

文章编号: 1001 - 9014(2008)03 - 0169 - 05

锆钛酸铅多层膜的铁电和介电特性

胡古今¹, 商景林¹, 张婷¹, 谢婧², 孙兰¹, 褚君浩¹, 戴宁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, 上海 200083;

2. 复旦大学专用集成电路与系统国家重点实验室, 上海 201203)

摘要:研究了特异结构锆钛酸铅 $\text{PbZr}_{0.38}\text{Ti}_{0.62}\text{O}_3$ (PZT) 多层膜的铁电和介电特性. 同均一相 PZT 薄膜材料相比, 由致密层和多孔层交替排列形成的近周期 PZT 多层膜具有铁电、介电增强效应. 在 100V 极化电压下, 多层膜的平均剩余极化强度达 $42.3\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 矫顽场为 $43\text{kV}/\text{cm}$. 大的极化强度值归因于大的膜厚和多孔结构有效释放膜内张应力的结果. 室温低频限下, PZT 多层膜的表现相对介电常数超过 2000. 极为有趣的是, 在所研究的频率范围, PZT 多层膜具有两种截然不同的介电弛豫. 低频介电损耗峰源自空间电荷极化; 而遵从 Arrhenius 律的高频介电响应可能与氧空位 V_{O} 相关的极性缺陷复合体有关.

关键词: PZT 多层膜; 铁电; 介电; 极性缺陷复合体

中图分类号: 0469 文献标识码: A

FERROELECTRIC AND DIELECTRIC PROPERTIES OF LEAD ZIRCONATE TITANATE MULTILAYERS

HU Gu-Jin, SHANG Jing-Lin, ZHANG Ting, XIE Jing,
SUN Jing-Lan, CHU Jun-Hao, DA INing

(1. National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;

2. State Key Laboratory of ASIC and System, Fudan University, Shanghai 201203, China)

Abstract: Ferroelectric and dielectric properties of the $\text{PbZr}_{0.38}\text{Ti}_{0.62}\text{O}_3$ (PZT) multilayer with a unique structure were explored. Compared with the uniform PZT thin films, the PZT multilayer with alternating dense-PZT and porous-PZT layers exhibits an enhancement both in ferroelectric and dielectric performances. The PZT multilayer has an average remanent polarization of $42.3\text{C}/\text{cm}^2$ and an average coercive field of $43\text{kV}/\text{cm}$ under an applied voltage of 100V. The large value of remanent polarization is attributed to the effective relaxation of the tensile stress in film due to large film thickness and porous structure. The apparently relative dielectric constant of the PZT multilayer is more than 2000 at room temperature and low frequency limit. More interestingly, two distinct dielectric relaxations have been observed in the PZT multilayer in the investigated frequency range. The low-frequency loss peak originates from space charge polarization, while the high-frequency dielectric response following an Arrhenius-law is expected to be related to the dipolar defect complexes associated with oxygen vacancies V_{O} .

Key words: PZT multilayer; ferroelectric; dielectric; dipolar defect complex

引言

对可见和红外光透明且折射率随组分变化的三元钙钛矿结构铁电氧化物, 如锆钛酸铅、钛酸锶钡, 因具有显著的电光效应, 是制作新一代特性参数动态可调光子器件的理想材料^[1]. 然而, 常规的镀膜技术: 分子束外延、金属有机化学沉积、脉冲激光沉

积、热蒸发以及磁控溅射沉积等很难将三元铁电材料构筑成周期长度可以和可见光波长相比拟的一维周期性结构, 即便制作出来, 其成本也相当高. 为促进铁电材料在光子带隙工程领域的应用, 实现光机电一体化, 近年来我们研究组发展了一种操作简单、普适性强, 基于单一化学溶液制备一维铁电基光子晶体的技术^[2-4]. 借助该方法, 在多种衬底上生长了

收稿日期: 2007 - 11 - 27, 修回日期: 2008 - 04 - 28

Received date: 2007 - 11 - 27, revised date: 2008 - 04 - 28

基金项目: 国家自然科学基金 (60578058, 10774154)、国家杰出青年基金 (60225004) 和上海市科技专项 (0452mm085)

作者简介: 胡古今 (1964-), 男, 安徽绩溪人, 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副研究员, 主要从事凝聚态物理研究.

