

文章编号: 1005-8893(2001)02-0001-04

二氧化锡衬底上 Sol-Gel PLT 膜的性能研究^{*}

李金华¹, 袁宁一¹, 李 坤², 汤国英², 陈王丽华²

(1. 江苏石油化工学院 功能材料实验室, 江苏 常州 213016; 2 香港理工大学, 九龙 香港)

摘要: 用 Sol-Gel 钛酸镭铅 (PLT) 溶胶, 在 CVD 法沉积生成的二氧化锡/玻璃衬底上旋转涂胶成膜。经快速热退火 (RTA) 处理后, 用 X 射线衍射 (XRD) 测试了膜的结晶取向, 用 RT66A 测试了膜的电学性能。结果表明, Sol-Gel PLT 膜在 SnO_2 衬底上能正常结晶, 结晶温度与在 Pt 衬底上一致, 结晶取向以 $\langle 100 \rangle$ 为主取向。10 V 时, SnO_2 衬底上厚度为 $0.56 \mu\text{m}$ 的 PLT 膜的漏电约为 $5.6 \times 10^{-7} \text{A/mm}^2$, 比 Pt 衬底上同等厚度的 PLT 膜高约一个数量级。膜的剩余极化强度 $P_r = 24 \mu\text{C/cm}^2$, 比 Pt 衬底上的高。PLT/ SnO_2 的疲劳特性优于 PLT/Pt 结构。

关键词: PLT 薄膜; 氧化物电极; 溶胶-凝胶法

中图分类号: TN 384; TB 43; O 484.1; O 484.4

文献标识码: A

各种存储器件是电子计算机及许多自动化设备和仪表的关键部件, 随着现代科学技术特别是信息技术的发展, 对存储器的要求也越来越高。铁电材料作为一类具有高介电常数、自发极化、且激化矢量可以在外电场作用下反转的电介质材料, 在新型存储器的研制中具有特殊的优势。它的剩余极化的两个状态可与存储器的 0 和 1 状态对应, 且随外场的改变可以方便地反转、读写、或清除。所以利用铁电薄膜的高介电常数、铁电特性可研制高密度非挥发性动态随机存储器 (DRAM)、静态随机存储器 (SRAM)。这些铁电存储器 (FERAM) 与目前使用的 EEPROM 等比较, 具有非挥发性、抗辐照、低成本、低功耗、高开关速度等许多优点^[1]。

铁电存储器的性能主要由铁电薄膜电容的性能决定。而电容的电极对铁电电容的性能, 特别是对铁电薄膜的成核、结晶取向和疲劳特性有重要影响。为了获得高取向的外延铁电膜, 常采用晶格常数相匹配的 MgO 、 SrTiO_3 、 LaNiO_3 ^[2] 等单晶衬底。而 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底则是最常用的下电极结构。在其上可获得多晶结构的铁电膜。研究表明, 若用 RuO_2 ^[3]、 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ ^[4]、 $\text{Yb}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}\text{O}_{7-x}$ ^[5] 等导电氧化物多晶膜作下电极, 可以较好地提高铁电电

容的疲劳性能。

SnO_2 是重要的透明导电氧化物, 它有低的电阻率和好的高温稳定性, 且制备容易、成本低, 通常被用作光学透明电极。我们以它为衬底, 用旋转涂膜法在其上制备了 Sol-Gel PLT 薄膜。测试了它的结晶性能和电学特性, 并与在 Pt 衬底上生长的同类薄膜作对比。下面将简要介绍实验方法和结果。

1 实验方法

1.1 PLT 溶胶制备

以 La_2O_3 和乙酸酐反应制备乙酸镭, 经重量法分析纯度大于 99.98%。将乙酸镭和无水乙酸铅溶于乙二醇单甲醚, 蒸出少量溶剂, La_2O_3 和乙酸酐反应制备乙酸镭。接着, 加入钛酸丁酯, 搅拌均匀。然后, 加入适量 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF), 加热回流, 并鼓入潮湿空气进行水解。最后, 将所得的溶胶用砂芯漏斗过滤, 除去灰尘粒子, 得淡黄色清亮的 PLT ($\text{Pb/La} = 83/17$) 溶胶。溶胶浓度可根据需要用乙二醇单甲醚稀释。

