

Pb(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O₃/LaNiO₃ 铁电电容 的制备及其疲劳特性*

康晓旭 林殷茵 汤庭鳌 王晓光 钟 宇 黄维宁 姜国宝

(复旦大学微电子学系 ASIC 和系统国家重点实验室, 上海 200433)

摘要: 以 LaNiO₃(LNO) 为独立下电极, 制备出 Au(Cr)/PZT/LNO/SiO₂ 结构的铁电电容, 与使用 Pt 下电极对比, 其抗疲劳特性得到了极大的改善. 在 1MHz 频率 10V 电压下, 经过 10¹¹ 次脉冲反转, 其($P^* \rightarrow P^*$) 仅下降了 11% 左右, 这主要是由于使用氧化物电极可以极大地降低 PZT 与电极界面处的氧空位的形成和积聚. 通过不同频率和相同频率不同脉冲宽度条件下疲劳特性的测试, 观察到随着测试频率的升高, 抗疲劳特性也随之提高; 在相同频率下, 随着测试脉宽的加大, 疲劳现象加剧; 同时, 结合缺陷对载流子的俘获和带电氧空位的迁移理论很好地解释了上述现象.

关键词: LNO; 氧化物电极; 抗疲劳特性; 频率; 脉宽

PACC: 7780; 8115; 7360D

中图分类号: TN 386

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2003)06-0617-05

1 引言

近年来, 随着工艺技术的发展, 铁电薄膜材料越来越引起人们的关注. PZT (锆钛酸铅) 是最有应用前景的铁电材料之一^[1], 因为它具有较大的剩余极化强度和较小的矫顽场强, 可以广泛地应用于铁电非挥发性存储器 (FERAM 以及 MFIS 单管存储器)、可编程门阵列、非接触式 IC 卡、智能卡、MEMS 等方面^[1~3]. 然而其疲劳特性极大地限制着它的应用, 因此对其疲劳特性的研究以及设法提高其抗疲劳特性是实现其应用的关键.

近年来, 国际上采用氧化物电极来取代传统的 Pt 电极, 以提高铁电薄膜的抗疲劳特性, 如采用 YBa₂Cu₃O_{7-x}、SrRuO₃、IrO₂、RuO₂、La_xSr_{1-x}CoO₃ 等^[4,5]. LaNiO₃(LNO) 是一种导电的金属氧化物, 其电阻率为 10⁻³Ω·cm 数量级, 它具有准立方钙钛矿结构, 与 PZT 结构相似; 同时其晶格常数为

0.384nm, 与 PZT 非常接近^[6]. 本文以 LNO 作为独立下电极, 制备出 Au(Cr)/PZT/LNO/SiO₂ 结构的铁电电容, 与传统 Pt 下电极的铁电电容比较, 可以发现其抗疲劳特性得到了极大的改善. 在 1MHz 频率、10V 电压下, 经过 10¹¹ 次脉冲反转, 其经过一次极化反转后, 产生的净反转电荷($P^* \rightarrow P^*$) 仅下降了 11% 左右. 本文结合带电氧空位迁移的现象, 分析和讨论了其原因.

本文还系统研究了在不同频率和不同测试脉冲宽度条件下铁电电容的抗疲劳特性的变化趋势. 通过带电缺陷的形成、积聚以及氧空位的迁移等理论, 很好地解释了上述试验中抗疲劳特性随频率和脉宽的变化结果.

2 实验

2.1 样品制备

以甲酸镍和硝酸镧为原料, 按化学计量比为 1

* 国家自然科学基金, 应用材料 AM 基金, 国防科技预研和 PDC 基金资助项目

康晓旭 男, 1974 年出生, 博士研究生, 从事微电子薄膜研究.

林殷茵 女, 1970 年出生, 博士, 副教授, 从事微电子薄膜研究.

汤庭鳌 男, 1939 年出生, 教授, 博士生导师, 从事微电子工艺及薄膜技术研究和教学工作.

