

# 硅衬底上 PZT 薄膜的制备及其特性分析\*

杨 莺<sup>1</sup> 陈治明<sup>1</sup> 赵高扬<sup>2</sup>

(1 西安理工大学电子工程系, 西安 710048)

(2 西安理工大学材料物理与化学系, 西安 710048)

**摘要:** 利用溶胶-凝胶提拉技术在低阻硅衬底上以钛酸铅(PT)作缓冲层, 成功地制备了锆钛酸铅(PZT)高介电常数介质膜, 其锆钛组分比为 45:55。研究了薄膜结晶状态与制备条件的关系及相应的介电、铁电特性。结果表明, 用这种方法制备的 PZT 薄膜在 800℃退火 15min 晶化已相当完善, 以(110)为择优取向; 这些样品的结晶尺度根据衍射峰的半高宽估计为 14~25nm 左右; 采用 Sawyer-Tower 电路和 LCR 电桥测试法获得的结果表明, 经过 800℃退火 15min 的 PZT 样品, 其剩余极化强度为 47.7 μC/cm<sup>2</sup>, 矫顽场强为 18kV/cm, 介电常数为 158, 损耗因子为 0.04~0.055。

**关键词:** 溶胶-凝胶; 锆钛酸铅; 钙钛矿相; 电滞回线

**PACC:** 7755S; 7780S

中图分类号: TN 104.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2004)04-0404-06

## 1 引言

随着微电子技术的发展, SiO<sub>2</sub> 以外的介电材料, 特别是高介电常数材料逐渐进入人们开发集成电路的视野。譬如, 为了实现电压变换器的单片集成乃至片上系统(SOC)的集成, 开关电容 DC-DC 变换器因不使用任何感性元件而成为首选<sup>[1~3]</sup>。但是, 需要输出大电流的开关电容 DC-DC 变换器, 其充放电电容器的容量也必然很大, 而用常规集成电路工艺很难做出能使变换器的输出电流接近安培量级的集成电容器。为了提高单片集成和 SOC 中电压变换器的电流输出能力, 除改进电路外, 最主要的途径还得从提高集成电容器的容量入手。采用高介电常数电介质是实现这个目标的主要方法。文献[3]报道了采用 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 代替 SiO<sub>2</sub> 介质的方案。

锆钛酸铅(Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>, 简称 PZT) 是一种具有优良介电、铁电、压电和光电特性, 且性质可用

组分比  $x$  和结晶状态加以调节的材料。纳米结构 PZT 薄膜的介电常数可比 SiO<sub>2</sub> 高 2~3 个数量级, 已引起开发 FRAM 和高密度 DRAM 的研究者们的重视<sup>[4,5]</sup>。研究者努力寻找将 PZT 薄膜引入硅集成电路工艺的方法, 希望借 PZT 提高集成电容器的比电容。溶胶-凝胶(sol-gel) 法是制备 PZT 薄膜的常用方法, 但在硅衬底上用 sol-gel 法制备 PZT 薄膜存在严重的界面问题, 需要设置缓冲层<sup>[6]</sup>。在 FRAM 和 DRAM 应用中, 针对存储单元的要求, 一般采用 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub> 复合膜作为缓冲层, 即做成 PZT/Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(MFMS) 结构。例如, Song 等人<sup>[7]</sup>利用快速热处理, 在 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上成功制备了 PZT 薄膜。目前大多数研究都集中在这方面。但是对于 DC-DC 变换器中的开关电容, MFS 结构即可满足要求。

本文从单片集成 DC-DC 变换器的应用角度出发, 报道了采用 sol-gel 技术在以钛酸铅(PT) 薄膜为缓冲层的低阻硅衬底上制备 PZT 薄膜的尝试, 以

\* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 50177027, 50072018)

杨 莺 女, 1978 年出生, 博士研究生, 从事铁电薄膜研究。

陈治明 男, 1945 年出生, 教授, 博士生导师, 从事半导体材料与电力电子器件研究。

赵高扬 男, 1958 年出生, 教授, 博士生导师, 从事薄膜及纳米材料研究。

2003-04-01 收到, 2003-06-10 定稿

©2004 中国电子学会

及对不同制备条件下获得的薄膜进行结构和性能分析的结果。希望能替换目前常规使用的  $\text{SiO}_2$  介质, 以达到提高比电容, 满足输出大电流的目的。在 Si 和 PZT 之间加 PT 做缓冲层, 既解决了 PZT 和衬底之间的晶格失配问题, 又降低了 PZT 薄膜的结晶温度。