对特定波段的可见光具有很高反射率且反射带宽和反射带位置可调的锆钛酸铅和钛酸锶钡介质反射镜;同时利用铁电材料的电光效应,通过外加电场初步实现了布拉格反射镜反射带位置的动态调控. 本文报道对特异结构锆钛酸铅 $\text{PbZr}_{0.38}\text{Ti}_{0.62}\text{O}_3$ (PZT) 多层膜的铁电和介电特性研究结果. 我们发现由致密层和多孔层交替排列形成的近周期 PZT 多层膜具有铁电、介电增强效应,其平均剩余极化强度高达 $42.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$,室温表观相对介电常数最大值超过 2000;同时在 PZT 多层膜中观测到两种截然不同的介电弛豫,低频介电损耗峰来自空间电荷极化,而高频介电损耗峰则可能来自缺陷偶极子对交变电场的响应.

1 实验

实验所用样品是文献^[5]介绍的 $\text{PbZr}_{0.38}\text{Ti}_{0.62}\text{O}_3$ 多层膜. PZT 多层膜生长在导电金属氧化物 LaNO_3 (LNO, ~ 200 纳米厚) 涂布的硅衬底上. 多层膜包含 24 个由致密 PZT 膜层和多孔 PZT 膜层组成的双层膜,膜的总厚度约 $2.1 \mu\text{m}$,单个双层膜的平均厚度为 90 nm . PZT 多层膜具有多晶和单一钙钛矿结构. 俄歇电子谱表明在多层膜内存在氧空位,而 Pt/PZT 多层膜界面附近,约 10 nm 厚薄层内的氧空位浓度远比膜体内的氧空位浓度高^[5]. 为进行电学性能分析,通过光刻工艺在 PZT 多层膜的表面制备了铂金 (Pt) 电极阵列,单个 Pt 电极的尺寸为 $0.2 \text{ mm} \times 0.2 \text{ mm}$. 所有电学测量都是在 Pt/PZT 多层膜/LNO 结构的电容器上进行的. PZT 多层膜的铁电和介电特性分别用 RT66-2000 铁电测试系统和 HP4194A 阻抗分析仪进行表征,样品温度由控温仪 (MMR Technologies, Inc) 控制,而且所有介电频谱是用 0.5 V 的交流小信号测定的.

2 结果与讨论

2.1 PZT 多层膜的铁电特性

同时具备良好的一维光子晶体、热释电、介电和铁电性能是 PZT 多层膜在集成光子、电子器件领域获得应用的基本前提. 文献^[2-4]已对 PZT 多层膜的光学性质进行了详细讨论. 图 1 给出了 PZT 多层膜在 3 个不同极化电压幅值下的极化强度与电场强度的关系. 从图上可以看出,当极化电压增加到 80 V 时,电极化达到饱和;进一步增加电压到 100 V ,此时的电滞回线几乎与 80 V 的回线重合;电滞回线表现出非原点对称性. 在 $500 \text{ kV}/\text{cm}$ 的驱动电场下, PZT

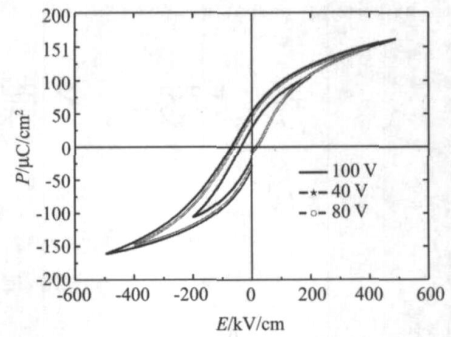


图 1 近周期 PZT 多层膜的室温电滞回线,三条曲线分别对应 40 V , 80 V 和 100 V 的最大极化驱动电压
Fig 1 Ferroelectric hysteresis loops of quasiperiodic PZT multilayer film measured at room temperature. The curves correspond to the maximum driving voltages of 40 , 80 , and 100 V , respectively.

多层膜的平均剩余极化强度 P_r 达 $42.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$,矫顽场 E_c 仅为 $43 \text{ kV}/\text{cm}$.

同生长在相同衬底、组分相近的均一相 PZT 薄膜相比,非均匀相 PZT 多层膜具有高的剩余极化强度值. 为排除漏电流对 PZT 多层膜极化的贡献,我们测量了 PZT 多层膜电容器的漏电流. 在 100 V 直流偏压下,电容器的电阻、电阻率及漏电流分别为 1.328×10^{10} 、 $2.788 \times 10^{10} \cdot \text{cm}$ 和 3.52 nA ,说明 PZT 多层膜是一个良好的电绝缘体,漏电流对剩余极化的影响可以忽略,图 1 中细长而饱和的电滞回线进一步佐证了这一论点.

