

高压退火对 0.65PMN-0.35PT 薄膜结构、形貌及电学性能的影响*

郭红力^{1)†} 杨焕银¹⁾ 唐焕芳¹⁾ 侯海军²⁾ 郑勇林¹⁾ 朱建国³⁾

1) (长江师范学院, 凝聚态物理研究所, 重庆 408100)

2) (盐城工学院, 材料科学与工程学院, 盐城 224051)

3) (四川大学, 材料科学与工程学院, 成都 610064)

(2013 年 1 月 28 日收到; 2013 年 3 月 19 日收到修改稿)

利用射频磁控溅射技术在 $\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基底上制备了厚度约为 250 nm 的 0.65PMN-0.35PT(PMN-PT) 薄膜. 研究高压氧氛围退火方式对 PMN-PT 薄膜晶体结构、形貌以及电学性能的影响. 经过 XRD 测试发现, 在高压氧氛围中, 温度为 400 °C 下退火后的 PMN-PT 薄膜具有纯的钙钛矿相结构, 具有完全的 (100) 择优取向, 且衍射峰尖锐, 表明经过高压退火后的薄膜结晶极为充分. SEM 表面形貌测试结果显示, 经高压退火处理的 PMN-PT 薄膜表面呈现出棒状或泡状的形貌. 铁电性能测试表明: 氧气氛围压强 4 MPa, 退火时间 4h 的 PMN-PT 薄膜样品具有较好的铁电性能, 其剩余极化强度 P_r 达到 10.544 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 且电滞回线形状较好, 但漏电流较大, 这可能是由于其微结构所导致. 同时介电测试发现: PMN-PT 薄膜样品具有极好的介电性能, 其在 1 kHz 下测试的介电常数 ϵ_r 达到 913, 介电损耗 $\text{tg}\delta$ 较小, 仅为 0.065.

关键词: 射频磁控溅射, 高压退火, 0.65PMN-0.35PT, 介电

PACS: 07.90.+c, 07.35.+k, 77.55.+f, 77.22.Ch

DOI: 10.7498/aps.62.130704

1 引言

近年来钙钛矿结构铌镁酸铅 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) 弛豫铁电体因其具有优异电学性能而受到人们的重视^[1,2]. PMN 居里点在 -10°C 左右, 室温下为立方结构、空间群为 $Pm3m$. 由于 PMN 的居里点在 0°C 以下, 不适合在常温下作为压电材料使用^[3]. 因此引入高居里温度的 PbTiO_3 (居里点约为 420°C , PT) 组成的 $(1-x)$ PMN- x PT 二元体系, 可以大幅度提高体系的居里点, 随着 PT 含量的增加其居里温度向高温移动. 且在微观结构上, PMN-PT 表现为长程、中程与短程等不同结构层次的结构组元, 各离子之间所具有的强或弱的相互作用, 使其具有明显强于其他普通铁电体的优异性能. PT 含量约为 35 mol% 附近存在一准同型

相界 (morphotropic phase boundary, MPB)^[4-6]. 成分在 MPB 附近的 PMN-PT 铁电体有异常高的介电和压电性能^[7,8], 是制造多层陶瓷电容器、微位移驱动器、致动器以及电光学器件等的理想材料^[9-11]. 一般来说, PMN-PT 薄膜可以应用在大规模集电路上用作微观器件. 而最为常用的衬底材料包括 $\text{Si}(100)$ 和 $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 等, 便于和其他器件的集成.

相比单晶和陶瓷体材料, PMN-PT 薄膜结晶温度在 550°C 以上^[11-14]. 因此, PMN-PT 薄膜中的 PbO 在制备过程中容易挥发, 造成 PMN-PT 极易出现焦绿石相, 而焦绿石相的出现会严重影响薄膜的介电, 铁电和压电性能. 因此降低退火温度是制备良好 PMN-PT 薄膜的关键. 为了降低材料退火温度, 达到功能器件的制备要求 (低于 400°C), 人们也开始对薄膜进行后续的高压退火. 高压退火的原理

* 重庆市教委科学技术研究项目 (批准号: KJ121317) 和国家自然科学基金 (批准号: 60771016) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: guohongli1211@163.com

