

# 金属有机化学气相沉积法制备 钛酸铅铁电薄膜\*

孙 力 陈延峰 于 涛 闵乃本

(南京大学固体微结构国家重点实验室, 微结构科学技术高等研究中心, 南京 210093)

姜晓明 修立松

(中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室, 北京 100039)

(1995 年 6 月 29 日收到; 1995 年 9 月 14 日收到修改稿)

利用低压 MOCVD 工艺分别在(001)取向的  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  和重掺杂硅单晶衬底上制备  $\text{PbTiO}_3$  铁电薄膜, 并通过 X 射线衍射谱对薄膜的微结构进行分析. X 射线  $\theta-2\theta$  扫描显示硅衬底上得到了  $\text{PbTiO}_3$  多晶薄膜, 另两种衬底上得到了择优取向的  $\text{PbTiO}_3$  薄膜.  $\text{LaAlO}_3$  衬底上的  $\text{PbTiO}_3$  薄膜有  $a$  和  $c$  两个取向, 也就是薄膜中存在着  $90^\circ$  畴结构, 而生长在  $\text{SrTiO}_3$  衬底上的  $\text{PbTiO}_3$  薄膜中只存在  $c$  方向的择优取向. 由于薄膜的尺度效应, 发现  $c$  轴晶格常数与块材相比均缩短. X 射线的  $\varphi$  扫描验证了后两类薄膜的外延特性, 利用同步辐射的高强度和高分辨率用摇摆曲线方法研究了这两种外延薄膜的品质, 进一步证明了  $\text{SrTiO}_3$  衬底上的  $\text{PbTiO}_3$  薄膜的单畴特性. 利用重掺杂的硅衬底作底电极, 测量显示直接生长于硅衬底上的  $\text{PbTiO}_3$  多晶薄膜具有良好的铁电性能.

PACC: 6855; 7780

## 1 引 言

铁电材料作为一种在一定温度范围内存在着自发极化且其方向可随外电场作用反向的特殊压电体, 其光电、热电、压电和非线性光学性质被广泛地应用于各种光、声、电器件中. 80 年代以来随着微电子技术和薄膜制备技术的发展, 铁电材料的应用开始由大块材料向薄膜转移. 铁电薄膜的主要应用表现在以下几个方面. 1) 利用铁电体在一定温度范围内存在的、由自发极化导致的与磁滞回线相类似的电滞回线, 可以制造铁电存取存储器 (FRERAM) 和铁电场效应管 (FEFET)<sup>[1]</sup>, 用它们制成的计算机用存储器与现在通用的传统磁性材料存储器相比, 具有存储密度大、存取速度快、运行电压低、抗辐照能力强、工作温度范围广、化学稳定性好和非易失性等特点, 这是铁电薄膜最重要的一个应用领域<sup>[2]</sup>. 2) 将铁电薄膜引入到半导体硅或砷化镓衬底上可以制备新一代高灵敏度、高稳定性的压电传感器, 它具有体积小和易集成化的特点. 3) 用硅衬底上制备的锆钛酸铅 (PZT) 和钛酸

\* 国家高技术研究发展计划资助的课题.

铅( $\text{PbTiO}_3$ )铁电薄膜制成的红外探测器具有可在室温下工作的突出优点,而且体积较小、灵敏度高、稳定性好、抗干扰能力强。另外,利用铁电体的大介电常数可以制造优良的光波导器件;利用其高压电系数可以制造表面声波器件(SAW)<sup>[3]</sup>,包括换能器、滤波器和谐振器;某些铁电体的多畴结构会导致非线性效应的增强,可用于激光倍频器件和光参量器件的研制。文献[4]还提出了利用铁电体自发极化的空间调制制备声学超晶格的理论模型。

随着异质结构(heterostructure)、量子阱和量子线(quantum well and quantum wire)、超晶格(superlattice)的发明,新的物理效应被不断揭示,使制膜技术已不再局限于材料的表面改性等传统领域,而成为实现材料设计、合成人工调制微结构材料、发展新型器件的关键技术之一。在已有的几十种制膜方法中,金属有机化学气相沉积(MOCVD)作为一种可实现原子层控制的外延生长成膜方法,可以在较低的温度下,以较高的沉积速率制备大面积、具有精确化学计量比的薄膜,而且薄膜取向性好、层间界面尖锐,有利于多层膜和超晶格的生长。

