

文章编号: 1001 - 9014(2008)03 - 0224 - 03

PZT 铁电薄膜的低温原位生长

王震东, 赖珍荃, 范定寰, 张景基, 黄奇辉

(南昌大学物理系, 江西 南昌 330031)

摘要:在溅射法制备的 $\text{LaN O}_3/\text{Si}$ 基片上, 用射频溅射法在较低的衬底温度 ($235 \sim 310$) 和纯 Ar 气氛中原位生长 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ (PZT) 薄膜. 通过优化溅射功率、基片温度等工艺, 最后在 260 的较低基片温度上成功制备出具有良好铁电性的 PZT 薄膜. 使用 X 射线衍射 (XRD) 测试样品的结构, 原子力显微镜观察其表面形貌, TD-88A 标准铁电测试系统测试样品 ($\text{Ag}/\text{PZT}/\text{LNO}$ 结构) 的铁电性能. 结果表明: (1) 溅射功率 110W , 基片温度 260 时, 原位沉积的 PZT 呈 (111)、(200) 取向; (2) 上述工艺制备的 PZT 薄膜展现良好的铁电性, 在 5V 测试电压时, 其剩余极化为 $23.1\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 漏电流密度为 $1.34 \times 10^{-4}\text{A}/\text{cm}^2$.

关键词: 铁电薄膜; 原位生长; 射频溅射; 钙钛矿相

中图分类号: TB39 **文献标识码:** A

IN-SITU DEPOSITION OF PZT FERROELECTRIC THIN FILMS AT LOW TEMPERATURE

WANG Zhen-Dong, LAI Zhen-Quan, FAN Ding-Huan, ZHANG Jing-Ji, HUANG Qi-Hui
(Department of Physics, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: PZT(52/48) thin films were in-situ deposited (without post-annealing treatment) by radio frequency (RF) magnetron sputtering on pre-preparation $\text{LaN O}_3/\text{Si}$ substrate at low temperature ($T_{\text{sub}} = 235 \sim 310$). Through optimizing the craft, such as sputtering power, substrate temperature, PZT thin films with good ferroelectric properties were prepared at low temperature 260 . The crystalline phase, microstructure, and electrical properties of PZT thin films were investigated by X-ray diffraction (XRD), atom force microscope (AFM) and standardized ferroelectric test system (TD-88A) respectively. It was found that (1) the in-situedeposition PZT thin films with the crafts of sputtering power 110W and substrate temperature 260 had (111), (200) orientation; (2) the in-situedeposition PZT thin film had good ferroelectric properties, when the testing voltage was 5V , its remanent polarization was $23.1\mu\text{C}/\text{cm}^2$, and the leakage current density was only $1.34 \times 10^{-4}\text{A}/\text{cm}^2$.

Key words: ferroelectric thin films; in-situ deposition; RF sputtering; perovskite phase

引言

铁电薄膜由于具有优良的铁电、热释电、电光、声光及非线性光学特性, 在微电子和光电子领域, 尤其是大容量存储器和非制冷红外探测器方面具有广泛的应用前景, 自 20 世纪 90 年代以来, 对这类铁电薄膜材料的研究在国内外都是前沿和热门课题^[1-4]. 在铁电薄膜材料和器件的制备方面, 目前已经取得较大进展, 但 Si 基单片集成铁电器件方面, 还需要解决一些关键的技术障碍. 其中之一为: 铁电薄膜至少需要一个高温处理过程才能结晶形成具有铁电性的钙钛矿相, 如 PZT 薄膜

需要 600 以上, SBT 薄膜需 720 以上^[5-8]. 然而 MOS 器件芯片制备完成后所允许的极限处理温度为 450 , 因此研究铁电薄膜的低温制备工艺, 对铁电薄膜在硅基上实现单片集成化具有重要的实用价值.

本文以 PZT 陶瓷靶为原材料, 利用射频溅射技术在预先制备的 LNO/Si 基片上原位沉积 PZT 薄膜. 研究了原位溅射过程中基片温度、溅射功率对 PZT 薄膜的微结构、铁电性能的影响. 最后通过优化工艺, 在 260 的低温下成功地制备出具有良好铁电性能的 PZT 铁电薄膜, 其制备温度远低于集成器件所能承受的极限温度 (450).

