

文章编号: 1673-9620 (2008) 01-0005-04

不同下电极对 Sol-Gel LiTaO₃ 薄膜性能的影响^{*}

但迪迪¹, 张德银^{1,2}, 李坤¹, 谢太斌¹, 李金华¹

(1 江苏工业学院 功能材料实验室, 江苏 常州 213164; 2 电子科技大学 机电工程学院, 四川 成都 610054)

摘要: 用醇盐制备了钽酸锂 (LiTaO₃) 溶胶, 分别在 Pt、ITO、TiN 衬底上旋转涂胶成膜。经快速热退火后, 用 X 射线衍射 (XRD) 测试了膜的结晶取向。用 PLC-100 铁电材料分析仪测试膜的铁电特性, 用 TH2818 测试薄膜的介电常数及损耗。结果表明, 3 种衬底上制备出的薄膜在 650 °C 均可达到充分结晶, 薄膜的相对介电常数约 160; 在 10 V 时, Pt、ITO、TiN 下电极上的剩余极化强度分别为 8.42、5.21 和 5.76 μC/cm²; 在 5 V 时的漏电分别为 2.71 × 10⁻⁷、9.24 × 10⁻⁷ 和 2.19 × 10⁻⁷ A/cm²; 介电损耗分别为 0.02、0.18 和 0.31。讨论了衬底对薄膜性能影响的原因。

关键词: 铁电薄膜; 钽酸锂; 电极; Sol-Gel

中图分类号: TB43; TM304.9 文献标识码: A

Effect of Different Electrodes on the Ferroelectric Properties of Sol-Gel LiTaO₃ Films

DAN Di-di¹, ZHANG De-yin^{1,2}, LI Kun¹, XIE Tai-bin¹, LI Jin-hua¹

(1. Laboratory of Functional Materials, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China; 2. School of Mechatronics Engineering, University of Electronic Science and Technology, Chengdu 610054)

Abstract: LiTaO₃ ferroelectric thin films were prepared by spin coating Sol-Gel LiTaO₃ on the ITO, Pt and TiN substrates. The properties of LiTaO₃ films after Rapid Thermal Annealing (RTA) were tested by X-ray Diffraction (XRD) for orientation of crystallization, by Radiant technology PLC-100 for ferroelectric hysteresis loops, the remnant polarization, by TH2818 for dielectric constant and loss. The results show that Sol-Gel LiTaO₃ films can crystallize well based on the three substrates above mentioned at 650 °C. Tested on 5 kHz, the relative dielectric constant and loss LiTaO₃ at 5 kHz for LiTaO₃ films on TiN substrate are about 57.8, 0.395 respectively.

Key words: ferroelectric thin film; lithium tantalite; electrode; Sol-Gel method

铁电材料具有特殊的介电、电光、声光、光折变、非线性光学、热释电和压电性能, 是一种极具实际应用价值的材料, 特别是其薄膜材料, 因较低的工作电压, 使其能够与 Si 或 GaAs 电路集成, 促进了其在微电子等诸多领域的应用。

电极材料的选择极大影响铁电薄膜的结晶取向及电学性能。由于 Pt 有高的导电性, 热及化学稳定性, 因此, Pt 是铁电薄膜研究的常用基底。它不仅使铁电薄膜容易结晶, 而且, 在溶胶热处理时, 不会在铁电薄膜与下电极 (Pt) 间形成氧化物

* 收稿日期: 2007-05-16

基金项目: 国家自然科学基金项目资助 (60572007)

作者简介: 但迪迪 (1983-), 女, 湖北荆州人, 硕士生; 通讯联系人: 李金华。

过渡层。但 LiTaO_3/Pt 由于晶格失配, 易极化疲劳, 且高昂的价格, 限制了其广泛应用。以氧化物电极取代 Pt, 生长铁电薄膜的研究取得了一定成功。研究表明, 氧化物电极可吸收氧空位以避免氧空位在铁电薄膜与电极之间累积, 可将其疲劳特性大幅改善, 此类电极如 RuO_2 ^[1] 和 ITO ^[2] 等。然而有些氧化物电极与铁电薄膜间的交互扩散, 往往反而使得漏电性质或其它电性能有劣化的情形。因此新型电极材料成为铁电电容领域的一个重要课题。