2002-07-27 收到, 2003-01-11 定稿

: 1 溶于去离子水中, 用聚乙烯醇来调节粘度, 最后得到 0.1mol/L 的溶液. 将溶液以 4000r/min 的转速旋涂在 SiO₂ 衬底上, 每涂一层后, 先在 230℃ 下烧结 5min, 再在 450℃ 下烧结 5min, 然后再涂下一层. 这样多次旋涂, 最后在 650℃ 下退火 30min, 得到的 LNO 薄膜厚度为 280nm; 其制备及特性研究参见文献[7]. 然后使用 MOD 方法制备 PZT 薄膜, 其详细制备方法参见文献[8]. Zr/Ti 比为 60:40, 厚度为 240nm. 最后用 lift-off 工艺制作 Ag(Cr) 上电极.

同时, 以 Pt/Ti 为下电极, 使用同样的 PZT 先体, 同样厚度, 制备的传统 Au(Cr)/PZT/Pt/Ti/SiO₂ 结构电容, 以进行对比实验.

2.2 性能测试

采用日本理学电机生产的 D/MAX-RB12kw 旋转阳极靶多晶 X 射线衍射仪 (CuK α 射线) 测定薄膜的相结构; 采用台阶仪测量厚度; 使用 RT66A 测量电滞回线和疲劳特性.

3 结果与讨论

3.1 PZT/LNO/SiO₂ 铁电电容结构的表征

图 1 给出该结构电容的 XRD 谱, 可见在 LNO 衬底上, PZT 具有很强的 (110) 取向. 这也充分证明, 由于 LNO 与 PZT 结构相似, 晶格匹配, 所以在 PZT 退火析晶时, 具有与 LNO 相同的优势晶向.

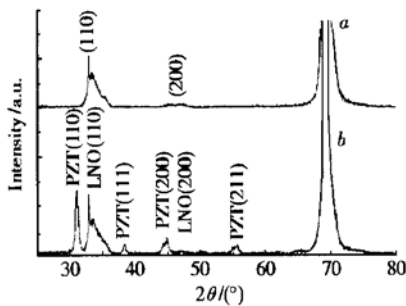


图 1 LNO (曲线 a) 和 PZT/LNO (曲线 b) 的 XRD 分析

Fig. 1 XRD patterns of LNO (curve a) and PZT/LNO (curve b)

3.2 铁电电容的电学特性

3.2.1 电滞回线

在 LNO 的应用中, 一般认为其电阻率不够低, 不能单独作为电极使用. 本文以 LNO 为独立下电

极制备出 Au(Cr)/(240nm) PZT/(280nm) LNO/SiO₂ 结构的电容. 图 2 是使用 RT66A 对电容测试得到的电滞回线, 在 10V 下的剩余极化强度约为 20 μ C/cm², 矫顽电压约为 2.6V. 由此可见, 本实验制备的 LNO 薄膜完全可以独立作为电极使用, 而不是仅仅作为金属 (Pt) 电极和 PZT 之间的缓冲层^[9,10].

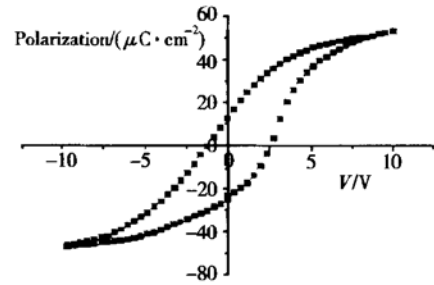


图 2 Au(Cr)/PZT/LNO 的电滞回线

Fig. 2 Hysteresis loop for Au(Cr)/PZT/LNO

由图 2 可以看出电滞回线是不对称的, 反向的剩余极化大于正向的, 而反向的矫顽电压小于正向的, 这主要是由接触势垒造成的.

3.2.2 LNO 电极对 PZT 抗疲劳特性的改善

在传统的 Pt/Ti 结构的电极里, Ti 是作为 Pt 和 SiO₂ 的黏附层来使用的. 但由于 Ti 是一种快扩散的金属, 而且极易与氧结合. 这样在铁电电容高温退火时, Ti 向外扩散, O 向内扩散, 造成一系列问题: Ti 全部外扩散, 造成 Pt 电极的剥落; Ti 外扩到 Pt 表面, 形成小丘状 TiO₂^[11], 使铁电薄膜不均匀性增加, 而在这些不均匀处, 电场增加, 薄膜容易被击穿; Ti 扩散到铁电体内, 造成铁电体特性变差. 解决这一问题的方法通常是增加 Pt 的厚度, 以降低 Ti 和 O 的扩散. 这不仅增加了工艺的成本和难度, 而且不能解决铁电体的疲劳问题.

