

文章编号: 1001 - 9014(2005)04 - 0250 - 05

Pb(Zr_x , Ti_{1-x}) O₃ 成分梯度铁电薄膜的 制备、结构及电性能表征

李建康¹, 姚 熹²

- (1. 苏州科技学院 电子与信息工程系, 江苏 苏州 215011;
2. 西安交通大学 电子材料研究所, 陕西 西安 710049)

摘要: 采用 Sol-Gel 方法, 通过快速热处理, 在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上制备出 Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O₃ 成分梯度薄膜. 经俄歇微探针能谱仪(AES)对制备的“上梯度”薄膜进行了成分深度分析, 结果证实其成分梯度的存在. 经 XRD 分析表明, 制备的梯度薄膜为四方结构和三方结构的复合结构, 但其晶面存在一定的结构畸变. 经介电频谱测试表明, 梯度薄膜的介电常数比每个单元的介电常数都大, 但介电损耗相近. 在 10 kHz 时, 上、下梯度薄膜的介电常数分别为 206 和 219. 经不同偏压下电滞回线的测试表明, 上、下梯度薄膜均表现出良好的铁电性质, 其剩余极化强度 P_r 分别为 24.3 和 26.8 $\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$. 经热释电性能测试表明, 热释电系数随着温度的升高逐渐增加, 室温下上、下梯度薄膜的热释电系数分别为 5.78 和 4.61 $\times 10^{-8} \text{C} \cdot \text{cm}^{-2} \text{K}^{-1}$, 高于每个单元的热释电系数.

关键词: 成分梯度薄膜; 锆钛酸铅; 快速热处理; 热释电系数
中图分类号: TM221 **文献标识码:** A

PREPARATION, STRUCTURE AND CHARACTERISTICS ON COMPOSITIONALLY GRADED Pb(Zr_x , Ti_{1-x}) O₃ FERROELECTRIC THIN FILMS

LI Jian-Kang¹, YAO Xi²

- (1. Department of Electronic and Information Engineering,
School of Suzhou Science and Technology Institute, Suzhou 215011, China;
2. Electronic Material Research Laboratory, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Compositionally graded Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O₃ thin films were prepared on platinum-coated silicon substrates by Sol-Gel method and rapid heat-treatment. The composition depth profile of a typical up-graded film was determined by using a combination of auger electron spectroscopy and Ar ion etching. The results confirm that the processing method produces graded composition change. XRD analysis shows that the graded thin films possess the structure of tetragonal and rhombohedral. The dielectric constant of the graded thin films is higher than that of each thin film unit, but dielectric loss is near to each other. The dielectric constants of up-graded and down-graded thin films are 206 and 219 at 10 kHz, respectively. The hysteresis loops of the graded thin films show fine ferroelectric properties. The remanent polarizations of up-graded and down-graded thin films are 24.3 and 26.8 $\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$, respectively. The pyroelectric coefficient of the graded thin films gradually increases with the temperature up, and is higher than that of each thin film unit. The pyroelectric coefficients of up-graded and down-graded thin films are 5.78 and 4.61 $\times 10^{-8} \text{C} \cdot \text{cm}^{-2} \text{K}^{-1}$ at room temperature, respectively.

Key words: compositionally graded thin films; Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O₃; rapid heat-treatment; pyroelectric coefficient

引言

锆钛酸铅铁电薄膜具有高介电常数、大机电耦合系数, 并具有热释电、铁电、光电及非线性光学等

效应^[1-4]. 在非挥发铁电随机存储器(FRAM)、铁电动态随机存取存储器(DRAM)、铁电场效应晶体管(FFET)、热释电红外探测器、声表面波(SAW)器件、光开关、光调制器、二次谐波发生器和高容量电

收稿日期: 2004 - 09 - 13, 修回日期: 2004 - 12 - 22

Received date: 2004 - 09 - 13, revised date: 2004 - 12 - 22

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2002CB613304)和江苏省自然科学基金项目(BK2005039)

作者简介: 李建康(1966-), 男, 山西运城人, 副教授, 博士, 主要从事铁电薄膜材料与器件的研究.