TiN 晶体属立方晶系, 其晶格常数与 LiTaO_3 接近, 具有优异的机械性能、防腐性能、导电性等, 在超硬涂层、防腐及半导体器件等方面有着广泛应用。在微电子领域中通常用作阻挡层材料。早期曾比较过 PLT 薄膜在 Pt、ITO 和 SnO_2 衬底上的电学性能^[3], 但迄今为止, 还未见有关导电氮化物薄膜, 如 TiN , 作为铁电薄膜下电极的报道。本文以自制的 TiN 薄膜为下电极材料, 用溶胶-凝胶法在其上生长 LiTaO_3 薄膜, 同时与 Pt、ITO 两种下电极材料进行比较。

1 实验

1.1 衬底/电极材料准备

衬底材料选用 3 种: Pt、ITO 及 TiN 。其中 60 nm 的 Pt 用超高真空蒸发沉积在 SiO_2/Si 基片上。在 SiO_2 与 Pt 间有 25 nm 的 Ti 隔离缓冲层, 最终形成 Pt/Ti/ SiO_2/Si 结构。Pt 为 $\langle 111 \rangle$ 取向的多晶结构。玻璃衬底上的 ITO 薄膜由 CVD 沉积制备, Sn 的含量约为 9%, 厚度约 30 nm, 它的方块电阻随氧气退火的变化已在文献 [2] 中给出, 表明 ITO 在经过 700 °C 的高温退火后, 仍具有稳定的低电阻率, 可以作为实验所用的电极材料。 TiN 衬底的制备方法为: 在 SiO_2/Si 基片上用电子束蒸发沉积厚度为 500 nm 的 Ti 膜, 将 Ti/ SiO_2/Si 基片置于快速热处理 (RTP) 设备中, 通以高纯氮 (99.999%) 作高温热处理, 热处理条件为 450 °C, 60 min + 550 °C, 30 min。将所得 TiN 薄膜在氧气氛中进行高温热处理, 目的是考察它是否能够承受薄膜制备工艺必须的氧气氛条件。经实验, 其方块电阻随氧气氛热处理的变化见图 1。由图可见, 该方法获得的 TiN 薄膜, 在氧气氛中可承受用快速退火方法制备铁电薄膜的条件。温度一般选择在 650 °C。涂膜之前, 所有衬底均在 $m(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) : m(\text{H}_2\text{O}_2) : m(\text{H}_2\text{O}) = 1.5 :$

1.5 : 5 清洗液中清洗 (80 °C, 10 min), 从溶液中取出的衬底, 用大量蒸馏水冲洗、烘干备用。

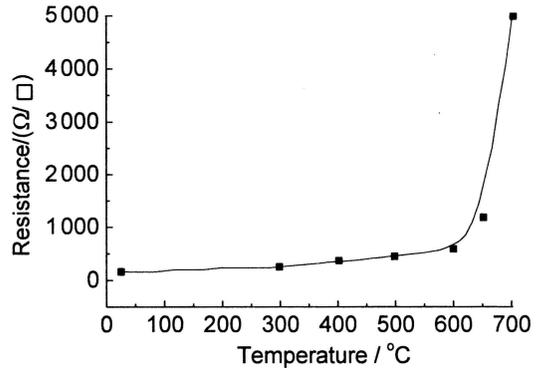


图 1 TiN 衬底的方块电阻随氧气氛处理的变化

Fig 1 The resistivity of the TiN substrate varied with the heat-treating in O_2

1.2 溶胶制备

用金属 Li 粉自制锂的醇盐 $\text{LiOC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ 。准确称取 0.1 mol $\text{LiOC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ 和 0.1 mol 乙醇钽 (纯度 99.9%, 宁夏钽业集团), 置于茄形烧瓶中, 加入乙二醇甲醚 260 mL 和少量乙酰丙酮; 用旋转蒸发仪加热回流约 1 h, 再蒸发除去少量低沸点物质 (反应生成的乙醇); 冷却后, 在干燥环境中滤除灰尘颗粒, 达到 0.4 mol/L 淡黄色溶胶, 需要时可用乙二醇甲醚稀释, 降低其浓度。