使用 LNO 氧化物电极可以改善传统 Pt 电极的这些问题. 图 3 给出了采用两种不同电极时, 净反转极化强度 ($P^+ - P^-$) 与反转次数的关系 (使用正负脉冲激励信号), 可见在相同频率 (100kHz)、相同脉宽 (8.6×10^{-6} s) 下, 使用 LNO 氧化物电极可以极大地改善 PZT 的抗疲劳特性.

3.2.3 薄膜的抗疲劳特性与频率及脉冲宽度的关系

一般而言, 铁电体薄膜完成一次反转的时间跟外加电场有关, 可以对频率高达 MHz ~ GHz ($10^6 \sim$

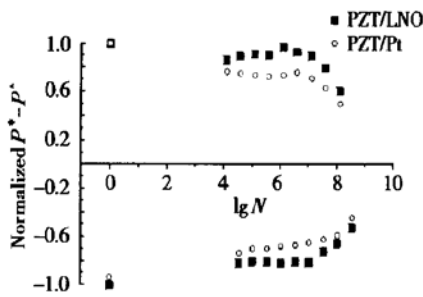


图3 100kHz下两种结构电容的疲劳测试

Fig. 3 Fatigue property of two kinds of capacitances at 100kHz

10^9Hz) 的外电场进行响应. 图4是 $\text{Au}(\text{Cr})/\text{PZT}/\text{LNO}/\text{SiO}_2$ 结构铁电电容在不同频率下净反转极化强度 $\pm(P^* - P^{\sim})$ 与反转次数的关系图(脉宽一定). 由图可见随着频率的增加, 铁电电容的抗疲劳特性得到极大的改善. 特别是在 1MHz 频率下, 在连续反转 10^{11} 次后, $(P^* - P^{\sim})$ 的值仅仅下降了 11% 左右.

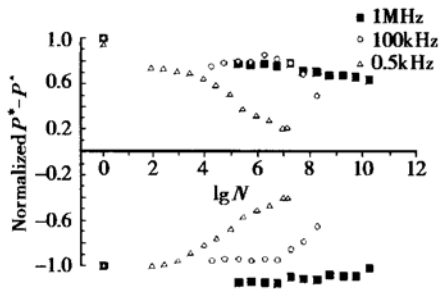


图4 PZT/LNO 电容疲劳特性与频率的关系

Fig. 4 Relation of fatigue property with frequency of PZT/LNO capacitance

改变脉宽也会影响铁电电容的抗疲劳特性. 图5是 $\text{Au}(\text{Cr})/\text{PZT}/\text{LNO}/\text{SiO}_2$ 结构铁电电容在恒定频率、不同脉宽下的净反转极化强度 $\pm(P^* - P^{\sim})$

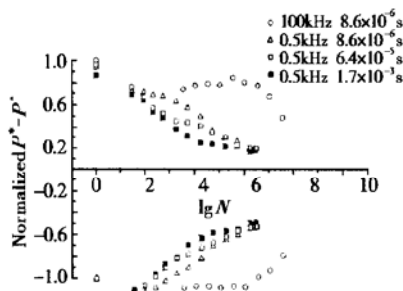


图5 PZT/LNO 电容疲劳特性与脉宽的关系

Fig. 5 Relation of fatigue property with pulse-width of PZT/LNO capacitance

与反转次数的关系图, 可见随着脉冲宽度的增加, 铁电电容的疲劳现象加剧.

3.2.4 讨论与分析

针对以上试验结果, 可以认为导致铁电体疲劳的机制有两种: 氧空位的形成和迁移过程及缺陷对载流子的俘获过程(即带电缺陷的形成, 并对铁电畴的钉扎过程).