容器等器件中均有重要的应用^[5,6]. 通常高介电常数、高剩余极化和低介电损耗是铁电薄膜在上述领域应用的基础, 所以人们不断努力去研制高性能的铁电薄膜. 目前, 具有成分梯度的多层铁电薄膜引起人们的关注^[7-9]. 与传统薄膜相比, 成分梯度薄膜是指在薄膜纵向方向上, 其成分和结构都是可人为地连续改变. 所以有必要对其微观结构和性质作进一步的研究, 以期在铁电薄膜的应用方面开辟新的领域.

本文采用 Sol-Gel 方法, 以 $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基片为衬底, 制备出 PZT 成分梯度薄膜. 通过俄歇能谱仪 (PH I-610/SAM) 分析了薄膜中成分的梯度分布; 通过 D8-X 射线衍射仪分析了薄膜的微观结构; 用 HP4284 分析了薄膜的介电频谱特性; 用 R66A 测试了薄膜的电滞回线, 用高灵敏度热释电系数测试系统, 测试了薄膜的热释电性能.

1 实验

1.1 溶胶配制

以乙酸铅、钛酸四正丁酯和四正丁氧基锆为原料, 乙酰丙酮为螯合剂, 按照文献[10]介绍的工艺流程, 制备 PZT(80/20)、PZT(52/48) 以及 PZT(20/80) 的干凝胶. 将其溶解在乙二醇甲醚中, 重量百分比为 15%, 在 110℃ 下搅拌 20 min, 便得到亮黄色状的 PZT(80/20)、PZT(52/48) 以及 PZT(20/80) 溶胶. 最后, 经孔径为 0.22 μm 的过滤器进行过滤, 即可供匀胶使用.

1.2 梯度薄膜的制备

采用旋转甩胶法 (Spin-coating) 制备薄膜, 匀胶速度为 3000 rpm, 匀胶时间为 30 s. 每层膜的预处理均采用快速热处理, 待预处理结束后将薄膜放在石英表面皿中, 在马弗炉中空气气氛下进行常规退火处理, 退火温度为 600℃, 退火时间为 0.5 h.

为方便起见, 我们把沿薄膜厚度方向从电极向薄膜表面方向锆含量逐渐增加的薄膜称为“上梯度”膜 (up-graded), 而将从电极向薄膜表面方向锆含量逐渐减少的薄膜称为“下梯度”膜 (down-graded). 通过改变 PZT(80/20)、PZT(52/48)、PZT(20/80) 三种溶胶的顺序, 制备了“上梯度”膜和“下梯度”膜.

2 结果与讨论

2.1 组分梯度分析

为了证实薄膜中成分梯度的存在, 采用俄歇微

探针能谱仪 (AES) 对薄膜进行了成分深度分析. 图 1 为 PZT(80/20)/PZT(52/48)/PZT(20/80)/ SiO_2/Si 梯度薄膜的成分深度分布图. 可以看出, 这属于典型的“上梯度”膜的成分深度分布, 即沿薄膜厚度方向, 由薄膜表面向衬底表面, Zr 含量逐渐减小, Ti 含量逐渐升高, 从而证实了成分梯度的存在, 说明通过 Sol-Gel 法, 预处理采用快速热处理, 在 600℃ 退火 0.5 h 完成了成分梯度薄膜的制备.

2.2 结构分析

采用德国布鲁克 (Bruker) 公司生产型号为 D8 的 X 射线衍射仪, 对制备的“上梯度”薄膜、“下梯度”薄膜以及在相同衬底上通过同样工艺制备的 PZT(80/20)、PZT(20/80) 薄膜进行了微观结构的分析. 结果如图 2 所示. 可以看出, PZT(80/20) 和 PZT(20/80) 两种薄膜均为纯钙钛矿结构, 并且 PZT(80/20) 薄膜为三方相结构, PZT(20/80) 薄膜为四方相结构, 而梯度薄膜的结构则相对复杂. 为便于比

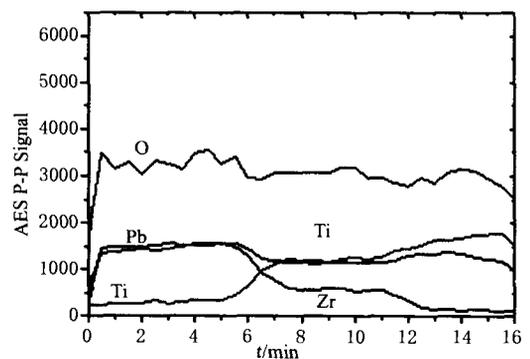


图 1 “上梯度”薄膜的成分深度分布图

Fig. 1 Thickness distribution of compositions of a typical up-graded PZT thin film

