

文章编号 1004-924X(2013)11-2893-07

锆钛酸铅薄膜的生长与表征

张 翊¹, 潘 峰¹, 包达群¹, 王建艳^{2,1}, 郭 航^{1,2*}

(1. 厦门大学 萨本栋微米纳米科学技术研究院, 福建 厦门 361005;

2. 厦门大学 物理与机电工程学院, 福建 厦门 361005)

摘要:研究了如何利用溶胶凝胶法制备锆钛酸铅($\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, PZT)薄膜, 并对该薄膜的进行了表征测试。根据分子式设计了溶液的成分及配比, 配制溶液后旋涂于钛(Ti)及铂/钛(Pt/Ti)基底上。利用 X 射线衍射仪(XRD)和原子力显微镜(AFM)对不同热处理温度和不同退火温度的 PZT 薄膜的形貌、成分进行了表征测试。在此基础上, 采用微机电系统(MEMS)工艺, 开发了可用于测试 PZT 薄膜材料特性的工艺流程与测试样品。然后, 利用标准铁电测试仪对不同热处理温度和不同退火温度的 PZT 薄膜的极化强度进行了铁电特性测试。结果表明, 在 400 °C 进行热处理, 650 °C 进行退火的条件下制备出的 PZT 薄膜其成分和形貌比较好, 铁电特性较优, 能够应用于 MEMS 器件与纳米器件的制造中。

关键词: 锆钛酸铅薄膜; 热处理; 退火; 铁电特性; 溶胶凝胶法

中图分类号: O484.1 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20132111.2893

Growth and characterization of lead zirconate titanate (PZT) thin films

ZHANG Yi¹, PAN Feng¹, BAO Da-qun¹, WANG Jian-yan^{1,2}, GUO Hang^{1,2*}

(1. *Pen-Tung Sah Institute of Micro-nano Science and Technology, Xiamen 361005, China;*

2. Department of Mechanical and Electrical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

** Corresponding author, E-mail: hangguo@xmu.edu.cn*

Abstract: This paper explores how to prepare the $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT) thin films by using the sol-gel method on a silicon substrate, then it tests the film characteristics by different methods. The solution with different compositions and proportions is designed according to the molecular formulas, and then the solution is coated on Titanium (Ti) or Platinum/Titanium (Pt/Ti) substrates. The X-ray diffraction (XRD) analysis is used to characterize the orientation and crystalline quality of the PZT thin films, and the Atomic Force Microscopy (AFM) is used to study their morphologies. The influences of different heat treatment temperatures on the crystalline quality and surface morphology are analyzed. Based on this, a Micro-electro-mechanical System (MEMS) process is developed for the PZT thin film structure to measure their ferroelectric properties, and a sawyer tower circuit is used to measure the polarization electric hysteresis. The results show that PZT thin films prepared by the sol-

收稿日期: 2013-05-02; **修订日期:** 2013-06-18.

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目 (No. E0610031); 国家 863 高技术研究发展计划资助项目 (No. 2007AA04Z330)

gel method have good ferroelectric property and morphologies at heat treatment of 400 °C and annealing treatment of 650 °C, and can be applied to the PZT-based MEMS and nano devices.

Key words: lead zirconate titanate thin film; heat treatment; annealing; ferroelectric properties; sol-gel method

1 引言

锆钛酸铅(PZT)材料是一种具有高机电系数、高介电常数和高剩余极化强度的功能材料。因其具有介电、压电、铁电等优异特性^[1-2],故已成为制备 MEMS 与纳米器件的主要材料,如用于制作微型焦热红外探测器、微型能量俘获器、微型压电激励器和微型超声器件等^[3-5]。目前,制备 PZT 薄膜的方法主要有溅射、激光闪蒸、溶胶凝胶和金属有机静电沉积(MOCVD)等^[6-8]。然而,溅射法需要较昂贵的实验设备,对真空条件要求高,在实验过程中掺杂困难,故难以对薄膜的性能进行改良;激光闪蒸在掺杂方面也比较困难;化学气相沉积的前驱体准备较难,设备昂贵,薄膜生长速度慢。研究中,选择溶胶凝胶法制备 PZT 薄膜。

