

文章编号: 1000-324X(2005)01-0163-06

MOD 法制备的 $\text{Pb}_{0.985}\text{La}_{0.01}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ 铁电薄膜的晶型结构及铁电性能

马建华, 孟祥建, 孙璟兰, 褚君浩

(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: 采用金属有机分解法 (MOD) 在 LNO(100)/Si 衬底上制备了 $\text{Pb}_{0.985}\text{La}_{0.01}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ (PLZT) 铁电薄膜. 在薄膜的快速退火过程中, 增加了一个中间温度预退火过程, 并研究了该过程对薄膜晶型结构和铁电性能的影响. 结果发现, 中间温度预退火过程可以影响薄膜对晶型结构的选择. 没有中间温度预退火过程的薄膜, 显示出 (100) 择优取向; 而经中间温度预退火的薄膜则表现为随机取向. 对薄膜铁电性能的研究表明, 没有中间温度预退火过程的薄膜的铁电性能较差, 经 380°C 预退火的薄膜显示出最佳的铁电性能. 晶型结构取向和缺陷是影响 PLZT 薄膜铁电性能的两个主要因素.

关 键 词: PLZT 薄膜; 中间温度预退火; 晶型结构; 铁电性能

中图分类号: TB 43 **文献标识码:** A

1 引言

$\text{Pb}_{1-1.5x}\text{La}_x(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ (PLZT) 铁电薄膜由于具有优良的铁电、热释电、压电等特性, 在存储器、微传感器、红外探测器、微机械等领域具有广泛的应用. PLZT 薄膜的制备方法一般有磁控溅射、激光脉冲沉积等物理方法, 也有溶胶-凝胶、金属有机分解 (MOD) 等化学溶液方法. 化学溶液方法由于具有合成温度低、化学计量比容易控制、均匀、适合大面积薄膜制备以及成本低等优点^[1,2], 越来越受到人们的重视.

对于由化学溶液法制备的铁电薄膜, 其结构和性能与薄膜的制备条件密切相关. Sun-Yuan Chen 等研究了升温速率对 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT) 体系薄膜结构取向性的影响^[2~5], Schwartz 等研究了前驱体溶液的制备条件对薄膜晶化的影响^[6], 他们都以 Pt 作为底电极. Pt 由于具有低电阻率和高热稳定性, 是制备电极的首选材料, 然而采用 Pt 作为铁电薄膜的电极材料, 极化疲劳严重. 近来的研究表明, 采用 LaNiO_3 (LNO) 等导电氧化物薄膜代替 Pt 作为下电极可以显著的改善疲劳特性^[7]. 为满足未来铁电薄膜与半导体的集成, 铁电薄膜的晶化过程一般采用快速退火 (RTA) 的方式, 以避免长时间高温退火对半导体器件的损害. 到目前为止, 关于快速退火条件对沉积在 LNO 电极上的 PLZT 铁电薄膜晶型结构和铁电性能影响的报道并不多见.

收稿日期: 2003-12-04, 收到修改稿日期: 2004-02-11

基金项目: 国家自然科学基金 (60221502, 60223006); 上海市 A-M 基金 (0306)

作者简介: 马建华 (1978-), 男, 博士研究生. E-mail: mjhling@mail.sitp.ac.cn

本文采用 MOD 方法在 LNO(100)/Si 衬底上制备了 PLZT 薄膜, 在 PLZT 薄膜的快速热处理过程中加入一个中间温度预退火过程, 研究了该过程对薄膜晶型结构和铁电性能的影响。

2 实验过程

以醋酸铅 ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、硝酸镧 ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)、硝酸锆 ($\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、钛酸丁酯 ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$) 为原料, 乙二醇甲醚 ($\text{HOCH}_2\text{OCH}_3$) 为溶剂, 乙酰丙酮 ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$) 为稳定剂, 配制 $\text{Pb}_{0.985}\text{La}_{0.01}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ 前驱体溶液。以上物质的摩尔比为 $0.985(1+10\%):0.01:0.4:0.6:30:2$, 取铅过量 10% 是为了补偿热处理过程中铅挥发。将醋酸铅、硝酸锆和硝酸镧的混合物在 80°C 真空干燥 1h, 以除去结晶水; 接着加入乙二醇甲醚和乙酰丙酮, 在 80°C 回流溶解; 溶解毕, 加入钛酸丁酯; 然后经 122°C 蒸馏除去反应副产物, 最后通过添加或蒸馏部分溶剂将前驱体溶液的摩尔浓度调节为 0.3mol/L 。在镀膜之前, 将溶液用 0.2mm 孔径的过滤器过滤, 以除去前驱体溶液在配置过程中可能引入的灰尘。