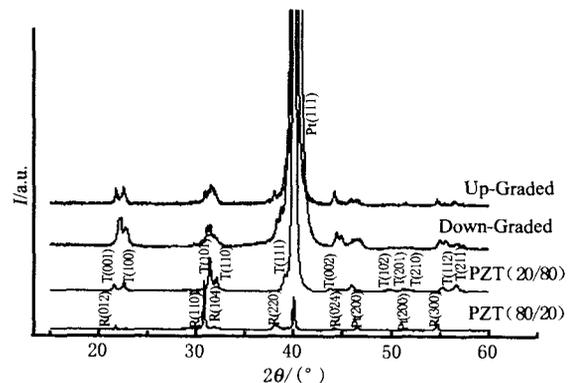


图 2 梯度薄膜及 PZT(80/20)、PZT(20/80) 薄膜的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of PZT(80/20), PZT(20/80) and the graded PZT thin films

较,图3(a)和图3(b)分别为“上梯度”薄膜和“下梯度”与PZT(20/80)及PZT(80/20)在 $20^{\circ} \sim 24^{\circ}$ 之间的XRD谱图.显然可以看出,在梯度薄膜中不但具有PZT(20/80)四方结构中的(001)、(100)晶面,而且还具有PZT(80/20)三方结构中的(012)晶面,由此说明梯度薄膜的结构是四方结构和三方结构的复合结构.

在图3中,可以注意到,梯度薄膜中晶面与PZT(20/80)或PZT(80/20)薄膜中相应的晶面相比,在 2θ 轴上有不同程度的偏移,这说明在梯度膜中,四方结构和三方结构有一定的畸变现象.我们认为这种畸变是由于在梯度薄膜中有三方相和四方相两种结构共存,在热处理过程中由相变所造成的结构应力比单一晶相的薄膜中明显要大,从而造成一定的结构畸变.

另外,由图3可以看出,“下梯度”薄膜的结构畸变较大,而“上梯度”薄膜的结构畸变较小.根据JCPDS卡片,四方相PZT(20/80)薄膜择优取向方向(101)的晶面间距为2.7893 nm;三方相PZT(80/20)薄膜择优取向方向(110)的晶面间距为2.9108 nm;Pt电极的(111)晶面的面间距为0.227 nm.可以看出,四方相PZT(20/80)薄膜择优方向的晶面间距相对于三方相PZT(80/20)薄膜择优方向的晶面间距更接近Pt电极的(111)晶面的面间距.对于“上梯度”薄膜来说,在Pt底电极上首先制备的是四方相PZT(20/80)薄膜,而对于“下梯度”薄膜来说,在Pt底电极上首先制备的是三方相PZT(80/20)薄膜,这样在薄膜的热处理过程中,“上梯度”薄膜产生的热应力显然要小于“下梯度”薄膜,从而使“上梯度”薄膜的结构畸变小于“下梯度”薄膜.

2.3 介电性质

用HP4284阻抗分析仪测试了不同样品的介电频谱图.图4(a)和图4(b)分别为“上梯度”膜、“下梯度”膜、PZT(80/20)及PZT(20/80)四种薄膜在Pt/Ti/SiO₂/Si衬底上相对介电常数和介电损耗随频率的变化关系.由图4(a)可以看出,每一种薄膜的介电常数随着频率的增加都略有下降;PZT(80/20)薄膜的介电常数最小;“上梯度”膜和“下梯度”膜的介电常数要比PZT(80/20)和PZT(20/80)的介电常数要大.这是因为在梯度薄膜中,存在着三方相和四方相的复合结构,自发极化的可能取向要比纯的三方结构或四方结构多^[11],那么在外电场作用下,自发极化容易实现与外电场平行或近于平行,这样由自发极化对介电常数的贡献就明显增大,所以梯度