## 2 实验

### 2.1 PZT 薄膜的制备

以醋酸铅( $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ )、锆酸丁脂( $\text{Zr}-(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ )、钛酸丁脂( $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti}$ ), 分别作为铅、锆、钛的原材料, 以甲醇为溶剂, 按照 1.15 : 0.45 : 0.55 的比例配制 PZT 溶胶。醋酸铅过量 15%, 是考虑到 Pb 在高温下容易挥发, 而缺铅 PZT 薄膜容易形成焦绿石相, 性能下降, 所以在实际配制溶胶的时候, 要考虑补偿热处理过程中 Pb 的挥发, 以抑制缺铅焦绿石相的出现。按照这个比例, 分别将醋酸铅、钛酸丁脂、锆酸丁脂溶于甲醇溶剂中, 搅拌 4h, 然后依次混合, 再加热搅拌 8h, 最后形成透明的黄色溶胶。

用 DIP-II 型牵引提拉机以 0.41mm/s 的速度将浸入溶胶的衬底拉出, 衬底表面即形成一层均匀的凝胶。为了去除凝胶中的有机成分, 需要将薄膜在低温环境下热分解。经过热分解的薄膜还须在高温下退火, 才能形成钙钛矿相纳米晶薄膜。按上述条件, 一次提拉只能获得大约  $0.2\mu\text{m}$  左右的薄膜。为制备较厚的膜, 须多次重复进行拉膜、烘干及热处理。为了克服因晶格常数不匹配而带来的种种困难, 在本工作中我们采用 PT 膜作为 PZT 薄膜与硅衬底之间的缓冲层。PT 也是一种钙钛矿铁电薄膜, 但结晶温度较低, 容易形成钙钛矿相, 且晶格常数与 PZT 接近。引入 PT 缓冲层可以降低 PZT 的形核能, 从而降低 PZT 的结晶温度, 同时还能防止 PZT 薄膜开裂。

PT 薄膜与 PZT 薄膜的制备方法和条件相似, 都是在拉出溶胶后先在  $200^\circ\text{C}$  下烘干 20min, 然后退火结晶。所有实验样品的 PT 缓冲层都是在空气气氛中  $500^\circ\text{C}$  退火 30min, 自然冷却。PZT 薄膜分别在  $700\sim 900^\circ\text{C}$  区间的不同温度下用不同时间进行空气气氛退火, 然后随空气自然冷却。所有样品都是一层 PT 膜加四层 PZT 膜。

由于电性能测试需要制备电容试样, 所以还要在 PZT 薄膜表面上用溅射法制作直径为 2mm 的金电极点阵作为上电极。电容的下电极是低阻硅衬底 ( $\rho < 0.02\Omega \cdot \text{cm}$ , n 型, (111) 晶向) 本身。为了便于在硅衬底表面与测试电路之间形成欧姆连接, 在硅衬底的背面涂敷了一层液态的铟锡镓合金, 从而形成一个专供测试用的 Au/PZT/PT/Si(MFS) 电容结构。

### 2.2 薄膜测试

对所有在不同退火条件下制备的样品, 采用日本理学 D/max-3C 自动 X 射线衍射仪进行了 X 射线衍射谱(XRD) 测试。测试条件是: Cu 靶  $\text{K}\alpha$  线, 管压  $40\text{kV}$ , 管流  $40\text{mA}$ ,  $2\theta$  扫描范围  $15^\circ\sim 70^\circ$ , 步长  $0.02^\circ$ 。

用 TH2818LCR 电桥测试了样品在不同外加电压和频率下的电容和介电损耗; 用改进的电阻补偿 Sawyer-Tower 电路测试了样品的电滞回线, 测试电压为  $5\sim 15\text{V}$ 。

