

文章编号:1001-9014(2005)06-0405-04

## Pb(Zr<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>)O<sub>3</sub> 热释电薄膜材料研究

钟朝位<sup>1</sup>, 汪红兵<sup>2</sup>, 彭家根<sup>1,3</sup>, 张树人<sup>1</sup>, 张万里<sup>1</sup>  
(1. 电子科技大学 微电子与固体电子学院, 四川 成都 610054;  
2. 四川压电与声光技术研究所, 重庆 400060;  
3. 中国工程物理研究院 电子工程研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:**利用射频磁控溅射法对0.8Pb(Zr<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>)O<sub>3</sub>+0.2PbO的陶瓷靶进行溅射,在5英寸的TiO<sub>x</sub>/Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si基片上制备出了PZT薄膜.实验表明,PZT薄膜的取向由(111)到(100)的改变可以通过精确控制基片温度来实现.(111)取向的薄膜具有良好的介电、铁电和热释电性能,其剩余极化强度、介电常数、介电损耗、矫顽场和热释电系数分别为20μC/cm<sup>2</sup>,370,1.5%,130kV/cm和1.1×10<sup>-8</sup>C/cm<sup>2</sup>K,该薄膜可望在非制冷红外焦平面探测器阵列中得到应用.

**关键词:**PZT薄膜;射频磁控溅射;非制冷红外焦平面;探测器阵列

**中图分类号:**TB39;0484 **文献标识码:**A

## INVESTIGATION ON Pb(Zr<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>)O<sub>3</sub> PYROELECTRIC THIN FILM MATERIALS

ZHONG Chao-Wei<sup>1</sup>, WANG Hong-Bing<sup>2</sup>, PENG Jia-Gen<sup>1,3</sup>, ZHANG Shu-Ren<sup>1</sup>, ZHANG Wang-Li<sup>1</sup>  
(1. School of Microelectronics and Solid State Electronics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China;  
2. Sichuan Institute of Piezoelectric and Acoustooptical Technology, Chongqing 400060, China;  
3. Institution of Electronic Engineering, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

**Abstract:**Lead zirconate titanate thin films were successfully prepared on 5-inch TiO<sub>x</sub>/Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrates by RF-Magnetron Sputtering method. The experimental results show that the orientation of PZT thin films can be changed from (111) to (100) by precisely controlling the substrate temperature. The (111)-oriented films with thickness of 500nm have the remanent polarization of 20μC/cm<sup>2</sup>, dielectric constant of 370, dielectric loss of 1.5%, coercive field of 130kV/cm and pyroelectric coefficient of 1.1×10<sup>-8</sup>C/cm<sup>2</sup>K. The films can be used for fabricating uncooled infrared focal plane detector arrays.

**Key words:**lead zirconate titanate films; RF-magnetron sputtering; uncooled infrared focal plane; detector arrays

### 引言

富钛的PZT薄膜具有较高的热释电系数、电光系数以及较低的介电常数,作为非制冷红外焦平面探测器阵列用材料而备受关注<sup>[1,2]</sup>.最近,在隔热结构上以薄膜电容的形式制作出了阵列.现在PZT薄膜的制备方法较多,如溅射法<sup>[3-6]</sup>,溶胶-凝胶法<sup>[7,8]</sup>,金属有机化学气相沉积法<sup>[9,10]</sup>,激光闪蒸法<sup>[11,12]</sup>等.在这些薄膜制备方法中,由于射频磁控溅射法制备薄膜工艺过程简单,因此得到了广泛的应用.要研制出高性能的热释电红外探测器阵列,关

键技术之一是高性能PZT薄膜的制备.众所周知,在PZT体系中,直接在硅基片上制备PZT薄膜难以避免界面间的反应,因为铅很容易与硅反应而扩散到基片中,因此一般在PZT薄膜与硅基片间沉积一层缓冲层.本文采用射频磁控溅射法在Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si衬底上制备PZT薄膜,在PZT薄膜与衬底间沉积一层TiO<sub>x</sub>,研究其结晶和热释电性能.

