

在 LaNiO_3 -Pt 复合电极上 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 铁电薄膜 及其成分梯度薄膜的制备和研究

李建康^{*,1} 姚 熹²

(¹ 苏州科技学院电子与信息工程系, 苏州 215011)

(² 西安交通大学电子材料研究所, 西安 710049)

关键词: LaNiO_3 -Pt 复合电极; 成分梯度薄膜; 锆钛酸铅; 热释电系数

中图分类号: O614.41; O614.43

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)05-0757-06

Preparation and Study on $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ Ferroelectric Thin Films and Compositionally Graded Thin Films on LaNiO_3 -Pt Composite Electrode

LI Jian-Kang^{*,1} YAO Xi²

(¹Department of Electronic and Information Engineering, School of Suzhou Science and Technology Institute, Suzhou 215011)

(²Electronic Material Research Laboratory, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

Abstract: LaNiO_3 (LNO) thin films were prepared on Pt(111)/Ti/SiO₂/Si substrate by metal-organic decomposition (MOD) method. $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ferroelectric thin films and their compositionally graded thin films were prepared on LNO/Pt/Ti/SiO₂/Si substrates by Sol-gel method. The composition depth profile of a typical up-graded film was determined by using a combination of Auger Electron Spectroscopy (ASE) and Ar Ion Etching. The results confirm that the processing method produces graded composition changes. XRD analysis showed that the graded thin films possessed composite structure of tetragonal and rhombohedral. The dielectric constants of Up-graded and Down-graded thin films were higher than that of each thin film unit. The dielectric constants were 277 and 269 at 10 kHz, respectively. The loss tangents were 0.019 and 0.018 at 10 kHz, respectively. The Hysteresis loops showed that the remanent polarizations of graded thin films were higher than that of each thin film unit, but the coercive fields were smaller. The remanent polarizations of Up-graded and Down-graded thin films were 30.06 and 26.96 $\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$, respectively. The coercive fields were 54.14, 54.23 $\text{kV} \cdot \text{cm}^{-1}$, respectively. The pyroelectric coefficients of Up-graded and Down-graded thin films were 4.62, $2.51 \times 10^{-8} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ at room temperature, respectively. They were higher than that of each thin film unit.

Key words: LaNiO_3 -Pt composite electrode; compositionally graded thin films; $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$; pyroelectric coefficient

0 引 言

铁电薄膜在现代高新技术中起着越来越重要的

作用而成为国内外研究的热点,通常高介电常数、高剩余极化和低介电损耗是铁电薄膜在铁电存储器等许多领域应用的基础,所以人们不断努力去研制高

收稿日期:2004-10-10。收修改稿日期:2004-12-17。

国家重点基础研究发展计划(No.2002CB613304)。

*通讯联系人。E-mail:JK-Li3725@163.com

第一作者:李建康,38岁,博士,副教授;研究方向:铁电薄膜材料及器件的应用研究。

性能的铁电薄膜。目前,具有成分梯度的多层铁电薄膜开始引起人们的关注^[1,2]。与传统薄膜相比,成分梯度薄膜是指在薄膜纵向方向上,其成分和结构都是有控制地连续改变的。所以有必要对其微观结构和性质作进一步的研究,以期在铁电薄膜的应用方面开辟新的领域。

目前,铁电薄膜在其各种功能器件的应用中,下电极材料通常选用白金 Pt,这主要是因为 Pt 具有良好的导电性之外,还具有在硅衬底上附着性强、不易氧化的等特点^[3]。但是 Pt 电极在制备过程中,如果处理不适当,容易形成“小丘状”的突起,这将严重破坏铁电薄膜电容器的性质^[4]。另外,以 Pt/Ti/SiO₂/Si 为衬底的铁电薄膜在经多次、长时间的极化反转容易出现老化、疲劳问题^[5]。最近,导电氧化物作为铁电薄膜的电极材料受到人们的重视^[6,7],其中,LaNiO₃(LNO)薄膜作为一种钙钛矿结构的金属氧化物,由于其晶胞参数($a=3.84$)与铁电薄膜非常接近,使之不仅可作为电极材料,而且还可以作为籽晶层来优化铁电薄膜的结构和性能,引起了人们的极大关注。但同时我们又注意到 LNO 薄膜的导电性能远远低于 Pt 电极,因此我们制备 LNO-Pt 复合电极材料,综合了氧化物电极和金属电极的优点,然后研究在复合电极上制备铁电薄膜及其梯度薄膜的结构和性能。