1.3 薄膜样品制备

将前述方法配制的 LiTaO_3 溶胶, 稀释成 0.2 mol/L, 旋转涂敷于衬底之上, 采用 500 r/min, 10 s 匀胶, 加 3 000 r/min, 50 s 甩胶的条件, 形成湿膜。然后将其放入灯光加热式 RTP (快速热处理) 设备进行退火、结晶。退火过程分为 3 个阶段: 第一阶段去除水分, 温度设定为 200 °C 保持 4 min; 第二段去有机溶剂, 温度设定为 450 °C 保持 3 min; 第三段为薄膜结晶过程, 温度设为 650~700 °C (Pt 衬底为 700 °C, ITO 衬底和 TiN 为 650 °C), 保持 2~3 min。退火过程中维持氧气氛 (流量为 1.5 L/min)。退火过程完成后, 待温度降低到 150 °C 以下后取出薄膜。每次可以获得约 50 nm 厚度的 LiTaO_3 薄膜。为了获得较厚的薄膜, 采用多次重复的方法, 直到形成所需厚度。

2 薄膜性能测试

X 射线衍射 (XRD) 分析采用 D/MAX-

2500VX 型 X 射线衍射仪完成, 测试条件为: Cu-K α 射线; 加速电压 40 kV; 射线管电流 100 mA; 2 θ 的扫描范围为 15°~65°, 扫描步长为 0.02°。为了测试薄膜的电学性质, 将薄膜样品用带孔掩模板遮蔽, 蒸发淀积 200 nm 厚的 Al 作上电极, 电极直径为 0.8 mm, 形成 Al/LiTaO₃/(Pt, ITO, TiN) 电容器结构。用 TH2818 测试薄膜介电特性。用 Radiant Technologies 的 PLC-100 铁电材料分析仪测试膜的铁电性。

3 实验结果及讨论

3.1 薄膜的结晶取向

图 2 是在 Pt、ITO 和 TiN 3 种衬底的 X 射线衍射谱。从图可见, 所用的 3 种衬底都为多晶, Pt 是以 <111> 为主取向的多晶。光学玻璃上的 ITO 薄膜是以 <222> 为主取向的多晶膜。SiO₂ 上的 TiN 膜在 2 θ =29.2° 出现一强衍射峰。

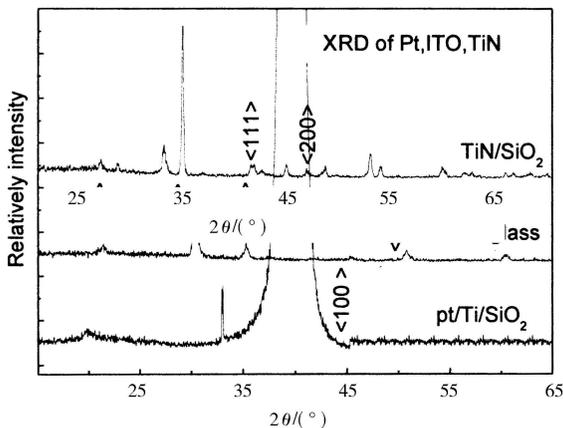


图 2 Pt、ITO、TiN 衬底的 XRD 谱

Fig 2 X-ray diffraction patterns of the Pt, ITO and TiN substrates

图 3 为分别上述 3 种衬底上的 LiTaO₃ 薄膜的 XRD 图谱。结晶温度均为 700 °C。事实上, 在测试结果中发现, 在这 3 种衬底上, 结晶温度为 650 °C 时即可充分结晶。由图可见薄膜结晶取向依赖于所用生长衬底。比较而言, 在 TiN 衬底上制备的薄膜在 (110) 方向具有较好的择优取向。Pt 衬底上, 除了呈现 (110) 的主取向, 在 (116) 晶向处也出现强峰。ITO 衬底上则呈现以 (012) 峰为主取向的多晶薄膜。

3.2 薄膜的铁电性能

在图 4 中, 画出了在 Pt、ITO 和 TiN 3 种衬底上生长的 Sol-Gel LiTaO₃ 薄膜的剩余极化强度

(Pr)。可以看到, 在 Pt 衬底上生长的薄膜的 Pr 要高于在 ITO 和 TiN 衬底上相同条件下生长的同一薄膜。而在氧化物衬底 ITO 和氮化物衬底 TiN 上, Sol-Gel LiTaO₃ 薄膜的 Pr 接近。这似乎可以说明, 在 Pt 衬底上, 薄膜结晶更充分。