## 3 结果与讨论

### 3.1 PZT 薄膜的结构测试分析

对在不同温度下退火的 PZT 薄膜进行了 X 射线衍射分析。样品 092803, 100206 和 100306 分别在  $700$ ,  $800$  和  $900^\circ\text{C}$  下退火处理 15min, 其 XRD 谱示于图 1。由图中可见,  $700^\circ\text{C}$  退火样品已经出现钙钛矿相的特征峰, 以(110) 为择优取向, 随着温度的升高, 各特征峰的强度明显增大, 表明结晶钙钛矿相在薄膜中的比例增大。但是,  $900^\circ\text{C}$  退火的样品中出现了峰值分裂, 与标准 PDF 卡对比及相关文献报道, 认为衍射峰的分裂与四方相晶格畸变有关, 是晶格畸变造成极化下降, 从而使介电常数下降<sup>[8]</sup>。同时高温处理使 PZT 薄膜中的 Pb 大量挥发, 铅的缺失导致少量焦绿石相的产生, 在  $35^\circ$  附近有一很微弱的峰。由于焦绿石相不能产生极化, 没有铁电性, 从而影响薄膜的介电特性, 导致介电常数下降。图 2 是在  $800^\circ\text{C}$  下分别退火 5min 和 15min 的两个样品的 XRD 谱。通过比较可以看出, 在温度不变的情况下, 延长处理时间只使特征峰的强度略有提高。另外, 在 15min 退火样品中, (110) 衍射峰相对于 5min 退火样品的相应峰在位置上有  $1^\circ$  左右的位移。其原因

是,在热处理时间不够长的情况下,PZT 结晶的比例较低,但缓冲层 PT 的结晶已经很充分,所以峰值会偏向 PT 的特征峰,而经过较长时间处理的样品,其 PZT 晶化基本充分,所以峰值向左偏移。

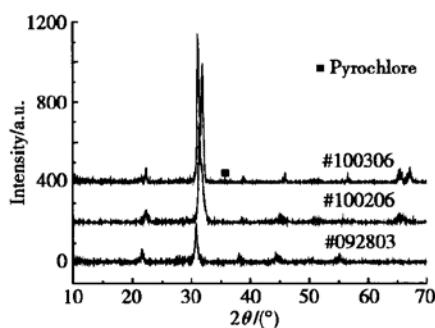


图 1 不同温度相同时间退火样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD spectra of PZT films annealed at different temperatures for the same time

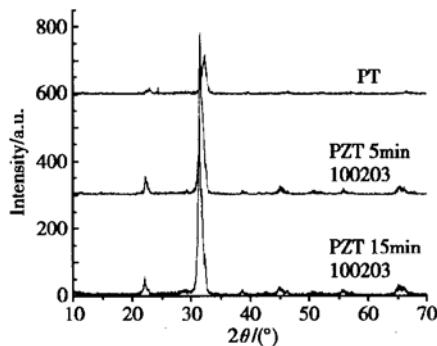


图 2 用不同时间在 800°C 下退火样品的 XRD 谱

Fig. 2 XRD spectra of PZT films annealed at 800°C for different times

随着退火温度的升高和退火时间的增长,各特征峰的半高宽(FWHM)也有所减小,这表明晶粒在长大。利用 Sherrer 公式<sup>[10]</sup>,我们计算了不同条件下制备样品的平均晶粒尺寸。对处理时间相同的三个样品,按温度升高的顺序,晶粒直径依次为 14, 20 和 25nm;对在 800°C 下处理时间不同的样品,晶粒尺寸变化不是很大。

Kosec 等人<sup>[9]</sup>曾研究过不同铅源对用溶胶-凝胶法制备的 PZT 薄膜显微组织的影响。他们认为用醋酸铅做铅源的溶胶,结晶时钙钛矿形核能低于晶粒长大所需要的能量。这就是说,决定平均晶粒尺寸大小的主要因素是温度而非时间。我们的实验结果支持了这一论点。

我们还根据晶面间距( $d$ )和晶格常数( $a, c$ )之间的关系,计算了不同样品的晶格常数,如表 1 所示。根据 Zr/Ti 比与  $c/a$  比值的关系,这些数据表明,我们制备的 PZT 薄膜中钛的含量略微高于锆。

表 1 不同退火温度样品的晶格常数

Table 1 Lattice constants of PZT films annealed at different temperatures

样品号	温度/°C	$a/\text{nm}$	$c/\text{nm}$	$c/a$
092803	700	0.404	0.408	1.010
100203	800	0.4034	0.407	1.009
100206	800	0.4024	0.407	1.011
100306	900	0.402	0.413	1.027

