文章编号:1004-2474(2017)01-0121-05

Pb 过量和种子层对 PLZT 薄膜的影响

刘 立,何 剑,张 鹏,王二伟,胡 磊,丑修建

(1. 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;2. 中北大学 电子测试技术重点实验室,山西 太原 030051) 摘 要:采用溶胶-凝胶(Sol-Gel)法在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上制备不同 Pb 过量(未过量、10%、15%)和引入不 同厚度(0、100 nm、500 nm) 锆钛酸铅(PZT)缓冲层的锆钛酸铅镧(PLZT)反铁电薄膜,通过原子力显微镜、X 线衍 射表征分析薄膜的微观结构。结果表明,过量 10%的 Pb 组分有助于形成钙钛矿结构,获得较大的晶粒尺寸和理想 的粗糙度;100 nm 的 PZT 缓冲层的引入有利于 PLZT 薄膜晶化,形成较致密、结晶状况良好的薄膜。

关键词:溶胶-凝胶(Sol-Gel)法;钙钛矿结构;锆钛酸铅镧(PLZT)薄膜;缓冲层。

中图分类号:TN384;TB34 **文献标识码:**A

Effect of Excessive Pb and Seed Layer Thickness on the Microstructure of PLZT Thin Films

LIU Li, HE Jian, ZHANG Peng, WANG Erwei, HU Lei, CHOU Xiujian

(1. Key Lab. of Instrumentation Science and Dynamic Measurement of Ministry of Education, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. National Key Lab. for Electronic Measurement Technology, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The lead lanthanum zirconate titanate(PLZT) antiferroelectric thin film with different Pb excess (0%, 10%, 15%) and PZT buffer layer of different thickness (0,100 nm,500 nm) was deposited on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates using Sol-Gel method. The microstructure properties of the PLZT thin film were studied with X-ray diffraction, atom force microscope. The results show that the 10% Pb excess has contribute to the formation of the perovskite structure, and the larger grain size and ideal roughness. The introduction of 100 nm PZT buffer layer is conducive to the crystallization of the PLZT thin film, which with a more compact and better crystalline state.

Key words: Sol-Gel method; perovskite structure; PLZT films; buffer layer

0 引言

错钛酸铅镧(Pb_{1-x} La_x(Zr_{0.95} Ti_{0.051-x/4})O₃, PLZT)反铁电薄膜是错钛酸铅(Pb(Zr,Ti)O₃,PZT) 基取摩尔比 r(Zr)/r(Ti)=95/5,再掺杂适量的La³⁺ 所得到的具有反铁电性的薄膜材料,该错钛比附近为 PZT 基材料铁电(FE)-反铁电(AFE)相界,在此高错 区域具有丰富的相结构和外场诱导相变特性,成为在 电子通信、国防科技、能源工程等高新技术领域的研 究热点^[1]。研究影响 PLZT 薄膜表面形貌和晶体结 构的因素,并获得良好的表面形貌和单一的钙钛矿结 构,不仅有助于形成平滑的薄膜表面,还有助于后期 器件制作过程中其他功能层的沉积,改善薄膜的晶体 结构和电学性能,进而提升器件整体的性能。

采用溶胶-凝胶(Sol-Gel)法制备 PLZT 反铁电 薄膜时,热处理及退火过程会导致薄膜的组分发生 偏离,如 Pb 组分在受热过程中会大量挥发,导致烧 绿石相的生成,降低薄膜的电学性能^[2]。通过在 PLZT 胶体中加入一定过量的 Pb 可以补偿 Pb 空 位,将有助于 PLZT 的结晶^[3-5],生成单一的纯钙钛 矿结构,而 Pb 过量程度过大将会对薄膜的微观结 构产生影响^[6],超过钙钛矿相对 Pb 的容忍度^[7],多 余的 Pb 成分会在晶界附近聚集形成大量的 PbO, 同样会导致烧绿石相的形成。故本文将制备不同的 Pb 过量组分(未过量、10%、15%)以研究其对 PLZT 薄膜钙钛矿相生成和表面形貌的影响,并获 得最适当的 Pb 过量组分。

