

# 张应力对准同形相界 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 薄膜相变和铁电性能影响\*

闻心怡 王耘波<sup>†</sup> 周文利 高俊雄 于 军

(华中科技大学电子科学与技术系, 武汉 430074)

(2011年3月30日收到; 2011年4月28日收到修改稿)

采用射频磁控溅射法在  $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  基片上制备了以  $\text{BaPbO}_3$  (BPO) 为缓冲层的  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}, \text{Ti}_{0.48})\text{Nb}_{0.04}\text{O}_3$  (Nb 掺杂 PZT, PZTN) 薄膜. 通过调整 BPO 层厚度, 为该 PZTN 薄膜引入了不同的张应力. 当 BPO 层厚度分别为 68 nm 和 135 nm 时, PZTN 薄膜呈现随机取向, 采用  $2\theta\text{-sin}2\psi$  法测得薄膜的张应力为 0.786 和 0.92 GPa. 电学测试表明, 张应力较大的 PZTN 薄膜具有更好的铁电和漏电流性能. 当 PZTN 薄膜张应力为 0.786 GPa 时, 剩余极化  $P_r$  和矫顽场  $E_c$  分别为  $41.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  和  $70.7 \text{ kV}/\text{cm}$ , 在 +5 V 下漏电流密度分别为  $6.57 \times 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$ ; 而当张应力增为 0.92 GPa 时, 剩余极化  $P_r$  增为  $44.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 矫顽场  $E_c$  减为  $58.1 \text{ kV}/\text{cm}$ , +5 V 下漏电流密度为  $5.54 \times 10^{-8} \text{ A}/\text{cm}^2$ . 以掠射方式对两种 PZTN 薄膜做精细扫描, 并结合结构精修进一步分析, 分析表明张应力较大的 PZTN 薄膜中单斜相成份较多, 这可能是其铁电性能更加优异的原因.

**关键词:** PZT, 准同形相界, 掠射扫描方式, 结构精修

**PACS:** 77.80. - e, 77.55. - g, 77.80. bn, 61.50. Ah

## 1. 引言

$\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  (PZT) 及其掺杂改性薄膜是一类重要的铁电和压电材料, 广泛应用于非挥发铁电存储器 and 微机电系统<sup>[1, 2]</sup>. 作为  $\text{PbTiO}_3$  (PTO) 和  $\text{PbZrO}_3$  (PZO) 的固溶物, PZT 的相结构与其化学成分有密切关系. 在传统上, 一般认为室温下 PZT 具有两种不同结构的铁电相, 富 Ti 的四方相 (tetragonal;  $a = b = c, \alpha = 90^\circ$ ) 和富 Zr 的菱方相 (rhombohedral;  $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ ). 四方相和菱方相的过度区被称为准同形相界 (morphotropic phase boundaries, MPB). 处于这个区域的 PZT 会显示出最大的铁电、介电和压电特性<sup>[3-5]</sup>, 因此大多数基于 PZT 的半导体和 MEMS 器件都选择这一成分比. 在陶瓷体材料内, PZT 的 MPB 区被认为是处于 Zr/Ti 比为 52/48 附近很窄的一个区域内, 且基本不随着温度改变. PZT 在这个区域内优异的电学特性过去一直被归因于四方相和

菱方相的共存, 直到 1999 年 Noheda 等人<sup>[6]</sup> 在 MPB 区发现了单斜相 (monoclinic;  $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$ ), 紧接着 Singh 等人<sup>[7]</sup> 采用高分辨率同步 X 射线衍射证明了在  $\text{Ti}/(\text{Ti} + \text{Zr})\% = 0.525\% - 0.6\%$  的范围内只存在单斜相而没有在菱方相. 之后的研究者普遍认可单斜相的存在才是 PZT 在 MPB 区域展现优异电学特性的原因.

对于 PZT 薄膜材料来说, 由于应力的存在, MPB 区的位置会发生一些偏移<sup>[8, 9]</sup>. Pertsev 等人<sup>[10, 11]</sup> 曾采用热力学计算预测了足够的张应力甚至能使纯四方相的  $\text{PbTiO}_3$  单晶膜变成单斜相. Huang<sup>[12]</sup> 和 Ahart<sup>[13]</sup> 采用第一性原理计算和实验方法进一步指出外延 PZT 薄膜中的这种应变力无论是由界面引起的失配应力还是化学掺杂引起化学应力, 其本质上是一致的. 在实际器件应用中, 所使用的 PZT 薄膜通常为多晶膜, 处于准同形相界的 PZT 多晶薄膜由于具有最大的压电系数, 其电学特性和相变特征对机械应力极为敏感, 然而目前在这方面的研究还很不足. 本文以  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}, \text{Ti}_{0.48})\text{Nb}_{0.04}$

\* 国家自然科学基金重大研究计划 (批准号: 90407023) 和国家自然科学基金面上项目 (批准号: 60971008) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: shiuen@gmail.com

O<sub>3</sub> (PZTN) 多晶薄膜为例, 采用钙钛矿结构的导电氧化物 BaPbO<sub>3</sub> (BPO) 薄膜作为缓冲层, 通过调整 BPO 层厚度为 PZTN 薄膜引入不同程度的张应力, 借此研究了张应力对处于 MPB 附近 PZT 多晶膜微结构和电学特性的影响.

## 2. 实验

### 2.1. 靶材制备

采用固相烧结法, 按照摩尔比 1:1.5 称取分析纯的 BaCO<sub>3</sub> 和 PbO 粉末(过量 50% 的 Pb 弥补高温挥发损失), 混合均匀后球磨 10 h, 在 850 °C 下预烧 10 h 后再次球磨 10 h, 经 30 MPa 压力制成圆片再在 950 °C 下烧结 12 h, 随炉降温, 制成 BPO 靶材. PZTN 靶材的制备过程与 BPO 靶材类似, 原料为化学计量比的分析纯 ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和过量 20% 的 PbO 粉末, 球磨、压片过程与前面相同, 850 °C 预烧 2 h, 1150 °C 终烧 2 h.