溶胶凝胶法制备薄膜涂层的基本原理是:将金属盐或无机盐作为前躯体,溶于溶剂(水或有机溶剂)中形成均匀的溶液,溶质与溶剂产生水解或醇解反应,反应生成物聚集成几个纳米的粒子并形成溶胶,再以溶胶为原料对各种基材进行涂膜处理,溶胶膜经凝胶化及干燥处理后得到干凝胶膜,最后在一定温度下烧结即得到所需的薄膜。利用溶胶-凝胶法制备薄膜具有以下优点:反应温度低,反应过程易于控制;组分控制容易,制品纯度高;化学计量准确,易于掺杂以改变薄膜性质;容易大面积成膜,并且不需要昂贵的实验设备等^[8-9]。

本文探讨如何采用溶胶凝胶技术制备 PZT 薄膜,研究不同的基底所制备薄膜的特性以及不同工艺条件的影响,并通过工艺参数的优化以获得优良的 PZT 薄膜。

2 溶胶-凝胶法生长 PZT 薄膜

2.1 溶液的配制

溶胶凝胶法制备薄膜需要配制溶液,溶液的浓度对薄膜的均匀性、致密性和有无裂痕有很大

的关系。如果浓度太小(小于 0.05 mol/L),制备单层薄膜太薄,膜呈现出不连续性,而且为了达到厚度,需要重复涂膜,这不仅增长了薄膜的制备周期,同时反复涂膜会导致膜厚度不均匀,使均匀性下降;如果薄膜的浓度太大(大于 0.5 mol/L),溶液黏度太大,在甩胶过程中难以均匀地涂附在基片上,造成中间厚,边缘薄的情况,并且热处理后易出现龟裂,甚至脱落,为此选择溶液浓度需要适中。

制备溶液需要用到的试剂有三水合醋酸铅、硝酸锆、钛酸四丁酯和乙二醇乙醚,其中乙二醇乙醚作为溶剂。为了使溶液更稳定,加入一定量的乙酰丙酮,PZT 溶液与乙酰丙酮的比为 0.03 mol/4 ml。由于刚涂好的薄膜中含有大量溶剂和水,需要干燥才能得到干凝胶膜,而干燥过程往往伴随着很大的体积收缩,易引起凝胶开裂。凝胶开裂的应力主要来源于毛细管力,该力又是因充填于凝胶骨架孔隙中的液体的表面张力所引起的。要解决这个问题可以在溶胶溶液中,加入控制干燥的化学添加剂,如甲酰胺、草酸等。这主要是因为它们的低蒸汽压、低挥发性能把不同孔径中的醇溶剂的不均匀因蒸发而大大减少,从而减少干燥应力,避免干凝胶开裂。为此在溶液中加入少量的甲酰胺,PZT 与甲酰胺的比为 0.03 mol/4 ml。

溶液按锆元素与钛元素的摩尔质量按 52/48 来配置。PZT 薄膜往往具有烧绿石(Pyrochlore)和钙钛矿(Perovskite)2 种结构。烧绿石相的形成主要有 2 个原因:一是 PZT 薄膜本身的热稳定性;二是由于 Pb 的挥发,组比分失控。为此在溶液中添加过量 10% 铅以补偿退火过程中铅的损失。为了增加 PZT 薄膜的厚度,使用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为添加物调整溶液的黏稠度。配制好的溶液由一个直径为 0.2 μm 的过滤器过滤以确保溶液的纯度。通过上述计算配制的溶液浓度约为 0.3 mol/L,静置 24 h 后备用。