^{*} 收稿日期: 2001-03-02

作者简介: 李金华 (1943-), 男, 江苏常州人, 研究员, 主要从事功能材料及微电子器件方面的研究。

1.2 样品制备

PLT 膜的衬底采用 SnO_2 /光学玻璃和 $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 复合结构。 SnO_2 膜的厚度为 35 nm, 用 CVD 法生成。用 Hall 测试仪测得 SnO_2 薄膜的方块电阻为 $142.5 \Omega/\square$, 对应的电阻率约 $5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 。在 700°C 的氧气氛和氮气氛下作 30 分烘烤, 电阻率的变化小于 20%。X 射线衍射测试表明, 这种导电氧化物薄膜是多晶薄膜。其 XRD 谱如图 1 所示。 $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2$ 结构的厚度为 80 nm/20 nm/500 nm, 用高真空多靶射频溅射制备。X 射线衍射 (XRD) 分析表明, 这种 Pt 的结构为 $\langle 111 \rangle$ 取向。

PLT 薄膜用多次旋转涂膜在超净室完成。溶液浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 转速 3 000 转/分, 时间 40 秒。Sol-Gel 湿膜的热处理用灯光加热式快速热处理设备 (RTP) 在氧气氛中分三步完成, 然后经 150°C , 5 min + 400°C , 5 min + ($580 \sim 650$) $^\circ\text{C}$, 5 min 的热处理, 得到结晶良好的多晶 PLT 薄膜。在 SnO_2 /光学玻璃和 $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 两种衬底上的 PLT 薄膜厚度分别为 $0.56 \mu\text{m}$ 和 $0.4 \mu\text{m}$ 。厚度差别的原因是试图得到漏电流差不多的薄膜, 以便于性能测试。为了得到铁电电容, 对上述薄膜样品作适当清洗并烘干, 用带孔掩模板遮蔽, 蒸发沉积 100 nm 厚的 Au 作上电极, 最后在 350°C 的 N_2 中退火 15 分钟, 就制成了铁电电容样品。

1.3 性能测试

对不同衬底上的 PLT 薄膜作了 X 射线衍射分析, 以确定其在不同温度下的结晶情况。对两种衬底上的薄膜都蒸发沉积金作上电极, 形成铁电电容样品, 并在 RT66A 上作了电滞回线、剩余极化、漏电性能、有效介电常数、和疲劳性能测试。

2 结果与讨论

图 1、图 2 分别是 PLT 薄膜在 SnO_2 /光学玻璃和 $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 两种衬底上的 XRD 谱。图 3、图 4 分别是两种衬底上的 PLT 薄膜的电滞回线、开关特性。图 5 是 $\text{Au}/\text{PLT}/\text{SnO}_2$ 和 $\text{Au}/\text{PLT}/\text{Pt}$ 电容的疲劳特性测试结果。图 6 显示了疲劳测试前后由于漏电引起的电滞回线变形。

