

文章编号 : 0258-7025(2001)06-0570-03

脉冲激光沉积法制备 PZT 铁电薄膜及 衬底温度对膜的影响^{*}

罗 皓¹ 郑学军² 周益春^{1,2}

(湘潭大学¹ 物理系,² 基础力学及材料工程研究所 湘潭 411105)

提要 采用脉冲激光沉积法在 Si(100) 衬底上制备了 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 铁电薄膜,并用 X 射线衍射(XRD)扫描电镜(SEM)对其结构、形貌以及结构随沉积时衬底温度的变化进行了研究。由脉冲激光制备薄膜的机制出发,从 PbO 、 ZrO_2 和 TiO_2 熔融体的化学反应及应力造成能量释放引起的相变两方面分析了铅基铁电薄膜制备时衬底温度的影响。

关键词 脉冲激光沉积,铁电薄膜,衬底温度,化学反应,相变

中图分类号 O 484.1 文献标识码 A

Preparation of Ferroelectric PZT Thin Films by Pulsed Laser Deposition and the Dependence of Substrate Temperature

LUO Hao¹ ZHENG Xue-jun² ZHOU Yi-chun^{1,2}

(¹Department of Physics, ²Institute of Fundamental Mechanics and Material Engineering,
Xiangtan University, Xiangtan 411105)

Abstract It presents the preparation of ferroelectric $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) thin films by pulsed laser ablation deposition technique in the article. The substrate was single crystal Si(100) and the pulse laser beam was Nd:YAG laser with wavelength of 532 nm and frequency of 5 Hz. The microstructures and micrographs of deposited PZT thin films were studied by X-ray diffraction(XRD) and scanning electron microscopy(SEM), respectively. The evolution of microstructure and micrograph with the variation of substrate temperature was given. The effect of substrate temperature on preparation of PZT thin films was discussed on two points. One is the chemical reactions of laser ablations with the mixture induced by energy release with the contribution of epitaxial stress, intrinsic stress and thermal stress as well as phase transformation stress.

Key words pulsed laser deposition, ferroelectric PZT thin film, substrate temperature, chemical reaction, phase transformation

1 引 言

$Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 铁电薄膜具有很好的压电性、铁电性、热释电性、很高的机电耦合系数和相对介电常数,具有广泛的应用前景,是一种重要的铁电薄膜材料。本文报道在不同的衬底温度下沉积 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 铁电薄膜,并研究了薄膜的结构、形貌以及结构随衬底温度的变化,从而初步分析了衬底温度这个重要参数对成膜特性的影响。

2 实验方法

本实验所用靶材为压电陶瓷(PZT),衬底为 Si(100)晶片,实验装置如图 1 所示。激光器为 Nd:YAG 激光器,输出激光波长为 532 nm,频率为 5 Hz,脉冲宽度为 10 ns,能量密度约为 $4 J/cm^2$,平均功率密度为 $3.3 \times 10^6 W/cm^2$ 。激光以 45° 入射角射到 PZT 靶上,聚焦后光斑面积约为 $3 mm^2$,PZT 靶与 Si(100)衬底相距约 5 cm,靶材与衬底以 5 r/min 的转速旋转。实验时,先用分子泵将真空室抽至 $1.33 \times 10^{-4} Pa$,然后通入氧气至压强为 40 Pa,与此同时,将衬底加热到所需温度。再在衬底上进行 15 min 的沉积。最后,将沉积的 PZT 薄膜在 $8 \times 10^4 pa$ 氧气气氛保护下

^{*} 国家自然科学基金(编号:10072052)资助课题。

自然冷却。PZT 薄膜的形貌、界面状况用扫描电镜 (SEM) 进行测量, 结构用 X 射线衍射 (XRD) 进行测量。

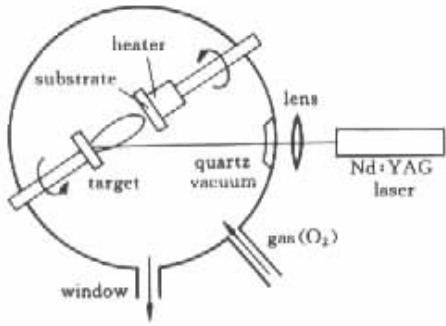


图 1 脉冲激光沉积实验装置图

Fig. 1 Schematic representation of the apparatus for the laser ablation

3 结果与讨论

3.1 实验结果

图 2 是在不同衬底温度条件下沉积的 PZT 薄膜的 XRD 谱。实心的三角形表示钙钛矿相的衍射峰, 空心的三角形表示烧绿石相的衍射峰, (a) 为 350°C 时薄膜的 XRD 谱, 此时 PZT 薄膜为非晶态, 主要为烧绿石相; (b) 为 450°C 时薄膜的 XRD 谱, 此时 PZT 薄膜为多晶态, 既有钙钛矿相又有烧绿石相; (c) 为 550°C 时薄膜的 XRD 谱, 可以看出, 此时主要为钙钛矿相, 说明已生成了钙钛矿相的铁电薄膜。图 3 (a) (b) (c) 分别为衬底温度为 350°C,

