

# 脉冲准分子激光 PZT 薄膜的制备

陈逸清 郑立荣 林成鲁 邹世昌

(中国科学院上海冶金所信息功能材料国家重点实验室, 上海 200050)

**提要** 本实验采用脉冲准分子激光沉积(PLD)法,在 193 nm 波长,5Hz 频率,4 J/cm<sup>2</sup> 能量密度条件下,分别在 Si(100)和 SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上成功地沉积 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>(PZT)薄膜,并在不同的条件下对 PZT 薄膜进行退火处理。用 XRD, RBS, ASR 等方法分别测量了薄膜的结构、组份和厚度。

**关键词** PZT, 脉冲激光沉积(PLD), 铁电薄膜

## 1 引 言

由于铁电薄膜材料具有良好的电极化特性、高介电系数及热电、压电、电光等物理性质,因此在薄膜器件和集成器件如铁电随机存储器(FERAM)、动态随机存储器(DRAM)、铁电神经元网络、热电传感器、薄膜电容等领域有着极大的应用前景。目前所研究的铁电薄膜材料大多属于钙钛矿结构,如 BaTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>, Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>(PZT), (Pb, La)(Zr, Ti)O<sub>3</sub>(PLZT)等。

自从 80 年代末脉冲激光沉积(PLD)法在高温氧化物超导薄膜的研制上获得巨大成功之后<sup>[1,2]</sup>,已在铁电体、生物陶瓷、铁氧体、半导体、耐磨材料等薄膜的制备中得到了广泛应用<sup>[3~5]</sup>。目前,PLD 被公认是世界上制备薄膜的最好方法之一,与其他薄膜制备方法如溅射、CVD、热蒸发等相比较,PLD 具有以下几方面特点:

- 1) 可制备具有复杂组份的薄膜材料,并可以利用相对容易制备的单相均匀的靶材;
- 2) 真空室的压力、衬底-靶距离、衬底温度等沉积参数相互独立可调;
- 3) 薄膜组份容易控制,一般情况下,膜与靶可以保持一致的成份;
- 4) 薄膜生长速度快( $\sim 1$  nm/s);
- 5) 若将单靶换成多靶,就可直接沉积多层膜。

本实验采用脉冲准分子激光在 Si(100)及 SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上沉积 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>(PZT)薄膜,并对 PZT 薄膜在不同条件下进行退火,对薄膜的结构、组份及性质进行了表征和测量。

## 2 实 验

实验装置如图 1 所示。ArF 准分子激光器(Lambda Physik LPX 120icc)输出激光波长为 193 nm,频率为 5 Hz,脉冲能量 0~200 mJ 可调。通过一焦距为 50 cm 的透镜将入射激光聚焦到

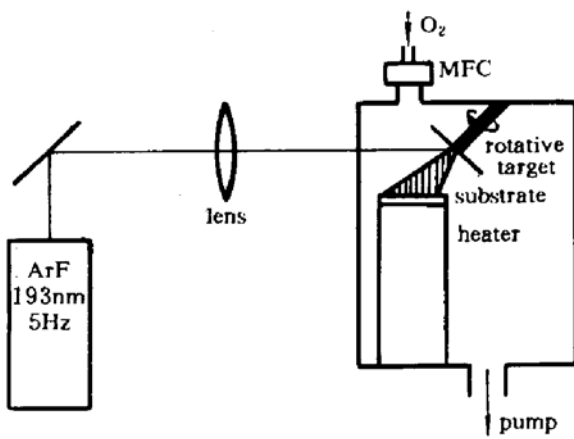


Fig. 1 Experimental setup for the PZT thin films deposited by pulsed excimer laser