在罗息盐型、KDP型、TGS型和氧化物型(包括钙钛矿和变形钙钛矿型)四种类型的铁电晶体中,钙钛矿型晶体由于不溶于水、硬度大、居里温度高,而比前三种更具优越性,是当前研究的重点。其中钛酸铅( $\text{PbTiO}_3$ )又有较高的居里温度(490℃)和较大的自发极化强度(0.75C/m<sup>2</sup>),特别是它的介电常数较小,使用它制备的亚微米铁电存储元件的驱动电压仅为1-3V,可与硅集成电路兼容,因而具有独特的优越性。

用MOCVD方法制备 $\text{PbTiO}_3$ 铁电薄膜始于1988年<sup>[5]</sup>,并在近年内得到了很大发展<sup>[6-14]</sup>,成功地在熔石英、氧化锆、蓝宝石等衬底上得到了钙钛矿结构的 $\text{PbTiO}_3$ 薄膜,并在氧化镁、钽酸钾、钛酸锶等单晶衬底上得到了存在多畴结构的外延薄膜。而铁电薄膜要实现真正的器件应用,需解决的两个主要问题一是制备高质量的具有c轴择优取向的薄膜,二是电极的制备。本文报道了利用低压MOCVD方法在重掺杂n型Si,  $\text{LaAlO}_3$ 和 $\text{SrTiO}_3$ 单晶衬底制备的铁电薄膜不同的微结构,其中在 $\text{SrTiO}_3$ 衬底上得到了单晶、单c畴取向的 $\text{PbTiO}_3$ 薄膜,并且应用同步辐射的摇摆曲线精确测定了薄膜X射线衍射半峰宽,在Si衬底上得到了我们所知c轴取向度最高的 $\text{PbTiO}_3$ 薄膜,同时直接以重掺杂硅衬底为底电极测量得到的 $\text{PbTiO}_3$ 薄膜的电滞回线,具有很好对称性及铁电性能。

## 2 薄膜制备

实验中使用的是水平式MOCVD装置,用纯度为99.99%的四乙基铅和异丙氧基钛作为MO源,氮气和氧气分别用作载气和氧化剂。采用低压生长方式,这样有利于增加分子的平均自由程,并能避免气相中反应组元的有效碰撞,从而减少气相中均匀成核的概率,利于提高薄膜品质。

在整个MOCVD过程中,决定生长的有热力学、化学反应动力学、质量运输等多方面的因素,其中热力学主要决定整个生长过程的反应驱动力;化学反应动力学主要决定化学反应的速率、程度;流体力学和质量运输决定了气体的扩散。这几方面的综合作用使得整个MOCVD过程变得很复杂。总而言之,影响薄膜微结构的因素主要有:衬底的晶体结

构、反应温度、反应总气压和各气体分压、有机金属源的温度、有机金属气体的相对和绝对流量、载气的流量等,这些参数在实验中均可单独控制。

在实验中选用了重掺杂的(001)*n*型 Si, (001)LaAlO<sub>3</sub> 和(001)SrTiO<sub>3</sub> 单晶衬底,在表 1 所列的生长条件下,得到了满足化学计量比的具有钙钛矿结构的 PbTiO<sub>3</sub> 薄膜。

表 1 PbTiO<sub>3</sub> 薄膜生长条件

衬底	(001)SrTiO <sub>3</sub> , LaAlO <sub>3</sub> , Si
反应温度	650℃
反应气压	$2 \times 10^3$ Pa
四乙基铅源温度	65℃
异丙氧基钛源温度	35℃
四乙基铅载气流量	80 mL/s
异丙氧基钛载气流量	50 mL/s
氮气流量	1000 mL/s
氧气流量	100 mL/s