许多研究证明,在 PLZT 薄膜与衬底间引入与 PLZT、衬底晶格常数都更匹配的缓冲层,可以有效 提升薄膜的性能。Jing-Fung Lin^[8]等发现,引入缓 冲层厚度为 24 nm 的 PLT 种子层的 PLZT 薄膜迟

收稿日期:2016-04-08

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51422510,51175483,61401460)

作者简介:刘立(1992-),女,山西晋中人,硕士生,主要从事 MEMS 器件及材料的研究。通信作者:丑修建, E-mail: chouxiujian@nuc.edu. cn。

滞性增加了 53.4%, 粗糙度降低。Du Z H^[9]等将 PLT 引入 PLZT 与玻璃衬底间使薄膜有更高的结 晶取向,产生理想的光学和电光性能。将衬底与 PLZT 薄膜之间引入与 PLZT 薄膜、衬底晶格常数 更匹配的缓冲层 PZT,有望抑制烧绿石相的生成, 形成单一的钙钛矿结构。故本文将制备引入不同厚 度缓冲层 PZT(0、100 nm、500 nm)的 PLZT 薄膜, 以研究不同 PZT 缓冲层对于 PLZT 薄膜表面形貌 和晶体结构的影响,并获得最佳的缓冲层厚度。

本文采用 Sol-Gel 法在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上 制备了不同 Pb 过量(未过量、15%、20%)的 PLZT 反铁电薄膜,制备了引入不同厚度(0、100 nm、 500 nm)PZT 缓冲层的 PLZT 反铁电薄膜,以观察 Pb 过量组分和不同厚度 PZT 缓冲层对于 PLZT 反 铁电薄膜微观结构的影响。

1 实验

1.1 样品制备

利用 Sol-Gel 工艺在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上制 备相应的 PLZT 薄膜,选用美国 Aldrich 生产的 La (CHCOO)₃ (99.9%,分析纯(AR))、Ti[OCH (CH₃)₂]₄ (97.0%,AR)、Zr(OC₃H₇)₄ (70.0%, AR)以及上海国药生产的 Pb(CH₃COO)₂ • 3H₂O (99.5%,AR)、CH₃COOH(99.5%,AR)、C₄H₁₀O₂ (99.0%,AR)、CH₃CHOHCOOH(85.0%,AR)和 CH₂OHCH₂OH(99.0%,AR)作为薄膜制备的原材 料,选用 KW-A4 勾胶机进行勾胶,并用贝意克三温 区管式炉进行退火。所有样品的制备过程如下:

1) 配制不同 Pb 过量组分(未过量、10%、15%)
 的 PLZT 薄膜,将制备好的胶体过滤、静置 24 h,形成澄清、淡黄色的稳定胶体。调节匀胶机参数为4 000 r/min、20 s。

2) 在洗净的 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上旋涂制备好 的 PLZT 胶体,每层薄膜的制备经过 300 ℃、10 min 和 600 ℃、10 min 的热处理,每 5 层经过 700 ℃、 20 min的退火过程,制成厚约为 2 μ m 的 PLZT 薄膜。

3) 将应用上述原料配置成的 PZT 胶体以 3 000 r/min,20 s 的参数在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上 旋涂,每层薄膜的制备经过 450 ℃、10 min 的热处 理,每5 层经过 700 ℃、20 min 的退火,分别制备 100 nm、500 nm 的 PZT 缓冲层,

4) 重复过程 2),在沉积有 PZT 缓冲层的衬底 上制备 PLZT 薄膜。制得样片的组合为 PZT (100 nm) + PLZT(1.2 μm)、PZT(100 nm) + PLZT(2 μm)、PZT(500 nm) + PLZT(1.2 μm)。

1.2 薄膜的表征实验

PLZT 反铁电薄膜的结构和晶向由 X 线衍射仪 (XRD)测试分析,测试的参数为 Cu 靶 Ka 射线,管 压 40 kV,2 θ 扫描范围为 20°~60°,步长为 0.02°。 采用 CSPM-5500 原子力显微镜(AFM)轻敲模式分 析样片的表面形貌和粗糙度,使用单晶硅探针,其曲 率半径约 15 nm。

