

PbTiO₃/PbZr_{0.3}Ti_{0.7}O₃/PbTiO₃ 夹心结构 铁电薄膜子晶层的优化*

王龙海^{1)†} 于 军¹⁾ 王耘波¹⁾ 高峻雄¹⁾ 赵素玲²⁾

1) 华中科技大学电子科学与技术系, 武汉 430074)

2) 武汉理工大学材料研究与测试中心, 武汉 430070)

(2007 年 3 月 4 日收到, 2007 年 3 月 20 日收到修改稿)

用 Sol-Gel 法制备了 Pb_{1+x}TiO₃/PbZr_{0.3}Ti_{0.7}O₃/Pb_{1+x}TiO₃ (PT/PZT/PT) 夹心结构及 PZT 铁电薄膜, 为了获得高质量的 PT/PZT/PT 夹心结构铁电薄膜, 使用不同过量 Pb 配比 (x) 的 PbTiO₃ (PT) 层进行制备, 以获得优化的 PT 子晶层. X 射线衍射和原子力显微镜分析结果表明 PT 层中过量 Pb 配比 (x) 对薄膜的微结构影响很大, 只有 PT 层中 Pb 过量配比 $x = 0.10-0.15$ 的薄膜为表面晶粒大小均匀致密的纯钙钛矿结构. X 射线电子能谱对薄膜微区进行元素成分分析表明, 对 $x = 0.00$ 的薄膜, 在表面和界面处 Pb 明显的缺乏, 而 $x = 0.20$ 时的薄膜, Pb 则明显的过量. 薄膜的铁电性能、疲劳特性和漏电流特性等电学性能与 PT 层中过量 Pb 配比 (x) 没有明显的变化趋势, 但与薄膜的结晶性能密切相关. 结晶性能较好的薄膜, 其电学性能也较好, 说明 PT 层中过量 Pb 配比 (x) 是通过影响 PT 子晶层自身的结晶, 而影响整个薄膜的结晶行为, 并进一步影响到整个薄膜的电学性能. 因此, 在其他工艺参数都相同时, PT 层中合适的过量 Pb 配比应为 $x = 0.10-0.15$. 优化的子晶层不仅能获得结晶性能较好的薄膜, 而且薄膜的电学性能也好.

关键词: PT/PZT/PT, 夹心结构, 子晶, 铁电薄膜

PACC: 7700, 7755, 7780, 7790

1. 引 言

铁电材料因其具有铁电性、压电性、热释电以及非线性光学效应等特性, 在非易失性铁电存储器 (FeRAM)、信息传感、微电子机械系统 (MEMS) 及光电子等领域内有着极其重要的应用前景^[1-6]. 在众多的铁电材料中, Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ (PZT) 类铁电材料由于具有较大的饱和极化强度、压电系数和热释电效应等特性, 而得到广泛的应用^[7,8]. 随着半导体集成技术和集成铁电学器件的发展, 要求制备出高质量的铁电薄膜, 且集成铁电学器件的集成工艺必须与半导体集成工艺相兼容. 这就意味着铁电薄膜应制备在 Si 等半导体衬底上. 大量的研究表明, PZT 在 Pt/Ti/SiO₂/Si(100) 电极与衬底上的结晶性能不好, 在表面易形成“rosette”结构, 从而影响薄膜表面的均匀性和薄膜的电学性能. 对于以深亚微米至纳米集

成工艺为主流技术的今天, 薄膜表面均匀性差, 会严重影响到大规模集成器件的一致性. 对集成器件来说这是致命的^[9]. 因此为获得高质量的集成铁电薄膜, 就必须改善 PZT 在 Pt/Ti/SiO₂/Si(100) 上的结晶性能. 从目前研究的结果看, 一是在 Pt/Ti/SiO₂/Si(100) 上生长一薄层钙钛矿结构的导电氧化物^[10-12], 二是使用其他在 Pt/Ti/SiO₂/Si(100) 上结晶良好的铁电薄膜为子晶层, 如 PbTiO₃ (PT), BaTiO₃ (Bi, La)₄Ti₃O₁₂ 等^[13-17]. 前者实质上是在钙钛矿结构的导电氧化物上制备 PZT 薄膜, 钙钛矿结构的导电氧化物虽可改善 PZT 的结晶和疲劳特性, 但其漏电流特性较差, 且钙钛矿结构导电氧化物的制备也不成熟, 因此较好的办法是使用子晶层. 许多研究表明, PT 因与 PZT 有相同的结构、较低的合成温度、可显著改善 PZT 的性能^[13-15], 是一种很好的子晶材料. 最近有研究报道, 在 PZT 表面制备一层 PT 也同样可改善薄膜的结晶性能^[18-20]. PbTiO₃/Pb(Zr, Ti)O₃/PbTiO₃

* 国家自然科学基金重大研究计划 批准号 90407023 资助的课题.