PZT 靶上, 聚焦后的光斑面积约为  $1 \text{ mm}^2$ 。靶由相应的氧化物经研磨、烧结而成, 其直径为  $2 \text{ cm}$ , 并以  $2 \text{ r/min}$  转速旋转。实验时, 先用真空泵将真空室抽至  $0.133 \text{ Pa}$ , 然后通入  $\text{O}_2$ , 其流量为  $25 \text{ cm}^3/\text{min}$ 。衬底分别为  $\text{Si}(100)$  和  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , 沉积时衬底温度保持在  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , 最后, 将沉积的 PZT 薄膜在  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  及氧气氛保护下进行快速热退火 (Rapid thermal annealing, RTA)。PZT 薄膜的结构采用 X 射线衍射 (X-Ray Diffraction, XRD) 测量, 厚度及界面采用扩散电阻法 (Automatic Spreading Resistance, ASR) 测量, 组份则由卢瑟福背散射

(Rutherford Backscattering Spectrometry, RBS) 测得。

### 3 结果与讨论

PZT 薄膜的结构、组份及界面将直接影响到这种薄膜的铁电性等物理性质, 因此, 研究准分子激光沉积的 PZT 薄膜的结构、组份及界面情况对改进 PZT 薄膜的沉积参数, 并制备具有优良物理性质的 PZT 薄膜有着极其重要的意义。

图 2 和图 3 是在脉冲频率为  $5 \text{ Hz}$ , 能量密度为  $4 \text{ J/cm}^2$ , 氧气流量为  $25 \text{ cm}^3/\text{min}$ , 衬底温度为  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  的情况下, 分别在  $\text{Si}(100)$  和  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  衬底上沉积并通过  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  退火后的 PZT 薄膜的 XRD 谱。图 2 (a) 和图 3 (a) 是 PZT 靶的 XRD 谱, 其中除了钙钛矿 (Perovskite, 简称 PE) 相外, 还有  $2\theta = 29.7^\circ$  的焦绿石 (Pyrochlore, 简称 PY) 相和  $2\theta = 36^\circ$  的  $\text{PbO}$  峰。PbO 峰的出现是考虑到在 PZT 薄膜沉积及退火过程中, Pb 较 Zr 和 Ti 易挥发, 因而在靶的制备过程中适当增加了 PbO 含量。从图 2 可见, 在  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  退火温度条件下, 随着退火时间的增加, 如图 2 (b) ~ (d), PE 相逐渐增大, 特别是  $2\theta$  分别为  $22^\circ$  和  $31^\circ$  的 (100) 和 (110) 峰, 而 PY 相和 PbO 峰则逐渐减小, 说明通过一定时间的退火后, 在热作用下, PbO 和 PY 相相互作用形成 PE 相。但随着退火时间的进一步增加, 如图 2 (e), PY 相和 PbO 峰却又增加, 这是由于 Pb 易挥发, 经过较长时间退火后, PZT 薄膜损失 Pb 所致。当退火时间达到  $30 \text{ min}$  后, PE 和 PY 相同时消失, 说明退火时间过长, PZT 薄膜已转变为非晶态。图 3 是在  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  衬底上沉积的 PZT 薄膜在  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  不同退火时间下的 XRD 谱。与 Si 衬底情况相比较, PE 相的出现和增大需要较长的退火时间。因此, 在相同退火温度条件下, 衬底的不同和退火时间的长短对 PZT 薄膜的结构有着重要的影响。

图 4 是采用扩散电阻法 (ASR) 测量的在  $4 \text{ J/cm}^2$  能量密度,  $5 \text{ Hz}$  频率,  $3000$  个脉冲及未退火情况下 PZT 薄膜与 Si 衬底的界面情况。衬底 Si 的阻值为  $\sim 10^4 \Omega$ , PZT 薄膜则为高阻 ( $> 10^8 \Omega$ )。PZT 薄膜的厚度约为  $930 \text{ nm}$ , 界面宽度约为  $60 \text{ nm}$ , 说明 PZT 薄膜与衬底 Si 的界面是非常陡峭的。另外, 通过 ASR 法可推算出 PZT 薄膜的沉积速率为  $1.5 \text{ nm/s}$ 。

