

准分子激光扫描淀积 PZT/YBCO 结构 铁电薄膜*

赵建洪 刘建设 黄 歆 李兴教 安承武 陆冬生 李再光

(华中理工大学固体电子学系 武汉 430074) (华中理工大学激光技术国家实验室)

提要 利用脉冲准分子激光(工作气体 XeCl, 波长 308 nm, 脉宽 28 ns) 在外延 YBCO/LaAlO₃ (100) 单晶基片上淀积了 Pb(Zr_{0.55}Ti_{0.45})O₃ 铁电薄膜, YBCO 薄膜既为生长高取向 PZT 薄膜提供了晶体匹配条件, 同时也为 PZT 铁电薄膜提供了下电极。讨论了工艺参数对晶相结构和表面形貌的影响。用 X 射线衍射表征了该多层膜的晶相结构, 扫描电镜观察其表面形貌。PZT 铁电薄膜的剩余极化为 21 μC/cm², 矫顽场为 65 kV/cm。

关键词 PZT/YBCO/LaAlO₃, 激光原位淀积, 铁电薄膜

钙钛矿型结构的锆钛酸铅(PZT)系列铁电材料, 由于具有优良的铁电、压电和电光性能, 其薄膜材料已广泛应用于高速非挥发性存储器^[1]、红外探测器^[2]、光开关^[3]、光调制器^[4]和声表面波器件^[5]等。为了获得满足高性能电子器件要求的 PZT 铁电薄膜, 人们已尝试了多种薄膜制备手法, 其中包括射频溅射、蒸发、射频磁控溅射、化学气相沉积、分子束外延、金属有机物热分解和溶胶-凝胶法等。而制作器件的薄膜材料的厚度、成份、结晶性能和微结构等的均匀性至关重要。自从 1987 年美国贝尔实验室朱晋武等^[6]成功地利用准分子激光制备了高 T_c 氧化物超导薄膜以来, 脉冲激光剥离淀积(PLAD)技术已被用来淀积生长成了许多优质的多组分氧化物铁电薄膜。

铁电 PZT 薄膜由于具有大的介电常数和快的开关速度, 在非挥发性存取存储(NVFRAM)方面, 国外已做了很多研究工作^[7]。目前, 铁电薄膜应用于 FRAM 的关键是可靠性与疲劳问题。YBa₂Cu₃O_{7-x} (YBCO) 和 La_xSr_{1-x}CoO₃ (LSCO) 等钙钛矿结构型超导体, 其晶体结构、化学性能与 PZT 铁电材料相当匹配, 利用其在室温下的金属性作为铁电材料的上、下电极材料能大为改善其疲劳特性^[8]。而在利用脉冲准分子激光制备高 T_c 超导薄膜和铁电薄膜的真空系统中, 目前文献报道的大多为固定光斑而旋转靶台, 它的缺点是薄膜的大面积均匀性不好, 而且不利于制备多层薄膜, 本实验在已制备外延 YBCO 超导薄膜^[9]和 PZT 铁电薄膜^[10]的基础上, 对实验系统进行适当改进, 采用了光学扫描系统, 使激光光斑沿一可调半径进行扫描, 将原单靶靶台改成了偏心四靶靶台, 实现了多层薄膜的一次性制备, 避免了不必要的薄膜层间污染, 经多次实验摸索, 原位淀积了 PZT (55/45)/YBCO 结构的铁电薄膜, 用 X 射线衍射(XRD)分析了它的晶相结构, 用

* 国家自然科学基金(59482007)和激光技术国家实验室开放基金资助项目。

扫描电镜(SEM)观察了表面形貌,用 Sawyer-Tower 电路测试了它的铁电性能。

1 实 验

实验装置如图 1 所示,所用激光器为 Lambda Physik 公司的 EMG201MSC 型准分子激光器,其输出激光波长(工作气体 XeCl)为 308 nm,脉冲宽度为 28 ns,单脉冲能量约 300 mJ,重复频率在 0~ 80 Hz 内连续可调,淀积系统温度由 EU-2 分度镍铬-镍硅热电偶与 JWT-U 型可

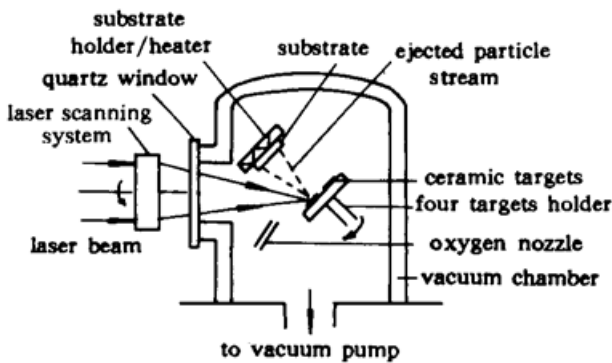


图 1 真空淀积系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the vacuum apparatus