450°C, 550°C 三种条件下沉积的 PZT 薄膜的表面的 SEM 照片。可以看出, 在 350°C 时沉积的 PZT 薄膜没有形成明显的结晶状态; 在 450°C 时形成了晶粒, 但晶粒大小不均匀, 排列得也不紧密; 而在 550°C 时晶粒均匀致密, 结晶状态较好。(d) 为衬底温度为 550°C 时 PZT 薄膜的截面的 SEM 照片, 可以看出, 薄膜与衬底之间粘合得很好, 薄膜表面很光滑, 薄膜厚度约为 2 μm。

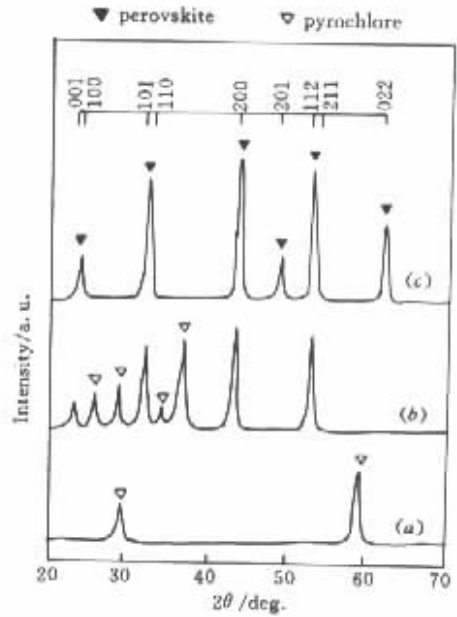


图 2 衬底温度分别为 350°C, 450°C, 550°C 时沉积的 PZT 薄膜的 XRD 谱

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of $P(Zr, Ti)O_3$ films deposited on Si substrate
(a) substrate at 350°C; (b) substrate at 450°C;
(c) substrate at 550°C

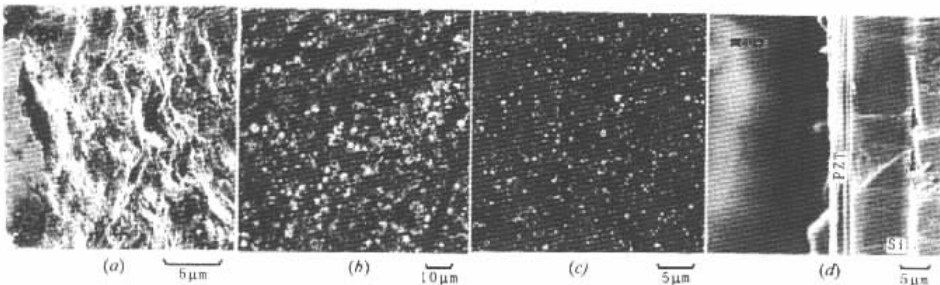


图 3 衬底温度分别为 350°C (a), 450°C (b), 550°C (c) 时 PZT 薄膜的表面 SEM 照片, (d) 为衬底温度为 550°C 时 PZT 薄膜的截面 SEM 照片

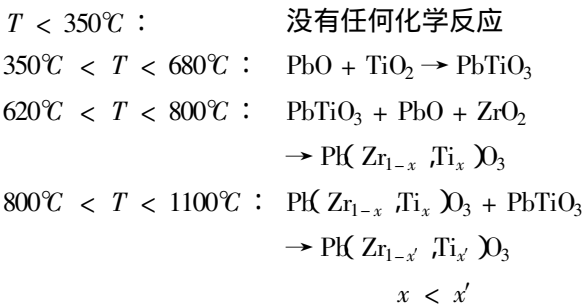
Fig. 3 SEM micrographs of $P(Zr, Ti)O_3$ films deposited on Si substrate

(a) substrate at 350°C; (b) substrate at 450°C; (c) substrate at 550°C; (d) section micrograph for substrate at 550°C

3.2 讨论

由以上结果看出,用脉冲激光法沉积PZT薄膜时,薄膜特性与衬底温度有强烈的依赖关系。衬底温度主要通过沉积过程中的化学反应和应力造成能量释放引起相变两个方面来影响薄膜的微观结构。

脉冲激光沉积法制备薄膜的基本原理是功率密度高达 $3.3 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$ 的高功率脉冲激光辐照到靶上,使靶的表面迅速熔融和汽化,该熔融体是一粘性流体,主要由靶材的气态和液态的混合体组成^[1],由于反冲冲量的作用,熔融体被反冲至衬底上。当这个混合体沉积在靶材上时,在不同的温度下,将会产生以下不同的化学反应^[2]。