众所周知除了漏电流外,电畴的微结构与状态、晶粒尺寸与结晶学取向、缺陷类型与密度、膜厚及应力等同样是影响铁电薄膜铁电性能的重要因素. T. Kumazawa 等人的研究表明由于 PZT 和硅两者热胀系数的差异,生长在硅衬底上的多晶 PZT 薄膜受到很大张应力作用,张应力使 PZT 薄膜的极化强度显著降低^[6]. Kui Yao 和 Wei Chuan Goh 等人分别利用加有聚己醇的镀膜溶液以及特殊的脉冲激光蒸发工艺,使 PZT 薄膜中形成随机分布的孔洞,以释放 PZT 膜内的张应力,从而提高薄膜的铁电极化强度^[7,8]. 我们认为多晶无择优取向 PZT 多层膜铁电性能的增强是由相同机制引起的. 虽然从 X 射线衍射数据推出 PZT 多层膜内仍然存在一定的张应变 (PZT 多层膜膜的 a 轴晶格常数约 4.048 \AA ,比同组分块体 PZT 材料的 a 轴晶格常数 3.982 \AA 略大,相对变化量小于 2%)^[5],但可以预计大的膜厚 (约 $2 \mu\text{m}$) 和大量纳米孔的存在使 PZT 多层膜内的张应力得到很大程度的降低,从而导致剩余极化强度的提高.

另外,电滞回线沿负场轴方向的偏移主要是由氧空位(聚集在 Pt/PZT多层膜界面)和电子(俘获在 LNO/PZT多层膜界面)产生的内建电场引起的^[9].

2.2 PZT多层膜的介电特性

图 2 是 PZT 多层膜在不同温度,位于 100Hz 到 1MHz 频率范围内的介电色散谱.从图 2(a)可知,PZT 多层膜相对介电函数的实部 随温度升高而增大;对给定的温度, 随频率的增加快速下降,表现出强烈的介电色散;室温低频限下表观巨介电常数

高达 2300.仔细考察图 2(a)中对应温度 380K 和 420K 的两条谱线,可以发现每条曲线上都存在两个

随频率降低而急剧升高的区域,它们对应着两种完全不同的介电弛豫,在介电损耗谱上表现为各自的损耗峰.图 2(b)是 PZT 多层膜的介电耗散因子对频率和温度的依赖关系.在 380 ~ 420K 的温度范围,可以清晰地观察到两个宽的介电损耗峰.温度低于 500K 时,由于高、低频损耗峰的相互交叠,很难确定低频损耗峰的位置及幅度;当温度从 300K 逐渐升高时,高频损耗峰向更高频率方向移动,表现为热激活过程;温度高于 500K 时,低频损耗峰向低频方向移动,峰强逐渐增大,而高频损耗峰的位置移至测试频率之外,两个损耗峰完全分开.高频损耗峰峰值频率 f_p 的对数 $\ln f_p$ 与相应温度 T 倒数 T^{-1} 的图像是斜率为 0.49 的直线,意味着 PZT 多层膜的高频介电响应遵循 Arrhenius 律,且具有 0.49 ± 0.01 eV 的热激活能.

Chen Ang 和 Zhi Yu 已证明 PZT 材料体系的低频本征相对介电常数在 100 左右^[10],实验中观测到的 PZT 多层膜的巨介电常数是一种外在效应.其中,在外场作用下电极极化(空间电荷极化)、畴壁运动极化、颗粒和边界极化(垒层电容器效应)、以及界面极化(麦克斯韦-瓦格纳效应)等外在响应都会对巨介电常数产生贡献^[10-12].为了了解 PZT 多层膜低频巨介电常数的可能起源,在进行介电谱测量时,给 Pt/PZT 多层膜 / LNO 电容器施加 10 V 的直流偏压.我们发现在 100Hz ~ 10kHz 的频率范围,显著下降,换句话说能被直流电场有效抑制,这表明 PZT 多层膜的低频介电响应具有空间电荷极化的典型特征;另一方面,低频损耗峰的位置随温度升高向低频方向移动的现象也进一步说明低频介电响应拥有空间电荷极化的基本属性.因此,基于上述两个实验事实,我们推断 PZT 多层膜的表现低频巨介电常数应归因于空间电荷极化.需要强调的

