(111)择优取向的 Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ 铁电 薄膜的制备及研究*

郑分刚¹²⁷ 陈建平² 李新碗²

1) 苏州大学物理科学与技术学院,苏州 215006)
2) 上海交通大学区域光纤通信网与新型光通信系统国家重点实验室,上海 200030)
(2005年12月8日收到2005年12月14日收到修改稿)

选用不同浓度的 Pt(Zr_{0.52} Ti_{0.48})0₃ 溶胶 用 Sol-gel 法在 Pt/Ti/SiO₂/Si 基片上沉积一层厚度不同的 Pt(Zr_{0.52} Ti_{0.48}) O₃(PZT52)过渡层 经 400℃烘烤、550℃退火等程序后 再用 Sol-gel 法在 PZT52 过渡层上沉积 Pt(Zr_{0.52} Ti_{0.48})O₃ 薄膜. XRD 分析表明 ,有 PZT52 过渡层的 Pt(Zr_{0.52} Ti_{0.48})O₃ 薄膜具有(111)择优取向的钙钛矿结构 ,且随着过渡层厚度的增 加 ,Pt(Zr_{0.52} Ti_{0.48})O₃ 薄膜的(111)择优取向程度越高. SEM 分析表明 ,当 PZT52 过渡层的厚度达到 14nm 以上 ,Pb (Zr_{0.52} Ti_{0.48})O₃ 薄膜结晶程度得到明显改善,平均晶粒尺寸大大增加.介电、铁电性能测试表明 ,与没有过渡层的 Pb (Zr_{0.52} Ti_{0.48})O₃ 薄膜相比 ,有 PZT52 过渡层的 Pt(Zr_{0.52} Ti_{0.48})O₃ 薄膜和比 ,有 PZT52 过渡层的 Pt(Zr_{0.52} Ti_{0.48})O₃ 薄膜具有较大的介电常数和剩余极化强度 ,而介电损耗则较小.

关键词:PZT 铁电薄膜,择优取向,过渡层,剩余极化强度 PACC:7755,7780,7785

1.引 言

近年来,铁电薄膜由于其在存储器、光电器件领 域的潜在应用得到广泛研究与极大关注^[1→4].为了 保证铁电器件具有理想的性能,要求铁电材料具有 较大的剩余极化和较低的矫顽场.Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ (PZT52) 秩电薄膜由于其优异的介电、铁电性能而成 为首选材料之一.目前,择优取向结构的铁电薄膜的 制备与研究引起了人们的广泛兴趣.影响薄膜择优 取向的因素有很多,其中衬底是主要的因素之一.通 过选择不同的衬底材料以及改变衬底的结构,可以 直接改变铁电薄膜的择优取向结构,从而改善薄膜 的介电及铁电性能.制备 PZT 薄膜,常用的衬底材 料是 Pt/Ti/SiO₂/Si 基片,为了解决由于 Pt 电极的使 用而导致铁电薄膜出现老化、疲劳等问题,过渡层被 认为是方便有效的手段之一.选择过渡层材料,需要 考虑的首要因素是过渡层与 PZT 薄膜的晶胞参数 的是否匹配. 各种氧化物如 SiO₂, SrRuO₃和 LaNiO₃ 等^[5-9]作为过渡层的 PZT 铁电薄膜的其他性能得到 改善的同时,介电损耗将会增加^[5-7].采用与 PZT 具 有类似的钙钛矿结构的 PT、PLT 材料作为过渡层, 由于 PT, PLT 过渡层的随机取向以及 PT, PLT 相对 较低的介电常数,往往影响 PZT 薄膜的性能的 改善^[8,9].

