

УДК 537.226.4

МИКРОСТРУКТУРА И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК PZT С НЕОДНОРОДНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ СОСТАВА ПО ТОЛЩИНЕ

© 2022 г. А. Р. Валева^а, *, И. П. Пронин^а, **, С. В. Сенкевич^а, Е. Ю. Каптелов^а, М. В. Старицын^б, Д. М. Долгинцев^с, В. П. Пронин^с, С. А. Немов^д

^аФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021 Россия

^бНИЦ “Курчатовский институт”. ЦНИИ Конструкционных материалов “Прометей” им. И.В. Горынина, Санкт-Петербург, 191015 Россия

^сРоссийский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, 191186 Россия

^дСанкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, 195251 Россия

*e-mail: Ravilka834@gmail.com

**e-mail: Petrovich@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 11.06.2021 г.

После доработки 21.07.2021 г.

Принята к публикации 30.07.2021 г.

Методом ВЧ-магнетронного распыления керамической PZT-мишени при вариации давления рабочего газа были сформированы две двухслойные тонкопленочные структуры, отличающиеся последовательностью осаждения слоев: структура “А” – при давлении 4 и 8 Па и структура “Б” – при давлении 8 и 4 Па. Общая толщина структур составляла ~920 нм. Подложками служили оксидированная кремниевая пластина, а также оксидированная кремниевая пластина с нанесенным платиновым электродом. Для кристаллизации фазы перовскита структуры были подвергнуты высокотемпературному отжигу при температуре 570°C. Методами растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа исследованы их микроструктура и элементный состав. Диэлектрические свойства изучены с помощью измерителя иммитанса E7-20 и модифицированной схемы Сойера–Тауэра. Сформированные тонкие слои характеризовались преимущественной ростовой 110 текстурой. Показано, что элементный состав и диэлектрические свойства зависят от последовательности осаждения слоев. В обеих структурах кристаллизация фазы перовскита начиналась в слое, осажденном при давлении 8 Па, обогащенном избыточным свинцом и распространялась на слой с меньшим содержанием свинца, осажденном при давлении 4 Па. Структура “Б” характеризовалась практически полной кристаллизацией в фазу перовскита, меньшей величиной сегрегации атомов титана и циркония по толщине структуры, большей величиной диэлектрической проницаемости, асимметрией петель диэлектрического гистерезиса и реверсивной зависимости диэлектрической проницаемости, свидетельствующих о наличии внутреннего поля и самопроизвольной поляризации. Полученные результаты позволяют конкретизировать физический механизм образования самополяризации в тонких PZT-пленках, а также предложить один из способов снижения элементной неоднородности по толщине, позволяющий максимизировать диэлектрические и электромеханические параметры пленок, состав которых соответствует области морфотропной фазовой границы.

Ключевые слова: ВЧ-магнетронное распыление, тонкие пленки PZT, неоднородное распределение свинца по толщине.

DOI: 10.31857/S1028096022010186

ВВЕДЕНИЕ

Тонкие сегнетоэлектрические пленки со структурой перовскита находят все более широкое применение в элементах динамической и статической памяти, микроэлектромеханике, линиях задержки, генераторах и других устройствах [1–8].

Наибольший интерес вызывают твердые растворы $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) в области морфотропной фазовой границы (МФГ), при $x = 0.46\text{--}0.48$, где проявляются экстремальные значения диэлектрических и электромеханических характеристик [9, 10].

Достижению максимальных параметров пленок препятствует два типа элементной неоднородности по толщине: 1) неоднородное распределение избыточного (сверхстехиометрического) свинца, 2) неоднородное распределение атомов Zr/Ti.

Появление избыточного свинца в сформированных пленках связано с тем, что кристаллизация фазы перовскита сопровождается потерями свинца из-за высокой волатильности его оксида. Поэтому для компенсации его потерь в распыляемую мишень добавляют некоторое сверхстехиометрическое количество оксида свинца PbO. Кроме того, недавние результаты показали, что фаза перовскита не образуется при содержании свинца ниже стехиометрического [11].

Однородность в распределении атомов свинца по толщине тонкой пленки определяется механизмами кристаллизации фазы перовскита. В реальных условиях зародышеобразование фазы перовскита происходит либо на границе раздела тонкой пленки, либо в ее объеме [12–14]. Разрастание перовскитового островка сопровождается вытеснением избыточного свинца (обычно в виде оксида) на межфазовую границу пироклор–перовскит, в результате чего оксид свинца локализуется либо на верхней, либо на нижней границе раздела пленки, а также на межкристаллических границах.

