

玻璃基 Pt/Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃/ITO 电容器的结构及物理性能研究

周阳¹, 程春生¹, 赵敬伟¹, 郑红芳², 赵庆勋¹, 彭英才³, 刘保亭¹

(1. 河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002; 2. 保定学院, 保定 071000; 3. 河北大学电子信息工程学院, 保定 071002)

摘要: 采用溶胶-凝胶方法在玻璃基 ITO 电极上制备了 Pt/Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃ (PZT)/ITO 电容器. 采用 X 射线衍射仪、铁电测试仪、分光光度计对其微观结构、电学性能及光学性能进行了测量. 结果表明 PZT 薄膜结晶良好, 具有 (101) 高度择优取向. 铁电电容器具有良好的保持特性和抗疲劳特性, 具有较大的剩余极化强度和电阻率, 5V 电压下的剩余极化强度和电阻率分别为 41.7 μC/cm² 和 2.5 × 10⁹ Ω · cm; 漏电流测量结果表明电压小于 0.8V 时为欧姆导电机制, 当电压大于 0.8V 时, 漏电流满足肖特基发射机制. 光学透射谱结果表明在短波范围内, PZT 表现出强吸收作用; 在长波范围内, PZT 表现为强透射, 最大透射率达到 95%.

关键词: Pt/PZT/ITO; 溶胶-凝胶法; 电学性能

中图分类号: TN104; O484

文献标识码: A

Investigation of Structural and Physical Properties of Pt/Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃/ITO Capacitors Fabricated on Glass Substrate

ZHOU Yang¹, CHENG Chun-Sheng¹, ZHAO Jing-Wei¹, ZHENG Hong-Fang²,
ZHAO Qing-Xun¹, PENG Ying-Cai³, LIU Bao-Ting¹

(1. College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China; 2. Baoding University, Baoding 071000, China; 3. College of Electronic and Information Engineering, Hebei University, Baoding 071002, China)

Abstract: Pt/Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃ (PZT)/ITO capacitors were fabricated on glass substrate, where PZT film was prepared by sol-gel method. The structural and physical properties of Pt/PZT/ITO capacitors were investigated. The microstructural, electrical and optical properties of Pt/PZT/ITO capacitors were characterized by X-ray diffraction (XRD), ferroelectric tester, UV-spectrophotometer, respectively. It is found that PZT is highly (101) oriented and well crystallized. Ferroelectric measurements indicate that Pt/PZT/ITO capacitor, measured at 5V, possesses good ferroelectric properties, such as fatigue-free characteristics, retention characteristics, large remnant polarization (41.7 μC/cm²) and high resistivity (2.5 × 10⁹ Ω · cm). The analysis of the leakage current mechanism indicates that Pt/PZT/ITO capacitor shows Ohmic-like behaviour at low voltages (<0.8V) and Schottky emission at high voltages (>0.8V). From the optical measurement, stronger absorption in shortwave and stronger transmission in longwave range are observed. The maximum value of transmission reaches 95%.

Key words: Pt/PZT/ITO; sol-gel method; electric property

铁电材料具有铁电性、压电性、电光效应、热释电效应等一系列重要的特性, 可广泛应用于微电子学和集成光学等领域^[1-4]. 近年来, 人们发现可以将具有存

储功能和非破坏读取特性的铁电材料 (例如 Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT)) 和透明薄膜晶体管结合起来开发新型的透明铁电随机存储器^[5-6]. 在透明导电氧化

收稿日期: 2009-07-14, 收到修改稿日期: 2009-10-15

基金项目: 国家 973 前期专项 (2007CB616910); 国家自然科学基金 (60876055); 河北省自然科学基金 (E2008000620, E2009000207); 教育部基金 (207013); 河北省应用基础研究计划重点基础研究 (08965124D)

作者简介: 周阳 (1979-), 男, 博士研究生. E-mail: hdzhouy@yahoo.com.cn 通讯联系人: 刘保亭, 教授. E-mail: btliu@hbu.cn