† E-mail: wlonghai66@yahoo.com.cn

夹心结构可进一步增强铁电薄膜的综合性能,有利于其在铁电存储器等集成铁电学器件中的应用.

在 Si 基衬底上制备 PZT 时,俄歇电子谱(AES)、二次粒子质谱(SIMS)和能量色散谱(EDS)等分析结果显示,因高温下的挥发与扩散,薄膜中的 Pb 在表面与界面处的损失较薄膜中间更大些^[21-23].因此,制备 PZT 薄膜时,若使用相同配比的原料制备,会导致薄膜中间 Pb 含量合适,而表面与界面处则会缺乏.相反若使表面与界面处 Pb 含量合适,薄膜中间的 Pb 则必定过量. Pb 的过量与缺乏是导致 PZT 薄膜性能退化的重要因素,而表面与界面层决定着薄膜的结晶性能与电学性能. PT/PZT/PT 夹心结构的铁电薄膜中,双 PT 子晶层正处于表面与界面,所以对处于表面与界面的 PT 子晶层进行优化就显得特别重要了.用单 PT 子晶层制备 PZT 薄膜以及子晶层厚度的影响等已有文献进行了报道^[13-15,24],但对双 PT 子晶层的优化以及对薄膜性能影响还没有报道过.为获得高质量的铁电薄膜,开发实用的集成铁电学器件,就必须对双 PT 子晶层进行优化研究.本文以集成铁电学器件应用为目的,制备出了 $Pb_{(1+x)}TiO_3/PbZr_{0.3}Ti_{0.7}O_3/Pb_{(1+x)}TiO_3$ (PT/PZT/PT)夹心结构的铁电薄膜.讨论了双 PT 子晶层中过量 Pb 配比(x)对薄膜性能的影响,给出了最优的 Pb 配比等工艺参数.

2. 实 验

PT/PZT/PT 夹心结构及 PZT 铁电薄膜用 Sol-Gel 法制备,衬底为 Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100).选用 Sol-Gel 法是因为该工艺可保证各原料配比的精确性;同时该制备方法可与半导体集成工艺兼容、工艺重复性好.实验以醋酸铅($Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$),硝酸锆($Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$),钛酸丁酯($Ti(OC_4H_9)_4$)为原料,乙二醇甲醚($HOCH_2CH_2OC_2H_5$)为溶液,醋酸(CH_3COOH)和硝酸(HNO_3)为催化剂,加入适量的甲酰胺和乙酰丙酮以防止薄膜的开裂. $Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$ (PZT)和 $PbTiO_3$ (PT)前驱液的浓度由乙二醇甲醚分别调节至 0.3 和 0.1 M,其中 PZT 中 Pb 过量 8%,PT 中 Pb 过量(x)分别为 0, 0.05, 0.10, 0.15 和 0.20. 底层 PT 子晶层用旋转匀胶法成膜,匀胶的转速为 4000 r/min,时间为 30 s.匀胶完毕后在 300℃ 的温度下预处理 30 min,再在 600℃ 下通氧进行快速热处理(RTA) 20 min 获得所需的子晶层.底层 PT 子晶层制

备好后,就可用来制备 PZT. PZT 匀胶的转速与时间也为 4000 r/min 和 30 s,匀胶完毕,将凝胶膜样品在 350℃ 的温度下预处理 30 min.重复匀胶和预处理多次,直至所需厚度.最后制备表面 PT 层,只匀胶一次,匀胶的转速与时间也为 4000 r/min 和 30 s,同样在 350℃ 的温度下预处理 30 min.最后将整个薄膜在 650℃ 下通氧进行快速热处理 20 min,获得所需的薄膜.

薄膜的结构用 X 射线衍射仪(XRD, χ' Pert PRO, PANalytical B. V.)进行分析;用原子力显微镜(AFM, NanoScope IVa Multimode, Digital Instruments Inc., USA)分析薄膜的表面形貌;薄膜微区成分用 X 射线电子能谱(EDX, GENESIS, EDAX Inc.)分析;铁电性及疲劳特性用 RT66A (Radiant Technologies)铁电专用测试仪测试;薄膜的漏电流特性由半导体综合测试仪(Keithley 4200-SCS)测定,测试时电压每隔 20 s 增加 0.2—0.5 V.

3. 结果与讨论

用 PT 层中不同过量 Pb 配比(x)制备的 PT/PZT/PT 薄膜、PZT 薄膜以及衬底的 XRD 分析结果如图 1 所示, Pb 过量(x)已标于图中.在相同制备条件下制备的 PZT 薄膜没能获得纯钙钛矿结构,即使 PZT 薄膜显示出(111)择优取向,但焦绿石相衍射峰清晰可见.在 Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100)衬底上制备 PZT 铁电薄膜时,薄膜的生长方式、结构等主要取决于表面与界面能,以及表面与界面的张力等. PZT 与 Pt(111)的晶体结构、晶格参数等都不同,不利于降低 PZT 结晶成核的自由能,使 PZT 在 Pt(111)上很难结晶生长.致使最后获得的薄膜出现焦绿石相和“rosette”结构. XRD 分析结果显示,所有 PT/PZT/PT 薄膜也为(111)择优取向,但 PT 层中过量 Pb 配比(x)对其结构影响很大.只有 $x = 0.10, 0.15$ 及 0.20 的薄膜为纯钙钛矿结构,其他配比 $x = 0, 0.05$ 的薄膜含有焦绿石衍射峰.