(1) 缺陷对载流子的俘获过程

带电缺陷对铁电畴的钉扎是导致疲劳的关键因素之一. 在很高的外电场(MV/cm 量级)作用下, 电子通过隧道效应注入铁电体导带内, 并被加速, 这样会形成一些高能电子, 部分高能电子通过碰撞产生电子空穴^[12], 这样铁电薄膜内的缺陷就有可能俘获这些载流子而带电. 一般而言, 缺陷则更容易捕获空穴而带正电(电子的迁移率远远大于空穴的迁移率), 这些带电缺陷在外加电场作用下会移动到晶粒间界或畴壁等势能较低的地方, 最终钉扎住部分铁电畴, 导致疲劳现象. 去钉扎效应^[13](通过高电压短时间的脉冲激励, 恢复已经疲劳的铁电体的铁电性能)则可以很好地说明这一问题.

图6是疲劳测试时所加信号的示意图. 显然, 电子被加速的能量正比于 t_1 , 而碰撞产生电子空穴对的数目正比于在电场方向运动的路程, 也即周期 T . 所以随着频率下降或者脉冲宽度(t_1)增加, 铁电体的疲劳特性加剧.

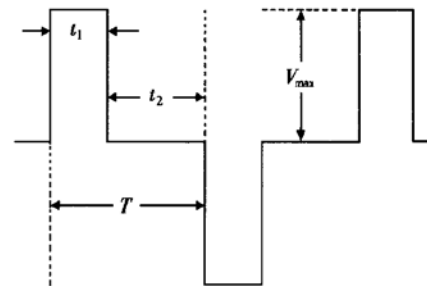


图6 疲劳测试信号示意图

Fig. 6 Definition of signal in fatigue tests

(2) 氧空位的形成和迁移过程

在铁电薄膜退火过程中, 如果使用金属电极, 则界面处的部分氧会扩散到金属内, 从而在界面处形成氧空位; 而在 PZT 铁电薄膜极化反转时, 会在瞬间产生很强的面电流密度, 在高电场(MV/cm 量级)作用下, 会有电子通过隧道效应注入铁电体导带内, 并被加速. 这样, 通过高能电子的碰撞, 有可能打破 $\text{Ti}-\text{O}$ 键; 同时, 铁电体与电极界面处大量电子

的碰撞,从而引起电迁移,使 Ti^{4+} 成为 Ti^{3+} ,同时释放一个 O^- 离子.最后,薄膜内局部电场是不均匀的,在正负脉冲进行疲劳测试时,会有净的离子电流产生^[14].Zafar 等^[15]通过实验,已经观测到了离子电流的存在,并得到其迁移率为 $10^{-12} \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$.这远小于载流子迁移率($1 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 量级),被证实是氧离子的迁移引起的电流.而在电场作用下,氧离子移向远离电极方向,也就是氧空位向界面处迁移,这样会在电极和铁电薄膜界面处积累大量氧空穴.从文献[16,17]AES 深度分析可以看出,疲劳时铁电体在电极附近的氧含量明显降低;而由于界面处存在大量缺陷,缺陷处势能比较低,所以氧空位最先在这些地方成核,并由此处向体内伸展,这类似于金属的电迁移^[18]:Cu 的电迁移现象总发生在表面,因为表面有缺陷,势能较低;而 Al 则发生在体内,因为其表面一般有比较致密的氧化物存在.文献[19]已经在界面处观测到了呈树枝状分布的氧空位,这个现象造成薄膜有效厚度减少,剩余极化强度减少,引起疲劳现象.

LNO 氧化物电极可以减少氧空位在界面处的形成和积累,从而改善铁电体抗疲劳特性.使用 IrO_2 、 RuO_2 、 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}$ 等电极,或以 Pt/PtO_x 做上下电极^[20],也都达到了提高抗疲劳特性的效果,其原理都是类似的.

在相同频率下增加脉冲宽度,则是增加电子的加速时间,从而加速电迁移现象,形成更多的氧离子;同时也会增加氧离子的迁移,导致疲劳加速.而在相同脉冲宽度下,虽然加速时间相同,但是随着频率的降低,带电缺陷在无电场时间内的运动时间增加,使其更容易移动到晶粒间界或畴壁等处固定下来,加速了疲劳现象.