Эта структурно-элементная неоднородность приводит к локальной неоднородности емкости по площади и толщине пленки, что вызвано различием в диэлектрической проницаемости оксида свинца ($\epsilon_{\text{PbO}} \sim 10$) и PZT ($\epsilon_{\text{PZT}} \sim 1000$) в области МФГ. Диэлектрическая проницаемость такой композитной структуры при определенном расположении слоев PbO и PZT может быть существенно ниже величины ϵ_{PZT} . Вместе с тем, положительным моментом является то, что присутствие включений оксида свинца вблизи нижней (или верхней) границы раздела пленки способствует образованию макроскопического униполярного состояния (самополяризации), что является серьезным преимуществом при создании микроэлектромеханических устройств [15–17].

Неоднородное распределение атомов титана и циркония по толщине тонкого слоя PZT определяется различием температуры кристаллизации фазы перовскита у титаната свинца и цирконата свинца, которое в тонких пленках достигает величины $\sim 100^\circ\text{C}$. При кристаллизации объемных образцов эта величина еще выше. Поэтому зародышеобразование фазы перовскита начинается там, где локальная концентрация атомов титана несколько выше, чем в окружающей среде. Дальнейший рост перовскитового островка сопровождается миграцией титана в сторону разрастающегося островка, а атомов циркония – в противоположном направлении, в результате чего может наблюдаться сильная сегрегация атомов Ti и Zr.

По данным работы, в которой тонкие пленки PZT формировались золь-гель методом, величина градиента в распределении атомов Ti и Zr в пределах каждого из слоев достигала $\sim 15\%$. Это привело к “размытию” МФГ и резкому снижению диэлектрической проницаемости и электро-механических параметров [18, 19]. Для преодоления подобной сегрегации атомов авторы [19] предложили способ вариации состава золь-гельных слоев, благодаря чему им удалось (в пределах каждого слоя) сократить градиентное распределение атомов Ti(Zr) втрое. Однако подробности использованного метода в работе не раскрываются.

В настоящей работе была поставлена задача управления составом тонких пленок PZT в процессе ВЧ-магнетронного распыления керамической мишени, а именно, формирование и исследование двухслойных PZT-структур с различным элементным составом. Для этого использовался метод варьирования давления рабочего газа в процессе осаждения пленок [20–22], который позволяет изменять как избыточное содержание свинца, так и элементное соотношение атомов титана и циркония [22].

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Двухслойные пленки PZT осаждались методом ВЧ-магнетронного распыления керамической мишени одного состава на оксидированную кремниевую подложку (SiO_2/Si) и на аналогичную подложку, покрытую платиновым электродом ($\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$) при низкой температуре [23, 24]. Состав керамической мишени соответствовал области МФГ с элементным соотношением $\text{Zr}/\text{Ti} = 54/46$ и добавкой 10 моль. % PbO. Изменение давления рабочей газовой смеси 80% Ar + 20% O₂ позволяло варьировать содержание свинца в осажденных слоях. Пленки изготавливали в двух вариантах. В варианте “А” первый (нижний) слой осаждался при давлении 4 Па, а второй (верхний) слой – при давлении 8 Па. В варианте “Б” эти слои менялись местами (рис. 1). Время осаждения каждого из слоев составляло 80 минут. Общая толщина слоев составляла 920 нм. Затем для формирования перовскитовой фазы образцы отжигали на воздухе при температуре $T_{\text{отж}} = 570^\circ\text{C}$. Для проведения электрофизических измерений на поверхности образцов формировалась сетка платиновых электродов размером $\sim 200 \times 200$ мкм.

