



# 多步退火对 $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 反铁电厚膜的影响

杜妙璇, 耿文平, 丑修建, 张文栋

(中北大学 电子与计算机科学技术学院 仪器科学与动态测试教育部重点实验室, 太原 030051)

**摘要:** 采用溶胶-凝胶技术, 在 Pt (111) /Ti/SiO<sub>2</sub>/Si (100) 基底上制备 Pb<sub>0.97</sub>La<sub>0.02</sub>(Zr<sub>0.95</sub>Ti<sub>0.05</sub>)O<sub>3</sub> 反铁电厚膜材料, 研究了单步和多步退火工艺对反铁电厚膜结构及电学性能的影响。结果表明: 与传统的单步退火方式相比, 多步退火工艺制备的反铁电厚膜材料晶粒尺寸较大, 结构致密性好, 室温下反铁电态更稳定, 具有良好的择优取向度 (100)、较高的介电常数 (达 529) 和饱和极化强度 (达 42  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )。其反铁电-铁电和铁电-反铁电的相变电场强度分别为 198 和 89 kV/cm, 反铁电-铁电相变电流密度达  $2 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>, 多次退火工艺可提高反铁电厚膜的成膜质量。

**关键词:** 溶胶-凝胶; 反铁电厚膜; 退火工艺; 微观结构; 电学特性

中图分类号: TB34 文献标识码: A 文章编号: 1671-4776 (2012) 04-0263-05

## Effects of Multi-Step Anneal on $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ Antiferroelectric Thick Films

Du Miaoxuan, Geng Wenping, Chou Xiujian, Zhang Wendong

(Key Laboratory of Instrumentation Science & Dynamic Measurement, Ministry of Education, College of Electronics and Computer Science and Technology, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** Pb<sub>0.97</sub>La<sub>0.02</sub>(Zr<sub>0.95</sub>Ti<sub>0.05</sub>)O<sub>3</sub> antiferroelectric thick films were deposited on Pt (111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si (100) substrates by the sol-gel method. The effects of single-step and multi-step annealing procedures on the structure and electrical properties of antiferroelectric thick films were studied. The analysis result indicates that compared to those prepared with the conventional single-step annealing process, the antiferroelectric thick films prepared by the multi-step annealing treatment show bigger grain size, better crack-free structure, more stable antiferroelectricity at room temperature, better (100)-preferred orientation, higher dielectric constant (up to 529) and saturation polarization (up to 42  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ). The electric fields of their antiferroelectric-ferroelectric (AFE-FE) and FE-AFE phase transitions are 198 and 89 kV/cm, respectively. The current density of AFE-FE phase transition can reach  $2 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>. These results indicate that the antiferroelectric thick film quality is improved with the multi-step annealing treatment.

**Key words:** sol-gel; antiferroelectric thick film; annealing treatment; microstructure; electrical property

DOI: 10.3969/j.issn.1671-4776.2012.04.010 EEACC: 0585

收稿日期: 2011-12-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51175483); 山西省高等学校优秀青年学术带头人-人才支持计划资助项目 (晋教科 [2010] 4号); 山西省基础研究计划资助项目 (20100210023-6)

通信作者: 丑修建, E-mail: chouxujian@nuc.edu.cn

2012年4月

## 0 引言

近年来, 新型功能材料因既具备感知功能, 又具备响应功能, 且具有易于智能化、集成化和微型化的特点, 日益成为功能器件开发应用的研究热点。反铁电厚膜材料 (厚 1.5~5 μm) 由于其特殊的晶体结构, 在外场 (电场、温度及应力) 作用下可以发生丰富的结构相变, 在相变过程中伴随着较大的相变应变<sup>[1]</sup>和高密度相变瞬态脉冲电流效应<sup>[2]</sup>, 具有优异的电、机及热性能; 同时, 随着 MEMS 技术的飞速发展, 硅基反铁电厚膜因其较低相变驱动电压, 且易与 MEMS 技术实现集成的特性, 相对于反铁电陶瓷块体<sup>[3-4]</sup>优势更为凸显, 可广泛应用于微驱动执行器件、智能传感和致动系统、可调热释电探测器、爆电换能器以及高能存储等领域<sup>[5-6]</sup>, 拓展了 MEMS 的应用范畴。因此, 基于反铁电新型功能材料的 MEMS 技术研究已引起了国内外专家学者的高度关注<sup>[7]</sup>。