### 2.2. 薄膜沉积

采用射频磁控溅射法制备了 2 种薄膜样品, 第一种先在 Pt/TiO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上原位沉积约 68 nm 的 BPO 薄膜, 再沉积 370 nm 的 PZTN 薄膜; 第二种先沉积 135 nm 的 BPO 再沉积同样 370 nm 的 PZTN, 两种薄膜分别记为样品 S1 和 S2 (如表 1 所示). 为测量薄膜电学特性, 在所制得薄膜上经铂片掩模板沉积面积约为 2 × 10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup> 的点状铂电极. 各层薄膜沉积条件如表 2 所示.

为了精确测定所制备 PZTN 薄膜的成分, 我们以相同的溅射工艺在 SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上制备了 1—1.2 μm 的 PZTN 薄膜, 并以 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 对其成分进行检测. 将该样品标注为 P1 (见表 1), 和前面的样品 S1 和 S2 不同, 样品 P1 中 PZTN 薄膜较厚且底下没有 Pt, TiO<sub>x</sub>, BPO 各层. 这是为在 XRF 测试中获得更强的信号同时避免 Pt, Ti, Ba 等元素的峰以及 BPO 中的 Pb 元素对定量分析造成干扰.

表 1 样品结构

编号	样品结构
S1	Si/SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>x</sub> /Pt/BPO (68 nm)/PZTN (370nm)
S2	Si/SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>x</sub> /Pt/BPO (135 nm)/PZTN (370nm)
P1	Si/SiO <sub>2</sub> /PZTN (1—1.2 μm)

表 2 薄膜沉积条件

薄膜	工作气体	溅射气压/Pa	衬底温度/°C	溅射功率/W
PZT	Ar	3	500	80 (AC)
BPO	Ar	6	450	60 (AC)
Pt	Ar	8	200	20 (DC)

### 2.3. 样品测试

采用美国 EDAX 公司生产的 EAGLE III X 射线荧光光谱仪来检测所溅射 PZTN 薄膜中实际的化学成分. 采用荷兰 PANalytical B. V. 公司生产的 X'Pert PRO MPD 分析薄膜样品的相成分和结晶取向. 采用美国 Nanoscope III 型原子力显微镜 (AFM) 检测薄膜表面形貌. 采用 BEDE D1 高分辨率衍射仪并结合 2θ-sin2ψ 方法计算薄膜应力. 采用 Radiant Technologies 公司的 RT66A 型铁电测试仪测量样品薄膜的铁电特性. 采用 Keithley 2400 型高阻仪测量样品薄膜的漏电流.

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 薄膜成分、微结构与表面形貌

样品 P1 的 XRF 谱线如图 1 所示. 由计算可知, 所溅射的薄膜中 Pb, Zr 和 Ti 三元素比为 1.02:0.504:0.496. 这和靶材中相应元素的名义成分比 (Pb: Zr: Ti ≈ 1.2:0.499:0.461) 有微小的差别, 但仍然处于 MPB 区域附近. 造成这一差别的可能原因有两个: 1) 在靶材烧结和薄膜沉积期间, Pb 元素挥发了一部分; 2) 靶材中不同质量的各个元素实际的溅射产额是不同的. 从溅射开始到稳定下来的一段时间内, 靶材表面的成分会发生一些变化, 溅射产额高的元素会减少, 溅射产额少的元素会增加. 但这种失衡并不会一直进行下去, 当某种元素减少时, 其他元素由于相对比例增加, 其被溅射出去的概率也会相应增加. 因此只要工艺条件不再改变, 靶材表面的成分就会很快达到稳定并和靶材内部成分保持一定差异, 这种动态平衡的过程会使靶材的名义成分和所溅射薄膜实际成分具有一定差异<sup>[14]</sup>.

样品 S1, S2 与 P1 上的 PZTN 薄膜是使用同一靶材在完全相同的工艺参数下制备的, 因此可以确信 S1 和 S2 中 PZTN 薄膜的成分也是处于 MPB 附

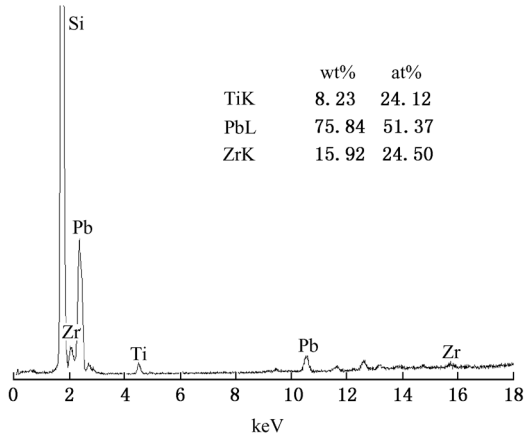


图1 所溅射 PZTN 薄膜的 XRF 谱线

近. 我们使用  $\theta-2\theta$  联动方式对样品 S1 和 S2 做常规 XRD 扫描. XRD 谱线如图 2 所示, 两种样品均有良好的钙钛矿结构, 没有明显的焦绿石相和 PbO 相. 在我们制备的 PZTN 薄膜中, 薄膜应力的存在和 Nb 的掺杂都会使 MPB 位置发生稍许偏移, 因此理论上 3 种可能的相结构: 1) 四方相 ( $P4mm$  点群), 2) 斜方向 ( $Cm$  点群), 3) 四方相和斜方向的共存. 从图 1 中, 我们很难判断其精确的相成分. 一些重叠在一起的双峰, 比如“001/100, 011/110, 002/200, 102/201/210, 112/211”等, 在常规扫描的解析度上很难分离. 这主要由两方面原因造成: 其一, 和

富钛相 PZT 相比, 这些双峰会由于 Zr 的比例增加而变得更为接近<sup>[15]</sup>, 从而掩盖在由微应力或晶粒细化引起的峰展宽里<sup>[16]</sup>. 其二, 准同形相界中同时包含四方相和斜方相, 这两个相中相同晶面指数的衍射峰具有相近似的  $2\theta$  值, 这使得峰的分离更加困难.

