

多层 PT/PZT 薄膜的结构特性研究

郑俊华^{1,2}, 谭秋林^{1,2}, 唐力程^{1,2}

(1. 中北大学 电子测试技术国家重点实验室, 山西 太原 030051; 2. 中北大学 仪器科学与动态测试教育部重点实验室, 山西 太原 030051)

摘 要:通过溶胶-凝胶(Sol-Gel)法在 Pt/Ti/SiO₂/Si 基底上制备了多层 PT/PZT(PbTiO₃/Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃) 薄膜,研究了不同退火时间对其纳米结构、结晶性能及相变特性的影响。利用 FESEM 测试了不同退火时间对薄膜纳米结构的影响,选用 XRD 与 Raman 分析了薄膜的结晶取向及相变特点。实验结果表明,随着退火时间的增加,薄膜的三方相向四方相转变,并具有(110)择优取向。退火时间为 20 min 是 PZT 薄膜的最佳退火时间,此时薄膜的结晶效果良好、晶粒大小均匀、具有纯钙钛矿结构,此种结构的薄膜有望应用于 MEMS 器件中。

关键词:多层 PT/PZT 薄膜;压电材料;溶胶-凝胶法;钙钛矿结构;退火时间

中图分类号:TM282;TF123

文献标识码:A

Study on Structure Properties of PZT/PT Multilayered Thin Films

ZHENG Junhua^{1,2}, TAN Qiulin^{1,2}, TANG Licheng^{1,2}

(1. State Key Lab. of Science and Technology on Electronic Test & Measurement, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. Key Laboratory of Instrumentation Science & Dynamic Measurement, North University of China,

Ministry of Education, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The PT/PZT(PbTiO₃/Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃) multilayered thin films deposited on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates is prepared by Sol-Gel method. The influence of different annealing time on the nanostructure, crystal orientation and phase change characteristics is analyzed. The influence of different annealing time on nanostructure using FESEM and on the crystal orientation and phase change characteristics using XRD and Raman are measured separately. The test result reveals that at elevated annealing time, the thin film will transform from trigonal phase into tetragonal phase, and have a preferred orientation of (110). The optimized annealing time is found to be 20 min, at which the thin film possesses perfect crystallization, uniform grain size and pure perovskite phase. It is expected that this kind of thin film can be used in MEMS devices.

Key words: multilayer PT/PZT thin films; piezoelectric materials; Sol-Gel preparation; perovskite phase; annealing time

0 引言

锆钛酸铅(PZT)铁电薄膜由于具有优异的铁电性、压电性、热释电性等,在铁电存储器、红外传感器和微执行器等方面有潜在的应用价值。目前 PZT 薄膜的制备工艺主要有溶胶-凝胶法(Sol-Gel)、溅射法、脉冲激光淀积法(PLD)、化学气相淀积法(CVD)、分子束外延法(MBE)^[1-3]。Sol-Gel 法由于具有制备温度低,易控制各组分的化学计量比的优点,被广泛用于 PZT 薄膜的制备^[4-6]。印度德里大

学的 Harish Kumar Yadavde 等通过 Sol-Gel 法分别制备了 $x=0.35, 0.40, 0.60, 0.65$ 的性能优良的 Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ 薄膜^[7]。但在 Sol-Gel 制备工艺中,退火时间对薄膜的结构影响很大,退火时间的长与短都会对薄膜的结构产生影响。印度固体物理实验室的 Radhapiyari Laishram 等研究了退火时间对 Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ (PZT) 薄膜结构的影响,研究表明合理的退火时间对薄膜的结构及性能至关重要^[8]。由于 PZT 薄膜在 Pt/Ti/SiO₂/Si 基底上易

收稿日期:2015-06-17

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51205373)

作者简介:郑俊华(1987-),女,山西省忻州人,硕士生,主要从事多层组合纳米膜红外探测器及其气体检测技术的研究。谭秋林(1979-),男,湖南衡南人,教授,博士,主要从事光学气体传感器及检测技术、无线无源微纳传感器及微系统集成技术、无线传感器网络及射频技术、数据采集及存储技术的研究。

形成“rosette”结构,从而影响薄膜的致密性。目前改善薄膜结晶性能的主要方法是在基底上生长一层导电氧化物或使用 $\text{Pb}(\text{TiO}_3)$ (PT) 作为种子层^[9]。使用导电氧化物虽能提高薄膜的结晶性能,但会导致电容的漏电流增大^[10]。许多研究表明,由于 PT 与 PZT 具有相同的结构,PT 作为种子层不仅能提高薄膜的结晶性能,且能降低退火温度,更有利于 PZT 薄膜与 CMOS 工艺的兼容^[11-12],因此本文采用 PT/PZT 结构。

本文采用 Sol-Gel 法在 $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基底上制备了多层 PT/PZT 薄膜,研究了退火时间对薄膜表面形貌的影响,对薄膜的结晶取向及相变特点进行了分析。