高性能硅基反铁电厚膜材料是新型 MEMS 器件和系统研发与实现的关键, 其制备方法主要有三种, 即溶胶-凝胶法<sup>[8]</sup>、溅射法<sup>[9]</sup>及脉冲激光沉积法 (PLD)<sup>[10]</sup>。其中, 溶胶-凝胶法因其设备简单、成本低廉、组分控制精确与 MEMS 工艺兼容性好等优点, 是当前制备不同组分 PbZrO<sub>3</sub> 基反铁电膜材料的常用方法之一。利用溶胶-凝胶法制备反铁电厚膜材料涉及复杂的物理及化学反应, 其工艺参数的选择是获取高品质厚膜材料的关键, 直接决定了厚膜的结构质量和电学性能的好坏<sup>[11]</sup>。在溶胶-凝胶工艺中涉及很多因素, 包括前驱体溶液的化学组成、前驱体溶液的摩尔浓度、每一层膜的厚度、热处理温度以及最后的退火工艺等, 都对获得高质量反铁电厚膜具有重要影响。其中, 退火工艺作为控制厚膜生长质量的重要手段之一, 其工艺参数的研究与优化便于更好地发挥功能材料的优异性能, 对制备出性能良好的器件系统非常重要。

本文主要通过溶胶-凝胶法, 分别采用单步退火、二步退火和四步退火三种退火工艺制备硅基 (Pb, La)(Zr, Ti) O<sub>3</sub> (以下简称 PLZT) 反铁电厚膜样品, 并对比分析了单步与多步退火工艺对 PbZrO<sub>3</sub> 基反铁电厚膜的微观结构和电学性能的影响。

## 1 实验

实验采用醋酸盐和醇盐为溶质, 乙酸及乙二醇乙醚为溶剂, 配制 30 mL、0.4 mol/L 的 (Pb<sub>0.97</sub>La<sub>0.02</sub>) (Zr<sub>0.95</sub>Ti<sub>0.05</sub>) O<sub>3</sub> 溶胶。选用三水合乙酸铅 (Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O 99.9%, AR)、乙酸镧 (La(CHCOO)<sub>3</sub> 99.9%, AR)、丙醇锆 (Zr(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> 70.0%, AR) 和异丙醇钛 (Ti [OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> 97.0%, AR) 为原料, 乙酸 (CH<sub>3</sub>COOH 99.5%, AR) 为溶剂, 乳酸 (CH<sub>3</sub>CHOHCOOH 85.0%, AR) 为稳定剂、乙二醇 (CH<sub>2</sub>OHCH<sub>2</sub>OH 99.0%, AR) 为干燥控制剂。

称取一定质量的三水合乙酸铅和乙酸镧, 混合溶于乙酸中, 加热搅拌, 冷却至室温得到无色透明溶液。为了补偿在后期热处理过程中铅的挥发, 乙酸铅的加入量为其理论化学计量的 1.1 倍。依次加入一定量的丙醇锆、异丙醇钛, 同时为促进溶液水解, 加入适量的去离子水 (与铅的摩尔比为 30), 室温搅拌。而后依次加入乳酸、乙二醇, 最后加入乙酸稀释至 0.4 mol/L。胶体在室温下老化 24 h 后得到 PLZT 溶胶。采用旋涂法在 Pt (111) /Ti/SiO<sub>2</sub>/Si (100) 基底上涂覆目标厚膜, 通过单步退火、二步退火和四步退火三种方式进行热处理。单步退火 (简称工艺 a) 方式是指每次甩胶后, 分别在 300 和 600 °C 下处理 10 min, 重复该过程到一定厚度, 然后涂覆一层 0.4 mol/L PbO 溶胶, 经 700 °C 退火 30 min, 得到所需的 PLZT 厚膜; 二步和四步退火 (简称工艺 b 和 c) 方式分别是指每重复 10 次和 5 次上述甩胶和热处理过程, 涂覆一层 0.4 mol/L PbO 溶胶, 在 700 °C 下退火 15 min, 直到一定厚度, 涂覆 PbO 溶胶, 经 700 °C 退火 30 min, 得到所需的 PLZT 厚膜。上述三种过程均重复甩胶 20 次, 制备得到约 2.5 μm 的 PLZT 反铁电厚膜样品。通过直流溅射法在厚膜上表面沉积直径为 0.5 mm 的圆形 Au 电极, 以备电学性能测试。

