

文章编号: 0258-7025(2008)09-1384-04

脉冲激光沉积技术沉积温度对 PZT/LSAT 薄膜生长取向的影响

朱 杰^{1,2} 谢 康¹ 张 辉² 胡俊涛² 张鹏翔²

(¹ 电子科技大学宽带光纤传输与通信网技术教育部重点实验室, 四川 成都 610054)
² 昆明理工大学光电子新材料研究所, 云南 昆明 650051)

摘要 采用固相法分别制备了标准摩尔配比和铅过量 10% 的两种靶材, 并利用脉冲激光沉积技术 (PLD) 在镧锆铝钽 (LaSrAlTaO₃, LSAT) 单晶衬底上成功制备了锆钛酸铅 (Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O₃, PZT) 铁电薄膜, 在 550~750 °C 沉积温度范围内研究了 PZT 薄膜的生长取向和铅含量对薄膜生长取向的影响。利用 X 射线衍射 (XRD) 仪和原子力显微镜 (AFM) 表征了薄膜生长取向和表面形貌。XRD 测量表明在标准摩尔配比情况下薄膜生长从 550 °C 近似 *c* 轴取向逐渐过渡到 750 °C 近似 *a* 轴取向, 而在铅过量情况下薄膜生长取向无明显过渡性变化; AFM 测量表明 PZT 薄膜在近似 *c* 轴和 *a* 轴生长情况下, 表面均方根 (RMS) 粗糙度分别为 16.9 nm 和 13.7 nm, 而在混合生长无择优取向的情况下, 薄膜表面均方根粗糙度达到 68 nm, 这可能是两种取向竞争生长的结果。

关键词 薄膜; 铁电薄膜; 薄膜取向; 脉冲激光沉积; X 射线衍射; 原子力显微镜

中图分类号 O 484 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL20083509.1384

Influence of Deposition Temperature on Growth Orientation of PZT/LSAT Thin Film

Zhu Jie^{1,2} Xie Kang¹ Zhang Hui² Hu Juntao² Zhang Pengxiang²

¹ Key Laboratory of Broadband Optical Fiber Transmission of Communication Networks, Ministry of Education, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu, Sichuan 610054, China

² Institute of Advanced Materials for Photoelectronics,

Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650051, China

Abstract Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O₃ (PZT) ferroelectric thin films are grown by pulsed laser deposition (PLD) on LaSrAlTaO₃ (LSAT) single crystal substrates from sintered targets of Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O₃ and Pb_{1.1}(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O₃ (excessive 10%-Pb) with variable temperature of 550~750 °C, respectively. The pattern observed by X-ray diffraction (XRD) indicates that the orientation of thin film growth transits from approximate *c*-axis at 550 °C to approximate *a*-axis at 750 °C gradually in the no-excessive situation. But in the lead excessive situation, the thin film growth has no obvious transition change. Surface morphology measured by atomic force microscopy (AFM) demonstrates that the root-mean-square (RMS) roughnesses are 16.9 nm and 13.7 nm respectively when the PZT films are grown of approximate *c*-axis and *a*-axis. But in the mixed growth orientation, the RMS roughness was about 68 nm due to the competition growth.

Key words thin films; ferroelectric thin films; thin film orientation; pulse laser deposition; X-ray diffraction; atomic force microscopy

收稿日期: 2007-11-26; 收到修改稿日期: 2008-01-12

基金项目: 国家自然科学基金(60588502)资助项目。

作者简介: 朱 杰(1983—), 男, 云南人, 硕士研究生, 主要从事铁电材料的研究。E-mail: z5_zj@163.com

导师简介: 谢 康(1965—), 男, 四川人, 教授, 博士生导师, 主要从事光孤子通信、非线性光学的研究。

张鹏翔(1942—), 男, 辽宁人, 教授, 博士生导师, 主要从事强关联材料的研究。E-mail: pxzhang@iampe.com

1 引 言

铁电薄膜材料具有优良的铁电、压电、热释电及非线性光学特性,在微电子学、光电子学、集成光学和微机械学等领域有着重要的和潜在的应用,是制备薄膜电容器、铁电存储器件等的理想材料^[1]。特别是以铁电薄膜作存储介质的铁电存储器件具有非易失性、高速度、高密度、可与半导体 Si 或 GaAs 集成电路兼容等特点而得到广泛研究。钙钛矿型结构的锆钛酸铅 ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, PZT) 系列铁电材料具有非致冷、易于与半导体技术集成的特点,成为微机电系统 (MEMS)^[2,3] 和非挥发性铁电随机存储器 (FERAM) 的极具潜力的材料^[4,5]。最近钙钛矿材料的激光诱导热电效应 (LITV) 成为研究的热点^[6,7],铁电材料也有可能出现这一效应,因此生长此类薄膜控制取向是很有意义的。

