

文章编号:1671-6833(2009)01-0144-04

TiO₂ 种子层对(Pb,La,Ca) TiO₃ 薄膜织构的影响

迟庆国, 李伟力, 费维栋

(哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 利用脉冲激光法(PLD)制备了铜钙掺杂的钛酸铅($\text{Pb}_{0.8}\text{La}_{0.1}\text{Ca}_{0.1}$) $\text{Ti}_{0.975}\text{O}_3$ (PLCT) 热释电薄膜, 通过广角 X 射线衍射(XRD)研究了薄膜的相组成, 利用 X 射线镜面反射表征 TiO₂ 种子层的厚度, 通过 X 射线衍射及 ω 扫描研究了 TiO₂ 种子层对薄膜晶体学结构及其弥散程度的影响。结果表明, 合适的晶化温度可以获得纯钙钛矿相的 PLCT 热释电薄膜。种子层的引入改变了薄膜的织构类型, 无种子层时, 薄膜倾向于形成(100)织构; 而引入 TiO₂ 种子层则有利于薄膜(301)织构的形成。

关键词: TiO₂ 种子层; PLCT 薄膜; 织构

中图分类号: TM 221; TQ 174

文献标识码: A

0 引言

PbTiO₃ 因其具有较高的热释电系数 γ 和较低的介电常数 ϵ , 而得到广泛应用, 尤其是当薄膜为 C 轴取向时, 其 γ 最大而 ϵ 最小, 因而材料的电压响应优值 $F_V(F_V = \gamma/C_V \cdot \epsilon)$, 其中 C_V 为体积热容) 达到最大, 使其成为制备热释电红外探测器的优良材料。同时在 PbTiO₃ 中掺入 La、Ca 可更好地改善材料的热释电性能。目前国内外对 PT 系列薄膜正在进行广泛和深入的研究, 尤其是 PCT 和 PLCT 薄膜, 正在成为新的研究热点^[1-4]。

研究发现, 铁电薄膜的性能除了主要受控于薄膜的成分之外, 还与其晶体学取向密切相关, 而且薄膜织构类型强烈地影响其性能^[5-7]。界面层及种子层是影响铁电薄膜织构的重要因素, 考虑到 PbTiO₃ 系列薄膜的组成成分, 常见的界面层还有 Ti 及 TiO₂ 缓冲层。Lisa 等人^[8]系统地研究了 Ti 缓冲层对 PZT 薄膜织构的影响, 研究发现, Ti 缓冲层在后续沉积 PZT 薄膜的过程中会随着工艺条件发生不同的变化, 从而影响 PZT 薄膜的织构, 在澄清 Ti 的氧化特性之后, 作者认为是金红石结构的 TiO₂ 对于诱发 PZT 薄膜的(111)织构起了决定作用。文献[9]的研究表明, 在 Ti 及 TiO₂ 界面层上溅射沉积的 PZT 薄膜具有迥异的织构特征。他们先在 Pt/Ti/SiO₂/Si 基底上溅射沉

积一层约 4 nm 的 Ti 缓冲层, 同时通过基底加热及其控制 O₂ 分压的办法来沉积 TiO₂ 缓冲层, 作者在 Ti 界面层上沉积了强烈(100)织构的 PZT 薄膜, 而在 TiO₂ 上沉积的 PZT 薄膜为(111)取向。而对红外探测器中应用的 PLCT 薄膜而言, 其织构对性能的影响至今尚不明确。所以对其织构演化规律进行分析是非常有必要的。脉冲激光沉积法可制备单一织构的 PLCT 薄膜, 但更多的时候只能获得具有混合织构的薄膜。所以, 一般情况下沉积 PLCT 薄膜的取向可能比较漫散, 作者通过 X 射线衍射及其 ω -扫描模式分析, 研究了 TiO₂ 种子层对 PLCT 薄膜中的织构类型和漫散度的影响。