1 实验部分

1.1 LNO 薄膜的制备

首先以硝酸镧[La(NO₃)₃·3H₂O, A.R.]和醋酸镍[Ni(CH₃COO)₂·4H₂O, A.R.]为原料,冰醋酸[CH₃COOH, A.R.]和去离子水为溶剂,合成 LaNiO₃ 前驱体。首先称取 0.015 mol 的醋酸镍,在室温下溶解于 50 mL 冰醋酸中。然后加入等物质的量的硝酸镧,加热至 60 ℃并且不断搅拌下慢慢加入去离子水(水和冰醋酸的体积比为 1:6),直至硝酸镧完全溶解,得到绿色的透明的溶液。为了防止得到的 LNO 薄膜发生龟裂,向溶液中加入 1.7 mL 的甲酰胺(HCONH₂)。最后,通过加入或蒸发溶剂调节其浓度为 0.3 mol·L⁻¹。将得到的前驱体溶液通过 0.2 μm 的微孔过滤器过滤,即可供匀胶使用。

采用旋转甩胶法(Spin-coating)在 Pt/Ti/SiO₂/Si 基底上制备 LNO 薄膜。匀胶转速为 3 000 rpm,匀胶时间为 20 s。通过匀胶得到湿膜以后,每层膜的热处理均在快速热处理炉(RTA-300)中进行。热处理工艺为:在 160 ℃保温 300 s;再在 400 ℃保温 360 s;最

后在 650 ℃保温 120 s,然后快速降温至常温。匀胶和热处理重复 4 次,即得到 LNO-Pt 复合底电极材料。

1.2 PZT 铁电薄膜及其梯度薄膜的制备

采用 Sol-Gel 法,在 LNO/Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上制备 PZT 铁电薄膜及其梯度薄膜。首先以乙酸铅、钛酸四正丁酯和四正丁氧基锆为原料,乙酰丙酮为螯合剂,按照参考文献^[8]介绍的工艺流程,制备 Pb(Zr_{0.80}Ti_{0.20})O₃ [PZT(80/20)]和 Pb(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O₃ [PZT(20/80)]的干凝胶[(80/20)、(20/80)为 Zr、Ti 含量的物质的之比]。然后将干凝胶溶解在乙二醇甲醚中,重量百分比为 15%,在 110 ℃下搅拌 20 min,便得到亮黄色的 PZT(80/20)、PZT(20/80)溶胶。最后经孔径为 0.22 μm 的过滤器过滤,即可进行匀胶。匀胶速度采用 3 000 rpm,匀胶时间采用 30 s。每层膜的预处理均采用快速热处理,预处理最高温度采用 450 ℃,时间采用 120 s。预处理结束后将薄膜放在石英表面皿中,在马弗炉中空气气氛下进行常规退火处理,退火温度为 600 ℃,退火时间为 0.5 h。

通过改变溶胶的种类,我们制备了 PZT(80/20)、PZT(20/80)薄膜、PZT(80/20)/PZT(20/80)/LNO/Pt/Ti/SiO₂/Si“上梯度”薄膜(Up-graded films)以及 PZT(20/80)/PZT(80/20)/LNO/Pt/Ti/SiO₂/Si“下梯度”薄膜(Down-graded films)。采用俄歇微探针能谱仪(AES,型号:PHI-610/SAM)对“上梯度”薄膜进行了成分梯度分析,电子枪高压为 3 kV,溅射速率为 30 nm·min⁻¹,发射电流为 25 mA,标样为热氧化 SiO₂/Si;采用 Bruker 公司生产的 X 射线衍射仪(XRD,型号:D8-Advance)分析了薄膜的微观结构,其测角仪准确性精度为 0.01°,重复性精度为 0.001°,X 射线为经 Ni 过滤后的 Cu Kα₁ 线,特征波长 0.154 8 nm,采用步进式扫描方式,步长 0.02°,每步停留时间为 10 s;采用 HP4284 阻抗分析仪测试了薄膜的介电特性,测试偏压 100 mV,步长 10 kHz;采用 RT66A 铁电测试系统测试了薄膜的电滞回线,测试频率 1 kHz,最大偏压 15 V;采用高灵敏度热释电测试系统(中科院技术物理所)测试了薄膜在不同温度下的静态热释电系数,微电流计为 Keithley 6517A,温度传感器为 100 Ω 标准铂电阻,恒流源电流为 1 mA。

