

非晶态铁电薄膜的铁电相转变

杨平雄¹ 邓红梅² 褚君浩¹

(1. 中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家重点实验室
2. 中国科学院上海冶金研究所)

摘 要 用 ArF 脉冲激光在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上合成了非晶态 SrBi₂Ta₂O₉ 铁电薄膜, 研究了铁电相转变. 采用常规热退火、激光诱导和低温高压水热法使非晶态 SBT 薄膜发生铁电相转变.

关键词 铁电薄膜 PLD SBT

分类号 TM277

RECRYSTALLIZATION TECHNOLOGY FOR AMORPHOUS FERROELECTRIC THIN FILMS

YANG Pingxiong^{1*} DENG Hongmei² CHU Junhao¹

(1. National Laboratory for Infrared Physics, The Shanghai Institute of Technical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083
2. Shanghai Institute of Metallurgy, The Chinese Academy of Sciences)

ABSTRACT SrBi₂Ta₂O₉ amorphous ferroelectric thin films were synthesised on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate by ArF pulsed laser deposition. The recrystallization for amorphous ferroelectric thin films were studied. The SBT thin films were crystallized using usual annealing, laser induced and low temperature, high pressure hydrothermal.

KEY WORDS ferroelectric thin films, PLD, SBT

铁电薄膜制备技术^[1]主要有四种: 脉冲激光沉积法 (PLD)、溅射法 (sputtering)、金属有机化学气相沉积法 (MOCVD)、溶胶-凝胶法 (Sol-Gel). 用这些方法在低温下制备出来的薄膜为非晶态, 需要后续处理使之转变为铁电相, 本文以低温脉冲激光沉积的非晶态 SBT 薄膜为例, 研究非晶态薄膜铁电相转变. 讨论常规热退火温度、时间和退火环境对铁电相转变的影响, 探索激光诱导和低温、高压水热软化学方法使非晶态铁电薄膜转变为铁电相的新技术.

实 验 采用 Lambda Physik LPX120icc 型 ArF 脉冲准分子激光器沉积 SBT 薄膜^[2], 波长 193nm, 脉冲频率 1~50Hz 可调. 激光束经 50cm 焦距的紫外透镜聚焦后成 45° 角射到可旋转的 SBT 靶上. 沉积前, 先抽真空至 0.05Pa, 再通入纯氧保护气体, 由流量监测器控制.

1997 年 12 月 29 日收到初稿; 1998 年 11 月 23 日收到修改稿.

本文联系人: 杨平雄, 上海市 200083, 中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家重点实验室

* To whom correspondence should be addressed

将 Si(111) 单晶片热氧化一层 SiO_2 , 再用超高真空电子束蒸发仪 (Balzers UMS500p) 在其上沉积一层 15nm 的 Ti 过渡层, 再沉积一层 80nm 的 Pt 为下电极, 作为衬底. 衬底与靶的距离约为 4~5cm, 衬底可在 x-y 平面上自动扫描使沉积均匀. 陶瓷靶由 SrCO_3 、 Bi_2O_3 和 Ta_2O_5 粉末按一定化学计量比混合, 然后预烧、压模和烧结而成. 沉积条件为: $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 陶瓷 (直径 3.5cm) 靶, Pt/Ti/ SiO_2 /Si 衬底, 衬底温度 400 °C, O_2 气压 30Pa, 激光器输出频率 3Hz, 输出能量 120mJ, 激光束 0.3cm^2 .

激光沉积的非晶态 SBT 薄膜经常规热退火、激光诱导以及低温、高压水热软化学方法处理后, 用 X 射线衍射 (XRD)、Rutherford 背散射 (RBS)、PERKIN-ELMER LAMBDA 17UV/VIS 紫外-可见光光谱仪等测试手段研究其铁电相转变.

结果与讨论

退火温度对相转变的影响 图 1 是 400 °C 激光沉积的 SBT 薄膜在氧气氛中不同温度退火后的 XRD 谱. 低温原位激光沉积的 SBT 薄膜为非晶态, 退火温度低于 600 °C 时, 没有 SBT 薄膜的结晶峰, 退火温度为 600 °C 出现结晶峰, 即非晶 SBT 薄膜开始转化为多晶薄膜. 随着退火温度升高, 衍射峰越来越强, 退火温度约为 700 °C 时衍射峰达到最强.