采用化学溶液法首先在 Si 衬底上沉积厚度约为 200nm 的具有高度 (100) 取向的 LNO 底电极, 详细制备过程参见文献 [8]。在 LNO(100)/Si 基片上, 采用旋涂法制备 PLZT 薄膜, 旋涂速率为 4000r/min , 时间为 20s 。薄膜的热处理过程在一个快速退火炉中进行。薄膜首先经 200°C 热处理 300s , 以除去有机溶剂; 然后是中间温度预退火过程, 时间为 300s ; 最后, 650°C 退火 300s 晶化薄膜。以上各温度段间的升温时间均为 5s 。重复上述过程 8 次, 可得到厚度约 300nm 的 PLZT 薄膜。对于预退火温度, 分别取 300 、 350 、 380 和 420°C ; 作为对比, 同时制备了没有中间温度预退火过程的薄膜。

采用 X 射线衍射 (XRD) 表征了 PLZT 薄膜的晶型结构; 采用 RT66A 测试系统和 HP4194A 阻抗分析仪研究了 Pt/PLZT/LNO 电容器结构的铁电性能, 其中 Pt 顶电极采用标准光刻和直流溅射技术制备, 面积为 $1 \times 10^{-4}\text{cm}^2$ 。

3 实验结果和讨论

采用含三个温度段的 RTA 过程对 MOD 法制备的 PLZT 薄膜进行了热处理。第一温度段 (室温 $\sim 200^\circ\text{C}$) 仅仅伴随着膜内有机成分的分解、挥发, 第三温度段 (中间温度 $\sim 650^\circ\text{C}$) 是在第二温度段即中间温度预退火过程完成的基础上使薄膜晶化为钙钛矿结构, 因此可以预料中间温度预退火过程会影响到薄膜的晶化行为。图 1 示出了没有中间温度预退火过程以及 300 、 350 、 380 和 420°C 预退火的 PLZT 薄膜的晶型结构。有中间温度预退火过程的样品显示了完全的钙钛矿结构, 除 300°C 预退火的薄膜是微弱的 (100) 择优取向外, 其余样品都为随机取向; 同时经 380°C 预退火的薄膜的 (100) 衍射峰相对强度最小。对于没有中间温度预退火过程的薄膜, 除具有 (100) 择优取向的钙钛矿结构外, 还含有少量杂相, 这些杂相可能是 Pb 的一些化合物 [3]。

在 Si(100) 衬底上沉积的 LNO 薄膜具有高度的 (100) 取向 (图 1), 由 XRD 衍射图谱可读出 LNO(100) 的晶面间距约为 0.38nm , 而 PLZT(100) 的晶面间距约为 0.40nm , 二者具有较小的晶格失配度, 因此 PLZT 薄膜在晶化过程中将受到 LNO(100) 的影响, 在适当的条件下 PLZT 将沿 (100) 晶面生长。与此同时, 薄膜在热处理过程中, 必然有烧绿石相存在并最终

转变为钙钛矿相这一过程. 由于烧绿石相是一个中间过渡相, 没有特殊的结构 [2], 在一定条件下, PLZT 薄膜将在这些烧绿石相上生长为同粉末类似的随机取向钙钛矿结构. 对于没有中间温度预退火过程的 PLZT 薄膜, 虽然在整个热处理过程中也存在烧绿石相, 但烧绿石相存在的时间极短 ($200\sim 650^\circ\text{C}$ 的升温时间仅为 5s), 因此薄膜在高温晶化过程中主要受到 LNO(100) 衬底取向的影响, 择优生长为 (100) 取向; 同时, XRD 显示了一些杂相, 这些可能是直接高温晶化过程中由于薄膜有机成分分解不均匀而导致的非钙钛矿组分的含 Pb 化合物. 对于 300°C 预退火的薄膜, 由于预退火温度较低, 不会形成大量烧绿石相, 在其后高温晶化过程中将不能克服 LNO(100) 衬底的影响而沿着 (100) 晶面择优生长, 表现为微弱的 (100) 择优取向. 而对于有较高温度预退火过程的样品, 如 350 、 380 和 420°C , 在中间温度预退火过程中将形成较多含量的烧绿石相, 薄膜在高温晶化过程中将克服 LNO(100) 衬底的影响而主要受到烧绿石相的影响, 生长为同粉末类似的随机取向钙钛矿结构. 比较分别经 350 、 380 和 420°C 预退火的薄膜还发现, 380°C 预退火的薄膜的 (100) 衍射峰相对强度最小, 这说明 380°C 预退火的样品受 LNO 衬底的影响最小, 过高或过低的预退火温度将加强 LNO 衬底的影响.