用 PT 层中不同过量 Pb 配比(x)制备的 PT/PZT/PT 薄膜和 PZT 薄膜的 AFM 形貌与相位分析结果如图 2 所示,过量 Pb 配比(x)值已标于图中.从 AFM 的形貌结果看,各薄膜的表面晶粒形貌都较为清晰,但晶粒的大小、均匀和致密程度差距较大. PT 层中过量 Pb 配比 $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$ 和 0.20 的薄膜其晶粒大小分布分别为 100—300 nm, 80—

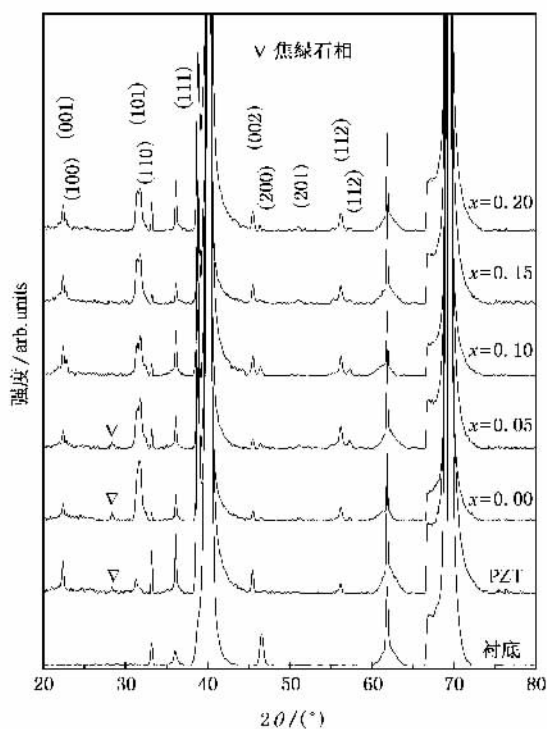


图1 衬底、PZT薄膜和PT中层不同过量Pb配比(x)制备的PT/PZT/PT薄膜的XRD图

300 nm, 50—120 nm, 60—180 nm 和 60—200 nm, 平均粗糙度大约分别为 180, 101, 35, 60 和 65 nm. $x = 0.00$ 时的薄膜表面存在孔洞, 起伏较大; $x = 0.05$ 和 0.20 时的薄膜表面晶粒大小很不均匀; $x = 0.10$ 和 0.15 时的薄膜表面晶粒大小较均匀, 但只有 $x = 0.10$ 时的薄膜表面晶粒结合致密. PZT 薄膜表面开裂严重, 没能观察到清晰的晶粒. 薄膜的 AFM 相位像随薄膜的化学组分、硬度等的不同而不同. 若制备的薄膜为相同钙钛矿结构, 则薄膜的 AFM 相位应均匀无较大突变, 得到的相位像与形貌像一致. 若相位像中在某区域相位发生了较大突变, 则这些区域同薄膜其他区域的化学组分、硬度不同, 所以 AFM 的相位像可以对表面不同组分进行化学识别^[25]. 相位图像中的相位均匀无较大突变, 表明薄膜的化学组分、硬度等较为一致; 反之, 说明薄膜表面有不同化学组分、硬度等的物质构成. 从得到的相位图像看, 只有 $x = 0.10$ 时的薄膜呈现相位无较大突变的均匀清晰图像. $x = 0.15$ 时的薄膜相位像中有少量的相位突变点, 不过仍表现为较清晰的图像. 其他组分和 PZT 薄膜的相位像存在大量的相位突变区, 整个相位图像模糊不清. 薄膜的 AFM 相位像的这种差别, 只可能是 PT 层中不同过量 Pb 配比(x)引起的. 薄

膜的相位图像说明 $x = 0.10$ 和 0.15 薄膜的化学组分、硬度等较一致, 这与 XRD 分析表明这两组分薄膜为纯钙钛矿相的结果一致.