成膜所用的两种衬底都为多晶, Pt 是以 $\langle 111 \rangle$ 为主取向的多晶。光学玻璃上 CVD 法制备

的 SnO_2 膜为随机取向, $\langle 110 \rangle$ 衍射峰稍强。Pt 的晶格常数为 $a_0 = 0.39231 \text{ nm}$ 。 SnO_2 具有四方金红石结构^[9] 的晶格常数为 $a = b = 0.4737 \text{ nm}$, $c = 0.3185 \text{ nm}$ 。C 轴取向的 PLT 薄膜具有钙钛矿结构, 它的晶格常数为^[7] $a = 0.3899 \text{ nm}$, $c = 0.4154 \text{ nm}$ 。从图 1, 图 2 可见, Sol-Gel PLT 在这两种衬底上都能很好结晶。且晶向都以 $\langle 100 \rangle$ 取向为最强。由此可见, 与形成外延膜不同, 衬底的晶格参数匹配对形成随机取向的多晶薄膜并非特别重要。以 $\langle 100 \rangle$ 为主取向可能是由于该取向的表面能较低, 结晶时具有相对较高的竞争优势。另外, 也有 Pb/La 为 83/17 的 PLT 薄膜最适合形成 $\langle 100 \rangle$ 取向膜的报道^[8,9]。但是, 从膜结晶时的 XRD 谱线可见, Sol-Gel PLT 在晶格参数较匹配的 Pt 衬底上比较容易结晶, 当温度到达 580°C 时结晶已相当充分, 而在晶格参数差别较大的 SnO_2 衬底上, 要使膜获得充分的结晶, 温度必须升到 630°C 左右。从图 3 的电滞回线和图 4 的开关特性可见, 在两种衬底上的 PLT 膜都有较高的剩余极化强度。Pt 衬底上的 PLT 膜, 在外场从 3 V 增加到 4 V 时, 剩余极化强度几乎从零达到饱和, 体现了极好的开关特性。在 SnO_2 上的开关性能则稍差。这可能说明, 由于 Pt 衬底与膜的晶格常数较匹配, PLT 多晶膜与衬底电极间的应力小, 在其上成核时晶粒大小均匀, 且大部分铁电畴为可转向畴, 从而在外电场下产生了良好的转向特性。与此相比, SnO_2 上的 PLT 膜的开关特性较差, 可能是因为 SnO_2 与 PLT 的晶格失配, 造成了膜与衬底间有较大的应力, 从而影响膜在结晶时成核的均匀性, 进而影响其开关特性。

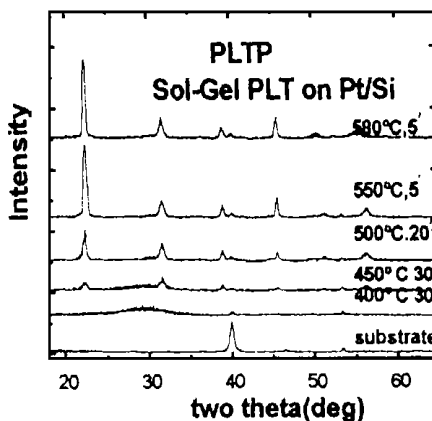


图 1 Sol-Gel PLT 在 $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 衬底的 XRD 图谱

