

用改进的 sol-gel 法制备锆钛酸铅薄膜 及其物相转化的研究

孟祥建 程建功 李 标 唐 军 叶红娟 郭少令 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)

(1999 年 7 月 8 日收到; 1999 年 8 月 25 日收到修改稿)

利用改进的 sol-gel 法, 在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上制备了 PbZr_{0.5}Ti_{0.5}O₃ (PZT50/50) 薄膜. 采用了一种新的方式, 从同一前驱体溶液得到了厚度各异的单一退火层. 研究了薄膜的结构和性质随单层退火厚度的改变而发生的变化, 发现随着单一退火层厚度的降低, 薄膜 (111) 取向的程度增大, 同时薄膜的剩余极化和介电常量也逐渐增高. 当单一退火层厚度降低到约为 40 nm 时, 可得到高度 (111) 择优取向的 PZT 薄膜. 从薄膜成核机理的基础上讨论了薄膜结构变化的内在因素, 认为随单一退火层厚度的增加薄膜由单一的成核机理占主导作用, 逐渐演变为两种成核机理同时起作用.

PACC: 8120F; 0570F; 6460

1 引 言

择优取向的锆钛酸铅 (PbZr_{1-x}Ti_xO₃ 或 PZT) 薄膜因其在电光器件、非易失性存储以及动态存储等领域中潜在的应用价值而受到人们越来越多的关注^[1,2]. 可见, 在薄膜的制备过程中控制薄膜的取向生长是非常必要的. 在诸多制备 PZT 薄膜的工艺中, sol-gel 方法提供了许多显著的优点, 如易控制化学计量比, 合成温度低, 可制备大面积均匀薄膜以及成本低等^[3-5]. 人们已研究了 sol-gel 法制备 PZT 薄膜过程中诸如衬底、退火温度、退火时间、升温速率、薄膜厚度等因素对薄膜取向性的影响^[6-9]. 为了得到所希望的厚度, 多层退火是必需的. 然而, 关于单一退火层厚度对薄膜取向性的影响的文献却鲜见报道. 最近, 我们对传统的 sol-gel 法制备 PZT 薄膜工艺进行了改进, 利用硝酸锆 [Zr(NO₃)₄·5H₂O] 代替传统的锆的醇盐, 以乙酰丙酮作化学添加剂合成了可稳定存在数月的前驱体溶液. 本文中我们利用快速热退火 (RTA) 方式在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上制备了 PZT50/50 薄膜. 在薄膜制备过程中采用逐层退火, 即每一层凝胶膜都经过高温退火, 并通过一种新的方式从同一前驱体溶液得到了不同厚度的单层退火膜. 研究了薄膜的取向性、铁电和介电性质随单一退火层厚度改变所产生的变化. 我们之所以选择

PZT50/50 这个组分, 因为该组分的薄膜表现出优良的铁电和介电特性^[10].

2 实验过程

2.1 前驱体的合成

合成前驱体溶液所用的化学试剂为: 三水合醋酸铅 [Pb(CH₃COO)₃·3H₂O], 五水合硝酸锆 [Zr(NO₃)₄·5H₂O], 钛酸丁酯 [Ti(OC₄H₉)₄], 乙二醇甲醚 (CH₃OCH₂CH₂OH) 作溶剂, 乙酰丙酮 (CH₃COCH₂COCH₃) 作化学添加剂. 前驱体溶液合成的整个过程是在 100 级超净工作间内, 且是在空气气氛中进行的. 该溶液可稳定存在数月而不出现任何沉淀物. 最后通过蒸发或加入部分溶剂将前驱体溶液的浓度调节为 0.25 M. 溶液旋转涂在衬底之前要经过 0.2 μm 的注射过滤器过滤, 以防止细微颗粒对薄膜的污染.

2.2 PZT 薄膜的制备和表征

我们采用了一种新的方式, 从同一前驱体溶液来获得不同厚度的单层退火膜. 具体过程如下: 将前驱体溶液旋转涂在衬底上, 转速为 4000 rpm, 时间为 30 s, 然后在 180 °C 加热 5 min, 再于 400 °C 热解 5 min, 把前面这个过程分别重复 1, 2, 3 和 4 次, 得到

厚度不同的热解膜,之后在 600 ℃ 退火 5 min,就制得了厚度分别约位 40,80,120 和 160 nm 的单一退火膜.将上面整个过程分别重复 12,6,4 和 3 次,最后得到了厚度相同的 4 种薄膜.该方法的优点在于:除了退火层厚度外,其他因素都是完全相同的,这样可以避免由于前驱体溶液的不同所造成的对薄膜结构和性能的影响.例如,不同的前驱体溶液其内部化学结构的不同,会对薄膜的结构和性能产生一定的影响^[1].为了研究(111)取向薄膜的晶化,我们还在退火温度为 450,500 和 550 ℃ 的情况下制备了单一退火层厚度为 40 nm 的薄膜.

