

文章编号 : 0258-7025(2004)02-0210-05

# 激光热冲击引起 PZT 压电薄膜 铁电性能的变化

言 智, 郑学军, 周益春

(湘潭大学材料与光电物理学院, 湖南 湘潭 411105)

**摘要** 应用高能量单脉冲激光作用在锆钛酸铅(PZT)压电薄膜上, 研究脉冲激光的热冲击对 PZT 薄膜性能产生的影响。发现在激光未烧熔薄膜的能量密度下, 经过激光作用后, PZT 薄膜的铁电性能发生变化: 在外加电压为 6 V 时, 剩余极化强度值  $P_r$  从  $32.699 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  变到  $26.316 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 矫顽电场保持为  $38.396 \text{ kV}/\text{cm}$  不变, 疲劳性能变稳定, 在循环  $1.75 \times 10^9$  次时,  $P_r$  衰变率由 44.3% 变为 34.7%。最后讨论分析了产生这种现象的微观机理。

**关键词** 薄膜物理学; 压电薄膜; 脉冲激光; 热冲击; 剩余极化强度

中图分类号 TN 249; TB 34 文献标识码 A

## Change of PZT Thin Films Ferroelectric Properties Induced by Laser Beam Thermal Shock

YAN Zhi, ZHENG Xue-jun, ZHOU Yi-chun

(Faculty of Material Photoelectronic Physics, Xiangtan University, Xiangtan, Hunan 411105, China)

**Abstract** The high energy pulse laser was used to radiate lead zirconate titanate (PZT) piezoelectric films. The effect of the laser thermal shock on the properties of the films was investigated. It was found that when the laser energy density was lower than the damage threshold of the films, the ferroelectric properties of PZT thin films changed after laser thermal shock. The remnant polarization value decreased from  $32.699 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  to  $26.316 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , the coercive field was basically constant at  $38.396 \text{ kV}/\text{cm}$ , and the fatigue property of the films became more stabilized, the  $P_r$  degradation ratio is from 44.3% to 34.7% at the cycles of  $1.75 \times 10^9$  when the laser energy density was from zero to  $19.89 \text{ J}/\text{cm}^2$ . Moreover, the micro-mechanism was discussed based on the experimental phenomena.

**Key words** thin films physics; piezoelectric thin films; pulse laser; thermal shock; remnant polarization

## 1 引 言

随着微电子技术和高度集成化的趋势, 压电薄膜材料愈来愈广泛地应用于高精密度的集成电路和集成系统, 以及高智能的微电子器件和微结构机械系统。作为一种微细结构材料, 压电薄膜在国际上已引起学术界的广泛兴趣。

锆钛酸铅(PZT)压电薄膜是一类重要的功能薄膜材料, 它具有优异的压电、介电、热释电效应和铁电开关效应等性能, 因而可以制作成微传感器、微驱

动器、热释电红外探测器以及非挥发性存储器, 同时也是压电微机电系统(MEMS)的组成部分<sup>[1,2]</sup>。在薄膜制备上目前已有多种方法, 如 Sol-Gel 法、磁控溅射法、脉冲激光沉积法和金属有机物热分解法等。

压电材料在通信、导航、精密测量、机械、信息储存等众多领域得到广泛的应用。而在其使用的过程中, 压电薄膜材料不可避免地要受到外界环境的影响, 如频繁的热循环和热辐射对压电薄膜器件的使用造成一定的影响, 而作为热辐射的一部分, 激光束