在制备 PT/PZT/PT 薄膜时除 PT 层中过量 Pb 配比(x)不同外, 其他条件及工艺参数完全相同. 显然引起薄膜微结构差异的原因, 只能是 PT 层中过量 Pb 配比(x)的不同. 虽然 PT 与 PZT 有相同的结构, 较低的合成温度, 是制备 PZT 薄膜的最佳子晶层, 但前提是 PT 子晶层必须是结晶良好的钙钛矿结构. 在 PT 层中, 若 Pb 过量, 在薄膜中易生成 Pb_3O_4 和 TiO_2 ; 相反, Pb 缺乏则易生成 PbTi_3O_7 ^[26]. 这些因 Pb 含量不合适而生成的非钙钛矿成分, 也会作为 PZT 的子晶, 但不利于钙钛矿结构 PZT 的形成. 所以用不同过量 Pb 配比(x)制备的 PT/PZT/PT 薄膜, 不一定都能获得纯的钙钛矿结构. 只有当 PT 中 Pb 配比合适时, 在 PT 层中就能形成纯钙钛矿相, 这些纯钙钛矿晶核才能起到促进薄膜结晶的作用, 使薄膜更容易生成纯钙钛矿相. 对于 $x = 0.10, 0.15$ 与 0.20 的薄膜, 热处理后 XRD 显示为纯钙钛矿相, 但 $x = 0.20$ 的薄膜, AFM 相位像显示出其化学组分、硬度等明显地不同, 说明 PT 层中过量 Pb 配比 $x = 0.10—0.15$ 是比较合适的. PT 层中过量 Pb 配比(x)是通过影响 PT 子晶层自身的结晶, 从而进一步影响整个薄膜的结晶行为. 用 EDX 从薄膜断面处对薄膜界面、中间和表面微区进行元素成分分析, 结果表明薄膜中除衬底、电极与薄膜的配比元素外, 没有发现其他元素, 各元素的相对含量如表 1 所示. 在薄膜中间区域 $\text{Pb}:(\text{Zr} + \text{Ti})$ 比基本为 1:1, 但对 $x = 0.00$ 的薄膜, 在表面和界面处 Pb 明显的缺乏; 而 $x = 0.20$ 时的薄膜, Pb 则明显的过量.

用 PT 层中不同过量 Pb 配比(x)制备的 PT/PZT/PT 薄膜及 PZT 薄膜的电滞回线如图 3 所示; 其剩余极化强度和矫顽场强与过量 Pb 配比(x)的关系如图 4 所示, 图中也给出了 PZT 薄膜的剩余极化强度和矫顽场强的值以示比较. 从电滞回线看, $x = 0.10, 0.15$ 的薄膜的铁电性较好, 有较大的饱和极化强度和剩余极化强度, 且矫顽场强也较小. 其次是 $x = 0.20$ 薄膜, $x = 0.00$ 与 0.05 的薄膜其铁电性与 PZT 薄膜没有本质上的差别. 薄膜的剩余极化强度和矫顽场强与过量 Pb 配比(x)没有明显的变化关系. x 从 0.0 到 0.15, 薄膜的剩余极化强度增加, 达到最大值 $21.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. $x = 0.20$ 时薄膜的剩余极化强度就减小了. $x = 0.15$ 的薄膜其矫顽场强值最小,

为 37.1 kV/cm.