直接在 Si 等半导体表面生长铁电薄膜会和半导体界面发生严重的截面反应和界面态^[8,9],影响器件性能。在半导体和铁电薄膜之间生长一层绝缘过渡层可以解决以上问题。目前 PZT 材料的器件应用受到很多研究者的关注,工艺也比较成熟,选择的靶材成分也各不相同^[10~12]。本文从沉积工艺方面研究了不同温度下薄膜的生长择优取向问题和铅含量对薄膜取向的影响,并对不同择优取向生长情况下的微观结构做了一定的测量分析。

2 实 验

脉冲激光沉积 (PLD) 技术薄膜制备系统如图 1 所示。准分子脉冲激光器为德国 Lambda Physik 公司制造的 LPX300I 型激光器,输出激光波长为 248 nm,重复频率在 1~50 Hz 可调,激光能量最大为 1.2 J,工作气体为 KrF。出射激光经透镜聚焦后打在自转的靶材上,将靶材成分溅射到对面衬底,在

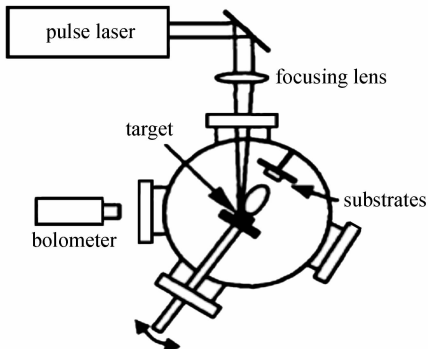


图 1 PLD 沉积系统示意图

Fig. 1 Pattern of PLD deposition system

合适的工艺条件下在衬底上沉积形成薄膜。

实验采用的激光重复频率为 5 Hz,激光能量为 400 mJ。采用镧锶铝钽 (LaSrAlTaO_3 , LSAT) 单晶衬底,为立方结构,晶格常数为 0.386 nm,与 PZT 晶格参数失配度大约为 3%,满足薄膜沉积要求。在真空度达到 1×10^{-4} Pa 时充入氧气,达到沉积氧压 100 Pa,沉积时间为 10 min,沉积完成后采用 5000 Pa 的氧压原位退火 30 min,再逐步降至室温取出样品,降温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

由于 Pb 的挥发,制备了 Pb 的摩尔分数过量 10% 和不过量的两种 PZT 靶材用于对比。本实验核心是在固定沉积氧压和沉积时间等其他参数的条件下,大范围改变薄膜生长温度 ($550 \sim 750^\circ\text{C}$, 每 30°C 为一个单位),研究 PZT 薄膜在 LSAT 衬底上的生长温度条件和 Pb 对 PZT 薄膜生长的影响。薄膜的微观分析采用了北京大学仪器厂生产的 BD3200 型 X 射线衍射仪 (XRD) 和美国 Veeco 公司生产的 D3100 型原子力显微镜 (AFM)。

3 结果与讨论

不同组分含量的 PZT 系统在室温下的相位图如图 2 所示,MPB 为准相位边界^[13]。当 Zr_x 的摩尔分数 $x = 0.3$ 时 PZT 为四方相结构。采用 PLD 技术沉积薄膜当沉积温度低于 500°C 时呈现焦绿石相。随着温度的升高,焦绿石相逐渐过渡到平衡的钙钛矿相,在 600°C 左右可以形成高织构的钙钛矿单一相^[14,15]。选择了从 $550 \sim 750^\circ\text{C}$ 的大范围温度区间进行薄膜沉积,基本上都能够形成单一的钙钛矿结构。

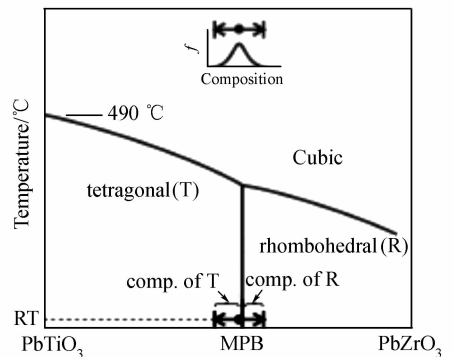


图 2 室温下 PZT 系统的相位图

Fig. 2 Phase diagram of PZT system at room temperature

表 1 给出了 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ 靶材制备的薄膜 A 样品和 $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ 靶材制备的薄膜 B 样品的沉积工艺条件。图 3(a) 为 PZT 薄膜 A 样品的 XRD 图谱,图 3(b) 为 PZT 薄膜 B 样品的 XRD 图谱。

