

锆钛酸铅 (PZT) 薄膜的自发极化与压电响应*

程晋荣^{1,2} 徐 东³ 孟中岩²

(1. 上海交通大学材料学院 2. 上海大学材料学院 3. 上海交通大学信息存储中心)

摘 要 用溶胶-凝胶法在 Pt/Ti/SiO₂/Si(100) 基片上制备了近等原子比的压电 PZT 薄膜。在准同型相界附近的 PZT 薄膜的应变机制是受极化控制的压电效应, 内电场导致薄膜的自发极化定向, 使薄膜未经极化就具有明显的压电响应。

关键词 压电薄膜 溶胶-凝胶 MEMS

分类号 O482

文章编号 1005-3093(2000)04-0397-04

SPONTANEOUS POLARIZATION AND PIEZOELECTRIC RESPONSES OF PZT THIN FILMS

CHENG Jinrong^{1,2**} XU Dong³ MENG Zhongyan³

(1. School of Materials Science, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030

2. School of Materials Science and Technology, Shanghai University, Shanghai 201800

3. Shanghai Jiaotong University)

ABSTRACT The PZT thin films with content ratio 53:47 of Zr to Ti were deposited on Pt / Ti/SiO₂ / Si(100) substrates by using sol-gel techniques in this paper. The strain mechanism of PZT thin films with the composition near the morphotropic phase boundary is caused by piezoelectric response controlled by polarization. Spontaneous polarization arraying in preferred orientation under internal bias fields contributed the piezoelectric response of as-grown PZT thin films.

KEY WORDS piezoelectric thin films, sol-gel, MEMS

压电薄膜是压电微机电系统 (MEMS) 的核心, 具有铁电性的 Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ (PZT) 薄膜和非铁电性的 ZnO 薄膜是两类主要的压电 MEMS 材料^[1]。铁电 PZT 系薄膜具有优异的压电 ($d_{33} \approx 190 \sim 220 \text{pC/N}$)、介电和热释电性能, 是理想的微传感器和微驱动器材料。20 世纪 80 年代以来, 溶胶-凝胶、磁控溅射、MOCVD、激光闪蒸、分子束外延等^[2~5]多种物理化学方法被用来制备 PZT 薄膜。对 PZT 薄膜的铁电性能与结构的关系已有大量的研究^[6~8]。用溶胶

* 国家自然科学基金资助项目 59782009、上海市教委青年基金 98QN55 和上海交通大学国家教育部薄膜与微细加工重点研究实验室基金资助项目。

1999 年 10 月 8 日收到初稿; 2000 年 3 月 27 日收到修改稿。

本文联系人: 程晋荣, 上海市 201800, 上海大学嘉定校区材料学院

** To whom correspondence should be addressed

- 凝胶技术制备 PZT 薄膜, 能准确控制薄膜的化学计量, 容易制备大面积薄膜并能与半导体工艺集成^[9]. 本文的前期工作改进了 PZT 溶胶的制备, 探索了 PZT 薄膜的热处理-结构-性能关系^[10]. 本文用溶胶-凝胶法制备准同型相界附近的 PZT 薄膜, 并研究其特性.