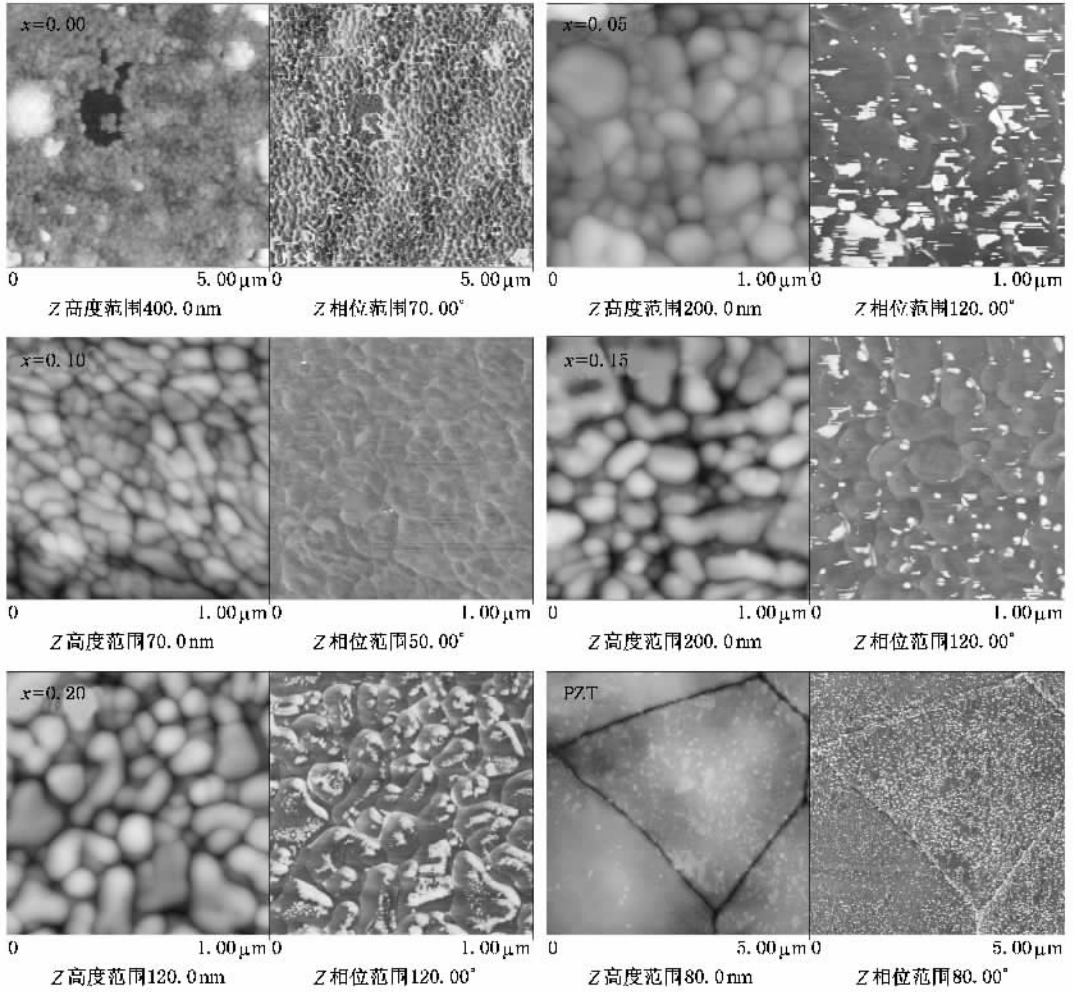


图 2 PZT 薄膜和 PT/PZT/PT 薄膜的 AFM 形貌和相位图

表 1 从薄膜断面处对薄膜表面、中间和界面微区进行元素成分分析的结果 单位为 $\Delta t\%$

区域	x	Si	Pt	O	Ti	Zr	Pb	$\frac{Pb}{(Zr+Ti)}$
表面	0	1.74	2.79	36.12	20.89	8.95	29.51	0.989
	0.05	1.09	3.09	32.81	23.91	7.39	31.71	1.013
	0.10	1.36	1.65	35.41	18.45	12.14	30.99	1.013
	0.15	1.49	6.90	41.25	16.27	8.65	25.44	1.021
	0.20	1.41	2.78	30.61	22.33	9.60	33.27	1.042
中间	0	1.04	2.13	32.80	22.83	9.24	31.96	0.997
	0.05	0.97	1.23	26.78	27.41	08.08	35.53	1.001
	0.10	1.23	1.69	38.99	19.32	9.64	29.13	1.006
	0.15	1.15	1.91	31.93	21.78	10.61	32.62	1.007
	0.20	0.96	2.40	35.15	23.36	07.34	30.79	1.003
界面	0	2.18	24.57	25.39	18.68	05.42	23.76	0.986
	0.05	1.76	18.84	33.20	19.36	3.82	23.02	0.993
	0.10	1.68	21.34	31.49	16.02	6.77	22.70	0.996
	0.15	1.61	19.27	30.71	19.92	4.25	24.24	1.003
	0.20	1.48	18.52	33.16	20.42	2.87	23.55	1.011

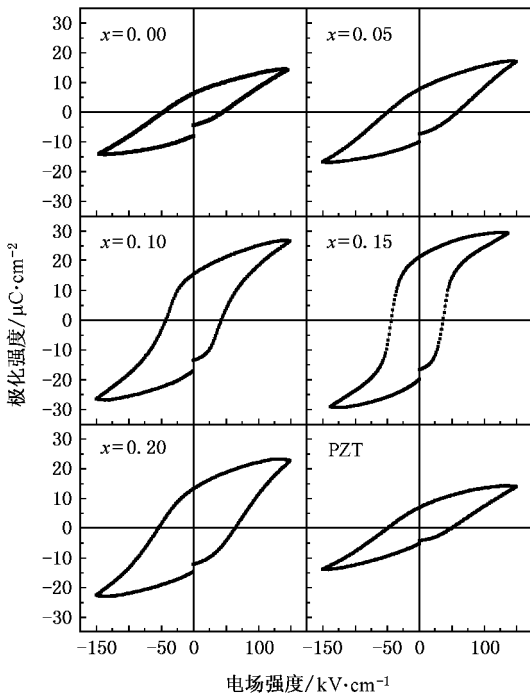


图3 PZT薄膜和PT层中不同过量Pb配比(x)制备的PT/PZT/PT薄膜的P-E电滞回线

用PT层中不同过量Pb配比(x)制备的PT/PZT/PT薄膜及PZT薄膜的疲劳特性如图5(a)所示,经10⁸和10¹⁰极化反转后薄膜的剩余极化强度与过量Pb配比(x)的关系如图5(b)所示,图5中也给出了PZT薄膜的疲劳特性以示比较。x=0.10,0.15的PT/PZT/PT薄膜的疲劳特性较其他薄膜的好,但x=0.00,0.20时的薄膜随着极化反转次数的增加而下降较其他组分的快,经10⁸极化反转后剩余极化强度已不到起始值的80%。x=0.05,0.15时的薄膜在极化反转10⁷后疲劳加快,经10¹⁰极化反转后剩余极化强度仍大于75%,这样的疲劳速度在器件应用中