2 结果与讨论

2.1 Pb 过量组分对于 PLZT 薄膜的影响

图 1 为不同 Pb 过量组分的 PLZT 薄膜的 AFM 图。由图 1(b)可知,过量 10%的 PLZT 薄膜 的晶粒大小均匀,薄膜较平滑,致密度较好;Pb 不过 量的 PLZT 薄膜(见图 1(a))晶粒较小且不均匀,薄 膜的表面稍有凹凸不平,这可能是由于在热处理过 程中 Pb 的大量挥发导致 Pb 组分偏离生成钙钛矿 结构所需的化学计量比,晶粒发育不完全,导致薄膜 的致密度降低;而 Pb 过量 15%(见图 1(c))的 PLZT



图 1 不同 Pb 过量组分 PLZT 薄膜的 AFM 图

薄膜表面晶粒尺寸最大,晶粒出现团聚,薄膜出现明显的凹陷,致密度最低,这可能因为 Pb 的过量超过 了材料本身的容忍度,未参与薄膜成核的 Pb 组分 在衬底形成了 Pb 的化合物,阻碍了薄膜晶粒均匀、 致密的生长。

图 2 为不同 Pb 过量组分 PLZT 薄膜粗糙度点 图。由图可知,随着薄膜 Pb 过量组分的增加,粗糙 度也随着上升。粗糙度是表征薄膜性能的重要参 数,梁鸿秋等^[10]研究表明,对于粗糙度高的薄膜,在 制备电极时金属电极离子沿薄膜晶粒间隔和凹陷部 分进入薄膜,降低薄膜的绝缘性,使薄膜导通,故其 大小直接影响薄膜的电极接触特性以及材料的致动 性能。要获得晶粒发育良好且较致密的薄膜,Pb 过 量 10%为制备 PLZT 薄膜的最佳组分。



图 2 不同 Pb 过量组分 PLZT 薄膜粗糙度

结晶程度高,具有明显择优取向的薄膜具有更 优良的介电、铁电、热释电、光学等性能,故对薄膜的 结晶状态进行研究是必要的。PLZT 薄膜的自发形 核在相变自由能的影响下进行,将在具有最低激活 能的(100)晶向择优生长;而薄膜的非自发形核受到 了衬底 Pt(111)的诱导,故也会表现为(111)择优取 向。图 3 为不同 Pb 过量组分 PLZT 薄膜的 XRD 图谱。由图可知,各 Pb 组分的薄膜的图谱在 (100)、(200)、(110)、(111)、(210)晶向形成了明显 的结晶峰,均为钙钛矿结构相的峰位,但 Pb 未过量 的 PLZT 薄膜有烧绿石特征峰(Py)的产生,据赵素 玲^[11]等的研究表明,Pb 的缺位易导致钙钛矿结构 转化率的降低,产生稳定性高的烧绿石相等杂相。 由图 3 还可知,Pb 过量 10%的 PLZT 薄膜烧绿石 相消失,大多数衍射峰都有所生长,则有

$$\delta_{(100)} = \frac{(I_{(100)} + I_{(200)})}{\sum I_{(hkl)}} \times 100\%$$
(1)

式中: $\delta_{(100)}$ 为薄膜(100)结晶峰的取向度; $I_{(100)}$ + $I_{(200)}$ 为薄膜(100)和(200)结晶峰的强度; $\sum I_{(hkl)}$ 为 薄膜在各个取向的结晶峰强度的总和。经计算可得 该组分的(100)取向度为 87.94%,高于 Pb 未过量时 的(100)取向度(75.22%)及 Pb 过量 15%时的(100) 取向度(86.67%),证明 Pb 过量 10%时薄膜形成了高 度(100)结晶取向的纯钙钛矿结构薄膜;Pb 过量 15% 的 PLZT 薄膜钙钛矿相各衍射峰比 Pb 过量 10%的 PLZT 薄膜有所减弱,(100)择优取向度略有降低,进 一步证明了适当过量的 Pb 有助于提升薄膜的结晶状 况,而过量过多的 Pb 会影响钙钛矿结构的生长。