收稿日期 2002-09-05; 收到修改稿日期 2002-12-23

基金项目 国家自然科学基金(编号:10072052)资助项目。

作者简介: 言智(1977—), 男, 湘潭大学材料与光电物理学院硕士研究生, 主要从事压电薄膜的制备和性能研究。

E-mail: yanzhi@xut.edu.cn

的冲击造成的热或力的冲击,具有重要的研究价值。本文使用高能量的激光束对 PZT 压电薄膜进行热冲击实验,来研究压电薄膜材料的性能变化。

## 2 实 验

PZT 压电薄膜是用金属有机物热分解法制备,以醋酸铅、正丙醇锆、异丙醇钛和丙醇为原料,配出锆钛比为 52:48 的 PZT 前驱溶液,然后采用甩带涂层的技<sup>[3]</sup>,在衬底 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100) 上沉积 PZT 压电薄膜,衬底各层厚度为:Si 0.5 mm, SiO<sub>2</sub>: 300~500 nm, Ti 20 nm(作为中间粘结层), Pt 200 nm(作为扩散阻挡层和底电极)<sup>[4]</sup>。湿膜先经 320℃ 烘干,再经 700℃ 热处理 10 min 制得薄膜。通过多次重复甩胶、烘干可以控制膜厚。最后在薄膜上用掩膜溅射一层铂膜顶电极。单个顶电极的直径为 0.3 mm,顶电极均匀且周期性排列,电极间中心距离为 0.6~0.7 mm。这里取膜厚为 0.5 μm 的 PZT 压电薄膜作为激光冲击试件。

作用于 PZT 压电薄膜的激光束由 Nd:YAG 激光器产生,且为单次激光。通过调节脉冲激光的脉宽(1~8 ms)和光斑直径(1~4 mm),来控制脉冲激光的能量密度。通过实验找到激光破坏 PZT 压电薄膜的能量密度阈值<sup>[5]</sup>为 1.5287 × 10<sup>2</sup> J/cm<sup>2</sup>。这里认为当试件表面即 PZT 压电薄膜在扫描电镜

(SEM)放大 150 倍下出现烧蚀坑时的现象为膜已经破坏<sup>[6]</sup>。接着在 PZT 压电薄膜未破坏的能量密度阈值以下以及在 PZT 材料的居里温度(375℃)以下,取脉宽为 4 ms,能量密度为 19.89 J/cm<sup>2</sup> 和光斑半径为 2 mm 的单脉冲激光来冲击 PZT 压电薄膜,然后用扫描电镜观察试件表面形貌,用 X 射线衍射(XRD)分析试件的相结构,用 RT66A 型薄膜铁电性能测试仪测得的 PZT 薄膜的电滞回线和电疲劳曲线来表征薄膜的铁电性能<sup>[7]</sup>。最后研究比较脉冲激光作用前后 PZT 薄膜的性能变化。

在设计激光热冲击实验中,激光作用时间为  $t^* = 1 \times 10^{-4}, 3.76 \times 10^{-4}, 5 \times 10^{-4}, 1 \times 10^{-3}, 1.88 \times 10^{-3}, 2 \times 10^{-3}, 3.76 \times 10^{-3}, 1 \times 10^{-2}$  s, 则 PZT 薄膜区域的无量纲温度依次为  $\theta_1^* = 0.015, 0.017, 0.032, 0.043, 0.052, 0.055, 0.068, 0.09$ 。由公式  $t = \frac{d^2}{\alpha_1} t^*$  可以算出  $t^* = 3.76 \times 10^{-4}$  s, 它对应  $\theta_1^*$  为 0.017<sup>[8]</sup>。取 PZT 压电薄膜的激光吸收系数为 25%。再由公式  $\theta_1 = \frac{2q_0 d^3}{r_0^2 k_1} \theta_1^*$ <sup>[8]</sup>, 可以得到薄膜的激光作用区域平均温度  $\theta_1$  为 112.744℃(各参量可参见表 1)。实验实测温度在 90℃ 左右,这在 PZT 压电薄膜的相变居里温度以下,不会引起薄膜试件发生相变。