2.2 基底的选择

薄膜基底电极试采用铂 Pt 和钛 Ti。Pt 具有抗高温氧化,电阻率小且晶格常数、热膨胀系数与 PZT 较匹配的优点,故可用于 PZT 薄膜生长的

基底,但 Pt 电极有对 Si 基片的附着力较差的问题^[9],因此在 Si 与 Pt 之间增加了一层 Ti 作为复合基底,当 Pt/Ti 复合层作为 PZT 薄膜的底电极时,Ti 原子通过 Pt 层的晶界进行扩散,加强了钙钛矿 PZT 薄膜的形成。另外,考虑 Pt 是一种贵金属,鉴于它也有利于 PZT 薄膜的形成,实验中也尝试单独运用 Ti 作为基底。Ti 和 Pt/Ti 层用直流磁控溅射方法溅射到硅衬底上,它们的厚度分别约为 200 nm 和 300 nm/20 nm。前者单独溅射的 Ti 较厚,是尝试单独作为电极,后者中的 Ti 层很薄,是作为粘结 Pt 和 Si 衬底。

前驱体溶液以 3 500 r/min 旋涂在硅衬底上的 Pt/Ti 或者 Ti 层上,旋涂时间为 30 s,然后干燥 120 s,温度分别取为 300 °C、350 °C 或者 400 °C,重复上述步骤获得所需薄膜的厚度。干燥后的凝胶含有大量气孔,为了消除干凝胶中的气孔,使其致密化,并使制品的相组成和显微结构能满足产品性能的要求,需要将薄膜放在通氧的条件下分别以 550 °C、600 °C 和 650 °C 退火 1 h,然后空冷至室温。

3 PZT 薄膜的表征及性能分析

3.1 XRD 测试

用 X 射线衍射仪(XRD)分析在 Ti 和 Pt/Ti 上生长的 PZT 薄膜的微结构,XRD 试验是在 PANalytical X'Pert PRO X 射线衍射仪上进行的,采用 CuK α 射线,扫描步长为 0.067°。

图 1 为在 Ti 及 Pt/Ti 上面旋涂的 PZT 薄膜的 XRD 谱图。由图 1(a)可知未退火 PZT(100)和(110)峰较强,二者的数值都大于 400;退火后,PZT(110)峰值比起其他的相位的峰值有了显著的提高,达到 1 100;而其他衍射峰的峰值都小于 250。而在图 1(b)中,PZT 薄膜在退火前有 2 个主峰,分别为(100)和(111);但在退火后,PZT(100)峰值比其他相位的峰值得到了很大的加强,从 465 增大到 1 240。这说明在 Ti 及 Pt/Ti 上生长的 PZT 薄膜含量在退火后有显著提高,这主要是由于聚合反应得到的凝胶趋向晶态,但也含有 H₂O、R-OH 剩余物以及-OH、O R 等基团,干燥过程可以去掉大部分 H₂O 以及溶剂,起到坚膜作用,退火可以去掉这些剩余物及有机基团,从而得到钙钛矿。对比图 1(a)和(b)发现,Pt/Ti 基底更

有利于 PZT 薄膜的生长。

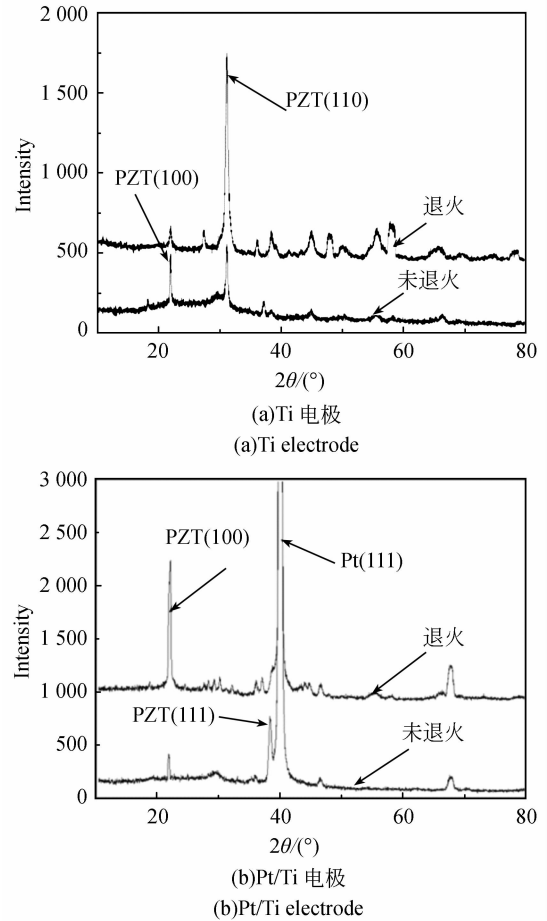


图 1 在 Ti 与 Pt/Ti 电极上生长的 PZT 薄膜的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of PZT films on Ti or Pt/Ti electrodes