图 3 不同 Pb 过量组分 PLZT 薄膜的 XRD 图谱

综合图 3 和图 1 的分析可得,Pb 过量 10%的薄 膜具有较大且均匀的晶粒尺寸和适中的粗糙度,形 成了具有高度(100)结晶取向的纯钙钛矿结构,是最 适宜的 Pb 过量组分。

2.2 缓冲层厚度对 PLZT 薄膜的影响

通过在 PLZT 薄膜与 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底间引 入缓冲层也可以有效诱导钙钛矿相的择优生长,抑 制由于 Pb 组分的降低而产生的烧绿石相等杂 相^[12]。表1为基片各材料晶格常数。

表1 基片材料晶格常数[13]

水			
	PLZT	PZT	Pt
晶格常数/nm	0.407 8	0.404 0	0.392 3
PZT 与 Pt	晶格失配	为	
$rac{a_{ m PZT}-a_{ m Pt}}{a_{ m PZT}}$	$=\frac{ 4.04-4.04 }{4.04}$	$\frac{-3.923}{04} \times 10^{-3}$	100% =
	2.97%		(2)
PLZT 与 I	Pt 晶格失雨	己为	
$\frac{a_{\rm PLZT} - a_{\rm Pt}}{a_{\rm PLZT}}$	$=\frac{ 4.078 }{4}$	$\frac{3-3.923}{.078}$	$\times 100\% =$
	3.87%		(3)
PLZT 与 I	PZT 晶格失	配为	
$\frac{a_{\mathrm{PLZT}}-a_{\mathrm{PZ}}}{a_{\mathrm{PLZT}}}$	$\frac{1}{2} = \frac{ 4.07 }{2}$	$\frac{78-4.04}{4.078}$	$\times 100\% =$
	0.932	6	(4)

显然,PLZT、PZT和PZT与Pt的晶格失配要小于PLZT与Pt的晶格失配。选用PZT为PLZT薄膜与衬底间的缓冲层,可使薄膜与衬底间良好集成。

PZT 薄膜在衬底上的晶化温度低于 PLZT,故较低温 度时 PZT 可在衬底上结晶,为 PLZT 薄膜的生长提 供优先成核位置,促进向钙钛矿相的转变^[14]。

根据晶格匹配的计算,PZT缓冲层的加入应该 对薄膜粗糙度和结晶状态有很大改善,为了验证这 个想法,我们在保证 PLZT 厚度相同的情况下,引 入不同厚度的 PZT 缓冲层,以改善薄膜生长过程, 并对薄膜表面形貌和结晶状态进行了研究。图 4 为 引入不同厚度 PZT 缓冲层的 PLZT 薄膜 AFM 图。 未引入 PZT 缓冲层的 PLZT 薄膜(见图 4(a))晶粒 尺寸最小,薄膜表面稍有凸起,致密度不高;引入厚 度为 100 nm 的 PZT 缓冲层的 PLZT 薄膜(见图 4 (b))晶粒尺寸变大,薄膜较平滑、致密,这可能是由 于晶化温度较低的 PZT 缓冲层在衬底首先成核,之 后的 PLZT 薄膜晶粒在其诱导下生长,促进了薄膜 钙钛矿结构的生成及薄膜的晶化;引入厚度为 500 nm的 PZT 缓冲层的 PLZT 薄膜(见图 4(c))可 见晶粒大小不均,表面出现凹陷,致密度降低, 500 nm的缓冲层并未提升薄膜的质量,这可能是由 于 PZT 缓冲层厚度过高,不易与 PLZT 薄膜扩散融 合,难以形成致密的薄膜表面,也阻碍了 PLZT 薄 膜与衬底的良好异质集成,导致薄膜表面凹凸不平。