### 3 薄膜结构表征和性能测试

薄膜和衬底晶格失配度的不同,导致了在相同的生长条件下,得到的薄膜具有不同的微结构。图 1 是三种衬底上薄膜的 X 射线转靶衍射谱,可以发现与 PbTiO<sub>3</sub> 晶格常数失配最大的 Si(39%)衬底上得到典型的多晶薄膜,在失配度较大的 LaAlO<sub>3</sub>(2.9%)衬底上的薄膜有 *a* 和 *c* 两个垂直于表面的取向,也就是说薄膜中存在 90°畴结构,而 SrTiO<sub>3</sub> 晶格常数(0.3905 nm)在常温下与 PbTiO<sub>3</sub> 的 *a* 轴长度(0.3904 nm)几乎相等,只能观察到薄膜和衬底的(001)面的衍射峰,在普通 XRD 扫描中无法判定是否存在 *a* 畴。分别用衬底的晶格常数作基准,发现了 PbTiO<sub>3</sub> 薄膜的 *c* 轴长度与块材(0.4150 nm)相比均有不同程度的缩短(分别为 0.4128, 0.4111, 0.4125 nm)。有报道认为外延生长于 MgO, SrTiO<sub>3</sub> 衬底上的 PbTiO<sub>3</sub> 薄膜也存在相同的现象<sup>[15,16]</sup>。

由于  $\theta-2\theta$  扫描只能用于确定法线方向垂直薄膜表面的晶面,无法判断法线方向在薄膜平面内的晶面取向,因此薄膜的外延特性即薄膜与衬底在生长平面内的晶轴取向关系需由 X 射线的  $\varphi$  扫描确定,图 2 是 LaAlO<sub>3</sub> 衬底上 PbTiO<sub>3</sub> 薄膜的  $\varphi$  扫描曲线,实验中  $\theta$  固定在 70.7°,这一角度对应于 PbTiO<sub>3</sub> 的(212)和(122)面以及 LaAlO<sub>3</sub> 的(220)面,所以可以观察到三组衍射峰,每组各由四个相差 90°的衍射峰组成,其中 PbTiO<sub>3</sub> 的(212)面和(122)面以及(212)面和 LaAlO<sub>3</sub> 的(220)面之间  $\varphi$  角分别相差 27°和 76°,  $\varphi$  角之差代表了晶面法向在(001)面投影的角度差,如果薄膜的 *a*, *b* 晶轴取向与衬底一致,理论计算得到的这两个数值分别为 26.6°和 75.2°,与实验得到结果符合较好,这充分说明薄膜的外延特性,即(100)PbTiO<sub>3</sub>//(100)LaAlO<sub>3</sub>, (010)PbTiO<sub>3</sub>//(010)LaAlO<sub>3</sub>。图 3 是 PbTiO<sub>3</sub> 薄膜(113)面和 SrTiO<sub>3</sub> 衬底(103)面的扫描曲线,两者都显示了尖锐的间隔为 90°的四次对称的衍射峰,而且  $\varphi$  角相差 45°,说明这两个面的法向在(001)面投影的夹角为 45°,还说明钛酸铅薄膜平面内的晶格矢与衬底取向一致,同样证明了薄膜的外延特性。