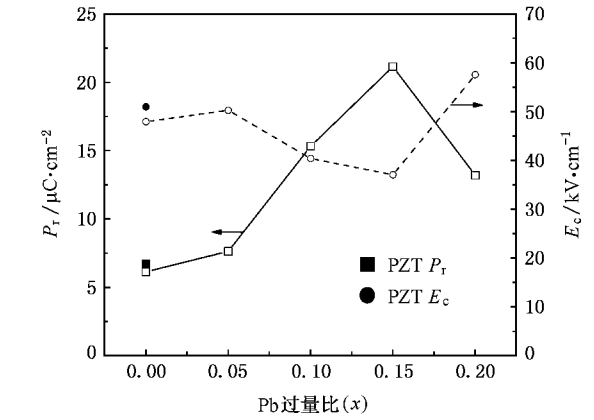
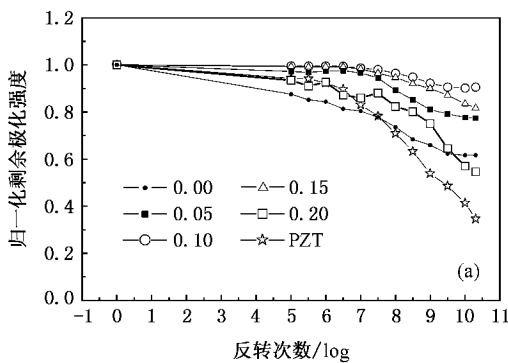


图4 PT/PZT/PT薄膜的剩余极化强度(Pr)和矫顽场强(Ec)与过量Pb配比(x)的关系,PZT薄膜的值也标于图中以示参考

还可承受。x=0.10时的薄膜表现出较好的疲劳特性,经10¹⁰极化反转后剩余极化强度仍能保持85.6%左右。

显然PT/PZT/PT薄膜疲劳特性的差异是由PT层中过量Pb配比(x)引起的。正如前面分析的一样,当PT层中Pb缺乏时,就不能形成纯的钙钛矿结构,薄膜的铁电性能较差,薄膜中的非铁电相自然会使其疲劳特性变差。当PT层中Pb过量时,处于表面和界面的Pb离子会形成离子缺陷,或形成空隙原子会吸附本来处于正常位置的氧离子,从而导致氧空位的增加^[27,28]。Pb离子缺陷和氧空位可构成电荷俘获中心,增加了电荷的俘获和对电畴的钉扎,使薄膜的疲劳特性变差^[29,30]。

用PT层中不同过量Pb配比(x)制备的PT/PZT/PT薄膜及PZT薄膜的漏电流特性如图6所示。在所加的电压范围内,PT/PZT/PT薄膜的漏电流密度比PZT薄膜的要小。PT/PZT/PT薄膜的漏电流密度随电压升高而增大时,只有x=0.20时的薄膜在

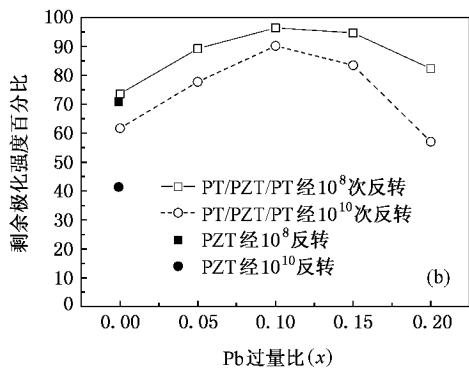


图5 PZT薄膜和PT/PZT/PT薄膜的疲劳特性(a)经10⁸和10¹⁰极化反转后薄膜的剩余极化强度与过量Pb配比(x)的关系(b)

电压大于 10 V 后,漏电流迅速增大;其他薄膜漏电流增加缓慢.5V 时 $x = 0.00, 0.05, 0.10$ 的薄膜漏电流较小, $x = 0.15, 0.20$ 的较大.

