

# PRIPRAVA FEROELEKTRIČNIH TANKIH PLASTI IZ RAZTOPIN

Barbara Malič, Institut Jožef Stefan, Jamova 39, Ljubljana

## Ferroelectric thin films from solutions

### ABSTRACT

Research of ferroelectric thin films has noted a marked increase due to a possibility of various microelectronic, optoelectronic and micromechanic applications. The materials, processing and possible applications of ferroelectric thin films are presented. Sol-gel processing of ferroelectric thin films is discussed in more detail.

### POVZETEK

V zadnjih letih se raziskave in razvoj feroelektričnih tankih plasti intenzivno širijo zaradi velikih možnosti uporabe v elektroniki, optoelektroniki in mikromehaniki. V delu je podan pregled materialov, načinov priprave in možnosti uporabe feroelektričnih tankih plasti. Podrobneje je opisana sol-gel-sinteza feroelektričnih tankih plasti.

## 1 UVOD

Raziskave feroelektričnih tankih plasti (FTP) se zadnjih 10 let širijo po vsem svetu, tako v akademskih krogih kot v industriji. FTP pomenijo možnost razvoja novih generacij mikroelektronskih, elektrooptičnih in mikromehanskih elementov s še večjo stopnjo miniaturizacije in integracije v primeri s sedanji elementi. Kot zgled uporabe FTP naj navedemo obstojne polprevodniške pomnilnike (nonvolatile memories), ki naj bi odpravili problem izgube informacije v računalniku ob izpadu električne napetosti. Za feroelektrične materiale značilna visoka dielektrična konstanta omogoča proizvodnjo planarnih dinamičnih bralno-pisanih pomnilnikov (DRAM) z veliko gostoto. Piezoelektrični pojav uporabljamo v mikromehanskih aplikacijah (akceleratorji, pretvorniki pomika, aktuatorji), piroelektrične tanke plasti so osnova izredno občutljivih IR-senzorjev, elektrooptično aktivni materiali pa so primerni za barvne filtre in optična stikala /1-5/.

Poleg že omenjene možnosti integracije v mikroelektronske elemente in miniaturizacije so prednosti uporabe tankih plasti v primeri s keramičnimi elementi še naslednje:

- nižja delovna napetost (odvisna od debeline plasti, ki je navadno nekaj desetink  $\mu\text{m}$ )
- tudi do okoli  $100^\circ\text{C}$  nižje procesne temperature v primeri s klasično keramiko
- večje možnosti načrtovanja, na primer kompozitne strukture
- nekatere materiale je težko ali nemogoče pripraviti kot gosto keramiko, lahko pa jih izdelamo kot tanke plasti (Zgled:  $\text{PbTiO}_3$ ).

Najbolj raziskana skupina materialov za FTP so spojine s perovskitno strukturo na osnovi trdne raztopine  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  (PZT). Najpogosteje uporabljena podlaga je silicij in v elektrooptičnih elementih safir. Tanke plasti nanašamo na podlago z različnimi postopki (napršenje, naparevanje z laserskim snopom, sol-gel, razpad metaloorganskih spojin) /6-9/. Ne glede na tehniko nanosa tanke plasti na podlago poteka priprava FTP v stopnjah, prikazanih na sliki 1.



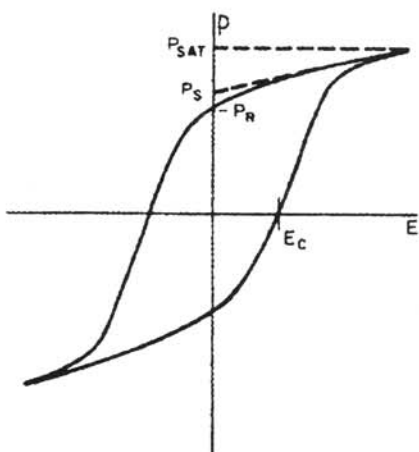
Slika 1: Osnovne stopnje priprave FTP

Intenzivne raziskave FTP potekajo v ZDA in na Japonskem. V Evropi se z razvojem FTP ukvarjajo tako velika industrija (Thomson, Francija; Siemens, Nemčija; Philips, Nizozemska in Nemčija; GEC-Marconi, Velika Britanija) kot tudi mala in srednja podjetja (Ferropem, Danska; Cerberus, Švica). Na akademskem nivoju pa še z raziskavami FTP ukvarja tako rekoč vsa Evropa: Švedska, Finska, Velika Britanija, Nemčija, Rusija, Estonija, Češka, Turčija, Irska, Španija, Portugalska, Francija, Švica, Slovenija, Italija, Belgija, Nizozemska. Laboratoriji iz večine omenjenih držav, med njimi tudi skupina iz Odseka za keramiko IJS, sodelujejo od leta 1994 v evropskem programu COST 514, ki je namenjen razvoju in raziskavam FTP /10/.

## 2 MATERIALI

Za feroelektrične materiale je značilna nelinearna odvisnost med polarizacijo in zunanjim električnim poljem, v diagramu P-E jo prikažemo s histerezno zanko (slika 2). Enostavno povedano, feroelektrični material lahko z zunanjim električnim poljem preklopimo s "+" na "-". Ko je zunanje električno polje enako nič, ima feroelektrik lahko dve nasprotno predznačeni stanji polarizacije: +Pr in -Pr.

Nadalje je za feroelektrične materiale značilen piezoelektrični pojav (polarizacija v odvisnosti od zunanje napetosti ali obremenitve), piroelektrični pojav (polarizacija kot funkcija spremembe temperature) ali elektrooptični pojav (na primer optična dvolomnost kot funkcija zunanjega električnega polja) /11/.



Slika 2: Feroelektrična histerezna zanka:  $P$  = polarizacija,  $E$  = zunanje električno polje,  $P_{sat}$  = nasičena polarizacija,  $P_s$  = spontana polarizacija,  $P_r$  = remanentna polarizacija,  $E_c$  = koercitivno polje [11]

Materiali za FTP so večinoma perovskitne spojine, predvsem titanati in niobati ter spojine s strukturo volframovih bronz. Trdna raztopina  $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$  (PZT) je verjetno najprimernejši material za pomnilnike, svinčev titanat je primeren za piro-detektorje, z lantanom dopirani  $PbTiO_3$  (PLT) in  $Pb(Zr,Ti)O_3$  (PLZT) pa raziskujejo za uporabo v elektrooptiki. Niobate s strukturo volframovih bronz raziskujejo za elektrooptične in piroelektrične aplikacije. V tabeli 1 je navedenih nekaj feroelektričnih materialov, njihovih pomembnih lastnosti in možnih aplikacij tankih plasti [12-14].

