

文章编号:1001-9014(2004)04-0313-04

溅射沉积功率对 PZT 薄膜的组分、结构和性能的影响

李新曦¹, 赖珍荃¹, 王根水², 孙璟兰², 赵强², 褚君浩²

(1. 南昌大学物理系, 江西 南昌 330047;

2. 中国科学院上海技术物理研究所 红外物理国家重点实验室, 上海 200083)

摘要:用射频(RF)溅射法在镀 LaNiO₃ (LNO)底电极的 Si 片上沉积 PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃ (PZT) 铁电薄膜, 沉积过程中基底温度为 370℃, 然后在大气环境中对沉积的 PZT 薄膜样品进行快速热退火处理(650℃, 5min). 用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)测量其组分, X 射线衍射(XRD)分析 PZT 薄膜的结晶结构和取向, 扫描电子显微镜(SEM)分析薄膜的表面形貌和微结构, RT66A 标准铁电综合测试系统分析 Pt/PZT/LNO 电容器的铁电与介电特性. 结果表明, PZT 薄膜的组分、结构和性能都与溅射沉积功率有关.

关键词:射频溅射; 沉积功率; 钙钛矿结构; PZT; 铁电薄膜

中图分类号: TB39; O484 **文献标识码:** A

INFLUENCE OF DEPOSITION POWER ON THE COMPOSITION, STRUCTURE AND PROPERTIES OF PZT THIN FILMS PREPARED BY RF SPUTTERING

LI Xin-Xi¹, LAI Zhen-Quan¹, WANG Gen-Shui², SUN Jing-Lan², ZHAO Qiang², CHU Jun-Hao²

(1. Department of Physics, Nanchang University, Nanchang 330047, China;

2. National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academic of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract: PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃ (PZT) ferroelectric thin films were deposited on LaNiO₃ coated p-Si (111) substrates by RF magnetron sputtering at low substrate temperature ($T = 370^\circ\text{C}$) with deposition power ranging from 60W to 120W, sequentially followed by a rapid thermal annealing (RTA) process at temperature 650°C for 5 minutes. The crystalline phase, microstructure, composition, and electrical properties of PZT thin films were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), inductively coupled plasma-atom emission spectrometry (ICP-AES), four-probe meter and spectro-ellipsometer, respectively. It is found that the microstructure, composition and electrical properties of sputtered PZT thin films are highly dependent on the deposition power, i. e., the atom rate Pb(Zr + Ti) of PZT films and the leakage current of Pt/PZT/LNO capacitors increase as the deposition power increases, films deposited at low power are Pb-poor and present nonferroelectricity, while those deposited at high power are Pb-rich. Optimized deposition power is 80W.

Key words: RF sputtering; deposition power; perovskite phase; PZT; ferroelectric thin films

引言

铁电材料在声波换能器件、力敏传感器、微电子机械系统、大容量电容器和存储器、非制冷红外探测器、图象存储与显示、以及非线性光学等众多方面具有广泛的应用前景. 钙钛矿结构的 PbZr_xTi_{1-x}O₃ (PZT) 由于介电常数大、剩余极化大, 自 20 世纪 90 年代以来, 对 PZT 铁电薄膜的研究在国内外都是前

沿和热门课题^[1-5]. 很多应用场合要求在硅基底上制作“金属铁电薄膜-金属”电容器结构, 即在铁电薄膜的上下表面各有一薄膜电极层, 其中底电极层对铁电薄膜的生长及其结构和性能有着决定性的影响^[6,7]. 最常用的底电极材料是带 Ti 缓冲层的贵金属 Pt, 但是研究发现在 PZT 铁电薄膜中使用 Pt 作为电极存在自发极化的疲劳问题, 近年来一些导电氧化物如金红石结构的 IrO₂、RuO₂ 和钙钛矿结构的

LaNiO₃ (LNO)、SrRuO₃、La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ 等受到了研究工作者的重视,同样是钙钛矿结构的导电氧化物 LNO 由于电阻率低、晶格常数与 PZT 接近而倍受青睐^[8-10].