2 结果与讨论

2.1 组分梯度分析

为了证实梯度薄膜中成分梯度的存在,采用俄

歇微探针能谱仪(AES)对薄膜进行了成分深度分析。图1为 $\text{PZT}(80/20)/\text{PZT}(20/80)/\text{LNO}/\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 梯度薄膜的成分深度分布图。可以看出,这是典型的上梯度薄膜的组分分布图,即沿薄膜厚度方向,由薄膜表面向衬底表面,Zr含量逐渐减小,Ti含量逐渐升高,从而证实了成分梯度的存在,实现了人工控制材料成分分布的目的。

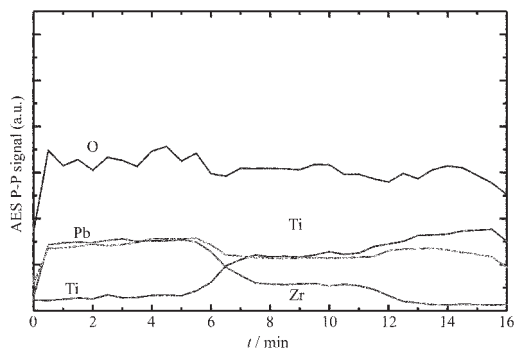


图1 梯度薄膜的成分深度分布图

Fig.1 Thickness distribution of compositions of graded PZT thin film

2.2 结构分析

2.2.1 LNO 薄膜的结构分析

用型号为 D8-Advance 的 X 射线衍射仪分析了 LNO 薄膜的结晶特性,图2为在 $\text{Pt}(111)/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 衬底上通过快速热处理得到的 LNO 薄膜的 XRD 图谱。从图中可以看出,谱图中除了衬底 Pt 的(111)和(200)晶面之外,主要是 LNO 薄膜的(100)、(110)和(200)晶面,并且以(100)择优取向。薄膜的结构为四方相的类钙钛矿相结构。

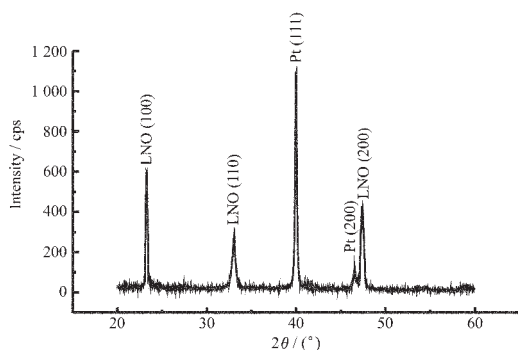


图2 在 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火处理的 $\text{LNO}/\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 薄膜的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of LNO thin film on $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ substrate annealed at $650\text{ }^{\circ}\text{C}$

2.2.2 PZT 铁电薄膜及其梯度薄膜的结构分析
通过 X-射线衍射,对 $\text{LNO}/\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 衬底

上制备的 $\text{PZT}(80/20)$ 、 $\text{PZT}(20/80)$ 薄膜及其梯度薄膜进行了微观结构的分析,结果见图3所示。可以看出, $\text{PZT}(20/80)$ 薄膜为四方相结构,并且以(100)择优取向; $\text{PZT}(80/20)$ 薄膜为三方相结构,以(110)择优取向,但择优取向不如 $\text{PZT}(20/80)$ 薄膜显著。这是因为 $\text{PZT}(20/80)$ 薄膜的结构为四方相,与 LNO 薄膜的结构相似,同时其(100)属易结晶晶面,并且间距为 0.3952 nm ,与 LNO 薄膜的(100)晶面间距 0.3841 nm 比较接近,失配度为 2.9% ,所以(100)晶面的择优取向非常明显。 $\text{PZT}(80/20)$ 薄膜的结构为三方相,与 LNO 薄膜的结构不同,同时其(110)晶面间距为 0.2911 nm ,与 LNO 薄膜的(100)晶面相差较大,但又由于 $\text{PZT}(80/20)$ 薄膜属棱面体结构,其(110)晶面属易结晶晶面,沿该晶面容易成核和长大,所以在 $\text{LNO}/\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 衬底上生长出沿(110)晶面具有一定择优取向的 $\text{PZT}(80/20)$ 薄膜。另外可以看到,上梯度薄膜也明显以(100)晶面择优取向,而下梯度薄膜没有明显择优取向。这是因为对上梯度薄膜来说,在 LNO 衬底上首先制备的是择优取向很好的四方相 $\text{PZT}(20/80)$ 薄膜,在薄膜热处理过程中,容易形成以(100)晶面取向的籽晶,从而使整个梯度薄膜以(100)晶面择优取向。