本文选用不同浓度(0.05 0.1 和 0.2mol·L⁻¹)的 Pt($Zr_{0.52}Ti_{0.48}$)O₃ 溶胶 采用 Sol-gel 法在 Pt/Ti/SiO₂/Si 基片上沉积一层厚度不同的 Pb($Zr_{0.52}Ti_{0.48}$)O₃ (PZT52)过渡层,然后在 PZT52/Pt/Ti/SiO₂/Si 上沉积 Pt($Zr_{0.52}Ti_{0.48}$)O₃ 薄膜,由于过渡层和薄膜是同一种 材料,因此晶胞参数的失配问题将减小到最低程度. 为了与没有过渡层的 Pt($Zr_{0.52}Ti_{0.48}$)O₃ 薄膜相比较, 采用同样的制备方法直接在 Pt/Ti/SiO₂/Si 基片上沉 积 Pt($Zr_{0.52}Ti_{0.48}$)O₃ 薄膜.所有 Pt($Zr_{0.52}Ti_{0.48}$)O₃ 薄 膜的 沉积则 采用同一种浓度(0.2mol·L⁻¹)的 Pt($Zr_{0.52}Ti_{0.48}$)O₃溶胶.

^{*}国家自然科学基金(批准号 90204006 60377013 ,10204016)和国家 863 计划 批准号 2002AA122022)资助的课题.

[†] E-mail :zh200100@sohu.com

2.实验

2.1. Pb(Zr_{0.52} Ti_{0.48})O₃ 溶胶的制备

首先,将醋酸铅溶解在无水乙酸中,溶液加热到 110℃,去掉醋酸铅所带的结晶水.钛酸丁酯和锆酸 丁酯按一定的计量比(Zr:Ti = 52:48,摩尔比)混合, 溶解在乙二醇甲醚中并加热搅拌,待混合溶液的温 度达到 90℃时,缓慢加入醋酸铅溶液,并搅拌 60min,形成清澈透明的溶胶(Pb:Zr:Ti = 110:52:48, 摩尔比.过量 10%的醋酸铅,是为了补偿在退火过 程中的铅挥发).这样得到的溶胶非常稳定,在干燥 瓶中放置一年以上而不出现浑浊.为了便于甩胶,还 必须加入适量乙二醇甲醚溶剂,调节溶胶的浓度,得 到 3 种浓度 Pb(Zr_{0.52} Ti_{0.48})O₃ 溶胶,浓度分别为 0.05 0.1和0.2mol·L⁻¹.

2.2. Pb(Zr_{0.52} Ti_{0.48})O₃ 过渡层的制备

Pt/Ti/SiO₂/Si 基片经过超声清洗后作为基底,3 种不同浓度的 PZT52 溶胶被分别涂在三片 Pt/Ti/ SiO₂/Si 基片上,匀胶转速为 3000r/min,时间 20s,只 匀胶一次.匀胶后,首先在 100℃的温度下烘烤 10min,然后放在 400℃的管式炉中保温 30min,去掉 薄膜中的有机溶剂,最后 PZT52 过渡层在大气环境 中放在 550℃管式炉中退火 60min.升温和降温速率 都控制在 3—4℃/min 左右.用这样的方法,我们得 到了 3 种不同厚度的 PZT52 过渡层,厚度大约分别 为 7,14 和 28nm.

2.3.Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O3 薄膜的制备

采用 0.2 mol·L^{-1} 的 PZT52 溶胶,在不同厚度的 过渡层上沉积 Pl($Zr_{0.52}Ti_{0.48}$)O₃ 薄膜,匀胶过程与制 备 PZT52 过渡层相同.每次匀胶后,首先在 100° C的 温度下烘烤 10min,然后放在 400° C的管式炉中保温 30min 形成 PZT52 非晶薄膜;如此重复 10次,最后 PZT52 非晶薄膜在 650° C管式炉中退火 60min.升温 和降温速率同样控制在 $3-4^{\circ}$ C/min 左右.这样,我 们得到了 3 个样品:PZT52-1(7nm 过渡层),PZT52-2 (14nm 过渡层)和 PZT52-3(28nm 过渡层).采用同样 的方法直接在 Pt/Ti/SiO₂/Si 基片上沉积 Pb($Zr_{0.52}$ Ti_{0.48})O₃ 薄膜 PZT52-0(没有过渡层).所有四个样品 都具有大致相同的 280nm 左右的厚度. 2.4. Pb(Zr_{0.52} Ti_{0.48})O₃ 薄膜的结构及性能分析