将旋涂得到的 PZT 薄膜在 300、400 及 500 °C 下干燥处理后,在通氧的条件下分别于 550、600 和 650 °C 退火,得到了各个条件下生长的 PZT 薄膜的 XRD 谱图,如图 2 所示。由图中可以看出,无论退火温度是多少,随着热处理温度从 300 °C 到 400 °C 的提高,PZT 的各个峰值会明显增强,这说明热处理温度在 400 °C 更有助于 PZT 结晶成相。在相同热处理条件下,随着退火温度的升高 PZT 的峰值不断增加,这说明适当提高退火温度有利于 PZT 的生长结晶,这主要是因为退火过程中出现了绿晶石和钙钛矿,前者一般在较低温度下结晶,且不呈现铁电性;而后者在较高的温度下结晶,具有铁电性,当退火温度为 550 °C 时,绿晶石的含量较多,当退火温度增加到 650 °C 时,绿晶石的含量减少,钙钛矿的含量明显增加,

故 650 °C 退火更有利于 PZT 薄膜的形成。

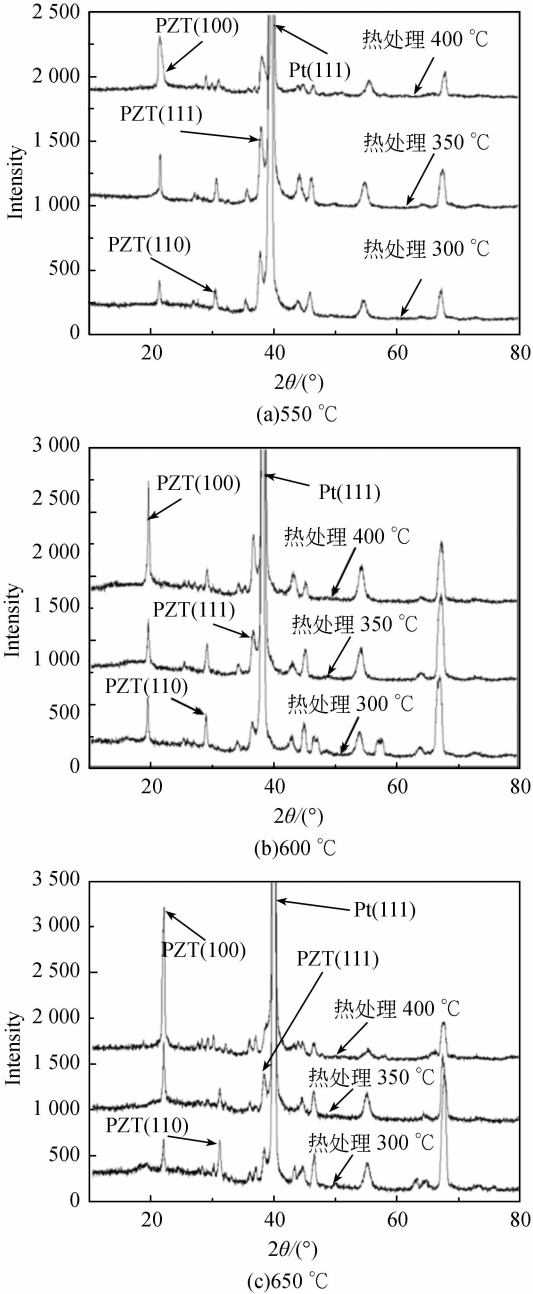


图 2 不同热处理与退火温度条件下,在 Pt/Ti 电极上生长的 PZT 薄膜的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of PZT films on Ti/Pt electrodes with different annealing temperatures and different thermal processing temperatures

