevi podlagi s platinsko elektrodo je značilna kristalizacija v stabilno perovskitno fazo pri relativno visokih temperaturah, pri katerih naletimo na problem ohranjanja stehiometrije tanke plasti zaradi odparevanja svinčevega oksida. Da bi znižali temperaturo kristalizacije trdne raztopine Pb_{1-3x/2}La_xZr_{0,65}Ti_{0,35}O₃, x=0,095 (PLZT), smo uporabili nukleacijsko plast svinčevega titanata (PT). V delu poročamo o poteku kristalizacije tankih plasti PLZT na različno pripravljene nukleacijskih plasteh PT na podlagah TiO₂/Pt/TiO₂/SiO₂/Si in Pt/TiO₂/Si. Plast PT zniža temperaturo nukleacije PLZT vsaj na 400°C, vendar je za popolno kristalizacijo potrebno povišanje temperature na 450°C.

Ključne besede: PLZT, tanke plasti, nukleacijska plast

Chemical solution deposition (CSD) derived (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ thin films on platinum coated silicon wafers are characterized by the high crystallization temperature of the perovskite phase. Because of the high processing temperatures, lead oxide evaporated on may significantly alter the stoichiometry of the films. PbTiO₃ (PT) film was used as a seeding layer since it crystallizes at a lower temperature than the Pb_{1-3x/2}La_xZr_{0,65}Ti_{0,35}O₃, x=0,095 (PLZT) film. The crystallization process of CSD PLZT films prepared on various PT seeding layers deposited on TiO₂/Pt/TiO₂/SiO₂/Si and Pt/TiO₂/Si substrates was studied. PT seeding layer decreases the nucleation temperature to at least 400°C, however, due to the growth controlled mechanism, a temperature of 450°C is required for the crystallization of the whole layer.

Key words: PLZT, thin film, seeding layer

1 UVOD

Feroelektrične tanke plasti na osnovi trdne raztopine (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ so v zadnjem času vse bolj zanimive zaradi uporabnosti v mikroelektronskih in mikromehaniških sistemih¹. Izkoriščamo predvsem visoko dielektrično konstanto ter piro- in piezo-električni odziv. Tehnike nanašanja plasti v splošnem razdelimo na fizikalne in na kemijske postopke, kamor spada tudi sinteza iz raztopin. Le-ta omogoča pripravo kompleksnih oksidnih spojin s točno stehiometrijo in visoko stopnjo homogenosti na molekularnem nivoju, hkrati pa ne zahteva drage opreme^{2,3}.

Lastnosti feroelektričnih tankih plasti so kritično odvisne od mikrostrukture, le-ta pa od načina priprave. Perovskitna faza Pb_{1-3x/2}La_xZr_{0,65}Ti_{0,35}O₃, x=0,095 (PLZT) kristalizira pri relativno visokih temperaturah (≥650°C), pri katerih lahko pride do odparevanja svinčevega oksida. Primankljaj svinca vodi do nastanka neferoelektrične piroklorne faze.

S 45 nm debelo nukleacijsko plastjo PbTiO₃ (PT) sta Kwok in Desu⁴ znižala temperaturo kristalizacije PZT od 600°C do 500°C. Delalut s sodelavci⁵ je ugotovil, da že zelo tanka plast PT (≈10 nm) zmanjša vsebnost piroklorne faze pri kristalizaciji plasti PLZT.

Namen našega dela je bil ugotoviti, kako vpliva nukleacijska plast PT, ki kristalizira pri nižji temperaturi kot

s cirkonijem bogata trdna raztopina PLZT, na kristalizacijo tanke plasti PLZT pri različnih temperaturah in časih žganja. Primerjali smo kristalizacijo PLZT na nukleacijskih plasteh amorfne PT in kristaliničnega PT⁶ s kristalizacijo PLZT na podlagi TiO₂/Pt/TiO₂/SiO₂/Si.

2 EKSPERIMENTALNO DELO

Sole PLZT z nominalno sestavo Pb_{1-3x/2}La_xZr_{0,65}Ti_{0,35}O₃, x=0,095, z 10 mol% prebitka svinčevega oksida smo sintetizirali iz brezvodnega svinčevega in lantanovega acetata ter titanovega in cirkonijevega n-propoksida v 2-metoksietanolu⁵. Prebitek svinčevega oksida v solu PLZT nadomesti izgubo svinčevega oksida zaradi odparevanja med nadaljnjo toplotno obdelavo. Zaradi občutljivosti alkoxidov na zračno vlago smo sinteze izvajali v zaščitni atmosferi suhega argona.