(c) PZT(500 nm)+PLZT(1.2 µm) 图 4 不同厚度 PZT 缓冲层的 PLZT 薄膜 AFM 图

引入 100 nm 的 PZT 缓冲层有利于形成晶粒大 小均匀、平滑、致密的 PLZT 薄膜。图 5 为不同厚度 PZT 缓冲层的 PLZT 薄膜粗糙度点图。由图可知, 引入厚 100 nm 的 PZT 缓冲层的 PLZT 薄膜粗糙度 最低,该缓冲层有效提升了薄膜的致密度。



图 5 不同厚度 PZT 缓冲层的 PLZT 薄膜粗糙度

图 6 为引入不同厚度 PZT 缓冲层的 PLZT 薄 膜 XRD 图谱。由图可知,3个样品均形成了(100)、 (111)、(200)、(210)等钙钛矿晶相。由未加入 PZT 缓冲层的 PLZT 薄膜,即图中 PZT(未过量)+ PLZT(1.2 μm)可知,图中 2θ~35.9°处还出现了 PtPb杂峰,由于在制备 PLZT 薄膜时首先经过了 300 ℃的热处理,这可能是高度(111)取向 Pt 与 PLZT 薄膜中的 Pb 在 300 ℃热处理时形成的金属 化合物,该化合物在400℃以上会分解,但并未分解 完全,故出现该衍射峰但并不明显。(111)取向的 PtPb 成为 PLZT 薄膜沿(111)晶向生长的晶核形成 点,故(111)晶向衍射峰高于其他组,未加入 PZT 缓 冲层的 PLZT 薄膜整体择优取向与其他组相比不 明显;图中 PZT(100 nm)+PLZT(1.2 µm)为引入 厚为 100 nm 的 PZT 缓冲层的 PLZT 薄膜,该薄膜 沿(100)晶向显著增长,可见厚为100 nm的PZT缓 冲层诱导 PLZT 薄膜产生了明显的择优取向,图中 PtPb杂峰基本消失,这是由于 PZT 薄膜在制备过程 中直接经过 450 ℃的热处理, PtPb 杂峰大部分分解, 诱导薄膜向(111)方向生长的作用减弱,故(111)晶向 衍射峰有所降低,薄膜形成了高度(100)取向的钙钛



矿相,结晶状况良好;图中 PZT(500 nm)+PLZT (1.2 μm)为引入厚 500 nm 的 PZT 缓冲层的 PLZT 薄膜,可见其结晶状况明显下降,钙钛矿峰的强度很 弱,晶粒含量减少,过厚的 PZT 缓冲层并未诱导 PLZT 薄膜沿钙钛矿晶向生长,反而阻碍了 PLZT 薄 膜与衬底的异质集成,影响了 PLZT 薄膜结构的生成。

综上可得,一定厚度(100 nm)的 PZT 缓冲层可 有效诱导 PLZT 薄膜形成高度(100)取向、结晶良 好的钙钛矿结构。

2.3 不同厚度 PLZT 薄膜的 XRD 图

100 nm 的 PZT 缓冲层对 1.2 μm 的 PLZT 薄 膜起到了良好的诱导作用,那么缓冲层对薄膜的诱 导作用是否会随 PLZT 厚度的增加发生变化?对 此又制备了引入 100 nm 的 PZT 缓冲层的 2 μm 的 PLZT 薄膜,图 7 为该两种 PLZT 薄膜的 XRD 图 谱。由图可见,两薄膜均形成了纯钙钛矿结构, 2 μm的 PLZT 薄膜各衍射峰强度有所增加,薄膜继 续沿着钙钛矿结构的晶向生长,缓冲层对 2 μm 的 PLZT 薄膜依然具有良好的诱导生长作用。