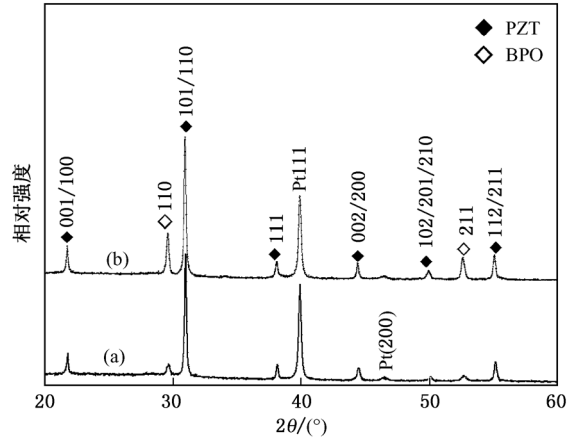


图2 样品(a) S1 和(b) S2 常规扫描 XRD 谱线

和  $Pb(Zr_{0.52}, Ti_{0.48})O_3$  陶瓷材料的 XRD 衍射谱<sup>[17]</sup>相比, 样品 S1 和 S2 上的 PZTN 薄膜没有呈现出明显的择优取向. S2 的 BPO 峰较 S1 强但 Pt 峰较 S1 弱, 这是由不同的 BPO 厚度造成的. BPO 越厚它本身的衍射峰越强, 但同时从 Pt 层反射的 X 射线在 BPO 层内走过的路径也更长, 从而损失的能量也更多.

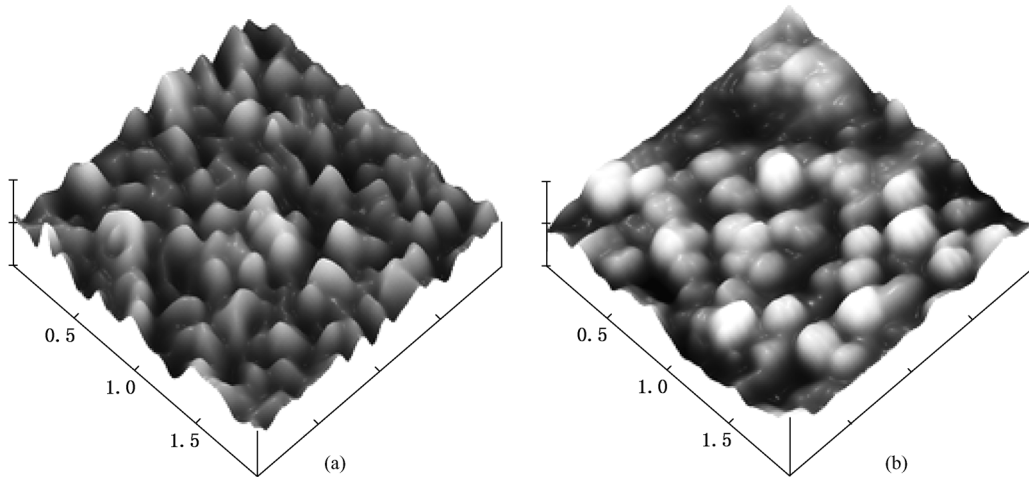


图3 样品(a) S1 和(b) S2 表面形貌 AFM 图像

使用原子力显微镜观测样品 S1 和 S2 的表面形貌, 如图 3 所示. 两个薄膜均表现出均匀、致密和无裂纹的结构. 相比较而言, S2 的晶粒尺寸更大, 说明结晶更加充分.

### 3.2. 薄膜应力

仔细观察, 不难发现图 2 (b) 中几个主要的 PZTN 衍射峰相对于图 2 (a) 略微左偏. 峰位向低角

度偏移通常意味着晶格被拉伸,薄膜可能受到张应力<sup>[18]</sup>.为了定量分析薄膜应力特征,我们使用  $2\theta$ - $\sin 2\psi$  方法测量两种样品的薄膜应力.  $2\theta$ - $\sin 2\psi$  法测量薄膜应力是通过测量衍射峰随着样品侧倾角位移的线性关系来间接计算薄膜应力的<sup>[19, 20]</sup>.假设薄膜在垂直方向上主应力  $\sigma_3 \approx 0$  (但主应变  $\varepsilon_3 \neq 0$ ),那么与试样表面法线呈  $\psi$  角(样品的侧倾角)方向的应变  $\varepsilon_\psi$  可以表示为

$$\varepsilon_\psi = \frac{1+\nu}{E} \cdot \sigma_\psi \cdot \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2), \quad (1)$$

其中  $\sigma_1$  和  $\sigma_2$  是沿试样表面的主应力.  $E, \nu$  是弹性模量和泊松比,对于 Zr/Ti 比在准同形相界附近的 PZT 来说,其值分别为 130 GPa 和 0.3<sup>[21, 22]</sup>.  $\varepsilon_\psi$  的值可以用衍射晶面间距相对变化来表示,并将之与衍射峰位移联系起来,即

$$\varepsilon_\psi = \frac{\Delta d}{d} = -\cot(\theta_\psi - \theta_0), \quad (2)$$

式中  $\theta_0$  为无应力试样衍射峰布拉格角,  $\theta_\psi$  为有应力试样衍射峰布拉格角度.将(2)式代入(1)式并求偏导有

$$\sigma_{\text{film}} = \sigma_\psi = -\frac{E}{2(1+\nu)}$$

$$\cdot \cot \theta_0 \cdot \frac{\pi}{180} \cdot \frac{\partial(2\theta)}{\sin^2 \psi}, \quad (3)$$

式中  $\sigma_\psi$  是试样平面内与主应力呈  $\psi$  角方向上的应力,由于平面内力守恒,它也就是薄膜应力.