将未退火、550、600 和 650 °C 退火条件下的 PZT 薄膜的 XRD 谱图进行对比(如图 3),可以发现,在退火之前 PZT(111)的衍射峰比 PZT(100)衍射峰稍强。在 550 和 600 °C 下退火后,PZT(111)相占主导地位,峰值比未退火的峰值高,但

侧峰依然存在。而在 650 °C 下退火后,PZT(100)峰值比其他相位的峰值得到了很大的加强。这说明在 650 °C 条件下退火得到的 PZT 薄膜的晶体取向比在 550 °C 和 600 °C 下更显著。

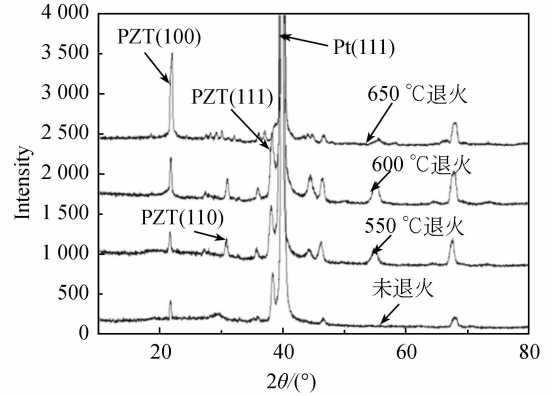


图 3 不同退火温度条件下,在 Pt/Ti 电极上生长的 PZT 薄膜的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of PZT films on Ti/Pt electrode with different annealing temperatures

3.2 AFM 测试

用原子力显微镜分析在金属 Ti 和 Pt/Ti 上生长的 PZT 薄膜的表面形貌,如图 4 和 5 所示。

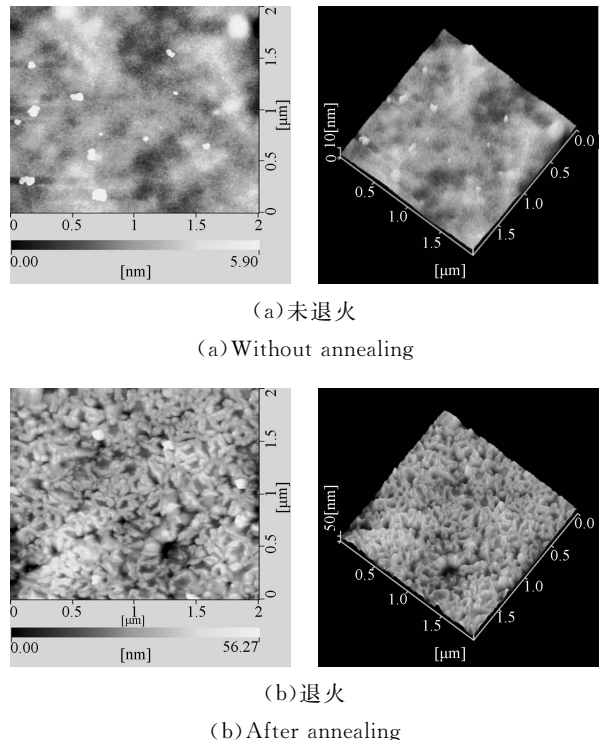
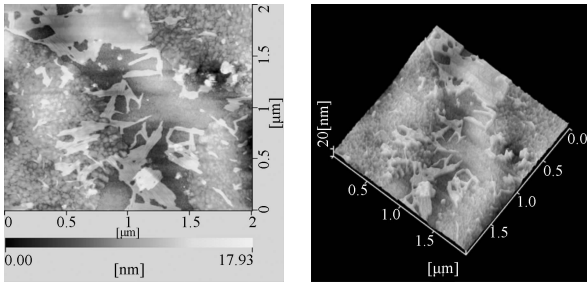