收稿日期: 2007 - 11 - 27, 修回日期: 2008 - 02 - 11

Received date: 2007 - 11 - 27, revised date: 2008 - 02 - 11

基金项目: 江西省自然科学基金 (512026); 同济大学波与材料微结构重点实验室开放基金 (Z03399); 南昌大学分析测试基金 (2005030)

作者简介: 王震东 (1978-), 男, 江西赣州人, 南昌大学物理系教师, 主要从事光电信息功能材料研究.

表 1 PZT原位溅射生长工艺

Table 1 The craft of situ-deposited

靶基间距	80mm
本底真空	$<6.4 \times 10^{-4}$ Pa
溅射气体	纯 Ar气
溅射气压	1.9Pa
基底材料	LNO/Si
基底温度	235 ~ 310
溅射功率	80 ~ 110W
预溅射时间	20min

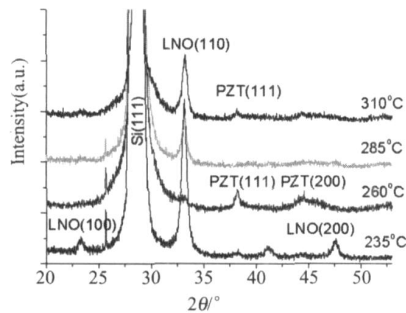


图 1 不同基片温度原位生长 PZT薄膜的 XRD图

Fig 1 XRD patterns of in-situ deposited PZT thin films on LNO/Si substrate at different temperature

1 实验

$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ (PZT)靶材由 Pb_3O_4 、 TiO_2 和 ZrO_2 粉末按化学计量比配制 (为了补偿铅的挥发损失,增加 7%的过量 Pb),经研磨、压制成形、烧结而成,靶的直径为 $\phi=100\text{mm}$ 靶材中 Zr/Ti的原子比是 52/48

以射频溅射法制备的 LNO薄膜为底电极,利用 CKJ-500D多靶磁控溅射镀膜系统 (RF = 13.6MHz)沉积 PZT薄膜,溅射工艺见表 1.

利用 X射线衍射简称 (XRD) (理学 Dmax 2500,光源为 Cu K α 射线)分析薄膜的物相和结晶取向,原子力显微镜 (日本精工 SPA-300HV)进行表面形貌观察,TD-88A标准铁电测试系统测试样品 (Ag/PZT/LNO结构)的电滞回线和漏电流.

2 结果与讨论

2.1 PZT薄膜的结构

如图 1所示的不同基片温度原位生长 PZT薄膜的 XRD测试表明,溅射功率 110W时,不同基片温度原位生长 PZT薄膜的结晶情况差异很大,260基片温度沉积的 PZT薄膜表现出 (111)、(200)结晶取向;310基片温度沉积的 PZT薄膜表现弱的 (111)取向;而 235和 285基片温度沉积的 PZT薄膜没有表现出 PZT峰.另一方面,原子力

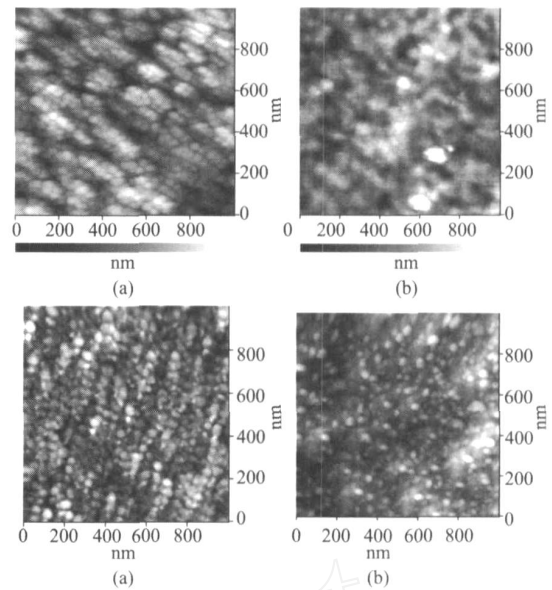


图 2 不同基底温度制备 PZT薄膜的 AFM表面形貌图 (图 a~d. 基底温度分别为 235°C、260°C、285°C、310°C)