本文作者利用射频磁控溅射 (RF Magnetron Sputtering) 技术在镀导电氧化物 LNO 底电极的 Si 片上,以较低的衬底温度 (370℃) 沉积 PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃ 薄膜,然后在大气环境中对样品进行快速热退火处理 (RTA),使 PZT 薄膜结晶,退火温度 650℃,退火时间 5min. 由于各种工艺参数如溅射功率、腔体内的气氛和压强、沉积过程中基片温度及后退火温度和时间等都会影响薄膜的组分、结构和物理性能,本文在保持其它工艺参数不变的情况下,研究溅射沉积功率对 PZT 薄膜的组分、微结构和铁电与介电性能的影响.

1 实验

PZT 靶材由 Pb₃O₄、TiO₂ 和 ZrO₂ 粉末按化学计量比配制 (为了补偿铅的挥发损失,增加 7% 的过量 Pb),经研磨、压制成形、烧结而成,靶的直径为 Φ 100mm. 靶材中 Zr/Ti 的原子比为 52:48.

以预先制备了 LNO 底电极的 p-Si(111) 的硅片为基底,在 Leybold LAB500sp 磁控溅射仪上用射频溅射工艺沉积 PZT 薄膜. 溅射工艺参数如下:本底真空优于 8.0×10^{-4} Pa,溅射气氛为纯 Ar 气,气压 1.6Pa,基片温度 370℃,测射功率 60~120W,靶到基片距离为 15cm,为增加膜厚的均匀性,溅射过程中基片架作 12° 摇摆. 然后将沉积的 PZT 薄膜 (厚度约 160nm) 在大气环境中进行快速热退火处理,退火温度 650℃,退火时间为 5min. 采用电感耦合等离子体发射光谱 (ICP, Thermo Jarell ASH Corp., Model IRIS Advantage 100) 测量薄膜的组分, X 射线衍射 (XRD, Rigaku D/max 2550V, 光源为 CuK α 射线) 分析薄膜的物相和结晶取向,场发射扫描电镜 (SEM, Philips SEM XL-30FEG) 分析薄膜的表面微结构, RT66A 标准铁电测试系统 (虚拟地工作模式) 测量其电滞回线和漏电流.

2 结果与讨论

2.1 PZT 薄膜的组分

ICP 测量薄膜的组分的优点是分辨率很高 (ppm 级),它测量得到的是溶液中离子的浓度. 为了测量薄膜的组分,需要用王水将薄膜溶解,然后用去离子水进行稀解,因此这种测量方法不能确定薄

膜中 O 原子的含量,也不能用于测量常用的带 Ti 缓冲层的 Pt 底电极即 Pt/Ti/SiO₂/Si 上生长的 PZT 薄膜的组分.

表 1 PZT 薄膜的组分与 RF 溅射沉积功率的关系
Table 1 Composition of PZT films vs RF deposition power

Sample No.	Preparation condition	atom ratio Pb:(Zr+Ti) in PZT films
1	Deposition; RF power 120W, substrate temperature Tsub = 370℃ as prepared	1.130: 1
2	Deposition; RF power 120W, substrate temperature Tsub = 370℃. Post-RTA: 650℃ for 5 min in air ambience	1.112: 1
3	Deposition; RF power 100W, substrate temperature Tsub = 370℃ as prepared	1.088: 1
4	Deposition; RF power 100W, substrate temperature Tsub = 370℃. Post-RTA: 650℃ for 5 min in air ambience	1.067: 1
5	Deposition; RF power 80W, substrate temperature Tsub = 370℃ as prepared	1.020: 1
6	Deposition; RF power 80W, substrate temperature Tsub = 370℃. Post-RTA: 650℃ for 5 min in air ambience	0.999: 1
7	Deposition; RF power 60W, substrate temperature Tsub = 370℃ as prepared	0.924: 1
8	Deposition; RF power 60W, substrate temperature Tsub = 370℃. Post-RTA: 650℃ for 5 min in air ambience	0.827: 1