是利用非晶体在外部压力下会发生形变. 这种塑性形变容易引起其中部分原子的缺陷, 从而使得结晶相非均匀形核变得容易. 其中, Zhang^[15,16] 在 2005, 2008 年陆续报道了关于利用溶胶-凝胶、磁控溅射方法, 低温制备薄膜, 2—8 MPa 氧气压力 400 °C 退火 PZT 薄膜. 从而在 LNO/Si(100) 衬底上制备了呈现高度 (100) 取向的薄膜. 制备得到的 PZT 薄膜结构和铁电性能表现为: 随着氧压的增大, 薄膜颗粒逐渐由小颗粒长大为大的颗粒, 粗糙度逐渐增大; 薄膜铁电性能也呈现出随氧压的增大愈来愈强的趋势.

基于以上论述, 本文利用射频磁控溅射技术在 LaNiO₃/SiO₂/Si 衬底上制备了 0.65PMN-0.35PT (PMN-PT) 薄膜. 我们采用了氧气氛围下高压退火方式对 PMN-PT 薄膜进行后续处理, 探讨了高压退火对 PMN-PT 薄膜的结晶性能、表面形貌结构以及电学性能的影响.

2 实验

2.1 靶材的制备

本实验采用粉末靶材作为溅射靶, 需自行合成 0.65PMN-0.35PT (PMN-PT) 和 LaNiO₃(LNO) 两种粉末靶材. LNO 靶材采用传统固相反应法合成, PMN-PT 靶材采用铈铁矿预产物合成. 按照组分 0.65PMN-0.35PT+0.1PbO 进行配料, 过量的 10% PbO 是为了补充在混料和烧结过程中铅的损失. 将配好的粉料球磨 24 h, 然后烘干, 在 850 °C 预烧 4 h, 然后将 PMN-PT 和 LNO 粉料压制成型, 分别在 1250 °C 和 1100 °C 的条件下烧结 2 h, 将烧成的陶瓷仔细研磨成粉料即可得到 PMN-PT 和 LNO 靶材.

2.2 衬底的准备

将清洗好的 SiO₂/Si(100) 衬底片装入溅射室, 将背底气压抽到 5×10^{-4} Pa, 在工作气压 2 Pa, 溅射功率 20 W 的条件下做反溅处理 10 min. 在准备好的衬底片上溅射一层 LaNiO₃ 导电薄膜, 作为底电极和缓冲层. 对 LaNiO₃ 薄膜按升温速率 40 °C/s, 保温温度 750 °C 和保温时间 90 s 的条件进行快速退火处理, 以获得导电性良好的 LaNiO₃ 薄膜.

2.3 PMN-PT 薄膜的制备

将 LaNiO₃(100)/SiO₂/Si(100) 基片装入高真空

磁控溅射仪 (JGP-560C10, SKY Inc., China) 中进行溅射镀膜. 溅射条件为: 工作气压 2 Pa, Ar: O₂ = 4:1, 衬底温度 300 °C, 溅射时间 2 h. 然后将制备好的 PMN-PT 薄膜样品放入高压退火炉 (GS-0.5 L, 威海正威机械设备有限公司) 中进行高压退火处理, 气体压强为 4 MPa, 退火温度为 400 °C, 退火时间分别为 4 h 和 10 h.

2.4 薄膜的表征

利用 X 射线衍射仪 (XRD, DX-1000, 中国丹东) 对 PMN-PT 薄膜进行了物相分析; 利用扫描电子显微镜 (SEM, FEI, INSPECT F, 美国) 表征 PMN-PT 薄膜的表面结构和 X 射线能谱分析 (EDS); HP4294 阻抗分析仪测试 PMN-PT 薄膜样品的介电性能; 电学性能测试以 LaNiO₃ 为底电极, 以离子溅射仪在薄膜上溅射的 0.2 mm² 的 Au 为顶电极, 利用铁电测试系统 Radiant Precision 压电工作站 (RT2000 Tester, 美国) 测试 PMN-PT 薄膜的铁电性能和漏电流特性.