关于使用极端情况,以 10V、1Hz、脉宽为 0.18s 的测试信号对 $\text{Au}(\text{Cr})/\text{PZT}/\text{LNO}/\text{SiO}_2$ 结构铁电电容进行疲劳测试,其结果如图 7 所示.在经过 10^5 反转后, $(P^* - P^-)$ 已经降到原来的 30%.

4 结论

本文制备了 $\text{Au}(\text{Cr})/\text{PZT}/\text{LNO}/\text{SiO}_2$ 结构的电容,以氧化物 LNO 取代了传统的 Pt 下电极,使 PZT 的抗疲劳特性得到了极大的改善,在 1MHz 下,对 LNO 下电极而言,在连续反转 10^{11} 次后, $(P^* - P^-)$ 的值仅仅下降了 11% 左右;同时测试了疲

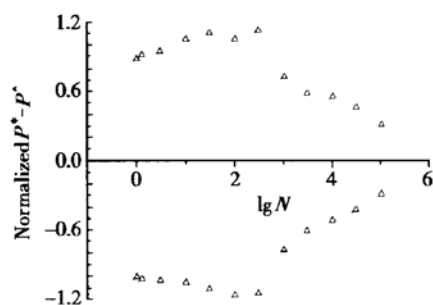


图 7 1Hz 下 PZT/LNO 疲劳测试结果

Fig. 7 Fatigue property of PZT/LNO at 1Hz

劳特性与频率及脉宽的关系,结果表明随着频率的增加或脉宽的减小,PZT 的抗疲劳特性会得到提高;最后,通过氧空位的形成和迁移过程及缺陷对载流子的俘获过程,定性分析了使用氧化物电极以及改变频率和脉宽对抗疲劳特性的影响.

参考文献

- [1] Jung D, Kim H, Song Y J, et al. A novel Ir/IrO₂/Pt-PZT-Pt/IrO₂/Ir capacitor for a highly reliable mega-scale FER-AM. Technical Digest, IEDM, 2000: 801
- [2] Masui S, Ninomiya T, Oura M, et al. Ferroelectric memory based secure dynamically programmable gate array. 2002 Symposium on VLSI Circuits, Digest of Technical, 2002: 200
- [3] Yan Lei, Lin Yinyin, Tang Ting'ao, et al. Fabrication and properties of MFIS FET for NDRO ferroelectric memory application. Chinese Journal of Semiconductors, 2002, 23: 301 [颜雷,林殷茵,汤庭鳌,等.应用于非破坏性读出铁电存储器的 MFIS FET 制备及其特性.半导体学报,2002,23: 301]
- [4] Nakamura T, Nakao Y, Kamisawa A, et al. Preparation of Pb (Zr, Ti) O₃ thin films on electrodes including IrO₂. Appl Phys Lett, 1994, 65(12): 1522
- [5] Wang F, Uusimaki A, Leppavuori S. Preparation of a La_{0.5}-Sr_{0.5}CoO₃/PbZr_{0.56}Ti_{0.44}O₃/La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ multilayer structure on SrTiO₃(100) and LaAlO₃(100) substrates using the sol-gel method. Appl Phys Lett, 1995, 67(12): 1692
- [6] Rajeev K P, Shivashankar G V, Raychaudhuri A K. Low-temperature electronic property of a normal conducting perovskite oxides (LaNiO₃). Solid State Commun, 1991, 79(7): 591
- [7] Kang Xiaoxu, Lin Yinyin, Tang Ting'ao, et al. Preparation and property of metallic LaNiO₃ thin film. Journal of Functional Material, to be published [康晓旭,林殷茵,汤庭鳌,等. LNO 薄膜电极的制备及其特性研究.功能材料,待发表]
- [8] Lin Yinyin, Tang Ting'ao, Song Haoran, et al. Preparation of PZT thin film using MOD method and study of its structure and properties. Proceedings of the 11th National Conference