物上生长出性能良好的铁电薄膜是制备透明铁电随机存储器的关键. Lee 等^[5]在掺 Ga 的 ZnO (GZO) 导电薄膜上生长了 PZT 薄膜,研究了薄膜的微观结构和电学性能,结果表明由于 PZT 和 GZO 界面在 600℃ 发生了互扩散,在电场强度为 200kV/cm 的情况下测得的剩余极化强度仅为 4.5 μC/cm². 掺锡氧化铟 (ITO) 是一种重要的透明导电氧化物,具有电阻率较低、与铁电薄膜具有良好的附着性、良好的耐磨性及化学稳定性等优点^[7],通常用作光学透明电极. Kim 等^[8]在 ITO 薄膜上制备了 PZT 薄膜,电滞回线测量结果表明剩余极化强度为 9 μC/cm². 然而关于 Pt/PZT/ITO 电容器结构及光电性能的系统研究工作却鲜有报道.

在众多制备铁电薄膜的方法中,溶胶-凝胶法 (sol-gel) 由于具有化学计量比易控制、成分均匀、设备简单、成膜面积大等优点而被广泛应用. 本课题组曾应用 Ni-Al、Ni-Ti 等金属间化合物作阻挡层,采用 Sol-Gel 法成功地在硅衬底上生长了多晶的 PZT 氧化物铁电电容器^[9-10]. 本工作使用生长在玻璃上的 ITO 薄膜作为底电极,采用 sol-gel 方法制备了 Pt/PZT/ITO 电容器,对其微观结构、电学性能和光学性能进行了系统的实验研究.

1 实验

采用溶胶-凝胶法在 ITO/玻璃基片上制备了 PZT 薄膜. 实验前使用丙酮和酒精先后清洗基片,而后利用高纯氮气吹干. 实验采用 15% Pb 过量 Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃ 前驱体溶液,以避免由于高温氧气气氛处理过程中 Pb 挥发,导致 PZT 缺铅而影响 PZT 薄膜性能. 采用 KW-4A 型台式匀胶机实现锆钛酸铅前驱体溶液涂布于基片的表面,先以 500 r/min 的速度旋转 6s,然后经过 4000 r/min 高速旋转 40s. 使用板式炉,将匀胶后的湿膜在 350℃ 下烘烤 5min,使有机物分解、挥发. 重复匀胶、烘烤 5 次,膜厚约为 200nm. 然后将非晶的 PZT 薄膜在可控气氛退火炉中通氧退火 1h,退火温度为 550℃,升温速率为 20℃/min. 为了研究其电学性能,借助于掩膜板利用磁控溅射技术在 PZT 薄膜上制备了 Pt 上电极.

应用 D/max-PC2500 型 X 射线衍射仪研究了 Pt/PZT/ITO/玻璃的微观结构. 采用美国 Radiant Technologies, Inc 生产的铁电测试仪 (Precision LC unit) 对样品进行了电学性能的测量. 利用 WFZ-36 型紫外可见分光光度计对 PZT 薄膜的透过率进行测量.

2 结果与讨论

图 1 为样品的 XRD 图谱,在 $2\theta = 21.5^\circ$ 、 31° 、 38.3° 出现三个峰,分别对应着 PZT 薄膜 (001)、(101)、(111) 三个衍射峰. 其中 PZT (101) 衍射峰强度

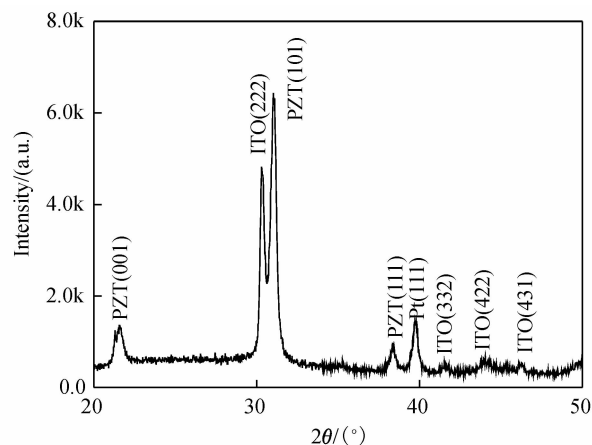


图 1 Pt/PZT/ITO/玻璃的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of Pt/PZT/ITO/Glass