分别采用德国 Bruker 公司 D8 Advanced X 射线衍射仪 (XRD) 和本原公司 CSPM-5500 原子力显微镜 (AFM) 分析反铁电厚膜样品的相结构和表面形貌, 由铁电综合测试系统完成电滞回线测试, 选用 Agilent 4284A 阻抗分析仪进行介电性能

测试, 采用 Keithley 6517A 静电计实现直流加压和相变电流测试。所有数据由计算机采集。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PLZT 反铁电厚膜的相结构

不同退火工艺制备 PLZT 反铁电厚膜的 XRD 图谱, 如图 1 所示, 衍射扫描角度为  $20^{\circ} \sim 60^{\circ}$ , 扫描速率为  $2^{\circ}/\text{min}$ 。由图可知, 所有 PLZT 反铁电厚膜均呈具有 (100) 晶面择优取向的多晶钙钛矿相结构, 无其他杂相生成 (如焦绿石相), 这是因为膜厚度的增加减小了衬底对晶粒生长的影响。随着退火步数的增加, 反铁电厚膜的 (100) 及 (200) 晶面衍射峰强度更强, 峰形更尖锐, 结晶度更好, 这是由于经退火后已生长的 PLZT 层作为钙钛矿种子层使后续膜的生长结晶更为容易。

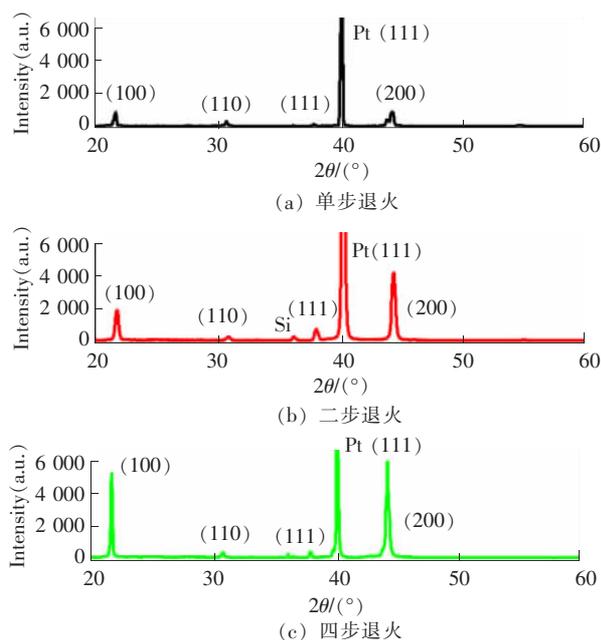


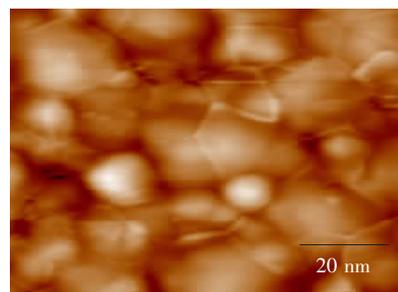
图 1 不同退火工艺制备 PLZT 厚膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of PLZT thick films with different annealing treatments

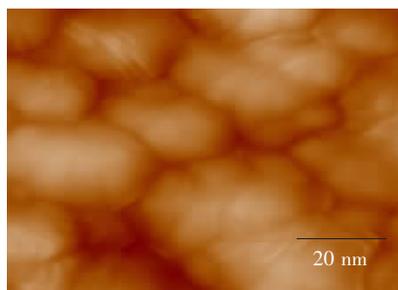
### 2.2 PLZT 反铁电厚膜的显微结构

不同退火工艺制备 PLZT 反铁电厚膜的 AFM 照片, 如图 2 所示, 厚膜明暗相间的表面形貌是由于其生长过程中铅不均匀挥发所致, 其中白色结构区域铅含量较高。单步退火制备的厚膜含铅量较高, 表面较为平整, 不过膜过厚在结晶过程中会产生较高的内部应力, 容易导致厚膜开裂; 多步退火

