

铁电薄膜底电极对薄膜结构与电性能的影响*

卢德新 李佐宜 刘建设 黄龙波 梁俊文

(华中理工大学固体电子学系, 武汉 430074)

(1993 年 12 月 24 日收到)

研究了电极材料 (Pt/Ti) 对铁电 PLZT(7.5/65/35) 陶瓷薄膜结构和性能的影响。认为在 Pt 层厚度一定时, Ti 层的厚度对铁电薄膜的结构和性能有显著影响。当 Ti 层过厚或过薄时, 铁电薄膜的结构较差; 而当 Ti 层的厚度适中时, 则铁电薄膜的显微结构均匀, 电性能较好, 典型的剩余极化强度和矫顽场分别为 $27.8 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $65.1 \text{kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

PACC: 2810F; 6855; 6770

1 引言

由于铁电薄膜在微电子学及光电子学中的广泛应用, 特别是在计算机存储器方面的应用前景, 因而近几年来对铁电薄膜及其器件的研究, 已经成为国内外科技工作者研究的热门领域^[1-3]。铁电薄膜电极材料的选用, 对薄膜的铁电性能有很大的影响。目前关于电极材料研究的论文还不多见^[4-6], 一般多以金属 Pt, Pt/Ti 双层膜和 Au 为主, 也有以 RuO_2 ^[7] 和 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ ^[8] 为电极的。选用金属 Pt 为 PZT 系列薄膜的底电极材料, 这不仅是因为它们具有低的电阻率, 更主要的是它们的化学惰性, 即 Pt 与基片之间及 Pt 与 PZT 系列薄膜之间无化学反应发生, 同时也可以阻止基片与铁电薄膜之间的反应。以 Pt/Ti 双层膜为电极材料, 一则是为了增强 Pt 与基片的粘附力, 二则是 Ti 可以促进 PZT 系列薄膜结晶为钙钛矿型矿物。以 Y-Ba-Cu-O 超导薄膜及 RuO_2 和 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_2$ 等为铁电薄膜的电极材料, 可以显著提高铁电薄膜耐疲劳特性和保持力特性。本文以单晶 Si[111] 为基片, 以 Pt/Ti 双层膜为电极材料, 在固定 Pt 膜厚度时, 探讨 Ti 层的厚度对铁电 PLZT(7.5/65/35)^[9] 薄膜结构和性能的影响。

2 实验方法

采用日本 ANELVA 公司生产的 SPF-430H 三靶磁控溅射系统来制备铁电 PLZT

* 国家高技术研究发展计划资助的课题。

1) PLZT 系 $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)[(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})_{1-z/4}\square_{z/4}]\text{O}_3$ 的缩写, 其中“ $\square$ ”代表晶格空位, $y+z=100$ (按百分数计算)。PLZT(7.5/65/35) 代表的组成为 $(\text{Pb}_{0.925}\text{La}_{0.075})(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.9125}\text{O}_3$ 。

表 1 PLZT (7.5/65/35) 薄膜的制备工艺

参 数	工 艺 条 件
溅射功率/W	200
溅射气压/mTorr	5—7
溅射气氛	100%Ar
靶基距/mm	70
基片温度	基片不加热
靶直径/mm	100
淀积速率/nm·min ⁻¹	4.7

陶瓷薄膜。选用 (a) Pt(300nm)/Ti(150nm)/Si, (b) Pt(300nm)/Ti(70nm)/Si, (c) Pt(300nm)/Ti(40nm)/Si, (d) Pt(300nm)/Ti(70nm)/SiO₂(500nm)/Si 为薄膜的生长基片,溅射工艺如表 1 所示。薄膜的退火在常规管式炉、纯氧气气氛中进行,升温速率为 20℃·min⁻¹。

对制备好的薄膜试样进行了以下分析: 1) 用 X 射线衍射法检测陶瓷靶材及陶瓷薄膜样品的物相结构变化; 2) 用扫描电子显微镜观察薄膜样品的显微结构; 3) 用 Sawyer-Tower 电路测量铁电薄膜的电性能。