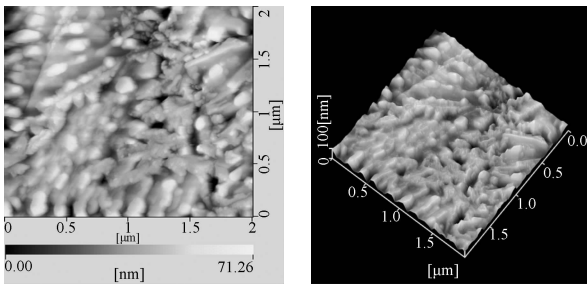
图 4 在 Ti 上生长的 PZT 薄膜的 AFM 表面形貌图
Fig. 4 AFM surface topography of the PZT on Ti electrode

可以看出在退火后质量得到提高,晶体颗粒大小增加。在 Ti 和 Pt/Ti 上生长的 PZT 薄膜取向单一,表面形貌较好。这些结果与 XRD 谱图中衍射峰尖锐度和衍射峰相对强度相对应。



(a) 未退火

(a) Without annealing



(b) 退火

(b) After annealing

图 5 在 Pt/Ti 上生长的 PZT 薄膜的 AFM 表面形貌图
Fig. 5 AFM surface topography of PZT thin film on Ti/Pt electrode

4 PZT 薄膜的铁电特性测量

为了能测试 PZT 薄膜的铁电特性,须在 PZT 薄膜上施加电压,因此需要在 PZT 上下表面覆盖电极材料。设计了如表 1 所示的工艺流程来制作 PZT 样品,以便进行下一步的铁电测量。图 6 为测试样品的 CCD 照片。

在实际应用于 MEMS 器件前,需要表征 PZT 薄膜的铁电特性。采用 RT66A 标准铁电测

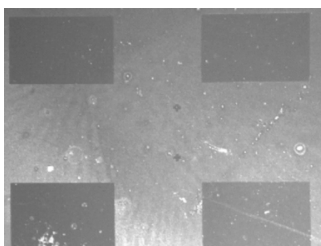


图 6 测试样品的 CCD 照片

Fig. 6 CCD picture of tested sample

试仪来测量 PZT 薄膜的极化强度。测量信号是一个频率 1 kHz 的三角波。

表 1 MEMS 测试器件的制作工艺流程

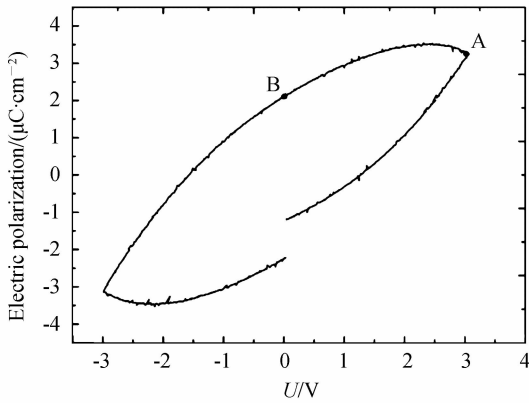
Tab. 1 Process of MEMS-based device for test

步骤	示意图	工艺过程
1		溅射 Ti 底电极
2		溅射 Pt 底电极
3		凝胶-溶胶法生长 PZT 薄膜
4		溅射 Au 或 Al 上电极
5		涂胶并光刻
6		湿法刻蚀上电极
7		刻蚀 PZT
8		去胶