Nekatere pogosto uporabljene podlage za FTP navajamo v tabeli 2. Pri izbiri moramo upoštevati naslednje [13]:

- možnost reakcije tanke plasti s podlago pri procesnih temperaturah
- ujemanje termičnih raztezkov FTP in podlage
- ujemanje celičnih parametrov FTP in podlage za epitaksialno rast
- optična prepustnost podlage pri elektrooptičnih aplikacijah
- dostopnost
- cena.

Pri večini aplikacij mora biti tanka plast vključena v električni tokokrog, torej med elektrodama. Ena od možnih geometrij FTP strukture je shematsko pri-

Tabela 2: Podlage za FTP [13]

Si
Safir
MgO
SrTiO <sub>3</sub>
Kovinska folija (jeklo, Zr, Ag)
GaAs
SiO <sub>2</sub>
ZrO <sub>2</sub>
Steklo

Tabela 1: Pregled materialov za FTP, njihovih lastnosti in možnosti uporabe [14]

Material	Lastnosti	Uporaba
<b>Perovskitne spojine</b>		
BaTiO <sub>3</sub> (BT)	dielektričnost	kondenzatorji, senzorji
PbTiO <sub>3</sub> (PT)	piroelektričnost, piezoelektričnost	pirodetektorji, akustični pretvorniki
Pb(Zr,Ti)O <sub>3</sub> (PZT)	dielektričnost, piroelektričnost, piezoelektričnost	obstojni pomnilniki, pirodetektorji, mikromotorji
(Pb,La)(Zr,Ti)O <sub>3</sub> (PLZT)	piroelektričnost, elektrooptični pojav	pirodetektorji, valovodi, optični pomnilniki, prikazalniki
Pb(Mg,Nb)O <sub>3</sub> (PMN) PMN/PT	dielektričnost, elektrooptični pojav	kondenzatorji, pomnilniki, valovodi
LiNbO <sub>3</sub> (LN), LiTaO <sub>3</sub> (LT)	piroelektričnost, elektrooptični pojav	pirodetektorji, valovodi, optični modulatorji
KNbO <sub>3</sub> (KN)	elektrooptični pojav	valovodi
<b>Volframove bronze</b>		
(Sr,Ba)Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (SBN), (Pb,Ba)Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (PBN) (K,Sr)Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (KSN)	dielektričnost, piroelektričnost, elektrooptični pojav	pomnilniki, pirodetektorji, valovodi

kazana na sliki 3. Elektrode morajo biti kemijsko inertne pri značilnih procesnih temperaturah do 600 oz. 700°C. Najpogosteje uporabljamo platino, naneseno z naprševanjem. Platina deluje tudi kot zaporna plast med silicijevo podlago in plastjo PZT. Slednji namreč med toplotno obdelavo reagirata, zaradi česar se električne lastnosti PZT izrazito poslabšajo /15/. Nekaj nanometrov debela plast Ti ali TiO<sub>2</sub> izboljša adhezijo med platino in silicijem /16/.

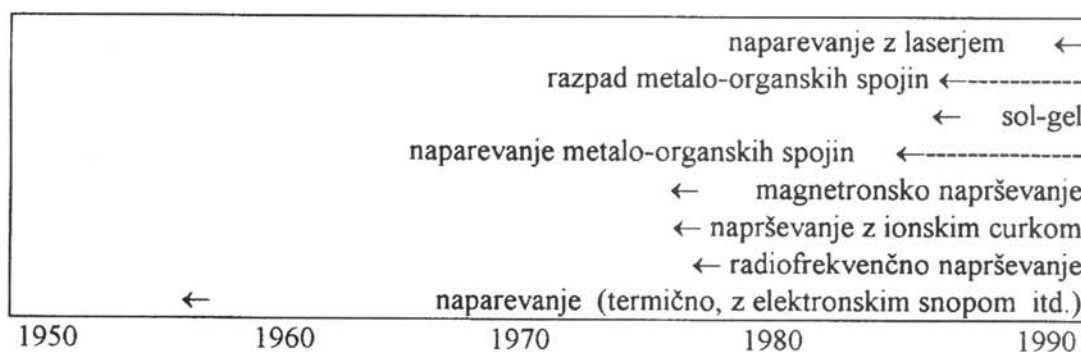
### 3 PROCESIRANJE

Zgodovinski razvoj priprave tankih plasti sega od različnih oblik naparevanja sredi petdesetih let, do naprševanja (radio-frekvenčno, z ionskim curkom, magnetronsko), nanosa iz parne faze (termično naparevanje, naparevanje metaloorganskih spojin, na-

	zgornja elektroda	nekaj 100 nm
	FTP	do nekaj 100 nm
	spodnja elektroda	≈ 100 nm
	podlaga	≈ 1000 μm

Slika 3: Shematski prikaz feroelektrične tankoplastne strukture z značilnimi debelinami posameznih plasti

parevanje z laserjem) in nanašanja iz raztopin (sol-gel, razpad metalo-organskih spojin) (slika 4) /17/.



Slika 4: Prikaz razvoja tehnik procesiranja FTP od 1950 do 1990 /17/

Tabela 3: Primerjava osnovnih značilnosti različnih tehnik nanosa FTP /17/.

Tehnika	Hitrost nanosa (nm/min)	Epitaksija*	Stehiometrija*	T podlage (°C)	T žganja (°C)	Cena
radiofrekv. naprševanje	0,5-5	8	3	25-700	500-700	V
magnetronsko naprševanje	5-30	5	5	25-700	500-700	V
radiofrekv. magnetronsko naprševanje	5-10	9	5	25-700	500-700	V
naprševanje z ionskim curkom	2-10	9	8	25-700	500-700	V
naparevanje	10-100	7	4	25-700	500-700	V
lasersko naparevanje	5-100	9	6	25-700	500-700	V
sol-gel	100#	2-8	9	25	450-800	N
razpad metalo-org. spojin	300#	2	9	25	500-800	N
naparevanje metalo-org. spojin	5-100	5	7	400-800	600	V

\* Ocene epitaksije in stehiometrije: od 1 (slabo) do 10 (dobro).

Cena: V = visoka, N = nizka.

# značilna debelina enega nanosa, plast med posameznimi nanosi toplotno obdelamo. Končna debelina tanke plasti je navadno do 0,5 mm.