控硅测量和控制, YBCO 超导靶材和 PZT 陶瓷靶材按名义成分配料,压成 $\phi 30 \times 4$ mm 的圆片,分别采用传统工艺和热压工艺烧结,实验中我们使用频率为 8 Hz、激光能量密度为 $2 \sim 4$ J/cm²,激光束通过光学扫描系统,聚焦于陶瓷靶面,激光束与陶瓷靶面成 45°角,靶-基距离~ 4 cm,基片选用厚度为 0.5 mm 的 LaAlO₃(100)单晶,基片直接夹在加热器上,真空室基压为 1.33×10^{-3} Pa,淀积 YBCO 薄膜时,通入高纯氧气,使真空保持在 27 Pa,基片温度为 660°C, YBCO(400 nm 厚)超导薄膜淀积完后,充高纯氧至 66.5 kPa, 400°C 下原位退火 20 min,打开真空泵将真空抽至并保持在 27 Pa,温度升至 550°C,转动靶台至 PZT 靶位置,继续淀积 PZT(400 nm 厚)薄膜至所需厚度,淀积完毕,充氧至 53.2 kPa, 450°C 温度下原位退火 30 min。重复上述实验,淀积完 YBCO 薄膜后,在真空室氧气压为 27 Pa 时,分别将温度升至 300°C, 400°C, 550°C 和 650°C,淀积 PZT 薄膜;固定淀积 PZT 薄膜的温度为 550°C,分别在 54 Pa, 27 Pa, 13 Pa 和 1.3 Pa 的氧气压下淀积 PZT 铁电薄膜。用 X 射线衍射和扫描电镜分析薄膜的晶相结构和表面形貌,用 Sawyer-Tower 电路测量铁电薄膜的铁电性能。

2 分析与讨论

铁电薄膜在 FRAM 应用中的疲劳问题是关键之一,目前各国材料研究者都在寻求无疲劳的铁电材料和合适的电极材料,而 YBCO, RuO₂ 等氧化物导体是目前最有希望的低疲劳电极材料之一。我们在利用脉冲准分子激光成功制备了外延 YBCO 超导薄膜的基础上,进一步研究了 PZT 在 YBCO 超导薄膜上的淀积条件,成功地获得了 *c*-轴取向的 PZT 铁电薄膜。图 2 分别为 (a) 400°C,

27 Pa, 基片温度为 660°C, YBCO(400 nm 厚)超导薄膜淀积完后,充高纯氧至 66.5 kPa, 400°C 下原位退火 20 min,打开真空泵将真空抽至并保持在 27 Pa,温度升至 550°C,转动靶台至 PZT 靶位置,继续淀积 PZT(400 nm 厚)薄膜至所需厚度,淀积完毕,充氧至 53.2 kPa, 450°C 温度下原位退火 30 min。重复上述实验,淀积完 YBCO 薄膜后,在真空室氧气压为 27 Pa 时,分别将温度升至 300°C, 400°C, 550°C 和 650°C,淀积 PZT 薄膜;固定淀积 PZT 薄膜的温度为 550°C,分别在 54 Pa, 27 Pa, 13 Pa 和 1.3 Pa 的氧气压下淀积 PZT 铁电薄膜。用 X 射线衍射和扫描电镜分析薄膜的晶相结构和表面形貌,用 Sawyer-Tower 电路测量铁电薄膜的铁电性能。

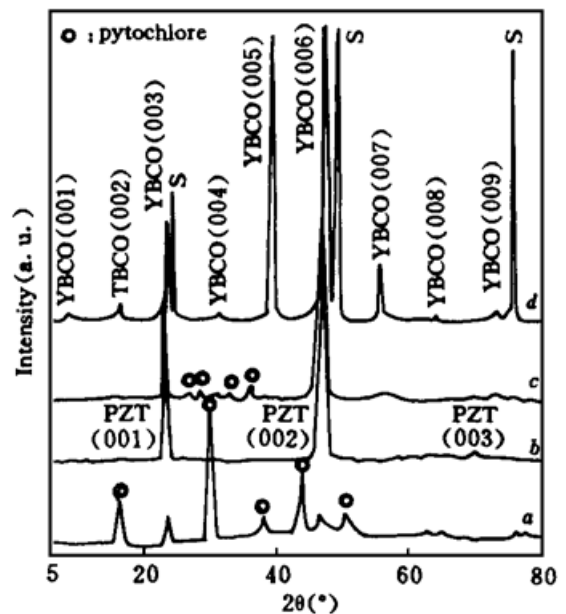


图 2 27 Pa 的真空气压下,在 YBCO/LaAlO₃(100)基片上淀积的 PZT 薄膜的 X 射线衍射图温度 (a) 400°C; (b) 550°C; (c) 650°C

