

文章编号:1001-9014(2007)03-0170-04

## ITO 衬底上 $\text{LiTaO}_3$ 薄膜的制备与介电特性

张德银<sup>1,2</sup>, 黄大贵<sup>1</sup>, 李金华<sup>3</sup>, 李坤<sup>3</sup>, 但迪迪<sup>3</sup>, 董政<sup>1</sup>

(1. 电子科技大学机电工程学院, 四川 成都 610054;

2. 中国民航飞行学院航空工程学院, 四川 广汉 618307;

3. 江苏工业学院功能材料实验室, 江苏 常州 213016)

**摘要:**用溶胶凝胶法在 ITO 衬底上制备了钽酸锂( $\text{LiTaO}_3$ )薄膜,利用 XRD、SEM 和 AFM 对薄膜的晶向、表面形态等作了表征;研究了不同溶剂对  $\text{LiTaO}_3$  溶胶稳定性的影响和不同退火条件对  $\text{LiTaO}_3$  薄膜结晶的影响;利用 Al/ $\text{LiTaO}_3$ /ITO 结构,测试了薄膜的介电系数和介电损耗.结果表明:每层薄膜都晶化退火比交替使用焦化、结晶退火能生长出质量更好的  $\text{LiTaO}_3$  薄膜;频率 1kHz 时,介电损耗约 0.4,相对介电系数约 53.并讨论了介电损耗增大的原因.

**关键词:**钽酸锂薄膜;ITO 衬底;退火条件;介电特性

**中图分类号:**TN215 **文献标识码:**A

## PREPARATION AND DIELECTRIC PROPERTIES OF $\text{LiTaO}_3$ THIN FILM ON THE ITO SUBSTRATE

ZHANG De-Yin<sup>1,2</sup>, HUANG Da-Gui<sup>1</sup>, LI Jin-Hua<sup>3</sup>, LI Kun<sup>3</sup>, DAN Di-Di<sup>3</sup>, DONG Zheng<sup>1</sup>

(1. Sch. of Mechatronics Eng., Univ. of Electronic Sci. and Technol., Chengdu 610054, China;

2. Aviation Eng. Inst., Civil Aviation Flight Univ., Guanghan 618307, China;

3. Functional Material Lab., Jiangsu Polytechnic Univ., Changzhou 213016, China)

**Abstract:**  $\text{LiTaO}_3$  thin films were prepared on the ITO substrate by sol-gel methods. The performance parameters such as orientation, surface morphology, grain size and the thickness of  $\text{LiTaO}_3$  thin film were studied by XRD, SEM and AFM. The influence of different solvents on the stability of  $\text{LiTaO}_3$  sols and the influence of different annealing condition on the preparation of  $\text{LiTaO}_3$  thin film were analyzed either. The relative dielectric coefficient and dielectric loss of the prepared  $\text{LiTaO}_3$  thin film were measured by using Al/ $\text{LiTaO}_3$ /ITO structure electrode. The experimental results show that the quality of  $\text{LiTaO}_3$  thin film with every layer crystallized annealing is better than that with pyrolyzed and crystallized annealing alternately. The relative dielectric coefficient is about 53 and dielectric loss is about 0.4 when the measured frequency is 1kHz. The reason of increasing the dielectric loss of  $\text{LiTaO}_3$  thin film has been discussed.

**Key words:**  $\text{LiTaO}_3$  thin film; ITO substrate; annealing condition; dielectric properties

### 引言

钽酸锂( $\text{LiTaO}_3$ )是一种氧八面体结构的铁电材料,由于居里点高,热释电系数大,相对介电常数小,非常适合做热释电红外探测器的敏感材料.由于红外探测器的电压响应和比探测率要求敏感元有尽量小的热容,所以体材料的  $\text{LiTaO}_3$  应用受到限制.为制备高性能红外探测器<sup>[1]</sup>, $\text{LiTaO}_3$  薄膜研究受到广泛的重视.已有多种技术用于制备  $\text{LiTaO}_3$  薄膜,比如 RF

磁控溅射<sup>[2]</sup>,金属有机物化学沉积(MOCVD)<sup>[3,4]</sup>,和溶胶凝胶法(Sol-Gel)<sup>[5]</sup>等.