令

$$M = -\frac{E}{2(1+\nu)} \cot \theta_0 \frac{\pi}{180}, \quad (4)$$

$$k = \frac{\partial(2\theta)}{\sin^2 \psi} \text{ 则 } \sigma_\psi = M \cdot K,$$

其中  $M$  是只与材料本质,所选定衍射面有关的常量,而  $\partial(2\theta)/\sin^2 \psi$  是需要测量计算的量,其值为正时是压应力,为负时是张应力.

针对样品 S1 和 S2 的具体情况,为获得好的信噪比,我们选择  $30^\circ$ — $32^\circ$  作为测量范围.选择一组侧倾角  $\psi = 0^\circ, 5^\circ \dots 40^\circ, 45^\circ$ ,分别测量样品 S1 和 S2 在不同  $\psi$  角下的 101/110 衍射峰,如图 4(a) 和 (b) 所示.图中,衍射峰从上至下对应着侧倾角  $\psi$  由小到大.使用 pseudo-voight 函数<sup>[23]</sup>拟合各峰,然后以  $2\theta$ - $\sin 2\psi$  作图并以最小二乘法求出斜率  $K$ (见图 5),将  $K$  代入(4)式即可得知样品 S1 和 S2 上的 PZTN 薄膜全为张应力,其值分别为 0.786 GPa 和 0.92 GPa.

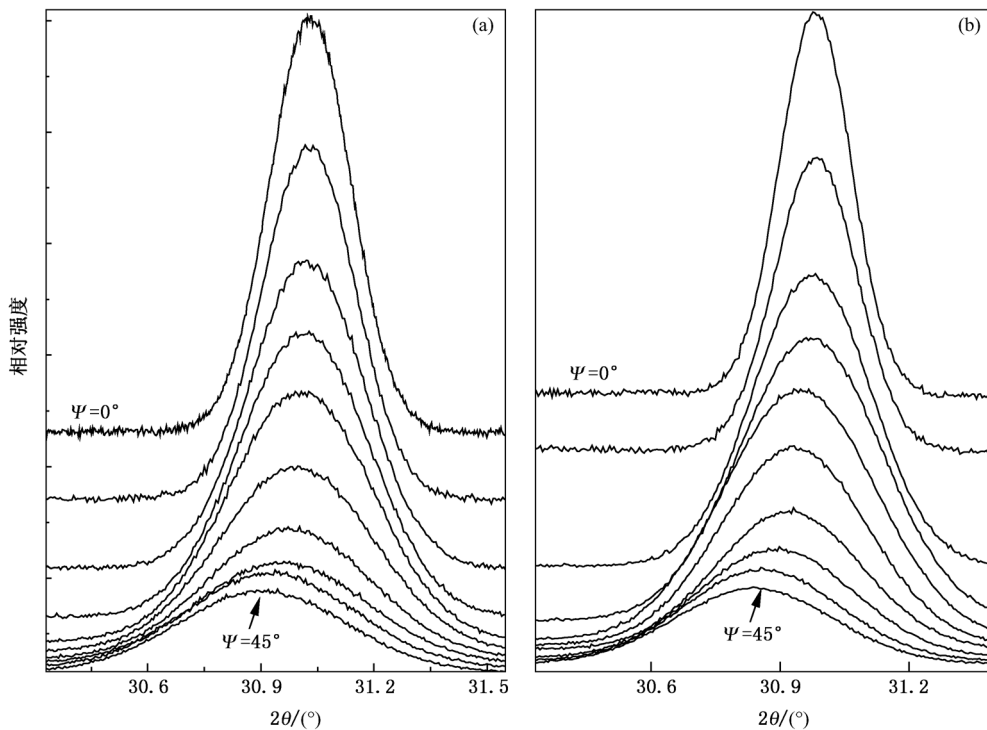


图 4 样品(a) S1 和(b) S2 在不同侧倾角  $\psi$  下的 101/110 衍射峰

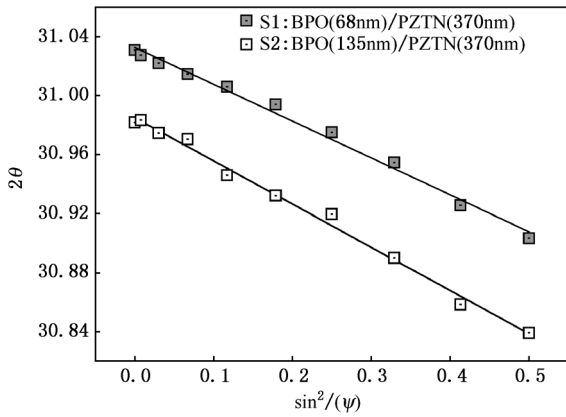


图5  $2\theta$ - $\sin^2\psi$  线性关系

### 3.3. 电学特性

图6(a)和(b)为样品S1和S2在不同电压下极化-电压( $P$ - $V$ )曲线,它们剩余极化与矫顽场随电压的变化分别如图6(c)和(d)所示.和S1相比,张应力更大的S2薄膜具有更高的矩形度和更好的铁电性.在14V时,S1的剩余极化和矫顽场分别为 $41.2\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 $70.7\ \text{kV}/\text{cm}$ ,而S2的值则分别为 $44.1\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 $58.1\ \text{kV}/\text{cm}$ .