### 1 实验

PZT薄膜采用ULVAC公司生产的MPS-500-FCI铁电薄膜溅射系统来制备,靶是直径为(50.8

收稿日期:2004-12-06,修回日期:2005-05-20

基金项目:国家九七三重大基础研究(51310204)资助项目

作者简介:钟朝位,(1966-),男,江西南康人,教授级高工,主要从事电子陶瓷材料研究.

Received date: 2004-12-06, revised date: 2005-05-20

mm PZT 陶瓷靶, 成分为  $0.8\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3 + 0.2\text{PbO}$ , 采用传统的固相反应法制备, 原材料为  $\text{TiO}_2$  (99.95%),  $\text{PbO}$  (99.95%) 和  $\text{ZrO}_2$  (99.95%)。基片采用直径为 5 英寸的 (100) 单晶硅片, 表面  $\text{SiO}_2$  层的厚度约为 500nm。Pt 电极采用直流溅射法在基片温度为  $400^\circ\text{C}$ 、纯氩气氛下制备, 为了增加 Pt 层在基片上的附着性, 沉积 Pt 前先沉积一层 Ti, Pt/Ti 层的厚度大约为 150nm。经 XRD 分析, Pt 薄膜为高度 (111) 择优取向的薄膜。TiO<sub>x</sub> 层是在 Ar/O<sub>2</sub> 为 8/2 的气氛条件下制备。PZT 薄膜的制备条件见表 1。

薄膜的织构采用 Bede D1 多功能 X 射线衍射仪进行分析。为了表征薄膜的介电和铁电性能, 薄膜退火后采用掩膜溅射直径为 0.3mm 的 Pt 上电极。薄膜的介电和铁电性能测试分别采用 HP4278A 测试仪和 Precision LC 标准铁电测试系统。样品在测试电滞回线后, 利用变温动态测试系统测量薄膜电压-温度响应曲线来获得薄膜的热释电系数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ 薄膜的结晶性

表 1 PZT 薄膜的沉积条件

Table 1 Sputtering deposition parameters of PZT films

基片	TiO <sub>x</sub> /Pt/Ti/SiO <sub>2</sub> /Si (100)
基片尺寸	5 英寸
靶材	$0.8\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3 + 0.2\text{PbO}$
射频功率	60w
工作气压	0.2Pa
溅射气体	Ar/O <sub>2</sub> (8/2)
基片温度	25°C, 200°C 和 500°C
薄膜厚度	500nm

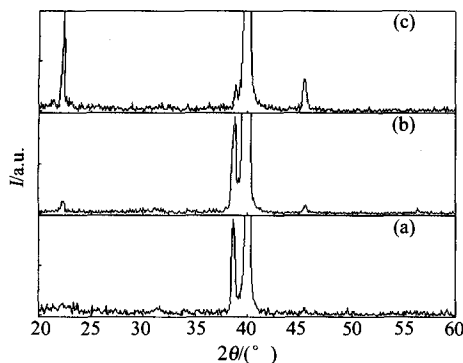


图 1 PZT 薄膜在不同基片温度下的 XRD 图 (a) 25°C (b) 200°C (c) 500°C

Fig. 1 XRD patterns of PZT films deposited at different substrate temperatures (a) 25°C (b) 200°C (c) 500°C

图 1 给出了沉积 TiO<sub>x</sub> 缓冲层后在不同的基片温度下制备的 PZT 薄膜的 XRD 图。基片温度分别是 (a) 25°C, (b) 200°C 和 (c) 500°C。它们都经历了 650°C/60s 的退火处理。从图中可以看出在三种温度下沉积的薄膜退火后都没有出现焦绿石相的峰, 形成了单一钙钛矿结构。基片温度由 25°C 增加到 500°C, PZT 薄膜由 (111) 取向变化为 (100) 取向。通常情况下, PZT 薄膜直接在 (111) 取向的 Pt 上生长会得到高度 (111) 取向的薄膜, 这是因为 Pt 的 (111) 晶面与 PZT 的 (111) 晶面间有最小的面间距失配, 当 PZT 在 (111)Pt 上异质成核时, (111) 面的成核能最低<sup>[12]</sup>。但在我们的实验中, 并非所有的薄膜都为 (111) 取向, 如薄膜 (c) 为 (100) 取向。这可能与缓冲层 TiO<sub>x</sub> 有关。TiO<sub>x</sub> 层随着温度的增加由无定形向金红石结构演变。在 25°C 和 200°C, TiO<sub>x</sub> 为无定形结构, 容易与铅结合, 从而有利于 PZT 在 (111)Pt 上成核。因此薄膜 (a) 和 (b) 表现为 (111) 择优取向。但是对于 PZT 的晶面能来说, (100) 面具有最低的激活能。在 500°C 时 (200) 取向的 TiO<sub>2</sub> 可能形成, 由于 PZT (100) 晶面与 TiO<sub>2</sub> (200) 晶面晶格结构相匹配, 晶格常数相近, 失配度小, 因此在这种情况下, PZT 薄膜沿 (100) 面成核的势垒最小, 生长速率会比沿其它晶面的要快, 薄膜表现为 (100) 择优取向。由此可以看出, 基片温度的控制是非常重要的。