远大于其它两个衍射峰,说明所制备的 PZT 薄膜沿 (101) 择优取向生长. XRD 图谱表明制备的 PZT 薄膜为无焦绿石相、完全结晶的钙钛矿结构. 除了 PZT 薄膜的三个衍射峰,还发现在 $2\theta = 30.4^\circ$ 、 41.6° 、 44° 、 46° 的位置出现四个峰,根据 In₂O₃ 的 PDF 标准图谱 (88-2160) 可知,四个峰分别是 In₂O₃ (222)、In₂O (332)、In₂O (422)、In₂O (431),而且 In₂O₃ (222) 的衍射峰远大于其它几个衍射峰,表明 ITO 薄膜为 (222) 高度择优取向的 In₂O₃ 立方结构;此外,没有发现单质 Sn 和 Sn 氧化物的特征峰,表明 Sn 元素已经进入 In₂O₃ 晶格中形成了固溶体.

不同电压下, Pt/PZT/ITO 电容器电滞回线如图 2 所示. 在 3V 电压下, PZT 电滞回线无饱和趋势,即在该电压下,不能引起 PZT 薄膜极化状态的变化. 在 5V 的电压下,样品具有较大的剩余极化强度, Pr 为 41.7 μC/cm²,电滞回线的对称性不是很好,这和上下电极不对称有关. 随着电压的增大,饱和趋势越来越

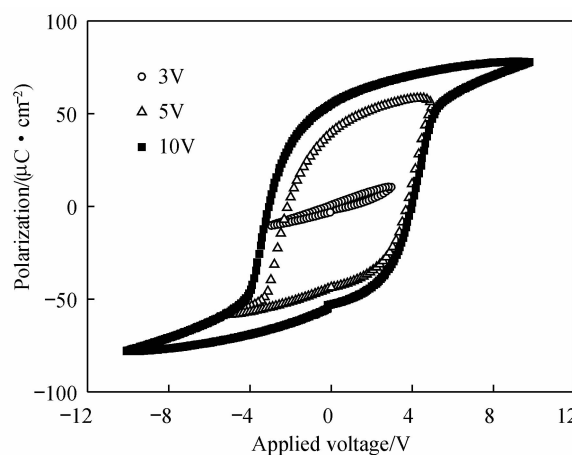


图 2 不同驱动电压下 Pt/PZT/ITO 电容器电滞回线

Fig. 2 Hysteresis loops of Pt/PZT/ITO capacitors at various voltages

明显,当电压达到 10V 时,电滞回线具有良好的对称性和饱和趋势特性,剩余极化强度为 $54.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

有效极化强度 (ΔP) 是表征铁电薄膜存储能力的一个重要参数,其定义为:翻转极化 P^* 与非翻转极化强度 P' 的差值. 图 3 给出了 ΔP 随电压变化的关系曲线. 当驱动电压低于 3V 时, Pt/PZT/ITO 电容器的极化强度几乎为 0,这是由于在该电压作用下,铁电电容器还没发生极化反转;随着驱动电压的增大,有效极化强度增长的很快;当驱动电压达到 5V 左右时,铁电电容器的有效极化强度接近饱和, ΔP 的值为 $78.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

铁电电容器应用于存储器还要求具有良好的保持特性. 图 4 为 Pt/PZT/ITO 电容器保持特性的测量结果. P^* 和 P' 由铁电测试仪直接测得. 写入脉冲电压为 -5V, 读出电压为 4V. 样品在经过 10^4s 以后,极化强度下降趋势不明显. 说明 PZT 电容器具有良好的保持特性.