用 XRD 分析薄膜的结构 ;Hitachi S-5750 扫描电 子显微镜观察薄膜的表面形貌及薄膜厚度 ;为了测 量薄膜的介电性质 ,采用磁控溅射的方法在薄膜的 上表面沉积金属 Pt 作为上电极 ,直径 0.4mm ; HP4294 阻抗分析仪测量薄膜的介电常数与介电损 耗 ;RT6000 测量薄膜的电滞 线.

3. 结果与讨论

3.1 Pb(Zr_{0.52} Ti_{0.48})O₃ 薄膜结构分析

图 1 给出了不同厚度 PZT52 过渡层以及 Pb (Zr_{0.52}Ti_{0.48})O, 薄膜的 XRD 图. 从图 1(a)中可以看 出 不管有没有过渡层 ,Pb(Zr0.52 Ti0.48)O3 薄膜均为 纯的钙钛矿结构,没有焦绿石相出现,但是,没有 PZT52 过渡层的 Ph(Zr0.52 Ti0.48)O3 薄膜,并不以某个 方向择优取向 ,而有 PZT52 过渡层的 Pb(Zr0 52 Ti0 48) O3 薄膜 则均以 111)择优取向,并且随着过渡层的 厚度的增加(111)择优取向程度越高,在我们的样 品中_PZT52 过渡层是在 550℃的温度下退火_PZT52 过渡层均以(111)择优取向,如图1(b)所示,这主要 是由于 Pt/Ti/SiO,/Si 基片上存在的 Pt,Ti 的作 用^[10,11].从图 1(b)中还可以看到,随着 PZT52 过渡 层的厚度的增加,过渡层(111)峰增强的同时(100) 峰也会出现,在我们的实验中还发现,如果过渡层厚 度增加到 64nm,过渡层的(111)择优取向将不明显 (图1中未给出)这势必会影响 Pb(Zr₀₅₂Ti₀₄₈)O3薄 膜的择优取向 因此选用 PZT52 作为过渡层 厚度不 宜太厚.当 Ph(Zr_{0.52} Ti_{0.48})O, 薄膜在 650℃退火时,由



图 1 不同厚度 PZT52 过渡层以及 PI(Zr_{0.52} Ti_{0.48})O₃ 薄膜的 XRD 图

于过渡层是(111)择优取向的,Ph(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃薄膜 将(111)择优取向.如果过渡层不能提供足够多的 (111)择优取向的籽晶,那么Ph(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃薄膜 也会沿着(100)(110)方向生长.这就是为什么当 PZT52过渡层的厚度是7nm时,Ph(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃薄 膜(111)择优取向并不十分显著.

3.2.Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ 薄膜 SEM 分析

图 2 是不同厚度 PZT52 过渡层的 PH(Zr_{0.52}Ti_{0.48}) O₃ 薄膜的 SEM 图:PZT52-0,PZT52-1,PZT52-2 和 PZT52-3 薄膜分别对应图 2 中(a)(b)(c)和(d).比 较图 2 中的(a)和(b),PZT52-1 薄膜的表面形貌与 PZT52-0 薄膜相比几乎没有差别,然而仔细观察图 2 (b),PZT52-1 薄膜的表面有一些"鼓包",我们认为 这是由于 PZT52 过渡层提供的籽晶所致,但是由于 过渡层只有大约 7nm,能够提供的籽晶并不多.当 PZT52 过渡层的厚度增加时,过渡层中的"籽晶"会 越来越多,从图 (c)和图(d)可以看到,PZT52-2 和 PZT52-3 薄膜的结晶程度大大改善,平均晶粒直径 远大于 PZT52-0 薄膜.在图 (c)中,还可以观察到大 的晶粒之间,镶嵌了一些小的晶粒,我们认为主要是 因为 PZT52 过渡层的厚度比较薄而没有形成连续的 过渡层薄膜.图 (d)中并没有出现类似现象,这时 PZT52 过渡层的厚度已经足以使得过渡层形成连续 的薄膜.