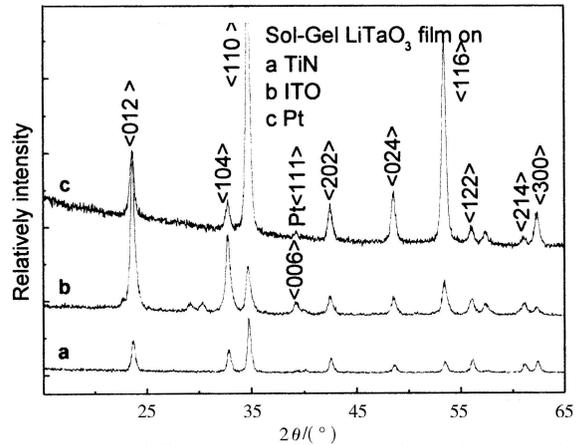


图 3 LiTaO₃ 薄膜分别在 Pt、TiN、ITO 衬底上的 XRD 图谱
Fig 3 The X-ray diffraction patterns of the LiTaO₃ films on Pt, TiN and ITO substrates

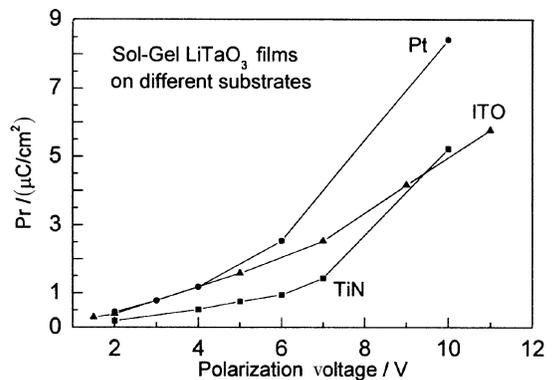


图 4 3 种衬底上 LiTaO₃ 薄膜的剩余极化强度随极化电压变化
Fig 4 Pr of the LiTaO₃ film on different substrate varied with the electric field

测量表明, 在 Pt 衬底上表示薄膜铁电特性的电滞回线具有典型的形状。但在 ITO 和 TiN 衬底上, 电滞回线的端部带有明显的类漏电行为。从图 5 可见, 在 TiN 衬底上, 虽然从 5 V 开始, 曲线高压端就出现了类似薄膜漏电产生的下塌形状, 但在以后的电压不断升高中, 测量的 P-E 曲线形状基本不变, 但在高压端都呈类似的下塌, 直到 15 V 才由于真正的漏电而改变了曲线的形状。这种现象在 Pt 衬底上没有出现, 其原因有待进一步研究。

3.3 薄膜的介电性能

测试薄膜的介电性能时同样利用了 Al/LiTaO₃/(Pt, ITO, TiN) 的电容器结构, 主要

测试其相对介电常数 ϵ_r 、漏电及介电损耗 $\tan \delta$ 其中介电常数由公式 $\epsilon_r = \frac{Cd}{\epsilon_0 S}$ 计算得出。式中 C 为所加测试电压下的电容, d , S 分别为样品膜的厚度和面积, ϵ_0 为真空介电常数。而漏电用 PLC-100 铁电材料分析仪直接测量。