PLZT 薄膜的铁电性能与晶型结构密切相关. 对于 Zr/Ti 为 40/60 的 PZT 体系薄膜, 自发极化沿 c 轴, 即 (001) 方向. 可以预料, 随机取向的薄膜比 (100) 择优取向的薄膜含有更多的 (001) 成分. 因而, 随机取向的薄膜应显示出优于 (100) 择优取向薄膜的铁电性能. 为此, 我们测量了薄膜的极化和介电特性.

表 1 不同中间温度预退火过程的 PLZT 薄膜的剩余极化 P_r 和矫顽场 E_c

Table 1 Remnant polarization P_r and coercive field E_c of PLZT thin films with different intermediate pre-annealing process

| | Without | 300°C | 350°C | 380°C | 420°C |
|--------------------------------------|---------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| $P_r/\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ | 6.8 | 7.1 | 9.0 | 9.7 | 8.8 |
| $E_c/\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ | 86 | 71 | 69 | 72 | 73 |

图 2 比较了不同中间温度预退火过程的 PLZT 薄膜的电滞回线, 表 1 列出了相应的剩余极化 (P_r) 及矫顽场 (E_c) 数值. 没有热解过程的样品的极化性能较差, 表现为 E_c 很高而 P_r 较小. 对于有中间温度预退火过程的样品, 随热解温度的升高, P_r 先增大后减小, 同时 E_c 变化不明显. 380°C 预退火的薄膜具有最好的极化性能, 在约 $330\text{kV}/\text{cm}$ 的电场强度下, 其剩余极化和矫顽场分别约为 $9.7\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 $72\text{kV}/\text{cm}$.

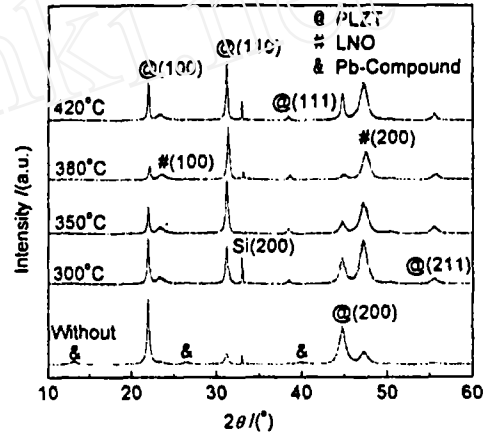


图 1 不同中间温度预退火过程的 PLZT 薄膜的晶型结构

Fig. 1 Crystalline structure of PLZT thin films with different intermediate pre-annealing process

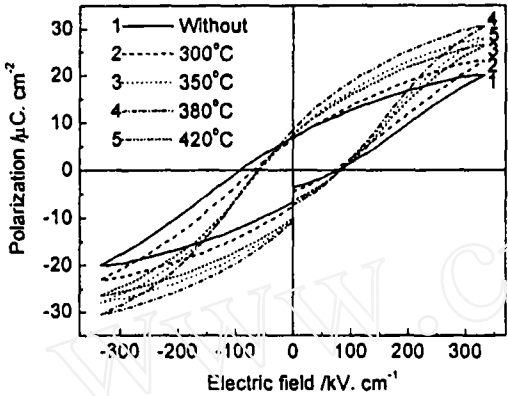


图 2 不同中间温度预退火过程的 PLZT 薄膜的电滞回线

Fig. 2 Hysteresis loops of PLZT thin films with different intermediate pre-annealing process

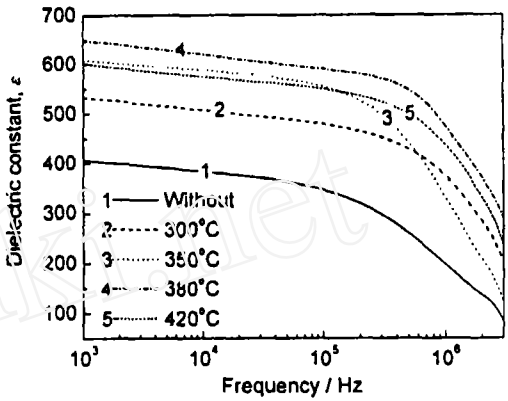


图 3 不同中间温度预退火过程的 PLZT 薄膜的介电频谱

Fig. 3 Dielectric constant as a function of frequency for PLZT thin films with different intermediate pre-annealing process