薄膜的结构通过 X 射线衍射(XRD)来表征(Model D5000, Siemens, Karlsruhe, Germany).扫描电子显微镜(SEM)用于观察薄膜的微观形貌.薄膜的电学性质以金属-绝缘体-金属(MIM)电容器结构来测量,其中上电极通过 Pt 靶的真空溅射得到.薄膜的电滞回线通过 RT66A 铁电测试系统(Model RT66A, Radiant technologies, Albuquerque, N. Mex.)完成,介电性质由阻抗分析仪(Model HP4194A, Hewlett-Packard, Palo Alto, CA)来测试.

3 结果与讨论

3.1 物相的形成

图 1 给出了不同单一退火层厚度的 PZT50/50 薄膜的 XRD 图谱.从图 1 中可知,所有的样品经过 600 ℃ 退火后都转化成了单一的钙钛矿相.理论上,由于 Zr/Ti 比值小于 53/47 的相界值, PZT50/50 薄

膜应属于四方结构.但从图 1 中我们没有观察到四方相特征峰的分裂,如(001)和(100),这意味着薄膜铁电性的消失.然而薄膜却呈现出典型的电滞回线(见图 4),所以我们将薄膜的物相归结为近立方相结构^[12].样品中(100)(110)和(111)衍射峰的相对强度列于表 1 中,同时将同组分的粉末的相应值也列于表 1 中.从这些结果中可以看出,薄膜的取向性强烈地依附于单一退火层的厚度.单一退火层厚度为 160 nm 时,薄膜呈现随机取向,与相应的粉末相似.当单一退火层厚度降低时,(111)取向的程度增强,到了 40 nm 时薄膜表现为高度(111)择优取向的结构特征.

表 1 不同单一退火层厚度的 PZT 薄膜的 XRD 衍射峰的相对强度

(hkl)	样 品				
	40 nm	80 nm	120 nm	160 nm	粉末
(100)	1	14	27	25	18
(110)	6	38	79	100	100
(111)	100	100	100	32	23

图 2 是单一退火层厚度均为 40 nm,在不同退火温度退火得到的 PZT 薄膜的 XRD 图谱.由图 2 可知,450 ℃ 得到的薄膜基本上是非晶结构;500 ℃ 时表现为烧氯石相;当温度升至 550 ℃ 时,薄膜中的钙钛矿相占主导地位;而到了 600 ℃ 薄膜转化为单一的钙钛矿相.结果表明薄膜在 550 ℃ 到 600 ℃ 之间由烧氯石相完全转化为钙钛矿相.另外,我们的样品中没有观察到金属间化合物的出现,如 $Pt_{5.7}Pb$ ^[7] 或 Pt_3Pb ^[13]等.