Reakcijsko zmes smo segrevali do temperature 90°C, pri kateri smo raztopili svinčev in lantanov acetat. Nastalo rumeno raztopino smo refluktirali 2 uri pri 118°C in nato pri temperaturi 124°C oddestilirali hlapne stranske produkte reakcij tako, da smo dobili 0,5 molarno raztopino glede na PLZT. Sol 0,0625 M stehiometričnega svinčevega titanata smo pripravili po podobnem postopku⁵.

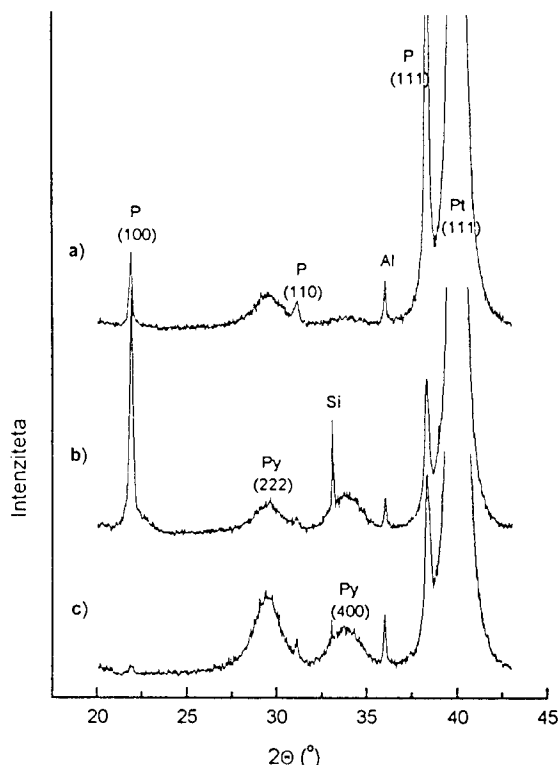
Sole smo nanašali na dve različni, že pripravljene podlagi, in sicer na podlago I: TiO₂ (2 nm) / Pt (100 nm)

/ TiO₂ (20 nm) / SiO₂ (1 μm) / Si in na podlago II: Pt (150 nm) / TiO₂ (50 nm) / Si, z metodo vrtenja (spin-coating). Na podlago smo najprej nanесли eno plast PT-sola, ki smo ga segreli do 350°C, 1 minuto ali do 350°C, 1 minuto in 500°C, 20 minut. V prvem primeru smo dobili amorfno, v drugem pa kristalinično plast PT. Debelina plasti PT je v obeh primerih približno 10 nm⁵. Nato smo nanесли pet plasti sola PLZT in po vsakem nanosu vzorce za 1 minuto segreli do 350°C na grelni plošči. Plasti smo žgali pri temperaturah od 400°C do 700°C (časi žganja so podani pri rezultatih). Za primerjavo smo pripravili plasti PLZT na podlagi I brez nukleacijske plasti PT.

Tanke plasti smo analizirali z difraktometrom Philips PW 1710 s sevanjem Cu Kα sevanjem in presevnim elektronskim mikroskopom Jeol 2000 FX (TEM).

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Rentgenski spektri plasti PLZT na vmesni kristalinični plasti PT, amorfni plasti PT in na podlagi I po 10 minutnem segrevanju pri 500°C so prikazani na **sliki 1**. V vseh treh primerih dobimo mešanico perovskitne in piroklorne faze. V plasti PLZT na podlagi I je delež piroklorne faze največji in delež perovskitne faze najmanjši.



Slika 1: Rentgenski spektri plasti PLZT na a) kristalinični plasti PT, b) amorfni plasti PT in c) TiO₂/Pt/TiO₂/SiO₂/Si (podlagi I) po segrevanju na 500°C, 10 minut (P-perovskitna faza, Py-piroklorna faza, Al-aluminijasti nosilec)

Figure 1: XRD spectra of PLZT films on a) crystalline PT, b) amorphous PT and c) TiO₂/Pt/TiO₂/SiO₂/Si (Substrate I) after annealing at 500°C, 10 minutes (P-perovskite phase, Py-pyrochlore phase, Al-Al sample holder)

Menimo, da je delež piroklorne faze na kristalinični plasti PT manjši kot na amorfni plasti PT. Vidimo tudi, da se v odvisnosti od različne vmesne nukleacijske plasti spreminja usmerjenost perovskitne faze (**tabela 1**). Na kristalinični plasti PT in na podlagi I dobimo usmerjenost perovskitne faze PLZT pretežno v smeri (111), na amorfni plasti PT pa so kristaliti perovskitne faze usmerjeni pretežno v smeri (100). Pri kristalizaciji plasti PLZT na amorfni plasti PT se je spremenilo razmerje med intenziteto uklonov piroklorne faze, in sicer je intenziteta uklona (400) večja od intenzitete uklona (222). Razloge za ta pojav še raziskujemo.