Для исследования микроструктуры и определения состава пленок использовались растровые электронные микроскопы (РЭМ) EVO-40 (Carl Zeiss) и LYRA3 (TESCAN), оснащенные энергодисперсионными детекторами характеристического рентгеновского излучения INCA и X-Max 80 (Oxford Instruments) соответственно. Энергия

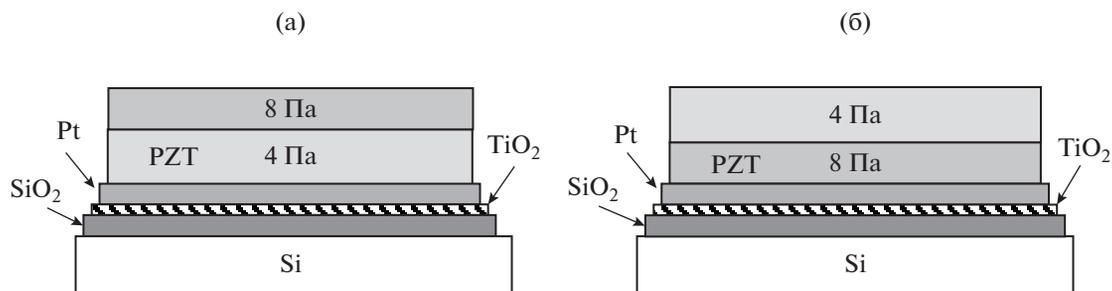


Рис. 1. Схематическое расположение осажденных слоев двухслойных структур PZT.

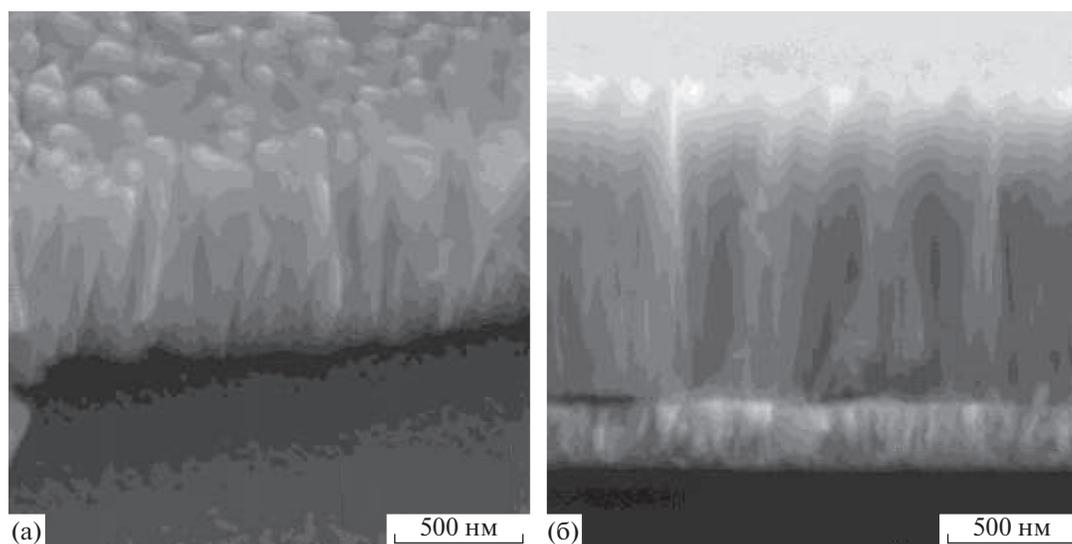


Рис. 2. РЭМ-изображения в режиме вторичных электронов двухслойной структуры до высокотемпературного отжига (а) и после (б).

зондирующих электронов составляла 12 кэВ. Для изучения распределения атомов по толщине сформированных пленок на образцах, осажденных на кремниевые подложки, были вытравлены “окна” с наклонной стенкой под углом менее 1° , позволяющие проследить динамику изменения элементного состава по толщине. Измерения состава проводились в локальных областях. Диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери, а также их реверсивные зависимости измерялись измерителем иммитанса E7-20. Петли диэлектрического гистерезиса исследовались с помощью модифицированной схемы Сойера–Тауэра (частота составляла 1 кГц).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены характерные сколы микроструктуры осажденных двухслойных тонких пленок (рис. 2а) и пленок, подвергнутых высокотемпературной обработке (рис. 2б). Хорошо

видно, что в процессе осаждения формируется столбчатая зернистая структура с характерным размером зерна $\sim 150\text{--}200$ нм. Рентгеноструктурный анализ пленок до кристаллизации показал, что пленки находятся в аморфном или мелкокристаллическом состоянии. Высокотемпературный отжиг пленок с образованием фазы перовскита не привел к изменению размера зерен. Данные рентгеноструктурного анализа говорят об образовании преимущественной ростовой текстуры с кристаллической ориентацией типа $\langle 110 \rangle$.

