

溅射工艺参数对PZT铁电薄膜相变过程的影响*

曾 晟 丁爱丽 仇萍荪 何夕云 罗维根

(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

摘 要

采用射频磁控溅射工艺,在(111)Pt/Ti/SiO₂/Si衬底上用PZT(53/47)陶瓷靶制备铁电薄膜.用快速光热退火炉对原位沉积的薄膜进行RTA处理.薄膜的相结构由XRD确定.通过改变氩气和氧气的比例以及衬底温度,研究了溅射气氛和衬底温度对PZT铁电薄膜结构的影响.实验表明,在不同的溅射气氛和衬底温度条件下,薄膜会经历不同的相变过程.用RT66A标准铁电测试设备测量了薄膜的铁电性能,在外加电压为5V时, $P_r=14.6\mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c=82.9\text{kV}/\text{cm}$.

关 键 词 射频磁控溅射,铁电薄膜,烧绿石相,钙钛矿相

分 类 号 O 484

1 引言

Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃(PZT)是一种钙钛矿结构的铁电材料,因具有较高的剩余极化强度,可用来制备非挥发性铁电薄膜随机存储器(FeRAM)^[1].

因为溅射工艺与半导体集成电路工艺完全相容,并且具有较好的薄膜质量,所以用溅射法制备PZT铁电薄膜一直受到人们的重视.然而,溅射工艺较复杂,其工艺参数,如溅射气压、溅射气氛、衬底温度、溅射功率、衬底与靶之间的距离、靶的结构以及靶的尺寸等,都会影响薄膜的质量.因此,有必要掌握各种工艺参数对成膜过程的影响.

在溅射工艺参数中,溅射气氛和衬底温度在成膜过程中起着重要作用. Y.S.Hwang等人^[2]发现,在衬底温度(Ts)为600°C的条件下,当溅射气氛中氩气减少、氧气增多时,薄膜中开始有ZrO₂和TiO₂生成. A.Okada^[3]指出,原位沉积的薄膜随着Ts的升高依次呈现非晶态、烧绿石相以及钙钛矿相结构. K.Hirata^[4]等人进一步指出,在非晶态与烧绿石相之间有一个温区,在此温区内原位沉积的薄膜呈现PbO+TiO的结构.

关于溅射气氛和衬底温度对PZT薄膜结构的影响,人们虽已对其进行了上述的研究,但是往往把两者分割开来.而本文综合考虑了两者对薄膜结构的影响,突出讨论了溅射过程中氧气流量对薄膜成膜机理的影响,目前有关这方面的文献报道还较少.

2 实验

采用Leybold Z550型溅射仪.以射频磁控溅射方式在(111)Pt/Ti/SiO₂/Si衬底上沉积PZT薄膜.分别改变溅射气体中氩气与氧气的比例(Ar/O₂)和衬底温度(Ts),得到原位沉积的薄膜.具体的溅射工艺参数列于表1.

* 1998-02-25收到初稿, 1998-04-15收到修改稿

用快速光热退火炉对原位沉积的薄膜进行 RTA 处理, 在退火过程中, 保持通入退火炉腔体的 O₂ 流量为 3L/min, 使薄膜处于富氧气氛中退火. 通过 X 射线衍射分析确定薄膜的相结构. 在 PZT 薄膜上用真空蒸镀工艺沉积 ϕ 0.30mm 的 Au 圆点电极, 用 RT66A 标准铁电测试设备测量薄膜的铁电性能.

表 1 溅射工艺参数
Table 1 Sputtering parameters

Target	PbZr _{0.53} Ti _{0.47} O ₃ ceramic+5% PbO
Target diamiter/mm	75
Substrate	(111)Pt/Ti/SiO ₂ /Si
Sputtering gas pressure $p/10^{-2}$ mbar	3.0
Sputtering gas ratio (Ar/O ₂)	67/33, 90/10,97/3,100/0
Substrate temperature $T_s/^{\circ}\text{C}$	175~510
RF input power/W	75
Distance between target and substrate/mm	55~58
Sputtering time/min	120