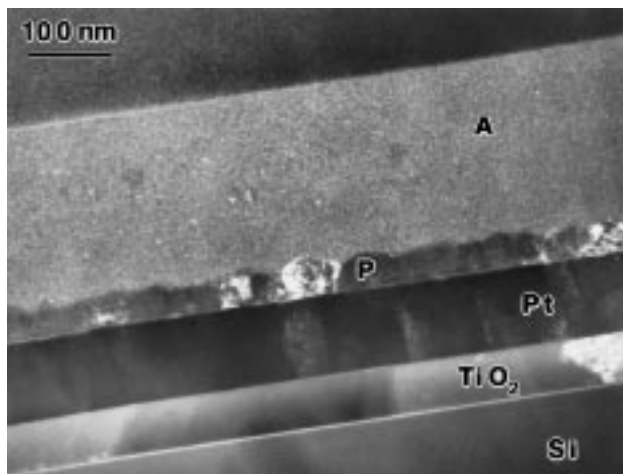
Rentgenski spektri plasti PLZT po 10 minutnem žganju na 600°C in 650°C kažejo prisotnost perovskitne in piroklorne faze (**tabela 1**). Večjih razlik med plastmi PLZT, pripravljenimi na kristalinični PT, amorfni PT plasti ali podlagi I, razen v usmerjenosti, ne opazimo. Pri kristalizaciji na kristaliničnem PT in na podlagi I dobimo usmerjenost pretežno v smeri (111), na amorfni PT pa dobimo pri 600°C mešano usmerjenost kristalitov v smeri (100) in (111), pri 650°C pa usmerjenost predvsem v smeri (100), podobno kot pri segrevanju na 500°C.

Po 10 minutnem segrevanju plasti PLZT na 700°C dobimo sicer v vseh treh primerih perovskitno fazo in sledove piroklorne faze, vendar se usmerjenost perovskitne faze tudi pri temperaturi 700°C spreminja. Na kristalinični plasti PT in na podlagi I dobimo usmerjenost kristalitov pretežno v smeri (111), na amorfni plasti PT pa je usmerjenost le-teh pretežno v smeri (100) (**tabela 1**).

Tabela 1: Usmerjenosti perovskitne faze α_{hkl} na različnih podlagah, žganih pri temperaturah od 500°C do 700°C, 10 minut po formuli, npr. α₁₁₁=I₁₁₁/(I₁₀₀+I₁₁₀+I₁₁₁). **Največja vrednost je zapisana poudarjeno**
Table 1: Preferred orientation of perovskite phase α_{hkl} on different substrates, annealed from 500°C to 700°C, for 10 minutes. Orientations were calculated from the formula α₁₁₁=I₁₁₁/(I₁₀₀+I₁₁₀+I₁₁₁). **The strongest orientation is written bold**

Podlaga	Temperatura			
	500°C	600°C	650°C	700°C
I:TiO ₂ /Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si	α ₁₀₀ =0,06	α ₁₀₀ =0,27	α ₁₀₀ =0,03	α ₁₀₀ =0,16
	α ₁₁₀ =0,09	α ₁₁₀ =0,06	α ₁₁₀ =0,11	α ₁₁₀ =0,06
	α ₁₁₁ = 0,85	α ₁₁₁ = 0,67	α ₁₁₁ = 0,86	α ₁₁₁ = 0,78
I + amorfni PT	α ₁₀₀ = 0,63	α ₁₀₀ = 0,51	α ₁₀₀ = 0,58	α ₁₀₀ = 0,64
	α ₁₁₀ =0,02	α ₁₁₀ =0,04	α ₁₁₀ =0,07	α ₁₁₀ =0,02
	α ₁₁₁ =0,34	α ₁₁₁ =0,45	α ₁₁₁ =0,35	α ₁₁₁ =0,36
I + kristalinični PT	α ₁₀₀ =0,13	α ₁₀₀ =0,28	α ₁₀₀ =0,27	α ₁₀₀ =0,32
	α ₁₁₀ =0,04	α ₁₁₀ =0,11	α ₁₁₀ =0,04	α ₁₁₀ =0,08
	α ₁₁₁ = 0,83	α ₁₁₁ = 0,61	α ₁₁₁ = 0,69	α ₁₁₁ = 0,59