在 PbTiO<sub>3</sub> 中如果出现 90°畴,由于 *c/a* 大于 1 造成畴壁两侧极化方向的交角不为

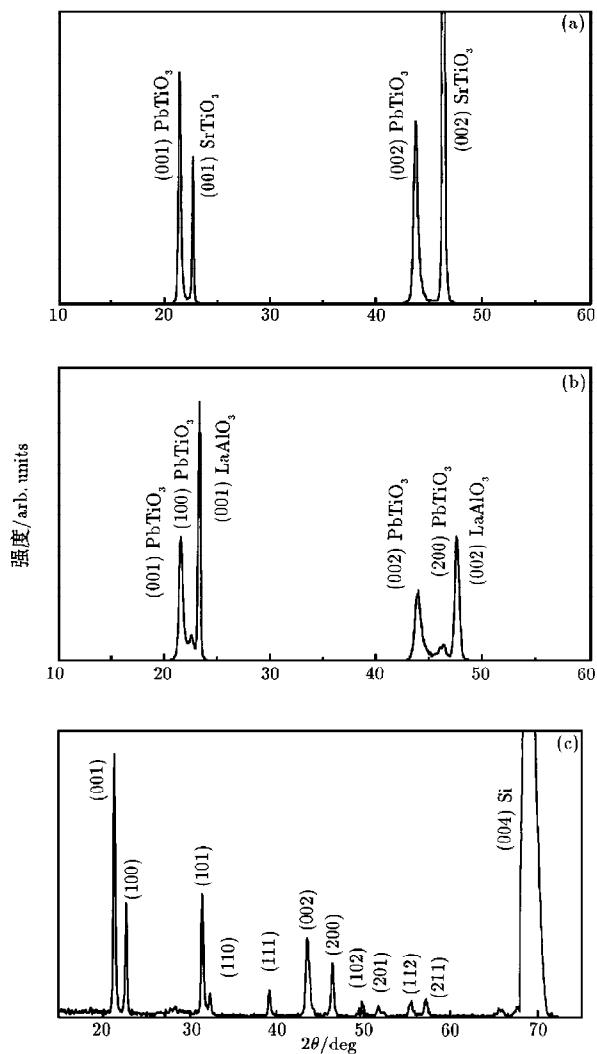


图 1 不同衬底上钛酸铅薄膜的  $\theta - 2\theta$  X 射线衍射 (a) 为钛酸锶衬底, (b) 为铝酸镧衬底, (c) 为硅衬底

$90^\circ$ , 而  $c$  轴和衬底能很好地匹配, 它的方向垂直于晶面, 因此  $a$  轴与晶面的法向存在着  $3.3^\circ$  的夹角, 这样生长在  $\text{SrTiO}_3$  衬底上的  $\text{PbTiO}_3$  薄膜的  $a$  轴晶格常数虽与衬底相同, 但它们之间存在的这一夹角可通过摇摆曲线加以区分. 同时摇摆曲线可用于考察外延薄膜的品质, 在北京同步辐射实验室对两种外延薄膜进行了摇摆曲线的测试. 利用硅的 (220) 作为反射面得到了波长为  $0.154 \text{ nm}$  的单色 X 射线, 图 4(a), (b) 是  $\text{LaAlO}_3$  衬底上  $\text{PbTiO}_3$  薄膜 (001) 和 (100) 面的摇摆曲线, 它们的半峰宽分别为  $2.1^\circ$  和  $1.4^\circ$ , 图 4(c), (d) 则是  $\text{SrTiO}_3$  衬底上  $\text{PbTiO}_3$  薄膜的 (001) 面和  $\text{SrTiO}_3$  衬底 (001) 面的摇摆曲线, 可以发现  $\text{SrTiO}_3$  (001) 面的摇摆曲线只存在一个尖锐的衬底衍射峰, 并没有出现  $\text{PbTiO}_3$  薄膜 (100) 的衍射峰, 充分说明衬底  $\text{SrTiO}_3$  上得到的是  $\text{PbTiO}_3$  单畴薄膜. 可以发现  $\text{SrTiO}_3$  衬底上

的  $\text{PbTiO}_3$  薄膜 (001) 摇摆曲线的半峰宽为  $0.59^\circ$ . 由于摇摆曲线方法对薄膜质量有很高要求, 大量应用于完整性很好的外延半导体薄膜的测量, 国外有半峰宽略小于此的报道, 但明确指出由同步辐射方法精确测定尚未见报道. 可以认为通过摇摆曲线测定薄膜的高取向性结构的完整性得到了验证.