铁电存储器在使用的过程中还会经历很多次的

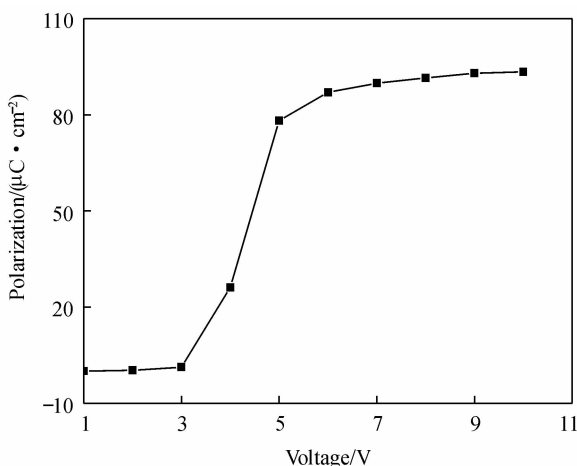


图 3 Pt/PZT/ITO 电容器 ΔP 随电压变化曲线

Fig. 3 Variation curve of ΔP of Pt/PZT/ITO capacitors vs applied voltages

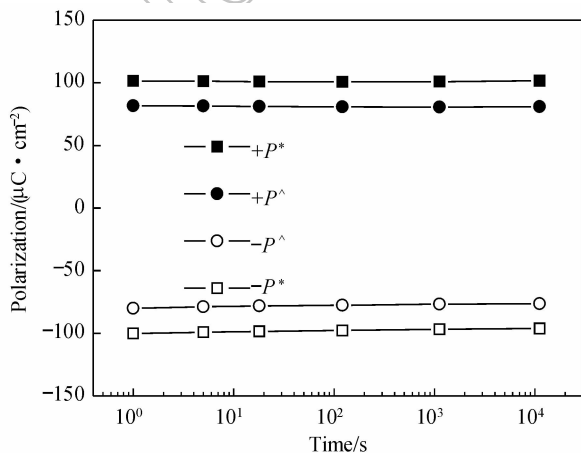


图 4 Pt/PZT/ITO 电容器保持特性曲线

Fig. 4 Retention characteristic curves of Pt/PZT/ITO capacitors

读写操作,即铁电电容器可能要经受很多次的极化翻转,因此优良的铁电薄膜还应具有良好的抗疲劳性能. 外接信号发生器提供 1MHz 的高频三角波脉冲电压使样品极化状态翻转,电压值为 $\pm 5 \text{V}$,经一定的循环次数后,由铁电测试仪测得 P^* 和 P' 的值. Pt/PZT/ITO 电容器疲劳特性测量如图 5 所示, ΔP 的值在经过 10^{10} 次翻转以后,有一定的下降. 极化翻转分为两步^[11]: (1) 反极化方向铁电畴的成核和长大引起的极化翻转; (2) 去极化场的补偿. 第一步是一个很快的过程,第二步由于需要电极、薄膜内部自由电荷的重新分布,因此相对较慢. 除了电极、薄膜内部的自由电荷参与补偿过程外,在铅基铁电体中通常存在的陷阱电荷对第二步补偿也有一定贡献. 另外,铁电薄膜中存在的一些结构缺陷(如氧空位)对疲劳有很大影响. 结构缺陷和陷阱的行为与周期性电场的频率有很大关系. 实验中采用 1MHz 高频的周期性电压,陷阱基本无响应^[11],氧空位的移动将很小^[12],因此极化电荷的补偿主要是来自电极的自由电荷. 在这种情况下,极化体积在疲劳测试的过程中不会变化很大,因此不会引起 PZT 铁电电容器的极化强度太大的变化. ΔP 的值在经过 10^{10} 次翻转以后有一定的下降主要归因于 Pt 电极与 PZT 界面的影响. PZT 电容器的疲劳主要是由于 Pt 电极与 PZT 界面处的氧空位引起,氧空位导致铁电畴的钉扎中心的形成^[13]. 另外,最新的研究结果证明, Pt 电极和 PZT 能够反应生成稳定的 $\text{Pb}_x\text{Pt}_{1-x}$, 导致 Pt/PZT 界面处非铁电层的增加^[14];在极化反转的过程中,钙钛矿结构 PZT 会产生局域的烧绿石相变^[15].