图 2 不同厚度 PZT52 过渡层的 Pt(Zr_{0.52} Ti_{0.48})O₃ 薄膜的 SEM 图

3.3.Ph(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃薄膜介电频谱

在常温下,用 HP4294 阻抗分析仪测量薄膜的 介电常数与介电损耗随频率的变化关系.图 3 给出 了不同厚度 PZT52 过渡层的 Pb(Zr_{0.52} Ti_{0.48})O₃ 薄膜 的介电频谱,频率范围从 100Hz 到 1MHz.从图 3 可 以看到,所有样品的介电常数 ε,都随着频率的增加 而下降,这可以解释为部分极化跟不上外加电场的 变化而失去对介电常数的贡献.当频率增加到 1MHz 时,介电常数急剧下降,同时介电损耗大大增加,这 主要是由于测试系统的谐振引起的,这种现象对于 介电常数大的样品更容易发生,文献 10,12 报道过 类似的现象.与 PZT52-0($\epsilon_r = 716$, f = 1kHz)薄膜相 比,PZT52-1 的介电常数($\epsilon_r = 790$, f = 1kHz)并没有 明显提高,这主要是由于无任是结晶程度还是择优 取向,PZT52-1 薄膜并没有明显改善,当 PZT52 过渡 层的厚度增加到 14nm 以上时,PZT52-2 和 PZT52-3 薄膜的结晶程度和(111)择优取向均明显改善,因 此,介电常数大大高于没有过渡层的 PZT52-0 薄 膜^{13,14]}.特别是 PZT52-3 薄膜,介电常数达到了 1278 (f = 1kHz),介电损耗减小到 0.023(f = 1kHz).文献 [10 报道了直接在 550℃温度下退火生长的(111)择 优取向 Pł($Zr_{0.53}$ Ti_{0.47})O₃ 薄膜的介电常数为 410,我 们的样品介电常数比文献 10 提高很多,我们认为 主要是由于 650℃温度下退火,PZT 薄膜的结晶程度 要好于 550℃温度下退火.



图 3 不同厚度 PZT52 过渡层的 Pl(Zr_{0.52} Ti_{0.48})O₃ 薄膜的介电频 谱图

3.4. Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O3 薄膜 ε-V 特性

用 HP4294 阻抗分析仪测量薄膜的介电常数与 介电损耗随外加电场的变化关系.图4给出了常温 下的 PZT52-0 和 PZT52-3 薄膜的 ϵ -V 特性(f = 1kHz).从图4可以看出,在偏压正向扫描和负向扫 描的过程中,当外加电场达到矫顽场时,介电常数分 别出现一次极大值,使 ϵ -V 曲线呈现典型的双峰特 性.(111)择优取向的 PZT52-3 薄膜的介电常数极大 值($\epsilon_{max} = 1471$)、调制度($\eta = (\epsilon_{max} - \epsilon_{min}) \epsilon_{max} =$ 78%) 均要大于随机取向的 PZT52-0 薄膜($\epsilon_{max} =$