铁电薄膜的器件应用需解决的一个重要问题是电极制备, 普通的

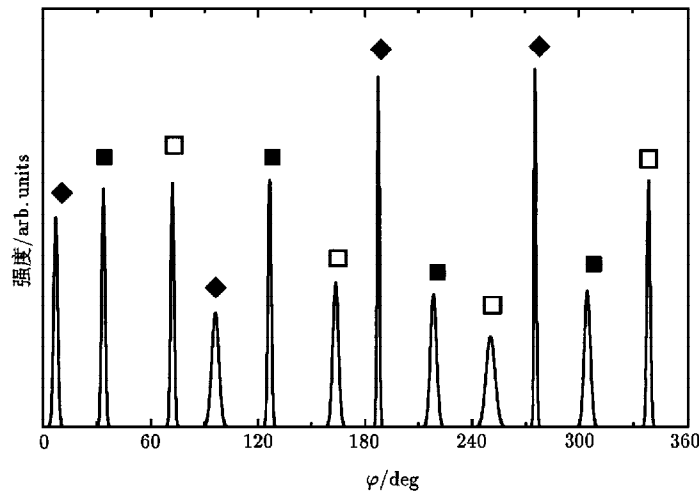


图2 铝酸镧衬底上钛酸铅薄膜  $\phi$  扫描曲线 ◆, ■和□分别表示钛酸铅的(212)面,(122)面和铝酸镧(220)面

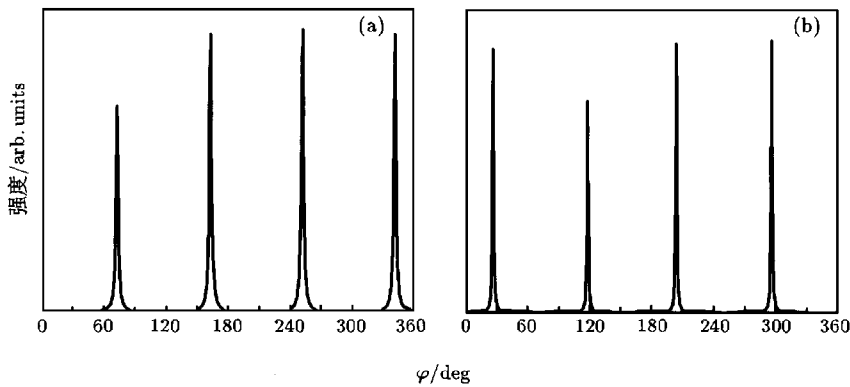


图3 钛酸锶衬底上钛酸铅薄膜  $\phi$  扫描曲线 (a)为钛酸铅(113)面,(b)为钛酸锶(103)面

Pt, Al 电极由于和铁电薄膜的晶格常数失配较大, 导致薄膜内有较大的应力并有微裂纹, 使得薄膜疲劳性能较差, 而且在高温下金属会和衬底反应生成硅化物, 阻止满足化学计量比的铁电薄膜进一步形成. 虽然近年来对钙钛矿型的导电氧化物电极的研究取得了一定的进展, 但将铁电薄膜与半导体集成技术直接结合更有诱人的实用前景. 选用重掺杂的单晶硅作衬底, 掺杂浓度  $10^{16}\text{cm}^{-3}$ , 电阻率为  $10^{-3}\text{--}10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$  生长的  $\text{PbTiO}_3$  薄膜厚度经台阶仪测量为  $500\text{nm}$ . 用压钢的方法制作上电极, 电极的面积为  $0.4\text{mm}^2$ , 用 Sawyer-Tower 电路测量薄膜的铁电性能, 图 5 为薄膜的电滞回线, 所加交流电场的频率为  $50\text{Hz}$ , 电压  $10\text{V}$ , 得到的电滞回线有很好的对称性. 参考电容  $C_0$  为  $0.28\mu\text{F}$ , 测得两端电压为  $0.25\text{V}$ , 经计算薄膜的剩余极化和矫顽场分别为  $10.0\mu\text{C}/\text{cm}$  和  $11.9\text{kV}/\text{cm}$ . 可以发现  $P_r$