На рис. 3 представлены диаграммы изменения содержания свинца в осажденных (аморфных) двухслойных PZT-структурах, представленных на рис. 1. Видно, что на поверхности структуры “А” (в верхнем слое 8 Па) сверхстехиометрическое содержание свинца достигало 21%, а на поверхности структуры “Б” (в верхнем слое 4 Па) содержание свинца не достигало стехиометрического соотношения (-1%). В структуре “А” по мере увеличения глубины травления пленки до ~ 400 нм относительное содержание свинца монотонно

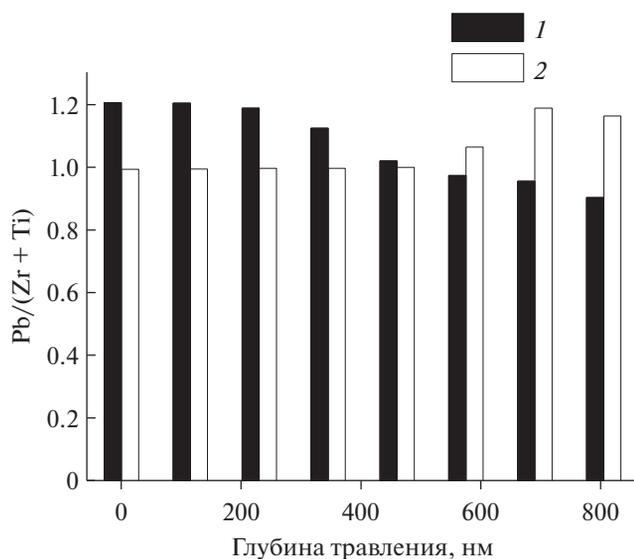


Рис.3. Диаграмма элементного содержания атомов свинца в осажденных (аморфных) структурах “А” (1) и “Б” (2).

уменьшалось до величины, близкой к стехиометрической (темная гистограмма). Дальнейшее уменьшение содержания свинца при увеличении глубины травления связано с нарастающим искажением состава в наноразмерных слоях. В структуре “Б” наблюдалась обратная картина (светлая гистограмма). При большой глубине травления содержание свинца увеличивалось. Аналогично структуре “А” также наблюдалось искажение состава при больших глубинах травления.

Высокотемпературный отжиг структур, осажденных на платинированные кремниевые подложки, проведенный на воздухе при температуре

570°С, показал, что в обоих случаях кристаллизация фазы перовскита была близка к завершению. Однако в структуре “А” доля фазы перовскита была ниже и составляла ~89%, тогда как в структуре “Б” доля низкотемпературной (несегнетоэлектрической) фазы не превышала 1% (рис. 4). Причина подобного различия заключается в том, что миграция атомов свинца в сторону слоя, осажденного при давлении 4 Па, обедненного свинцом, происходит по-разному. В структуре “А” избыточный свинец из верхнего слоя 8 Па при кристаллизации фазы перовскита вытесняется как в нижнюю, так и в верхнюю часть пленки, испаряясь в виде оксида свинца со свободной поверхности. В структуре “Б” вытеснение свинца из нижнего слоя 8 Па, по большей части, происходит в верхнюю часть пленки, и, таким образом, в последнем случае потери избыточного свинца оказываются меньше.

Элементное содержание атомов металлов, входящих в состав пленок в приповерхностной области аморфных и отожженных структур, приведено в табл. 1. В структуре “А” в верхнем слое 8 Па избыточное содержание свинца снижалось до ~7%, в то время как в фазе пирохлора оно оставалось существенно выше. Это связано с тем, что значительные потери свинца происходят по межфазным границам пирохлор–перовскит в процессе кристаллизации пленок [14]. В структуре “Б”, напротив, верхний слой 4 Па в процессе отжига пополнялся свинцом за счет его миграции из нижнего слоя 8 Па (его избыток в результате возрстал до ~2%), а также из фазы пирохлора, содержание свинца в которой уменьшалось. Благодаря этому происходила кристаллизация фазы перовскита практически во всем объеме структуры.