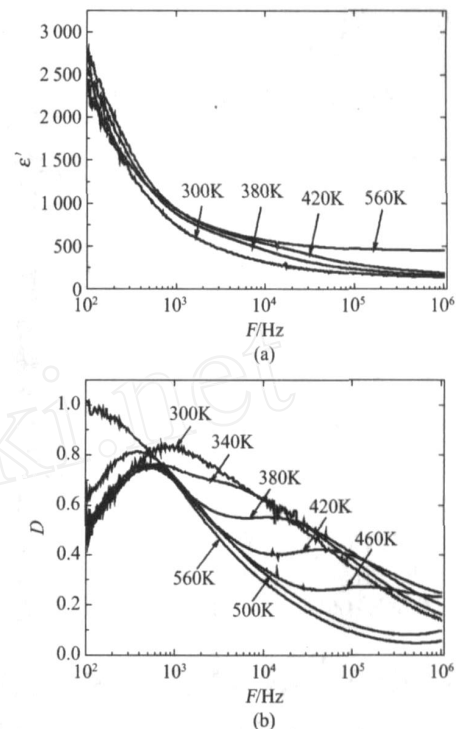


图 2 PZT 多层膜介电色散谱随温度的变化 (a) 为相对介电函数的实部 (b) 为介电耗散因子

Fig 2 The temperature dependence of the dielectric dispersion spectra of PZT multilayers (a) the real part of dielectric permittivity and (b) the dissipation factor for PZT multilayers

是:虽然电极极化是 PZT 多层膜低频巨介电常数的主要贡献者,但不应忽略由膜内颗粒和颗粒边界以及大量界面引起的垒层电容器效应和麦克斯韦-瓦格纳效应对低频介电常数的贡献.

电介质中存在四种可能的电极化机制:空间电荷极化、偶极子极化、原子极化和电子极化.电子和原子的极化弛豫仅在高频 ($> 10^{10}$ Hz) 下才可观测到.考虑到偶极子极化响应一般出现在声频范围以及 PZT 多层膜的低频介电损耗峰来自空间电荷极化的事实,可以推断 PZT 多层膜的高频损耗峰应源自偶极子型的极化弛豫.钙钛矿结构氧化物中氧空位是普遍存在的一种点缺陷,氧空位热激活能 $E_a(y)$ 与氧空位浓度 y 有关,两者由关系式: $E_a(y) = 2^{1-20y}$ (eV) 确定^[13].俄歇电子谱测量结果给出 PZT 多层膜的平均氧原子浓度为 58%,即一个 PZT 原胞内平均有 0.1 个氧空位^[5],将 $y = 0.1$ 代入上式,计算得到氧空位的热激活能为 0.5eV,同 PZT 多层膜高频介电弛豫热激活能的实验值 0.49 ± 0.01 eV 相一致,表明氧空位一定参与了高频介电响应.目前,我们在正开展进一步工作以确定与氧空位

(下转 184 页)

REFERENCES

- [1] Rosenthal I, Baruch R. 100 years of measuring the fat content of milk [J]. *Journal of Chemical Education*, 1993, **70** (6): 480—482.
- [2] Reid L M, Woodcock T, O'Donnell C P, et al. Differentiation of apple juice samples on the basis of heat treatment and variety using chemometric analysis of M R and N R data [J]. *Food Research International*, 2005, **38**: 1109—1115.
- [3] HE Yong, LI Xiao-Li. Discrimination of varieties of waxberry using near infrared spectra [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (何勇, 李晓丽. 近红外光谱杨梅品种鉴别方法的研究. *红外与毫米波学报*), 2006, **25** (3): 192—194, 212.
- [4] HUANG Min, HE Yong, HUANG Lin-Xia, et al. Discrimination of varieties of silkworm egg based on visible-near infrared spectra [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (黄敏, 何勇, 黄凌霄, 等. 基于可见近红外光谱技术的家蚕蚕种鉴别方法的研究. *红外与毫米波学报*), 2006, **25** (5): 342—344, 359.
- [5] Wang L, Lee F S C, Wang X R, et al. Feasibility study of quantifying and discriminating soybean oil adulteration in camellia oils by attenuated total reflectance M R and fiber optic diffuse reflectance N R [J]. *Food Chemistry*, 2006, **95**: 529—536.
- [6] Bras L P, Bernardino S A, Lopes J A, et al. Multiblock PLS as an approach to compare and combine N R and M R spectra in calibrations of soybean flour [J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2005, **75**: 91—99.
- [7] Vapnik V N. *Statistical Learning Theory* [M]. John Wiley and Sons Inc: New York, 1998.
- [8] Suykens J A K, Van Gestel T, De Brabanter J, et al. *Least Squares Support Vector Machines* [M]. World Scientific Publishing: Singapore, 2002.
- [9] Zhu J Y, Chen K T, Zhang H X. Study of least squares support vector machines [J]. *Computer Science* (朱家元, 陈开陶, 张恒喜. 最小二乘支持向量机算法研究. *计算机科学*), 2003, **30** (7): 157—159.
- [10] YAN Yan-Lu. *Basic and Application of Near Infrared Spectroscopy Analysis* [M]. Beijing: China Light Industry Press (严衍禄. *近红外光谱分析基础与应用*. 北京: 中国轻工业出版社), 2005, 369.
- [11] Zhou Q, Sun S Q, Yu L, et al. Sequential changes of main components in different kinds of milk powders using two-dimensional infrared correlation analysis [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2006, **799**: 77—84.