Po 10 minutah žganja pri temperaturah med 500°C in 700°C smo ugotovili (**tabela 1**), da plasti PLZT vsebujejo pretežno perovskitno fazo in manjši delež piroklorne faze. Domnevamo, da je vzrok za pojav piroklorne faze odparevanje PbO, lahko pa tudi reakcija svinca s silicijevo podlago. Kyu Ho Park s sodelavci⁷ je pokazal, da že pri žganju podlage Pt/Ti/SiO₂/Si pri temperaturi, ki je enaka ali višja od 500°C, pride do difuzije med



Slika 2: Posnetek TEM (temno polje) preseka plasti PLZT na kristalinični plasti PT na Pt/TiO₂/Si (podlagi II) po 5-urnem segrevanju na 400°C (P-perovskitna faza, A-amorfna faza). Plasti PT na mikroskopskem posnetku ne vidimo. Razlog je lahko premajhna debelina plasti. Možno je tudi, da je PT reagiral s plastjo PLZT in je nastala trdna raztopina z nekoliko drugačno sestavo od nominalne

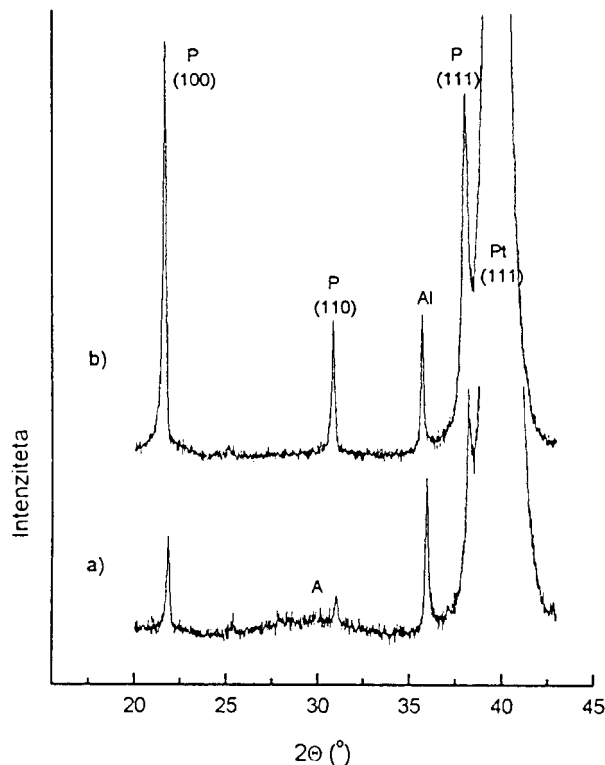
Figure 2: TEM cross-section (dark field) of PLZT thin film on crystalline PT on Pt/TiO₂/Si (Substrate II), annealed at 400°C for 5 hours (P-perovskite phase, A-amorphous phase). PT layer is not visible on the TEM micrograph, because it is too thin (or because of PT reacted with PLZT film, yielding a solid solution with a slightly changed Zr/Ti ratio)

posameznimi plastmi. V našem primeru pa poleg tega lahko pride še do difuzije svinca k silicijevi plasti, kjer nastaja amorfna plast Pb-Si-O⁸. Zaenkrat še ne moremo presoditi, katera možnost je v našem primeru odločilna. Sklepamo, da je 10 mol% prebitnega PbO v solu PLZT premalo, da bi pokrilo primanjkljaj PbO zaradi odparevanja med segrevanjem. Da bi dobili čisto perovskitno fazo, bi morali povečati prebitek PbO v solu ali pa znižati temperaturo kristalizacije. Odločili smo se za poskuse znižanja temperature kristalizacije pod 500°C z uporabo kristalinične nukleacijske plasti svinčevega titanata.

Kristalizacijo plasti PLZT na kristalinični plasti PT smo poskusili doseči pri 400°C. Domnevali smo, da je kristalizacija počasna in verjetno poteka direktno iz amorfne in ne preko piroklorne faze, ki kristalizira šele okrog 500°C, zato smo poskusili z daljšim segrevanjem. Po petih urah segrevanja smo dobili mešanico perovskitne in amorfne faze. Vzorec smo analizirali s presevnim elektronskim mikroskopom (**slika 2**) in ugotovili, da je po 5 urah pri 400°C prišlo do nukleacije perovskitne faze, vendar je kristaliziral le manjši delež te plasti. Večji del plasti je ostal amorfen.