表 1 材料参量和激光热冲击参量  
Table 1 Material parameters and the parameters of laser beam

PZT thermal diffusivity /m <sup>2</sup> /s	PZT thermal conductivity /W/m <sup>2</sup> °C	Specimen radius /mm	Radius of laser beam /mm	Laser duration /s	Laser energy /J	Laser intensity /J/s · m <sup>2</sup>
$\alpha_1$	$k_1$	$r_0$	$d$	$t$	$J$	$q_0$
$3.76 \times 10^{-7}$	1.2	10	2	$4 \times 10^{-3}$	2.5	$0.49736 \times 10^8$

## 3 结果与分析

图 1(a)(b)分别是用能量密度为 3.185 × 10<sup>2</sup> J/cm<sup>2</sup>(光斑半径为 0.4 mm)和 19.89 J/cm<sup>2</sup>(光斑半径为 2 mm)的激光冲击 PZT 压电薄膜样品后的表面形貌,可以看到高的能量密度激光冲击造成了试件的烧蚀现象,而在较低的激光能量密度作用下的试件表面形貌完好。图 1(c)是在能量密度为 19.89 J/cm<sup>2</sup> 激光热冲击后的 X 射线衍射图谱。薄膜的表面形貌(图 1(b)) and 微结构(图 1(c))与激光热冲击之前的 SEM 照片和 XRD 谱比较<sup>[3]</sup>,并未发生变

化,这说明经过这一参数的激光作用后, PZT 薄膜试件未被脉冲激光破坏,仍是完好的。相结构仍然稳定,未发生相变。

图 2 是在外加电压为 6 V 时,测得能量密度为 19.89 J/cm<sup>2</sup> 的激光作用前后 PZT 薄膜电滞回线的比较。发现矫顽电场没有变化仍为 38.396 kV/cm,但剩余极化强度变小,由 32.699 μC/cm<sup>2</sup> 降低为 26.316 μC/cm<sup>2</sup>,衰减率为 19.5%。可见激光作用后使得 PZT 薄膜的剩余极化强度变小,而矫顽电场基本保持不变。

图 3 是 PZT 薄膜在不同电压时测得的剩余极

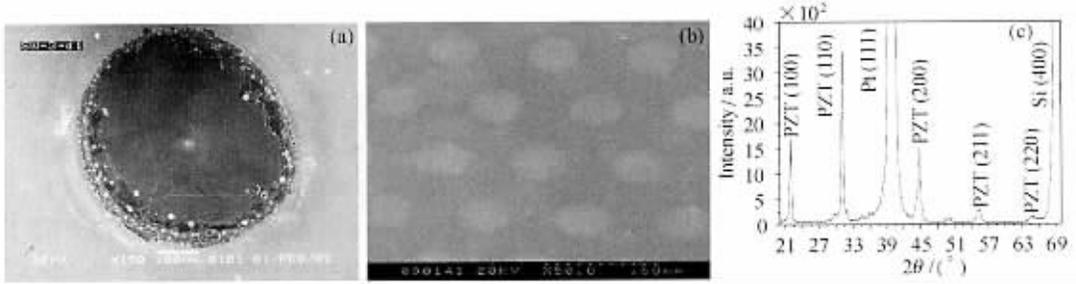


图 1 ( a )  $3.185 \times 10^2 \text{ J/cm}^2$  能量密度  $0.4 \text{ mm}$  光斑半径和 ( b )  $19.89 \text{ J/cm}^2$  能量密度  $2 \text{ mm}$  光斑半径的激光作用时的 PZT 薄膜表面形貌 ( c )  $19.89 \text{ J/cm}^2$  能量密度的激光作用后的 PZT 薄膜的 XRD 图谱

Fig.1 ( a ) Micrograph of PZT thin film after laser shock with laser energy density of  $3.185 \times 10^2 \text{ J/cm}^2$  and radius of  $0.4 \text{ mm}$  ; ( b ) Micrograph of PZT thin film after laser shock with laser energy density of  $19.89 \text{ J/cm}^2$  and radius of  $2 \text{ mm}$  ; ( c ) XRD pattern of PZT thin film after laser shock with energy density of  $19.89 \text{ J/cm}^2$