(上接 171 页)

相关的缺陷偶极子的具体构型,包括组成缺陷偶极子的荷电单元和偶极矩的大小等。

4 结论

同均一相 PZT 薄膜材料相比,由致密层和多孔层交替排列形成的近周期 PZT 多层膜具有铁电、介电增强效应。在 500 kV/cm 的极化电场下,多层膜的平均剩余极化强度高达 42.3 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$,矫顽场仅为 43 kV/cm。较大的膜厚和多孔结构有助于释放膜内张应力,从而使 PZT 多层膜的极化强度增强;PZT 多层膜的室温低频表现巨介电常数主要来自空间电荷极化的贡献;与氧空位相关的极性缺陷复合体对交变电场的响应很可能是 PZT 多层膜高频介电损耗峰的微观起因。

REFERENCES

- [1] LI N TIE, SUN Jing-Lan, MENG Xiang-Jian, et al. Ferroelectric film thickness dependence of infrared detector with an SiO_2 aerogel thermal insulation layer [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (林铁, 孙兰, 孟祥建, 等. 用 SiO_2 气凝胶做隔热层的铁电薄膜红外探测器性能与铁电薄膜厚度的关系. *红外与毫米波学报*), 2007, **26**: 329—331.
- [2] Hu G J, Chen J, An D L, et al. Fabrication of ferroelectric $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ multilayers by sol-gel process [J]. *Appl Phys Lett*, 2005, **86**: 162905—162907.
- [3] Hu G J, Hong X K, Chu J H, et al. Ferroelectric and optical properties of quasiperiodic $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ multilayers grown on quartz wafers [J]. *Appl Phys Lett*, 2007, **90**: 162904—162906.
- [4] HU Gu-Jin, HONG Xue-Kun, CHEN Jing, et al. Formation mechanism of periodical ferroelectric multilayers with high optical reflectivity [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (胡古今, 洪学鹂, 陈静, 等. 高反射率周期性铁电多层膜形成机理研究. *红外与毫米波学报*), 2007, **26** (2): 89—91.
- [5] Hu G J, Hong X K, Sun J L, et al. Peculiar ferroelectric and dielectric properties of quasiperiodic $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ multilayers [J]. *New J. Phys*, 2006, **8**: 386 (1—7).
- [6] Kumazawa T, Kumagai Miura Y H. Effect of external stress on polarization in ferroelectric thin films [J]. *Appl Phys Lett*, 1998, **72**: 608—610.
- [7] Kui Y, Yu Sh H, Francis E T, et al. Residual stress analysis in ferroelectric $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ thin films fabricated by sol-gel process [J]. *Appl Phys Lett*, 2003, **82**: 4540—4542.
- [8] Wei Chuan Goh, Kui Y, Ong C K. Pseudo-epitaxial lead zirconate titanate thin film on silicon substrate with enhanced ferroelectric polarization [J]. *Appl Phys Lett*, 2005, **87**: 072906—072908.
- [9] Pike G E, Warren W L, Dimos D, et al. Voltage offsets in $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ thin films [J]. *Appl Phys Lett*, 1995, **66**: 484—486.
- [10] Chen Ang and Zhi Yu. Dielectric behavior of $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ thin films: Intrinsic and extrinsic dielectric responses [J]. *Appl Phys Lett*, 2004, **85**: 3821—3823.
- [11] Erbil A, Kim Y, and Gerhardt R A. Giant permittivity in epitaxial $\text{PbTiO}_3/\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ heterostructures [J]. *Phys Rev Lett*, 1996, **77**: 1628—1631.
- [12] Lunkenheimer P, Bobnar V, Pronin A V, et al. Origin of apparent colossal dielectric constants [J]. *Phys Rev B*, 2002, **66**: 052105 (1—4).
- [13] Steinsvik S, Bugge R, Gjonnes J, et al. The defects structure of $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{TiO}_{3-y}$ investigated by electrical conductivity measurements and electron energy loss spectroscopy (EELS) [J]. *Phys Chem Solids*, 1997, **58**: 969—976.