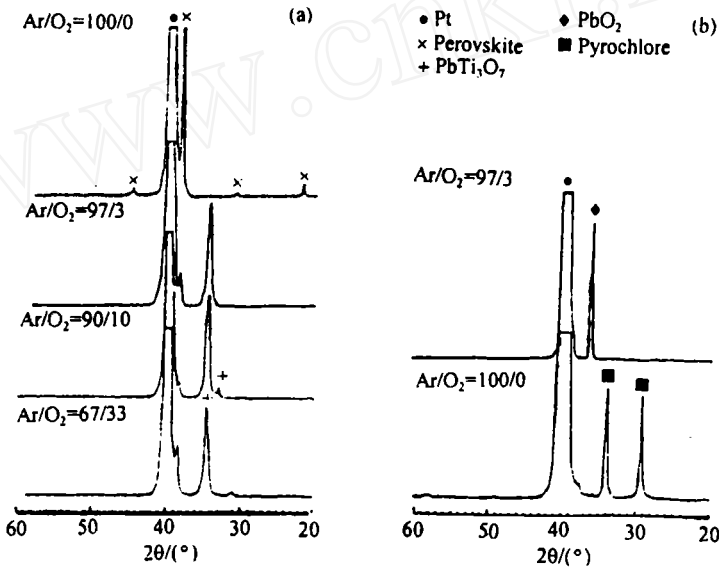


图 1 在不同的 Ar/O₂ 比条件下沉积的 PZT 薄膜的 X 射线衍射图
Fig. 1 X-ray diffraction patterns of PZT films deposited with different Ar/O₂ at 340°C
(a) Annealed at 650°C for 20 min; (b) As-deposited

3 结果和讨论

3.1 溅射气氛对薄膜结构的影响

图 1 是在维持衬底温度 $T_s=340^{\circ}\text{C}$ 的条件下, 在不同 Ar/O₂ 比气氛中溅射制备的 PZT 薄膜退火前后的 X 射线衍射图. 由图可知, 在纯氩气氛中原位沉积的薄膜, 具有 $\text{Pb}_2(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})_2\text{O}_6$

烧绿石相结构. 经退火处理后可获得完全的钙钛矿相. 而当溅射气体中含有 O_2 时, 原位沉积的薄膜的 XRD 谱上只有一个尖锐的四方 PbO_2 相的 (111) 衍射峰^[5] 并且薄膜很难经退火处理转变为完全的钙钛矿相结构, 退火后薄膜的 XRD 谱上有很强的 $PbTi_3O_7$ 衍射峰^[6].

图 2 是在含氧气氛中原位沉积的薄膜经不同条件的热处理后的 X 射线衍射图. 由图可知, 原位沉积的薄膜经 650°C 、1min 的 RTA 处理后, 薄膜中的 PbO_2 基本消失, 同时有大量的 $PbTi_3O_7$ 生成, 但钙钛矿相尚未出现. 随着退火时间的延长和退火温度的升高, PZT(111) 峰开始出现并增强, 而 $PbTi_3O_7$ 的衍射峰强度则逐渐减弱. 说明 $PbTi_3O_7$ 发生了向钙钛矿相的 PZT 转变.

综合图 1、2, 当溅射气氛为纯氩时, 由于工作气体的化学惰性, 从靶中溅射出来的 Pb、Zr、Ti 和 O 原子不会和工作气体发生反应, 它们抵衬底后在衬底的加热作用下化合生成烧绿石相沉积下来. 在后期退火处理过程中, 薄膜中的烧绿石相转变为钙钛矿相. 当溅射气氛中含有氧气时, 飞抵衬底的 Pb 原子在衬底的加热作用下与 O_2 发生反应生成 PbO_2 , 而 Zr 和 Ti 元素则以非晶氧化物的形式存在于薄膜中. 这说明在含氧气氛中, PbO_2 具有比烧绿石相更低的自由能. 在后期的退火处理过程中, PbO_2 首先与薄膜中的 Ti 的氧化物反应生成 $PbTi_3O_7$. 当延长退火时间或升高退火温度时, 薄膜中的 $PbTi_3O_7$ 逐渐向 PZT 转变. 由于 $PbTi_3O_7$ 分解为 TiO_2 和 $PbTiO_3$ 需要在 850°C 以上^[7] 并且在 XRD 谱 (图 3) 上并未出现 TiO_2 和 $PbTiO_3$ 的衍射峰, 所以 $PbTi_3O_7$ 相的逐渐减少并非是因为热分解的缘故. 我们认为, $PbTi_3O_7$ 是通过与薄膜中残留的 Pb 的氧化物, 以及薄膜中的 Zr 的氧化物共同反应生成 PZT 而发生转化的. 这种成膜过程与 C.V.R.Vasant Kumar 等人^[8] 报道有一定的共同点, 但也有一些不同之处: 首先, 他们在原位沉积的薄膜中得到的是 αPbO_2 相, 而不是四方 PbO_2 相, 这可能是由于衬底温度、靶的结构、溅射方式等具体实验条件不同所引起的; 其次, 在后期退火处理过程中, 他们认为 Ti、Zr 的氧化物将首先合成 $PbZrO_3$, 然后 Pb 的氧化物与 $PbTi_3O_7$ 反应生成 $PbTiO_3$, 最终 $PbZrO_3$ 与 $PbTiO_3$ 反应生成 PZT, 但是我们在实验中并未观测到 $PbZrO_3$ 和 $PbTiO_3$ 的形成. 然而无论是那一种成膜机制, 氧化铅都在其中起着重要的作用, 如果最终参与反应的氧化铅的量不足, 则 $PbTi_3O_7$ 就不能完全转变为 PZT. 在图 2 中, 薄膜之所以很难转变为完全的钙钛矿相, 正是由于铅的氧化物有着较高的蒸气压, 造成了薄膜在溅射沉积和 RTA 处理过程中失铅所致.