### 3.2 薄膜铁电特性和介电特性测试

对 PZT 薄膜的铁电特性采用改进的电阻补偿 Sawyer-Tower 电路进行了分析。测试时采用正弦交流信号,测试频率为 50Hz。图 3 是样品 092803, 100203 和 100306 在相同外加电压下的电滞回线的比较。从图中可以看到,在 900°C 制备的样品,其电滞回线形状狭长,矫顽电场和剩余极化强度都比较小,这种现象的出现表明薄膜的铁电性不明显,证实了前面提到的 900°C 退火造成缺铅焦绿石相和四方相畸变的出现,影响了薄膜的铁电性和介电性。拿 700°C 退火的样品与 800°C 退火样品相比,前者的矫顽电场和剩余极化强度均比后者小,这与结构测试结果及根据结构分析所得出的预言也是一致的。

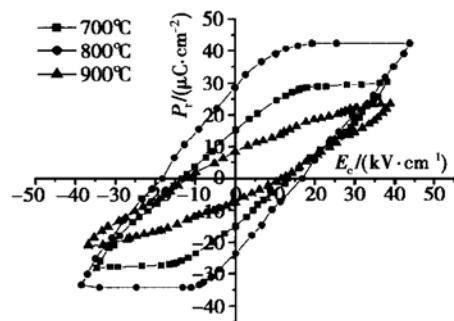


图 3 不同退火温度样品在相同外加电压下的电滞回线

Fig. 3 Hysteresis loops of PZT films annealed at different temperatures, tested for the same voltage applied

图 4 是样品 100206 在不同电压下的电滞回线。可以看出,随着外加电压的升高,电滞回线的形状逐渐趋于饱和,矫顽电场基本保持不变,而剩余极化强度则有所增强,表明极化程度对外加电压有一定的

依赖性。外加电压达到 15V 时, 这个 PZT 样品的剩余极化强度( $P_r$ )为  $47.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 矫顽场强( $E_c$ )为