3 结果与讨论

图 1 为在不同退火方式下 PMN-PT 薄膜的 XRD 衍射图谱. PMN-PT 薄膜经过常规退火、快速退火和高压退火处理. 其中, 常规退火 (CTA) 条件为 600 °C 退火 4 h; 快速退火 (RTA) 条件为 550 °C 退火 3 min; 高压退火 (HPA) 温度为 400 °C, 退火时间分别为 4 h 和 10 h. 从图中首先可以看出, 衬底峰均显示为纯钙钛矿相结构的 LNO 薄膜的衍射峰, 且具有高度的 (100) 取向, 这有利于诱导出 PMN-PT 薄膜的择优取向. 同时 PMN-PT 薄膜经过 CTA, RTA 和 HPA 退火后, 其衍射峰强度均很大, 且峰型较为尖锐, 均已形成纯的钙钛矿相结构, 未出现焦绿石相及其他杂相. 其中, 经过 CTA 和 RTA 退火后的 PMN-PT 薄膜除了具有 (100) 取向外还有部分的 (110) 取向. 相比之下, 经过高压氧氛围退火的 PMN-PT 薄膜衍射峰强度则更大, 且更为尖锐. 表明在 300 °C 溅射的 PMN-PT 薄膜在 400 °C 下, 经 HPA 退火后的结晶效果较 CTA 和 RTA 退火更好. 这也证明高压条件改变了 PMN-PT 薄膜非晶态的体积, 这种非晶体形变可能引起原子的重新排列或者出现缺陷, 从而增强了其相变降低了结晶温度, 使得 PMN-PT 在 400 °C 的条件下就已经充分结晶. 此外, PMN-PT 薄膜经过高压退火后呈现出高度完

全的 (100) 择优取向, 这是由于衬底 SiO_2/Si (100) 的取向导致 LNO 和 PMN-PT 薄膜晶粒在退火生长过程中优先沉积在 (100) 方向, 减小了界面之间应力, 从而降低了薄膜表面能. 而具有 (100) 择优取向的晶粒生长有助于增强 PMN-PT 薄膜的介电性能.

图 2 为经过高压退火的 PMN-PT 薄膜的扫描电镜 (SEM) 表面形貌以及 EDS 分析测试结果. 如图 2(a) 和 (b) 所示, 经 HPA 退火处理的 PMN-PT 薄膜表面较为平整, 但是出现很多棒状物, 周围有部分气泡, 未发现明显晶粒, 其中退火 10 h 的薄膜表面棒状物更多. 造成此种情况的原因可能是由于在高压氧气氛围内, 退火时薄膜表面的晶粒生长受到周围氧气的压迫, 氧气分子在高气压作用下进入薄膜表面, 并与薄膜形成胶状物附着在薄膜表面. 另外由于薄膜表面应力的作用是不均匀的, 这就造成这种附着物沿应力方向形成棒状物. 并且随着退火时间的延长, 这种附着物会逐渐增多, 形成如图 2(b) 中的棒状物增多和团状物出现的现象. 利用扫

描电子显微镜附带 X 射线能量色散谱 (EDS) 对样品的成分进行测试, 如图 2(c) 所示. 研究发现其中除了衬底和 LNO 的元素外仅含有 Pb, Mg, Nb, Ti 元素, 且这几种原子之间的摩尔比例 (未给出) 与 PMN-PT 标准化学计量比基本相符. 因此我们推断棒状物构成成分为 PMN-PT.