Tehnike nanosa tankih plasti delimo po Royu /17/ na "suhe" in "mokre" (oziroma iz razopin). Med suhe štejemo različne oblike naparevanja in naprševanja, med mokre pa razpad metaloorganskih spojin (MOD) in sol-gel. Osnova suhih ali fizikalnih tehnik nanosa je (fizični) prenos materiala od tarče na podlago, kjer se material kondenzira. Podlaga je lahko hladna, tedaj dobimo amorfno plast, ali segreta, kar vodi do kristalizacije plasti. Včasih je potrebna še dodatna toplotna obdelava, da dobimo želeno kristalno strukturo in/ali orientacijo plasti. Pregled suhih tehnik nanosa je podan v /6,7,8,18/.

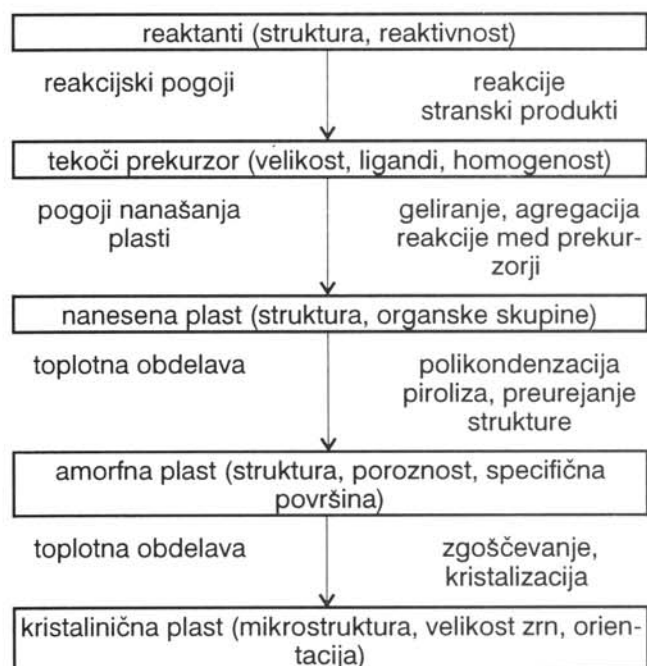
Pri mokrih tehnikah najprej sintetiziramo raztopino ustreznih spojin, jo nanesemo na hladno podlago, nato pa plast toplotno obdelamo, kot bomo podrobneje opisali v nadaljevanju.

V tabeli 3 je podana primerjava posameznih lastnosti omenjenih tehnik nanosa: hitrosti nanašanja, epitaksije in stehiometrije plasti, potrebne temperature podlage in nadaljnje toplotne obdelave ter cene /17/.

#### 4 SINTEZA FTP IZ RAZTOPIN

Sinteza FTP iz raztopin omogoča boljšo kontrolo stehiometrije kompleksnih oksidnih spojin v primerjavi s suhimi tehnikami nanosa tankih plasti, je hitra, (relativno) poceni in jo lahko vključimo v polprevodniško tehnologijo, če so značilne dimenzije elementov vezij večje od 2 μm. /9/. V splošnem opišemo sintezo FTP iz raztopine z naslednjim diagramom (slika 5).

Tekoči prekursor pripravimo z alkoksidno sol-gel sintezo na osnovi 2-metoksietanola ali z modifikatorji (ocetna kislina, acetalacetone). Po nanosu na podlago sledi toplotna obdelava, v kateri poteče kristalizacija tanke plasti.



Slika 5: Shema sinteze FTP iz raztopin prikazuje spremljivke (levo), materiale in njihove lastnosti (v okvirčkih) in procese ali reakcije, ki potekajo v posameznih stopnjah (desno) /9/

#### Sinteza tekočega prekursorja

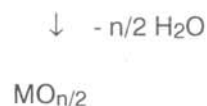
##### Alkoksidna sol-gel sinteza

Po Schmidtu je alkoksidna sinteza sol-gel nastanek anorganske mreže v raztopini z reakcijo pri relativno nizkih temperaturah, ki je vsaj v začetni stopnji vedno amorfna /19/. Izraz sol-gel ponazarja prehod iz tekočega stanja, ki je lahko raztopina ali sol (suspenzija koloidnih delcev), v gel. Pri alkoksidni sintezi sol-gel so reaktanti kovinski alkoksidi /20,21/. Alkoksidi (staro ime zanje je alkoholati) so spojine s splošno formulo  $M(OR)_n$ , pri čemer je M kovinski atom, n oksidacijsko število kovine, OR alkoksidna skupina in R alkilni ali arilni radikal. Pri materialih, ki vsebujejo več kovinskih ionov, je prva stopnja alkoksidnega postopka sol-gel sinteza heterometalnega alkoksida /22/ ali topnega kompleksa iz stabilnih alkoksidov in soli kovin, na primer acetatov, ki tvorijo neobstojeve alkoksidge, kot na primer svinec (23). Vse reakcije potekajo v nevodnem mediju. Splošna reakcija je opisana z enačbo (1).



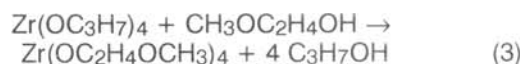
M<sub>i</sub>: kovinski atom  
OAc: acetatna skupina

Sinteza se nadaljuje z reakcijama hidrolize in polikondenzacije alkoksidnih skupin /24/, ki ju zapišemo kot reakcijo (2), dejansko pa gre za precej kompleksni reakciji /25/. Njen končni produkt je amorfen anorganski oligomer, v katerem so kovinski atomi povezani preko kisikovih mostov, navadno vsebuje še nekaj hidrokso- in alkoksidnih skupin.

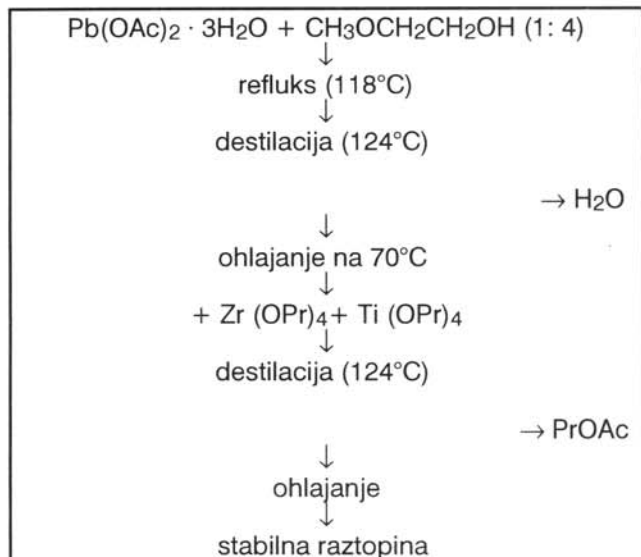


Pri sintezi PZT so reaktanti cirkonijev in titanov propoksid ( $Zr(OC_3H_7)_4$  in  $Ti(OC_3H_7)_4$ ) ter svinčev acetat ( $Pb(CH_3COO)_2 \times 3H_2O$ ). Slednjega navadno dodamo v prebitku (5 do 10 %), s čimer nadomestimo izgubo hlapnega svinčevega oksida med toplotno obdelavo. Alkoksidi prehodnih kovin so izredno reaktivne tekočine, reagirajo že z zračno vlago, zato poteka delo z njimi v zaščitni suhi atmosferi in v nevodnem mediju.