### 2.2 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ 薄膜的介电和铁电性

图 2 给出了三种基片温度下的 PZT 薄膜的电滞回线: (a) 25°C, (b) 200°C 和 (c) 500°C。从图中可以看出薄膜的电滞回线的形状、极化值和矫顽场有一定的差别。薄膜 (a) 和 (b) 表现出较大的剩余极化值, 并且矩形度较好, 其中薄膜 (a) 的剩余极化值最大, 达到  $20\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 表现出最好的铁电性能。薄膜 (c) 的矩形度差, 并且电滞回线的振幅以及在 Y 轴上的截距最小, 表明薄膜的铁电性最差。表 2 给出了三种基片温度下薄膜的介电、铁电和热释电性能。从表 2 中的数据也可以看出薄膜 (a) 具有最好的铁电性能。

由于  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$  在富钛的区域, 属于四方结构, 它的自发极化的方向在 [001] 方向上, 因此希望所制备的薄膜为 (001) 取向。但是由于应力补偿的原因, 在硅基片上制备 (001) 取向的薄膜是非常困难的。图 3 给出了薄膜的取向与自发极化的关系。从图 3 (a) 中可以看出, 当薄膜为 (111) 取向时, (001) 方向的线段 OA 代表自发极化 P<sub>s</sub>, 它在 (111) 方向上的投影为线段 OB, 代表剩余极化 P<sub>r</sub>, OB/OA

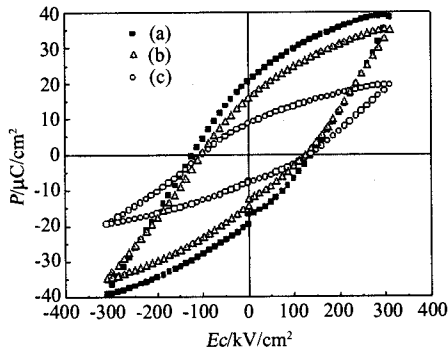


图2 PZT 薄膜在不同基片温度下的电滞回线 (a) 25°C (b) 200°C (c) 500°C.

Fig. 2 Hysteresis loops of PZT films deposited at different substrate temperatures (a) 25°C (b) 200°C (c) 500°C

大约为 58%，即在理想情况下，(111)取向的薄膜的  $P_r/P_s$  为 58%。从图 3(b) 中可以看出，在 (100) 取向的情况下，[001] 方向与 [100] 方向垂直，因此  $P_s$  在 [100] 方向的分量为 0。同时，外场较难将这种 90° 畴转向，因此 (111) 取向的薄膜的铁电性好于 (100) 取向的铁电性。

从表 2 中可以发现，在 (111) 取向情况下  $P_r/P_s$  大约为 0.52，这个值小于理论值 0.58。这可能与薄膜中存在的缺陷有关。这些缺陷，如氧空位可能会钉扎畴壁而阻碍了电畴的转向。此外，实验中所制备的薄膜虽然具有一定的外延性，但是仍然是一种具有