Fig.2 AFM micrograph of in situ-deposited PZT thin films on LNO substrate with different temperature (Fig. a ~ d. Temperature of substrates with 235°C, 260°C, 285°C, 310°C)

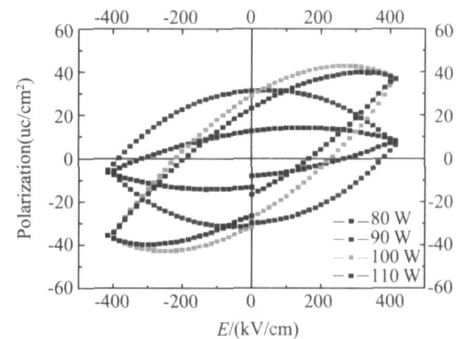


图 3 不同溅射功率原位生长 PZT薄膜的电滞回线

Fig.3 Hysteresis loops of in-situ deposited PZT thin films on LNO substrate with different power

显微镜测试表明 (见图 2):溅射功率 110W时,不同基片温度原位生长的 PZT薄膜表面平整度较好,晶粒尺寸较小仅几 ~ 十几纳米.

2.2 PZT薄膜的电学性能

为了测试沉积的 PZT薄膜的电滞回线及漏电流,我们制备了 Ag/PZT/LNO异质结构电容器. TD-88A标准铁电测试系统测试了不同功率、不同基底温度制备的 PZT薄膜的电滞回线及漏电流情况.

(1) 相同基片温度,不同溅射功率制备 PZT薄膜的电学性能

图 3为 260基片温度,不同溅射功率制备的 PZT薄膜在 5V测试电压下的电滞回线,从图可以知道:不同功率制备的 PZT薄膜的电滞回线差异很

表 2 不同功率溅射制备 Ag/PZT/LNO 电容器结构漏电流 (衬底温度 260 , 测试电压 5V, 电极尺寸 = 0.2mm)

Table 2 Leakage current of Ag/PZT/LNO capacitors for PZT films deposited at different RF power (substrate temperature $T_{sub} = 260$, test voltage: 5V, effective electrode size = 0.2mm)

RF deposition power (W)	Leakage current density of Ag/PZT/LNO capacitors (A/cm^2)
80	8.25×10^{-5}
90	3.76×10^{-4}
100	2.04×10^{-4}
110	1.34×10^{-4}

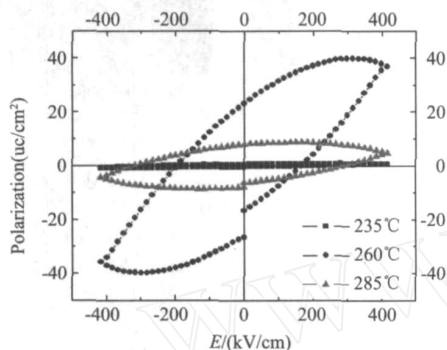


图 4 不同基片温度原位生长 PZT 薄膜的电滞回线
Fig 4 Hysteresis loops of in situ-deposited PZT thin films at different substrate temperature

大,当溅射功率小于 90W 时,电滞回线形状较差;当溅射功率等于或大于 100W 时,饱和极化大于剩余极化,电滞回线形状良好. 总体来看,电滞回线的形状从“平躺”到“扬起”发展. 漏电流方面 (见表 2),随着溅射功率的增加漏电流变化不大且数值都较小.