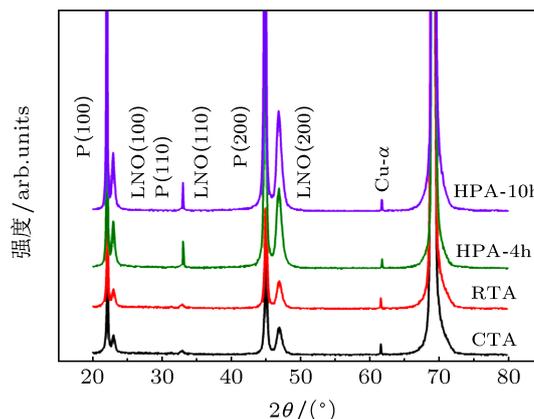


图 1 不同退火后 PMN-PT 薄膜 XRD 衍射图谱

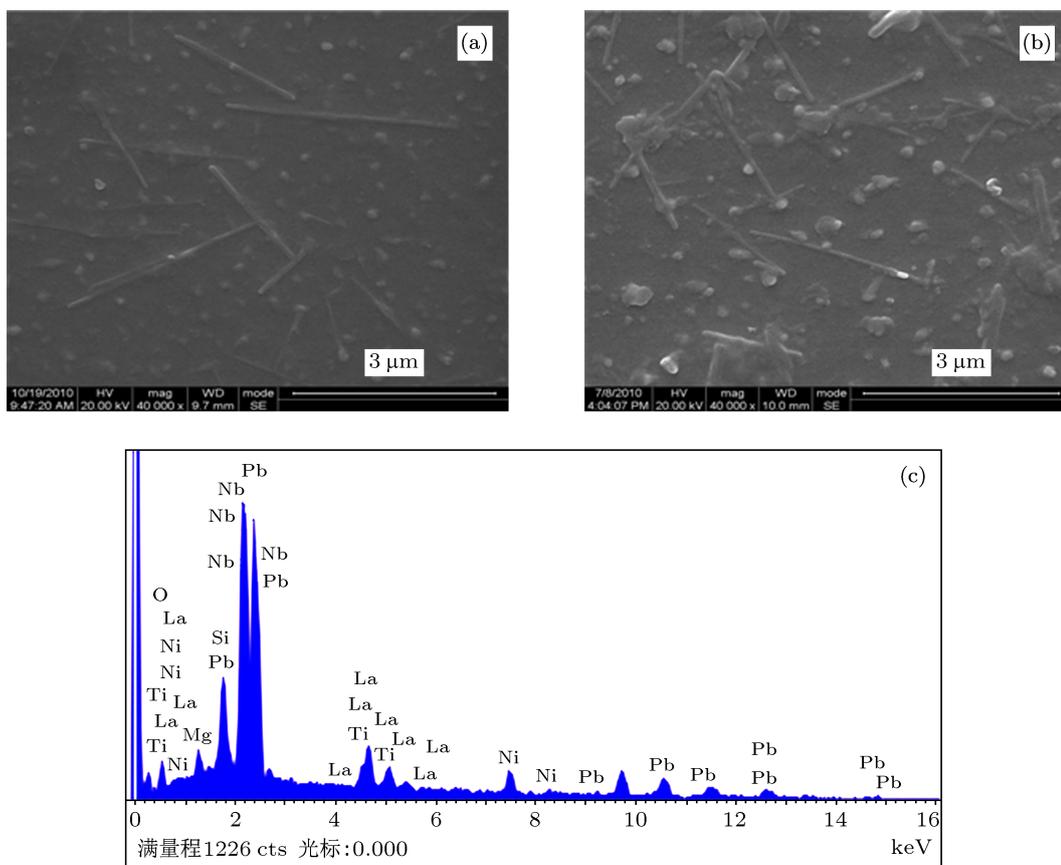


图 2 高压退火的 PMN-PT 薄膜表面 SEM 与 EDS 图谱 (a) 退火时间 4 h; (b) 退火时间 10 h; (c) EDS

图 3 为经不同退火方式处理的 PMN-PT 薄膜的电滞回线. 从图中可看出, 经 CTA 和 RTA 退火的薄膜电滞回线形状较好, 随着电场强度增大逐渐趋于饱和, 但是两者的剩余极化强度不大, 约为 $6\text{--}7\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$. 而经 HPA 退火处理的 PMN-PT 薄膜则表现出较好的铁电性能, 其电滞回线比较饱和. 退火时间 4 h 和 10 h 的薄膜样品的剩余极化强度 P_r 均大于 $10\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$. 退火时间 4 h 的 PMN-PT 薄膜剩余极化强度 P_r 达到 $10.544\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 且在电场强度达到 $300\ \text{kV}/\text{cm}$ 时极化强度仍未达到饱和, 因此这种高压退火的薄膜具有更好的铁电性能和耐压特性, 能够承受更大的工作电压. 而退火时间为 10 h 的 PMN-PT 薄膜电滞回线形状不太规则, 虽然剩余极化强度要稍大, 但同时漏导偏大, 这也容易导致薄膜的耐压性不够, 容易被电压击穿.