- on Semiconductor Integrated Circuit and Silicon Material, 1999: 267 [林殿茵, 汤庭鳌, 宋浩然, 等. PZT 薄膜的 MOD 法制备、结构及性能研究. 第十一届全国半导体集成电路硅材料学术会议论文集, 1999: 267]
- [9] Chen M S, Wu T B, Wu J M. Effects of (100)-textured LaNiO_3 electrode on fatigue improvement of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ thin films. *Appl Phys Lett*, 1996, 68(10): 1430
- [10] Zou Q, Ruda H E, Yacobi B G. Improved dielectric properties of lead zirconate titanate thin films deposited on metal foils with LaNiO_3 buffer layers. *Appl Phys Lett*, 2001, 78(9): 1282
- [11] Sreenivas K, Reaney I, Maeder T, et al. Investigation of Pt/Ti bilayer metallization on silicon for ferroelectric thin film integraton. *J Appl Phys*, 1994, 75(1): 232
- [12] DiStefano T H, Shatzkes M. Impact ionization model for dielectric instability and breakdown. *Appl Phys Lett*, 1974, 25(12): 686
- [13] Scott J F, Pouligny B. Raman spectroscopy of submicron KNO_3 films II fatigue and space-charge effects. *J Appl Phys*, 1988, 64(3): 1547
- [14] Dawber M, Scott J F. A model for fatigue in ferroelectric perovskite thin films. *Appl Phys Lett*, 2000, 76(8): 1060
- [15] Zafar S, Jones R E, Jiang Bo, et al. Oxygen vacancy mobility determined from current measurements in thin $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ films. *Appl Phys Lett*, 1998, 73(2): 175
- [16] Mihara T, Watanabe H, Araujo C A. Characteristic change due to polarization fatigue of sol-gel ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ thin-film capacitors. *Jpn J Appl Phys*, 1994, 33: 5281
- [17] Scott J F, Araujo C A, Melnick B M, et al. Quantitative measurement of space-charge effects in lead zirconate-titanate memories. *J Appl Phys*, 1991, 70(1): 382
- [18] Tu K N, Yeh C C, Liu C Y, et al. Effect of current crowding on vacancy diffusion and void formation in electromigration. *Appl Phys Lett*, 2000, 76(8): 988
- [19] Duiker H M, Beale P D, Scott J F, et al. Fatigue and switching in ferroelectric memories: Theory and experiment. *J Appl Phys*, 1990, 68(11): 5783
- [20] Lee K, Rhee B R, Lee C, et al. Characteristics of ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ thin films having Pt/ PtO_x electrode barriers. *Appl Phys Lett*, 2001, 79(6): 821

Preparation of PZT/LNO Capacitor and Investigation of Its Fatigue Property*

Kang Xiaoxu, Lin Yinyin, Tang Ting'ao, Wang Xiaoguang, Zhong Yu, Huang Weining and Jiang Guobao

(State Key Laboratory of ASIC & System, Department of Microelectronics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: The capacitor with the structure of $\text{Au}(\text{Cr})/\text{PZT}/\text{LNO}/\text{SiO}_2$ is prepared, and its anti-fatigue property compared with conventional Pt bottom electrode is greatly improved. Under 10V and 1MHz, its ($P^* - P^*$) has a reduction of 11% after 10^{11} cycles because the conducting oxide electrode can reduce the accumulation of the oxygen vacancies at the interface of PZT and electrode. Fatigue tests are carried out under different frequency and pulse-width, and it comes to the conclusion that anti-fatigue property can be improved with the increase of frequency or reduction of pulse-width. The results are explained through the phenomenon of migration of oxygen vacancies and the increase of charged defects.

Key words: LNO; oxide electrodes; anti-fatigue property; frequency; pulse-width

PACC: 7780; 8115; 7360D

Article ID: 0253-4177(2003)06-0617-05

* Project supported by National Natural Science Foundation of China(No. 69876008), Applied Material Foundation, National Defence Pre-Research Foundation of China, and Foundation of PDC

Kang Xiaoxu male, was born in 1974, PhD candidate. He is engaged in the research on microelectronic films.

Lin Yinyin female, was born in 1970, associate professor. She is engaged in the research on microelectronic films.

Tang Ting'ao male, was born in 1939, professor. He is engaged in the research and teaching of microelectronic techniques and films.

Received 27 July 2002, revised manuscript received 11 January 2003

©2003 The Chinese Institute of Electronics