798, $\eta = 69\%$).这主要是因为 PZT52 过渡层的存在, PZT52-3 薄膜的结晶程度和(111)择优取向均明显改 善.仔细观察图 4(a),可以看到,PZT52-0的ε-V曲 线的对称轴并不位于零偏压点,而是向正偏压方向 平移.引起这种现象的主要原因有两个,一个原因是 薄膜中存在空间电荷的影响;另一是上下电极的制 备和热处理过程不同,而导致上下电极与薄膜的内 表面之间的缺陷密度和肖特基势垒的高度不 同^{15,16]}.由于图 4(b)中 PZT52-3 的 ε-V 曲线的对称 轴并没有平移 而两个样品中上下电极的处理过程 是相同的 因而可以排除上下电极不对称的影响 这 也说明,由于 PZT52 过渡层的采用而导致 PZT52-3 薄膜的结晶程度改善,也会减少薄膜中空间电荷的 存在.图4也给出了 PZT52-0 和 PZT52-3 薄膜的 $\tan \delta - V$ 特性 f = 1kHz),两种薄膜的 $\tan \delta - V$ 也同样出 现与ε-V曲线相似的双峰特性,而 PZT52-0 薄膜的损 耗较高_PZT52-3 薄膜的损耗较低 ,这和前面薄膜介 电频谱特性是相一致的.

3.5 Pb(Zr_{0.52} Ti_{0.48})O₃ 薄膜铁电性能

用 RT6000 铁电测试系统测量 PL($Zr_{0.52}Ti_{0.48}$)O₃ 薄膜的电滞 线 图 5 是 PL($Zr_{0.52}Ti_{0.48}$)O₃ 薄膜的电 滞 线.与 PZT52-0 薄膜相比,PZT52-2 和 PZT52-3 薄 膜的剩余极化强度远大于 PZT52-0 薄膜,尤其是 PZT52-3 薄膜,剩余极化达到了 43μ C·cm⁻²,这显然 与 PZT52-2 和 PZT52-3 薄膜的(111) 择优取向及较大 的晶粒有关^[1,9].从图 5 也可以看到,PZT52-2 和 PZT52-3 薄膜的矫顽场($E_e = (-E_e + E_e)$ 2,分别为 69kV·cm⁻¹和 78kV·cm⁻¹)也大于 PZT52-0 的矫顽场 ($E_e = 51$ kV·cm⁻¹).图 4 中 PZT52-3 薄膜的 ϵ -V 曲线 双峰的距离比 PZT52-0 薄膜的 ϵ -V 曲线双峰的距离 大,也说明了这一点.一般说来,薄膜晶粒变大,矫顽 场应变小^[9,13],但是,在我们的样品中,在晶粒变大



图 4 Pl(Zr_{0.52} Ti_{0.48})O₃ 薄膜的 ε-V 及 tand-V 特性

的同时,还伴随着高度的(111)择优取向,与其他方向上的极化相比(111)方向的极化在外加电场的作用下翻转, 畴壁与畴壁之间将出现较大的内应力,这就需要更大的外加电场才能实现极化翻转^{1,17]},我们认为,在我们的样品中同时存在着这两种因素的影响.



图 5 不同厚度 PZT52 过渡层的 Pt(Zr_{0.52} Ti_{0.48})O₃ 薄膜的电滞 线

- [1] Chen S Y Sun C L 2001 J. Appl. Phys. 90 2970
- [2] Scott J F ,Paz De Araujo C A 1989 Science 246 1400
- [3] Paz De Araujo C A, Cuchiaro J D, McMillan L D et al 1995 Natrue 374 627
- [4] Li X, Cheeke J D N, Wang Z et al 1995 Appl. Phys. Lett. 67 37
- [5] Lin Y, Zhao B R, Peng H B et al 1998 Appl. Phys. Lett. 73 2781
- [6] Wang Y K, Tseng T Y, Lin P 2002 Appl. Phys. Lett. 80 3790
- [7] Li J K, Yao X 2005 Acta Phys. Sin. 54 2938 (in chinese)[李健 康、姚 熹 2005 物理学报 54 2938]
- [8] Cattan E , Velu G , Jaber B et al 1997 Appl. Phys. Lett. 70 1718
- [9] Lee E S , Chung H W , Lim S H et al 2005 Appl. Phys. Lett. 86