图7显示了S1和S2漏电流密度与电压之间的关系.可以看出,在同一电压下S2的漏电流密度比

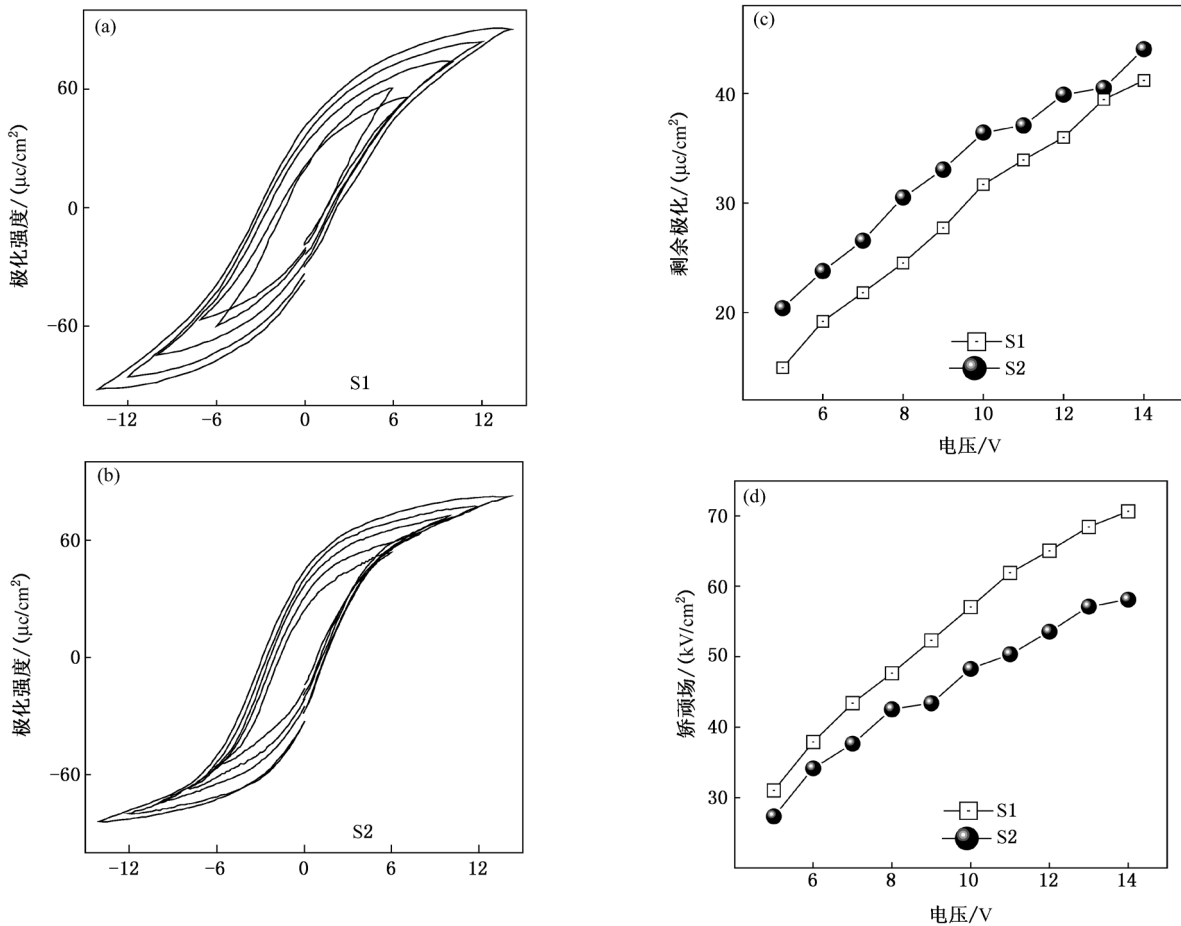


图6 (a) 样品S1和(b)S2在不同电压下的 $P$ - $V$ 曲线、(c)剩余极化及(d)矫顽场

S1更小.此外,两个样品在正负方向上的 $J$ - $V$ 曲线显示出少许的不对称,正向电压下漏电流略小一些.在5V的电压下,S1正向漏电流密度是 $6.57 \times 10^{-7}\ \text{A}/\text{cm}^2$ ,负向漏电流密度为 $8.86 \times 10^{-7}\ \text{A}/\text{cm}^2$ ;而S2正向漏电流密度是 $5.54 \times 10^{-8}\ \text{A}/\text{cm}^2$ ,负向漏电流密度为 $7.47 \times 10^{-8}\ \text{A}/\text{cm}^2$ .漏电流的这种不对称性可能是因为样品铁电电容的上下电极结构不同造成的.S1和S2的上电极只有一层Pt,而下电极

是由Pt/BPO组成,这种不对称的电极配置会在两界面形成不同高度的势垒,并使得铁电电容在正负两个方向上的漏电流不同.

Lee<sup>[24, 25]</sup>曾经报道,在PZT多晶薄膜中,张应力的存在倾向于使 $c$ 畴( $c$ -domains,  $\langle 001 \rangle$ 取向)向 $a$ 畴( $a$ -domains,  $\langle 100 \rangle$ 取向)转换,从而减小剩余极化并使矫顽场增大.但在我们的实验中,生长于BPO缓冲层上的PZT薄膜几乎呈随机取向.另一方面,

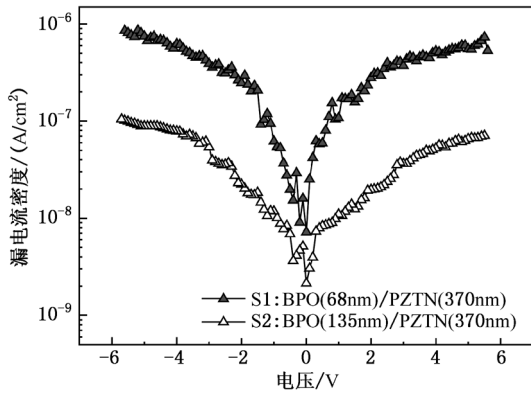


图7 样品 S1 和 S2 的漏电流特征

尽管 S2 具有比 S1 更大的张应力,但它的铁电性却比 S1 更好. 因此,对于我们的样品,造成剩余极化差异的应该还有其他方面的原因,而不仅仅是 c 畴向 a 畴的转化. 为了分析其中的原因,我们以掠入射方式对样品 S1 和 S2 做 XRD 精细扫描(GIXRD). 掠色扫描将 X 射线以一个很小的角度照射在薄膜样品表面,同时使探测器围绕样品转动并采集衍射光线. 由于入射角较小,X 射线和顶层 PZTN 薄膜的作用区域较大,提高了检测的灵敏性,同时还避免了衬底反射信号的干扰<sup>[26]</sup>.