通过对 PT 层中不同过量 Pb 配比(x)制备的 PT/PZT/PT 薄膜及 PZT 薄膜铁电性能、疲劳特性、漏电流特性的分析,可以看出薄膜的电学性能与 PT 层中过量 Pb 配比(x)没有明显的变化趋势,但与薄膜的结晶性能密切相关. PT 层中过量 Pb 配比 $x = 0.10$ 和 0.15 的 PT/PZT/PT 薄膜的结晶性能较好,其综合电学性能较好.这说明 PT 层中过量 Pb 配比(x)是通过影响 PT 子晶层自身的结晶,而影响整个薄膜的结晶行为,并进一步影响到整个薄膜的电学性能.在其他工艺参数都相同时,PT 层中合适的过量 Pb 配比为 $x = 0.10—0.15$.优化的子晶层不仅能获得结晶性能较好的薄膜,而且薄膜的电学性能也好.

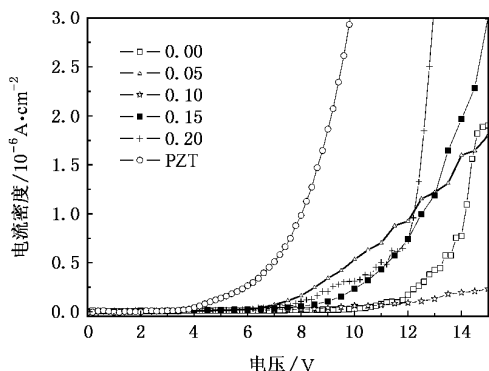


图 6 PZT 薄膜和 PT 中层不同过量 Pb 配比(x)制备的 PT/PZT/PT 薄膜的漏电流密度与电压的关系

4. 结 论

用 Sol-Gel 法制备了 PT/PZT/PT 夹心结构及 PZT

铁电薄膜,为了获得高质量的 PT/PZT/PT 夹心结构铁电薄膜,使用不同过量 Pb 配比(x)的 PT 层进行制备,以获得优化的 PT 子晶层.XRD 和 AFM 分析结果表明 PT 层中过量 Pb 配比(x)对薄膜的微结构影响很大,PT 层中 Pb 过量配比较小时($x = 0.00, 0.05$),不能得到纯钙钛矿结构的薄膜;PT 层中 Pb 过量配比较大时($x = 0.20$),XRD 结果虽然显示出薄膜为纯钙钛矿结构,但相应的 AFM 相位像表明薄膜中仍有非钙钛矿相的成分.只有 PT 层中 Pb 过量配比 $x = 0.10—0.15$ 的薄膜为表面晶粒大小均匀致密的纯钙钛矿结构.EDX 对薄膜微区进行元素成分分析表明薄膜中间区域的 Pb($Zr + Ti$)比基本为 1:1.对 $x = 0.00$ 的薄膜,在表面和界面处 Pb 明显的缺乏,而 $x = 0.20$ 时的薄膜,Pb 则明显的过量.综合分析 PT/PZT/PT 薄膜及 PZT 薄膜铁电性能、疲劳特性、漏电流特性,表明 PT 层中过量 Pb 配比 $x = 0.10$ 和 0.15 时的 PT/PZT/PT 薄膜的电学性能较好.薄膜的电学性能与 PT 层中过量 Pb 配比(x)没有明显的变化趋势,但与薄膜的结晶性能密切相关.结晶性能较好的薄膜,其电学性能也较好.说明 PT 层中过量 Pb 配比(x)是通过影响 PT 子晶层自身的结晶,而影响整个薄膜的结晶行为,并进一步影响到整个薄膜的电学性能.因此,在其他工艺参数都相同时,PT 层中合适的过量 Pb 配比应为 $x = 0.10—0.15$.优化的子晶层不仅能获得结晶性能较好的薄膜,而且薄膜的电学性能也好.

作者对湖北大学王世敏教授、武汉大学黄启俊教授在实验中提供的帮助表示真诚的感谢!

[1] Ramesh R, Aggarwal S, Auciello O 2001 *Materials Science and Engineering* **32** 191
 [2] Dawber M, Rabe K M, Scott J F 2005 *Reviews of Modern Physics* **77** 1083
 [3] Wang L H, Yu J, Wang Y B, Gao J X 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 949 (in Chinese) 王龙海、于军、王耘波、高峻雄 2005 物理学报 **54** 949
 [4] Li Z F, Zhong W L, Qiu Z P, Ge H L, Zhang P L, Wang C L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3200 (in Chinese) 李正法、钟维烈、袁忠平、葛洪良、张沛霖、王春雷 2004 物理学报 **53** 3200

[5] Wang H, Ren M F 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1512 (in Chinese) 王华、任鸣放 2006 物理学报 **55** 1512
 [6] Zheng F G, Chen J P, Li X W 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3067 (in Chinese) 郑分刚、陈建平、李新碗 2006 物理学报 **55** 3067
 [7] Li J K, Yao X 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2938 (in Chinese) 李建康、姚熏 2005 物理学报 **54** 2938
 [8] Huang W, Zeng H Z, Zhang Y, Jiang S W, Wei X H, Li Y R 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1334 (in Chinese) 黄文、曾慧中、张鹰、蒋书文、魏贤华、李言荣 2005 物理学报 **54** 1334
 [9] Liang C S, Wu J M, Chang M C 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 3624