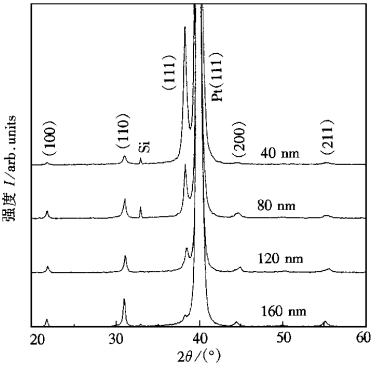


图 1 在 600 ℃ 退火得到的单一退火层厚度不同的 PZT 薄膜的 XRD 图谱

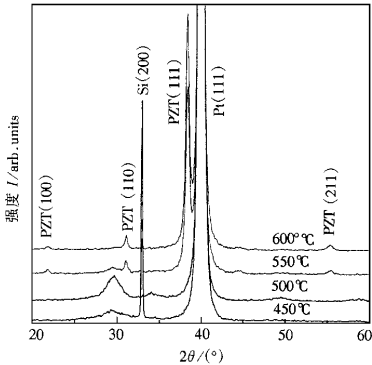


图 2 不同退火温度得到的单一退火层厚度为 40 nm 的 PZT 薄膜的 XRD 图谱

3.2 PZT(111)取向的形成

关于 PZT(111)取向薄膜的形成 ,目前主要有两种不同的观点 :1)通过形成中间金属间化合物相^[7,14] 2)由于晶格匹配 ,PZT(111)晶核可直接在 Pt 上形成^[14,15] .在单一退火层厚度为 40 nm 的薄膜的 XRD 图谱中(见图 2) ,由于没有发现中间金属间化合物相的存在 ,因此我们将 PZT(111)取向性的形成归结于第二种观点 .另外 ,薄膜的取向性与成核机理的方式(包括同质和异质成核)也有密切关系 .异质成核是取向外延生长的必要条件 ,而同质成核则有利于随机取向的生长 .其中前者仅发生在界面上 ,后者则主要在薄膜体块内进行^[11] .在我们的研究中 ,当单一退火层在很薄(约为 40 nm)时 ,PZT(111)晶核在 Pt 上直接形成 ,快速生长并穿过每一退火层而连续外延生长 .在这种情况下 ,异质成核占主导地位 ,因此基 XRD 图谱上表现为高度的(111)取向 .相反地 ,同质成核好像被异质成核抑制住了 .但是在单一退火层厚度较厚的薄膜中 ,形成于 Pt 上的 PZT(111)晶核到达退火层表面所需要的时间 ,要多于退火层厚度较薄薄膜的情况^[11] .这样同质成核在异质成核晶粒到达之前 ,有了形成、生长的时间和空间 .可以推断 ,单一退火层越厚 ,同质成核越普遍 .由于在薄膜内部的内同质成核是随机的 ,它们生长

的晶粒的取向也应是随机的 .因此在单一退火层较厚的样品的 XRD 谱中 ,出现随机取向的结构也就不足为奇了 .

另外 ,还可以从薄膜的微观形貌上观察其结构的不同 .图 3(a)和图 3(b)分别是单一退火层厚度为 40 和 160 nm 的样品的 SEM 截面照片 .可以看出 ,前者晶粒较致密 ,且大多为柱状 ,而后者中晶粒呈球状 ,排列相对较疏松 .这与相应的 XRD 结果是相符合的 .

3.3 电学性质

图 4 是单一退火层厚度不同的样品在偏压为 10 V 下的电滞回线 .样品的剩余极化 P_r ,矫顽电场 E_c 以及低频介电常量 ϵ (在频率为 1 kHz 下测得)的数值列于表 2 中 .从这些结果中可知 , P_r 和 ϵ 都随单一退火层厚度的下降而升高 (111)取向的薄膜有更高的剩余极化和介电常量 .然而也可以看出 ,样品的 E_c 变化不是太大 .薄膜的电学性质一方面与取向性有直接的关系 ,另一方面也可能与它们的微观形貌有关 ,如晶粒大小、形状、致密性等 .关于电学性质与取向性的关系还有待于进一步的研究 .

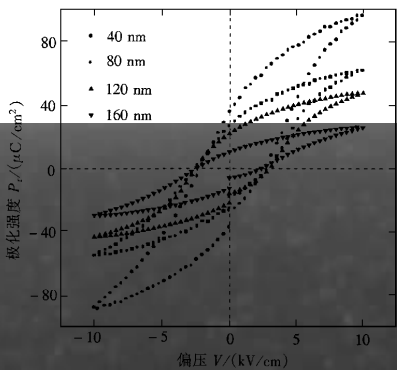


图 4 10 V 偏压下得到的不同单一退火层厚度的 PZT 薄膜的电滞回线

表 2 不同单一退火层厚度的 PZT 薄膜的剩余极化 P_r , 矫顽电场 E_c 和低频介电常量 ϵ

不同单一退火 层厚度的样品 l/nm	$P_r/(\mu\text{C}/\text{cm}^2)$	$E_c/(\text{kV}/\text{cm})$	ϵ
160	11.2	47	730
120	21.3	52	860
80	26.1	53	904
40	36.2	50	1020