Reaktivnost alkoksidov bistveno zmanjšamo z reakcijo izmenjave alkoksidnih skupin: reaktant kovinski propoksid, reagira s topilom 2-metoksietanolom ( $CH_3OC_2H_4OH$ ) in tvori na zraku obstojno raztopino 2-metoksietoksida. Običajne koncentracije so od 0,2- do 0,4-molarne. Poenostavljena reakcija je opisana z enačbo (3). Stabilno raztopino nanesemo na podlago, kot je opisano v nadaljevanju, kjer potečeta reakciji hidrolize in polikondenzacije.



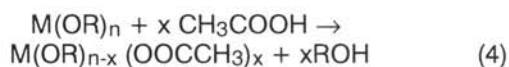
Opisane reakcije so osnova najbolj znane sinteze FTP, ki so jo leta 1985 uvedli Gurkovich, Blum /23/ in Budd s sodelavci /26/. Potek sinteze je prikazan na sliki 6. S spreminjanjem pogojev sinteze, kot na primer refluxa in destilacije, lahko izrazito vplivamo na strukturo reakcijskega produkta. Dokaj zahtevna sinteza traja do dva dni. Produkti so stabilni tudi več mesecev.



Slika 6: Alkoksidna sinteza sol-gel PZT prekursorja z 2-metoksietanolom /23,26/.  
(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) = OPr (propoksidna skupina)

Osnovna slabost opisane sinteze je strupenost 2-metoksietanola, ki ga skušajo zamenjati z manj strupenimi topili, kot je na primer 1,3-propandiol /27/.

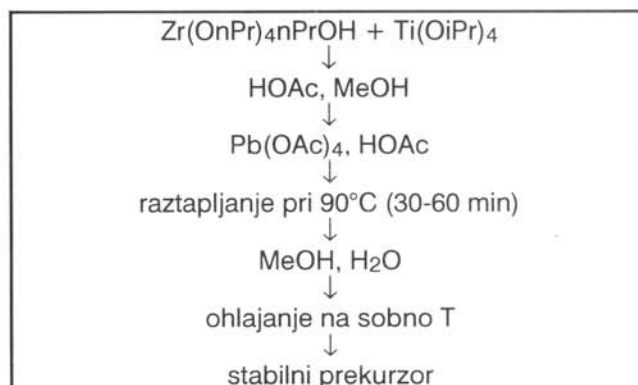
Reaktivnost kovinskih alkoxidov lahko zmanjšamo tudi z modifikatorji, na primer očetno kislino, acetilacetonom ali dietanolaminom, ki tvorijo z alkoxidom kelatni kompleks. Primer reakcije kovinskega alkoksida z očetno kislino je podan z enačbo (4):



Najpogosteje uporabljamo sintezo z očetno kislino /28, 29/, shematično prikazano na sliki 7. V primerjavi z zgoraj opisano sintezo je le-ta z očetno kislino precej enostavnejša in tudi krajša, saj traja le nekaj ur, poleg tega pa se izognemo 2-metoksietanolu. Žal pa se produkti starajo in so navadno uporabni le nekaj tednov.

#### Sinteza z razpadom metaloorganskih spojin

Reaktanti pri tem postopku so metaloorganske spojine z velikimi funkcionalnimi skupinami, kot na primer kovinski 2-etilheksanoati (M(C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>)<sub>n</sub>) ali neodekanoati (M(C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>)<sub>n</sub>) itd. Spojine so nereaktivne in delo z njimi lahko poteka na zraku. Osnova sinteze je enostavno mešanje vseh komponent v skupnem topilu (na primer ksilen, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) v primernem stehiometričnem razmerju. Slabost postopka je predvsem v

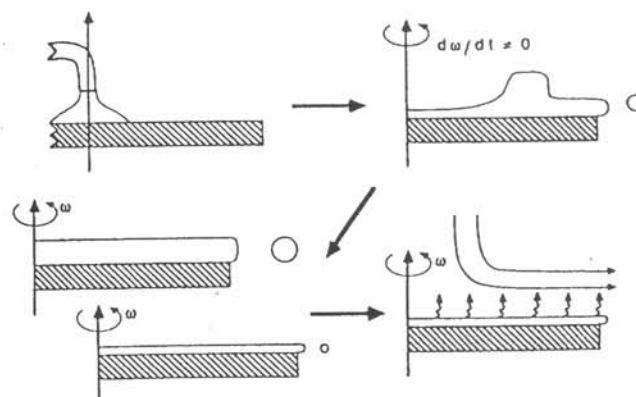


Slika 7: Alkoksidna sol-gel sinteza PZT prekursorja z očetno kislino (po ref. /29/)

tem, da posamezne komponente v raztopini sploh ne reagirajo, reakcija poteče med toplotno obdelavo. Nadaljnji problem je tudi velik delež organske faze, ki ga moramo odstraniti med toplotno obdelavo in ki lahko povzroči pokanje plasti. Temu se navadno izognemo s prilagajanjem koncentracije raztopine in pogojev toplotne obdelave /9/.

#### Nanašanje in toplotna obdelava tankih plasti

Tekoči prekursor navadno nanesemo na podlago z vrtenjem. V laboratorijskem merilu nanesemo nekaj kapljic raztopine z injekcijsko brizgalko s filtrom 0,2 μm na nekaj cm<sup>2</sup> podlage. Hitrost vrtenja je 1000 do 8000 vrtljajev na minuto, čas nekaj 10 sekund. Shematični potek nanosa z vrtenjem je prikazan na sliki 8. Nanesena plast je amorfna in vsebuje še precej organske faze. Med nanosom topilo odhlapeva, zaradi česar se plast zgoščuje. Alkoksidne skupine prekursorja tudi v plasti reagirajo med seboj z reakcijo polikondenzacije (enačba (2)) in tvorijo nove M - O - M' vezi (poteče torej reakcija sol → gel) /9, 24/. Reaktivnost alkoksidnih prekursorjev lahko v veliki meri krojimo z izbiro vrste alkoksidnih skupin (to je na primer osnova sinteze z 2-metoksietanolom) ali z modifikatorji (očetna kislina, acetilaceton).