3 结果与讨论

3.1 X 射线衍射结构分析

应用标准 X 射线衍射 (XRD) 法测定生长在不同底电极上、经退火处理的薄膜样品的晶体学结构。一般而言,当给定薄膜的生长条件及退火工艺时,那么薄膜的结构则与底电极的选择密切相关。图 1 给出薄膜制备工艺相同、而底电极分别为: (a) Pt(300nm)/Ti(150nm)/Si, (b) Pt(300nm)/Ti(70nm)/Si, (c) Pt(300nm)/Ti(40nm)/Si, (d) Pt(300nm)/Ti(70nm)/SiO₂(500nm)/Si 时的 XRD 图(膜厚度约为 350nm)。与同组份陶瓷靶材 [PLZT(7.5/65/35)] 的 XRD 图^[9]不同,当 PLZT 薄膜的 Zr/Ti 比一定、退火工艺条件一定时,PLZT 薄膜的晶体结构则强烈地依赖于薄膜底电极的选择。从图 1(a)可知,除 Pt[111]取向的衍射峰外,焦绿石 PY[222]取向的衍射峰为最强峰,其次才是钙钛矿[110]取向的衍射峰,因此,焦绿石晶相为此种电极时的主晶相,同时可以发现结构中还有较多衍射强度较高的杂峰,如 $d = 2.799$ 的衍射峰。从图 1(b)可以看出,原位溅射的薄膜经退火后,[110]取向为钙钛矿晶体的最强峰,焦绿石晶相基本消除(只有[222]这个强度极低的衍射峰],但同时生成了 ZrO₂ 和 TiO₂ 固溶体 (TZO) 的衍射峰 [101],关于这一晶相的形成机理,文献[10]曾作过报道,同时 $d = 2.799$ 这个杂峰的强度显著降低。从图 1(c)可知,钙钛矿晶相最强的衍射峰为[210]取向,而[100]和[110]取向的衍射峰没有出现,焦绿石结构[222]取向的衍射峰依然存在,与钙钛矿[210]峰的相对强度为 33%, $d = 2.799$ 峰的相对强度为 18%。图 1(d)与图 1(b)基本相同,只是 $d =$