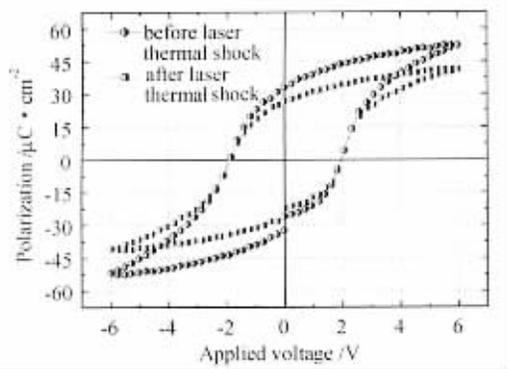


图 2 激光作用前后的电滞回线比较 ( 6 V )  
Fig.2 Hysteresis loops at applied voltage 6 V before and after laser thermal shock

化强度  $P_r$  和矫顽电场  $E_c$  的曲线图。这里的剩余极化强度  $P_r$  随外界极化电压变化的曲线是在外加电压从  $1 \text{ V}$  至  $19 \text{ V}$  ,间隔  $1 \text{ V}$  时测得的。从图中可以看到 ,外加电压小于  $2 \text{ V}$  时 ,PZT 压电薄膜剩余极化强度  $P_r$  值很小。在  $6 \text{ V}$  时  $P_r$  值已基本达到饱和。此时实验测得的剩余极化强度  $P_r$  为  $32.699 \mu\text{C/cm}^2$  ,矫顽电场  $E_c$  为  $38.335 \text{ kV/cm}$ 。比较激光热冲击前后的  $P_r$ - $V$  曲线 (图 3 ( a ))和  $E_c$ - $V$  曲线 (图 3 ( b ))可以清楚地看到 ,激光热冲击使得  $P_r$  值变小  $E_c$  值基本不变。这种现象产生的原因见后面的讨论。

图 4 是 PZT 压电薄膜在不同极化电压下的矫顽电压偏移曲线图 ,图中可以看到 PZT 薄膜的矫顽电压偏移量  $\Delta V_c$  随极化电压的变化 ,在  $6 \text{ V}$  附近有一个明显的正负值转变点。在该点矫顽电压偏移量  $\Delta V_c = (V_c^+ - |V_c^-|)/2$ <sup>[9]</sup> 最小 ,接近于  $0 \text{ V}$  ,此时 PZT 压电薄膜的电滞回线对称性最好 ,适合于薄膜工作。经过激光作用后 ,矫顽电压偏移曲线发生上移 ,正负

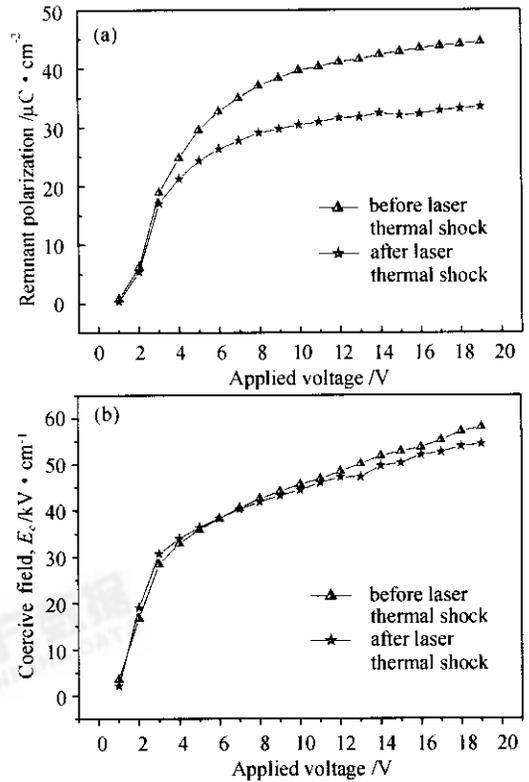


图 3 激光作用前后剩余极化强度  $P_r$  ( a ) 和矫顽电场  $E_c$  ( b ) 随外加电压的变化

Fig.3 Remnant polarization  $P_r$  ( a ) and coercive field  $E_c$  ( b ) of PZT thin films as a function of applied voltage before and after laser thermal shock