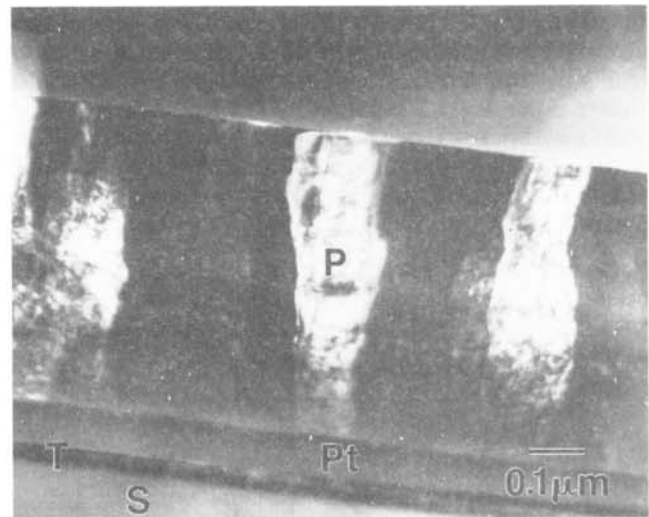


Slika 8: Shematični prikaz nanašanja tanke plasti iz raztopine z vrtenjem (Brinker, Scherrer)

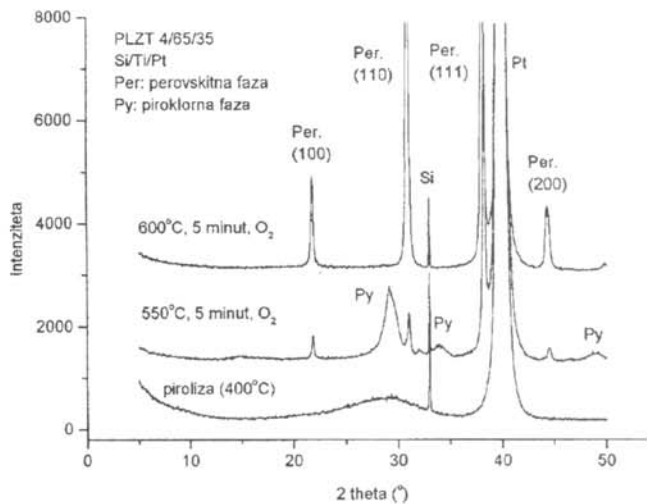
Nanosu plasti navadno sledi piroliza: plast položimo za nekaj minut na ploščo, segreto na 200 do 400°C, da odstranimo organsko fazo, plast ostane amorfna. Z enkratnim nanosom raztopine na osnovi 2-metoksietanola ali oetne kislina dosežemo debelino okrog 0,1 µm. Če želimo debelejšo plast, postopek nanosa in pirolize ponovimo. Ko dosežemo želeno debelino, navadno 0,3 do 0,4 µm, plast kristaliziramo pri 500 do 700°C s hitrostmi segrevanja od 5 do 7500 °C/minuto.

**Kristalizacija in mikrostruktura FTP**

Zanimivo je, da poteče kristalizacija FTP na osnovi PZT precej podobno, ne glede na sintezni postopek. Z naraščajočo temperaturo poteče kristalizacija amorfne plasti preko prehodne metastabilne faze piroklornega tipa v perovskitno fazo. Izraz "piroklorna" faza uporabljamo v precej širokem pomenu: z njim opišemo prehodno nanokristalinično fazo z zrni do 10 nm. Faza ima lahko dejansko piroklorno strukturo tipa  $A_2B_2O_{7-x}/30/$ , lahko ima fluoritno strukturo, lahko pa gre celo za



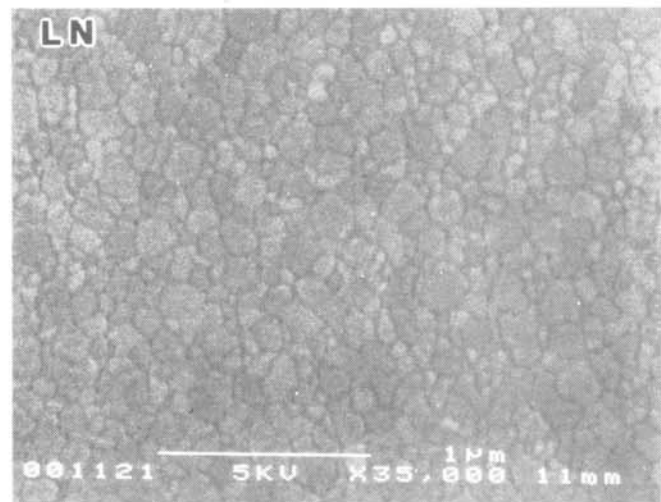
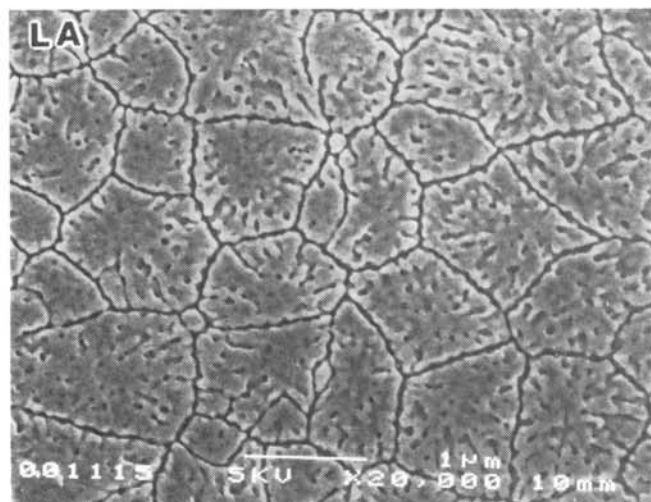
Slika 10: Mikrostruktura preseka tanke plasti PLZT 4/65/35 na podlagi  $TiO_2/Pt/TiO_2/Si$  po žganju pri 650°C, 5 minut. FTP je sestavljena iz treh nanosov s 5% prebitka PbO in vrhnjega nanosa s 30% prebitka PbO. P: perovskitna faza, T:  $TiO_2$ , S: podlaga. (Posnetek je bil narejen s presevnim elektronskim mikroskopom) /33/



Slika 9: Fazna sestava tanke plasti PLZT4/65/35 na  $Pt/Ti/Si$  podlagi po pirolizi in po toplotni obdelavi pri 550°C in 600 °C (hitrost segrevanja: 3600°C/min) /31/

soobstoj amorfne in nanokristalinične faze /9/. Na sliki 9 je prikazana fazna sestava PLZT tanke plasti v odvisnosti od temperature toplotne obdelave: po pirolizi je plast amorfna, po žganju pri 550°C kristalizirata iz amorfne faze piroklorna in perovskitna faza, pri 600°C pa perovskitna faza /31/.