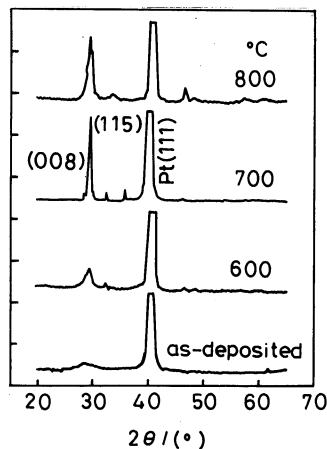


图 1 SBT 薄膜经不同温度退火后的 XRD 谱
Fig.1 XRD patterns of the SBT thin films annealed at various temperatures

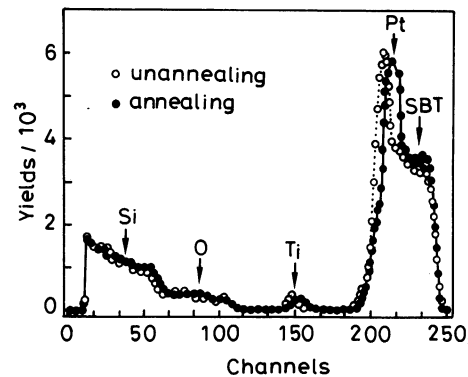


图 2 氧气氛下 800 °C 退火前后 RBS 谱
Fig.2 RBS spectrum of the SBT thin films deposited and annealed at 800 °C in O_2

在低温激光沉积的 SBT 薄膜内存在较大的内应力及氧空位等缺陷, 退火可消除内应力, 并导致缺陷和空穴的运动及两者的复合. 另外, 在氧气氛下退火使缺氧的薄膜可重新获得氧. 因此, 在适当的温度下退火使晶粒生长加快, 从而使衍射峰变得尖锐, 重叠的衍射峰分开. 退火温度过高导致界面互扩散, 引起晶格结构畸变, 使衍射峰变形.

从图 1 看到, 600 °C 退火样品的衍射峰较低, 而半峰宽度较大; 700 °C 退火的衍射峰变得尖锐, 并分开为双峰; 800 °C 退火的衍射峰出现变形. 图 2 为氧气氛下 800 °C 退火前后 RBS 谱, Ti 和 Pt 的峰位及高度发生了明显改变, 表明退火温度过高导致界面处发生了互扩散. 可见在所采用的激光合成条件下, 使 SBT 薄膜发生铁电相转变的最佳后续退火温度约为 700 °C.

退火时间对相转变的影响 图 3 是不同时间退火后 SBT 薄膜的 XRD 谱. 30min 退火的衍射峰强度较弱, 半峰宽度较大, 表明薄膜的晶粒生长不大. 而 150min 退火的衍射峰发生了明显变形, 说明退火时间太长可能引起了互扩散使晶格发生了畸变. 90min 退火的衍射峰强而锐利, 表明薄膜结晶好. 因此, 最佳热退火时间

约为 90min.

退火环境对相转变的影响 图 4 是退火温度和时间相同, 非晶 SBT 薄膜分别在氩气、空气和氧气中结晶后的 XRD 谱. 从图可见, 氧气中退火时 SBT 薄膜结晶较好, 空气中退火次之, 氩气中差. 从 XRD 谱看, 在氧气氛下退火使缺氧的薄膜重新获得氧, 有利于非晶 SBT 薄膜的晶化.

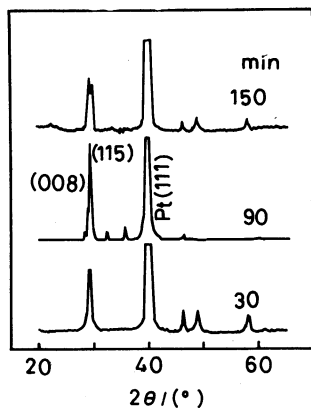


图 3 不同时间退火后 SBT 薄膜的 XRD 谱
Fig.3 XRD patterns of the SBT thin films annealed at various time

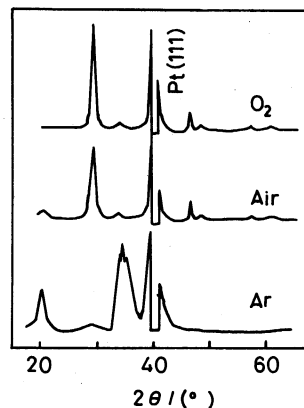


图 4 非晶 SBT 薄膜在氩气、空气和氧气中退火后的 XRD 谱
Fig.4 XRD patterns of the SBT thin films annealed in Ar, air and O₂

激光诱导非晶铁电薄膜相转变 激光退火经常用来实现多晶硅的再结晶^[3], 本质上是激光光子能量被薄膜吸收产生热效应使薄膜处于熔融状态并实现再结晶.