1 实验

1.1 前驱体的制备

以醋酸铅 $((\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ 、异丙醇钛 $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ 、正丙醇锆 $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 为原料,冰乙酸为溶剂,乳酸为稳定剂。采用磁力搅拌器对溶液进行不断搅拌,待溶液澄清后至少再搅拌 1 h,然后将胶体在干燥箱中放置一星期左右使其充分反应,促进胶体的陈化,从而获得透明澄清、稳定性好的钛酸铅(PT)及 Zr/Ti(锆钛摩尔比)为 52/48 的 PZT 前驱液。

1.2 PT/PZT 多层薄膜的制备及表征

使用 KW-4A 型台式匀胶机将 PT 前驱液均匀涂在 $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基底上(转速为 3 800 r,时间为 30 s),在 400 °C 的平板加热板上加热 10 min,再涂 PZT 后进行加热,重复以上步骤直至 PT/PZT 胶体达到所需厚度后再涂一层 PT 制备厚度为 500 nm 的多层 PT/PZT 薄膜,最后在 600 °C 下分别退火 10 min、20 min、30 min。

利用场发射扫描电子显微镜(FESEM)测试了不同退火温度下多层 PT/PZT 薄膜的表面形貌。采用 XRD 与 Raman 分析 PZT 薄膜的结晶取向及相变特点。

2 结果与讨论

2.1 PT/PZT 多层薄膜的表面形貌分析

图 1 为不同退火时间下 PT/PZT 多层薄膜的 FESEM 测试结果。由图可看出,退火后的薄膜表面致密性比退火前好。退火时间为 20 min 时,薄膜表面致密性最佳,此时薄膜呈现出颗粒大小均匀,直

径约为 $\varnothing 70$ nm,且表面致密的纯钙钛矿结构;而退火时间为 10 min 时,薄膜中已有钙钛矿出现,但颗粒大小并不均匀,且有其他相存在;退火时间为 30 min 时,薄膜出现颗粒融合现象,并产生细孔。

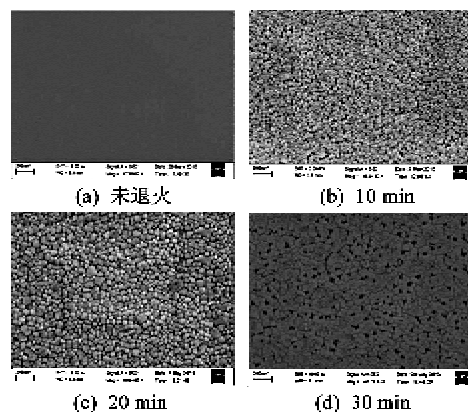


图 1 不同退火时间的薄膜的 FESEM 测试结果

实验中不同结构的产生是由于铅过量或缺乏引起的。当退火时间较短时,铅的额外剩余导致焦绿石相的产生,随着退火时间的增加焦绿石相全部转变成钙钛矿相,但是继续增加退火时间便会使铅挥发产生气孔与晶粒之间的融合^[13]。

2.2 PT/PZT 多层薄膜 Raman 测试分析

Raman 光谱作为一种分析 PZT 薄膜中三方-四方相共存及转变的分析方法^[13],本文用来分析 PT/PZT 多层薄膜的相变特性。

图 2 为不同退火时间薄膜的 Raman 测试结果。由图可知,薄膜在 600 °C 退火干燥后,随着退火时间增加,Raman 散射峰的强度逐渐增大,表明薄膜中大量的残余应力减小,薄膜的结构发生了变化。薄膜在退火前属于无定型态,退火后,薄膜在高温条件下有向具有焦绿石相和钙钛矿相变化的倾向。因此,选取合适的退火温度和退火时间可使薄膜的内部残余应力达到最小,得到结晶性能好的薄膜。

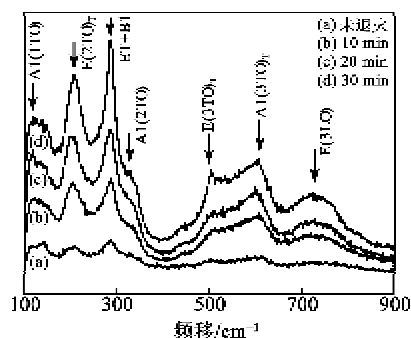


图 2 薄膜的 Raman 光谱测试分析(室温条件下测试)

Raman 峰的频移在 600 °C 退火后比退火前小,这说明退火后的薄膜的残余应力比退火前的小。图 2 中,Raman 峰振动模为 E+ B_1 、 $A_1(2TO)$ 、E($3LO$)处,其三方相和四方相共存。

分别对中频范围($200\sim 400\text{ cm}^{-1}$)与高频范围($400\sim 900\text{ cm}^{-1}$)不同退火时间的 Raman 峰进行拟合。图 3、4 分别为 4 种薄膜在中频、高频区域的不同 Raman 模的频移趋势。