电极材料的选择极大地影响铁电薄膜的结晶取向及电学性能.由于 Pt 有高的导电性,热及化学稳定性,它使铁电薄膜容易结晶,在溶胶热处理时,不会在铁电薄膜与下电极(Pt)间形成氧化物过渡层.因此, Pt 是铁电薄膜研究的常用基底.但是由于晶格失配,易极化疲劳<sup>[6]</sup>,限制了其实际的应用.研究表明,以氧化物电极取代 Pt,氧化物电极可吸收氧空位以避免

收稿日期:2006-09-15,修回日期:2007-02-12

Received date: 2006-09-15, revised date: 2007-02-12

基金项目:国家自然科学基金资助项目(60572007),中国民航飞行学院科研基金资助项目(J2005-25)

作者简介:张德银(1971-),男,四川简阳人,中国民航飞行学院副教授,博士研究生,主要从事微型传感器设计、制造和应用研究

氧空位在铁电薄膜与电极之间累积, 可将其疲劳特性大幅改善, 此类电极如 RuO<sub>2</sub><sup>[2]</sup>, ITO<sup>[7]</sup> 等. 然而有些氧化物电极与铁电薄膜间的交互扩散, 往往反而使得漏电性质或其他电性上有劣化的情形.

本实验用 Sol-Gel 方法在 ITO 衬底上制备了 LiTaO<sub>3</sub> 薄膜, 将简要介绍 ITO 衬底上 LiTaO<sub>3</sub> 薄膜的成膜方法及薄膜的介电性能.

## 1 实验

### 1.1 溶胶制备

类似于李建康等<sup>[8]</sup> 制备 PZT 成分梯度铁电薄膜的方法, 本实验 LiTaO<sub>3</sub> 铁电薄膜的制备也采用 Sol-Gel 方法, 首先以乙醇钽 (Ta(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>, 99.996%)、乙酸锂 (LiAc · 2H<sub>2</sub>O, 分析纯) 为原料, 以乙二醇甲醚 (CH<sub>3</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH, 分析纯) 为主溶剂, 丁酸为酸度调节剂, 制膜工艺如图 1 所示. 将一定量的乙酸锂 (LiAc · 2H<sub>2</sub>O) 加入洁净的玻璃烧杯中置于 120℃ 的烘箱中保持 8 小时使乙酸锂完全脱水, 然后往烘好的乙酸锂中加入一定量的乙二醇甲醚 (EGME), 磁力搅拌加热至沸腾, 保持 0.5h, 再冷却至 60℃, 加入少量丁酸, 调节溶液 Ph 值在 3~5 之间. 然后冷却至室温. 准确称量一定量的乙醇钽 (TaEt<sub>5</sub>) 加入到溶液中, 保证原子比 Li: Ta = 1: 1. 磁力搅拌溶液并加热到沸腾, 蒸掉少量乙醇, 并保持在 110℃ 超声回流搅拌 3h, 冷却到室温, 最后经过 0.22μm 的沙漏过滤, 得到稳定的棕黄色的 LiTaO<sub>3</sub> 溶胶.

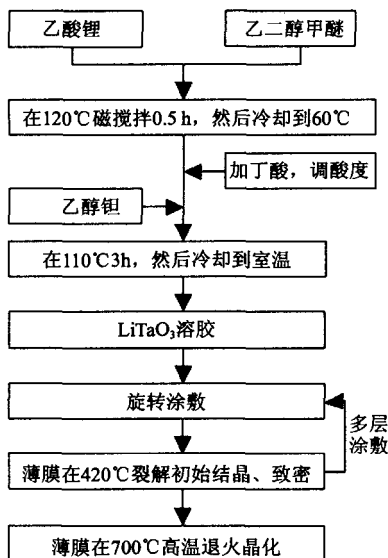


图1 LiTaO<sub>3</sub> 薄膜制备工艺流程

Fig. 1 Flowchart of the preparation of LiTaO<sub>3</sub> thin film

### 1.2 ITO 薄膜的高温性能

测试 ITO 薄膜在氧气中的耐高温性能是检验它能否充当电极的关键. 图 2 是高温玻璃上厚度为 35nm CVD 沉积 ITO 的电阻随温度的变化曲线. 另外, ITO 衬底能承受 750℃、17min 的热处理, 表面平整; 但在 800℃退火 5 min 后, ITO 薄膜起皱, 玻璃变形. 热处理温度在 700℃ 以下, 能确保 ITO 有充当下电极必须的良好电导率.