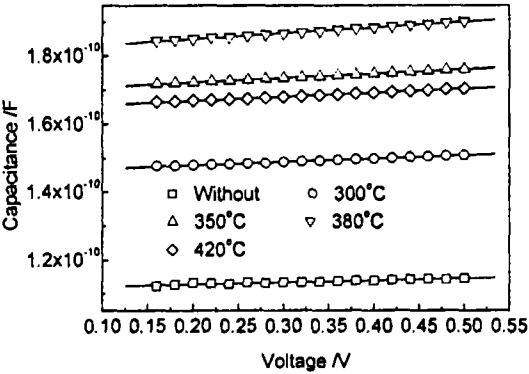


图 4 不同中间温度预退火过程的 PLZT 薄膜的电容—交流小信号电压特性

Fig. 4 Capacitance dependence of ac voltage for PLZT thin films with different intermediate pre-annealing process

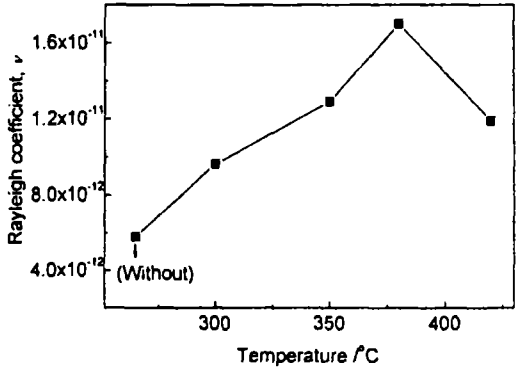


图 5 不同中间温度预退火过程的 PLZT 薄膜的瑞利系数比较

Fig. 5 Rayleigh coefficient ν of PLZT thin films with different intermediate pre-annealing process

表 2 不同中间温度预退火的 PLZT 薄膜在 10kHz 处的介电常数 ϵ

Table 2 Dielectric constant ϵ of PLZT thin films with different intermediate pre-annealing process at a frequency of 10kHz

| Temperature/°C | Without intermediate pre-annealing | 300 | 350 | 380 | 420 |
|----------------|------------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| ϵ | 383 | 508 | 589 | 621 | 576 |

图 3 显示了不同中间温度预退火过程的 PLZT 薄膜的介电频谱, 其中交流小信号电压为 0.2V. 由图可见, 介电常数随频率的增加而下降, 在介电常数变化平缓的区域, 没有中间温度预退火过程的薄膜的介电常数最小; 对于不同中间温度预退火过程的薄膜, 随预退火温度的升高, 介电常数先增大后减小, 380°C 预退火的薄膜具有最大的介电常数. 表 2 列

出了 10kHz 处不同热处理过程得到的 PLZT 薄膜的介电常数, 380°C 预退火的薄膜的介电常数约为 621. 由图 3 还可以发现, PLZT 薄膜的弛豫频率 (即介电常数开始急剧衰减的频率) 也不同. 影响弛豫频率的原因还不是很清楚, 可能与薄膜内的缺陷有关.

为了进一步揭示影响薄膜铁电性能的原因, 我们利用瑞利定律研究了不同中间温度预退火过程的 PLZT 薄膜中的缺陷浓度. 铁电薄膜中的缺陷浓度可由瑞利定律 (Rayleigh law) 定性描述^[9,10]:

$$\varepsilon_f = \varepsilon_i + \nu E_f \quad (1)$$

式中 ε_f 为铁电薄膜的介电常数, E_f 为对薄膜施加的电场强度, ε_i 为初始介电常数, ν 为瑞利系数. 瑞利定律指出, 瑞利系数 ν 与缺陷浓度定性成反比. 图 4 显示了不同中间温度预退火过程的 PLZT 薄膜的电容—交流小信号电压特性, 其中测试频率为 10kHz. 因为介电常数和电场强度分别正比于电容和交流小信号电压, 因此将电容—交流小信号电压拟合成直线取其斜率即为瑞利系数. 图 5 示出了瑞利系数 ν 随预退火温度的变化趋势. 可见, 没有中间温度预退火过程的薄膜的缺陷浓度最大; 对于有中间温度预退火过程的薄膜, 随预退火温度的升高, 薄膜的缺陷浓度先增大后减小, 380°C 预退火的薄膜具有最低的缺陷浓度. 图 1 显示, 没有中间温度预退火过程的样品含有一些与 Pb 相关的化合物杂相^[3], 这是薄膜缺陷的一个组成部分; 而有中间预退火过程的, 则是具有铁电性能的完全钙钛矿结构. 同时薄膜中的缺陷还包括在热处理过程中形成的 Pb^{2+} 空位、 O^{2-} 空位等^[11]. 这些缺陷可以作为铁电畴的钉扎中心. 在畴钉扎中心处, 极化是不连续的, 缺陷将诱导出与薄膜主要极化方向相反的退极化场, 进而使薄膜的自发极化强度减弱、介电常数下降. 因此, 缺陷浓度低的薄膜将具有好的极化和介电特性. PLZT 薄膜中的缺陷浓度随中间温度预退火过程的变化规律很好的符合了图 2 和 3 的测试结果. 由此可以认为, 薄膜中的缺陷也是影响薄膜铁电性能的一个重要因素.