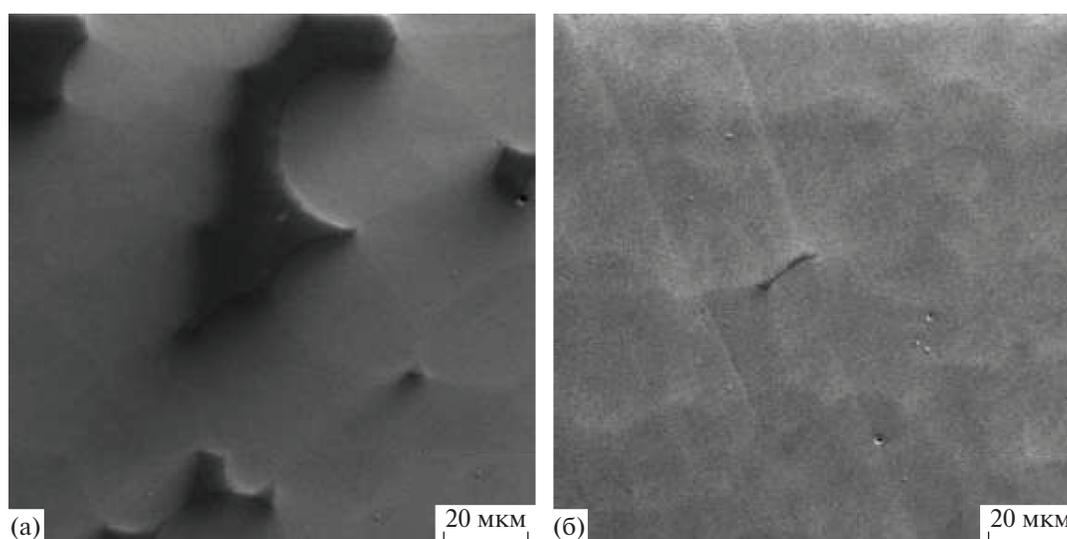


Рис. 4. РЭМ-изображения структур “А” (а) и “Б” (б) после высокотемпературного отжига.

Таблица 1. Элементное содержание свинца и титана/циркония (в относительных единицах) в приповерхностных слоях тонкопленочных PZT-структур “А” и “Б”

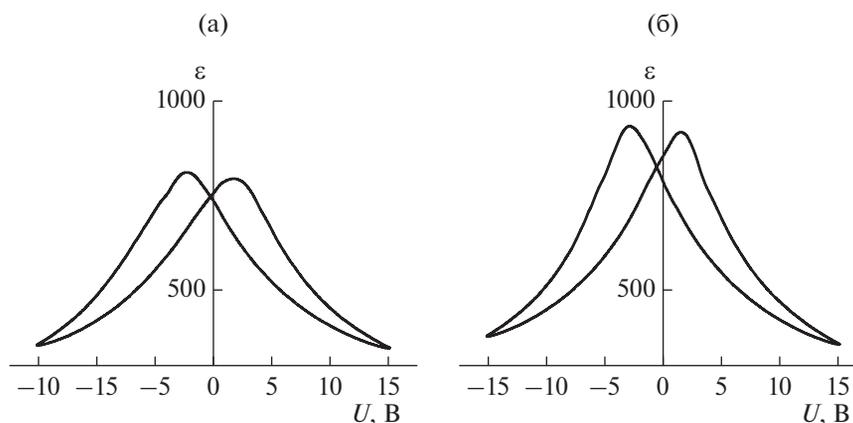
	Структура “А”		Структура “Б”	
	Аморфная фаза	Фаза перовскита	Аморфная фаза	Фаза перовскита
Pb/(Zr + Ti)	1.19	1.07	0.98	1.02
Zr/Ti	54.2/45.8	54.7/45.3	55.8/44.2	55.6/44.4

Процентное содержание титана в аморфных пленках в слое 8 Па, равное 45.8% в структуре “А”, и в слое 4 Па, равное 44.2% в структуре “Б”, отличалось на ~1.6%. В результате отжига и кристаллизации фазы перовскита содержание атомов титана в поверхностном слое несколько снижалось (содержание атомов циркония увеличивалось) в структуре “А” на ~0.5%, а в структуре “Б” увеличивалось на ~0.2%. Это означает, что в структуре “А” образование фазы перовскита начиналось либо в объеме, либо вблизи нижнего интерфейса. При этом часть атомов титана мигрировала в нижнюю часть структуры (и как следствие, часть атомов циркония мигрировала в противоположном направлении). В структуре “Б” образование фазы перовскита начиналось вблизи верхнего интерфейса. Однако, в сравнении с данными работ [18, 19], эта величина оказывается не столь уж высокой. При этом в структуре “Б” сегрегация атомов оказывалась почти вдвое меньше. По всей видимости, это может быть связано с тем, что в структуре “Б” наблюдается большая скорость движения фазовой границы и, соответственно, уменьшается количество мигрирующих атомов.