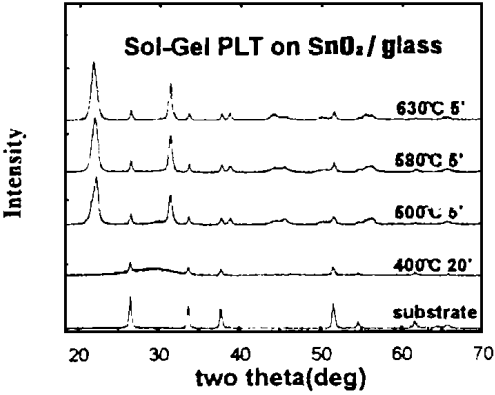


图2 PLT 在 SnO₂/glass 上的 XRD 谱

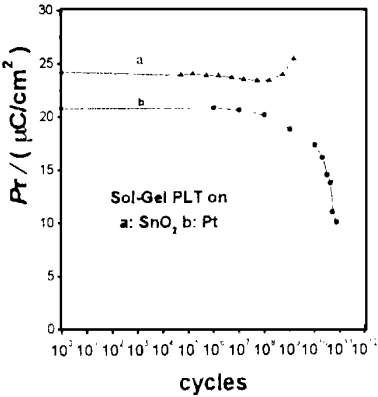


图5 不同衬底上 PLT 膜的疲劳性能

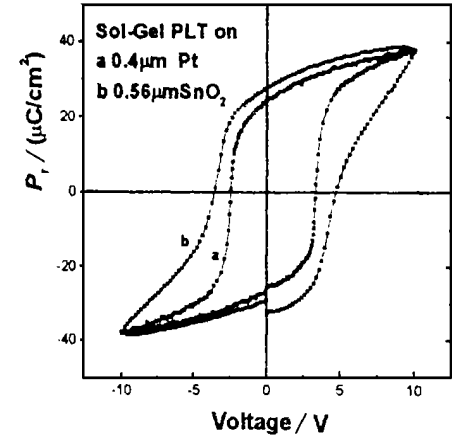


图3 不同衬底上 PLT 膜的电滞回线

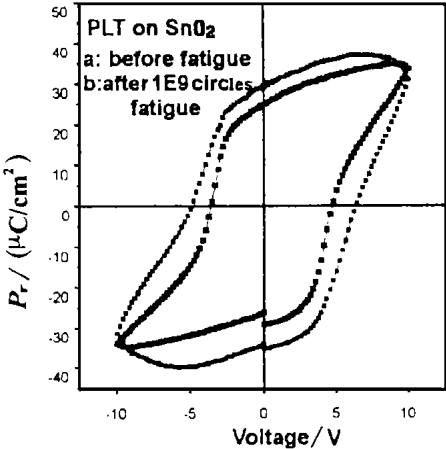


图6 1E9 次循环前后的电滞回线

成导电或半导电的枝状结构，通过屏蔽外电场和接触短路，造成铁电薄膜的疲劳和失效。用 RuO₂、LSCO 或 YBCO 等导电氧化物作电极，可以不产生由氧空位引起的界面层，从而提高疲劳性能。在上述氧化物电极上的实验证明，确实可有效提高铁电膜的疲劳性能。在我们的实验中对不同衬底上 PLT 膜的疲劳测试表明，在 SnO₂ 透明氧化物电极上的 PLT 膜的疲劳性能比在 Pt 上要好多，图 5 显示了 Sol-Gel PLT 膜在两种衬底上的疲劳特性。而在 SnO₂ 上的疲劳曲线已去除开始 30 秒内（约 1E6 次循环）的疲劳，该期间 Pr 大约减小不到 10%。在 SnO₂ 上的测试在 RT66A 上直接完成，Pt 上的测试由于时间很长，外接了频率为 1 MHz 的信号源。图中，在 SnO₂ 上的疲劳曲线尾部的上翘是由于疲劳测试前后，膜的漏电使 P-E 曲线变形，造成 Pr 增大的假象（图 6）。根据 PLT 膜在 SnO₂ 上的疲劳性能，并考虑到上述结果是对 Au/PLT/ITO 样品，用 Au 作上电极必定会对疲劳有

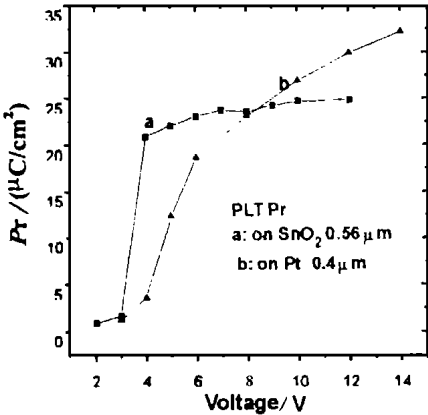


图4 不同衬底上 PLT 膜的开关特性

铁电薄膜的疲劳性能与铁电膜的种类、电极、界面和膜中应力、空间电荷、铁电畴结构等许多因数有关。一般认为，Pt 或 Au 做下电极容易疲劳的原因是下电极与铁电薄膜界面有一层厚约 20 nm 的低介电常数界面层，它由氧空位产生。当铁电膜的极化不断反转时，氧空位从电极向膜内生长，形

影响。所以,可以预料 $\text{SnO}_2/\text{PLT}/\text{SnO}_2$ 结构的疲劳性能会更好些。

3 结 论

在 SnO_2 氧化物衬底上的成膜试验和对 Sol—Gel PLT 膜的性能测试结果表明,用 SnO_2 导电氧化物作铁电薄膜的下电极,可在其上很好成膜,膜的剩余极化强度比在 Pt 上大,疲劳性能也有较大提高,但开关特性稍差,漏电比在 Pt 衬底上高约一个数量级。实验证明, SnO_2 薄膜,是一种具有实际应用价值的铁电薄膜电极材料。