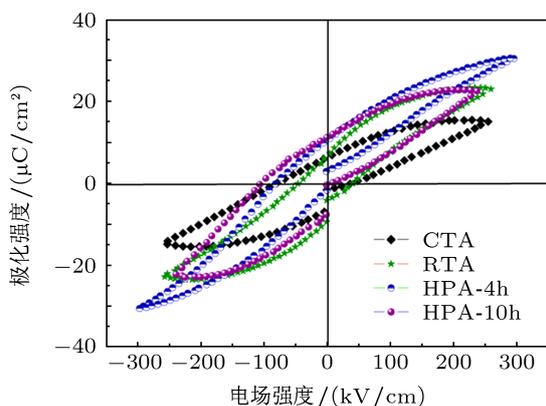


图 3 不同退火方式处理 PMN-PT 薄膜的电滞回线

图 4 为不同方式退火处理的 PMN-PT 薄膜的漏电流测试结果. 由图可知, PMN-PT 薄膜的漏电流密度普遍偏大. 这是由于 LNO 底电极具有较大的电阻率 (室温下约为 $7 \times 10^{-4}\ \Omega \cdot \text{m}$, 大于 Pt 电极和 LaSrCoO_3 电极的电阻率), 因此导致测试 PMN-PT 薄膜的漏电流密度偏大. 从图中还可以看到, 薄膜的漏电流密度曲线比较规则. 在低电场强度区漏电流密度和电场强度的关系满足欧姆定律. CTA 和 RTA 退火处理的 PMN-PT 薄膜的漏电流密度在电场强度 $100\ \text{kV}/\text{cm}$ 时数量级为 $10^{-4}\ \text{A}/\text{cm}^2$. 而 HPA 退火处理的薄膜则由于退火时间的不同导致其漏电流密度的不同. 经高压退火 4 h 的薄膜漏电流密度较大, 数量级约 $10^{-3}\ \text{A}/\text{cm}^2$, 而退火 10 h 的薄膜漏电流密度则较小, 数量级约 $10^{-5}\ \text{A}/\text{cm}^2$. 这可以归结为薄膜在非晶体 - 晶体转变的热力学过程中首先占据能够形成高密度相的位置 [17], 因此在

PMN-PT 均匀形核过程中会产生非晶体/晶体界面. 退火时间 4 h 的 PMN-PT 由于退火时间短, 相比退火 10 h 的薄膜会形成更多的晶界. 这种界面的存在会导致 PMN-PT 薄膜漏导的增大, 从而使得漏电流密度变大. 并且 PMN-PT 薄膜表面形貌较差, 也会在一定程度上恶化薄膜的漏电流性能. 而随着退火时间的延长, 虽然晶粒增大会增大漏导, 但同时非晶体/晶体界面的减少, 在很大程度上降低了薄膜内部的漏导, 这反而降低了 PMN-PT 薄膜的漏电流密度. 因此适当延长高压退火的时间可以使得 PMN-PT 薄膜结晶更好, 进而降低漏电流.

图 5 是经过高压退火的 PMN-PT 薄膜的介频特性曲线. 由图 5 可见, 高压退火后的 PMN-PT 薄膜的介电性质呈现频率色散特征 [18,19]. 在 T_c 以下, 随着频率的增大, 介电常数逐渐下降, 介电损耗逐渐增加, 这也是 PMN 基弛豫铁电体的基本特征之一. 介电损耗随频率的增大缓慢上升可能是由于铁电体内电畴极化方向随电场的变化不断反转, 电畴与晶界之间产生摩擦. 随着频率的逐渐增大, 反转越快, 造成摩擦剧烈, 薄膜内部的损耗也逐渐增大.