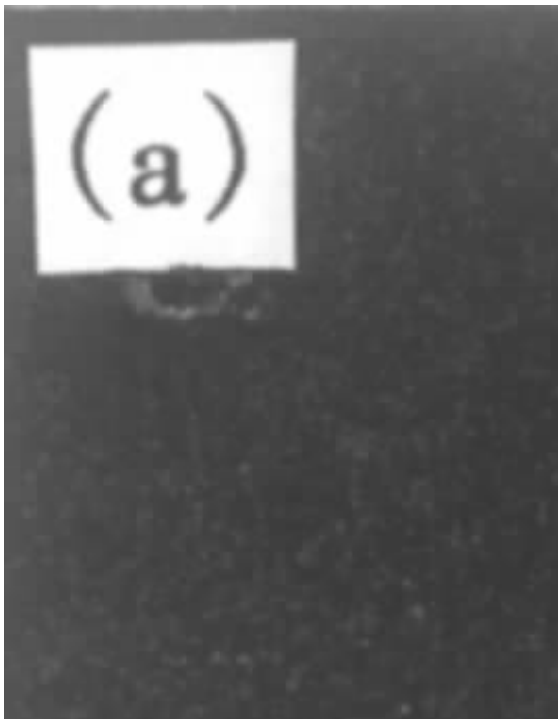


图 3 单一退火层厚度分别为 40(a)和 160 nm(b) 的 PZT 薄膜的截面 SEM 照片

4 结 论

采用改进的 sol-gel 法在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上制备了 PZT50/50 薄膜. 并通过重复热解过程的次数, 从同一先驱体溶液得到了不同厚度的单一退火

层. 结果表明 (111)取向度随单一退火层厚度的降低而增加, 当降低到 40 nm 时, 薄膜表现出高度 (111)取向. 随着单一退火层厚度由 160 nm 降低到 40 nm, 薄膜的剩余极化和介电常量也分别由 11.2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 730 升至 36.2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 1020.

[1] S. L. Swartz, <i>IEEE Trans. Electr. Insul.</i>, 25(1990) 935. [2] I. H. Parker, A. F. Tasch, <i>IEEE Circuits Devices Mag.</i>, 6(1990), 17. [3] L. A. Burill, K. G. Brooks, <i>J. Appl. Phys.</i>, 75(1994) 4501. [4] I. M. Reaney, K. Brooks, R. Klissurka, C. Pawlaczy, N. Setter, <i>J. Am. Ceram. Soc.</i>, 77(1994), 1207. [5] A. Patel, J. S. Obhi, <i>GEC J. Res.</i>, 12(1995), 141. [6] G. A. C. M. Spierings, J. B. A. Van Zon, M. Klee, P. K. Larsen, <i>Integr. Ferroelectr.</i>, 3(1993) 280. [7] S. Y. Chen, I. W. Chen, <i>J. Am. Ceram. Soc.</i>, 77(1994), 2332. [8] S. Arscott, R. E. Miles, <i>J. Mater. Res.</i>, 14(1999) 494. [9] S. Y. Chen, I. W. Chen, <i>J. Am. Ceram. Soc.</i>, 81(1998) 97.	[10] Landolt-Bornstein, <i>Ferroelectrics and Related Substances</i> (Springer, Berlin, 1981), Group III, 16a, 143. [11] R. W. Schwartz, J. A. Voigt, B. A. Tuttle, <i>J. Mater. Res.</i>, 12(1997) 444. [12] N. Floquet, J. Hector, P. Gaucher, <i>J. Appl. Phys.</i>, 84(1998), 3815. [13] Z. Huang, Q. Zhang, R. W. Whatmore, <i>J. Appl. Phys.</i>, 85(1999), 7355. [14] G. A. C. M. Spierings, M. J. E. Ulenaers, G. L. M. Kampschoer, H. A. M. Van Hal, P. K. Larsen, <i>J. Appl. Phys.</i>, 70(1991), 2290. [15] Y. Liu, P. P. Phule, <i>J. Am. Ceram. Soc.</i>, 79(1996) 495.
---	--

CHARACTERIZATION OF PHASE TRANSFORMATIONS IN PZT THIN FILMS PREPARED BY A MODIFIED SOL-GEL TECHNIQUE

MENG XIANG-JIAN CHENG JIAN-GONG LI BIAO TANG JUN
YE HONG-JUAN GUO SHAO-LIN CHU JUN-HAO

(State Key Laboratory for Infrared Physics ,Shanghai Institute of Technical Physics ,Chinese Academy of Sciences ,Shanghai 200083 ,China)
(Received 8 July 1999 ; revised manuscript received 25 August 1999)

ABSTRACT

A novel method for preparing $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ (PZT50/50) thin films with different thicknesses of single-annealed layer has been applied in a modified sol-gel process. The effect of the thickness of single-annealed layer on the structure and electric properties was studied. It is observed that the degree of (111) orientation for the PZT films increases with the reduction of single-annealed layer thickness. As the thickness of single-annealed layer drops to 40 nm , the film shows a high degree of (111) orientation. The decrease of single-annealed layer thickness also leads to the increase of the remanent polarization and dielectric constant. The formation of (111) preferred orientation in PZT50/50 films is considered to be the result of the heterogeneous nucleation mechanism.

PACC : 8120F ; 0570F ; 6460