图 5 是 PZT 薄膜的 RBS 谱。实验条件如上所述, 并在  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  温度氧气氛条件下退火  $7 \text{ min}$ 。通过计算,  $\text{Zr}/\text{Ti} = 52/48$ ,  $\text{Pb}/(\text{Zr} + \text{Ti}) = 1$ 。另外, 从 RBS 谱上可见, PZT 薄膜经过  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  退火后, 薄膜与衬底有相互渗透迹象, 即 Si 向 PZT 薄膜扩散, Ti 和 Zr 向 Si 衬底扩散, 并在其

界面很可能形成 Ti 或 Zr 的硅化物。

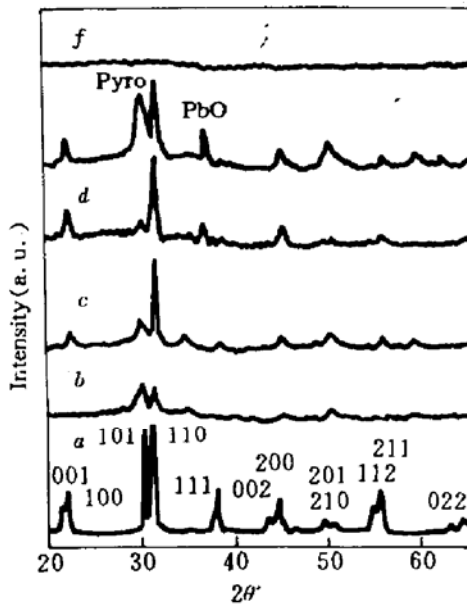


Fig. 2 XRD (Cu K $\alpha$  at room temperature) pattern of the PZT

(a) target and thin films prepared on Si substrates by pulsed excimer laser and annealed at 650 °C; (b) 0.5 min; (c) 3 min; (d) 5 min; (e) 7 min; (f) 30 min

Pyro-Pyrochlore, 100, 110 etc. -Orientations of Pervoskite

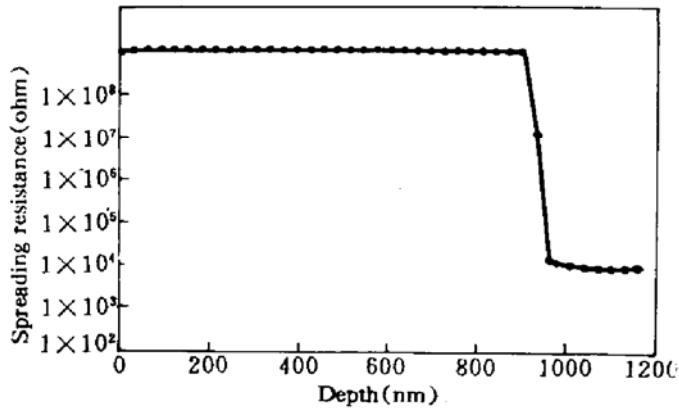


Fig. 4 ASR of the PZT thin films prepared on Si substrate by pulsed excimer laser with 30 nm/step

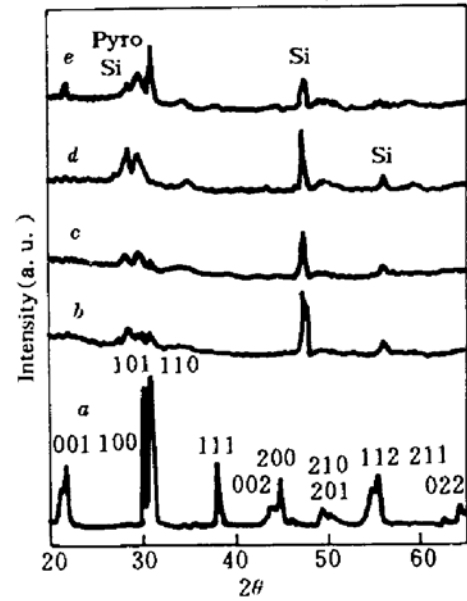


Fig. 3 XRD (Cu K $\alpha$  at room temperature) pattern of the PZT

(a) target and thin films prepared on SiO<sub>2</sub>/Si substrates by pulsed excimer laser and annealed at 650 °C; (b) 0.5 min; (c) 3 min; (d) 5 min; (e) 7 min