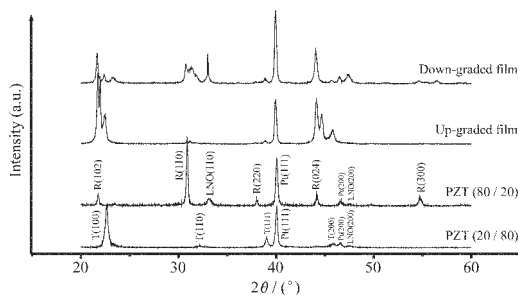


图3 $\text{LNO}/\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 衬底上 $\text{PZT}(80/20)$ 、 $\text{PZT}(20/80)$ 及其梯度薄膜的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of $\text{PZT}(80/20)$, $\text{PZT}(20/80)$ and the graded PZT thin films on $\text{LNO}/\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ substrate

由于梯度薄膜的结构比较复杂。为了便于比较,图4(a)、(b)、(c)、(d)分别为上、下梯度薄膜与 $\text{PZT}(20/80)$ 及 $\text{PZT}(80/20)$ 在 $20^{\circ}\sim 24^{\circ}$ 和 $42^{\circ}\sim 49^{\circ}$ 之间的 XRD 谱图。显然可以看出,在梯度薄膜中除了 LNO 薄膜和 Pt 的晶面之外,不但具有 $\text{PZT}(20/80)$ 四方结构中的(001)、(100)、(002)和(200)晶面,而且还具有 $\text{PZT}(80/20)$ 三方结构中的(012)和(024)晶面,由此说明"梯度"薄膜的结构是由四方结构向三方结构逐渐过渡