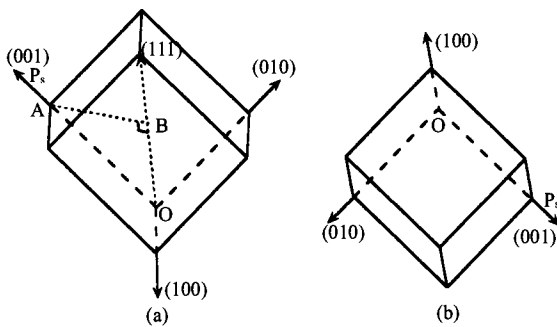


图3 取向与极化的关系

(a) (111)取向 (b) (100)取向

Fig. 3 The relationship of polarization and orientation

(a) (111) orientation (b) (100) orientation

一定织构的多晶薄膜，而扫描探针显微镜检测又表明其晶粒较大，为 120nm 左右，因此薄膜的电畴处于多畴结构状态，包括 90° 畴和 180° 畴。180° 畴在外电场的作用下容易转向，并与外电场方向一致，而 90° 畴由于应力等因素，在外电场的作用下转向困难，只有在较大的外电场下才能取向于外电场方向。当撤消外电场后，180° 畴基本能继续处于原外电场方向，而 90° 畴则很容易回复到原取向，即  $P_r$  主要是由 180° 畴贡献，最终使得  $P_r/P_s$  值的降低。

从表 2 的数据中还可以看出，(111) 取向的薄膜具有最低的介电常数，(100) 取向的薄膜有最高的介电常数，这与先前的文献 [4, 13, 16] 报道是一致的，低介电常数薄膜材料有利于探测器件探测率的提高。

### 2.3 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ 薄膜的热释电性

热释电探测器非常重要的一个性能是薄膜随温度变化的动态热释电响应。为了说明薄膜在红外探测器方面具有潜在的应用，薄膜随温度变化的动态热释电电压响应曲线由图 4 给出。图中曲线 (a) 表示 PZT 薄膜的响应电压曲线，曲线 (b) 是程序设定的温度变化，按照正弦规律变化，曲线 (c) 是传感器测量的薄膜上的温度变化。薄膜的热释电系数可以由薄膜的电压输出响应公式  $V = RA\rho\omega\Delta T\cos(\omega t)$  计算出，其中  $R$ 、 $A$ 、 $\rho$ 、 $\omega$  和  $\Delta T$  分别表示标准电阻、上电极的面积、热释电系数、温度变化的角频率和温度变化的振幅。计算结果表明，对于 (111) 取向的薄膜，其热释电系数达到了  $11\text{nC}/\text{cm}^2\text{K}$ 。

## 4 结论

采用射频磁控溅射法在 5 英寸的  $\text{TiO}_x/\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  上成功地制备出了  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$  薄膜。实验结果表明 PZT 薄膜的取向由 (111) 到 (100) 的改变可以通过精确控制基片温度来实现。动态法测试 (111) 取向的 PZT 薄膜的热释电系数大于  $1.0 \times 10^{-8}\text{C}/\text{cm}^2\text{K}$ 。该薄膜可望在非制冷红外焦平面探测器中得到应用。

表2 PZT 薄膜在不同基片温度下的介电、铁电和热释电性能

Table 2 Dielectric, ferroelectric and pyroelectric properties of PZT films deposited on  $\text{TiO}_x/\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  at various substrate temperatures

薄膜	$T_s$ (°C)	取向	$\epsilon$	$\text{tg}\delta$ (%)	$P_s$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$P_r$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$E_c$ (kV/cm)	$p$ ( $\text{nC}/\text{cm}^2\text{K}$ )
a	25	(111)	370	1.5	39	20	130	11.0
b	200	(111) 主要 (100) 次要	418	2.4	35	15	114	9.8
c	500	(100)	451	2.6	19	8	119	5.2

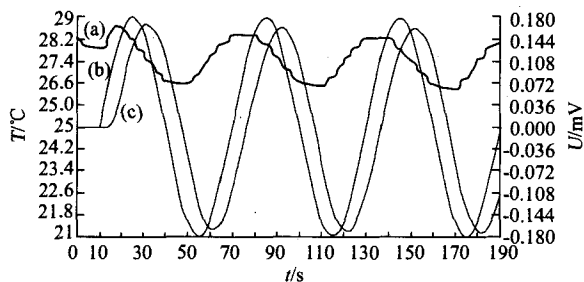


图4 PZT 薄膜的动态热释电电压响应曲线(25℃)