表 1 PZT 薄膜 A,B 样品的制备条件

Table 1 Preparation condition of PZT thin films — A, B samples

Thin film	A	B
Pb content	Standard	Excessive 10%-Pb
Laser frequency /Hz		5
Laser energy /mJ		400
Deposition O ₂ pressure /Pa		100
Deposition temperature /°C		500~750
Deposition time /min		10
Annealling temperature	In situ annealling	
Annealling O ₂ pressure /Pa		5000
Annealling time /min		30

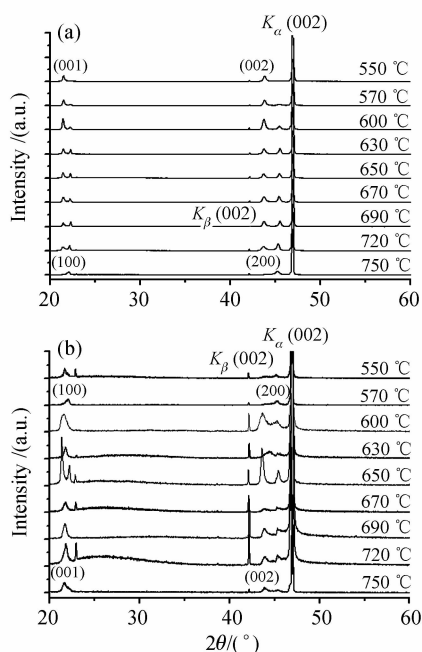


图 3 PZT 薄膜 A 样品(a)和 B 样品(b)的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of PZT thin films A sample (a) and B sample (b)

所用的 LSAT 衬底为单一 c 轴取向的单晶衬底,在 550 °C 时出现 $(00l)$ 的衍射峰,近似形成 c 轴单一取向择优生长,近似外延生长。但是在更高的沉积温度下, $(h00)$ 和 $(00l)$ 衍射峰混合出现, a 轴取向和 c 轴取向混合生长,逐步由 c 轴取向生长逐步过渡到 a 轴取向生长,当沉积温度达到 750 °C 时, $(h00)$ 衍射峰占明显优势, $(00l)$ 的衍射峰几乎消失,近似形成 a 轴单一取向择优生长。在其他钙钛矿结构的材料中也发现了类似的现象^[16~19],目前尚无合理的解释。从原子核的临界结合能角度考虑,可能是沿择优生长的方向临界结合能低,易于薄膜的生长^[20],也有可能是薄膜和衬底之间的晶格失配引起的^[21]。

对于铅过量的情况,图 3(b)中由布拉格衍射公

式算出薄膜仅有 $(h00)(h = 1, 2, 3, \dots)$ 和 $(00l)(l = 1, 2, 3, \dots)$ 的衍射峰,峰位与图 3(a)的计算结果相当吻合,说明铅过量和不过量情况下在 550~750 °C 的温度区间内都形成了很好的钙钛矿相位,焦绿石相位几乎为零。薄膜沿 a 轴取向和 c 轴取向混合生长,从 550 °C 逐渐过渡到 750 °C 薄膜取向并无明显变化,而且衍射峰的强度与图 3(a)相比也明显较弱,说明 Pb 的过量并不利于 PZT 薄膜的择优取向生长。

在 PZT 薄膜 A 样品中,对 550 °C 下薄膜 c 轴和 750 °C 下薄膜 a 轴取向生长及 650 °C 时两种取向混合生长的情况做了 AFM 分析,图 4(a), (b), (c) 分别为薄膜表面三维照片。

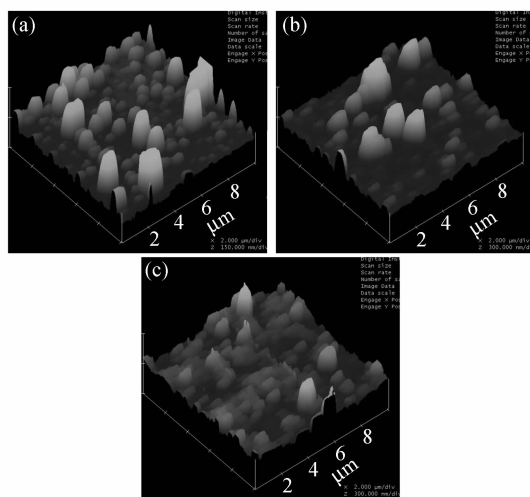


图 4 PZT 薄膜 A 样品中沉积温度为 550 °C (a), 650 °C (b) 和 750 °C (c) 的 AFM 三维图

Fig. 4 AFM three-dimensional chart of PZT thin film-A sample on different deposition temperatures at 550 °C (a), 650 °C (b) and 750 °C (c)