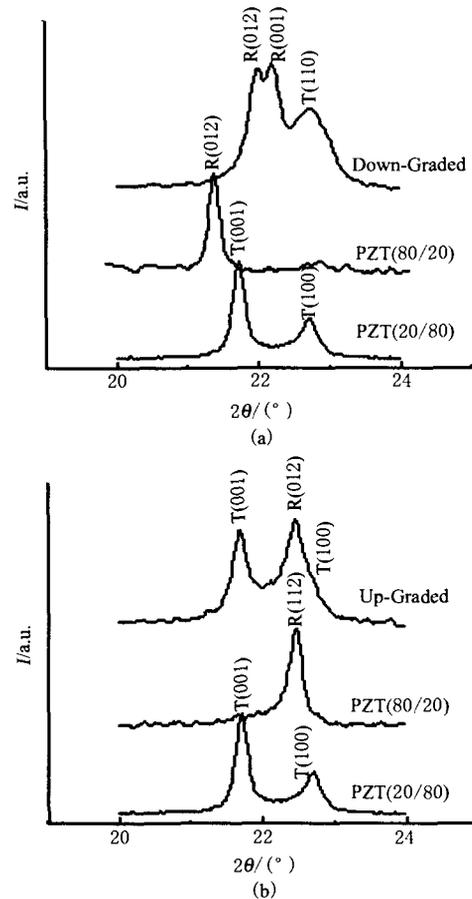


图3 梯度薄膜与PZT(80/20)、PZT(20/80)薄膜在 $20^{\circ} \sim 24^{\circ}$ 之间的XRD图

Fig. 3 XRD patterns of PZT(80/20), PZT(20/80) and the graded PZT thin films between angle 20 and 24

薄膜的介电常数相对于PZT(80/20)和PZT(20/80)要大.由图4(b)可以看出,每种薄膜在10 kHz附近的损耗相差不大,均小于0.025.表1列出了上述4种薄膜在10 kHz时的介电常数和介电损耗.

2.4 铁电性能

电滞回线是铁电材料的重要特性,是判断材料铁电性的试验证据,极化强度和矫顽场是判断铁电性的重要参数,大的剩余极化和小的矫顽电压是铁

表1 梯度薄膜与PZT(80/20)、PZT(20/80)薄膜在10 kHz时的介电常数和损耗

Table 1 The dielectric constant and loss for PZT(80/20), PZT(20/80) and the graded PZT thin films at 10 kHz

薄膜	介电常数(ϵ)	介电损耗($\tan\delta$)
PZT(80/20)	110	0.013
PZT(20/80)	195	0.024
“上梯度”薄膜	206	0.017
“下梯度”薄膜	219	0.025

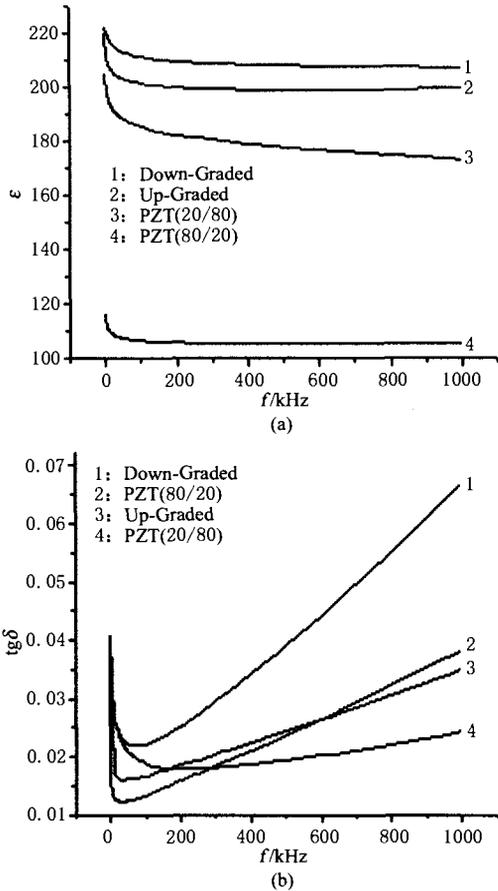


图4 梯度薄膜与 PZT(80/20)、PZT(20/80) 薄膜的 ϵ - f 及 $\text{tg}\delta$ - f 关系曲线

Fig. 4 The curves of ϵ - f and $\text{tg}\delta$ - f for PZT(80/20), PZT(20/80) and the graded PZT thin films