### 1.3 薄膜制备

将得到的 LiTaO<sub>3</sub> 溶胶用旋转涂膜法在 ITO 衬底上进行 LiTaO<sub>3</sub> 成膜. 匀胶转速为 300 转/分, 时间为 18s; 甩胶转速 3000 转/分, 时间为 50s. 甩胶后, 用快速热处理设备 RTP-300 对湿膜作 180℃, 5min + 420℃, 5min + 700℃, 3min 的热处理. 目的分别是使有机溶剂挥发、有机物热裂解和薄膜结晶. 实验发现, 薄膜从 500℃ 开始结晶, 600℃ 结晶峰值进一步增强, 700℃ 结晶基本完成. 考虑到 ITO 衬底耐受高温的情况, 设定 LiTaO<sub>3</sub> 薄膜结晶温度为 700℃. 为了研究不同退火方式对薄膜制备的影响, 对湿膜的结晶处理分每层都结晶与隔层结晶和 3 层结晶 3 种.

## 2 薄膜性能测试

### 2.1 薄膜的 XRD、SEM 和 AFM 观察

用 XRD (Rigaku D/Max-2500) 分析薄膜的结晶取向, 计算晶粒尺寸; 用 SEM (JEOL TSM-6360LA) 测量薄膜厚度; 用 AFM (SPA400) 分析 LiTaO<sub>3</sub> 薄膜表面形貌.

### 2.2 薄膜的介电特性测试

本实验用 ITO 衬底作为 LiTaO<sub>3</sub> 薄膜的底电极. 在溶胶凝胶制备 LiTaO<sub>3</sub> 薄膜过程中设法保持 ITO

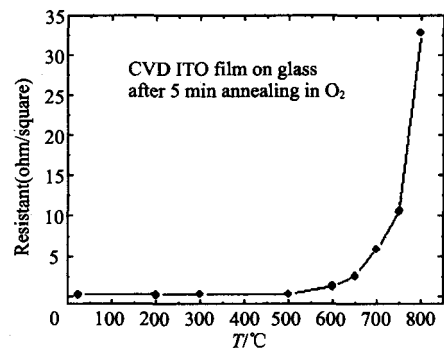


图2 ITO 薄膜的电阻随温度的变化关系曲线

Fig. 2 The relation curve of resistance vs. the temperature of ITO thin film

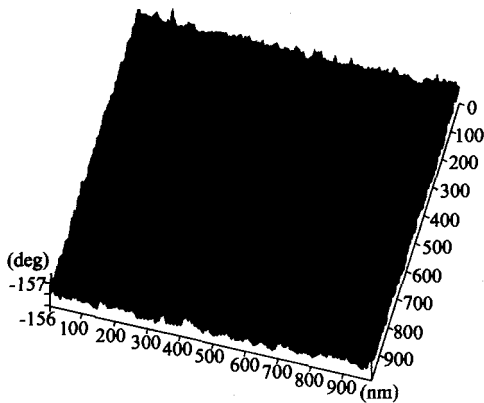


图3 700°C退火的LiTaO<sub>3</sub>薄膜三维原子力显微镜图  
Fig. 3 Three-dimensional AFM image of LiTaO<sub>3</sub> thin film thermally treated at 700°C