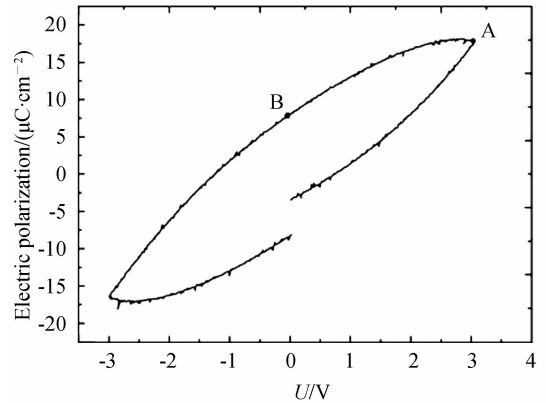
注: 硅 Ti Pt PZT 光刻胶

如图 7 所示,在 3 V 电压作用下 Pt/Ti 电极上生长的 PZT 薄膜在热处理温度为 300 °C,退火温度为 550 °C 下可以得到最大极化强度(P_M)为 3.24 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (图 7(a)中 A 点所示),剩余极化强度(P_r)为 2.11 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (图 7(b)中 B 点所示)。而在退火温度为 650 °C 下可以得到最大极化强度(P_M)为 17.63 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$,剩余极化强度(P_r)为 7.66 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$,如图 7(b)所示。

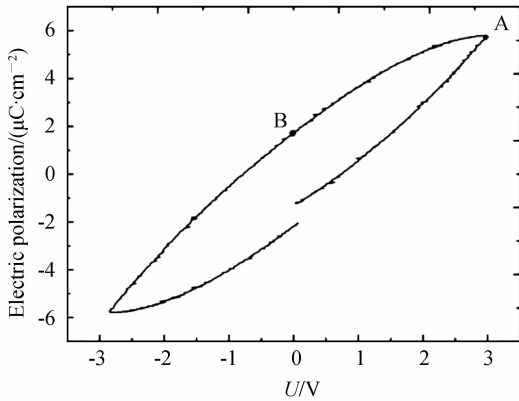
同样地,在 3 V 电压作用下 Pt/Ti 电极上生长的 PZT 薄膜在热处理温度为 400 °C,退火温度为 550 °C 下可以得到最大极化强度(P_M)为 5.76 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$,剩余极化强度(P_r)为 1.75 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (图 7(c))。而图 14 所示的是在退火温度为 650 °C 下可以得到最大极化强度(P_M)为 27.51 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$,剩余极化强度(P_r)为 10.86 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (图 7(d))。



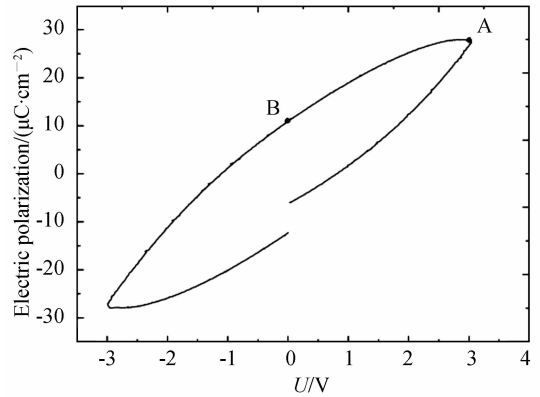
(a) 热处理温度 300°C、退火温度 550°C
(a) In thermal processing temperature of 300 °C and annealing temperature of 550 °C



(b) 热处理温度 300°C、退火温度 650°C
(b) In thermal processing temperature of 300 °C and annealing temperature of 650 °C



(c) 热处理温度 400°C、退火温度 550°C
(c) In thermal processing temperature of 400 °C and annealing temperature of 550 °C



(d) 热处理温度 400°C、退火温度 650°C
(d) In thermal processing temperature of 400 °C and annealing temperature of 650 °C

图 7 不同热处理温度及退火温度下的 PZT 薄膜的电滞回线

Fig. 7 Tested ferroelectric hysteresis loop of PZT films with different thermal processing and different annealing temperatures

结果表明退火温度为 650 °C 的 PZT 薄膜的铁电性能比 550 °C 好很多,这主要因为 550 °C 退火时形成的绿晶石较多而钙钛矿较少,铁电性能相对较差。同时,热处理温度为 400 °C 条件下生长出的 PZT 薄膜比在 300 °C 条件下生长的薄膜展现出更好的铁电特性。