- [10] Wang Y K , Tseng T Y , Lin P 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3790
- [11] Law C W , Tong K Y , Li J H , Li K , Poon M C 1999 *Thin Solid Films* **354** 162
- [12] Gouji A , Hitoshi M , Hiroshi F 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 5506
- [13] Cattani E , Velu G , Jaber B , Remiens D , Thierry B 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 1718
- [14] Cheng J R , Zhu W Y , Li N , Eric L 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 5997
- [15] Liu W G , Jong S K , Zhu W G 2000 *Thin Solid Films* **371** 254
- [16] Shao Q Y , Li A D , Tang Y F , Ling H Q , Ming N B 2002 *Materials Chemistry and Physics* **75** 207
- [17] Bao D H , Lee S K , Zhu X H , Alexe M , Dietrich H 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 082906
- [18] Ren T L , Zhang L T , Liu L T , Li Z J 2000 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **L77** – **L79** 33
- [19] Ren T L , Zhang L T , Wang X N 2002 *Integr. Ferroelectr.* **47** 46
- [20] Wang L H , Yu J , Liu F , Zheng C D , Li J , Wang Y B , Gao J X , Wang Z H , Zeng H Z , Zhao S L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2590 (in Chinese) 王龙海、于 军、刘 锋、郑朝丹、李 佳、王耘波、高峻雄、王志红、曾慧中、赵素玲 2006 物理学报 **55** 2590]
- [21] Yang J K , Kim W S , Park H H 2000 *Thin Solid Films* **377/378** 739
- [22] Liu K S , Tseng T F , Lin I N 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 1182
- [23] Niwa K , Kotaka Y , Tomotani M , Ashida H , Goto Y , Otani S 2000 *Acta Mater.* **48** 4755
- [24] Fukuda Y , Aoki K 1997 *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** 5793
- [25] Huang H Z 2003 *Analysis of Nanomaterial* (Beijing : Chemical Industry Press) p56 (in Chinese) 黄惠忠 2003 纳米材料分析 (北京 : 化学工业出版社) 第 56 页]
- [26] Lai Y C , Gong Y S , Lee C 1997 *Chem. Phys.* **51** 147
- [27] Park H H , Jina I S , Kim D H , Kim T S 1998 *Thin Solid Films* **332** 300
- [28] Park Y , Jeong K W , Song J T 2002 *Mater. Lett.* **56** 481
- [29] Song Z T , Gao J X , Zhu X R , Wang L W , Fu X R , Lin C L 2001 *J. Mater. Sci.* **36** 4285
- [30] Yang J K , Kim W S , Park H H 2000 *Thin Solid Films* **378** 739

Optimization of seed layer of PbTiO₃/PbZr_{0.3}Ti_{0.7}O₃/PbTiO₃ sandwich structure ferroelectric thin film *

Wang Long-Hai^{1)†} Yu Jun¹⁾ Wang Yun-Bo¹⁾ Gao Jun-Xiong¹⁾ Zhao Su-Ling²⁾

¹⁾ Department of Electronic Science and Technology , Huazhong University of Science and Technology , Wuhan 430074 , China)

²⁾ Center for Material Research and Testing , Wuhan University of Technology , Wuhan 430070 , China)

(Received 4 March 2007 ; revised manuscript received 20 March 2007)

Abstract

The PT/PZT/PT and PZT thin films were prepared by sol-gel method. Different Pb content (x) ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) were added in excess to the PT precursor to optimize PT seed layer. The XRD and AFM results show that the crystalline phase and microstructure of the films were greatly affected by the excess Pb content (x) in PT layers. The pure perovskite structure PT/PZT/PT films with dense, void-free and uniform fine grain size were obtained for the proper choice of excess Pb content ($x = 0.10-0.15$). EDX results showed that, in the interlayer and surface regions, the Pb deficiently and Pb abundance are obvious for the samples of $x = 0$ and $x = 0.2$, respectively. The ferroelectric, fatigue and leakage current properties of the films are not obviously relate to the change of excess Pb content (x), but correlate obviously with the crystalline behavior of PT layers. A well-saturated hysteresis loop with high remnant polarization, excellent fatigue properties and low leakage current were obtained for the films of excess Pb content $x = 0.10$ and 0.15 . The excess Pb content (x) in PT layers affects the crystallization of PT layer, which will act as a nucleation site or seeding layer for PZT films and affect the perovskite phase formation of the PZT films. The optimized seed layer with excess Pb content $x = 0.10-0.15$ improves not only the microstructure, but also the electric properties.

Keywords : PT/PZT/PT , sandwich structure , seed layer , ferroelectric thin film

PACC : 7700 , 7755 , 7780 , 7790

* Project supported by the Major Research Plan of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 90407023).

† E-mail : wlonghai66@ yahoo. com. cn