PZT 薄膜在低温下 c 轴择优取向,薄膜表面均方根(RMS)粗糙度在 16.9 nm 左右,薄膜 a 轴择优取向情况下,薄膜均方根粗糙度在 13.7 nm 左右,而对于 a 轴和 c 轴混合生长的情况下颗粒的均匀度最差,其均方根粗糙度达到了 68 nm。可见,PZT 薄膜在 c 轴择优取向生长和 a 轴择优取向生长的两种情况下,薄膜表面粗糙程度相差不大,然而当两种取向生长都存在的情况下,表面粗糙程度大幅度增加。这可能是由于两种不同生长取向在薄膜中的竞争机制所造成的,最终导致薄膜无定向生长,粗糙度增大,也有可能薄膜和衬底之间的界面反映和薄膜在不同温度下的相结构有关^[21~23]。

4 结 论

薄膜沉积温度和铅含量对 PZT 薄膜生长的择

优取向都有影响。实验表明在铅不过量的情况下薄膜随着沉积温度的不同生长取向有明显的逐渐转变过程,从550℃下近似 c 轴取向择优生长逐渐过渡到750℃下近似 a 轴取向择优生长,目前尚无合理的解释。从原子核的临界结合能角度考虑,可能是沿择优生长的方向临界结合能低,易于薄膜的生长,也有可能是薄膜和衬底之间的晶格失配引起的。而在铅过量时薄膜择优取向无明显的过渡性变化。AFM测量表明两种择优取向薄膜表面粗糙度差别不大,分别为16.9 nm和13.7 nm,但在 a, c 轴混合生长情况下薄膜表面粗糙度达到了68 nm,这有可能是两种取向竞争生长的结果,也有可能薄膜和衬底之间的界面反映和薄膜在不同温度下的相结构有关。