值转变点向右偏移至  $7 \text{ V}$  ,可见激光作用使得 PZT 压电薄膜的稳定使用范围发生偏移 ,即由  $6 \text{ V}$  移到  $7 \text{ V}$ 。

图 5 为激光作用前后 PZT 压电薄膜样品的疲劳曲线。疲劳测试时的电压为  $5 \text{ V}$  ,信号频率为

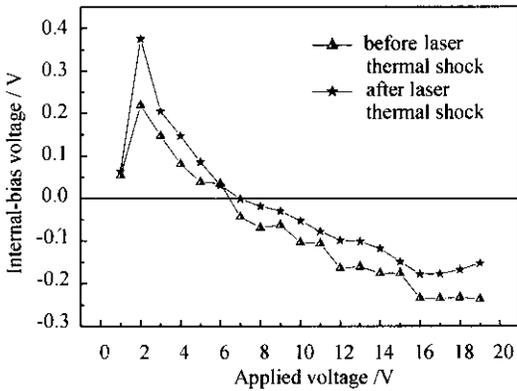


图 4 激光作用前后矫顽电压偏移随外加极化电压的变化

Fig. 4 Change of internal-bias voltage vs applied voltage before and after laser thermal shock

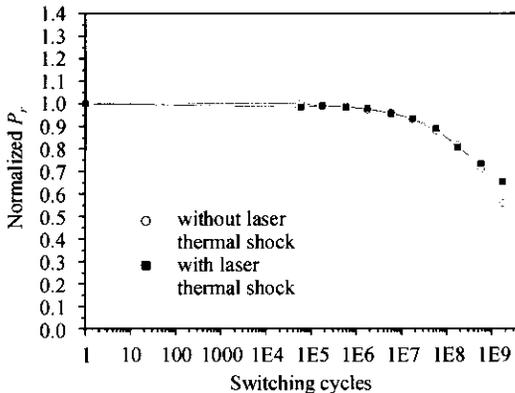


图 5 激光作用前后 PZT 薄膜的疲劳曲线

Fig. 5 Fatigue characteristics of PZT thin films before and after laser thermal shock

58.34 kHz。比较前后的疲劳曲线可以看到 PZT 薄膜经过激光作用后的疲劳性能有所变化。经激光作用后薄膜的  $P_r$  衰变率要低于未经激光作用的  $P_r$  衰变率,在循环  $1.75 \times 10^9$  次时激光未作用时为 44.3%,而激光作用后为 34.7%。

## 4 讨 论

脉冲激光对 PZT 薄膜压电性能的影响主要表现在使压电薄膜的极化程度变小。这种现象产生的原因经分析有三种。其一是激光产生的热量使得薄膜内极化分子的活动能增加,分子的运动能力增强,也就使得分子的有序排列变得混乱,薄膜的剩余极化强度变低(见图 6 所示)。激光产生的热作用还影响到材料中的缺陷和微裂纹<sup>[10]</sup>。压电薄膜材料中存在着一些氧空位缺陷<sup>[11]</sup>,它对压电薄膜材料的