Fig.4 The dynamic pyroelectric voltage response vs temperature of the PZT films deposited at 25℃

## REFERENCES

- [1] Yamakawa K, Trolrier-McKinstry S, Dougherty J P. Preparation of lead zirconate titanate thin films by reactive magnetron co-sputtering [J]. *Materials Letters*, 1996, **28**: 317—322.
- [2] Suyal G, Setter N. Enhanced performance of pyroelectric microsensors through the introduction of nanoporosity [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, **24**: 247—281.
- [3] Vélú G, Rémien G. Electrical properties of sputtered PZT films on stabilized platinum electrode [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, **19**: 2005—2013.
- [4] Bouregba R, Poullain G, Vilquin B, et al. Orientation control of textured PZT thin films sputtered on silicon substrate with  $TiO_x$  seeding [J]. *Materials Research Bulletin*, 2000, **35**: 1381—1390.
- [5] Chang C C, Tang C S. Preparation and properties of lead-zirconate-titanate ferroelectric thin films using radio frequency planar magnetron sputtering [J]. *Journal of applied physics*, 2000, **87**: 3931—3936.
- [6] LI Xin-Xi, LAI Zhen-Quan, WANG Gen-Shui, et al. Influence of deposition power on the composition, structure and properties of PZT thin films prepared by RF sputtering [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (李新曦, 赖珍荃, 王根水, 等. 溅射沉积功率对 PZT 薄膜的组分、结构和性能的影响. *红外与毫米波学报*), 2004, **23**(4): 313—316.
- [7] Al-Shareef H N, Bellur K R, Auciello O. Phase evolution and annealing effects on the electrical properties of  $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$  thin films with  $RuO_2$  electrodes [J]. *Thin Solid Films*, 1995, **256**: 73—79.
- [8] Ko J S, Liu W G, Zhu W G. Substrate effects on the properties of the pyroelectric thin film IR detectors [J]. *Sensors and Actuators A*, 2001, **93**: 117—122.
- [9] Okamura S, Abe N, Otani Y, et al. Influence of Pt/ $TiO_2$  bottom electrodes on the properties of ferroelectric  $Pb(Zr, Ti)O_3$  thin films [J]. *Integrated Ferroelectrics*, 2003, **52**: 127—136.
- [10] Roeder J F, Chen I-S, Van Buskirk P C, et al. Dielectric and pyroelectric properties of thin film PZT [J]. *IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, 1998, **8**: 217—220.
- [11] Kurogi H, Yamagata Y, Ebihara K, et al. Preparation of PZT thin films on YBCO electrodes by KrF excimer laser ablation technique [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1998, **100—101**: 424—427.
- [12] Yang C T, Liu J S, Zhang S R, et al. Characterization of  $Pb(Zr, Ti)O_3$  thin film prepared by pulsed laser deposition [J]. *Materials Science and Engineering*, 2003, **B99**: 356—359.
- [13] Bao D H, Yao X, Shinozaki K, et al. Growth and electrical properties of  $Pb(Zr, Ti)O_3$  thin films by a chemical solution deposition method using zirconyl heptanoate as zirconium source [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2003, **259**: 352—357.
- [14] Kim S H, Park D Y, Woo H J, et al. Orientation effects in chemical solution derived  $Pb(Zr_{0.3}, Ti_{0.7})O_3$  thin films on ferroelectric properties [J]. *Thin Solid Films*, 2002, **416**: 264—270.
- [15] Okamura S, Abe N, Otani Y, et al. Influence of Pt/ $TiO_2$  bottom electrodes on the properties of ferroelectric  $Pb(Zr, Ti)O_3$  thin films [J]. *Integrated Ferroelectrics*, 2003, **52**: 127—136.
- [16] Lee J Y, Lee B S. Orientation control and electrical properties of sputtered  $Pb(Zr, Ti)O_3$  films [J]. *Materials Science and Engineering*, 2001, **B79**: 86—89.