4 结论

中间温度预退火过程可以影响 PLZT 铁电薄膜对晶型结构的选择. 没有中间温度预退火过程的薄膜, 由于受到 LNO 高度 (100) 取向性的影响, 显示出 (100) 择优取向; 而经较高中间温度预退火的薄膜则显示为随机取向, 这主要与中间温度预退火过程中形成的烧绿石中间过渡相有关, 烧绿石结构有助于薄膜随机取向生长. 对薄膜的铁电性能研究表明, 没有中间温度预退火过程的薄膜的铁电性能很差, 而经 380°C 预退火的 PLZT 薄膜显示了最佳的铁电性能, 在约 330kV/cm 的电场强度下, 其剩余极化和矫顽场分别约为 $9.7\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 72kV/cm, 在 10kHz 处的介电常数约为 621. 有两个主要因素影响 PLZT 薄膜的铁电性能: 一是薄膜的晶型结构, 由于 Zr/Ti 为 40/60 的 PLZT 薄膜自发极化方向沿 c 轴, 随机取向的薄膜比 (100) 择优取向的薄膜含有更多的 c 轴取向成分, 因此随机取向的薄膜显示出更好的铁电性能; 二是薄膜内的缺陷, 有中间温度预退火过程的薄膜是完全的钙钛矿结构, 含较少的缺陷, 缺陷浓度低的薄膜显示了好的铁电性能. 实验同时表明, 适当的中间温度预退火过程对于获得铁电性能优良的 PLZT 铁电薄膜是非常必要的.

参考文献

- [1] 王根水, 赖珍荃, 于 剑, 等. 红外与毫米波学报, 2002, 21(1): 37-40.
- [2] Chen S Y, Chen I W. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, 81(1): 97-105.
- [3] Chen S Y, Chen I W. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, 77(9): 2332-2336.
- [4] Chen S Y, Chen I W. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, 77(9): 2337-2344.
- [5] Chen S Y, Chen I W. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, 36: 4451-4458.
- [6] Schwartz R W, Voigt J A, Tuttle B A, et al. *J. Mater. Res.*, 1997, 12(2): 444-456.
- [7] Meng X J, Sun J L, Yu J, et al. *Appl. Phys. A*, 2001, 73: 323-325.
- [8] Meng X J, Sun J L, Yu J, et al. *Applied Surface Science*, 2001, 171: 68-70.
- [9] Sun J L, Chen J, Meng X J, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 80(19): 3584-3586.
- [10] Boser O. *J. Appl. Phys.*, 1987, 62(4): 1344-1348.
- [11] Dimosm D, Schwartz R W, Lockwood S J. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, 77(11): 3000-3005.

Crystallinity and Ferroelectricity of MOD-derived $\text{Pb}_{0.985}\text{La}_{0.01}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ Thin Films

MA Jian-Hua, MENG Xiang-Jian, SUN Jing-Lan, CHU Jun-Hao

(National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract: $\text{Pb}_{0.985}\text{La}_{0.01}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PLZT) thin films were deposited onto LNO(100)/Si substrates by metal-organic decomposition (MOD) technique. An intermediate pre-annealing process was added into the rapid thermal anneal (RTA) process to treat the films. Effects of intermediate pre-annealing process on crystallinity and ferroelectricity were investigated. The results show that the intermediate pre-annealing process can affect the selection of crystalline texture. PLZT thin film without intermediate pre-annealing process displays (100)-preferential orientation. However, PLZT thin films with intermediate pre-annealing process show random orientation. PLZT thin film without intermediate pre-annealing process shows the worse ferroelectricity. PLZT thin film with intermediate pre-annealing process of 380°C displays the best properties. The ferroelectricity is mainly attributed to both the crystallinity and the defects in the PLZT thin films.

Key words PLZT thin films; intermediate pre-annealing process; crystallinity; ferroelectricity