Сравнение величин диэлектрической проницаемости образцов ($\epsilon_{эф}$), измеренной при комнатной температуре, показало, что структура “А” характеризовалась меньшими значениями $\epsilon_{эф}$ ~ 750–800, чем структура “Б”, для которой были характерны значения $\epsilon_{эф}$ ~ 800–850. На рис. 5

приведены реверсивные зависимости диэлектрической проницаемости ($\epsilon - U$), полученные в квазистатическом режиме при измерительном напряжении 40 мВ. Как видно из рис. 5б, в структуре “Б” наблюдалась зависимость, характеризующаяся большей асимметрией (сдвигом по оси абсцисс в сторону отрицательных напряжений), чем в структуре “А”. Этот сдвиг свидетельствует о наличии внутреннего поля и самопроизвольной поляризации, возникновение которых связано с образованием объемного заряда на нижнем интерфейсе тонкопленочной структуры [25–27].

Более четко наличие внутреннего поля проявлялось в характере петель диэлектрического гистерезиса (рис. 6). Величины остаточной поляризации были достаточно близки ~21 и 23 мкК/см² для структур “А” и “Б” соответственно. Но при этом петля гистерезиса для структуры “Б” была смещена в сторону отрицательных напряжений (рис. 6б). Рассчитанная величина внутреннего поля составляла ~12 кВ/см². Наличие внутреннего поля в двухслойной структуре, где нижний слой 8 Па был обогащен избыточным свинцом, и отсутствие такого поля в структуре, где нижний слой характеризовался практически стехиометрическим составом, является подтверждением того, что избыточный оксид свинца, локализованный вблизи нижнего интерфейса пленки, принимает участие в образовании объемного заряда и поляризующего поля.

**Рис. 5.** Реверсивные зависимости диэлектрической проницаемости структуры “А” (а) и структуры “Б” (б). Частота измерения — 10 кГц, измерительное напряжение — 40 мВ.

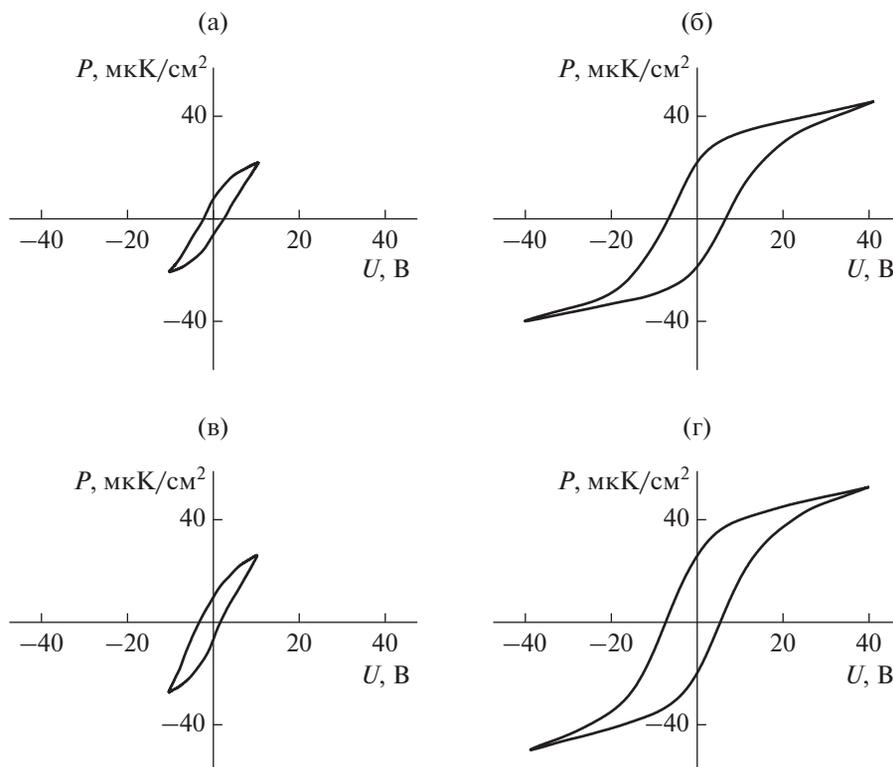


Рис. 6. Петли диэлектрического гистерезиса, полученные на перовскитовых структурах “А” (а, б) и “Б” (в, г). Частота измерения – 1 кГц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования тонкопленочных перовскитовых PZT-структур, различающихся очередностью осаждения слоев при давлениях рабочего газа 4 и 8 Па, показали, что их свойства существенно отличаются.