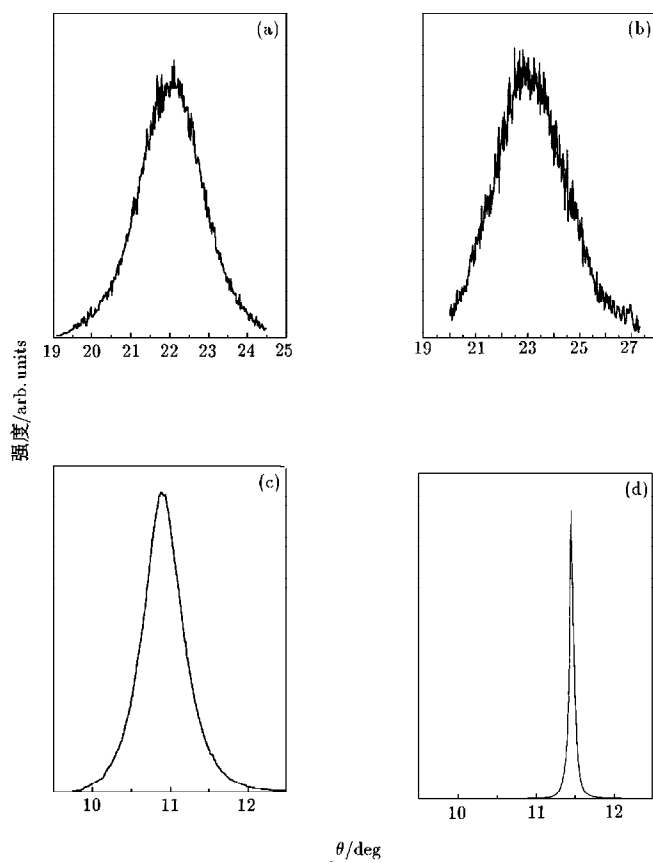


图4 摇摆曲线 (a)和(b)为钼酸铜衬底上生长的  $\text{PbTiO}_3$  薄膜, (c)为钛酸锶衬底上的  $\text{PbTiO}_3$  薄膜, (d)为钛酸锶衬底

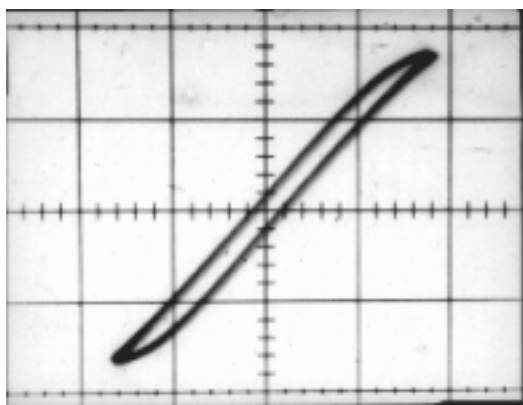


图5 硅衬底上多晶钛酸铅薄膜的电滞回线 测量频率为 50Hz

较小,而  $E_c$  大于单晶块材,这和薄膜的多晶特性及衬底对薄膜的作用有关。

## 4 结 论

1)用低压 MOCVD 方法成功地在 Si,  $\text{LaAlO}_3$  和  $\text{SrTiO}_3$  单晶衬底上制备了满足化学计量比的具有钙钛矿结构的  $\text{PbTiO}_3$  铁电薄膜。

2)不同的薄膜/衬底晶格匹配度,导致了薄膜微结构的不同。在相同生长条件下,三种衬底上分别得到了多晶、 $a, c$  畴共存以及只存在  $c$  畴的  $\text{PbTiO}_3$  薄膜。

3)在不同微结构的  $\text{PbTiO}_3$  薄膜中均发现了  $c$  轴晶格常数缩短的现象。外延薄膜中这种现象的产生均被归结为由于衬底作用而造成薄膜中存在较大的内应力。可是,我们发现在生长于  $\text{MgO}$  和  $\text{LaAlO}_3$  衬底上的薄膜在  $a, b$  方向上受到的是压应力,不可能导致  $c$  轴的缩短,而  $\text{SrTiO}_3$  衬底施加的张应力不能引起  $c$  轴有实验所观察到的那么大的应变。对于硅衬底上的多晶薄膜而言,内应力通过晶界及失配位错得到完全地释放,因此我们认为尺寸效应和表面影响对薄膜的结构起了重要的影响。由于存在较大的自发极化,铁电体的内部有很大的内电场,但到了表面及界面处,晶体的周期性势场和内电场突然发生中断和畸变,这将导致表面层晶格的畸变,造成表面和邻近表面晶胞的  $c$  轴长度缩短。在薄膜中表面晶胞数所占的百分比不能像在块材中那样可被忽略,所以从 X 射线测量中得到一个  $c$  轴缩短的平均结果。