在实际应用的器件中,通过绝缘层的漏电流越小越好. 图 6(a) 为 Pt/PZT/ITO 电容器 I - V 特性曲线,在矫顽场附近,出现的峰值主要是极化引起的非线性位移电流造成的. 一个标准的铁电电容器,可看作一个电阻 R , 一个普通的电容 C 和一个铁电电容 C_f 并

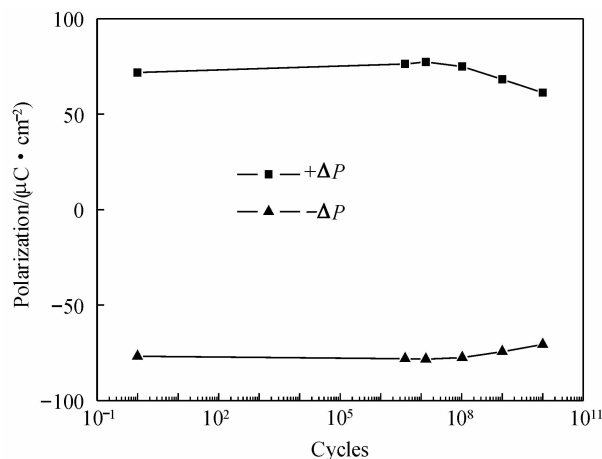


图 5 Pt/PZT/ITO 电容器疲劳特性曲线

Fig. 5 Fatigue characteristic curves of Pt/PZT/ITO capacitors

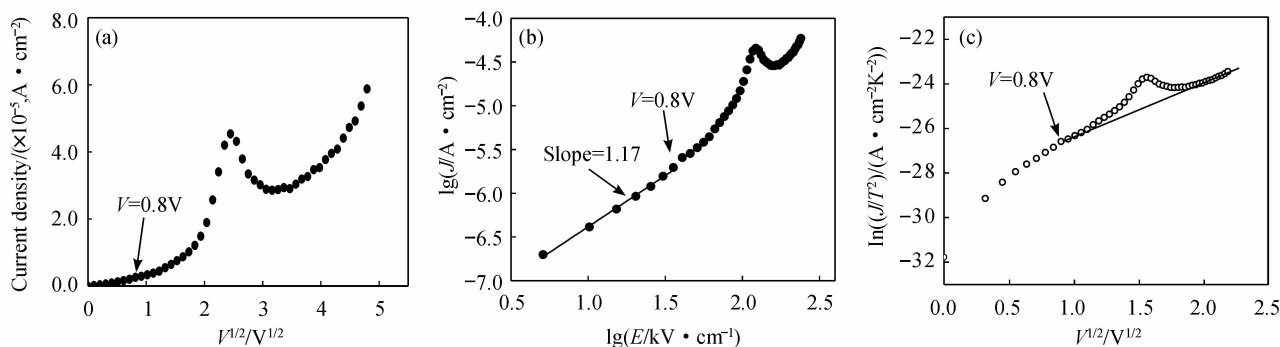


图6 (a) Pt/PZT/ITO 电容器 I - V 特性曲线; (b) $\lg J$ 和 $\lg E$ 的关系曲线; (c) $\ln(J/T^2)$ 和 $V^{1/2}$ 的关系曲线

Fig. 6 (a) I - V characteristic curve of Pt/PZT/ITO capacitors; (b) $\lg J$ - $\lg E$ curve; (c) $\ln(J/T^2)$ - $V^{1/2}$ curve

联而成. 当它们两端有电压时, 电流为这三部分电流之和: 电阻电流(漏电流) i_R 、普通电容极化电流 i_C 、铁电电容极化电流 i_F . 由于铁电测试仪(PLC 系列) I - V 测量所用的是方波, i_C 的影响可忽略. 而测试仪中虽然有保压时间抑制 i_F , 但实际样品中很难将 i_F 彻底抑制掉, 尤其是极化电流很大, 极化电荷很多时. 这样 I - V 曲线将是线性函数 i_R 和带峰值的函数 i_F 的叠加. i_F 的峰值出现在矫顽场附近, 离矫顽场越远, i_F 将迅速减小; i_R 一般随电压的增大而增大, 它们的叠加便出现如图所示的曲线. 当然, 如果电阻率很小(漏电流很大), 或极化引起的位移电流很小, 即在矫顽场附近 i_R 比 i_F 大得多, 曲线峰值将不易被观察. 从观察到峰值这一方面也说明了实验样品具有大的极化强度和较大的电阻率. 在 $\pm 5V$ 处, 电流基本为 PZT 漏电流, 其漏电流密度值 $\sim 1.0 \times 10^{-3} A/cm^2$, 计算电阻率约为 $2.5 \times 10^9 \Omega \cdot cm$.