1 实 验 方 法

用溶胶-凝胶技术制备 PZT 薄膜. 配制溶胶的原料有异丙醇锆、钛酸丁酯、三水乙酸铅等, 用乙二醇甲醚作溶剂, 溶胶的锆、钛质量比为 53:47, 控制溶胶的水解程度, 得到均匀、稳定、透明的 PZT 溶胶, 其摩尔浓度为 0.24mol/L, 详细溶胶制备过程参阅文献^[11]. 将 PZT 溶胶以 3000r/min 的转速, 旋涂 20s. 于面积为 15mm×15mm 的 Pt/Ti/SiO₂/Si(100) 基片上, 每层凝胶在 300 °C 预处理 2min, 重复旋涂以增加膜厚, 最后将 PZT 薄膜在 650 °C 处理 30min, 在 PZT 薄膜上蒸镀直径为 0.4mm 的金电极矩阵作为上电极, 此样品用于介电、铁电、压电性能测试. 用 XRD(Rigaku D/max 3C) 技术分析 PZT 薄膜的结晶性能, 用日立 S5000 场发射扫描电镜观察了薄膜表面的形貌和断面的晶粒生长状况, 薄膜厚度用 Alpha-Step 500 Surface Profiler 测量. 用 HP4192A 低频阻抗分析仪、HP4140B 微电流计/DC 电压源和 RT6000HVS 铁电压电综合测试系统分别测量 PZT 薄膜的介电和铁电性能, 用准静态 d33 测试仪测量薄膜的压电系数.

2 结 果 与 讨 论

在实验中制备的 PZT 薄膜表面均匀、光滑、透明, 无裂纹. 从图 1 可以看出, PZT 薄膜已形成单一的钙钛矿相结构, 并具有 <111> 方向的择优取向. 压电性能与薄膜晶体结构的取向有很重要的关系^[12], 晶体沿最大极轴 <111> 方向择优生长, 能得到高的压电系数. 由图 2 和图 3 可见, 薄膜的平均晶粒尺寸为 130nm, 晶粒发育良好, 没有发现通常以“玫瑰花”形貌出现的焦绿石相, 这与 XRD 结果是一致的, 薄膜致密, 无微孔和微裂纹, 从断面结构可看出晶粒的柱状生长, 旋涂的各层 PZT 薄膜相互溶解, 没有出现明显的过渡层, 五层薄膜厚度大约为 410nm. 这种致密的微结构使 PZT 薄膜具有良好的介电性能. 选取 4×4 电极矩阵, 电极面积为 1.26×10⁻³cm², 测量薄膜的电短路现象, 发现 PZT 薄膜的电短路现象少于 1%.

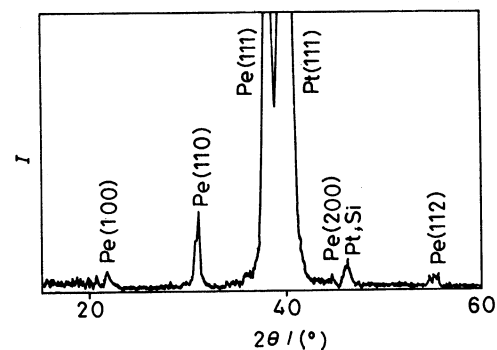


图 1 PZT 薄膜的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of the PZT thin films

在 1kHz 频率下, 介电常数可达大约 1300(图 4). 图 5 表明, PZT 薄膜在 120kV/cm 的驱动电场作用下漏电流密度小于 10⁻⁷A/cm². 从图 6 可见, PZT 薄膜具有极化-电场 (*P-E*) 滞回现象, 回线的饱和性很好, 表明 PZT 薄膜呈铁电性, 剩余极化可高达 47μC/cm², 击穿场强高于 350kV/cm, PZT 薄膜的结晶性能、发育良好的晶粒以及晶粒的择优取向保证了 PZT 薄膜优异的铁电性能, 这种性能对受极化控制的压电效应是有利的. 由 $U=0.5\epsilon_r\epsilon_0 E^2$ 计算出 PZT 薄膜的存储能量密度为 7.05×10⁶J/m², 高于文献^[13]的结果. Bart 等人认为^[14]PZT 薄膜存储的能