В отличие от структуры “А”, структура “Б” характеризовалась практически полной кристаллизацией в фазу перовскита, меньшей величиной сегрегации атомов титана и циркония по толщине структуры, большей величиной диэлектрической проницаемости, асимметрией петель диэлектрического гистерезиса и реверсивной зависимости диэлектрической проницаемости, свидетельствующих о наличии внутреннего поля и самопроизвольной поляризации.

Полученные результаты подтверждают физический механизм образования самополяризации в тонких PZT-пленках, связанный с образованием объемного заряда и локализацией избыточного оксида свинца вблизи нижней границы раздела структуры. Показан один из способов снижения элементной неоднородности по толщине, позволяющий максимизировать диэлектрические и электромеханические параметры пленок, состав которых соответствует области морфотропной фазовой границы.

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Scott J.F. // *Ferroelectric Review*. 1998. V. 1. № 1. P. 1.
2. Воротилов К.А., Мухомтов В.М., Сигов А.С. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства. М.: Энергоатомиздат, 2011. 175 с.
3. Делимова Л.А., Зайцева Н.В., Ратников В.В., Юфрегов В.С., Серегин Д.С., Воротилов К.А., Сигов А.С. // *ФТТ*. 2021. Т. 63. № 8. С. 1076. <https://doi.org/10.21883/FTT.2021.08.51157.052>
4. Muralt P. // *J. Am. Cer. Soc.* 2008. V. 91(5). P. 1385. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02421.x>
5. Wang Y., Yan J., Ouyang J., Cheng H., Chen N., Yan P. // *Scripta Materialia*. 2020. V.189. P. 84. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.08.006>
6. Izyumskaya N., Alivov Y.-I., Cho S.-J., Morkoç H., Lee H., Kang Y.-S. // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2007. V. 32. P. 111. <https://doi.org/10.1080/10408430701707347>
7. Tagantsev A.K., Sherman V.O., Astafiev K.F., Venkatesh J., Setter N. // *J. of Electroceram.* 2003. № 11. P. 5. <https://doi.org/10.1023/B:JECR.0000015661.81386.e6>
8. Tumarkin A.V., Razumov S.V., Gagarin A.G., Altynnikov A.G., Mikhailov A.K., Platonov R.A., Kotelnikov I.V., Kozurev A.B., Butler J.E. // *Diamond and Related Materials*. 2017. V. 75. P. 176. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.10.007>
9. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. М.: Мир, 1974. 288 с.