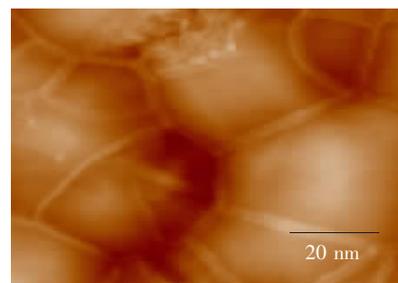
工艺制备的厚膜晶粒生长尺寸较为均匀, 致密性较好, 结晶次数的增多致使白色富铅区域减少。使用图像处理软件计算得到, 三种工艺制备的反铁电厚膜的平均粒径分别为 23, 28 和 35 nm; 其表面粗糙度分别为 2.56, 2.97 和 3.52 nm, 即退火步数的增加促进了反铁电厚膜晶粒的生长, 但由于在退火后形成的结晶膜上叠加非晶膜, 极大地增加了膜的表面粗糙度。



(a) 单步退火



(b) 二步退火



(c) 四步退火

图 2 不同退火工艺制备 PLZT 厚膜的 AFM 照片

Fig. 2 AFM photos of PLZT thick films with different annealing treatments

### 2.3 PLZT 反铁电厚膜的电滞回线

不同退火工艺制备的反铁电厚膜材料的电滞回线, 如图 3 所示, 测试采用频率为 1 kHz 的正弦波。由图可见, PLZT 反铁电厚膜在外加电场 ( $E$ ) 作用下呈现明显的双电滞回线, 在无外场作用下, 厚膜的极化强度 ( $P$ ) 几乎为零。随着电场的增大

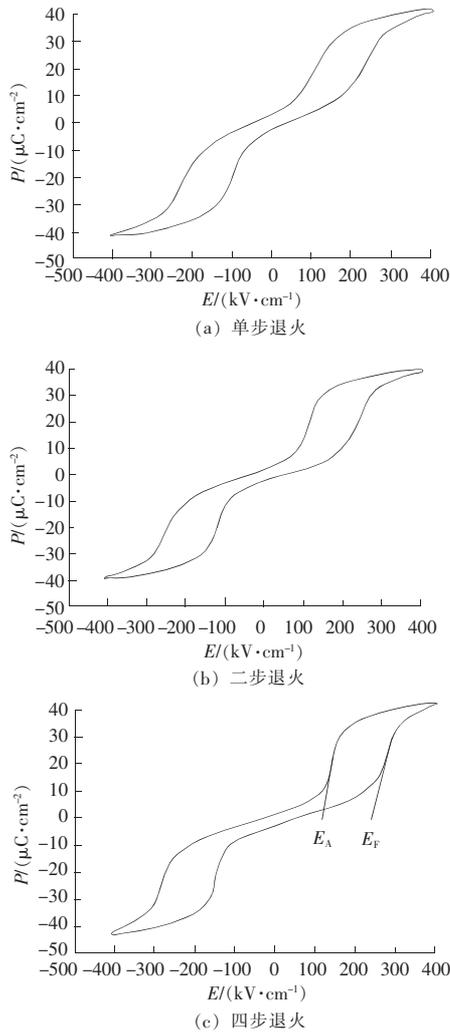


图3 不同退火工艺制备 PLZT 厚膜的电滞回线  
Fig. 3 Hysteresis loops of PLZT thick films with different annealing treatments

和减小，电偶极子沿外场方向反转，反铁电被诱导为铁电体，并且随着退火步数的增加，极化强度—电场强度 ( $P-E$ ) 曲线形状经历了由“斜方形”到“正方形”的逐渐变化，即发生反铁电 (AFE)—铁电 (FE) 间的相变过程逐渐减小，其相变时外加电场强度的具体数值是曲线上斜率最大部分与  $x$  轴的交点处之值。工艺 a, b 和 c 制备得到的反铁电厚膜，AFE-FE 的相变电场强度 ( $E_F$ ) 分别为 115, 154 和 198 kV/cm; FE-AFE 的相变电场强度 ( $E_A$ ) 分别为 82, 71 和 89 kV/cm; 电滞宽度 ( $\Delta E = E_F - E_A$ ) 分别为 33, 83 和 109 kV/cm; 饱和极化强度分别为 40, 38 和 42  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。与单步退火工艺相比，多步退火工艺制备的反铁电厚膜相变电场强度较高、电

滞宽度较宽、饱和极化强度略大，表明其反铁电态越来越稳定。这是因为随着退火步数的增加，厚膜的结晶度提高，晶格中离子和电畴运动难度增加，导致其结构应变能增大，增强了厚膜的反铁电性。