图 2 PZT 薄膜的表面形貌

Fig.2 Surface morphology of the PZT thin films

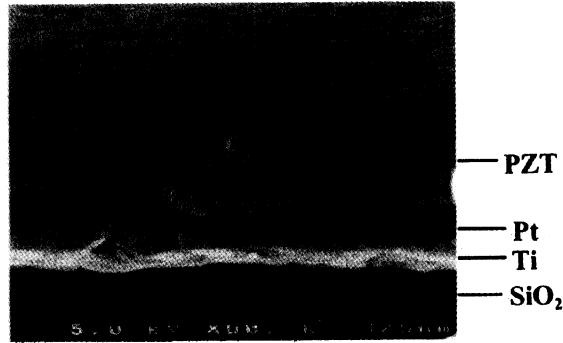


图 3 PZT 薄膜的断面形貌

Fig.3 Cross-sectional morphology of the PZT thin films

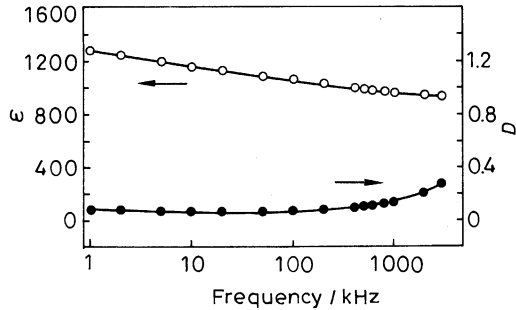


图 4 PZT 薄膜的室温介电频谱

Fig.4 Spectrum of dielectric constant vs frequency at room temperature of PZT thin films

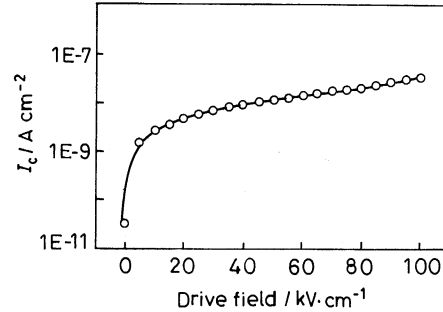


图 5 PZT 薄膜的漏电流特性

Fig.5 Leakage current density of the PZT thin films under different drive fields

量是衡量机电转换能力的一个尺度. 准同型相界组分的铁电 PZT 薄膜的场致应变机制主要是压电效应, 压电系数 d_{33} 与介电常数 ϵ 和剩余极化 P_r 的耦合关系可以表示为 $d_{33} = 2Q_{11}P_r\epsilon_r\epsilon$, 电滞伸缩系数 Q_{11} 随温度或电场的变化不大^[15], 压电响应主要依靠于极化水平和介电常数. 具有铁电性的压电材料有自发极化现象, 并且在电场作用下, 自发极化可以发生偏转而重新定向, 从而在多晶材料中随机排列的极轴在电场作用下取向排列产生净压电响应. 铁电 PZT 薄膜作为 MEMS 使用时比非铁电性的压电材料如 ZnO 等具有更高的灵敏度和输出应力. 此外, 电滞回线沿横轴发生了移动, 出现了文献描述的 (imprint) 现象^[16], 这是由于电极-薄膜界面的肖特基势垒形成的内偏场所致. 据报道^[15], 内偏场与自发极化成正比关系, 具有较大“imprint”现象的 PZT 薄膜具有较大的自发极化效应.

厚度为 $0.4\mu\text{m}$ 的 PZT 薄膜的压电系数 d_{33} 为 53pC/N , 与文献报道的水平相当^[1]. 与块体材料不同的是, 未经极化的 PZT 薄膜的压电系数可达 40pC/N , 这反映了 PZT 薄膜中的自发极