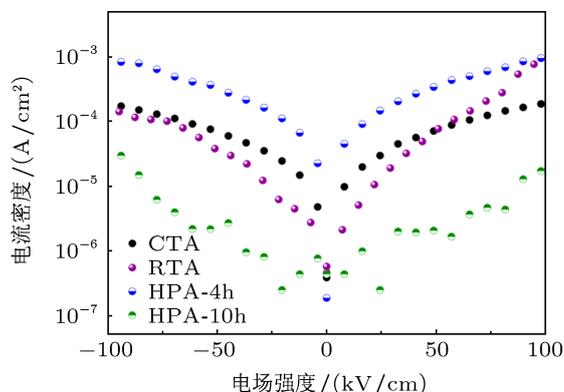


图 4 不同退火方式处理 PMN-PT 薄膜漏电流密度随电场变化关系图

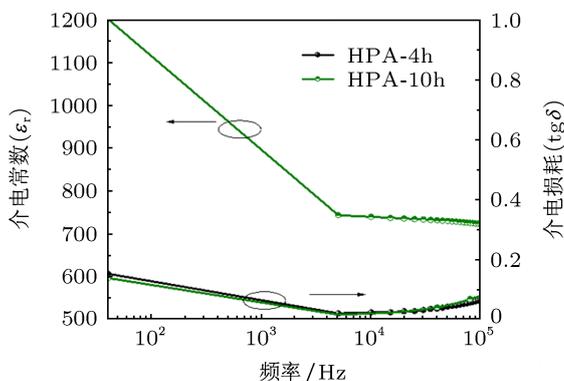


图 5 高压退火处理的 PMN-PT 薄膜介电常数和介电损耗与频率的关系图

此外,从图中看到,PMN-PT 具有很高的介电常数和较小的介电损耗.室温 1 kHz 测试频率下,退火 4 h 和 10 h 的 PMN-PT 薄膜介电常数 ϵ_r 分别达到 913 和 897,介电损耗 $\text{tg}\delta$ 分别仅为 0.065 和 0.062.

4 结论

利用射频磁控溅射技术在 LaNiO₃/SiO₂/Si(100) 基底上制备了 0.65PMN-0.35PT (PMN-PT) 薄膜.重点比较了高压退火 (HPA) 方式与常规退火 (CTA)、快速退火 (RTA) 方式对 PMN-PT 薄膜的晶体结构、

形貌以及电学性能的影响.研究发现,高压退火制备的 PMN-PT 薄膜所需退火温度低,400 °C 下退火后的 PMN-PT 薄膜即形成纯的钙钛矿相结构,且具有完全的 (100) 择优向. SEM 测试显示薄膜表面出现棒状物或泡状物,希望通过改进工艺来改善表面形貌.薄膜铁电和介电性能优异,其剩余极化强度 P_r 达到 10.544 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$,且电滞回线形状较好;介电常数 ϵ_r 达到 913,介电损耗 $\text{tg}\delta$ 较小,仅为 0.065.以上研究结果表明,通过高压退火显著降低了 PMN-PT 薄膜的热处理温度,有助于在 Si 基电路中集成这种薄膜材料.