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of PZT thin films deposited on YBCO/LaAlO₃(100) substrates at (a) 400°C; (b) 550°C and (c) 650°C in ambient pressure 27 Pa

(b) 550°C, (c) 650°C 的温度下制备的 PZT (55/45)/YBCO/LaAlO₃ 多层结构的 XRD 图, 为了分析的方便, 我们将 YBCO 的衍射峰列于图 2(d) 中, 结果表明仅有 YBCO 的 *c* 轴 “001” 峰出现, YBCO 薄膜层的晶体结构并未由于在其上生长 PZT 铁电薄膜而有所劣化, 从图中还可观察到, 在成膜温度为 550°C 时只有 PZT 的 (001), (002), (003) 峰, 并没有出现缺氧或缺铅的焦绿石相和其它杂峰, 表明在本实验的条件下原位生长的是相纯的 *c* 轴取向 PZT 铁电薄膜。实验中, 通过对 XRD 图谱的分析, 发现成膜温度低于 400°C 时, 薄膜处于焦绿石相(主成份)与钙钛矿相的混合状态, 550°C 时, 焦绿石相完全消失, 并发现过低的氧压和过高的基片温度 (> 650°C) 时, 会出现 $d = 0.2520$ nm 的缺铅(TZO) 峰, 这是由于过低的氧压和过高的基片温度都会导致 PZT 薄膜中的铅组分的再度挥发。

图 3 为成膜温度在 550°C, 真空室氧气压为 27Pa 时制备的 PZT 铁电薄膜的扫描电镜 (SEM) 照片, 从电镜照片中可以观察到 PZT 晶粒均匀, 晶化完全; 但同时也可看到有部分颗粒 (直径约 0.4 μm) 存在。我们利用等离子体成份光学诊断仪 (OMA-4), 对从 PZT 靶材表面喷射出的等离子羽体进行了光学诊断, 结果表明, 薄膜中的大颗粒是由激光与陶瓷靶材相互作用而产生的微爆炸所携带的大颗粒形成的, 实验发现减小真空室内的氧气压可改善薄膜的表面形貌, 图 4 为成膜温度在 550°C, 真空室氧气压为 1.3 Pa 时所制备的 PZT 铁电薄膜的 SEM 照片, 从中可见, PZT 晶粒细小均匀, 大颗粒明显减少, 但是, 通过对薄膜的成份分析, 发现减小真空室的氧气压的同时也会导致薄膜中的 PbO 成份的丢失, 减小、减少乃至消除这些大颗粒而同时又必须保持薄膜中各种成份的均匀性将有待于进一步研究。

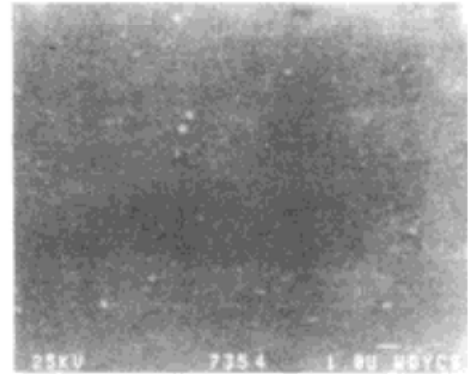
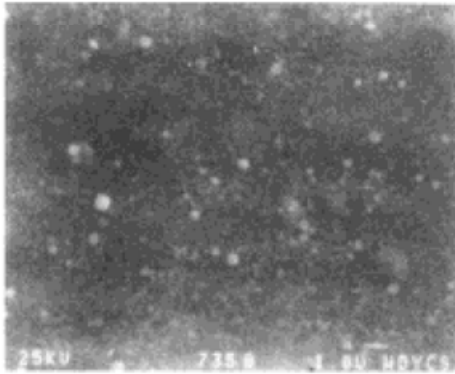


图 3 27 Pa 的真空气压下, 在 YBCO/LaAlO₃ 基片上淀积的 PZT 薄膜的扫描电镜照片

图 4 1.3 Pa 的真空气压下, 在 YBCO/LaAlO₃ 基片上淀积的 PZT 薄膜的扫描电镜图

Fig. 3 SEM photograph of a PZT thin film deposited on the YBCO/LaAlO₃ substrate in ambient 27 Pa

Fig. 4 SEM photograph of a PZT thin film deposited on the YBCO/LaAlO₃ substrate in ambient 1.3 Pa