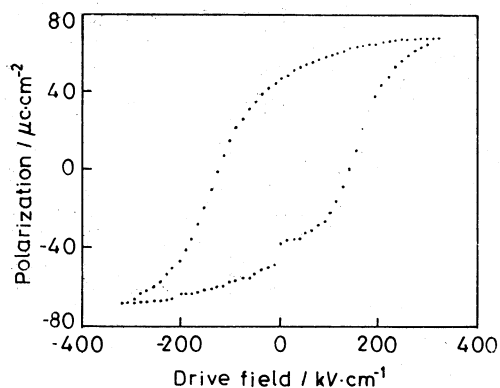


图 6 PZT 薄膜的电滞回线

Fig.6 Ferroelectric hysteresis loop of the PZT thin films

化的定向对压电响应的贡献。极化前后 d_{33} 增加不大, 这是因为未经掺杂改性的 PZT 薄膜的矫顽场强相当高。PZT 薄膜中自发极化的定向现象源于薄膜的晶化退火, 在冷却过程中通过相变温度时由于内偏场的作用产生极化, 对于四方相 PZT 薄膜, 这种作用甚至与室温下的极化作用相当, 因为在相变温度附近, 矫顽场强很低, 施加在薄膜上很小的内偏场在通过相变温度时, 就能产生相当于外加电场的极化作用, 使 PZT 薄膜的自发极化定向, 从而产生压电响应。此外, 薄膜中的应力梯度、薄膜的外延或择优取向生长也有助于自发极化的定向排列。薄膜的这种特性使其未经极化就具有压电和热释电效应, 从而避免对薄膜进行极化以及随之而来的退极化现象。

3 结 论

准同型相界附近 PZT 薄膜的压电响应主要取决于薄膜的介电性能和极化特性, 未经极化的 PZT 薄膜的压电响应主要是由于内电场导致的自发极化定向作用。用溶胶-凝胶法制备的 PZT 薄膜具有优异的介电、铁电和压电性能, 在 1kHz 的频率下, 室温介电常数高达 1300, 剩余极化值为 $47\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 未经极化的 PZT 薄膜的压电系数可达 $40\text{pC}/\text{N}$ 。

参 考 文 献

- 1 D.L.Polla, L.F.Francis, *Annu.Rev.Mater.Sci.*, **28**, 563(1998)
- 2 R.W.Schwartz, T.J.Boyle, S.J.Lockwood, *Integrated Ferroelectrics*, **10**, 89(1995)
- 3 A.S.Nickles, R.Ramesh, R.M.White, E.E.Haller, *Integrated Ferroelectrics*, **22**, 525(1998)
- 4 Y.M.Kin, W.J.Lee, H.G.Kim, *Thin Solid Films*, **279**, 140(1996)
- 5 Z.Surowiak, M.Loposzko, V.Dudkevich, *Thin Solid Films*, **205**, 76(1991)
- 6 H.D.Chen, K.R.Udayakumar, C.J.Gaskey, L.E.Cross, *Appl.Phys.Lett.*, **67**(23), 3411(1995)
- 7 G.Teowee, F.S.Mccarthy, K.C.Mccarthy, D.R.Uhlmann, *Integrated Ferroelectrics*, **22**, 431(1998)
- 8 M.Dubois, P.Mural, D.V.Taylor, S.Hiboux, *Integrated Ferroelectrics*, **22**, 535(1998)
- 9 S.Arscott, Z.Awang, Y.L.Tu, R.E.Miles, *Ferroelectrics*, **187**, 49(1996)
- 10 程晋荣, 罗来青, 孟中岩, *功能材料*, 2000, 待发表
- 11 Jinrong Cheng, Zhongyan Meng, *Advances in Sci. and Techn., V. 25 Smart Materials Systems*, edited by P.Vincenzini, Techna, Faenza, 61 (1999)
- 12 M.Sakata, S.Wakabayashi, H.Goto, T.Yada, 0-7803-2985-6/96, IEEE, 263(1996)
- 13 K.R.Udayakumar, J.Chen, L.E.Cross, *MRS*, **243**, 49(1992)
- 14 S.F.Bart, T.A.Lober, *Sensors and Actuators*, **14**(3), 269(1998)
- 15 A.L.Kholkin, K.G.Brooks, D.V.Taylor, N.Setter, *Integrated Ferroelectrics*, **22**, 525(1998)
- 16 K.Yoo, S.B.Desu, *MRS.*, **361**, 79(1995)