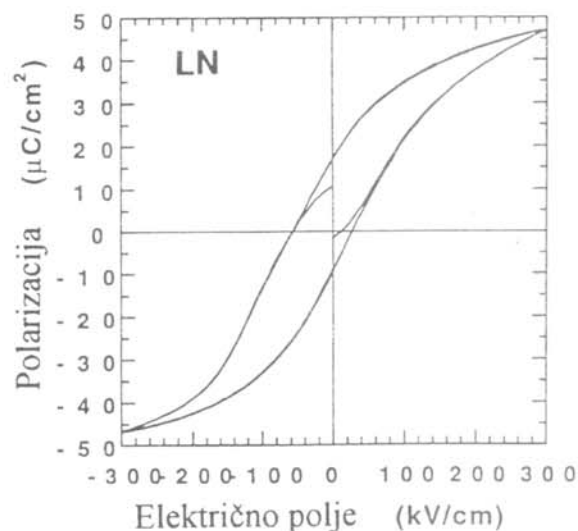
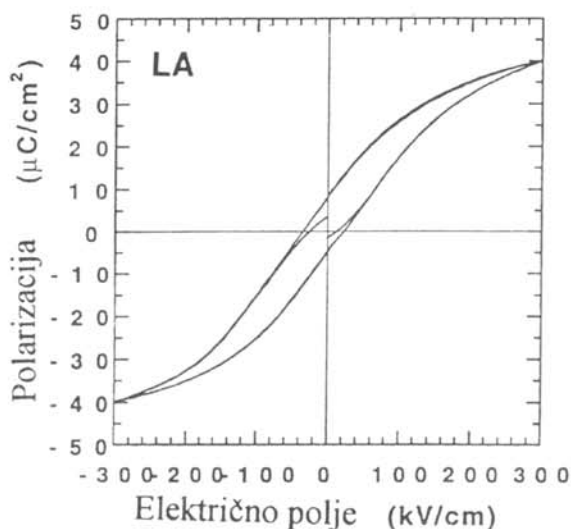
Perovskitna faza je zaželena feroelektrična faza in že majhen volumski delež piroklorne lahko kritično poslabša odziv FTP. Piroklorna faza ni feroelektrik in ima precej nižjo dielektrično konstanto kot perovskitna faza (50 v primerjavi s 1000). S primerno izbiro sestave PZT (razmerje Zr/Ti), reakcijskih pogojev, podlage in toplotne obdelave se velikost zrn perovskitne faze



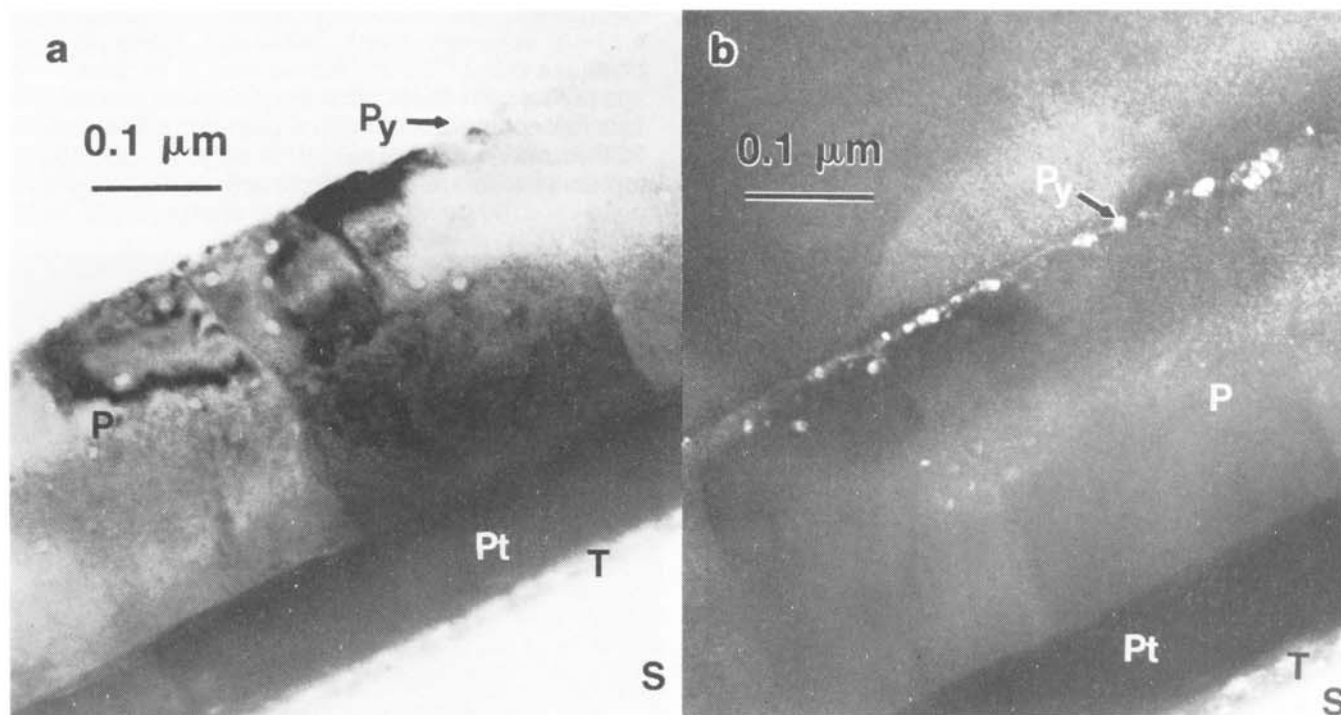
Slika 11: Mikroskopska posnetka površin tankih plasti PLZT 4/65/35 na podlagi  $TiO_2/Pt/TiO_2/Si$  po žganju pri 650°C, 5 minut. LA: plast, sintetizirana z lantanovim acetatom, LN: plast, sintetizirana z lantanovim nitratom /33/

spreminja od  $0,1 \mu\text{m}$  do nekaj  $\mu\text{m}$ . Če se izognemo nukleaciji in rasti piroklorne faze (na primer s hitrim žganjem - značilna hitrost segrevanja je  $5000^\circ\text{C}/\text{minuto}$  - ali z nukleacijsko plastjo), lahko pripravimo tanko plast s stebričasto mikrostrukturo perovskitnih zrn. Na sliki 10 je prikazana mikrostruktura tanke plasti PLZT 4/65/35 na  $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Si}$  podlagi po žganju pri  $650^\circ\text{C}$ , 5 minut.