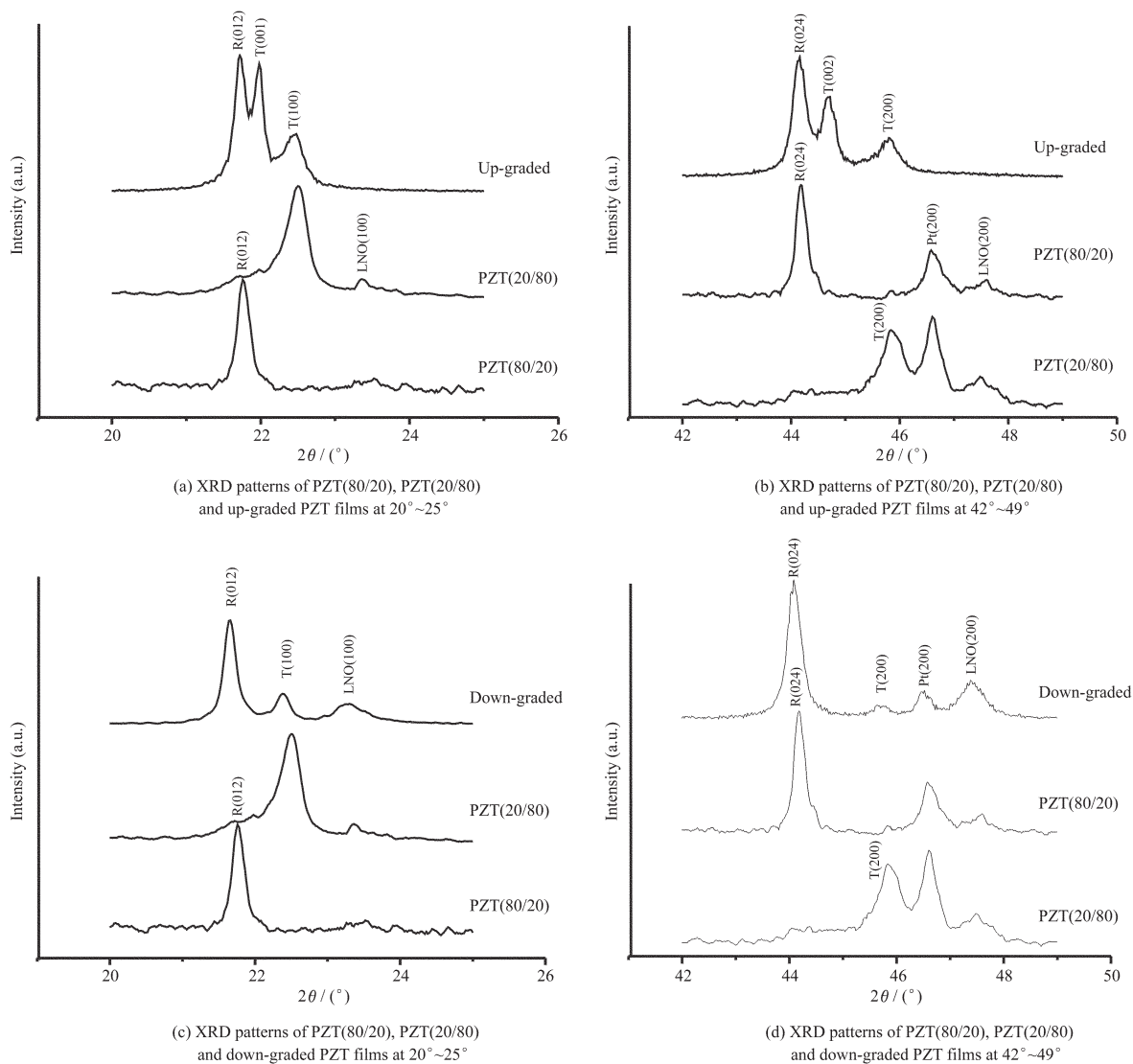


图 4 梯度薄膜与 PZT(80/20)、PZT(20/80)薄膜在 20°~25°和 42°~49°之间的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of PZT(80/20), PZT(20/80) and the graded PZT films at 20°~25° and 42°~49°

的复合结构。实现了通过人工控制材料成分分布,从而达到控制材料结构分布的目的。

由图 4 还可以注意到,梯度薄膜中晶面与 PZT(20/80)或 PZT(80/20)薄膜中相应的晶面相比,在 2θ 轴上有程度不同的偏移,这说明在梯度膜中,四方结构和三方结构有一定的畸变现象。我们认为这种畸变是由于在梯度薄膜中有三方相和四方相两种结构共存,在热处理过程中由相变所造成的结构应力比单一晶相的薄膜中明显要大,从而造成一定的结构畸变。

2.3 介电性质

用 HP4284 阻抗分析仪测试了不同样品的介电频谱图。图 5(a)、(b)分别为 LNO/Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上

上、下梯度薄膜、PZT(80/20)及 PZT(20/80)四种薄膜相对介电常数和介电损耗随频率的变化关系曲线。由图 5(a)可以看出,PZT(80/20)薄膜的介电常数最小;梯度薄膜的介电常数要比 PZT(80/20)和 PZT(20/80)的介电常数要大。这是因为在梯度薄膜中,存在着三方相和四方相的复合结构,自发极化的可能取向要比纯的三方结构或四方结构多^[9],那么在外电场作用下,自发极化容易实现与外电场平行或近于平行,这样由自发极化对介电常数的贡献就明显增大,所以梯度薄膜的介电常数相对于 PZT(80/20)和 PZT(20/80)要大。由图 5(b)可以看出,四种薄膜在 10 kHz 附近的损耗相差不大。表 1 给出上述四种薄膜在 10 kHz 时的介电常数和损耗。