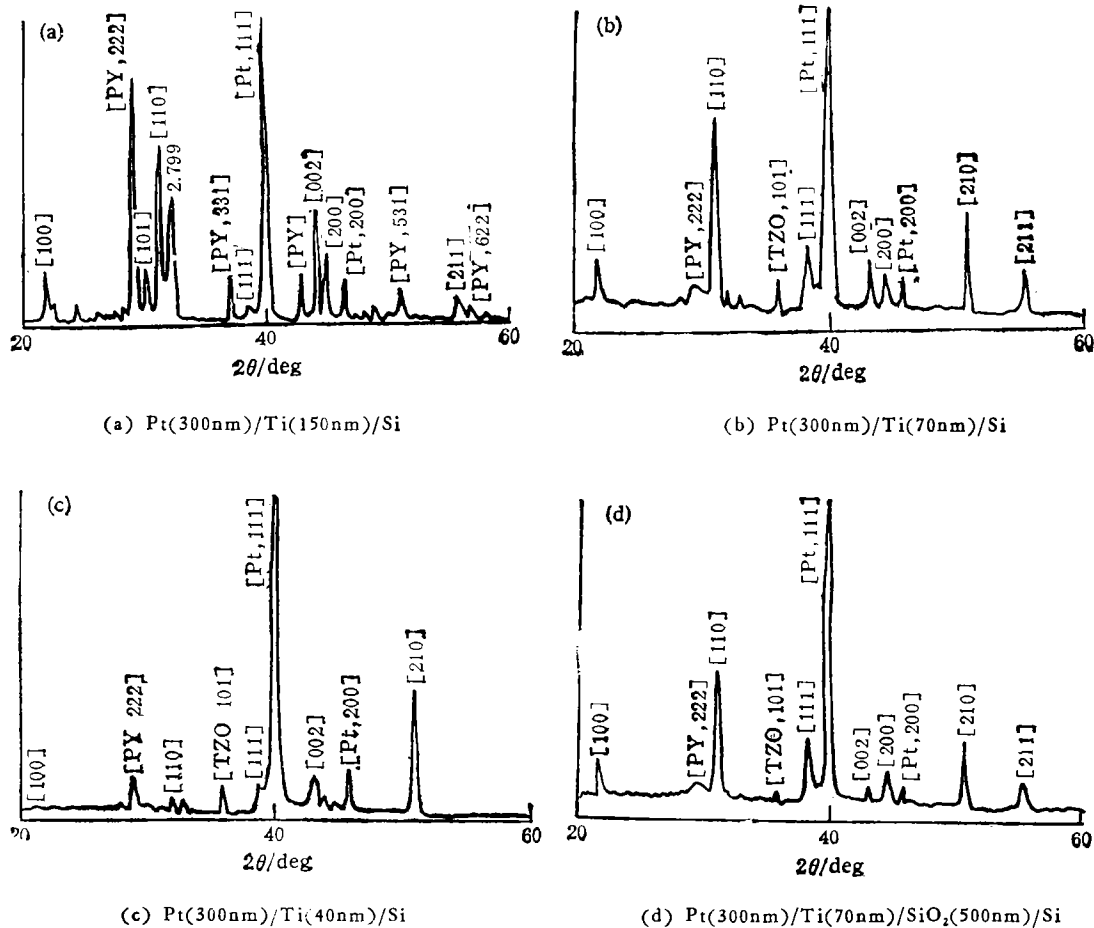


图 1 不同底电极时薄膜的 XRD 图(600°C, 60min)

2.799 这个杂峰基本消除。比较图 1(a)–(d) 可知, 铁电薄膜的底电极强烈影响着退火后薄膜的结晶取向及衍射峰的相对强度。当底电极中 Ti 层过厚[如 150nm, 图 1(a)]或过薄[如 40nm, 图 1(c)] 时, 则焦绿石结构[222]取向的衍射峰要么为最强峰, 要么为次强峰, 这显然与 Vasant Kumar 等^[11]的结论完全不同, 他们认为薄膜在铅不足的情况下才会产生稳定的焦绿石相, 这种薄膜只有到了 750°C 才能形成稳定的钙钛矿型的 PZT 薄膜。因为本实验是采用同一靶材、在相同溅射条件、不同底电极上制备的薄膜, 但在图 1(b) 和图 1(d) 中焦绿石相基本消除, 且薄膜的主晶相钙钛矿为 a 轴取向。显然这一结果中只与底电极有关, 可以进一步认为只与底电极中 Ti 层的厚度有关。高温下, Ti 原子通过热运动迁移到 Pt 层内, 并形成了 Pt-Ti 合金, 当合金中 Pt 与 Ti 的比例大于 0.17 或小于 0.02 时^[4], 那么 PLZT 薄膜会呈现出焦绿石为主晶相或次主晶相的混晶结构, 而合金中 Pt 与 Ti 的比例在 0.02 与 0.17 之间时, 退火后的薄膜则为比较纯的钙钛矿结构。因此可以认为 Ti 与 Pt 的相对厚度决定了高温下 Ti 原子的扩散速率, 才会导致如图 1 所示的结果。

图 2 给出生长在不同底电极上、经退火后的薄膜的扫描电子显微镜 (SEM) 照片。可以看出,原生薄膜与经高温退火的薄膜相比,其表面形貌发生了显著的变化。一般而言,采用溅射法制备的铁电薄膜都处于一种应力状态,这种应力包括热应力和内应力两种。热应力是由薄膜与基片间的热膨胀系数失配引起的,而内应力是在薄膜生长时原子力的累积而造成的,且随薄膜厚度的增加而增大^[12]。薄膜在退火过程中,这些应力得以释放,应力释放对薄膜微观结构的影响程度,主要取决于基片与薄膜之间的界面结合强度。如果界面结合强度超过一定值,则在应力释放过程中产生一种剪切力,并导致薄膜的断裂,