从以上的研究讨论可知, 当 $T_s=340^\circ\text{C}$ 时, 溅射气氛中氧气的存在不利于最终获得完全

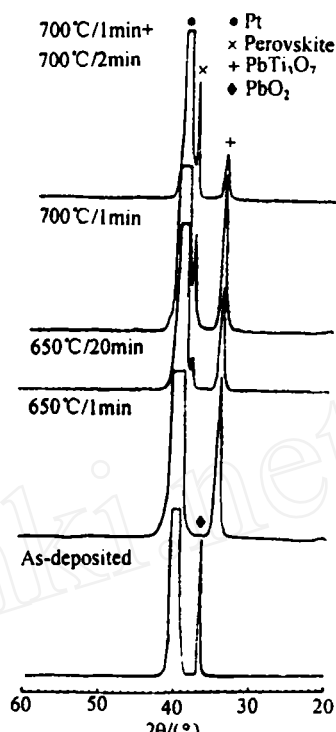


图 2 原位沉积的薄膜经过不同条件的热处理后的 X 射线衍射图

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of samples first deposited with $Ar/O_2=97/3$ at 340°C , then annealed at different conditions

钙钛矿相结构的 PZT 铁电薄膜.

3.2 衬底温度对薄膜结构的影响

在溅射工艺中, 衬底温度起着重要的作用. 一般认为, 在较低衬底温度下沉积的薄膜呈非晶态; 随着衬底温度的升高, 薄膜中开始生成烧绿石相; 当衬底温度继续升高时, 薄膜可获得完全的钙钛矿相结构^[3,9].

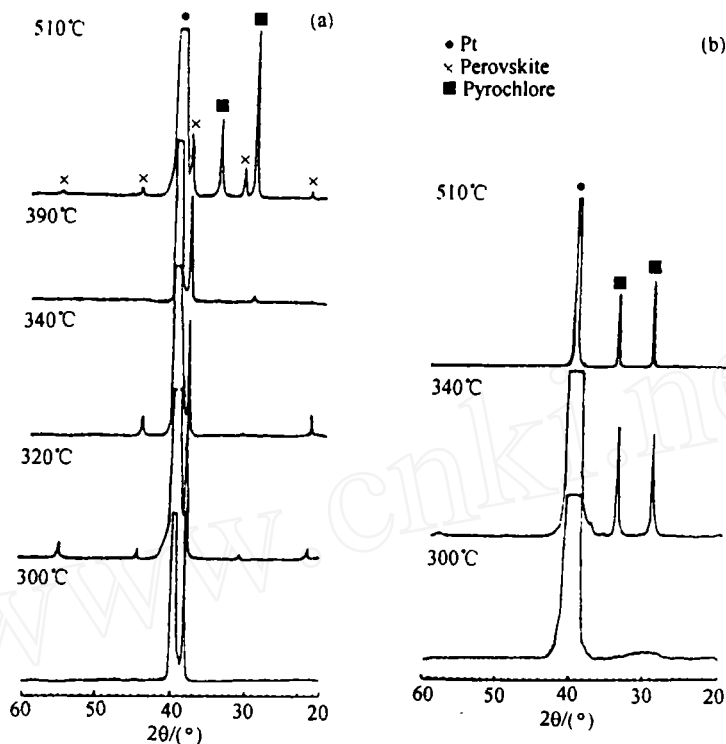


图 3 在不同衬底温度条件下沉积的薄膜退火处理前后的 X 射线衍射图

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of samples deposited with Ar/O₂=100 at different substrate temperatures