4)重掺杂硅衬底上的  $\text{PbTiO}_3$  薄膜显示出良好的铁电性能,为进一步进行器件的研制奠定了基础。

感谢南京大学现代分析中心叶宇达、朱育平在 X 射线测试中给予的热情帮助。

- [1] A. Mansingh, *Ferroelectrics*, **102**(1990), 69.
- [2] J. F. Scott and C. A. Paz de Araujo, *Science*, **246**(1989), 1400.
- [3] E. A. Kraut, T. C. Lim and B. R. Tittman, *Ferroelectrics*, **2**(1972), 247.
- [4] Y. Y. Zhu and N. B. Ming, *J. Appl. Phys.*, **72**(1992), 904.
- [5] 闵乃本, *物理学进展*, **13**(1993), 26.
- [6] B. S. Kwak, E. P. Boyd and A. Erbil, *Appl. Phys. Lett.*, **53**(1988), 1702.
- [7] B. S. Kwak, A. Erbil, B. J. Wilken *et al.*, *Ceramic Transaction*, **25**(1992), 203.
- [8] M. de Keijser, G. J. M. Dormans, J. F. M. Cillessen *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **58**(1991), 2636.
- [9] Z. Li, C. M. Foster, D. Guo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **65**(1994), 1106.
- [10] G. R. Bai, H. L. M. Chang, C. M. Foster *et al.*, *J. Mater. Res.*, **9**(1994), 156.
- [11] S. L. Swartz, D. A. Seifert, G. T. Noel *et al.*, *Ferroelectrics*, **93**(1989), 37.
- [12] T. W. Kim, Y. S. Yoon, S. S. Yom *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **64**(1994), 2676.
- [13] Y. F. Chen, J. X. Chen, L. Shun *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **146**(1995), 624.
- [14] Y. F. Chen, T. Yu, J. X. Chen *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **66**(1995), 148.
- [15] M. de Keijser, G. J. M. Dormans, J. F. M. Cillessen *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **58**(1991), 2636.
- [16] G. R. Bai, H. L. M. Chang, C. M. Foster *et al.*, *J. Mater. Res.*, **9**(1994), 156.

# PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF $\text{PbTiO}_3$ THIN FILMS BY METALORGANIC CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

SUN LI CHEN YAN-FENG YU TAO MING NAI-BEN

(*State Key Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University;*

*Center for Advanced Studies in Science and Technology of Microstructures, Nanjing 210093*)

JIANG XIAO-MING XIU LI-SONG

(*Synchrotron Radiation Laboratory, Institute of High Energy Physics, Academia Sinica, Beijing 100039*)

(Received 29 June 1995; revised manuscript received 14 September 1995)

## ABSTRACT

$\text{PbTiO}_3$  thin films were deposited on (001) redoping n-Si, (001)  $\text{LaAlO}_3$  and (001)  $\text{SrTiO}_3$  substrates by low-pressure MOCVD technique, XRD  $\theta$ - $2\theta$  scan shows that the film on Si substrate has a polycrystalline structure, while the other two films have preferential orientations and their epitaxial nature was confirmed by the X-ray  $\varphi$  scan, rocking curves of the two epitaxial thin films were taken at BSRF using the synchrotron radiation. The film on  $\text{LaAlO}_3$  substrate has an  $a$ ,  $c$  domain coexisting structure, and the film on  $\text{SrTiO}_3$  substrate only has a  $c$ -orientation. All the films exhibit a  $c$ -axis shortening compare with the bulk material, and the reason can be attributed to the size effect and surface influence. The ferroelectric properties of the polycrystalline thin films were investigated using the redoping Si substrate as bottom electrode directly, and the  $\text{PbTiO}_3$  thin film shows a perfect hysteresis loop.

PACC: 6855; 7780