#### 2.4 PLZT 反铁电厚膜介电常数、损耗与外加直流电场的关系

图 4 所示为室温下，PLZT 反铁电厚膜介电常数 ( $\epsilon_r$ ) 及介电损耗 ( $\tan \delta$ , 其中  $\delta$  为介电损耗角) 在外加直流电场作用下的变化曲线，施加电场变化方式为  $0 \rightarrow E_{\max} \rightarrow -E_{\max} \rightarrow 0$ , 测试频率为 100 kHz。PLZT 厚膜的介电常数、损耗与外加直

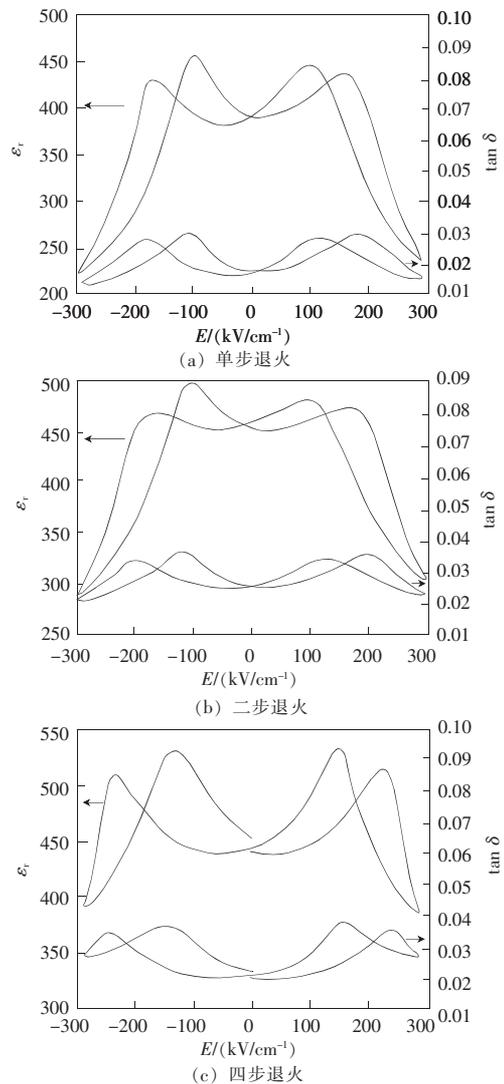


图4 不同退火工艺制备的 PLZT 厚膜介电常数、损耗与外加直流电场的关系

Fig. 4 Relation curves of the dielectric constant, loss and applied DC field for PLZT thick films with different annealing treatments

流电场关系曲线均表现为具有反铁电性的“双蝴蝶”状，其相变电场可由曲线中介电常数峰值所对应的电场值得到。工艺 a, b 和 c 制备的反铁电厚膜，AFE-FE 和 FE-AFE 相变电场分别为 159, 167, 216 和 101, 104, 150 kV/cm；电滞宽度分别为 58, 63 和 66 kV/cm，即相变电场强度和电滞宽度均随退火步数的增加而增大，与图 3 测试的相变电场强度变化规律一致，其测试数值的差异是由于测试方法机理不同，PLZT 厚膜的介电常数、损耗与外加直流电场关系曲线的测试是在连续变化的直流电场作用下完成的，而  $P-E$  结果是在交变电场的作用下得到的。对应的介电常数分别为 457, 497 和 529，介电损耗分别为 0.028, 0.035 和 0.038，介电常数增大，损耗亦变大，这与厚膜结晶度的提高和粗糙度的增加密切相关。

## 2.5 PLZT 反铁电厚膜的电流特性

图 5 为外加直流电场变化下的反铁电厚膜电流密度变化 ( $J-E$ ) 曲线，测试延迟时间为 0.1 s。测试的宏观电流由漏电流和相变电流组成，其中漏电流由反铁电体中存在的各种类型导电离子组成，相变电流则是由相变过程中偶极子反转而产生的。在反铁电体发生 AFE-FE 相变过程中（例如电场变化为  $0 \rightarrow +E_{\max}$ ），当外加电场小于其相变电场时，测试电流为漏电流，且漏电流强度随着电场的增强而增大。当外加电场强度等于 AFE-FE 相变电场强度时，发生 AFE-FE 相变，相邻晶格中反向排列的偶极子在瞬间沿外场方向旋转同向排列，相变电流与漏电流及外电场方向一致，在宏观上形成正向电流极大值。工艺 a, b 和 c 制备的反铁电厚膜的最大电流密度值分别为 155 kV/cm 下  $1.7 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>、195 kV/cm 下  $1.8 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> 和 225 kV/cm 下  $2 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>。AFE-FE 相变完成后，外加电场强度增大，漏电流也继续增大。在 FE-AFE 相变过程中（例如，电场变化为  $+E_{\max} \rightarrow 0$ ），当外场强度高于 FE-AFE 相变电场时，测试电流为漏电流，随着电场强度的减小，漏电流逐渐减小。当外场强度等于 FE-AFE 相变电场时，相邻晶格偶极子重新反向排列，回到反铁电态，形成明显的瞬时相变电流，与漏电流和外电场方向相反且大于漏电流值，在宏观上形成反向电流最大值。工艺 a, b 和 c 制备的反铁电厚膜相应的最小电流密度值分别为 60 kV/cm 下