表 1 是在 LNO/Si(111) 基底上,不同溅射沉积功率下制备的 PZT 样品的组分. 从表 1 中可以看出, PZT 薄膜的组分与溅射功率有关,在 60~120W 功率范围内,沉积得到的 PZT 薄膜内原子数之比 Pb/(Zr+Ti) 随着溅射功率的增加而增加,其中 80~120W 功率下沉积所得的薄膜是富 Pb 的 (富 2.0~12.5%), 即 Pb/(Zr+Ti) > 1, 在大气环境中经过 650℃/5min 退火处理后,薄膜内原子数之比 Pb/(Zr+Ti) 约下降 2%, 说明在退火处理过程中约有 2% 的 Pb 挥发掉了,但 100~120W 功率制备的薄膜仍然是富 Pb 的 (富 6.3~10.1%), 80W 功率制备的薄膜原子数之比 Pb/(Zr+Ti) 基本上是理想的 1:1. 但是,60W 功率下沉积所得的薄膜即表现为亏 Pb (亏 8%), 退火处理后由于 Pb 的挥发进一步加大了 Pb 的亏损,其亏损度达 21%, 即在退火过程中 Pb 的挥发比用 80~120W 功率沉积的薄膜要显著的多.

2.2 PZT 薄膜的结构

XRD 研究表明,不同功率下沉积的样品在经过 650℃/5min 的快速热退火处理后,都得到 (100) 结

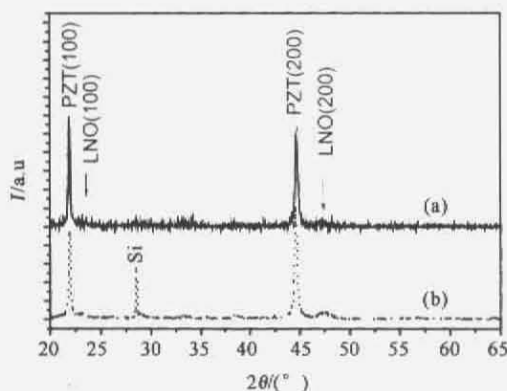


图1 沉积在LNO底电极上的PZT薄膜经过650℃/5min退火处理后的X射线衍射图样溅射沉积功率为(a)60W(b)120W

Fig. 1 XRD patterns of PZT films deposited on LNO-coated Si substrate after annealed at 650℃ for 5min. The RF power for depositing samples (a)60W (b)120W

晶取向的纯钙钛矿相结构PZT薄膜.图1给出了最小(60W)和最大(120W)功率沉积的PZT薄膜的XRD衍射结果.

另一方面,SEM观察表明,不同溅射功率沉积

的PZT薄膜,其微结构有显著的差别,表面形貌相差很大,见图2(a)~图2(d).由图2可见,60W功率沉积的PZT薄膜表面很均匀、平整,没有明显的颗粒结构,即这种情况下PZT薄膜没有形成充分的结晶;80W和100W功率沉积的PZT薄膜表面均形成微米量级的“板块”结构,其中前者的尺寸大于后者;120W功率沉积的PZT薄膜表面则形成明显的颗粒结构,其尺寸大多数为几十纳米,大的颗粒尺寸~200nm.

2.3 PZT薄膜电学性质

电学测试的样品要求制备成具有上下2个电极的电容器结构.样品经过退火处理后,先在其上表面蒸镀 $\phi=0.2\text{mm}$ 的Pt上电极以形成电容器结构,然后在RT66A标准铁电测试系统上测量不同功率沉积的PZT薄膜的铁电与介电性能,测试电压为5V.

不同功率制备的PZT薄膜的电滞回线测试结果如图3所示.以60W功率沉积的PZT薄膜几乎没有铁电性,80~120W功率沉积的PZT薄膜均有较好的铁电性,该结果与ICP测量得到的PZT薄膜的组分是吻合的,与SEM观察到的微结构也是一致