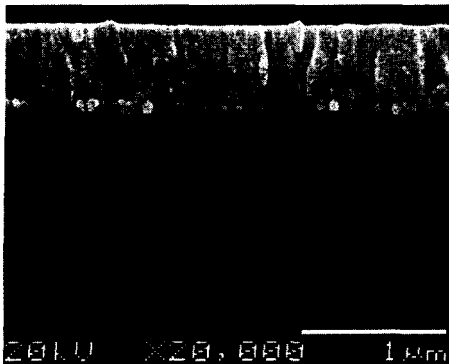


图4 700°C退火的LiTaO<sub>3</sub>薄膜截面扫描电镜图  
Fig. 4 SEM photograph of LiTaO<sub>3</sub> thin film thermally treated at 700°C

底电极导通. 当LiTaO<sub>3</sub>薄膜制备完成后, 在LiTaO<sub>3</sub>薄膜表面真空蒸镀铝作上电极(直径0.8mm), 形成Al/LiTaO<sub>3</sub>/ITO电容结构, 用HP4294A测试LiTaO<sub>3</sub>薄膜介电性能.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 溶剂对薄膜表面形貌的影响

采用溶胶凝胶法制备LiTaO<sub>3</sub>薄膜, 获得均匀稳定的LiTaO<sub>3</sub>溶胶是关键. 溶剂的选择、pH值的大小、溶剂与金属离子的摩尔比将直接影响到的溶胶的络合, 从而影响溶胶的均匀性和稳定性. 本实验中, 首先用乙酸锂和乙醇铌作起始原料, 以乙二醇甲醚为主要溶剂, 丁酸为pH值调节剂, 充分利用乙二醇甲醚挥发性适中、溶解度好、粘度小好过滤等特点, 使乙酸锂和乙醇铌溶解在乙二醇甲醚中并形成流动性很好的线状或枝状-Ta-O-Ta-O-链、Li<sup>+</sup>离子散布其间的LiTaO<sub>3</sub>溶胶. 这样的溶胶很容易涂敷在ITO衬

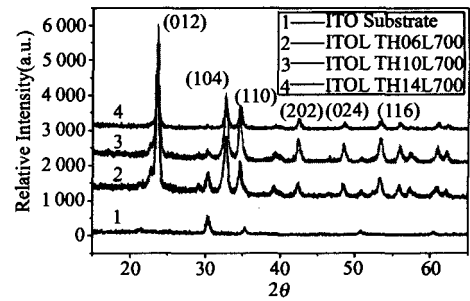


图5 ITO衬底上不同厚度LiTaO<sub>3</sub>薄膜XRD测试结果  
Fig. 5 XRD results of LiTaO<sub>3</sub> thin film on the ITO substrate

底上, 并退火结晶形成无机LiTaO<sub>3</sub>薄膜. 另外, 还做了对比实验, 采用乙二醇甲醚为主溶剂, 改用乙酸取代丁酸为pH为调节剂, 同样制备了LiTaO<sub>3</sub>薄膜. 不同的情况是, 掺丁酸的LiTaO<sub>3</sub>溶胶比掺乙酸的LiTaO<sub>3</sub>溶胶存放的时间更长, 说明稳定性更好. 用丁酸为辅助溶剂制备的LiTaO<sub>3</sub>薄膜的表面和截面形貌分别如图3和图4所示, 图3为LiTaO<sub>3</sub>薄膜表面的AFM图, 从图可见, LiTaO<sub>3</sub>薄膜表面均匀性和平整度都较好. 图4为LiTaO<sub>3</sub>薄膜截面的SEM图, 从图4看出, 薄膜本身致密, 薄膜与衬底之间边界融合紧密, 表明LiTaO<sub>3</sub>溶胶对ITO衬底有良好的粘附性. 由图可得到18次重复涂胶的LiTaO<sub>3</sub>薄膜的厚度约0.6μm.