- [1] Ye Z G 1996 *Ferroelectrics* **184** 193
- [2] Bokov A, AYe Z G 2006 *J Mater Sci.* **41** 31
- [3] Cross L E 1987 *Ferroelectrics* **76** 241
- [4] Choi S W, Shrout T R, Jong S J, Bhalla A S 1989 *Mater Lett.* **8** 253
- [5] Fang F, Zhang X W, Gui Z L, Li L T 1997 *J. Chin. Ceramic Soc.* **25** 688 (in Chinese) [方菲, 张孝文, 桂治轮, 李龙土 1997 硅酸盐学报 **25** 688]
- [6] Xia F, Yao X 1999 *J. Funct Mater* **30** 582 (in Chinese) [夏峰, 姚熹 1999 功能材料 **30** 582]
- [7] Noblanc O, Gaucher P, Galvarin G 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 4291
- [8] Gupta S M, Viehland D 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 407
- [9] Xia F, Wang X L, Zhang L Y, Yao X 1998 *J. Chin. Ceramic Soc.* **26** 114 (in Chinese) [夏峰, 王晓莉, 张良莹, 姚熹 1998 硅酸盐学报 **6** 114]
- [10] Deng J X, Xing X R 2005 *Chin. J. Rare Met.* **29** 76 (in Chinese) [邓金侠, 邢献然 2005 稀有金属 **29** 76]
- [11] Xiao D Q, Wang Y C, P S Q, Yang B, Zhu J G, Zhang W, Wang H T 2009 *Acta. Phys. Sin.* **47** 1754 (in Chinese) [肖定全, 王永川, 张荣龙, 彭商强, 杨斌, 朱建国, 张文, 王洪涛 1998 物理学报 **47** 1754]
- [12] Park J H, Xu F, Susan T M 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 568
- [13] Lee S Y, Custodio M C C, Lim H J, Feigelson R S, Maria J P, Trolier-McKinstry S 2001 *J. Cryst. Growth* **226** 247
- [14] Guo H L, Liu G, Li X D, Xiao D Q, Zhu J G 2011 *J. Funct Mater.* **42** 1441 (in Chinese) [郭红力, 刘果, 李雪冬, 肖定全, 朱建国 2011 功能材料 **42** 1441]
- [15] Zhang X D, Meng X J, Sun J L, Lin T, Ma J H, Chu J H, Kwon D Y, Kim B G 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 252902
- [16] Zhang X D, Meng X J, Sun J L, Lin T, Chu J H 2008 *J. Cryst Growth* **310** 783
- [17] Ye F, Lu K 1999 *Phys. Rev. B* **60** 7018
- [18] Zhang C H, Xu Z, Gao J J, Wang B K 2009 *Acta. Phys. Sin.* **58** 6500 (in Chinese) [张崇辉, 徐卓, 高俊杰, 王斌科 2009 物理学报 **58** 6500]
- [19] Zhou D, Luo L H, Wang F F, Jia Y M, Zhao X Y, Luo H S 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4552 (in Chinese) [周丹, 罗来慧, 王飞飞, 贾艳敏, 赵祥永, 罗豪甦 2008 物理学报 **57** 4552]

Effects of high pressure annealing technique on the structure, morphology and electric properties of 0.65PMN-0.35PT thin films*

Guo Hong-Li^{1)†} Yang Huan-Yin¹⁾ Tang Huan-Fang¹⁾ Hou Hai-Jun²⁾
Zheng Yong-Lin¹⁾ Zhu Jian-Guo³⁾

1) (*The Institute of Condensed Matter Physics, Yangtze Normal University, Chongqing 408100, China*)

2) (*School of Materials Engineering, Yancheng Institute of Technology, Jiangsu 224051, China*)

3) (*College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, China*)

(Received 28 January 2013; revised manuscript received 19 March 2013)

Abstract

Thin films of 0.65PMN-0.35PT PMN=Pb ($\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$) O_3 and PT=PbTiO₃ with a thickness about 250 nm were prepared on LaNiO₃/SiO₂/Si substrates by radio frequency magnetron sputtering. The films were annealed using high pressure annealing (HPA) technique in oxygen atmosphere. Effect of HPA on the crystal structure, morphology and electrical properties of the films was studied. XRD patterns of the films indicated that PMN-PT films treated by HPA in oxygen atmosphere (annealing temperature 400 °C) showed a pure perovskite phase, with highly (100) preferred orientation. The strong and sharp diffraction peak showed the better crystallization of PMN-PT thin films after HPA. SEM observations showed that a rod or bubble morphology was present on the films surface. Ferroelectric properties tests showed that the PMN-PT film annealed in oxygen atmosphere at a pressure of 4 MPa, and annealing time of 4 h had good ferroelectric properties, in which the remanent polarization (P_r) could reach 10.544 uC/cm². The shape of electric hysteresis was better, but the leakage current was too large, which may be due to the microstructure of the films. Meanwhile, the dielectric tests indicated that PMN-PT thin films could show very good dielectric properties, and the dielectric constant (ϵ_r) could reach 913, and dielectric loss ($\text{tg}\delta$) was very small, only 0.065.

Keywords: high pressure annealing, radio frequency magnetron sputtering, 0.65PMN-0.35PT, dielectric

PACS: 07.90.+c, 07.35.+k, 77.55.+f, 77.22.Ch

DOI: 10.7498/aps.62.130704

* Project supported by the Chongqing municipal education commission of China (Grant No. KJ121317), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60771016).

† Corresponding author. E-mail: guohongli1211@163.com