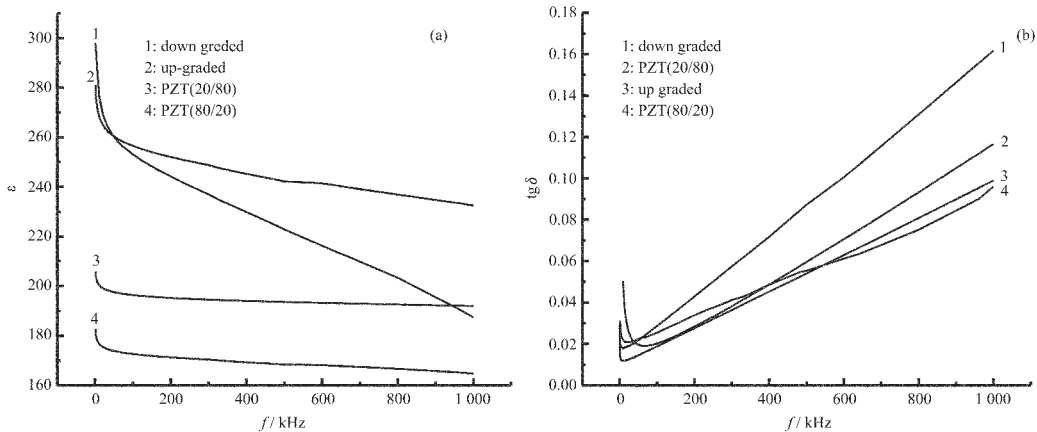


图 5 LNO/Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上 PZT(80/20)、PZT(20/80)及其梯度薄膜的 ε - f 及 $\text{tg}\delta$ - f 关系曲线

Fig.5 Curves of ε - f and $\text{tg}\delta$ - f for PZT(80/20), PZT(20/80) and the graded PZT thin films on LNO/Pt/Ti/SiO₂/Si substrate

表 1 LNO/Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上 PZT(80/20)、PZT(20/80)及其梯度薄膜在 10 kHz 时的介电常数和损耗

Table 1 Dielectric constant and loss for PZT(80/20), PZT(20/80) and the graded PZT thin films on LNO/Pt/Ti/SiO₂/Si substrate at 10 kHz

Thin films	Dielectric constant / ε	Dielectric loss / $\text{tg}\delta$
PZT(80/20)	178	0.023
PZT(20/80)	201	0.012
Up-graded film	277	0.019
Down-graded film	269	0.018

所有薄膜均表现出一定的铁电性质,但梯度薄膜的剩余极化强度要明显大于 PZT(80/20)和 PZT(20/80)非梯度薄膜,而矫顽场却明显较小。另外,上梯度薄膜的剩余极化强度最大。原因还是与在梯度薄膜中,存在着三方相和四方相两种结构,自发极化的可能取向要比纯的三方结构或四方结构多,在外电场作用下,自发极化容易与外电场平行或近于平行,从而造成梯度薄膜的剩余极化较大、矫顽场较小。造成上梯度薄膜剩余极化强度最大的原因仍与其择优取向十分明显有关。上、下梯度薄膜、PZT(80/20)及 PZT(20/80) 三种薄膜的剩余极化强度 P_r 分别为 30.06、26.96、22.54、20.39 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$; 矫顽场 E_c 分别为 54.14、54.23、59.71、64.82 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

2.5 热释电性能测试

采用高灵敏度热释电系数测试系统,测试了以 LNO/Pt/Ti/SiO₂/Si 为衬底的上、下梯度薄膜、PZT(80/20)及 PZT(20/80)四种薄膜在不同温度下的热释电系数 p (图 7 所示)。测试之前所有薄膜均未经过极化。由图中显然可以看出所有薄膜的热释电系数均随着温度的升高逐渐增加。这是因为在一定的温度范围内,随着温度的升高,薄膜中的自发极化由于运动活性增加而容易实现局部的定向排列,这样在薄膜的表面或内部吸附的电荷密度就随之增加,这样,每单位温度随时间的变化量(dT/dt)产生的热释电电流就随之增大,因此,热释电系数随温度的升高而逐渐增加。

由图 7 还可以看出,梯度薄膜的热释电系数要比 PZT(80/20)和 PZT(20/80)非梯度薄膜的热释电系数大。我们认为原因同样与梯度薄膜中存在着三方相和四方相两种结构,自发极化的可能取向要比纯

2.4 铁电性能

采用 RT66A 铁电测试系统测试了以 LNO/Pt/Ti/SiO₂/Si 为衬底的梯度薄膜、PZT(80/20)及 PZT(20/80)三种薄膜的电滞回线,结果见图 6 所示。可以看出,

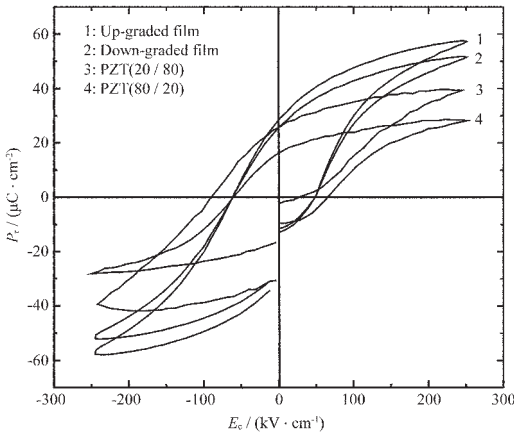


图 6 LNO/Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上 PZT(80/20)、PZT(20/80)及其梯度薄膜的电滞回线