1 试验材料与方法

制备(Pb,La,Ca) TiO₃ 薄膜所采用的设备为脉冲激光沉积。基底材料有两种, 一种为强烈(111)取向的 Pt/Ti/SiO₂/Si。另一种为在第一种的基础上用磁控溅射的方法镀 TiO₂ 种子层。PLCT 靶材成分为($\text{Pb}_{0.96}\text{La}_{0.1}\text{Ca}_{0.1}$) $\text{Ti}_{0.975}\text{O}_3$, 其中 PbO 过量是为了弥补沉积时及后续工艺中的 Pb 损失。在沉积的过程中, 选择的工艺参数为: 激光能量密度 2.0 J/cm², 基片温度为室温, 氧压 15 Pa, 基片与靶材距离 65 mm, 沉积时间 20 min, 唯一改变的参数为沉积得到的薄膜在快速热处理炉(RTA)分别在 570 ℃、610 ℃、650 ℃下退火晶化 3 min。

PLCT 薄膜的结构分析在 Philip 公司的 X'

收稿日期: 2008-09-15; 修订日期: 2008-10-30

作者简介: 迟庆国(1981-), 男, 哈尔滨工业大学博士研究生, 专业方向: 铁电热释电薄膜材料; 通讯作者: 费维栋, 哈尔滨工业大学教授, E-mail: wdfei@hit.edu.cn

pert 型 X 射线衍射仪上进行,其试验条件为:管电压和管电流分别为 40 kV 和 40 mA,采用 Cu 靶 K 辐射,波长 λ 为 0.154 nm. 同时借助于衍射仪的 ω 扫描模式表征了薄膜的组织信息. 基本过程为:根据相应薄膜的 $\theta-2\theta$ 联动扫描结果,选择 PLCT 可能的组织取向(如 $\{100\}$ 或 $\{301\}$ 晶面)所对应的衍射角进行 ω 扫描,其衍射线形反映了组织轴在空间取向的分布信息,通过拟合可得到相应取向的漫散程度信息^[10-11].

2 结果与讨论

2.1 脉冲激光沉积 PLCT 薄膜的相组成

图 1 是在 Pt/Ti/SiO₂/Si 基片上沉积的 PLCT 薄膜不同晶化温度的 X 射线衍射谱. 由图可知,经过 570 °C 晶化处理后,PLCT 薄膜的 (100) 衍射峰开始出现,但是此时 (100) 衍射峰比较宽,说明其晶粒尺寸就越细小^[12],晶化尚不完全. 随着晶化温度的上升,PLCT 薄膜 (110) 衍射峰开始出现,并且 (100) 衍射峰的强度越来越高. 晶化温度为 650 °C 时, (100) 衍射峰的强度明显高于 (110) 衍射峰的强度,说明此时薄膜中极有可能存在 (100) 组织. 需要注意的是,无论薄膜在那个温度下晶化,都存在强度相对比较弱的 (301) 衍射峰.

TiO₂ 种子层的制备是利用磁控溅射的方法来完成的. 具体的工艺参数为:靶材为金属 Ti 靶,基片温度为室温,溅射功率为 100 W,溅射气压 0.1 Pa,溅射气体为 Ar/O₂ = 40/20,基片与靶材距离 68 mm,溅射时间 15 min,溅射得到的薄膜在快速热处理炉 (RTA) 650 °C 退火晶化 3 min 既可得到 TiO₂ 种子层.

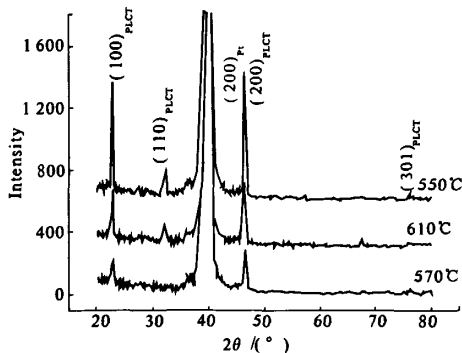


图 1 不同晶化温度下 PLCT 薄膜的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of PLCT films with annealing at different temperatures

图 2 为 Pt/Ti/SiO₂/Si 基片上 TiO₂ 种子层的 X 射线镜面反射曲线. 可见在低角度区域出现了

与薄膜厚度相关的振荡,这说明溅射制备的 TiO₂ 种子层表面平整.

利用膜层相邻两级衍射之差,即可算出膜层的厚度,如式(1)所示:

$$2L(\sin\theta_1 - \sin\theta_2) = \lambda$$

$$L = \frac{\lambda}{2(\sin\theta_1 - \sin\theta_2)} \quad (1)$$

式中: λ 为 X 射线波长; θ 为 X 射线与膜面之间的人射角; L 为薄膜厚度.