Na razvoj mikrostrukture FTP na osnovi PZT vplivajo predvsem naslednji faktorji: pogoji priprave prekursorja, sestava, torej razmerji  $\text{Zr}/\text{Ti}$  in  $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})$ , in podlaga [9].



Slika 12: Histerezni zanki tankih plasti PLZT 4/65/35 na podlagi  $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Si}$  po žganju pri  $650^\circ\text{C}$ , 5 minut. LA: plast, sintetizirana z lantanovim acetatom, LN: plast, sintetizirana z lantanovim nitratom. Debelini plasti sta bili  $0,27 \mu\text{m}$  [31, 33]



Slika 13: Mikrostruktura preseka tanke plasti PLZT 4/65/35 na podlagi  $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Si}$  po žganju pri  $650^\circ\text{C}$ , 5 minut. FTP je sestavljena iz dveh nanosov brez prebitka  $\text{PbO}$  in vrhnjega nanosa z 20% prebitka  $\text{PbO}$ . P: perovskitna faza, T:  $\text{TiO}_2$ , S: podlaga. (Posnetka sta bila narejena s presevnim elektronskim mikroskopom: a) slika v svetlem polju, b) slika v temnem polju) [33]

sestavljajo porozna področja mikrometerske velikosti, ločena z izrazitimi mejami. Tanka plast, pripravljena iz lantanovega nitrata, je gosta, s približno 100 nm velikim zrni /31/. Histerezni zanki obeh plasti (slika 12) sta različni: za FTP iz lantanovega acetata je značilna ožja in bolj poševna zanka kot za FTP iz lantanovega nitrata.

Razmerje Zr/Ti prav tako izrazito vpliva na kristalizacijo, mikrostrukturo in lastnosti FTP. Tanke plasti z večjim deležem Zr kristalizirajo v perovskitno fazo pri višji temperaturi kot s Ti bogate FTP, značilno preko prehodne piroklorne faze. Z naraščajočim razmerjem Zr/Ti raste tudi velikost zrn perovskitne faze /9/.

Problem hlapnosti svinčevega oksida pri procesnih temperaturah nad 600°C je raziskovalcem, ki se ukvarjajo s sintezo FTP na osnovi PZT, dobro znan /34/. Odporevanje svinčevega oksida s površine tanke plasti povzroči nastanek nekaj nm tanke faze piroklorne tipa, ki prenese precejšen primanjkljaj svinca. Slika 13 prikazuje mikrostrukturo prereza tanke plasti z lepo vidno piroklorno fazo, ki prekriva površino plasti. Obstaja nekaj strategij reševanja tega problema: prebitek 5-10% svinčevega oksida v tekočem prekursorju, velik prebitek PbO v zadnjem nanosu tanke plasti /31/ ali zadnji nanos samo iz svinčevega oksida /35/ in znižanje temperature kristalizacije perovskitne faze z uporabo nukleacijske plasti /36, 37/.

Začetne raziskave sintez FTP na osnovi PZT so potrdile pomen dobrih podlag. Platinska elektroda, napršena na silicijevo rezino, mora biti gosta, da prepreči reakcijo med svincom in silicijem. Z uporabo nukleacijskih plasti na platini, kot na primer TiO<sub>2</sub> ali PbTiO<sub>3</sub>, znižamo temperaturo kristalizacije perovskitne faze ali vplivamo na njeno orientacijo. V zadnjem času poskušajo zamenjati platino z oksidnimi prevodnimi materiali, na primer z rutenijevim oksidom ali lantanovim stroncijevim kobaltitom.

## 5 KARAKTERIZACIJA FTP

Navadno merimo naslednje lastnosti FTP /38/:

- debelino: izmerimo jo s profilometrom
- fazno sestavo, ki jo določimo z rentgensko praškovo difrakcijo
- mikrostrukturo površine in presek plasti opazujemo z vrstičnim ali presevnim elektronskim mikroskopom
- kemijsko sestavo plasti določimo z Augerjevo spektroskopijo
- funkcionalne lastnosti (odvisno od aplikacije): dielektrično konstanto, feroelektrično histerezno zanko, staranje materiala, piezoelektrične in piroelektrične koeficiente.

## 6 POVZETEK

Feroelektrične tanke plasti so izredno zanimiva skupina materialov, tako s stališča raziskav kot tudi zaradi raznovrstnih možnosti uporabe v mikroelektroniki, mikromehaniki in optoelektroniki. Fizikalne metode priprave feroelektričnih tankih plasti omogočajo pripravo kvalitetnih elementov, vendar z drago procesno opremo. "Mokre" tehnike priprave feroelektričnih tankih plasti omogočajo - v primerjavi s "suhimi" (fizikalnimi) tehnikami nanosa - enostavno spremi-

njanje sestave kompleksnih oksidnih spojin, so hitre in relativno poceni. Procesiranje (optimiziranje sestave, parametrov sinteze, spreminjanje debeline plasti tehnologija izdelave podlag, toplotna obdelava) dajejo veliko možnosti izboljšanja tako strukturnih kot funkcionalnih lastnosti feroelektričnih tankih plasti:

## ZAHVALA

Slovenski znanstveni fundaciji se zahvaljujem za dodelitev štipendije za podoktorsko izpopolnjevanje na področju feroelektričnih tankih plasti v Laboratoriju za keramiko Visoke politehniške šole v Lausanni, Švica (EPFL). Nekaj rezultatov iz tega obdobja je opisanih v pričujočem članku.

Dr. Mariji Kosec iz Odseka za keramiko, Institut Jožef Stefan, se zahvaljujem za številne pogovore o tankih plasteh in za pregled tega dela.