(a) Annealed at 650°C for 1 min; (b) As-deposited

在本实验中衬底温度被控制在 175~510°C 之间, 分别在 Ar/O₂=100/0 和 Ar/O₂=97/3 的条件下进行溅射, 研究了衬底温度对薄膜制备的影响.

图 3 是在纯氩气氛中溅射沉积的薄膜退火处理前后的 X 射线衍射图. 由图可知, 当衬底温度较低时 (300°C 以下), 在纯氩气氛中原位沉积的薄膜呈非晶态, 在薄膜的 XRD 谱上位于 270~350°C 之间有一非晶峰, 该峰对应的是非晶态的烧绿石相, 也可能包含有 PbTi₃O₇ 相, 该薄膜经 RTA 处理后能完全转变为钙钛矿相. 衬底温度稍高时 ($T_s=340^\circ\text{C}$), 原位沉积的薄膜中开始出现烧绿石相, 但该烧绿石相的 (222) 和 (400) 衍射峰的峰位比 JCPDS 粉末衍射卡中的记录略小^[10], 说明其相结构尚不完全, 该薄膜经 RTA 处理后, 也能完全转变为钙钛矿相. 当衬底温度继续升高时 ($T_s \leq 390^\circ\text{C}$), 薄膜中的烧绿石相得到充分生长, 具有一定的稳定性, 在经历相同条件的 RTA 处理后, 薄膜中将残留有大量的烧绿石相.

图 4 是在 $\text{Ar}/\text{O}_2=97/3$ 的气氛中溅射沉积的薄膜退火处理前后的 X 射线衍射图. 当衬底温度为 175°C 时, 原位沉积的薄膜并非是完全的非晶态, 已有烧绿石相 PbTi_3O_7 和 PbO_2 生成, 但只是极少量, 该薄膜经退火处理后能够完全转变为钙钛矿相结构. 当 $T_s=260^\circ\text{C}$ 时,

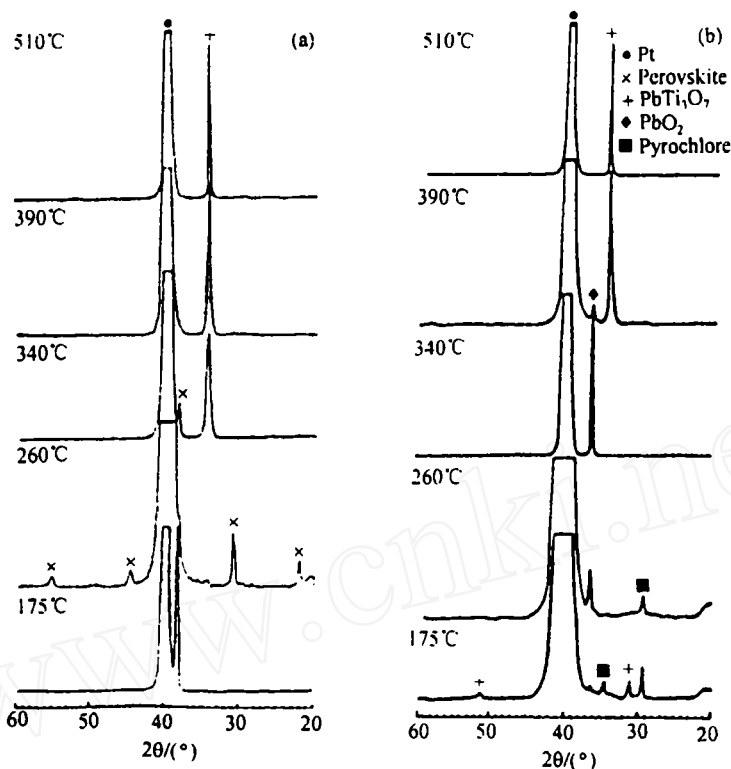


图 4 在不同衬底温度条件下沉积的薄膜退火处理前后的 X 射线衍射图
Fig. 4 X-ray diffraction patterns of samples deposited with $\text{Ar}/\text{O}_2=97/3$ at different substrate temperatures

