

文章编号: 1673—9620 (2008) 01—0005—04

不同下电极对 Sol—Gel LiTaO_3 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 (LiTaO_3) 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 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$; 在 5 V 时的漏电分别为 2.71×10^{-7} 、 9.24×10^{-7} 和 $2.19 \times 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$; 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: TB 43; TM 304.9

文献标识码: A

Effect of Different Electrodes on the Ferroelectric Properties of Sol—Gel LiTaO_3 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: LiTaO_3 ferroelectric thin films were prepared by spin coating Sol—Gel LiTaO_3 on the ITO, Pt and TiN substrates. The properties of LiTaO_3 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 LiTaO_3 films can crystallize well based on the three substrates above mentioned at 650 °C. Tested on 5 kHz, the relative dielectric constant and loss LiTaO_3 at 5 kHz for LiTaO_3 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。

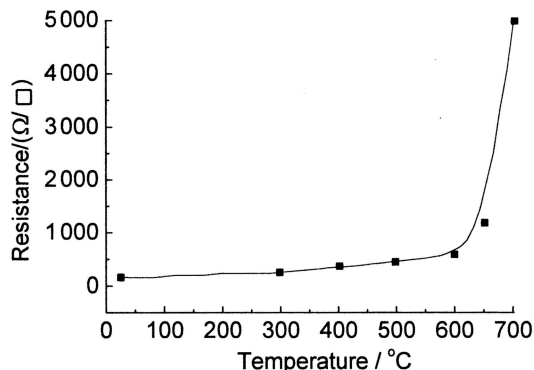


图 1 TiN 衬底的方块电阻随氧气氛处理的变化

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%, 宁夏铝业集团), 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: $\text{Cu}-\text{K}\alpha$ 射线; 加速电压 40 kV; 射线管电流 100 mA; 2θ 的扫描范围为 $15^\circ \sim 65^\circ$, 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/ LiTaO_3 /(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 $\langle 111 \rangle$ 为主取向的多晶。光学玻璃上的 ITO 薄膜是以 $\langle 222 \rangle$ 为主取向的多晶膜。 SiO_2 上的 TiN 膜在 $2\theta=29.2^\circ$ 出现一强衍射峰。

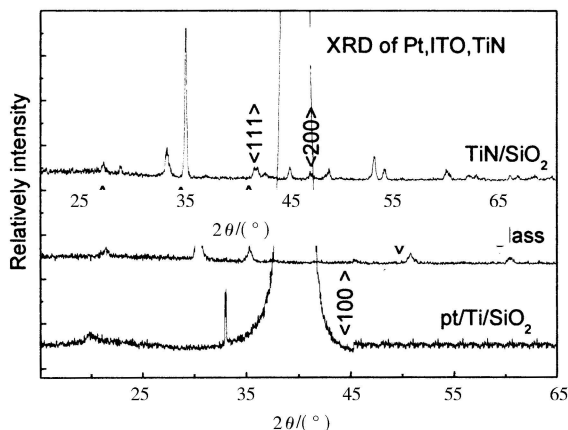


图 2 Pt、ITO、TiN 衬底的 XRD 谱

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 LiTaO_3 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 LiTaO_3 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 LiTaO_3 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。

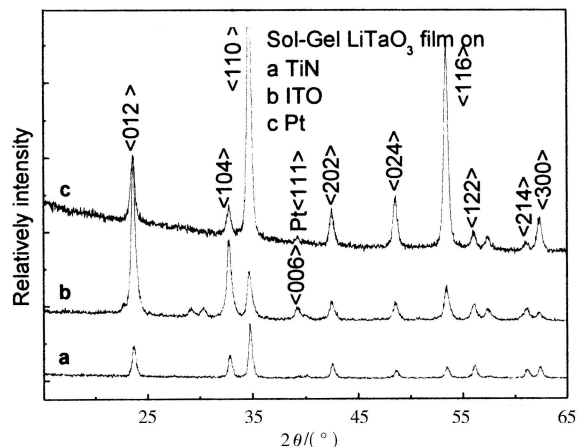


图 3 LiTaO_3 薄膜分别在 Pt、TiN、ITO 衬底上的 XRD 图谱

Fig 3 The X-ray diffraction patterns of the LiTaO_3 films on Pt, TiN and ITO substrates

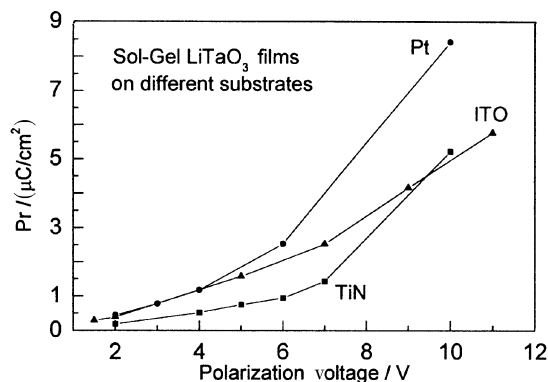


图 4 3 种衬底上 LiTaO_3 薄膜的剩余极化强度随极化电压变化

Fig 4 Pr of the LiTaO_3 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/ LiTaO_3 /(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。

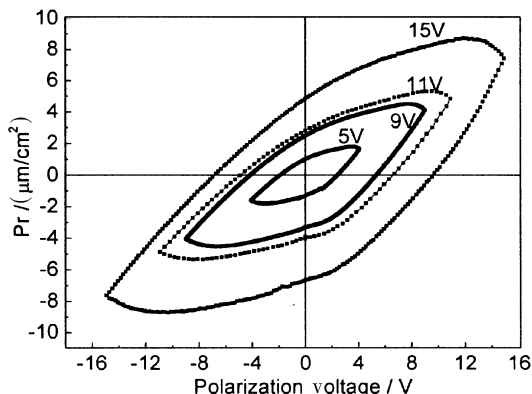


图5 TiN 衬底上 LiTaO₃ 薄膜的电滞回线

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 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。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.