10. Cox D.E., Noheda B., Shirane G. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 134110.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.134110>
11. Долгинцев Д.М., Пронин В.П., Каптелов Е.Ю., Сенкевич С.В., Пронин И.П. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. № 6. С. 3.
<https://doi.org/10.21883/PJTF.2019.06.47488.17628>
12. Хмеленин Д.Н., Жигалина О.М., Воротилов К.А., Лебо И.Г. // ФТТ. 2012. Т. 54. № 5. С. 939
13. Afanasjev V.P., Chigirev D.A., Mukhin N. V., Petrov A.A. // Ferroelectrics. 2016. V. 496. P. 170.
<https://doi.org/10.1080/00150193.2016.1157453>
14. Пронин В.П., Сенкевич С.В., Каптелов Е.Ю., Пронин И.П. // ФТТ. 2013. Т. 55. № 1. С. 92.
15. Balke N., Vdikin I., Kalinin S.V., Kholkin A.L. // J. Am. Cer. Soc. 2009. V. 92(8). P. 1629.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03240.x>
16. Осипов В.В., Киселев Д.А., Каптелов Е.Ю., Сенкевич С.В., Пронин И.П. // ФТТ. 2015. Т. 57. № 9. С. 1748
<https://doi.org/10.21883/FTT.2019.12.48556.13ks>
17. Lv P.P., Jiang X.M., Yan J., Hu G.D. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2017. V. 28. P. 2233.
<https://doi.org/10.1007/s10854-016-5793-6>
18. Murali P. // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. P. 051605.
<https://doi.org/10.1063/1.2337362>
19. Calamea F., Murali P. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 062907.
<https://doi.org/10.1063/1.2472529>
20. Вольняс В.А., Тумаркин А.В., Михайлов А.К., Козырев А.Б., Платонов Р.А. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. № 14. С. 87.
21. Тумаркин А.В., Вольняс В.А., Злыгостов М.В., Одинец А.А., Сапего Е.Н. // Известия РАН. Серия физическая. 2018. Т. 82. № 3. С. 395.
<https://doi.org/10.7868/S0367676518030304>
22. Pronin I.P., Kukushkin S.A., Spirin V.V., Senkevich S.V., Kaptelev E.Yu., Dolgintsev D.M., Pronin V.P., Kiselev D.A., Sergeeva O.N. // Materials Physics and Mechanics. 2017. V. 30. № 1. P. 20.
23. Пронин В.П., Сенкевич С.В., Каптелов Е.Ю., Пронин И.П. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2010. № 9. С. 5.
24. Долгинцев Д.М., Старицын М.В., Пронин В.П., Каптелов Е.Ю., Сенкевич С.В., Пронин И.П., Немов С.А. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. № 16. С. 41.
<https://doi.org/10.21883/PJTF.2019.16.48156.17873>
25. Kholkin A.L., Brooks K.G., Taylor D.V., Hiboux S., Setter N. // Integrated Ferroelectrics. 1998. V. 22. P. 525.
<https://doi.org/10.1080/10584589808208071>
26. Пронин И.П., Тараканов Е.А., Каптелов Е.Ю., Шаплыгина Т.А., Афанасьев В.П., Панкрашкин А.В. // ФТТ. 2002. Т. 44. № 4. С. 739.
27. Mukhin N., Chigirev D., Bakhchova L., Tumarkin A. // Materials. 2019. Т. 12. № 18. С. 2926.
<https://doi.org/10.3390/ma12182926>

Microstructure and Dielectric Properties of Thin Polycrystalline PZT Films with a Nonuniform Composition Distribution over Thickness

A. R. Valeeva^{1,*}, I. P. Pronin^{1,**}, S. V. Senkevich¹, E. Yu. Kaptelev¹, M. V. Staritsyn²,
D. M. Dolgintsev³, V. P. Pronin³, S. A. Nemov⁴

¹Ioffe Institute, St. Petersburg, 194021 Russia

²I.V. Gorynin Central Research Institute of Structural Materials Prometey, National Research Center Kurchatov Institute, St. Petersburg, 191015 Russia

³A.I. Herzen State Pedagogical University of Russia, St. Petersburg, 191186 Russia

⁴Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, 195251 Russia

*e-mail: Petrovich@mail.ioffe.ru

**e-mail: Ravilka834@gmail.com

By the method of RF magnetron sputtering of a ceramic PZT target with varying working gas pressure, two two-layer thin-film structures were formed, differing in the sequence of deposition of layers: structure “A” – at 8 and 4 Pa and structure “B” – at 4 and 8 Pa. The total thickness of the structures was ~920 nm. An oxidized silicon wafer and an oxidized silicon wafer with a platinum electrode deposited served as the substrates. To crystallize the perovskite phase, the structures were subjected to high-temperature annealing at 570°C. Their microstructure and elemental composition were studied by scanning electron microscopy (EVO-40, Carl Zeiss and LYRA3, TESCAN). Dielectric properties were studied using an E7-20 immittance meter and a modified Sawyer-Tower circuit. The formed thin layers were characterized by a predominant growth (110) texture. It is shown that the elemental composition and dielectric properties depend on the sequence of deposition of layers. In both structures, the crystallization of the perovskite phase began in a layer deposited at a pressure of 8 Pa, enriched with excess lead and spread to a layer with a lower lead content, deposited at a pressure of 4 Pa. The structure “B” was characterized by almost complete crystallization into the perovskite phase, a lower segregation of titanium and zirconium atoms over the thickness of the structure, a higher dielectric constant, asymmetry of dielectric hysteresis loops and a reverse dependence of the dielectric constant, indicating the presence of an internal field and spontaneous polarization. The results obtained allow to specify the physical mechanism of self-polarization formation in thin PZT films, and also to propose one of the ways to reduce the elemental inhomogeneity in thickness, which makes it possible to maximize the dielectric and electromechanical parameters of films, the composition of which corresponds to the region of the morphotropic phase boundary.

Keywords: RF magnetron sputtering, thin PZT films, non-uniform thickness lead distribution.