电薄膜电容器的基本要求. 采用 RT66A 铁电测试系统测试了以 Pt/Ti/SiO₂/Si 为衬底的梯度薄膜的电滞回线. 图 5(a) 和图 5(b) 分别为“上梯度”薄膜和“下梯度”薄膜在不同偏压下的电滞回线. 可以看出, 两个梯度薄膜均表现出明显的铁电性质. “上梯度”薄膜在所加的最大偏压下的剩余极化强度 P_r 和矫顽场 E_c 分别为 $24.3 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $65 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$; “下梯度”薄膜在所加的最大偏压下的剩余极化强度 P_r 和矫顽场 E_c 分别为 $26.8 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $60 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$.

2.5 热释电性能测试

采用高灵敏度热释电系数测试系统(中科院技术物理研究所发明专利, 发明人褚君浩等), 测试了以 Pt/Ti/SiO₂/Si 为衬底的 PZT(80/20)、PZT(20/80)、“上梯度”以及“下梯度”薄膜在不同温度下的热释电系数 p' (图 6 所示), 测试之前所有薄膜均未经过极化. 由图 6 可以明显看出所有薄膜的热释电

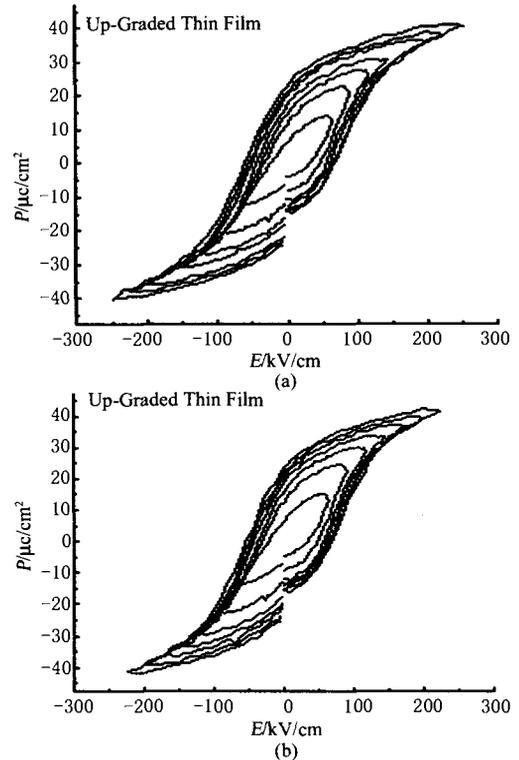


图5 梯度薄膜的电滞回线

Fig. 5 The hysteresis loop for the graded PZT thin films

系数均随着温度的升高逐渐增加. 这是因为在一定的温度范围内, 随着温度的升高, 薄膜中的自发极化由于运动活性增加而容易实现局部的定向排列, 在薄膜的表面或内部吸附的电荷密度就随之增加, 这样, 每单位温度随时间的变化量 (dT/dt) 产生的热释电电流就随之增大, 因此, 热释电系数随温度的升高而逐渐增加.

由图 6 可以注意到, 梯度薄膜的热释电系数要比单元 PZT(80/20) 和 PZT(20/80) 的热释电系数

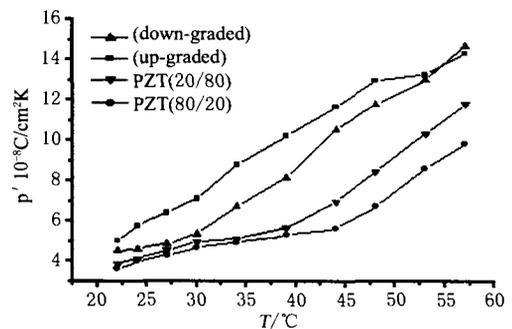


图6 梯度薄膜与 PZT(80/20)、PZT(20/80) 薄膜的 p' - T 曲线

Fig. 6 The curves of p' - T for PZT(80/20), PZT(20/80) and the graded PZT thin films

大.这是由于在梯度薄膜中存在着钙钛矿四方结构和三方结构的复合结构,自发极化的可能取向要比单纯的四方结构或三方结构要多^[10],因此当温度变化时,自发极化容易改变方向,从而造成自发极化随温度的变化率增大,产生的热释电电流也就相对较大,这样就使得梯度薄膜的热释电系数明显增大.