因此根据振荡峰之间的相互间距,可以计算出来此时 TiO₂ 种子层的厚度约为 9 nm.

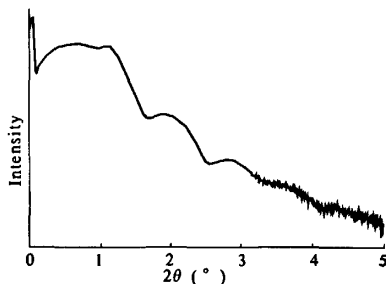


图 2 Pt/Ti/SiO₂/Si 基片上 TiO₂ 种子层 X 射线镜面反射曲线

Fig. 2 GIXA reflectivity for TiO₂ seeding layers sputtered 1 minute on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate

图 3 为不同晶化温度下 TiO₂ 种子层 PLCT 薄膜的 XRD 谱. 由图 3 可看出,当 TiO₂ 种子层存在时,薄膜的相结构发生了明显的变化,当晶化温度为 570 °C 时,PLCT 薄膜只出现的 (301) 衍射峰. 伴随着晶化温度的上升, (301) 衍射峰的强度有一个先减小再增大的过程,与此相反的是薄膜的 (100) 和 (110) 衍射峰出现并且强度随着晶化温度的上升先增大然后减小. 与图 2 相比,晶化温度

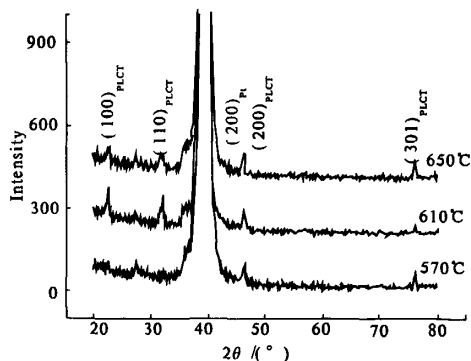


图 3 不同晶化温度下 TiO₂ 种子层 PLCT 薄膜的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of TiO₂ seeding PLCT films with annealing at different temperatures

为 650 ℃ 时, PLCT 薄膜的 (100) 衍射峰变得很弱而 (301) 衍射峰相对较强, 这说明 TiO_2 种子层的加入直接改变了薄膜晶粒生长的形核方式, 可能会诱发产生 (301) 织构. 所以有必要对薄膜 (100) 和 (301) 织构做进一步的分析.

2.2 脉冲激光沉积 PLCT 薄膜的织构

一般情况下, 薄膜材料的织构轴在衍射空间中的分布满足高斯分布, 这样可以利用高斯函数来拟合 w 扫描所得的曲线, 如式 1 所示, 其中 w_c 为织构轴的位置, 其与对应的晶面布拉格角之差为所测量晶面和膜面的夹角; 而 w 表征了织构的漫散程度, 易知 w 值越大, 说明对应的织构的越漫散.

$$I = I_0 + \frac{A}{w \sqrt{\pi/2}} e^{-\frac{(\omega - \omega_c)^2}{w^2}}$$

(2)

图 4 和图 5 分别为晶化温度为 650 ℃ 时无种子层和有 TiO_2 种子层的典型 PLCT 薄膜的 ω 扫描衍射谱及拟合, 由 XRD 物相分析可以看出, 无种子层时, 薄膜倾向于形成 (100) 取向, 但是也有强度较弱的 (301) 衍射峰出现; 而有 TiO_2 种子层时, 薄膜倾向于形成 (301) 取向, 但也存在着 (100) 衍射峰. 所以我们选择分别对有无种子层

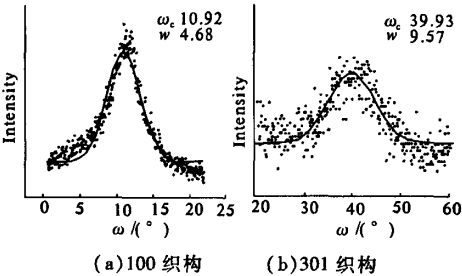


图 4 PLCT 薄膜典型的 ω -扫描曲线及高斯拟合
Fig. 4 The ω -scan curve and relative Gaussian fit of PLCT films