参考文献:

[1] Jones R E, Maniar P D J, Moazzami R, et al. Ferroelectric Non-volatile Memories for Low Voltage Low-power Applications [J]. Thin Solid Films, 1995, 270: 584.
[2] Chen Ming-Sen, W Tai-Bor, Wu Jenn-Ming. Effect of Textured LaNiO_3 Electrode on the Fatigue Improvement of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ Thin Films [J]. Appl Phys Lett, 1996, 66 (10): 1 430.

[3] Law C W, Tong K Y, Li Jinhua, et al. Effect of Oxygen Content and Thickness of Sputtered RuO_x Electrodes on the Ferroelectric and Fatigue Properties of Sol—Gel PZT Thin Films [J]. Thin Solid Films, 1999, 354: 162.
[4] Wang Fan, Uusimäki A, Leppavuori S. Preparation of a $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3/\text{PbZr}_{0.56}\text{Ti}_{0.44}\text{O}_3/\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ multilayer structure on SrTiO_3 $\langle 100 \rangle$ and LaAlO_3 $\langle 100 \rangle$ Substrates Using the Sol—Gel Method [J]. Appl Phys Lett, 1995, 67 (12): 1 692.
[5] Zomorodian A R, Liu H, Wu N J, et al. High Temperature Polarization of Retention of a $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Memory Cell [J]. Appl Phys Lett, 1996, 69 (12): 1 789.
[6] Hartnagel H L, Dauwar A L, Jain A K, et al. Semiconducting Transparent Thin Films [M]. London: Institute of Physics Publishing, 1995. 85—101.
[7] Rossetti G A Jr, Cross L E, Cline J P. Structural Aspects of the Ferroelectric Phase Transition in Lanthanum—substituted Lead Titanate [J]. J Materials Science, 1995, 30: 24.
[8] Tominaga K, Miyajima M, Sakashita Y, et al. Preparation of C—axis—oriented PLT Thin Films by the Metalorganic Chemical Vapor Deposition Method [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1990, 29 (10): 1 874.
[9] Feng Z C, Kwak B S, Eybil A, et al. Raman Scattering and X—ray Diffraction Investigation of Highly Textured $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ Thin Films [J]. Appl Phys Lett, 1994, 64 (18): 2 350.

Ferroelectric Properties of Sol—Gel PLT Films on Tin—oxide Electrodes

LI Jin—hua¹, YUAN Ning—yi¹, LI Kun², K. Y. Tong², H. L. W. Chan²

(1. Functional Materials Lab., Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China;
2. Hong Kong Polytechnic University, Kowloon, Hong Kong)

Abstract: Sol—gel ferroelectric thin films of PLT ($\text{Pb}/\text{La}=83/17$) were prepared by spin coating on Tin oxide substrate formed by chemical vapor deposition (CVD). The properties of PLT film after rapid thermal annealing (RTA) were tested by X—ray diffraction (XRD) for orientation of crystallization, and by ferroelectric tester RT66A for electrical characteristics. The results show that sol—gel PLT can be crystallized normally on SnO_2 substrate. The main texture of PLT on SnO_2 is $\langle 100 \rangle$, and the temperature of crystallization is higher than that on Pt substrate. The leakage current density of 0.56 μm thick sol—gel PLT film on SnO_2 is about 5.6 ($10^{-7}\text{A}/\text{mm}^2$ at 10 V, about one order of magnitude higher than that of PLT on Pt substrate to equal thickness. The remnant polarization (P_r) was about $24\mu\text{C}/\text{cm}^2$, higher than PLT film on Pt. The fatigue property of sol—gel PLT on SnO_2 substrate is better than that of PLT on Pt. The SnO_2 film formed by CVD can be used as electrodes for ferroelectric application.

Key words: PLT thin film; tin oxide electrode; Sol—Gel method