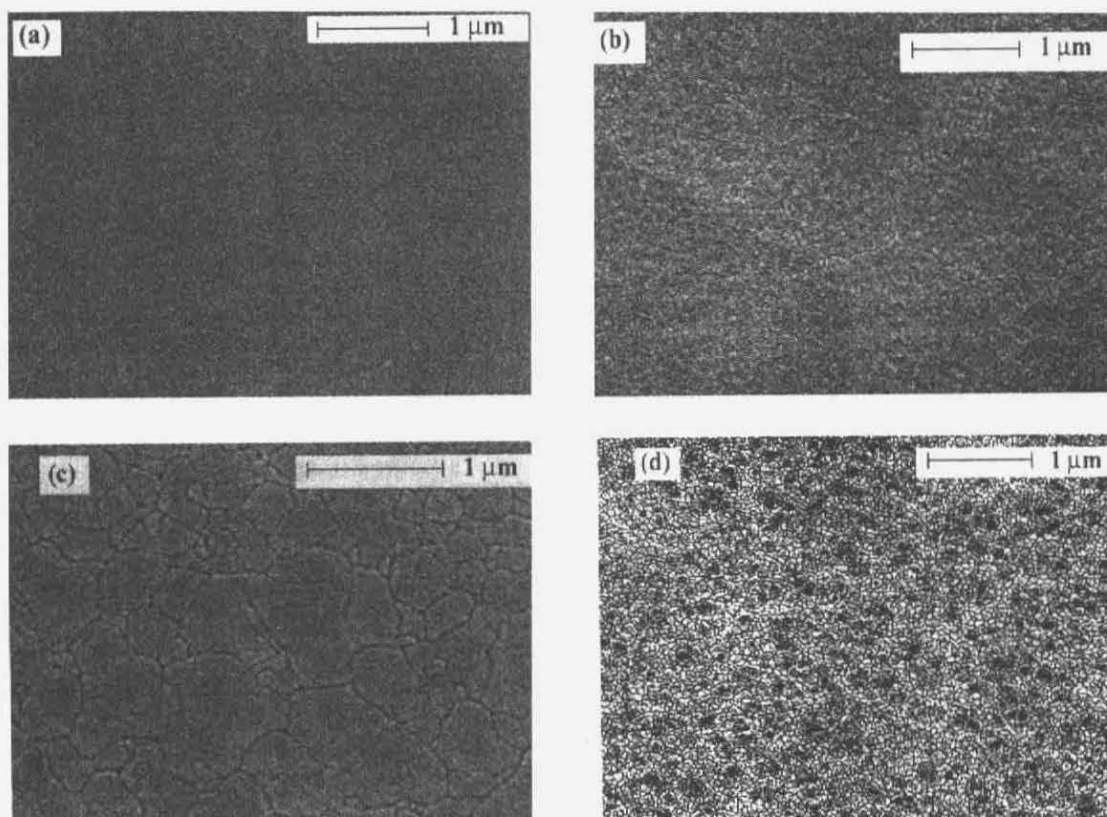


图2 不同溅射功率沉积的PZT薄膜经过650℃/5min的快速热退火处理后的扫描电镜照片(a)60W(b)80W(c)100W(d)120W

Fig. 2 SEM images of PZT thin films deposited on LNO-coated silicon, all samples were annealed at 650℃ for 5min. The RF power for depositing samples (a)60W(b)80W(c)100W(d)120W

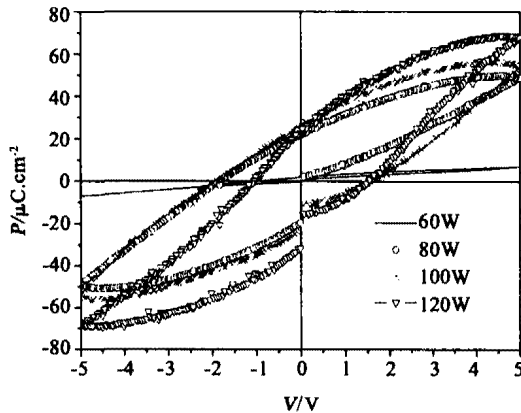


图3 Pt/PZT/LNO 电容器的电滞回线,其中不同样品的PZT薄膜的沉积功率不同,分别为60、80、100和120W,如图中所标明

Fig. 3 P-V hysteresis curves of Pt/PZT/LNO capacitors, in which the PZT films are deposited at different power, 60W, 80W, 100W, and 120W respectively as noted in figure

的。另外,虽然不同功率制备的样品饱和极化强度 P_s 不同,但它们的剩余极化强度 P_r 基本相同(60W功率制备的样品除外),约为 $23\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。

不同功率沉积的薄膜漏电流测试结果列于表2中。可见,随着溅射功率的增加,样品的漏电流也增加,功率从60W增加到100W时,漏电流的增加还是小的,都是 10^{-8}A 量级,功率从100W增加到120W时,漏电流剧增3个数量级至 10^{-5}A 量级。从漏电流方面考虑,溅射沉积功率不能太大,以不超过100W为宜。由于PZT薄膜内Pb的含量也随着溅射功率的增大而增加,因此,在PZT薄膜的漏电流与Pb的含量之间应该有着某种内在的联系,这方面工作有待于进一步深入研究。