(a) Annealed at 650°C for 20 min; (b) As-deposited

原位沉积的薄膜的 $\text{PbO}_2(111)$ 衍射峰明显增强, 烧绿石相衍射峰相对减弱, 但从相对于 $\text{Pt}(111)$ 衍射峰的强度来看, PbO_2 相在薄膜中的含量仍很少, 该薄膜经退火处理后也能够完全转变为钙钛矿相结构. 当 $T_s=340^\circ\text{C}$ 时, 原位沉积的薄膜的 XRD 谱上显示很明锐的 $\text{PbO}_2(111)$ 峰, 而无其它衍射峰, 退火后薄膜只能部分转化为钙钛矿相, 当 $T_s=390^\circ\text{C}$ 时, 原位沉积的薄膜的 $\text{PbO}_2(111)$ 峰再次变得很微弱, 出现了很强的 PbTi_3O_7 峰, 退火后薄膜的 XRD 谱中基本只有 PbTi_3O_7 相的衍射峰. 当 $T_s=510^\circ\text{C}$ 时, 退火处理前后薄膜的 XRD 谱无差别, 都只显示明锐的 PbTi_3O_7 峰.

由此可知, 当溅射气氛中含有氧气时, 在较低的衬底温度条件下, 溅射到衬底上的 Pb 原子不易与 O_2 发生反应生成 PbO_2 , 此时在原位沉积的薄膜中只有极少量的 PbO_2 , 另外还很少的烧绿石相和 PbTi_3O_7 , 而其它部分仍为非晶态. 由于衬底温度较低, 能够保证在原位沉积的薄膜中有足够量的 Pt, 经过 RTA 处理后, 薄膜即转变为钙钛矿相结构. 随着衬底

温度的升高, 溅射到衬底上的 Pb 易被氧化生成 PbO_2 , 同时抑制了烧绿石相和 PbTi_3O_7 的生成, 此时薄膜经 RTA 处理后不易或不能完全转变为钙钛矿相结构, 这是因为在较高衬底温度下溅射造成了薄膜失 Pb 的缘故. 当衬底温度高于 390°C 时, 在溅射过程中, PbO_2 在衬底上形成后将直接与 Ti 的氧化物反应生成 PbTi_3O_7 , 同时由于高的衬底温度导致了 Pb 损失的增加, 所以几乎不能经过 RTA 处理使该薄膜向钙钛矿相结构转变.

由以上的讨论可知, 当溅射气氛为纯氩时, 随着 T_s 由低到高, 原位沉积的薄膜依次呈现非晶态和烧绿石相. 这一变化规律与文献中的报道相一致, 然而, 当我们向溅射气体中通入氧气时, 将使成膜过程发生明显的变化. 首先, 薄膜必须在非常低的衬底温度以下才能呈现完全的非晶态结构, 即使 T_s 低至 175°C 时, 薄膜中仍然有少量的晶相 (烧绿石相、 PbTi_3O_7 以及 PbO_2) 形成. 这是由于 O_2 与 Pb、Zr 和 Ti 元素具有高的反应活性所致. 其次, 当 T_s 升高时, 原位沉积的薄膜不象在纯氩气氛中一样呈现烧绿石相结构, 而是在一个相当大的温度范围 (至少高至 510°C) 之内有 PbO_2 以及 PbTi_3O_7 生成. 根据本实验结果, 可以认为, 在含氧气氛中和较高的衬底温度条件下, 溅射到衬底上的 Pb 被氧化, 以 PbO_2

形式存在于原位沉积的薄膜中, 使薄膜的成膜过程与在较低衬底温度或纯氩气氛中相比有很大不同. 当 $T_s > 390^\circ\text{C}$ 时, 在原地沉积的薄膜中直接有 PbTi_3O_7 生成. 由于铅的氧化物具有较高的蒸气压, 在上述成膜过程中往往造成薄膜失铅, 使薄膜不能转变为完全的钙钛矿相结构.