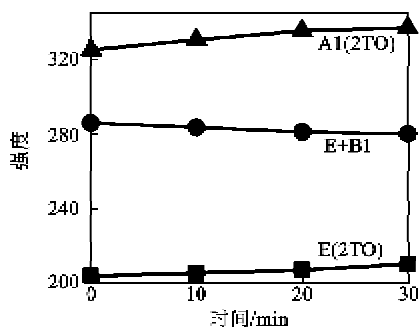


图 3 中频范围内各模的 Raman 频移

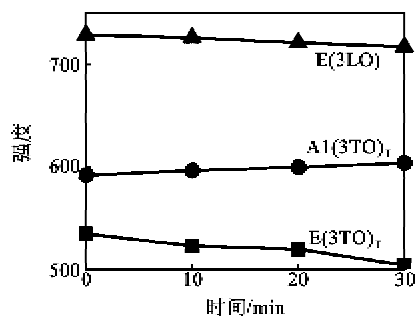


图 4 高频范围内各模的 Raman 频移

E($2TO$)与 $A_1(2TO)$ 由 T_{1u} 劈裂而来,由图 3 可知,E($2TO$)随着退火时间的增加向高频方向移动。E+ B_1 模式属于铁电三方与四方的共存相,随着温度的升高逐渐向低频方向移动。 $A_1(2TO)$ 作为四方相的一个标志,随着退火时间的增加,振动模的强度逐渐增强,表明三方相逐渐在向四方相转变。

E($3TO$) $_{\tau}$ 和 $A_1(3TO)_{\tau}$ 属于铁电四方相,对应于 O—B—O 键的弯曲振动;而 E($3LO$)属于铁电三方相与四方相共存。由图 4 的振动模位置及变化趋势可知,E($3TO$) $_{\tau}$ 、E($3LO$)随着退火时间的增加向低频方向移动, $A_1(3TO)_{\tau}$ 随着退火时间的增加逐渐向高频方向移动。E($3TO$) $_{\tau}$ 与 $A_1(3TO)_{\tau}$ 为四方散射峰,由位于 550 cm^{-1} 处的三方相的散射峰分裂而成,E($3TO$) $_{\tau}$ 与 $A_1(3TO)_{\tau}$ 随着退火时间的增加其振动逐渐增强,这表明薄膜的结构逐渐由三方相相向四方相转变,与中频分析结果一致。

2.3 PT/PZT 组合薄膜 XRD 测试分析

图 5 为不同退火时间, $2\theta=20^\circ\sim 60^\circ$ 区间的 PT/PZT 多层薄膜的 XRD 图谱。由图可看出,未退火时薄膜主要沿(111)方向生长,随着退火时间的增加,薄膜的(111)衍射峰逐渐减弱,而(110)衍射峰逐渐增强;退火时间为 30 min 时,薄膜主要沿(110)方向生长,而(111)方向的衍射峰被抑制。这主要是因为退火时间短时,薄膜中的有机物挥发不完全,降低了晶体的生长速率,(110)晶向生长被抑制,薄膜在(111)的 Pt 衬底影响下呈(111)取向生长,此时薄膜的(111)晶面与 Pt 的(111)晶面间有最小的失配,所以薄膜表现出(111)择优取向。随着退火时间的增加,有机物的含量逐渐减少,薄膜的结晶取向受 Pt 衬底的影响减小,而薄膜在(110)面有最低的激活能,使得薄膜呈现(110)取向。由图还可看出,退火时间为 10 min 时可观察到焦绿石相的存在,这与 FESEM 分析结果相符,而退火时间为 30 min 时 XRD 检测却未检测出焦绿石相。

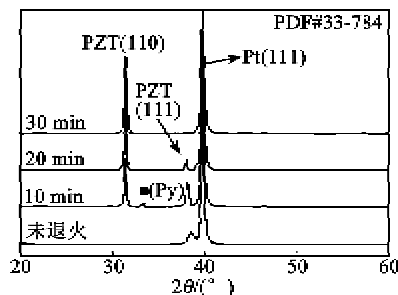


图 5 PT/PZT 多层薄膜的 XRD 图谱

3 结论

采用 Sol-Gel 法在 Pt/Ti/SiO₂/Si 基底上制备了多层 PT/PZT(52/48)薄膜,通过对制备的多层薄膜采用不同的退火时间,得到不同退火时间的单一多层薄膜。研究了不同退火时间对其纳米结构、结晶性能及相变特性的影响。实验结果表明:

- 1) 退火时间为 20 min 的薄膜具有结晶效果良好、晶粒约为 $\varnothing 70\text{ nm}$ 的大小均匀的纯钙钛矿结构。
- 2) 退火时间为 10min 的薄膜有部分焦绿石相的产生。
- 3) 随着退火时间的增加,薄膜具有(110)择优取向。
- 4) 随着退火时间的增加,薄膜的结构逐渐由三方相向四方相转变。

(下转第 1042 页)