人们研究表明, 钙钛矿结构的氧化物铁电材料主要存在三种漏电流机制^[16]: 空间电荷限制电流、Poole-Frenkel 发射、肖特基发射. 为了进一步研究不同电压的 Pt/PZT/ITO 电容器的漏电流机制, 对漏电流曲线进行了拟合. 图 6(b) 是 $\lg J$ 和 $\lg E$ 的关系, 从图中可以看出当电压小于 0.8V 时两者为线性关系, 斜率约为 1.17, 此时为欧姆导电机理. 在电压大于 0.8V 的范围内, 拟合了 $\ln(J/T^2)$ 和 $V^{1/2}$ 的关系(见图 6(c)). 结果表明除了矫顽场附近极化引起的非线性位移电流造成峰值外, 两者的关系为线性关系. 对于界面限制的肖特基发射, 穿过肖特基势垒的电流密度和电压的关系满足: $J_s = AT^2 \exp - \left[\frac{\Phi}{k_B T} - \frac{1}{k_B T} \left(\frac{q^3 V}{4\pi\epsilon_0 K d} \right)^{1/2} \right]$, 其中 A 是理查森常数, Φ 为肖特基势垒高度, k_B 是玻尔兹曼常数, K 是薄膜的介电常数, d 是样品的厚度, T 是绝对温度. 从上式可以看出, 对于界面限制的肖特基发射, $\ln(J/T^2)$ 和电压 V 的平方根成正比关系. 因此, 当电压大于 0.8V 时, 漏电流机制为界面限制的肖特基发射. 这与 Shin 等^[17]、

Pham 等^[18]的报道结果一致.

以 ITO/玻璃的透射率为标准(100%), 对 PZT/ITO/玻璃的透射率进行了测量, 如图 7 所示. 透射谱表明在短波范围内, PZT 表现出较强的吸收能力, 透射率在 375nm 时小于 45%. 随着波长的增大, 薄膜的透射率呈现摆动式的增大, 这种摆动式行为主要是光在 PZT-ITO 和 PZT-空气两界面间反射干涉的结果^[19]. PZT 在可见近红外波段具有良好的透光性, 最大透射率达到 95%.

3 结论

在透明的玻璃基 ITO 电极上制备了 PZT 薄膜, 构造了 Pt/PZT/ITO 电容器. 利用 XRD、铁电测试仪和分光光度计对其结构、电学性能及光学性能进行了研究. 结果表明 PZT 薄膜(101) 高度择优取向生长; 5V 的电压下剩余极化强度为 $41.7 \mu C/cm^2$; 样品具有良好的保持性能和抗疲劳特性; PZT 具有较大的电阻率, 5V 时为 $2.5 \times 10^9 \Omega \cdot cm$. 在短波范围内, PZT 表现出强吸收作用, 在长波范围内 PZT 表现为强透射,

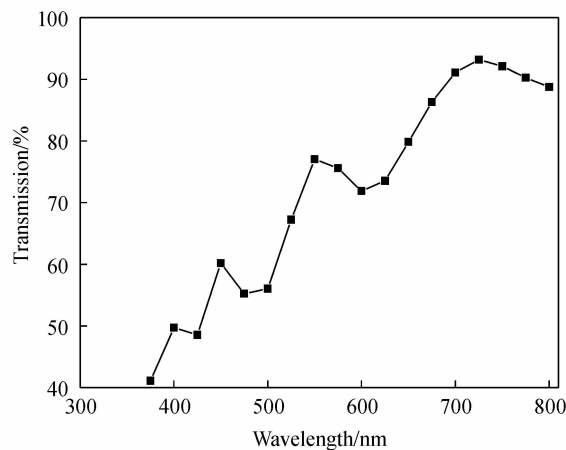


图7 PZT 薄膜的光学透射谱

Fig. 7 Optical transmission spectrum of PZT film

最大透射率达到95%.