因此,当衬底温度小于 350°C 时,没有任何化学反应,这时只能是非晶态。

从上面的化学反应方程式可以看出在衬底温度为 450°C 、 550°C 的条件下,混合体沉积在衬底上通过化学反应并不能生成铁电薄膜,它还必须通过相变才能形成铁电薄膜。现在来分析其相变过程,根据 PbZrO_3 - PbTiO_3 的相图有^[2]:当 $T > T_c(x)$ 时,混合体处于具有立方对称性的仲电态。 $T_c(x)$ 为居里温度,它近似于 PbZrO_3 摩尔数含量 x 的线性函数,在 $x = 0$ 时, $T_c = 490^\circ\text{C}$,在 $x = 53/47$ 时, $T_c = 375^\circ\text{C}$ 。当熔融体逐渐冷却到 $T < T_c(x)$ 时,在 $x < 53/47$ 时则相变为三角晶系体,当 $x > 53/47$ 时,相变为四方晶系体。另一方面,当衬底温度 $T_s > T_c(x)$ 时,在熔融体沉积到衬底上以后,由衬底从 T_s 冷却至室温 T_0 的过程中,将会出现以下四种应力^[3-9]:外延应力 σ_{ep} ,本征应力 σ_{in} ,热应力 σ_{th} 和相变应力 σ_{tr} 。其中,相变应力是由于熔融体在相变前是一立方体系结构,具有单一的晶格常数 a_0 ,而在逐渐冷却至 T_c 时,薄膜将会相变成晶格常数为 a 的 a 畴和晶格常数为 c 的 c 畴两部分,即由 a 或 c 与 a_0 的失配引起的。这四种应力都对PZT铁电薄膜形成过程中的自由能变化有贡献

$$F_{\text{total}} = F_{\text{ep}} + F_{\text{in}} + F_{\text{th}} + F_{\text{tr}} + F_{\text{sub}}$$

这里 F_{ep} , F_{in} , F_{th} 和 F_{tr} 分别是 σ_{ep} , σ_{in} , σ_{th} 和 σ_{tr} 对自由能的贡献, F_{sub} 是衬底的应变能对自由能的贡献。PZT薄膜形成的过程也就是使 F_{total} 取极小值的过程。如果制备的PZT薄膜中 c 畴所占的比例 α 越高,则极化强度越高,薄膜的质量越好^[10]。由以上分析看出, α 由 F_{total} 所决定,与衬底温度密切相关, T_s 越高, α 越大。但另一方面,当 T_s 大于 550°C 时,又会出现 Pb 的部分挥发,从而降低了 α 。这样存在一最佳的衬底温度 $T_s > T_c(x)$,使 α 最大。

参 考 文 献

- 1 Zhou Yichun, Duan Zhuping, Xie Bomin. The progress of research on destruction mechanism of high power laser. *Mechanics and Practice* (力学与实践), 1995, **17**(1): 10~18
- 2 Y. H. Xu. *Ferroelectric Materials and Their Applications*. North-Holland, 1991. 101~115
- 3 A. L. Roytburd. Elastic Domains in Ferroelectric Epitaxial Films, in *Thin Film Ferroelectric Materials and Devices*. Edited by R. Ramesh. Kluwer Academic Publishers, 1997. 71~90
- 4 S. Kwak, A. Erbil, J. D. Budai *et al.*. Domain formation and strain relaxation in epitaxial ferroelectric heterostructures. *Phys. Rev. B*, 1994, **49**(21): 14865~14879
- 5 W. K. Choi, S. K. Choi, H. M. Lee. Relationship between domain structure and film thickness in epitaxial PbTiO_3 films deposited on $\text{MgO}(001)$ by reactive sputtering. *J. Mater. Res.*, 1999, **14**(12): 4677~4684
- 6 K. S. Lee, Y. M. Kang, S. Baik. Determination of domain structure and abundance of epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ thin films grown on $\text{MgO}(001)$ by rf magnetron sputtering. *J. Mater. Res.*, 1999, **14**(1): 132~141
- 7 S. Y. Kweon, S. H. Yi, S. K. Choi. Intrinsic stress dependence of c -axis orientation ratio in PbTiO_3 thin films deposited by reactive sputtering. *J. Vac. Sci. Tech. A*, 1997, **15**(1): 57~61
- 8 W. Pompe, X. Gong, Z. Suo *et al.*. Elastic energy release due to domain formation in the strained epitaxy of ferroelectric and ferroelastic films. *J. Appl. Phys.*, 1993, **74**(10): 6012~6019
- 9 C. M. Foster, W. Pompe, A. C. Daykin *et al.*. Relative coherency strain and phase transformation history in epitaxial ferroelectric thin films. *J. Appl. Phys.*, 1996, **79**(3): 1405~1415
- 10 K. Iijima, Y. Tomita, R. Takayama *et al.*. Preparation of c -axis oriented PbTiO_3 thin films and their crystallographic, dielectric and Pyroelectric properties. *J. Appl. Phys.*, 1986, **60**(1): 361~367