使用 PANalytical 公司的 Highscore Plus 软件对 S1 和 S2 的 GIXRD 谱线进行全谱拟合并以结构精修方法计算 PZTN 薄膜中四方相和单斜相的比例、原子坐标、晶格结构等信息<sup>[27-29]</sup>. 精修所用初始模

型对应的卡片号分别为 ICSD #76414 (Pt)<sup>[30]</sup>, ICSD # 72269 (BaPbO<sub>3</sub>)<sup>[31]</sup>, ICSD # 97059 (PZT, tetragonal)<sup>[15]</sup> 和 ICSD #97060 (PZT, monoclinic)<sup>[15]</sup>. 图 8 和 9 显示了样品 S1 和 S2 四个主要衍射峰的精修图,它们分别对应(110)<sub>pc</sub>, (111)<sub>pc</sub>, (200)<sub>pc</sub> 和 (220)<sub>pc</sub> (脚标 pc 表示赝立方指数 pseudocubic index). 图中小方块表示实际测量的衍射谱线,实心线代表理论计算值,底部曲线代表两者的误差. 样品 S1 和 S2 的修正值 GOF (Good of Fit) 分别为 4.46 和 4.685,这和 Araujo 等人<sup>[27]</sup>在类似体系中的精修结果较为相似. 表 3 和表 4 显示了详细的精修结果,可以看出样品 S1 的 PZTN 薄膜中,四方相和单斜相所占比例分别为 66.7% 和 33.3%;而样品 S2 的 PZTN 薄膜中,四方相和单斜相所占比例分别为 16.9% 和 83.1%. 即随着张应力的增大,PZTN 薄膜中的四方相减少而单斜相增加. 这一结论非常有用,我们相信它是造成 S2 具有比 S1 更优异铁电特性的根本原因.

处于准同形相界的 PZT 薄膜同时包含有 P4mm 点群的四方相和 Cm 点群的斜方相. 对于四方相的 PZT 来说,极化矢量只能沿着 [001]<sub>pc</sub> 方向. 而单斜相 PZT 的极化矢量能可以是 (110)<sub>pc</sub> 平面内的任意方向,因此可以很方便的根据外电场方向调整极化轴的方向<sup>[10]</sup>. 单斜相 PZT 的这种灵活的机理以及结构特点有助于提高极化效率并减小矫顽场,这一效果也已被 Yan<sup>[32]</sup>的试验所部分证明. 样品 S2 中包

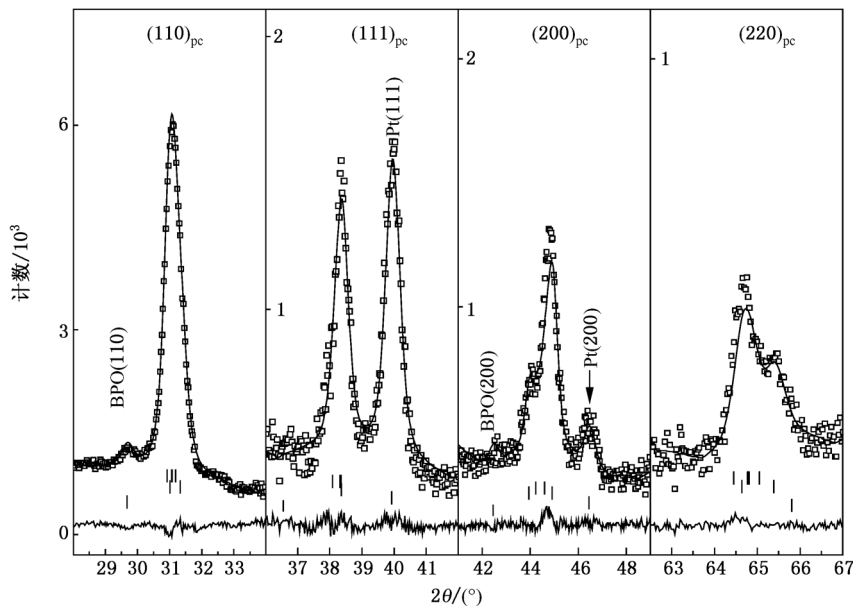


图8 S1 的四个主要衍射峰结构精修图

含有比 S1 更多的单斜相,这可能是它的铁电性能优于 S1 的原因.

另一方面,我们也注意到,S2 不仅具有比 S1 更大的张应力,其晶粒尺寸也比 S1 要大(参见图

3). 更大的晶粒尺寸意味着更高的结晶度和铁电畴畴壁面积的减小,前者有助于减小漏电流(参见图 7),后者会减少畴壁钉扎的可能性,使电畴反转更容易.