$-7.6 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>、90 kV/cm 下  $-1.3 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> 和 115 kV/cm 下  $-1.34 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>。之后，漏电流随着外加电场逐渐减小而进一步减小。随着退火次数的增加，相变电流值逐渐增大，与图 3 的极化强度变化相吻合，同时漏电流明显增大，这是多步退火工艺制备的厚膜粗糙度大、导电离子较多所致。

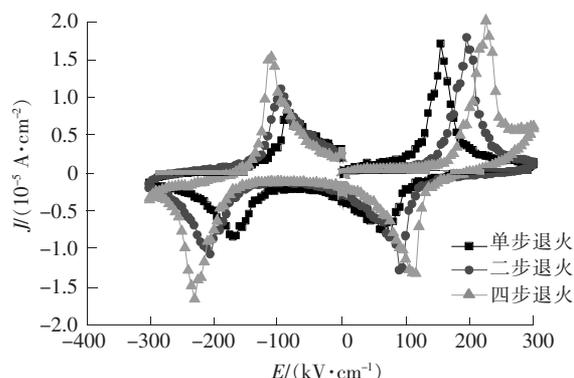


图 5 不同退火工艺制备 PLZT 厚膜的  $J-E$  曲线

Fig. 5  $J-E$  curves of PLZT thick films with different annealing treatments

## 3 结 论

采用溶胶-凝胶工艺，通过改变退火步数制备相同厚度的硅基 PLZT 反铁电厚膜。随退火步数的增加，厚膜 (100) 结晶取向逐渐增强，晶粒生长更为均匀、致密且尺寸明显增大，其饱和极化强度、介电常数和相变电流也随之增加，多步退火工艺提高了反铁电厚膜的成膜质量，但也进一步增加了其介电损耗和漏电流。利用上述优异的相变特性，硅基反铁电厚膜材料与 MEMS 技术结合，可制造微传感与执行器件，广泛应用于微机电系统领域。

### 参考文献：

- [1] PARK S E, PAN M J, MARKOWSKI K, et al. Electric field induced phase transition of antiferroelectric lead lanthanum zirconate titanate stannate ceramics [J]. Journal of Applied Physics, 1997, 82 (4): 1798-1803.
- [2] XU B M, MOSES P, PAI N G, et al. Charge release of lanthanum-doped lead zirconate titanate stannate antiferroelectric thin films [J]. Applied Physics Letters, 1998, 72 (5): 593-595.
- [3] YANG T Q, YAO X. Metastable ferroelectric phase in lanthanum-doped lead zirconate titanate stannate antiferroelectric ceramics [J]. Ceramics International, 2008, 34 (4): 715-717.

(下转第 279 页)