$18 \text{kV}/\text{cm}$ 。这表明用溶胶-凝胶法在低阻硅衬底上可以制备出具有良好铁电性能的 PZT 薄膜。

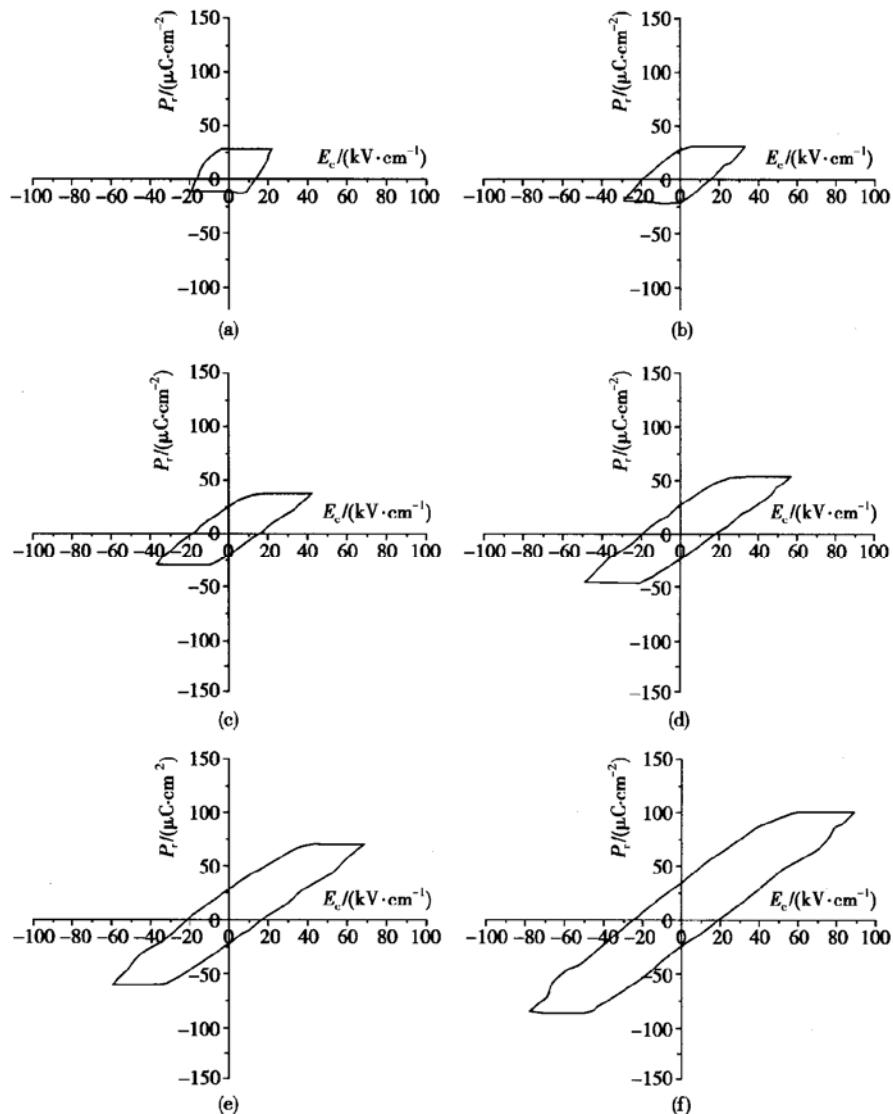


图 4 800℃退火样品在不同电压下的电滞回线

Fig. 4 Hysteresis loops of sample 100206 tested for the different voltage applied (a) 2.5V; (b) 5V; (c) 7.5V; (d) 10V; (e) 12.5V; (f) 15V

我们还用 TH2818LCR 测试电桥对不同样品分别进行了介电常数和介电损耗的测量。图 5 是 3 个时间相同、温度不同样品的介电常数与测试频率的关系。由于这些样品都采用了介电常数相对较低的 PT 薄膜作为缓冲层, 这相当于一个用高介电常数薄膜构成的大电容同另一个用低介电常数薄膜构成的小电容相串联, 测试样品的表观介电常数必然比 PZT 材料的实际介电常数小。但即便如此, 其值仍

然比  $\text{SiO}_2$  高两个数量级。由图 5 可见, 在 700℃ 和 800℃ 下退火的样品在介电常数上相差不大, 特别在低频测试条件下, 其相对于空气的介电常数在 160 ~ 158 之间, 后者稍低。900℃ 退火样品的介电常数很低, 其相对于空气的低频介电常数只有 106, 这也与前面的分析和结论一致。实验测出的损耗因子在 0.04 ~ 0.055 之间。损耗小表明薄膜比较致密。薄膜明显的择优取向结晶也对降低介电损耗有利, 因为

高度择优取向可以降低电畴翻转时产生的损耗.

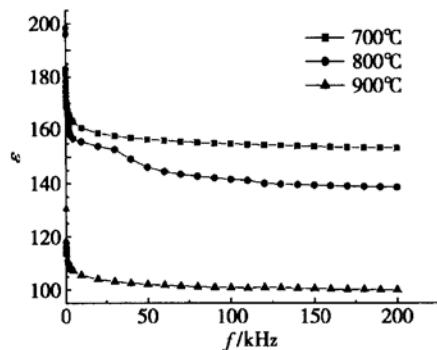


图 5 不同退火温度样品的介电常数

Fig. 5 Dielectric constants of PZT films prepared at different temperatures

## 4 结论

用 sol-gel 技术在预制有 PT 缓冲层的低阻硅衬底上制备了锆钛组分比为 45:55 的 PZT 薄膜. 实验表明, 在 700℃退火 15min 就可以得到择优取向明显的钙钛矿相 PZT 薄膜; 在 800℃下退火已能充分形成四方钙钛矿相. 由于采用了结晶温度较低的 PT 缓冲层, 在这两个温度下制备的 PZT 薄膜中没有发现亚稳态焦绿石相出现, 说明采用铅过量 15% 的溶胶能够补偿高温退火中铅的挥发. 但更高的退火温度将加剧铅的挥发, 900℃退火薄膜中已出现无极化特性的焦绿石相, 同时晶格发生严重畸变, 所以铁电、介电特性下降. 根据半高宽估计实验样品的平均晶粒尺寸在 14~25nm 范围. 利用 MFS 电容结构进行的铁电、介电特性测试表明, 随着外加电压的升高, 样品电滞回线的形状逐渐趋于饱和, 剩余极化强度升高, 而矫顽电场基本不变. 当外加电压为 15V 时, 实验样品的剩余极化强度  $P_r = 47.7 \mu C/cm^2$ , 矫顽场强  $E_c = 18 kV/cm$ ; 与 2.55V 外加电压相对应的表观相对介电常数为 158, 损耗因子在 0.04

~ 0.055 之间.