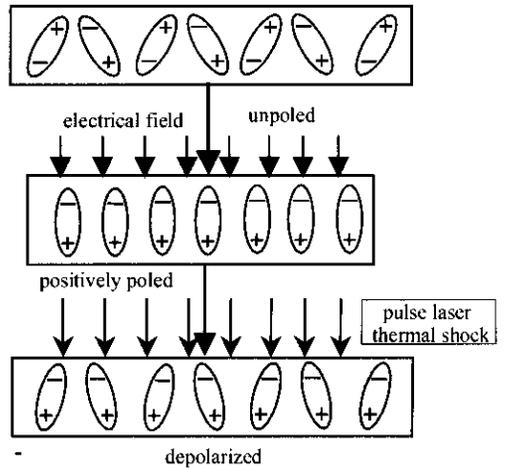


图 6 PZT 薄膜激光热冲击致使极化衰变示意图

Fig. 6 Illustration of depolarization of the PZT film induced by the laser thermal shock

性能影响很大<sup>[7]</sup>,而这些缺陷在激光热源的驱动下有所移动,或重新生成或重新排列,使原来压电薄膜的极化有序排列程度降低,即剩余的极化强度减小。此外,由于激光热作用,使压电薄膜内部因热膨胀或分子热运动而产生一部分缺陷或者微裂纹,这也可以使压电薄膜材料内部的空间电荷增多,使薄膜材料的可极化程度变小。这个原因是可以肯定的。其二是激光热作用对薄膜材料界面的化学反应提供了一种驱动力。外界热能可使电极 Pt 与 PZT 材料间的反应以及扩散能力加强,进而使得扩散层增厚<sup>[12]</sup>,Si 和 O(氧)以及 Ti 元素扩散到 PZT 中的数目增多,它们之间能发生化学反应,改变物质成分,从而影响到 PZT 压电薄膜的极化程度。其三是激光束除对 PZT 压电薄膜产生热作用外,还产生力的作用即光压<sup>[13]</sup>。激光束作用在压电薄膜上形成的冲击力,会产生薄膜的位移变形,根据压电材料的正压电效应,位移变形能产生一定的极化电荷,形成薄膜中的内部电场。内部电场使得薄膜内部产生极化分子有序排列,从而影响到原来的极化程度。后两种原因也可能导致这种现象的产生,它们可以减少或者增加原来的极化程度,在分析讨论时也进行了考虑。

## 5 结 论

1) 通过运用高能量密度的脉冲激光作用在 PZT 压电薄膜上,找到薄膜破坏的允用激光能量密度阈值为  $1.5287 \times 10^2 \text{ J/cm}^2$ 。

2) 测量激光作用前后 PZT 压电薄膜的性能,发现经过能量密度为  $19.89 \text{ J/cm}^2$  的激光作用后, PZT 压电薄膜的铁电性能发生变化,表现在剩余极化强度  $P_r$  的明显变小,在  $6 \text{ V}$  时由  $32.699 \mu\text{C/cm}^2$  降低为  $26.316 \mu\text{C/cm}^2$ , 衰减率为  $19.5\%$ ; 矫顽电场变化不大,保持在  $38.396 \text{ kV/cm}$ ; 疲劳性能存在差异,经激光作用后,薄膜疲劳性能较未作用时稳定,衰减率减低。在循环  $1.75 \times 10^9$  次时,  $P_r$  衰变率由  $44.3\%$  变为  $34.7\%$ 。