- [44] WIKLUND M, GUNTHER C, LEMOR R, et al. Ultrasonic standing wave manipulation technology integrated into a dielectrophoretic chip [J]. *Lab Chip*, 2006, 6 (12): 1537–1544.
- [45] CUMMINGS E B, SINGH A K. Dielectrophoresis in microchips containing arrays of insulating posts: theoretical and experimental results [J]. *Anal Chem*, 2003, 75 (18): 4724–4731.
- [46] CHANG S H, CHO Y H. A continuous size-dependent particle separator using a negative dielectrophoretic virtual pillar array [J]. *Lab Chip*, 2008, 8 (11): 1930–1936.
- [47] CHIOU P Y, OHTA A T, WU M C. Massively parallel manipulation of single cells and microparticles using optical images [J]. *Nature*, 2005, 436 (27): 370–372.
- [48] 申小中, 陈振乾, 施明恒. 微通道介电泳颗粒流动中的焦耳热分析 [J]. *工程热物理学报*, 2008, 29 (3): 476–478.
- [49] 费飞, 曲艳丽, 李文荣, 等. 基于介电泳的电极阵列电场仿真研究 [J]. *计算机仿真*, 2008, 25 (2): 314–318.
- [50] 曹军, 洪芳军, 陈翔, 等. 芯片上叉指电极介电泳的模拟与实验研究 [J]. *微纳电子技术*, 2008, 45 (7): 397–402.
- [51] 陈振乾, 施明恒. 微流动细胞颗粒中介电泳力的分析 [J]. *工程热物理学报*, 2007, 28 (1): 77–79.
- [52] 倪中华, 易红, 朱树存, 等. 基于光诱导介电泳的微纳米生物粒子操纵平台关键技术 [J]. *中国科学 (E 辑: 技术科学)*, 2009, 39 (10): 1635–1642.
- [53] 刘泳宏, 赵湛. 基于 NEMS 技术的介电泳芯片及其关键工艺问题的研究 [J]. *传感技术学报*, 2006, 19 (5B): 1978–1982.
- [54] 郝敦玲, 徐溢, 曾雪, 等. 阵列叉指式芯片研究细胞介电泳富集过程 [J]. *分析化学*, 2009, 9 (9): 1253–1257.
- [55] 徐溢, 曹强, 曾雪, 等. 阵列式对电极介电泳芯片及其用于细胞分离富集研究 [J]. *高等学校化学学报*, 2009, 30 (5): 876–881.
- [56] 倪中华, 朱树存. 基于介电泳的生物粒子分离芯片 [J]. *东南大学学报 (自然科学版)*, 2005, 35 (5): 724–728.
- [57] 李乃弘, 陆祖宏. 小球藻介电泳特性的实验研究 [J]. *传感技术学报*, 1995, 8 (1): 27–32.



## 作者简介:

刘顺东 (1988—), 男, 陕西商洛人, 在读硕士研究生, 目前主要从事微流控芯片和计算流体力学方面的研究;



崔海航 (1975—), 男, 陕西西安人, 副教授, 博士, 主要研究方向为微流控芯片、计算流体力学及微界面水质化学, 目前承担国家自然科学基金、高校博士点新教师基金等多项课题。

## (上接第 267 页)

- [4] CHEN H W, YANG C R, ZHANG J H, et al. Microstructure and antiferroelectric-like behavior of  $Pb_xSr_{1-x}TiO_3$  ceramics [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 486 (1/2): 615–620.
- [5] 王春立. 反铁电材料的应用研究 [J]. *压电与声光*, 1994, 16 (2): 46–47.
- [6] 冯玉军, 徐卓, 郑曙光, 等. 反铁电爆电换能电源研究 [J]. *西安交通大学学报*, 2002, 36 (6): 384–387.
- [7] XU B M, CROSS L E, BERNSTEIN J J. Ferroelectric and anti-ferroelectric films for microelectromechanical systems applications [J]. *Thin Solid Films*, 2000, 377/378 (1/2): 712–718.
- [8] ZHAI J W, LI X, CHEN H. Effect of the orientation on the ferroelectric-antiferroelectric behavior of sol-gel deposited  $(Pb, Nb)(Zr, Sn, Ti)O_3$  thin films [J]. *Thin Solid Films*, 2004, 446 (2): 200–204.
- [9] XU Z K, CHAN W H. Preparation and electrical properties of highly (111) oriented antiferroelectric PLZST films by radio frequency magnetron sputtering [J]. *Acta Materialia*, 2007, 55 (11): 3923–3928.
- [10] YAO Y B, ZHAI J W, CHEN H. Dielectric properties of lead lanthanum zirconate stannate titanate antiferroelectric thin films prepared by pulsed laser deposition [J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 95 (11): 6341–6346.
- [11] 王静, 耿文平, 张亚婷, 等. 前驱体溶剂对铅基反铁电薄膜介电性能的影响 [J]. *电子元件与材料*, 2010, 29 (9): 9–12.



## 作者简介:

杜妙璇 (1987—), 女, 河北石家庄人, 在读硕士研究生, 主要研究方向是微纳传感与执行器件;



伍修建 (1979—), 男, 湖北咸宁人, 副教授, 硕士生导师, 主要研究方向是电子信息功能材料和微纳器件与系统。