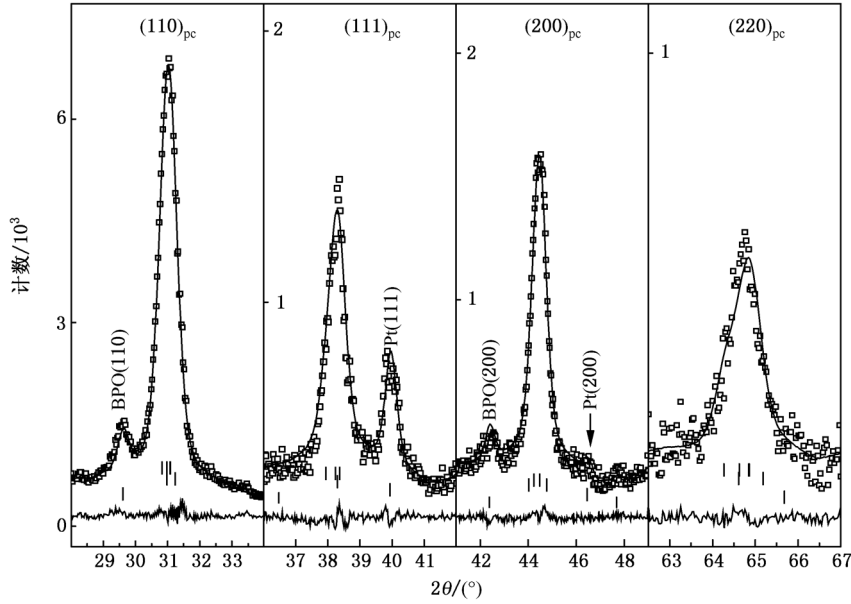


图9 S2 的四个主要衍射峰结构精修图

表3 样品 S1 精修的结果

四方相(空间群 $P4mm$ )				单斜相(空间群 $Cm$ )				
$a = b = 4.033089 \text{ \AA}, c = 4.117320 \text{ \AA}$				$a = 5.752450 \text{ \AA}, b = 5.730312 \text{ \AA}, c = 4.091085 \text{ \AA}, \beta = 90.39942$				
	$x_T$	$y_T$	$z_T$	$U/\text{\AA}^2$	$x_M$	$y_M$	$z_M$	$U/\text{\AA}^2$
$\text{Pb}^{2+}$	0	0	0	$U_{11} = 0.0269$ $U_{22} = 0.0269$ $U_{33} = 0.0179$	0	0	0	$U_{11} = 0.01909$ $U_{22} = 0.03194$ $U_{33} = 0.03808$ $U_{13} = 0.01388$
$\text{Ti}^{4+}/\text{Zr}^{4+}$	0.5	0.5	0.441	$U_{\text{iso}} = 0.0292$	0.563	0	0.446	$U_{\text{iso}} = 0.01877$
$\text{O}_I^{2-}$	0.5	0.5	-0.101	$U_{\text{iso}} = 0.0134$	0.421	0	0.951	$U_{\text{iso}} = 0.00173$
$\text{O}_{II}^{2-}$	0.5	0	0.332	$U_{\text{iso}} = 0.0218$	0.288	0.243	0.373	$U_{\text{iso}} = 0.07151$
比率	66.7 mol% (四方相)				33.3 mol% (单斜相)			
GOF = 4.46 $R_{\text{exp}} = 6.015$ Weighted R Profile = 12.703								

表4 样品 S2 精修的结果

四方相(空间群 $P4mm$ )				单斜相(空间群 $Cm$ )				
$a = b = 4.04291 \text{ \AA}, c = 4.1073 \text{ \AA}$				$a = 5.76219 \text{ \AA}, b = 5.74309 \text{ \AA}, c = 4.089017 \text{ \AA}, \beta = 90.65076$				
	$x_T$	$y_T$	$z_T$	$U/\text{\AA}^2$	$x_M$	$y_M$	$z_M$	$U/\text{\AA}^2$
$\text{Pb}^{2+}$	0	0	0	$U_{11} = 0.0304$ $U_{22} = 0.0304$ $U_{33} = 0.0457$	0	0	0	$U_{11} = 0.0089$ $U_{22} = 0.0537$ $U_{33} = 0.0216$ $U_{13} = 0.00098$
$\text{Ti}^{4+}/\text{Zr}^{4+}$	0.5	0.5	0.457	$U_{\text{iso}} = 0.0304$	0.521	0	0.439	$U_{\text{iso}} = 0.00213$
$\text{O}_I^{2-}$	0.5	0.5	0	$U_{\text{iso}} = 0.0216$	0.562	0	-0.099	$U_{\text{iso}} = 0.00263$
$\text{O}_{II}^{2-}$	0.5	0	0.392	$U_{\text{iso}} = 0.0177$	0.313	0.237	0.4297	$U_{\text{iso}} = 0.0715$
比率	16.9 mol% (四方相)				83.1 mol% (单斜相)			
GOF = 4.685 $R_{\text{exp}} = 6.31$ Weighted R Profile = 13.68								

## 4. 结 论

使用磁控溅射法在不同厚度的 BPO 缓冲层上制备了 PZTN 薄膜, 通过 XRF 测量得知, 所溅射 PZTN 薄膜中 Zr/Ti 比例约为 0.504/0.496, 处于准同型相界附近. XRD 扫描证实, 生长在 BaPbO<sub>3</sub> 缓冲层上的 PZTN 呈现出随机取向. 使用  $2\theta$ - $\sin^2\psi$  法测得, BPO 层更厚的样品具有更大的张应力. 电学测

试表明, 伴随着张应力的增强, PZTN 薄膜的铁电特性和漏电流特性均得以增强. 以掠射方式对薄膜样品做 XRD 精细扫描并以结构精修方法进一步分析, 我们发现, 张应力有助于准同型相界 PZTN 薄膜中四方相向斜方相的转化, 而后者比前者具有更高的极化效率. 因此, 在我们设计基于 PZT 薄膜的集成铁电器件时, 要想获得最佳的铁电性能, 需要对 Zr/Ti 比、择优取向和薄膜应力同时加以考虑.