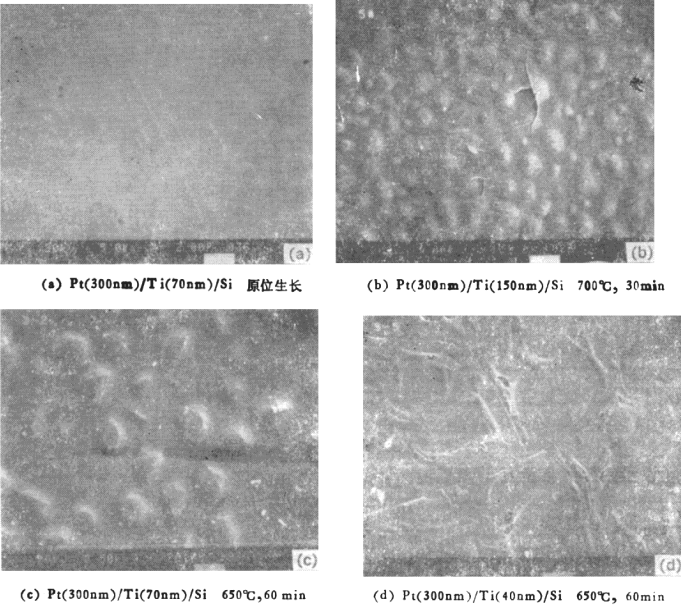


图 2 不同工艺条件时 PLZT(7.5/65/35) 薄膜的 SEM 照片

此时薄膜或者产生微裂纹,或者从基片上剥离。当溅射时基片温度相同时,那么界面结合的强度则由基片上缓冲薄膜层来提供。由于实验中采用了以 Pt/Ti 双层膜为 PLZT 薄膜与 Si 片之间的缓冲层,并且 Pt 的厚度一定 (300nm),那么 Ti 层的厚度就直接影响到薄膜的微观结构。比较图 2 中各照片可以看出,原位溅射的薄膜[图 2(a)],表面呈现出晶粒定向生长的特征,致密度高,无微裂纹。但薄膜经高温处理后,由于底电极中 Ti 层厚度的不同产生了不同的实验结果。用 Ti 膜的内应力随薄膜厚度的变化规律可

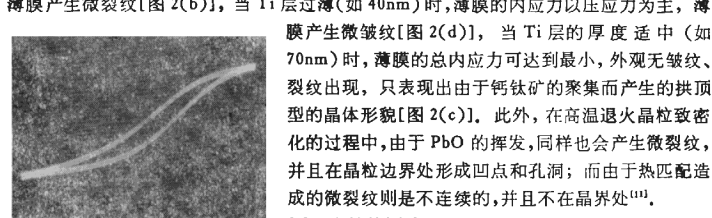


图3 铁电 PLZT(7.5/65/35) 薄膜典型的电滞回线照片

膜产生微裂纹[图 2(b)], 当 Ti 层过薄(如 40nm)时, 薄膜的内应力以压应力为主, 薄膜产生微皱纹[图 2(d)], 当 Ti 层的厚度适中(如 70nm)时, 薄膜的总应力可达到最小, 外观无皱纹、裂纹出现, 只表现出由于钙钛矿的聚集而产生的拱顶型的晶体形貌[图 2(c)]. 此外, 在高温退火晶粒致密化的过程中, 由于 PbO 的挥发, 同样也会产生微裂纹, 并且在晶粒边界处形成凹点和孔洞; 而由于热匹配造成的微裂纹则是不连续的, 并且不在晶界处^[11].