图 5 27 Pa 的真空气压、550°C 的温度下, 在 YBCO/LaAlO₃ 基片上淀积的 PZT 铁电薄膜的电滞回线

x 轴: 68 kV/cm/格, *y* 轴: 21 μC/cm²/格

Fig. 5 P-E hysteresis loop of a PZT thin film deposited on the YBCO/LaAlO₃ substrate at 550°C in ambient 27 Pa

x: 68 kV/cm/div, *y*: 21 μC/cm²/div

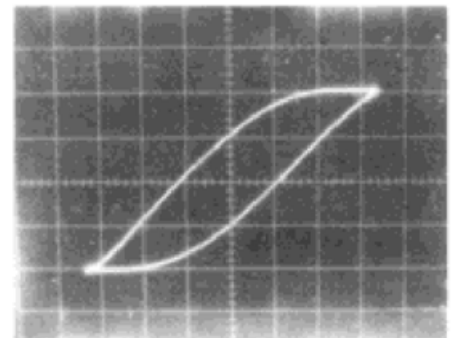


图5为基片温度550°C, 真空室氧气压为27 Pa 的工艺条件下制备的 PZT (55/45)/YBCO/LaAlO₃ 结构的薄膜在 3 kHz 的测试频率下用 Sawyer-Tower 电路测得的 *P-E* 电滞回线, 剩余极化 P_r 为 21 μC/cm², 矫顽场 E_c 为 65 kV/cm。

3 结 论

利用脉冲准分子激光,真空室氧压为 27 Pa,激光重复频率为 8 Hz,激光能量密度约 3 J/cm^2 ,靶-基距约 4 cm,基片温度为 660°C (YBCO)和 550°C (PZT),在 LaAlO_3 (100)单晶基片上成功地原位淀积了 PZT(55/45)/YBCO/ LaAlO_3 结构的铁电薄膜,并用 XRD 证实了其晶相结构为 c -轴垂直于膜面的高取向结构,用 SEM 观察了薄膜的表面形貌,除有少部分粒径约 $0.4 \mu\text{m}$ 的大颗粒外,其晶粒细小并较为均匀。

参 考 文 献

- 1 J. F. Scott, C. A. Araujo. Ferroelectric memories. *Science*, 1989, **246** : 1400
- 2 R. Takayama, Y. Tomita, K. Iijima *et al.*. Preparation and characteristics of pyroelectric infrared sensors made of c -axis oriented La-modified PbTiO_3 thin films. *J. Appl. Phys.*, 1987, **61**(1) : 411
- 3 T. Kawaguchi, H. Adachi, K. Setsune *et al.*. PLZT thin-film waveguides. *Appl. Opt.*, 1984, **23**(13) : 2187
- 4 M. Ishida, H. Matsunami, T. Tanaka. Electro-optic effects of PLZT thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 1977, **31**(1) : 433
- 5 K. Sreenivas, M. Sayer, D. J. Baar *et al.*. Surface acoustic wave propagation on lead zirconate titanate thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 1988, **52** : 709
- 6 D. Dijkkamp, T. Venkaesan, X. D. Wu *et al.*. Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T_c bulk materials. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**(8) : 619
- 7 S. Sinharoy, H. Bukay, D. R. Lampe *et al.*. Integration of ferroelectric thin films into nonvolatile memories. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1992, **A10** : 1554
- 8 R. Ramesh, D. K. Fork, J. Lee *et al.*. Fatigue and retention in ferroelectric Y-Ba-Cu-O/Pb-Zr-Ti-O/Y-Ba-Cu-O heterostructures. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**(13) : 1537
- 9 W. D. Song, C. W. An, D. S. Lu *et al.*. Deposition of large area $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ superconducting films by laser scanning ablation. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**(24) : 3370
- 10 Xu Jingping, Li Xingjiao, An Chengwu *et al.*. *In situ* laser deposition of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ferroelectric thin films. *Vacuum*, 1992, **43**(11) : 1051

Preparation of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.55}\text{Ti}_{0.45})\text{O}_3$ Thin Films on YBCO/ LaAlO_3 Using Excimer Laser

Zhao Jianhong Liu Jianshe Huang Xin Li Xingjiao

(Department of Solid State Electronics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

An Chengwu Lu Dongsheng Li Zaiguang

(National Laboratory of Laser Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

Abstract Highly-oriented $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.55}\text{Ti}_{0.45})\text{O}_3$ (PZT) ferroelectric thin films have been grown on an epitaxial YBCO/ LaAlO_3 (100) single crystal substrate using pulsed laser deposition (XeCl excimer, $\lambda = 308 \text{ nm}$, $\tau = 28 \text{ ns}$). The YBCO layer provides a seed for PZT growth and can also act as an electrode for the PZT thin films. These heterostructures were characterized using X-ray diffraction, and the surface morphologies were observed using SEM. The PZT thin film showed a remnant polarization of $21 \mu\text{C/cm}^2$ and a coercive field of 65 kV/cm . The effects of processing parameters on structures and surface morphologies are discussed.

Key words PZT/YBCO/ LaAlO_3 , PLD *in situ*, ferroelectric thin film