- [1] Zhang Q, Whatmore R W 2004 *Mat. Sci. Eng. B-Solid* **109** 136
- [2] Aggarwal S, Jenkins I G, Nagaraj B, Kerr C J, Canedy C, Ramesh R, Velasquez G, Boyer L, Evans J T 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 1787
- [3] Jaffe B, Cook W R, Jaffe H 1971 *Piezoelectric Ceramics* (London: Academic Press)
- [4] Gavrilachenko V, Spinko R, Martynenko M, Fesenko E 1970 *Sov. Phys. Solid. State* **12** 1203
- [5] Yan L, Li J, Cao H, Viehland D 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 262905
- [6] Noheda B, Cox D E, Shirane G 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 2059
- [7] Singh A K, Pandeya D, Yoon S, Baik S, Shin N 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 192904
- [8] Zhou Z D, Zhang C Z, Zhang Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 6620 (in Chinese) [周志东、张春祖、张颖 2010 物理学报 **59** 6620]
- [9] Lu Y G, Lin L X, Gong Y Q, Zheng X J, Liu Z Z 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8167 (in Chinese) [吕业刚、梁晓琳、龚跃球、郑学军、刘志壮 2010 物理学报 **59** 8167]
- [10] Pertsev N A, Kukhar V G, Kohlstedt H, Waser R 2003 *Phys. Rev. B* **67** 054107
- [11] Pertsev N A, Zembilgotov A G, Tagantsev A K 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 1988
- [12] Huang N, Liu Z, Wu Z Q, Wu J, Duan W 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 067602
- [13] Ahart M, Somayazulu M, Cohen R E, Ganesh P, Dera P, Mao H K, Hemley R J, Ren Y, Liermann P, Wu Z 2008 *Nature* **545** 545
- [14] Wasa K, Haber M, Adachi H 2005 *Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials* (New York: William Andrew)
- [15] Ranjan R R, Mishra S K, Pandey D 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 3266
- [16] Williamson G K, Hall W H 1953 *Acta Metallurgica* **1** 22
- [17] Kakegawa K, Mohri J, Takahashi T, Yamamura H, Shirasaki S 1977 *Solid State Commun.* **24** 769
- [18] Xu K W, Gao R S, Yu L G, He J W 1994 *Acta Phys. Sin.* **43** 1295 (in Chinese) [徐可为、高润生、于利根、何家文 1994 物理学报 **43** 1295]
- [19] Kong D J, Zhang Y K, Chen Z G, Lu J Z, Feng A X, Ren X D, Ge T 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4056 (in Chinese) [孔德军、张永康、陈志刚、鲁金忠、冯爱新、任旭东、葛涛 2007 物理学报 **56** 4056]
- [20] Zhou Y C, Yang Z Y, Zheng X J 2003 *Surface and Coatings Technology* **162** 202
- [21] Thielsch R, Hassler W, Bruckner W 1996 *Phys. Stat. Sol. A* **156** 199
- [22] Zheng X J, Zhou Y C, Li J 2003 *J. Acta Mater* **51** 3985
- [23] Yu L, Sun H, Xu K, He J 1994 *Journal of Applied Crystallography* **27** 863
- [24] Lee J W, Park C S, Kim M, Kim H E 2007 *Journal of the American Ceramic Society* **90** 1077
- [25] Lee J W, Park G T, Park C S, Kim H E 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 072908
- [26] Liu W G, Kong L B, Zhang L Y, Yao X 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 318 (in Chinese) [刘卫国、孔令兵、张良莹、姚熹 1994 物理学报 **45** 318]
- [27] Araújo E B, Lima E C, Guerra J D S, Santos A O d, Cardoso L P, Kleinke M U 2008 *J. Phys.: Condens. Matter* **20** 415203
- [28] PANalytical B V 2003 *X'Per HighScore Plus Help System* (Netherlands: PANalytical B. V.)
- [29] Yogaraksa T, Hikama M 2004 *Izaman Ceramics International* **30** 1483
- [30] Edwards J W, Speiser R, Johnston H L 1951 *J. Appl. Phys.* **22** 424
- [31] Gross R, Kwok W K, Maroni V A, Moshchalkov V V, Obradors X, Tajima S, Tohyama T, Wen H H 1992 *Physica C: Superconductivity and its Applications* **202** 379
- [32] Yan L, Li J, Cao H, Viehland D 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 262905



# Influence of tensile stress on the phase formation and electronic properties of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ film at morphotropic phase boundary\*

Wen Xin-Yi<sup>†</sup> Wang Yun-Bo Zhou Wen-Li Gao Jun-Xiong Yu Jun

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

(Received 30 March 2011; revised manuscript received 28 April 2011)

## Abstract

$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}, \text{Ti}_{0.48})\text{Nb}_{0.04}\text{O}_3$  (Nb-doped PZT, PZTN) films are deposited on Pt/TiO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si substrates with BaPbO<sub>3</sub> (BPO) buffer layers by RF-magnetron sputtering method. The magnitudes of tensile stress in PZTN films can be changed by adjusting the thickness of BPO layer. For PZTN films with 68 nm and 135 nm-BPOs, the tensile stresses measured by  $2\theta\text{-sin}2\psi$  method are 0.786 and 0.92 GPa respectively. Enhanced ferroelectric is observed in PZTN film with raised tensile stress. The remanent polarization and the coercive field for PZTN films with tensile stresses of 0.786 GPa and 0.92 GPa are  $41.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  (70.7 kV/cm) and  $44.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  (58.1 kV/cm) respectively. The leakage current decreases from  $6.57 \times 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^{-2}$  to  $5.54 \times 10^{-8} \text{ A}/\text{cm}^{-2}$  while tensile stress of PZTN film is raised from 0.786 to 0.92 GPa. Fine XRD scan is performed with grazing incidence geometry to investigate the phase composition of PZTN films. Rietveld analysis shows that an increased tensile stress in PZTN film can promote the amount of monoclinic phase, which may be the reason for the ferroelectric property improvement.

**Keywords:** PZT, morphotropic phase boundary, grazing-incidence scan, rietveld

**PACS:** 77.80. - e, 77.55. - g, 77.80. bn, 61.50. Ah

\* Project supported by the Key Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 90407023), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60971008).

<sup>†</sup> E-mail: shiiuen@gmail.com