参 考 文 献

- 1 Wang Weitian, Sun Yuming, Dai Zhenhong *et al.*. Third-order optical nonlinearity and preparation of Au-BaTiO₃ composite films by pulsed laser deposition [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(8):1265~1268
王伟田,孙玉明,戴振宏等. Au-BaTiO₃复合薄膜的脉冲激光沉积制备及其非线性光学效应[J]. *光学学报*, 2006, **26**(8):1265~1268
- 2 P. Khaenamkaew, S. Muensit, I. K. Bdkin *et al.*. Effect of Zr/Ti ratio on the microstructure and ferroelectric properties of lead zirconate titanate thin films [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, **102**:159~164
- 3 Weijie Dong, Xiaoguang Lu, Yan Cui. Fabrication and characterization of microcantilever integrated with PZT thin film sensor and actuator [J]. *Thin Solid Films*, 2007, **515**:8544~8548
- 4 A. Husmann, D. A. Wesner, J. Schmidt *et al.*. Pulsed laser deposition of crystalline PZT thin films [J]. *Surf. & Coatings Tech.*, 1997, **97**:420~425
- 5 Zhou Youhua, Zheng Qiguang, Yang Guang *et al.*. a -axis oriented Bi₄Ti₃O₁₂ thin films deposited on Si(111) by femtosecond laser ablation [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(6):832~836
周幼华,郑启光,杨光等. 飞秒脉冲激光沉积Si基 a 轴择优取向的钛酸铋铁电薄膜[J]. *中国激光*, 2006, **33**(6):832~836
- 6 P. X. Zhang, W. K. Lee, G. Y. Zhang. Time dependence of laser induced thermoelectric voltages in La_{1-x}Ca_xMnO₃ and YBaCuO_{1- δ} thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**:4026~4028
- 7 P. X. Zhang, G. Y. Zhang, H. J. Wu *et al.*. Time constant of laser-induced thermoelectric voltage device made by LaCaMnO₃, YBaCuO_{1- δ} and LaSrCoO₃ thin films [J]. *Transactions of the Material Research Society of Japan*, 2004, **29**(4):1423~1426
- 8 Wan Qing, Wang Lianwei, Xing Shuo *et al.*. Growth of high quality PZT thin film with Al₂O₃ buffer layer by pulsed laser deposition [J]. *Journal of Functional Materials and Devices*, 2002, **8**(2):128~132
万青,王连卫,邢朔等. 以Al₂O₃为过渡层脉冲激光法制备PZT铁电薄膜[J]. *功能材料与器件学报*, 2002, **8**(2):128~132
- 9 S. B. Xiong, Z. G. Liu, X. Y. Chen. Highly (100) textured growth of transparent PLT ferroelectric thin films by pulsed laser deposition [J]. *Materials Letters*, 1995, **25**:213~216
- 10 Wang Hua, Yu Jun, Wang Yunbo *et al.*. Studies on fabrication and properties of PZT thin films by PLD at low temperature [J]. *Journal of Functional Materials*, 2001, **32**(3):250~253
王华,于军,王耘波等. 低温制备Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃铁电薄膜及其性能研究[J]. *功能材料*, 2001, **32**(3):250~253
- 11 Zhong Chaowei, Wang Hongbing, Peng Jiagen *et al.*. Investigation on Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O₃ pyroelectric thin film materials [J]. *J. Infrared Millim. Waves*, 2005, **24**(6):405~408
钟朝位,汪红兵,彭家根等. Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O₃热释电薄膜材料研究[J]. *红外与毫米波学报*, 2005, **24**(6):405~408
- 12 Deng Shuifeng, Yang Jiantao, Zheng Xuejun. Residual stress in Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ ferroelectric thin films prepared by pulsed laser deposition [J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(12):1693~1698
邓水凤,杨建桃,郑学军. 脉冲激光沉积法制备的PZT铁电薄膜的残余应力[J]. *中国激光*, 2005, **32**(12):1693~1698
- 13 Young-Hwan Han, Makoto Ishii, Naofumi Uekawa *et al.*. Preparation of homogeneous Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ by a rapid-quenching technique and its composition fluctuation [J]. *Scripta Mater*, 2007, **56**:9~12
- 14 Yan Zhi, Zheng Xuejun, Zhou Yichun. Change of PZT thin films ferroelectric properties induced by laser beam thermal shock [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(2):210~214
言智,郑学军,周益春. 激光热冲击引起PZT压电薄膜铁电性能的变化[J]. *中国激光*, 2004, **31**(2):210~214
- 15 Zhao Yafan, Chen Chuanzhong, Song Mingda. Research status of the technical parameters of the pulsed laser deposited ferroelectric thin films [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2007, **36**(2):175~178
赵亚凡,陈传忠,宋明大. PLD制备铁电薄膜工艺参数的研究现状[J]. *红外与激光工程*, 2007, **36**(2):175~178
- 16 Sung-Min Kim, Sang Yeol Lee. Characterization of YBCO superconducting films fabricated by pulsed laser deposition [J]. *Thin Solid Films*, 1999, **355**:461~464
- 17 A. Morimoto, K. Asada, T. Minamikawa. Effect of hot filament on preparation of YBCO superconducting films by pulsed laser ablation in nitrous oxide gas [J]. *Thin Solid Films*, 2001, **395**:51~54
- 18 M. Branesco, A. Vailionis, J. Huh *et al.*. AFM and complementary XRD measurements of in situ grown YBCO films obtained by pulsed laser deposition [J]. *Applied Surface Science*, 2007, **253**:8179~8183
- 19 Zheng Changda, Wang Li, Fang Wenqing *et al.*. The growth and properties of ZnO film grown on Si(111) substrate with AlN buffer by MOCVD [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(3):463~466
郑畅达,王立,方文卿等. ZnO/AlN/Si(111)薄膜的外延生长和性能研究[J]. *光学学报*, 2006, **26**(3):463~466
- 20 S. Funaki, Y. Yoshida, Y. Ichino *et al.*. Enhancement of dislocation density in YBa₂Cu₃O_y thin films prepared by low temperature growth technique [J]. *Physica C*, 2007, **463**:644~648
- 21 K. S. Hwanga, T. Manabe, T. Nagahama *et al.*. Effect of substrate material on the crystallinity and epitaxy of Pb(Zr,Ti)O₃ thin films [J]. *Thin Solid Films*, 1999, **347**:106~111
- 22 Z. Brankovic, G. Brankovic, J. A. Varela. Microstructural investigation of the PZT films prepared from the suspension of nanocrystalline powders [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, **24**:1945~1948
- 23 T. J. Zhu, X. B. Zhao, L. Lu. Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃/TiNi multilayered heterostructures on Si substrates for smart systems [J]. *Thin Solid Films*, 2006, **515**:1445~1449