3 结束语

采用 Sol-Gel 工艺制备了不同 Pb 过量组分、不同 PZT 缓冲层厚度的 Pb_{1-x} La_x (Zr_{0.95} Ti_{0.05})_{1-x/4}O₃ 反铁电薄膜,研究了 Pb 含量及缓冲层厚度对于 PLZT 薄膜微观结构的影响。实验结果表明,Pb 过量 10%的组分促进了 PLZT 薄膜晶粒的生长,晶粒大小和粗糙度介于 Pb 不过量和 Pb 过量 15%的 PLZT 薄膜之间,是获得较大晶粒尺寸及较高致密度的最佳 Pb 含量,该组分的 PLZT 薄膜形成了高度(100)取向的纯钙钛矿结构,表现出良好的结晶状况和表面形貌;在 Pb 过量 10%的基础上又制备了不同缓冲层厚度的 PLZT 薄膜,实验结果表明,引入 100 nm 的 PZT 缓冲层的 PLZT 薄膜晶粒大小均匀,薄膜表面致密,其结晶状况最佳,100 nm 的 PZT 缓冲层有效诱导了薄膜沿着(100)晶向择优生长。为研究在 100 nm 的 PZT 缓冲层对于厚度增加

PLZT 薄膜的诱导作用,又在 100 nm 的 PZT 缓冲 层上沉积 1.2 μ m 和 2 μ m 的 PLZT 薄膜,发现2 μ m 的 PLZT 薄膜钙钛矿相各衍射峰强度有所增加,证 明 100 nm 的 PZT 缓冲层对于 2 μ m 厚度的 PLZT 薄膜也具有一定诱导生长的作用。

参考文献:

- [1] 洪杰. PLZT 反铁电材料[D]. 天津:天津大学,2012.
- [2] HAO X, ZHAI J, LING B K, et al. A comprehensive review on the progress of lead zirconate-based antiferroelectric materials[J]. Progress in Materials Science, 2014,40(8):1-57.
- [3] AO X, ZHOU J, AN S. Effects of PbO content on the dielectric properties and energy storage performance of (Pb_{0.97} La_{0.02})(Zr_{0.97} Ti_{0.03})O₃ antiferroelectric thin film
 [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011,94 (6):1647-1650.
- [4] TAHAR R B H, TAHAR N B H, SALAH A B. Lowtemperature processing and characterization of singlephase PZT powders by Sol-Gel method[J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(23):9801-9806.
- [5] TAHAR R B H, TAHAR N B H, SALAH A B. Preparation and characterization of PZT solid solutions via Sol-Gel process[J]. Journal of Crystal Growth, 2007, 307(1):40-43.
- [6] 韩亚楠. 钛酸铅系薄膜的制备与表征[D]. 石家庄:河 北师范大学,2006.
- [7] 侯识华,宋世庚,马远新,等.铅过量 PLZT 铁电薄膜的 制备及其电学性质研究[J].材料科学与工程,2001,19 (3):43-47.
- [8] LIN J F, CHEN W R, WANG Y C. Electrically induced retardance of PLZT7/30/70 film with PLT layer[J]. Optik-International Journal for Light and Electron Optics, 2013, 124(18): 3682-3686.
- [9] DU Z H,ZHANG T S,ZHU M M, et al. Growth mode of Sol-Gel derived PLT seeding layers on glass substrates and its effect on templating the oriented growth of PLZT Thin Films[J]. Journal of Applied Physics, 2009,105(6):061612-061612-4.
- [10] 梁鸿秋. PLZT 薄膜电学和光学性能及电光器件原理 研究[D]. 成都:电子科技大学,2007.
- [11] 赵素玲,官建国,张联盟,等. Pb 用量对锆钛酸铅薄膜 微观结构和铁电性能的影响[J]. 硅酸盐学报,2006,34 (6):703-707.
- [12] LIU H, DKHIL B. A brief review on the model antiferroelectric PbZrO₃ perovskite-like material [J]. Crystalline Materials, 2011, 226(2):163-170.
- [13] 王克园. PZT 薄膜的制备、表征及图形化研究[D]. 重 庆:重庆大学,2012.
- [14] HAO Xihong, ZHAI Jiwei, XU Jinbao, et al. Preparation of PLZT antiferroelectric thin films on ZrO₂ buffered substrates[J]. Ferroelectrics, 2007, 357(2):817-822.