(2) 相同溅射功率,不同基片温度制备 PZT 薄膜的电学性能

图 4 给出了溅射功率 110W,基片温度分别为 235、260、285 时,原位生长的 PZT 薄膜在 5V 电压测试的电滞回线 (310 基片上制备的 PZT 薄膜没有显示电滞回线特性,故没有列出). 从图可知, PZT 薄膜的铁电性能强烈依赖制备时的基片温度, 260、110W 基片温度制备的 PZT 薄膜具有良好的电滞回线. 漏电流密度方面见表 3.

4 结论

以 PZT 陶瓷靶为溅射靶材,在 LNO/Si 基底上原位生长 PZT 薄膜. 研究了 235~310 基片温度、80~110W 溅射功率原位生长的 PZT 铁电薄膜的结构与电学性能. 实验表明:原位生长 PZT 薄膜时,其结构、电学性能强烈依赖溅射时的基片温度、溅射功率;本

表 3 不同基片温度溅射制备 Ag/PZT/LNO 电容器结构的漏电流 (溅射功率 110W, 测试电压 5V, 电极尺寸 = 0.2mm)

Table 3 Leakage current of Ag/PZT/LNO capacitors for in situ-deposited PZT thin films with different substrate temperature (RF Power = 110W, test voltage: 5V, effective electrode size = 0.2mm)

Temperature of substrate (°C)	Leakage current density of Ag/PZT/LNO capacitors (A/cm^2)
235	6.15×10^{-5}
260	1.34×10^{-4}
285	5.60×10^{-5}
310	2.11×10^{-2}

文以基片温度 260 , 溅射功率 110W 的工艺,在 LNO/Si 基底上,成功地原位生长了具有较好铁电性能的 PZT 薄膜,在 5V 测试电压时,其剩余极化为 23.1 $\mu C/cm^2$,漏电流密度为 $1.34 \times 10^{-4} A/cm^2$,薄膜的生长温度远低于集成器件所能承受的极限温度 (450).

REFERENCES

- [1] WANG Qing-Ming, DING Yong-Ping, CHEN Qing-Ming, *et al* Crystalline orientation dependence of nanomechanical properties of $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ thin films[J]. *Appl Phys Lett*, 2005, **86** (16): 162903
- [2] Hong J G, Song H W, Lee H C, *et al* Structure and electrical properties of $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ deposited on textured Pt films[J]. *J. Appl Phys*, 2001, **90** (4): 1962
- [3] HU Gu-Jin, HONG Xue-Kun, CHEN Jing, *et al* Formation mechanism of periodical ferroelectric multilayers with high optical reflectivity [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (胡古今, 洪学鹏, 陈静, 等. 高反射率周期性铁电多层膜形成机理研究. 红外与毫米波学报), 2007, **26** (4): 89—91.
- [4] LI N Tie, SUN Jing-Lan, JIAN Meng-Xiang, *et al* Ferroelectric film thickness dependence of properties of infrared detector with an SiO_2 Aerogel thermal insulation layer[J]. *J. Infrared Millim. Waves* (林铁, 孙兰, 孟祥建, 等. 用 SiO_2 气凝胶做隔热层的铁电薄膜红外探测器性能与铁电薄膜层厚度的关系. 红外与毫米波学报), 2007, **26** (5): 319—321.
- [5] HUANG Wen, ZHANG Ying, JIANG Shu-Wen, *et al* Monitoring of phase transformation and ferroelectric domains of crystallization process of PZT thin films[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society* (黄文, 张鹰, 蒋书文, 等. PZT 薄膜晶化过程的相变及铁电畴监测. 硅酸盐学报), 2004, **32** (12): 1500—1504.
- [6] Mark D Losegoal, Leslie H Jimison, Jon F Ihlefeld, *et al* Ferroelectric response from lead zirconate titanate thin films prepared directly on low-resistivity copper substrates [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, **86**: 172906
- [7] Goux L, Gervais M, Catherinot A, *et al* Crystalline and electrical properties of pulsed laser deposited BST on platinumized silicon substrates[J], *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2002, **303**: 194—200
- [8] Jain M, Majumder S B, Katiyar R S, *et al* Structural and dielectric properties of heterostructured BST thin films by sol-gel technique [J]. *Thin Solid Films*, 2004, 447—448: 537—541.