Čas kristalizacije smo podaljšali na 65 ur. Sodeč po rentgenskem spektru na **sliki 3a** je kljub dolgemu času segrevanja poleg perovskitne faze še vedno prisotna tudi amorfna.

Pri kristalizaciji plasti PLZT na kristalinični plasti PT pri 450°C dobimo po 10 urah žganja poleg perovskitne še nekaj amorfne faze. Glede na rentgenski spekter na



Slika 3: Rentgenska spektra plasti PLZT na kristalinični plasti PT na Pt/TiO₂/Si (podlagi II) po 65 urah segrevanja na a) 400°C in b) 450°C (P-perovskitna faza, A-amorfna faza, Al-aluminijasti nosilec vzorca)

Figure 3: XRD spectra of PLZT films on crystalline PT, on Pt/TiO₂/Si (Substrate II). Films were annealed 65 hours at a) 400°C and b) 450°C (P-perovskite phase, Py-pyrochlore phase, Al-aluminium sample holder)

sliki 3b pa ugotavljamo, da s podaljšanjem časa žganja na 65 ur amorfne faze ne opazimo več.

4 SKLEPI

Študirali smo vpliv nukleacijske plasti svinčevega titanata (PT) na kristalizacijo tankih plasti PLZT pri različnih temperaturah. Po 10 minutah segrevanja pri 500°C dosežemo z nukleacijsko plastjo PT večji delež perovskitne faze v primerjavi s kristalizacijo brez nukleacijske plasti. S povišanjem temperature segrevanja do 700°C se vpliv plasti PT na kristalizacijo plasti PLZT zmanjša. Ne glede na temperaturo žganja se v odvisnosti od vrste nukleacijske plasti PT spreminja usmerjenost perovskitne faze. Na kristalinični plasti PT je pri vseh temperaturah žganja usmerjenost kristalinitov pretežno v smeri (111), na amorfni plasti PT pa je usmerjenost pretežno v smeri (100), le pri žganju pri 600°C dobimo mešano usmerjenost kristalinitov v smereh (100) in (111). Podobno kot na kristaliničnem PT je tudi na TiO₂/Pt/TiO₂/SiO₂/Si (podlaga I) usmerjenost pretežno v smeri (111).

Z uporabo kristalinične nukleacijske plasti PT smo znižali temperaturo kristalizacije plasti PLZT na 450°C, temperaturo nukleacije pa na 400°C. Znižanje tempera-

ture kristalizacije plasti PLZT na plasti PT je torej omejeno z rastjo kristalitov in ne z nukleacijo.

Zahvala: Delo je bilo opravljeno v okviru raziskovalnih projektov Ministrstva za znanost in tehnologijo Republike Slovenije in Evropske skupnosti (COST 514, Copernicus ERBCIPACT940236).

5 LITERATURA

- ¹ G. Teowee, E. L. Quackenbush, C. D. Baertlein, J. M. Boulton, E. A. Kneer, D. R. Uhlmann, Dielectric and ferroelectric properties of sol-gel derived PLZT films, *Ferroelectric thin films*, S. B. Desu, B. A. Tuttle, R. Ramesh, T. Shiosaki, Eds. *Mater. Res. Soc. Proc.*, 361 (1995) 433-438
- ² C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, 1990
- ³ B. Malič, Priprava feroelektričnih tankih plasti iz raztopin, *Vakuumist*, 17 (1997) 2, 4-12
- ⁴ C. K. Kwok, S. B. Desu, Low temperature perovskite formation of lead zirconate thin films by seeding process, *J. Mater. Res.*, 8 (1993) 339-344
- ⁵ U. Delalut, M. Kosec, Kristalizacija plasti (Pb,Lu)(Zr,Ti)O₃ na platinski plasti in na plasti svinčevega titanata, *Kovine, zlitine, tehnologije*, 30 (1996) 299-301
- ⁶ M. Kosec, B. Malič, G. Dražič, U. Delalut, J. Cilenšek, S. Drnovšek; Copernicus: Ferroelectric multilayer structures and thin films for actuator and microactuator applications, First year progress report, February 1995 - December 1995, 1996
- ⁷ K. H. Park, C. Y. Kim, Y. W. Jeong, H. J. Kwon, K. Y. Kim, J. S. Lee, S. T. Kim, Microstructure and interdiffusions of Pt/Ti electrodes with respect to annealing in the oxygen ambient, *J. Mater. Res.*, 10 (1995) 1790-1794
- ⁸ G. Dražič, T. Beltram, M. Kosec, Microstructural characterisation of sol-gel derived PLZT (9.5/65/35) thin films, *Ferroelectrics*, 152 (1994) 49-54