#### 3.2 薄膜厚度对薄膜结晶的影响

LiTaO<sub>3</sub>薄膜的结晶取向与薄膜厚度和衬底的种类密切相关, 如图5的XRD曲线所示. XRD分析的条件是: X射线为Cu的K $\alpha$ 线, 加速电压40kV, 束流强度100mA, 主线波长 $\lambda_1 = 0.154056\text{nm}$ , 衍射范围 $2\theta = 15^\circ \sim 65^\circ$ , 扫描步长 $0.02^\circ$ , 扫描速率 $0.2^\circ/\text{s}$ . 所得数据与机器内存的JCPDS卡上有关LiTaO<sub>3</sub>衍射资料对照, 确定制备的薄膜晶向. 由图可见, 薄膜以(012)为主取向. 图5中, 曲线1为ITO衬底的XRD峰; 曲线2、3、4的LiTaO<sub>3</sub>薄膜厚度分别是 $0.2\mu\text{m}$ 、 $0.334\mu\text{m}$ 、 $0.468\mu\text{m}$ . 随着薄膜厚度的增加, 薄膜中LiTaO<sub>3</sub>的晶粒逐渐从 $20 \sim 25\text{nm}$ 左右增大到 $31 \sim 35\text{nm}$ , 衍射峰强度明显升高, 而ITO衬底的衍射峰明显减弱; 当薄膜增厚到 $0.468\mu\text{m}$ , ITO衬底XRD峰几乎消失.

#### 3.3 退火方式对薄膜制备的影响

为了研究退火方式对LiTaO<sub>3</sub>薄膜的影响, 将涂好薄膜的样品分成3组, 第1组每层都做结晶退火, 退火条件为 $180^\circ\text{C}, 5\text{min} + 420^\circ\text{C}, 5\text{min} + 700^\circ\text{C}, 2\text{min}$ . 第2组薄膜每层干燥、焦化处理, 隔层结晶退

火, 热处理条件同上. 第 3 组薄膜为每层干燥、焦化, 每 3 层做一次结晶退火, 干燥、焦化和结晶条件与上相同. 全部退火都在氧气氛下进行, 氧气流量为 2.4 L/min. 实验结果表明: 随着高温结晶层数增加, 薄膜 XRD 的衍射峰强度呈现下降趋势, 第 1 组衍射峰的强度最高, 第 2、3 组依次次之. 可能原因是, 每次结晶处理使薄膜的结晶充分, 晶粒增大. 因此, 在同样厚度时, 第 1 组的 XRD 峰强度最强.

### 3.4 薄膜的介电特性

在制备好的 LiTaO<sub>3</sub> 薄膜表面上蒸镀铝点电极, 铝电极面积约 0.005 cm<sup>2</sup>, 形成 Al/LiTaO<sub>3</sub>/ITO 电容结构, 用 HP4294A 阻抗分析仪测试了 LiTaO<sub>3</sub> 薄膜的电容 C 和介电损耗 tan(δ), 根据 SEM 的薄膜厚度与电容 C 的关系, 得到薄膜的相对介电系数 ε<sub>r</sub>. 由于 HP4294A 最小可用频率限制, 测试的频率范围是 40 Hz ~ 10 kHz, 上下电极间的测试电压为 500 mV, 薄膜介电特性测试结果如图 6 所示. 随着测试频率的上升, 薄膜相对介电系数 ε<sub>r</sub> 逐渐下降; 然后逐步趋于稳定, 保持在 40 左右. 频率为 1 kHz 时, ε<sub>r</sub> 为 53.28, 接近 LiTaO<sub>3</sub> 晶体材料的 54, 比文献[4]得到的, 常温下的 ε<sub>r</sub> = 35 大. 测试曲线在低频段的升高, 体现了测试仪器在临近极限频率时的测量偏差, 对薄膜的性能参数没有实际意义.

另外, 从图 6 看出, 薄膜的介电损耗 tan(δ) 比文献[4]用 Pt 作下电极制备的 LiTaO<sub>3</sub> 薄膜大得多, 可能的原因有 3 点: 首先是电极的差异; 可能是 ITO 电极与 LiTaO<sub>3</sub> 薄膜间的交互扩散, 使得漏电增加<sup>[1]</sup>. 其次, 在涂胶过程中, 由于溶剂的挥发, 溶胶中部分乙酸锂分解, 造成锂的部分析出, 在后续的热处理时, 氧化成导电的氧化锂, 加大了薄膜的介电损耗. 最后, 在多层成膜过程中, 由于厚度加大, 在膜中可能出现微裂纹, 使介电损耗增大.