3.3 电学性能

图 5 是用 RT66A 标准铁电薄膜测试设备对 PZT 薄膜样品进行的性能测试. 该样品是在纯氩气氛和 $T_s = 320^\circ\text{C}$ 的条件下制备的. 由图可知, 在外加电压等于 5V 时, 薄膜的剩余极化强度 $P_r = 14.6^\circ\text{C}/\text{cm}^2$ 矫顽场强 $E_c = 82.9\text{kV}/\text{cm}$.

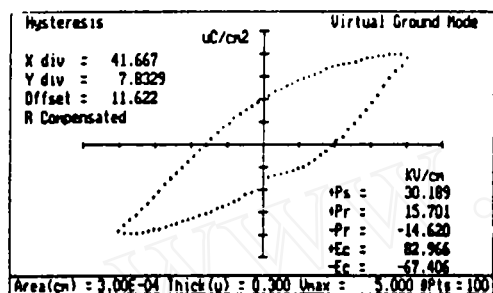


图 5 PZT 薄膜的电滞回线

Fig. 5 Hysteresis loop of PZT thin film

4 结论

1. 溅射气氛和衬底温度对 PZT 薄膜的成膜方式有极大的影响. 它们共同决定了 PZT 薄膜的成膜过程.

2. 纯氩气氛中, 衬底温度较低时溅射可获得非晶态薄膜, 容易通过 RTA 处理得到钙钛矿相结构. 衬底温度升高, 原位沉积的薄膜中的烧绿石相生长逐渐完全, 经 RTA 处理薄膜难以向钙钛矿相的转变变难.

3. 在氧氩混合气氛中, 在较低衬底温度下原位沉积的薄膜为含有少量晶相的非晶态. 易于经 RTA 处理转变为完全钙钛矿相结构. 当衬底温度升高时, 铅以四方 PbO_2 相的形式存在于原位沉积的薄膜中. 在随后的 RTA 处理过程中首先与薄膜中的钛的非晶氧化物反应生成 PbTi_3O_7 . PbTi_3O_7 再与薄膜中剩余的铅、锆和钛的氧化物反应合成 PZT. 而高的衬底温度造成溅射时薄膜失 Pb, 使反应难以完全, 最终不能获得纯钙钛矿相.

参 考 文 献

- 1 Araujo C A, McMillan L D, Melnic B M, *et al.* *Ferroelectrics*, 1990, **104**: 241-256
- 2 Hwang Y S, Paek S H. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1995, **14** (5): 322-323
- 3 Okada A. *J. Appl. Phys.*, 1978, **49** (8): 4495-4499
- 4 Hirata K, Hosokawa N, Hase T, *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, 1992, **31** (9B): 3021-3024
- 5 McClune W F. *ed.*, *Poder Diffraction File-Inorganic Volume* (Int. Centre for Diffraction Data, Swarthmore, 1986). File No. 25-447
- 6 McClune W F. *ed.*, *Poder Diffraction File-Inorganic Volume* (Int. Centre for Diffraction Data, Swarthmore, 1986). File No. 21-949
- 7 Aykan. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1968, **51**(11-12): 577-581
- 8 Vasant Kumar C V R, Pascual R, Sayer M. *J. Appl. Phys.*, 1992, **71** (2): 864-874
- 9 Iijima K, Ueda I, Kugimiya K. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, 1991, **30** (9B): 2149-2151
- 10 McClune W F. *ed.*, *Poder Diffraction File-Inorganic Volume* (Int. Centre for Diffraction Data, Swarthmore, 1986). File No. 26-142

Effect of Sputtering Parameters on Phase Transformation of PZT Thin Films

ZENG Sheng DING Ai-Li QIU Ping-Sun HE Xi-Yun LUO Wei-Gen

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

Abstract

PZT thin films were fabricated on (111)Pt/Ti/SiO₂/Si by RF magnetron sputtering with a ceramic target(PZT53/47). The as-deposited thin films were annealed with a rapid thermal annealing process. XRD was used to determine the structure of the thin films. This paper focused on the research about the influence of sputtering gas and substrate temperature on the structure of the thin films. It was found that the process of phase transformation of PZT thin films changed with the ratio of Ar to O₂ and substrate temperatures. The ferroelectric property of PZT thin films was measured by RT66A standardized ferroelectric test system. When 5V voltage was applied, the film showed a remnant polarization of 14.6 μ C/cm², and coercive field of 82.9kV/cm.

Key words RF magnetron sputtering, ferroelectric thin film, pyroclore, perovskite