5 结 论

本文采用溶胶-凝胶方法在钛/硅和铂/钛/硅

衬底上制备了 PZT 薄膜,并研究了不同热处理温度、退火温度对薄膜取向和结晶质量的影响。利用 X 射线衍射法对所制备的 PZT 薄膜进行了表征。在 400 °C 热处理,650 °C 退火条件下制备的 PZT (100) 薄膜,其衍射峰得到加强,高于在其他条件下生长的薄膜。在此基础上,开发了可用于测试 PZT 薄膜材料特性的 MEMS 工艺流程,并进行铁电特性测试。文中的制备与测试的方法与结果为制造基于 PZT 薄膜的 MEMS 器件提供了实验依据。

参考文献:

- [1] CHIDAMBARAM N, MAZZALAI A, MURALI P. Comparison of lead zirconate titanate (PZT) thin

films for MEMS energy harvester with interdigitated and parallel plate electrodes [C]. *Proc. of 2012 IEEE Int. Symp. On Applications of Ferroelectrics*, 2012:1-4.

- [2] MISRI I, HAREESH P, YANG S, *et al.*. Micro-fabrication of bulk PZT transducers by dry film photolithography and micro powder blasting [J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2012, 22(8):085017.
- [3] CHU J, MENG X. Study on the ferroelectric thin films for uncooled infrared detection [J]. *Ferroelectrics*, 2007, 352: 12-24.
- [4] SODANO H A, LLOYD J, INMAN D J. An experimental comparison between several active composite actuators for power generation [J]. *Smart Mater. Struct.*, 2006, 15: 1211-1216.
- [5] YAMSHITA K, KATATA H, OKUYAMA M, *et al.*. Arrayed ultrasonic microsensors with high directivity for in-air use using PZT thin film on silicon diaphragms [J]. *Sens. Actuators A*, 2002, 97-98: 302-307.
- [6] LIN Y C, CHUANG H A, SHEN J H. PZT thin film by pulsed DC magnetron sputtering [J]. *Vacuum*, 2009, 83(6): 921-926.
- [7] XU SH Y, SHI Y, KIM S G. Fabrication and mechanical property of nano piezoelectric fibers [J]. *Nanotechnology*, 2006, 17:4497-4501.
- [8] GONG W, LI J F, CHU X C, *et al.*. Effect of pyrolysis temperature on preferential orientation and electrical properties of sol-gel derived lead zirconate titanate films [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24: 2977-2982.
- [9] UPRETY K K, OCOLA L E, AUCIELLO O. Growth and characterization of transparent Pb(Zi, Ti)O₃ capacitor on glass substrate [J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 102 (8): 084107-084107-4.
- [10] KIM S H, PANK D Y, WOO H J, *et al.*. Orientation effects in chemical solution derived Pb(Zr 0. 3, Ti 0. 7)O₃ thin films on ferroelectric properties [J]. *Thin Solid Films*, 2002, 416: 264-270.

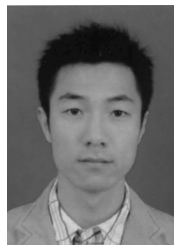
作者简介:



张 翊(1977—),男,福建厦门人,博士,助理教授,2010年于厦门大学获博士学位,主要从事微机电系统与纳米技术方面的研究。E-mail: zhangy@xmu.edu.cn



王建艳(1989—),女,四川泸州人,硕士研究生,主要从事微机电系统与纳米制造技术方面的研究。E-mail: wjy1308@qq.com



潘 峰(1987—),男,福建长乐人,硕士,工艺技术员,2011年于厦门大学获硕士学位,主要从事为微机电系统与纳米制造技术方面的研究。E-mail: 2008panfeng@gmail.com



郭 航(1967—),男,湖南醴陵人,教授,博士生导师,2002年于美国威斯康星大学获博士学位,主要从事微机电系统(MEMS)、压电材料与超声技术、微纳能源技术与纳米材料与器件的研究与应用方面的研究。E-mail: hangguo@xmu.edu.cn



包达群(1985—),男,福建泉州人,硕士,工艺技术员,2009年于厦门大学物理系获硕士学位,主要从事为微机电系统与纳米制造技术方面的研究。E-mail: bruce8312@sohu.com