3 结语

采用 Sol-Gel 方法,通过快速热处理,在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上制备出 Pb(Zr,Ti)O₃ 成分梯度薄膜.经俄歇微探针能谱仪(AES)对制备的“上梯度”薄膜进行了成分深度分析,证实了成分梯度的存在.经 XRD 分析表明,梯度薄膜为四方结构和三方结构的复合结构,但其晶面存在一定的结构畸变.经介电频谱测试表明,“上梯度”薄膜和“下梯度”薄膜的介电常数比其组成单元 PZT(80/20)和 PZT(20/80)的介电常数要大,但介电损耗均比较小.在 10 kHz 下的介电常数分别为 206 和 219,介电损耗分别为 0.017 和 0.023.经不同偏压下电滞回线的测试表明,“上梯度”薄膜和“下梯度”薄膜均表现出良好的铁电性质,其剩余极化强度 P_r 分别为 24.3 和 26.8 $\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$.经热释电性能测试表明,“上梯度”薄膜和“下梯度”薄膜的热释电系数均比每个单元的热释电系数大,在室温下其热释电系数分别为 5.78 和 4.61 $\times 10^{-8} \text{C} \cdot \text{cm}^{-2} \text{K}^{-1}$.

REFERENCES

- [1] Bahr D F, Robach J S, Wright J S, *et al.* Mechanical deformation of PZT thin films for MEMS applications [J]. *Materials Science and Engineering A*, 1999, **259** (1): 126—131.
- [2] Changho Lee, Vasili Spirin, Hanwook Song. Drying temperature effects on microstructure, electrical properties and electro-optic coefficients of sol-gel derived PZT thin films [J]. *Thin Solid Films*, 1999, **340**(1): 242—249.
- [3] Song Zhitang, Wei Ren, Wang Shixin. Structural and abnormal electrical properties of excess PbO-doped lead lanthanum titanate thin films [J]. *Phys. D: Appl. phys.*, 2000, **33**(7):764—772.
- [4] WANG Gen-Shui, HU Zhi-Gao, SHI Fu-Wen, *et al.* Structural and optical properties of PbZr_{0.5}Ti_{0.5}O₃/La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ multilayer thin films prepared by chemical solution routes [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (王根水,胡志高,石富文,等.化学溶液法制备 PbZr_{0.5}Ti_{0.5}O₃/La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ 铁电多层薄膜的结构和光学性质研究. *红外与毫米波学报*),2003,**22**(1):23—26.
- [5] Larsen P K, Cuppens R, Spierings G A. Ferroelectric memories [J]. *Ferroelectrics*, 1992, **128**: 265—292.
- [6] Tomita Katsuhiko, Takamuro Daisuke, Samada Kazuaki. Electron emission type infrared imaging sensor using ferroelectric thin plate [J]. *Sensors and Actuator A*, 2002, **98** (1): 147—152.
- [7] Tang X G, Chan H L W, Ding A L. Electrical properties of compositionally graded lead calcium titanate thin films [J]. *Solid State Communications*, 2003, **127** (9-10): 625—628.
- [8] Wang X S, Wang C L, Zhong W L, *et al.* Temperature graded ferroelectric films described by the transverse Ising model [J]. *Physics Letters A*, 2001, **285** (3-4): 212—216.
- [9] Vilquin B, Poullain G, Bouregba R, *et al.* Compositionally graded Pb(Zr,Ti)O₃ thin films with different crystallographic orientations [J]. *Thin Solid Films*, 2003, **436** (2): 157—161.
- [10] Li Jian-Kang, Yao Xi. Study on a new and rapid heat-treatment process for fabricating lead zirconate titanate thin film [J]. *J. Infrared Millimetre Waves* (李建康,姚熹.一种新的铁电薄膜快速热处理工艺的研究. *红外与毫米波学报*),2004, **23**(2): 91—94.
- [11] Dong-Joo Kim, Piezoelectric and ferroelectric properties of lead zirconate titanate thin films [D]. PhD Thesis, Univ. of North Carolina State, 2001, 22.