3) 分析这种现象产生的原因,得出激光热作用影响压电薄膜材料内部的极化分子和缺陷的运动是使剩余极化强度降低的确定原因。

致谢 衷心感谢中国科学院上海硅酸盐研究所唐新桂老师给予的帮助。

### 参 考 文 献

- G. H. Haertling. Ferroelectric ceramics: history and technology [ J ]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82**( 4 ) 797 ~ 818
- Cheng Jinrong, Xu Dong, Meng Zhongyan. Spontaneous polarization and piezoelectric responses of PZT thin films [ J ]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2000, **14**( 4 ) 397 ~ 400  
程晋荣, 徐东, 孟中岩. 锆钛酸铅(PZT)薄膜的自发极化与压电响应 [ J ]. *材料研究学报*, 2000, **14**( 4 ) 397 ~ 400
- X. G. Tang, A. L. Ding, Y. Ye *et al.*. Preparation and characterization of  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  thin films by a simple Sol-Gel process [ C ]. *Mechanics and Material Engineering for Science and Experiments*, New York: Science Press, 2001. 247 ~ 250
- Liu Dage, Zhang Hongxi, Wang Zhong *et al.*. Research progress on preparation and fatigue properties of sol-gel derived PZT thin films [ J ]. *Piezoelectrics & Acoustooptics*, 1998, **20**( 4 ) 276 ~ 282  
刘大格, 张洪喜, 王中等. Sol-gel 法制备 PZT 薄膜及其抗疲劳性能研究进展 [ J ]. *压电与声光*, 1998, **20**( 4 ) 276 ~ 282
- K. C. Lee, C. S. Chan, N. H. Cheung. Pulsed laser-induced damage threshold of thin aluminum films on quartz: Experimental and theoretical studies [ J ]. *J. Appl. Phys.*, 1996, **79**( 8 ) 3900 ~ 3905
- S. S. Cohen, J. B. Bernstein, P. W. Wyatt. The effect of multiple laser pulses on damage to thin metallic films [ J ]. *J. Appl. Phys.*, 1992, **71**( 2 ) 630 ~ 637
- Seung-Hyun Kim, Dong-Joo Kim, S. K. Streiffer *et al.*. Preparation and ferroelectric properties of mixed composition layered lead zirconate titanate thin films for nonvolatile memory applications [ J ]. *J. Mater. Res.*, 1999, **14**( 6 ) 2476 ~ 2483
- Zheng Xuejun. Fracture Toughness and the Failure Mechanism of Piezoelectric Thin Film Induced by Laser Heating [ D ]. *PhD thesis, Xiangtan University*, 2002. 88; 106 ~ 107  
郑学军. 压电薄膜的断裂韧性及激光作用下的破坏机制 [ J ]. 湘潭大学博士学位论文, 2002. 88; 106 ~ 107
- Qiu Pingsun, Luo Weigen, Ding Aili. Imprint properties of yttrium modified PZT thin films [ J ]. *Journal of Inorganic Materials*, 2001, **16**( 5 ) 928 ~ 932  
仇萍荪, 罗维根, 丁爱丽. 钇改性 PZT 薄膜的极化印刻研究 [ J ]. *无机材料学报*, 2001, **16**( 5 ) 928 ~ 932
- Hu Jianping, Chen Mei, Fu Xiongying *et al.*. Relation between laser damage and defects of  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  HR coatings [ J ]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2001, **13**( 5 ) 529 ~ 532  
胡建平, 陈梅, 付雄鹰等.  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  高反射膜的缺陷及其激光损伤 [ J ]. *强激光与粒子束*, 2001, **13**( 5 ) 529 ~ 532
- S. Pöykkö, D. J. Chadi. Dipolar defect model for fatigue in ferroelectric perovskites [ J ]. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **83**( 6 ) : 1231 ~ 1234
- Zhang Lintao, Ren Tianling, Liu Litian *et al.*. Interface and surface studies of silicon-based PZT thin films [ J ]. *Piezoelectrics & Acoustooptics*, 2000, **22**( 5 ) 316 ~ 318  
张林涛, 任天令, 刘理天等. 硅基 PZT 铁电薄膜的界面和表面研究 [ J ]. *压电与声光*, 2000, **22**( 5 ) 316 ~ 318
- Meng Xiangwang, Li Yan, Ou Jiaming *et al.*. A study about the optical radiation press on corpuscule by laser microbeam [ J ]. *Laser Journal*, 2001, **22**( 2 ) : 15 ~ 18  
孟祥旺, 李岩, 欧家鸣等. 激光微束光场辐射压力对微粒子的作用 [ J ]. *激光杂志*, 2001, **22**( 2 ) : 15 ~ 18