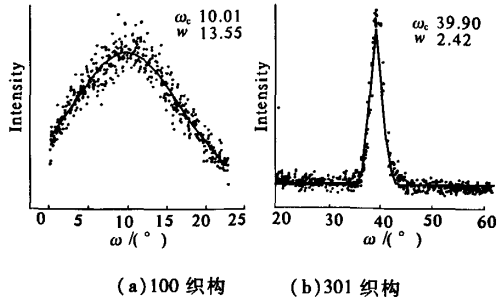


图 5 TiO_2 种子层 PLCT 薄膜典型的 ω -扫描曲线及高斯拟合
Fig. 5 The ω -scan curve and relative Gaussian fit of PLCT films with TiO_2 Seeding

薄膜的 (100) 和 (301) 衍射峰进行扫描. 其 ω 扫描结果拟合曲线与实际测量曲线附和得较好, 可见所选的峰型函数是可行的.

利用已有的 XRD 结构分析结果, 结合相应的 ω 扫描曲线及拟合, 表 1 分析了 TiO_2 种子层对 PLCT 薄膜 (100) 和 (301) 织构漫散度 w 的影响. 当加入种子层时, 由 XRD 分析结果得知薄膜的织构发生了很大的变化. 无种子层时, 图 4(a) 中的曲线拟合出的 ω_c 接近于 PLCT (100) 晶面的布拉格角, 说明此时薄膜中主要为 (100) 取向. 加入 TiO_2 种子层时, 可以看出 (100) 取向逐渐漫散, w 从 4.68° 增加到了 13.55°, 这说明沉积 PLCT 薄膜时加入种子层不利于形成良好的 (100) 取向. 而对于 (301) 织构来说, 结果恰恰相反, 未加入种子层前, PLCT 薄膜 (301) 织构漫散度为 9.57°, 加入 TiO_2 种子层时 (301) 织构漫散度减小为 2.42°, 表现出强烈的 (301) 取向.

表 1 TiO_2 种子层对 PLCT 薄膜 (100) 和 (301) 织构漫散度 w 的影响

Tab. 1 Effect of TiO_2 Seeding Layers on misorientation degrees of (100) and (301) textures in PLCT films		
织构类型	基底材料	漫散度 w
100 织构	Pt/Ti/SiO ₂ /Si 基底	4.68
	TiO ₂ /Pt/Ti/SiO ₂ /Si 基底	13.55
301 织构	Pt/Ti/SiO ₂ /Si 基底	9.57
	TiO ₂ /Pt/Ti/SiO ₂ /Si 基底	2.42

2.3 讨论

根据上述薄膜织构漫散度的分析结果, 可以看出 PLCT 薄膜的 (100)、(301) 织构漫散度会随加入 TiO_2 种子层而产生较大的变化. 可见 TiO_2 种子层会对薄膜织构的形成产生重要的影响.

一般来说, 由于衬底诱发织构的原因, 在 (111) 织构取向 Pt 基底上沉积的 PLCT 薄膜通常也为 (111) 取向, 值得注意的是, 在 PLCT 中, 具有最低表面能的晶面不是 (111) 晶面, 而是 (100) 晶面, 所以当晶格错配引起的弹性能在 PLCT 薄膜的织构形成中不起主要作用时, 即 Pt (111) 诱发织构的作用减弱的时候, 薄膜倾向于选择具有最低表面能的 (100) 生长^[13]. 除了 (100) 和 (111) 织构之外, 其它类型的织构文献中尚无报道. 笔者研究发现引入 TiO_2 种子层可以使薄膜产生强烈的 (301) 织构. 晶粒生长的形核方式主要有两种, 即在表面和界面处的非均匀形核和在薄膜内部的均匀形核. 均匀形核长成为到的晶粒无疑是随机取向亦即没有织构的, 而在界面处的形核是非均匀

的,未加入种子层时,PLCT 薄膜倾向于选择具有最低表面能的(100)生长。而加入 TiO_2 种子层时,受界面处 TiO_2 种子层的影响,界面处非均匀形核长大的晶粒是有(301)织构的。

3 结论

(1)当晶化温度为 650 $^{\circ}\text{C}$ 时,可以获得强织构并且纯钙钛矿相结构的 PLCT 热释电薄膜。

(2)利用磁控溅射方法在 $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基底上镀上一层很薄的 TiO_2 种子层,并且利用 X 射线镜面反射成功表征出种子层的厚度大约为 9 nm。