致谢 作者对张卫华先生在样品制作过程中所给予的帮助表示衷心感谢.

## 参考文献

- [ 1 ] Liu Jian, Chen Zhiming, Du Zhong. A new design of power supplies for pocket computer systems. IEEE Trans Ind Electron, 1998, 45(2): 228
- [ 2 ] Geng Li, Chen Zhiming, Liu Xianfeng. A monolithically integrated 12V/5V switched-capacitor DC-DC converter. Chinese Journal of Semiconductors, 2000, 21(6): 529
- [ 3 ] Geng Li, Chen Zhiming, Liu Jian. Design of a hybrid monolithic integrated switched capacitor DC-DC set-up converter. Proc of 3rd International Power Electronics and Motion Control Conference, Beijing, 2000: 263
- [ 4 ] Impey S A, Huang Z, Patel A, et al. Structural characterisation of sol-gel PZT thin films. Proc of 10th IEEE Intern Symp on Appl of Ferroelectrics, 1996: 439
- [ 5 ] Soyama N, Maki K, Mori S, et al. Preparation of PZT thin films for low voltage application by sol-gel method. ISAF'2001, 2001: 611
- [ 6 ] Bajuri O M, Suzuki H, Murakami K, et al. A novel process for alkoxide-derived PZT thin films with multi-seeding layer. Proc of the 10th IEEE Intern Symp on Appl of Ferroelectrics, 1996: 931
- [ 7 ] Song Y J, Zhu Yongfei, Seshu B D. Low temperature fabrication and properties of sol-gel derived (111) oriented Pb-(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> thin films. Appl Phys Lett, 1998, 72(21): 2686
- [ 8 ] Yan Peiyu, Li Shilong, Zhang Xiaowen. Influence of substrate on the microstructure of PZT ferroelectric thin films. Mater Eng, 1994, 8: 96
- [ 9 ] Kosec M, Delalut U, Malic B, et al. Influence of different lead precursors on the microstructure and properties of sol-gel PZT thin films. Proc of the 10th IEEE Intern Symp on Appl of Ferroelectrics, 1996: 443
- [ 10 ] Caullity B D. Elements of X-ray diffraction. 2nd edition. Addison-Wesley, 1978: 284

## Preparation and Characteristics of PZT Films on Si Substrates<sup>\*</sup>

Yang Ying<sup>1</sup>, Chen Zhiming<sup>1</sup> and Zhao Gaoyang<sup>2</sup>

(1 Department of Electronic Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

(2 Department of Material Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

**Abstract:** High- $k$  Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>(PZT) films are successfully prepared on the low resistance silicon with one buffer layer of PT film in sol-gel dip-coating process. The molar ratio of Zr/Ti is 45 to 55. The relationship between crystallization and the preparation condition and the relative dielectric and ferroelectric properties are studied. It is shown that the PZT ferroelectric thin films with (110) preferred orientation and well-crystallized perovskite structure can be obtained after annealing at 800°C for 15min. According to full-wave-at-half-maximum (FWHM), the crystal particle size of PZT films is 14~25nm. The  $P-E$  hysteresis loops are measured by means of the Sawyer-Tower test system. Values of the remanent polarization and the coercive electric field are 47.7μC/cm<sup>2</sup> and 18kV/cm, respectively, for the measured PZT thin films. The relative dielectric constant and the dissipation factor of the PZT thin films are measured in a LCR meter to be 158 and 0.04~0.055, respectively.

**Key words:** sol-gel process; PZT; perovskite; hysteresis loops

**PACC:** 7755S: 7780S

**Article ID:** 0253-4177(2004)04-0404-06

\* Project supported by National Natural Science Foundation of China (Nos. 50177027, 50072018)

Yang Ying female, was born in 1978, PhD candidate. Her research interest is in ferroelectric thin films.

Chen Zhiming male, was born in 1945, professor. His research interest is in semiconductor materials and devices.

Zhao Gaoyang male, was born in 1958, professor. His research interest is in film and nanometer material.