## VIRI:

- /1/ R. E. Jones, Jr., S. B. Desu, Process Integration for Nonvolatile Ferroelectric Memory Fabrication, MRS Bulletin, 21, (1996), 55 - 58
- /2/ A. I. Kingon, S. K. Streiffer, C. Basceri, S. R. Summerfelt, High-Permittivity Perovskite Thin Films for Random-Access Memories, MRS Bulletin, 21, (1996), 46 - 52
- /3/ D. K. Fork, F. Armani-Leplingard, J. J. Kingston, Application of Ferroelectric Thin Films to Optical Waveguide Devices, MRS Bulletin, 21, (1996), 53 - 58
- /4/ D. L. Polla, L. F. Francis, Ferroelectric Thin Films in Micro-Electromechanical Systems Applications, MRS Bulletin, 21, (1996), 59 - 65
- /5/ P. Mura, PZT Thin Films for Micro Sensors and Actuators, Informacije MIDEM, 26, (1996), 266 - 272
- /6/ O. Auciello, A. I. Kingon, S. B. Krupanidhi, Sputter Synthesis of Ferroelectric Films and Heterostructures, MRS Bulletin, 21, (1996), 25 - 30
- /7/ M. de Keijser, G. J. M. Dormans, Chemical Vapor Deposition of Ferroelectric Thin Films, MRS Bulletin, 21, (1996), 37 - 43
- /8/ O. Auciello, R. Ramesh, Laser-Ablation Deposition and Characterization of Ferroelectric Capacitors for Non-Volatile memories, MRS Bulletin, 21, (1996), 31 - 36
- /9/ B. A. Tuttle, R. W. Schwartz, Solution Deposition of Ferroelectric Thin Films, MRS Bulletin, 21, (1996), 49 - 54
- /10/ a) Workshop on Ferroelectric thin films, Lausanne, Annual Report 1995, COST-514, (1995). b) Workshop of the COST 514 European Concerted Action on Ferroelectric Thin Films, ICMM.CSIC. Madrid, 4-5 March 1996 Proceedings
- /11/ B. Jaffe, W. R. Cook, H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, Academic Press, London, 1971
- /12/ L. M. Sheppard, Advances in Processing of Ferroelectric Thin Films, Ceramic Bulletin, 71, (1992), 85 - 95
- /13/ H. H. Haertling, Current Status of Thin/Thick Film Ferroelectrics, A. S. Bhalla, K. M. Nair (Eds.), Ceram. Transac. 25 Ferroelectric Thin Films, (1992), 1 - 18
- /14/ S. Hirano, Sol-Gel Processing and Characterization of Ferroelectric Thin Films, A. S. Bhalla, K. M. Nair (Eds.), Ceram. Transac. 25 Ferroelectric Thin Films, (1992), 19 - 32
- /15/ T. Beltram, Magistrsko delo, Univerza v Ljubljani (1993)
- /16/ K. Sreenivas, I. Reaney, T. Maeder, N. Setter, C. Jagadish, R. G. Elliman, Investigaton of Pt/Ti bilayer metallization on silicon for ferroelectric thin film integration, J. Appl. Phys., 75, (1994), 232 - 239
- /17/ R. A. Roy, K. F. Etzold, J. J. Cuomo, Ferroelectric Film Synthesis, Past and Present: A Select Review, E. R. Myers, A. I. Kingon (Eds.), Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 200 Ferroelectric Thin Films, (1990), 141 - 152
- /18/ P. Panjan, B. Navinšek, Vakuunist, Pregled metod za pripravo trdih prevlek, 15/2 (1995), 11 - 16
- /19/ H. Schmidt, Chemistry of Material Preparation by the Sol-Gel Process, J. Non-Crystalline Solids, 100, (1988), 51 - 64
- /20/ D. C. Bradley, Metal Alkoxides as Precursors for Electronic and Ceramic Materials, Chem. Rev., 89, (1989), 1317 - 1322



- /21/ M. Guglielmi, M. Carturan, Precursors for Sol-Gel Preparations, *J. Non-Crystalline Solids*, 100, (1988), 16 - 30
- /22/ K. G. Caulton, L. Hubert-Pfalzgraf, Synthesis, Structural Principles and Reactivity of Heterometallic Alkoxides, *Chem. Rev.*, 90, (1990), 969 - 995
- /23/ S. R. Gurkovich, J. B. Blum, Preparation of Monolithic Lead Titanate by A Sol-Gel Process, *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, L. L. Hench, D. R. Ulrich (Eds.), Wiley, New York, (1984), 152 - 160
- /24/ C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*, Academic Press, San Diego, 1990
- /25/ D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, London, 1978
- /26/ K. D. Budd, S. K. Day, D. A. Payne, Sol-Gel Processing of  $PbTiO_3$ ,  $PbZrO_3$ , PZT and PLZT Thin Films, *Br. Ceram. Proc.*, 36, (1985), 107 - 120
- /27/ N. J. Philips, S. J. Milne, Diol Based Sol-Gel System for the Production of Thin Films of  $PbTiO_3$ , *J. Mater. Chem. Lett.*, 1, (1991), 893 - 894
- /28/ G. Yi, Z. Wu, M. Sayer, Preparation of  $Pb(Zr,Ti)O_3$  thin films by sol-gel processing: Electrical, optical and electro-optic properties, *J. Appl. Phys.* 64, (1988), 2717 - 2724
- /29/ R. A. Assink, R. W. Schwartz,  $^1H$  and  $^{13}C$  NMR Investigations of  $Pb(Zr,Ti)O_3$  Thin Film Precursor Solutions, *Chem. Mater.* 5 (1993) 511 - 517
- /30/ M. A. Subramanian, G. Aravamudan, G. V. Subba Rao, Oxide Pyrochlores - a Review, G. M. Rosenblatt, W. L. Worrell (Eds.), *Progress Solid St. Chem.*, 15, (1983), 55 - 143
- /31/ B. Malič, N. Setter, M. Kosec, K. Brooks, Synthesis and characterization of PLZT $x/65/35$  thin films from acetic-acid based sol-gel route, 24th International Conference on Microelectronics, 32nd Symposium on Devices and Materials, Nova Gorica, 1996, Proceedings : MIEL-SD'96, Ljubljana, MIDEM (1996), str. 385-390
- /32/ B. Malič, neobjavljeni rezultati.
- /33/ B. Malič, N. Setter, M. Kosec, K. Brooks, G. Dražič, PLZT 4/65/35 Thin Films Prepared by Acetic-Acid Based Sol-Gel Route, COST 514 European Concerted Action on Ferroelectric Thin Films Workshop, Parma, Italija, 14.-15.4.1997
- /34/ E. Sato, Y. Huang, M. Kosec, A. Bell, N. Setter, Lead loss, preferred orientation, and the dielectric properties of sol-gel prepared lead titanate thin films, *Appl. Phys. Lett.*, 65, (1994), 2678 - 2680
- /35/ T. Tani, D. A. Payne, Lead Oxide Coatings on Sol-Gel Derived lead lanthanum Zirconium Titanate Thin Layers for Enhanced Crystallization into the perovskite Structure, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, (1994), 1242 - 1248
- /36/ C. K. Kwok, S. B. Desu, Low temperature perovskite formation of lead zirconate titanate thin films by a seeding process. *J. Mater. Res.*, 8, (1993), 339 - 344
- /37/ U. Delalut, M. Kosec, Kristalizacija plasti  $(Pb,Lu)(Zr,Ti)O_3$  na platinski plasti in na plasti svinčevega titanata, *Kovine, zlitine, tehnologije*, 30, (1996), 299 - 301
- /38/ B. B. Lavrenčič, Tanke feroelektrične plasti, *Vakuumist*, 16/1, (1996), 4