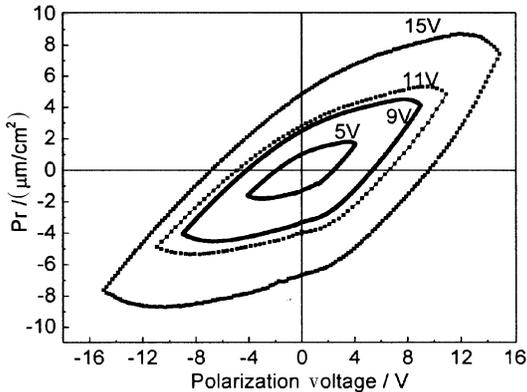


图5 TiN 衬底上 LiTaO₃ 薄膜的电滞回线

Fig 5 Hysteresis loop of the LiTaO₃ film on TiN substrate

溶胶-凝胶 LiTaO₃ 薄膜的介电测试表明, 在 Pt、ITO 和 TiN 3 种衬底上, 薄膜的相对介电常数都在 160 左右。而 5 V 时, 以 Al 为上电极, 在上述 3 种衬底上 LiTaO₃ 薄膜的漏电分别为: 2.71×10^{-7} , 9.24×10^{-7} 和 2.19×10^{-7} A/cm²; 在 5 kHz 时的介电损耗 ($\tan \delta$) 分别为: 0.02, 0.18 和 0.31。在 ITO 上的漏电与损耗增大来源于氧化物电极与铁电薄膜间的交互扩散^[3], 而 TiN 衬底上薄膜的漏电虽然与 Pt 衬底上的接近, 但介电损耗却高了一个数量级。由于铁电薄膜的介电损耗主要与缺陷引起的离子空位导电、电畴极化转向滞后等有关。衬底与薄膜的晶格失配会产生应力, 在薄膜的近界面处产生明显的缺陷。氧缺位也是造成薄膜漏电、性能退化和高损耗的重要因素^[4]。对此作了不同气氛退火 LiTaO₃ 薄膜的性能对比, N₂ 气氛退火样品的漏电和介电损耗明显比氧气气氛退火样品高得多。这似乎证实了氧缺位对 LiTaO₃ 薄膜的介电损耗和漏电同样有重要影响。在实验中, $\langle 111 \rangle$ 晶向 Pt 的晶格常数 $a_0 = 0.39231$ nm。所用 ITO 衬底薄膜为掺 9% Sn 的 In₂O₃, 其晶体结构为立方铁锰矿结构。并未因为 Sn 的掺入与 In₂O₃ 结构有明显改变^[5]。In₂O₃ 的晶格常数为 $a_0 = 1.0117$ nm。由于 Sn⁴⁺ 部分取代 In³⁺, 使 ITO 的晶格常数稍有增大, 约为 $a_0 = 1.02 \sim 1.03$ nm。而 TiN 晶体属立方晶系, 晶格常数 $a_0 = 0.4217$ nm。

LiTaO₃ 晶体属三角晶系, 3 m 点群, 由两个面心立方结构嵌套而成, 它的晶格常数为 $a = 0.5154$ nm 和 $c = 1.3781$ nm。

因此因晶格失配, ITO 衬底界面产生较大的引力是必然的, 但 TiN 的晶格常数与 LiTaO₃ 薄膜比较接近, 不会由于引力造成高损耗。似乎, 氧缺位对薄膜的损耗应当是主要原因。其原因似乎可以这样分析: 虽然理想的 TiN 薄膜具有良好的抗氧化能力, 但在实验中, 在 Ti 膜高温氮化时, 可能前述的氮化条件还不能使 Ti 完全转变成 TiN, 而 Ti 有较强的氧化作用, 从而在后续的铁电薄膜制备中, TiN 衬底仍在逐渐地被氧化, 掠夺了 LiTaO₃ 内的氧, 使薄膜中氧的逃逸速率大于来自于退火气氛中氧的补偿速率, 导致了薄膜中氧空位的产生, 最终导致在 TiN 衬底上的薄膜比在 Pt 衬底, 甚至比 ITO 衬底上的相同薄膜有更大的损耗。

4 结 论

用醇盐制备的钽酸锂 (LiTaO₃) 溶胶, 在 Pt、ITO、TiN 衬底上旋转涂胶, 经 650 °C 快速热退火后, 均可较好结晶。测试结果表明, 薄膜的相对介电常数约 160; 在 10 V 电压下, Pt、ITO、TiN 下电极上的剩余极化强度分别为 8.42, 5.21 和 5.76 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$; 在 5 V 时的漏电分别为 2.71×10^{-7} , 9.24×10^{-7} 和 2.19×10^{-7} A/cm²; 介电损耗分别为 0.02, 0.18 和 0.31。简单讨论了衬底对薄膜性能影响的原因。

参考文献:

- [1] Kohli C H, Jmoser K Prasad, Schmid P E, et al. Characterization of lithium tantalite thin films sputter-deposited onto RuO₂/Si substrates [J]. *Microelectronic Engineering*, 1995, 29 (1): 201-204.
- [2] Li Jinhua, Yuan Ningyi, Li kun. Properties of Sol-Gel PZT film based on Indium-Tin oxide substrate [J]. *Ferroelectrics*, 2001, 260 (1-4): 533-538
- [3] Li Jinhua, Yuan Niyi, Li Kun, et al. A comparison of ferroelectric properties of Sol-Gel PLT films on different electrodes [J]. *Ferroelectrics*, 2001, 260 (1-4): 539-544
- [4] Liu Shijian, Zeng Xiangbin, Chu Junhao. Thermal-sensitive BST thin film capacitors for dielectric bolometer prepared by RF magnetron sputtering [J]. *Microelectronics Journal*, 2004, 35 (7): 601
- [5] 李金华, 陈汉松, 李坤, 等. ITO 用作铁电薄膜电极的研究 [J]. *功能材料*, 2001, 32 (1): 64-66.