表2 不同功率沉积的厚度为160nm的PZT薄膜的漏电流(测试电压5V,接触电极大小 $\phi 0.2\text{mm}$)

Table 2 Leak current of Pt/PZT/LNO capacitors for 160nm-thick PZT thin films deposited at different power (Test voltage is 5V and the size of contact electrode is $\phi 0.2\text{mm}$)

溅射沉积功率	Pt/PZT/LNO 样品的漏电流
60W	$1.01 \times 10^{-8}\text{A}$
80W	$1.07 \times 10^{-8}\text{A}$
100W	$4.22 \times 10^{-8}\text{A}$
120W	$5.52 \times 10^{-5}\text{A}$

3 结语

以射频溅射技术在镀LNO的Si片上沉积的

PZT薄膜。分析表明,PZT薄膜的成分、结构和性能都与沉积功率有关。在一定的功率范围内,所沉积的PZT薄膜的原子数之比 $\text{Pb}/(\text{Zr} + \text{Ti})$ 随沉积功率的增大而增加,同时漏电流也随沉积功率的增大而增加。以标准化学计量比为参照,小功率沉积的PZT薄膜是亏Pb的,而且在后退火处理过程中膜内的Pb有很大的损失,导致其组分严重偏离化学计量比,从而不能形成铁电性的钙钛矿相;而较大功率沉积的PZT薄膜是富Pb的,经过 $650^\circ\text{C}/5\text{min}$ 后退火处理后Pb含量稍有下降,但在XRD衍射图上仍然表现为纯钙钛矿相结构。从铁电性和漏电流两方面综合考虑,在射频溅射制备PZT薄膜工艺中,沉积功率即不宜太小,也不宜太大。

REFERENCES

- [1] Hong J G, Song H W, Lee H C. *et al.* Structure and electrical properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ deposited on textured Pt films[J]. *J. Appl. Phys.*, 2001, **90**(4): 1962—1967.
- [2] Huang Z, Zhang Q, Whatmore R W. Low temperature crystallization of lead zirconate titanate thin films by a sol-gel method[J]. *J. Appl. Phys.*, 1999, **85**: 7355—7359.
- [3] Mark K, Soyama N, Mori S. *et al.* Lowering of crystallization temperature of sol-gel derived $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ thin films[J]. *Integrated Ferroelectrics*, 2000, **30**: 193—202.
- [4] Ikarashi N. Analytical transmission electron microscopy of hydrogen-induced degradation in ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ on a Pt electrodes[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**(14): 1955—1957.
- [5] Kim T W, Yoon Y S. Microstructural and electrical properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ films grown on p-InSb(111) substrate at low temperature[J]. *J. Phys. and Chem. of Solids*, 2000, **61**: 529—535.
- [6] Tseng Y K, Liu K S, Huang S F, *et al.* Improvement on ferroelectric properties of metal-organic decomposed PZT thin film prepared by using prenucleation layer[J]. *Integrated Ferroelectrics*, 2000, **30**: 157—164.
- [7] Hwang K S, Manabe T, Nagahama T. *et al.* Effect of substrate material on the crystallinity and epitaxy of $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ thin films[J]. *Thin Solid Films*, 1999, **347**: 106—111.
- [8] Nagaraj N, Aggarwal S, Ramesh R. Influence of contact electrodes on leakage characteristics in ferroelectric thin films[J]. *J. Appl. Phys.*, 2001, **90**(1): 375—382.
- [9] Chen Ming-Sen, Wu Tai-Bor, Wu Jenn-Ming. Effect of textured LaNiO_3 electrode on the fatigue improvement of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ thin films[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**(10): 1430—1432.
- [10] Chao G C, Wu J M. Leakage current and fatigue properties of $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ electrodes[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, **40**(4A): 2417—2422.
- [11] Meng X J, Cheng J G, Sun J L. *et al.* Growth of (100)-oriented LaNiO_3 thin films directly on Si substrate by a simple metalorganic decomposition technique for the highly oriented PZT thin films[J]. *J. Cryst. Growth*, 2000, **220**: 100—104.