4.结 论

用 Sol-gel 法在 Pt/Ti/SiO₂/Si 基片上沉积一层 Pt($Zr_{0.52}Ti_{0.48}$)O₃(PZT52)过渡层,经 400℃烘烤、550℃ 退火等程序后,再用 Sol-gel 法在 PZT52 过渡层上沉 积 Pt($Zr_{0.52}Ti_{0.48}$)O₃ 薄膜 经 400℃烘烤、650℃退火, Pt($Zr_{0.52}Ti_{0.48}$)O₃ 薄膜具有(111)择优取向的钙钛矿 结构,且随着过渡层厚度的增加,Pt($Zr_{0.52}Ti_{0.48}$)O₃薄 膜的(111)择优取向程度越高.当 PZT52 过渡层的厚 度达到 14nm 以上,Pt($Zr_{0.52}Ti_{0.48}$)O₃ 薄膜结晶程度 得到明显改善,平均晶粒尺寸大大增加.与没有过渡 层的 Pt($Zr_{0.52}Ti_{0.48}$)O₃ 薄膜相比,有 PZT52 过渡层的 Pt($Zr_{0.52}Ti_{0.48}$)O₃ 薄膜目本的介电常数和剩余极 化,而介电损耗较小,特别是 PZT52-3 薄膜,介电常 数和剩余极化强度分别达到了 1278(f = 1kHz)和 43μ C·cm⁻²,而介电损耗则减小为 0.023(f = 1kHz),

032903

- [10] Song Y J , Zhu Y F , Desu S B 1998 Appl. Phys. Lett. 72 2686
- [11] Funakubo H , Aratani M , Oikawa T et al 2002 J. Appl. Phys. 92 6768
- [12] Joshi P C ,Krupanidhi S B 1993 J. Appl. Phys. 73 7267
- [13] Yan F, Bao P, Chan H. L. W et al Thin Solid Film 406 282
- [14] Kim S Y , Park D Y , Woo H J et al 2002 Thin Solid Film 416 264
- [15] Lee E G , Wouters D J , Willems G et al 1996 Appl. Phys. Lett. 69 1223
- [16] Zou Q, Ruda H E, Yacobi B G 2001 Appl. Phys. Lett. 78 1282
- [17] Liang C S , Wu J M 2005 Appl . Phys . Lett . 87 022906

Zheng Fen-Gang^{1,2,)†} Chen Jian-Ping²) Li Xin-Wan²)

1 X Department of Physics , Suzhou University , Suzhou 215006 , China)

2) The State Key Laboratory on Fiber-Optic Local Area Network and Advanced Optical Communication Systems,

Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, China)

(Received 8 December 2005; revised manuscript received 14 December 2005)

Abstract

Highly (111)-oriented Ph($Zr_{0.52}Ti_{0.48}$)O₃(PZT) films with a variety of PZT buffer layer thickness were prepared by spin coating on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates with Sol-Gel process. The thickness of PZT buffer layer was found to play a significant role on grain size and orientation of Ph($Zr_{0.52}Ti_{0.48}$)O₃ films. With the increasing of PZT buffer layer thickness , both crystallization and orientation were improved obviously. High dielectric constant (1278, 1kHz, for 28nm buffer), low dielectric loss (0.023, 1kHz, for 28nm buffer), symmetric *C-V* characteristics and *P-E* curves were obtained. Hysteresis measurements show that the remnant polarization and coercive field of the films reach 43μ C·cm⁻² and 78kV·cm⁻¹, respectively.

Keywords: PZT thin film , preferred orientation , buffer layer , remnant polarization **PACC**: 7755 , 7780 , 7785

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 90204006,60377013,10204016), "863" Project (Grant No. 2002AA122022).

[†] E-mail :zh200100@sohu.com