3.3 电性能测试

通过 D-E 电滞回线的测试, 可以得出 PLZT(7.5/65/35) 薄膜的铁电性能. 图 3 是以 Pt(300nm)/Ti(70nm)/Si 为底电极, 薄膜厚度为 376nm, 在纯氧气氛下经 650℃ 保温 30min 处理后的薄膜的典型电滞回线照片. 测试频率为 5kHz, 其剩余极化强度和矫顽场分别为 $15.1\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $80.5\text{kV} \cdot \text{cm}^{-1}$. 而以 Pt(300nm)/Ti(70nm)/SiO₂(500nm)/Si 为底电极, 薄膜厚度为 470nm, 经同样工艺处理后, 在 5kHz 时, 测得薄膜的剩余极化强度和矫顽场分别为 $27.8\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $65.1\text{kV} \cdot \text{cm}^{-1}$. 这种电性能 (P_r 和 E_c) 上的差异, 可以用薄膜的晶粒尺寸效应来解释^[3,10]. 当薄膜厚度减小时, 陶瓷薄膜的晶粒尺寸也随之减小, 从而导致薄膜的剩余极化强度 P_r 减小和矫顽场 E_c 的增大. 用其它两种底电极时, 由于薄膜的结构太差, 无法测量其电性能.

4 结 论

通过对铁电薄膜底电极的研究表明, 电极材料对薄膜的微观结构和电性能有显著的影响. 当底电极材料中 Ti 膜的厚度过厚或过薄时, 原位溅射的铁电薄膜经高温退火后, 焦绿石相或为薄膜的主晶相, 或为次主晶相, 主要取向为 [222], 此时由于界面结合强度较大, 因而薄膜发生断裂, 或产生微裂纹, 或从基片上剥离, 无法测量电性能. 选择适中的 Ti 膜厚度(如 70nm)时, 薄膜的主晶相为钙钛矿相, 焦绿石相衍射峰的强度极低, 甚至完全消除, 此时薄膜的表面没有微裂纹或薄膜与基片剥离等现象, 薄膜的电性能较好, 典型的剩余极化强度和矫顽场分别为 $27.8\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $65.1\text{kV} \cdot \text{cm}^{-1}$.

- [1] J. F. Scott and Carlos A. Paz De Araujo, *Science*, **246**(1989), 1400.
- [2] S. Siharoy *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A10**(1992), 1554.
- [3] Gene. H. Hawewirtling, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A9**(1991), 414.
- [4] K. Abe *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(1991), 2152.
- [5] R. Ramesh *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **61**(1992), 1537.
- [6] R. Ramesh *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **56**(1991), 3542.
- [7] C. H. Peng and S. B. Desu, *Appl. Phys. Lett.*, **61**(1992), 16.
- [8] S. B. Desu, in *International Symposium on Integrated Ferroelectrics* Monterey, California, March, (1992).
- [9] 卢德新、刘兴阶、胡用明、李佐宜, 华中理工大学学报, **22**(1994), 91.

- [10] Xingjiao Li, Jianshe Liu, Yike Zeng and Junwen Liang, *Appl. Phys. Lett.*, **63**(1993), 2345.
- [11] C. V. R. Vasant Kumar, R. Pascual and M. Sayer, *J. Appl. Phys.*, **71**(1992), 864.
- [12] 金原榮、藤原英夫著, 薄膜(北京: 电子工业出版社, 1988), 第140页.
- [13] M. Kell *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **72**(1992), 1566.
- [14] E. S. Ramakrishnan and Wei-Yean Howng, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A10** (992), 69.

EFFECT OF THE BOTTOM ELECTRODES ON THE STRUCTURE AND ELECTRIC PRO- PERTIES OF FERROELECTRIC THIN FILMS

LU DE-XIN LI ZUO-YI LIU JIAN-SHE HUANG LONG-BO LIANG JUN-WEN

(*Department of Solid State Electronics, Huazhong University of Science
and Technology, Wuhan 430074*)

(Received 24 December 1993)

ABSTRACT

The effect of electrode materials on the structure and electric properties of ferroelectric PLZT(7.5/65/35) ceramic thin films has been investigated. It has been shown that, for a certain thickness of the Pt layer, the thickness of the Ti layer has a dominant effect on the structure and electric properties of the ferroelectric thin films. When the Ti layer was too thick or too thin, PLZT thin films had undesirable crystalline structure. However, with appropriate thickness of the Ti layer, ferroelectric thin films of good microstructure and electric properties can be obtained, with typical remanent polarization $27.8\mu\text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$ and coercive field $65.1\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, respectively.

PACC: 2810F; 6855; 6770