Pyro-Pyrochlore, 100, 110 etc. -Orientations of Pervoskite

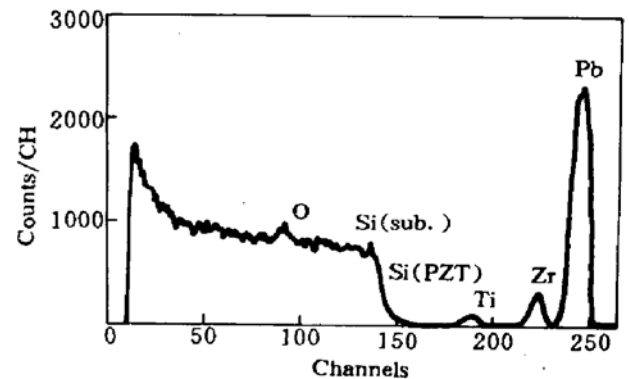


Fig. 5 2 MeV He<sup>+</sup> RBS spectra of the PZT thin films prepared on Si substrate by pulsed excimer laser and annealed at 650 °C, 7 min. Si(sub.): Silicon in substrate; Si(PZT): Silicon diffused in PZT thin film

本实验采用准分子激光沉积法分别在 Si 和 SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上沉积 PZT 薄膜,并在不同条件下对 PZT 薄膜进行了快速热退火处理。通过 XRD, RBS, ASR 等方法的测量,发现在退火温度不变的条件下存在着最佳的退火时间,此时 PZT 薄膜以 PE 相为主,晶面取向好。另外,用 PLD 方法沉积 PZT 薄膜,不仅沉积速率快( $\sim 1.5$  nm/s),而且 PZT 薄膜与衬底的界面非常陡,但随着退火时间的增加,PZT 薄膜与衬底之间有相互渗透迹象。最近,我们还分别在 Pt 和 SIMOX 衬底上沉积了 PZT 薄膜,较深入的研究仍在进行中。

**致谢** 感谢中国科学院上海冶金所离子束开放实验室周祖尧、陈莉芝等同志在 RBS 和 ASR 测量上的大力支持。

### 参 考 文 献

- 1 D. Dijkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu *et al.*. Preparation of Y-Ba-Cu Oxide Superconductor Thin Films Using Pulsed Laser Evaporation from High Tc Bulk Material. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**(8): 619~621
- 2 X. D. Wu, D. Dijkamp, S. B. Ogale *et al.*. Epitaxial Order of Oxide Superconductor Thin Films on (100) SrTiO<sub>3</sub> Prepared by Pulsed Laser Evaporation. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**(11): 861~863
- 3 D. Soy, S. B. Krupanidhi. Pulsed Excimer Laser Ablated Barium Titanate Thin Films. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**(17): 2057~2059
- 4 A. C. Tam, W. P. Leng, D. Krajnovich. Excimer Laser Ablation of Ferrites. *J. Appl. Phys.*, 1991, **69**(4): 2072~2075
- 5 G. L. Doll, J. A. Sell, C. A. Tayal II *et al.*. Growth and Characterization of Epitaxial Cubic Boron Nitride Films on Silicon. *Phys. Rev.*, 1991, **B43**(8): 6816~6819

## Lead Zirconate Titanate Thin Films Produced by Pulsed Excimer Laser Deposition

Chen Yiqing Zheng Lirong Lin Chenglu Zou Shichang

(State Key Laboratory of Functional Materials for Informatics, Shanghai Institute of Metallurgy,  
Academia Sinica, Shanghai 200050)

**Abstract** It is a new technology to combine the laser with the thin film deposition. Lead zirconate titanate (PZT) films were successfully deposited on the Si(100) and SiO<sub>2</sub>/Si substrates by pulsed excimer laser ( $\lambda = 193$  nm) deposition at 5 Hz, 4 J/cm<sup>2</sup> and then annealed by RTA at various conditions. The structure, composition and thickness of the films were measured by XRD, RBS and ASR respectively.

**Key words** PZT, pulsed laser deposition (PLD), ferroelectric thin film