Fig.6 Hysteresis loop for PZT(80/20), PZT(20/80) and the graded PZT thin films on LNO/Pt/Ti/SiO₂/Si substrate

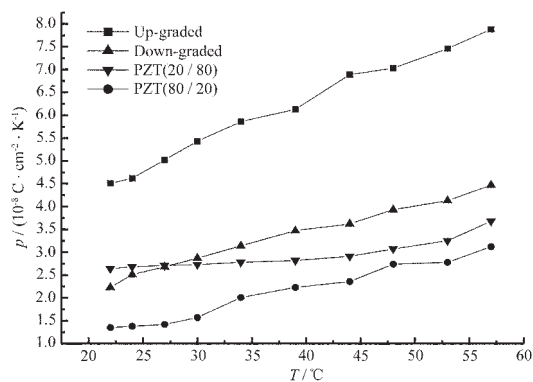


图 7 LNO/Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上 PZT(80/20)、PZT(20/80)及其梯度薄膜的 p - T 曲线

Fig.7 Curves of p - T for PZT(80/20), PZT(20/80) and the graded PZT thin films on LNO/Pt/Ti/SiO₂/Si substrate

的三方结构或四方结构多有关。当温度变化时,自发极化容易改变方向,从而造成自发极化随温度的变化率增大,产生的热释电电流也就相对较大,这样就使得梯度薄膜的热释电系数明显增大。在室温 25°C 时,PZT(80/20)、PZT(20/80)、下梯度和上梯度薄膜的热释电系数分别为 1.38 、 2.68 、 2.51 和 $4.62 \times 10^{-8} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

3 结 论

通过 MOD 法在 Pt/Ti/SiO₂/Si 基片上制备出 LNO 薄膜,再通过 Sol-Gel 法,在 LNO/Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上制备出 PZT(80/20)、PZT(20/80)铁电薄膜及其上、下梯度薄膜。经俄歇微探针能谱仪(AES)对制备的上梯度薄膜进行了成分深度分析,证实了成分梯度的存在。经 XRD 分析表明,PZT(20/80)薄膜为四

方相结构,以(100)择优取向,PZT(80/20)薄膜为三方相结构,以(110)择优取向,梯度薄膜为四方结构和三方结构的复合结构,但其晶面存在一定的结构畸变。经介电频谱测试表明,梯度薄膜的介电常数比其组成单元 PZT(80/20)和 PZT(20/80)的介电常数要大,但介电损耗相近。经不同偏压下电滞回线的测试表明,梯度薄膜的剩余极化强度明显大于 PZT(80/20)和 PZT(20/80)非梯度薄膜,而矫顽场却明显较小。经热释电性能测试表明,梯度薄膜的热释电系数比每个单元的热释电系数大。

参考文献:

- [1] Tang X G, Chan H L, Ding A L. *Solid State Communications*, **2003**,**127**:625~628
- [2] Vilquin B, Poullain G, Bouregba R, et al. *Thin Solid Films*, **2003**,**436**:157~161
- [3] Song Zhi-Tang, Lin Cheng-Lu. *Applied Surface Science*, **2000**, **158**:21~27
- [4] Jong S K, Liu Wei-Guo, Zhu Wei-Guang. *Sensors and Actuator A*, **2001**,**93**:117~122
- [5] Thakoor S. J. *Appl. Phys.*, **1994**,**75**:5409~5414
- [6] Goodenough J B, Ramasesha S. *Mat. Res. Bull.*, **1982**,**17**:383~390
- [7] Qin H X, Hidetoshi Miyazaki, Takashi Goto, et al. *Journal of the European Ceramic Society*, **2004**,**24**:1005~1008
- [8] LI Jian-Kang(李建康), YAO Xi(姚 熹). *Hongwai Yu Haomibo Xuebao(Chinese J. Infrared Millim. Waves)*, **2004**, **23**(2):91~94
- [9] Kim D J. *Thesis for the Doctorate of University of North Carolina State*. **2001**.