图 5 是 PERKIN-ELMER LAMBDA 17UV/VIS 紫外-可见光光谱仪测量的非晶 SBT 薄膜透射光谱图, 在波长 370~900nm 范围薄膜表现出透光性, 而对波长在 370nm 以下的光子表现出良好的吸收, 表明用于退火处理非晶 SBT 薄膜激光器波长应在 370nm 以下.

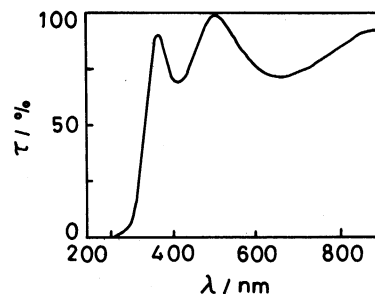


图 5 非晶 SBT 薄膜的透射光谱
Fig.5 Optical transmittance of the SBT amorphous films

图 6 是不同能量激光诱导非晶 SBT 薄膜再结晶的 XRD 谱. 低温激光沉积的原位 SBT 薄膜为非晶态. 激光能量为 40mJ 时, SBT 薄膜开始结晶, 随着激光能量的增加, 薄膜的晶粒逐渐长大. 但是, 过高的激光能量会损坏薄膜. 结果表明, 采用 193nm 的脉冲激光器对低温合成的非晶 SBT 薄膜进行再结晶处理是可行的.

低温高压水热法非晶态铁电薄膜相转变 在集成铁电器件工艺中, 铁电薄膜需要经过高温 (600~800 °C) 处理, 才能获得所需要的铁电相. 这一过程可能破坏半导体集成电路. 图 7 是经过不同时间, 在 160 °C、1.01MPa 水热软化学再结晶后 SBT 薄膜的 XRD 谱. 可见, 30min 后 SBT 薄膜开始结晶, 随着时间的延长, SBT 薄膜的 XRD 谱的衍射峰变得尖锐, 表明 SBT 薄膜的晶粒越来越大. 但是, 时间太长, 薄膜被化学催化剂腐蚀破坏, XRD 谱衍射峰出现非 SBT 薄膜的衍射峰.

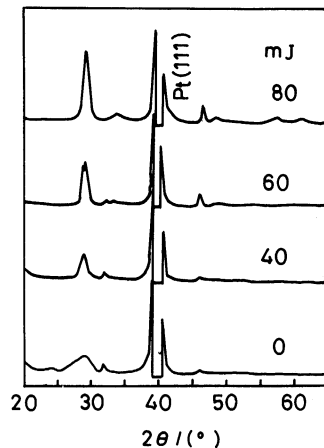


图 6 激光诱导结晶 SBT 薄膜的 XRD 谱
Fig.6 XRD patterns of the SBT thin films of laser induced recrystallization

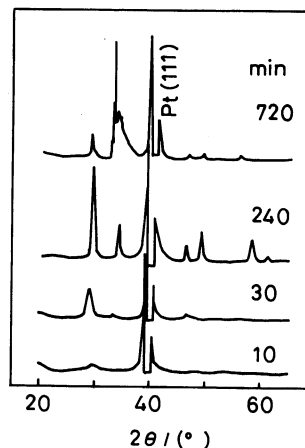


图 7 160 °C、1.01MPa 水热法处理 SBT 薄膜的 XRD 谱
Fig.7 XRD patterns of the SBT thin films treated using hydrothermal at 160 °C and 1.01MPa

结 论 用 ArF 脉冲激光在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上合成了非晶 SrBi₂Ta₂O₉ 铁电薄膜。 SBT 薄膜铁电相转变存在一个最佳退火温度 700 °C 和退火时间 1.5h。在氧气氛中使缺氧的薄膜获得氧有利于晶化。低温、高压并辅助合适的化学催化剂也能使非晶态铁电薄膜转化为多晶铁电薄膜。

参 考 文 献

- 1 A.C.Tam, W.P.Leng, D.Krajnovich, J.Appl.Phys., **69**, 2072(1991)
- 2 杨平雄, 郑立荣, 林成鲁. 科学通报, **42**, 220(1997)
- 3 D.J.Wouters, H.E.Macs, J.Appl.Phys., **66**, 900(1989)