## 4 结论

用乙醇钽和乙酸锂为原料, 乙二醇甲醚为主溶剂, 分别用乙酸和丁酸为 pH 调节剂, 用溶胶凝胶法在 ITO 衬底上制备了 LiTaO<sub>3</sub> 薄膜. 实验发现掺丁酸的 LiTaO<sub>3</sub> 溶胶比掺乙酸的 LiTaO<sub>3</sub> 溶胶稳定性更好. 在 ITO 薄膜衬底上, 650 ~ 700 °C 时, LiTaO<sub>3</sub> 薄膜能成功结晶, 主晶向为 (012). 用每层结晶与多层结晶比较了对薄膜结晶的影响, 每层都焦化、结晶有利于增大晶粒、加强薄膜在 (012) 向的择优取向. ITO 衬底上

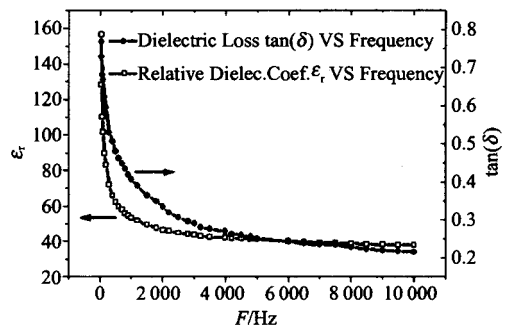


图 6 ITO 衬底上 LiTaO<sub>3</sub> 薄膜的介电系数和介电损耗  
Fig. 6 Dielectric constant and dielectric loss of LiTaO<sub>3</sub> thin film on the ITO substrate

制备的 LiTaO<sub>3</sub> 薄膜相对介电系数在 1 kHz 时约 53, 介电损耗约 0.4. 讨论了薄膜介电损耗增大的原因.

## REFERENCES

- [1] HU Xu, TAI Yun-Jian, YUAN Jun, *et al.*, Latest development of hybrid uncooled pyroelectric IR FPA [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (胡旭, 太云见, 袁俊等, 非制冷铁电混合式红外焦平面探测器, *红外与毫米波学报*), 2006, 25 (1): 22—24.
- [2] Kohli C H, Moser J, Prasad K, *et al.*, Characterization of lithium tantalite thin films sputter-deposited onto RuO<sub>2</sub>/Si Substrates [J]. *Microelec. Eng.*, 1995, 29: 201—204.
- [3] Wernberg A A, Braunstein G H, Gysling H J. Improved solid phase epitaxial growth of lithium tantalate thin films on sapphire, using a two-step metalorganic chemical-vapor deposition process [J], *Appl. Phys. Lett.*, 1993, 63 (19): 2649—2651.
- [4] ZHANG De-Yin, HUANG Da-Gui, HE Yan-Qiu. Intelligent temperature control strategy for LiTaO<sub>3</sub> thin films deposition process [C], 2004 *IEEE Conference on Intelligent Machatronics and Automation*, Aug. 25-28, Chengdu, China, 2004: 339—344.
- [5] Kao M C, Lee M S, Wang C M, *et al.*, Properties of LiTaO<sub>3</sub> thin films derived by a diol-based sol-gel process [J], *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2002, 41: 2982—2986.
- [6] YANG Ping-Xiong, MENG Xiang-Jian, HUANG Zhi-Ming, *et al.*, Ferroelectric polaron in layered perovskite ferroelectric thin film [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (杨平雄, 孟祥建, 黄志明, 等. 层状钙钛矿铁电薄膜中铁电极化子研究, *红外与毫米波学报*), 2005, 24 (1): 1—6.
- [7] LI Jin-Hua, YUAN Ning-Yi, LI Kun, *et al.* A comparison of ferroelectric properties of sol-gel PLT films on different electrodes [J], *Ferroelectrics*, 2001, 260 (1-4): 533—538.
- [8] LI Jian-Kang, YAO Xi. Preparation, structure, and characteristics on compositionally graded Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> ferroelectric thin films, [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (李建康, 姚熹. Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> 成分梯度铁电薄膜的制备、结构及电性能表征, *红外与毫米波学报*) 2005, 24 (4): 250—254.