参考文献:

- [1] Muller Ch, Menou N, Barrett R, *et al.* Nondestructive microstructural diagnostic of integrated ferroelectric capacitor arrays: Correlation with electrical characteristics. *J. Appl. Phys.*, 2006, **99**(5): 054504-1-5.
- [2] Shim S I, Kim S I, Kim Y T, *et al.* Operation of single transistor type ferroelectric random access memory. *Electron. Lett.*, 2004, **40**(22): 1397-1398.
- [3] Lee S H, Esashi M. Characteristics on PZT ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$) films for piezoelectric angular rate sensor. *Sensors and Actuators A*, 2004, **114**(1): 88-92.
- [4] Hu S H, Meng X J, Hu G J, *et al.* Preparation and optical waveguide property of metal alkoxide solution-derived $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ thick films. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(18): 3609-3611.
- [5] Lee K B, Lee K H, Ju B K. Preparation of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.35}\text{Ti}_{0.65})\text{O}_3$ films on conducting oxide Ga-doped ZnO films for transparent ferroelectric thin-film transistors. *Integrated Ferroelectrics*, 2006, **84**: 159-168.
- [6] Titkov I, Pronin I, Delimova L, *et al.* Ferroelectric field-effect transistor based on transparent oxides. *Thin Solid Film*, 2007, **515**(24): 8748-8751.
- [7] Peng D L, Jiang S R, Xie L. Study on the gas-sensitive effect of CdIn_2O_4 thin films. *Physica Status Solidi (a)*, 1993, **136**(2): 441-446.
- [8] Kim H M, Ahn J S, Lee K H, *et al.* Optimized ferroelectric PZT films deposited on various transparent conducting oxides for ferroelectric transparent thin-film transistors. *J. Korean Phys. Soc.*, 2007, **50**(6): 1740-1744.
- [9] Liu B T, Cheng C S, Li F, *et al.* Ni-Al diffusion barrier layer for integrating ferroelectric capacitors on Si. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(25): 252903-1-3.
- [10] Liu B T, Yan X B, Zhang X, *et al.* Barrier performance of ultrathin Ni-Ti film for integrating ferroelectric capacitors on Si. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**(14): 142908-1-3.
- [11] Pintilie L, Vrejoiu I, Hesse D, *et al.* Polarization fatigue and frequency-dependent recovery in $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ epitaxial thin films with SrRuO_3 electrodes. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(10): 102908-1-3.
- [12] Zafar S, Jones R E, Jiang B, *et al.* Oxygen vacancy mobility determined from current measurements in thin $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ films. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**(2): 175-177.
- [13] Scott J F, Dawber M. Oxygen-vacancy ordering as a fatigue mechanism in perovskite ferroelectrics. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**(25): 3801-3803.
- [14] Chen Y, McIntyre P C. Effects of chemical stability of platinum/lead zirconate titanate and iridium oxide/lead zirconate titanate interfaces on ferroelectric thin film switching reliability. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**(23): 232906-1-3.
- [15] Lou X J, Zhang M, Redden S A T, *et al.* Local phase decomposition as a cause of polarization fatigue in ferroelectric thin films. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **97**(17): 17760-1-4.
- [16] Zubko P, Jung D J, Scott J F. Electrical characterization of $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ capacitors. *J. Appl. Phys.*, 2006, **100**(11): 114113-1-7.
- [17] Shin J C, Hwang C S, Kim H J, *et al.* Leakage current of sol-gel derived $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ thin films having Pt electrodes. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**(21): 3411-3413.
- [18] Pham M T N, Boukamp B A, Bouwmeester H J M, *et al.* Microstructural and electrical properties of nanocomposite PZT/Pt thin films made by pulsed laser deposition. *Ceramics International*, 2004, **30**(7): 1499-1503.
- [19] Chopra S, Sharma S, Goel T C, *et al.* Electrical and optical properties of sol-gel derived Ca-modified PbTiO_3 thin films. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, **91**(1): 161-165.