(3) TiO_2 种子层会对薄膜织构的形成产生重要的影响。无种子层时,PLCT 薄膜倾向于(100)方向生长。而受 TiO_2 种子层的影响,薄膜表现为强烈的(301)织构。

参考文献:

- [1] TAKAYAMA R, TOMITA Y, IJIMA K, et al. Preparation and characteristics of pyroelectric infrared sensors made of c - axis oriented La - modified PbTiO_3 thin films[J]. J Appl Phys, 1987. 61(1):411 - 415.
- [2] MAIWA H, ICHINOSE N. Preparation and properties of $(\text{Pb}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ thin films by multiple - cathode sputtering[J]. J Appl Phys, 1997, 36(9B):5825 - 5828.
- [3] WANG C M, HUANG Y T, CHEN Y C, et al. Characterization of calcium - modified lead titanate thin films derived from a diol - based sol - gel process[J]. Jpn. J Appl Phys, 2000, 39(6):3579 - 3583.
- [4] KHOLKIN A, SEIFERT A, SETTER N. Electromechanical properties of sol - gel derived Ca - modified PbTiO_3 films[J]. Appl Phys Lett, 1998, 72(25):3374 - 3376.
- [5] CHEN S Y. Texture evolution and electrical properties of oriented PZT thin films[J]. Mater Chem Phys, 1996, 45(2):159 - 162.
- [6] MAEDER T, MURALT P, SAGALOWICZ L. Growth of (111) - oriented PZT on $\text{RuO}_2(100)/\text{Pt}(111)$ electrodes by in - situ sputtering[J]. Thin Solid Films, 1999, 345(2):300 - 306.
- [7] TAYLOR V, DAMJANOVIC D. Piezoelectric properties of rhombohedral $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ thin films with (100), (111), and "random" crystallographic orientation[J]. Appl. Phys. Lett, 2000, 76:1615 - 1617.
- [8] KI H Y, JI H S, JEONG H P, et al. Stacking effects on dielectric properties of sol - gel derived $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3/\text{PbTiO}_3$ thin films[J]. Journal of Applied Physics. 1998, 83:3626 - 3629.
- [9] MURALT P, MAEDER T, SAGALOWICZ L. Texture control of PbTiO_3 and $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ thin films with TiO_2 seeding[J]. Journal of Applied Physics. 1998, 83:3835 - 3841.
- [10] YANG F, ZHENG F, FEI W D. Evaluation of Texture in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ Films Prepared by Sol - Gel Route[J]. Key engineering materials, 2005, 857:280 - 283.
- [11] Mark D, Vaudin J, Res N. Stand. crystallographic texture in ceramics and metals[J]. J. Res. Natl. Inst. Stand Technol, 2001, 106:1063 - 1069.
- [12] 范 雄. X 射线金属学[M]. 北京:机械工业出版社, 1983.
- [13] HECTOR J. Texture, structure and domain microstructure of ferroelectric PZT thin films[J]. Microelectronic Engineering, 1995, 29(1 - 4):285 - 288.

Effect of TiO_2 Seeding Layers on the Texture in $(\text{Pb}, \text{La}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ Films

CHI Qing - guo, LI Wei - li, FEI Wei - dong

(School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: $(\text{Pb}_{0.8}\text{La}_{0.1}\text{Ca}_{0.1})\text{Ti}_{0.975}\text{O}_3$ (PLCT) pyroelectric film deposited on $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ substrate as prepared by pulsed laser deposition (PLD). The phase composition of the films was analyzed by wide angle X - ray diffraction (XRD). Thickness of TiO_2 seeding layers was evaluated by glancing - incidence X - ray analysis (GIXA). An ω - scan X - ray diffraction technique was employed to study the influence of TiO_2 seeding layers on crystalline texture and the misorientation of PLCT films. The investigation of structure by X - ray diffraction show that the pure perovskite PLCT film can be fabricated by controlling and annealing process, and the TiO_2 seeding layers play a crucial role in the texture of PLCT film. ω - scan XRD of the film indicate that PLCT film without seeding layers are (100) - textured of considerable misorientation, while the thin film with TiO_2 seeding layers are high (301) - textured.

Key words: TiO_2 seeding layers; PLCT pyroelectric film; texture