

# 温度场和电场调控硅基反铁电厚膜相变电流特性研究\*

杨玉华,杜妙璇,关新锋,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, 山西 太原 030051)

**摘要:** 采用溶胶-凝胶技术,在 Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上制备了高(100)取向生长、表面平整且结构致密的(Pb,La)(Zr,Ti)O<sub>3</sub> 反铁电厚膜,研究了温度场和电场对(Pb,La)(Zr,Ti)O<sub>3</sub> 反铁电厚膜电学性能的影响。实验结果表明反铁电厚膜在温度场和电场作用下发生反铁电相、铁电相和顺电相的相互转变,随外加电场增加,反铁电-铁电相变温度逐渐减小,介电常数峰值由 2410 减小到 662,相变电流密度值由  $2.21 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> 增大到  $8.52 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>;随外加温度场增加,反铁电-铁电相变电场强度逐渐减小,饱和极化强度由  $39 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  减小到  $31 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,相变电流密度值由  $2.89 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> 减小到  $8.8 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>,温度场和电场可实现对反铁电厚膜相变电流效应的有效调控。

**关键词:** PLZT 反铁电厚膜;相变;电流密度;温度;电场

中图分类号: TB34

文献标识码:A

文章编号:1001-9731(2012)09-1212-05

## 1 引言

自 1951 年美国物理学家 C. Kittle<sup>[1]</sup>从宏观唯象理论提出“反铁电性”这一概念以来,目前发现的反铁电体已有 40 余种<sup>[2]</sup>,其中,PbZrO<sub>3</sub> 基反铁电材料因其优异的相变性能,被认为是最具有应用前景的一类功能材料,然而反铁电陶瓷往往需要较高的外加工作电压,导致其在实际中难以广泛应用,PbZrO<sub>3</sub> 基反铁电膜材料日益成为各国学者研究的热点之一。近年来,PbZrO<sub>3</sub>、(Pb,La)(Zr,Sn,Ti)O<sub>3</sub>、Pb(Zr,Sn,Ti)O<sub>3</sub>、(Pb,Ba)ZrO<sub>3</sub>、(Pb,La)(Zr,Ti)O<sub>3</sub> 等反铁电膜材料在高能存储、红外探测器、应变传感器与微执行器件等领域的应用被广泛研究<sup>[3-6]</sup>。

反铁电体在外场(电场、温度场及应力场)作用下可以发生反铁电、铁电及顺电相之间的多种相变,相变过程中,其极化强度方向随着相变过程而发生改变,从而在宏观上形成强烈的瞬态相变电流峰。Xu 等<sup>[7]</sup>在对 PLZST 反铁电薄膜研究发现,在反铁电-铁电相变过程中产生的瞬时最大电流密度为  $9400 \text{ A}/\text{cm}^2$ ,冯玉军<sup>[8]</sup>研究表明 PZST 陶瓷材料铁电-反铁电材料的释放电流达  $0.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。相变行为引起的极化强度变

化属于跃变行为,其响应时间在 ns~μs 之间,具有良好的开关特性。Pan 等<sup>[9]</sup>在研究(Pb,La)(Zr,Sn,Ti)O<sub>3</sub> 反铁电陶瓷块体材料时发现其相变开关时间可达 2μs,Brooks 等<sup>[10]</sup>发现对于(Pb,La)(Zr,Sn,Ti)O<sub>3</sub> 反铁电薄膜材料的响应速度更快,达到了 300ns 量级以内,然而,对于耦合场(电场、温度场及应力场)作用下反铁电材料的电流特性研究相关报道则相对较少。利用上述优异的相变电流特性,硅基反铁电厚膜可以与 MEMS 技术结合应用,制造对外场环境具有高度灵敏感知能力的新型 MEMS 器件和系统,在智能传感领域具有广泛的应用前景。

本文采用溶胶-凝胶工艺,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> 反铁电厚膜样品,研究了电场和温度场耦合作用下的(Pb<sub>0.97</sub>La<sub>0.02</sub>)(Zr<sub>0.95</sub>Ti<sub>0.05</sub>)O<sub>3</sub>(以下简称 PLZT)反铁电厚膜相变电流效应。

## 2 实验

溶胶-凝胶工艺制备(Pb<sub>0.97</sub>La<sub>0.02</sub>)(Zr<sub>0.95</sub>Ti<sub>0.05</sub>)O<sub>3</sub> 厚膜过程与我们近来的工作相似<sup>[11]</sup>,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)和乙酸镧(La(CHCOO)<sub>3</sub> 99.9%,AR),混合溶于乙酸(CH<sub>3</sub>COOH 99.5%,AR)中,加热搅拌,其中,乙酸铅的加入量为其理论化学计量值的 1.1 倍。依次加入丙醇锆(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),同时加入适量的去离子水促进溶液水解,室温搅拌。为提高胶体稳定性和成膜质量,依次加入乳酸(CH<sub>3</sub>CHOHCOOH 85.0%,AR)、乙二醇(CH<sub>2</sub>OHCH<sub>2</sub>OH 99.0%,AR),最后用乙酸稀释胶体至 0.5mol/L,得到 PLZT 溶胶。将胶体放置 24h 后,采用旋涂法涂覆目标厚膜在 Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100)基底上,甩胶机转速为 3000r/min,甩胶时间为 20s,每覆盖 1 层 PLZT 膜,分别在 300 和 600℃下预处理 10min,重复该过程到一定厚度后,为防止高温晶化处理中铅的大量挥发,覆盖 1 层 PbO(由乙酸铅和乙酸加热搅拌得到),然后再在 700℃下退火 30min,得到所需 PLZT 厚膜样品。

分别采用 Bruker D8 advanced X 射线衍射仪

\* 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)

收到初稿日期:2012-02-27

收到修改稿日期:2012-04-27

通讯作者:丑修建

作者简介:杨玉华(1977-),女,内蒙古赤峰人,讲师,从事微纳器件与系统研究。

(XRD)、本原公司 CSPM-5500 原子力显微镜 (AFM) 和 JSM EMP-800 型扫描电子显微镜 (SEM) 分析反铁电厚膜样品的晶相结构和表面形貌。为测试厚膜的电学性能,通过直流溅射法在厚膜上表面沉积圆形 Au 电极,直径为 0.5mm,厚度为 30nm,构成平行板电容器。利用 Linkam 冷热台实现厚膜温度控制,Agilent 4284A 阻抗分析仪测试厚膜温谱特性,铁电综合测试系统测试厚膜电滞回线,Keithley 6517A 静电计实现厚膜的直流加压和相变电流测试。所有数据由计算机采集。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 PLZT 反铁电厚膜的相结构

PLZT 厚膜的 XRD 图谱如图 1 所示,厚膜为四方钙钛矿相结构,无其它杂相生成,且呈现较高的(100)和(200)晶面取向生长。胶体中铅的含量对膜生长方向有着十分重要的调控作用<sup>[12]</sup>,PLZT 反铁电厚膜的(100)晶面择优生长正是由于溶胶体系中较高铅含量所致,当胶体中铅含量较高时,(100)取向的 PbO 首先在基片上结晶,然后诱导目标膜沿该方向生长。(100)晶面方向具体取向情况,可由如下公式计算<sup>[13]</sup>:

$$t = \frac{I_{(100)}}{I_{(100)} + I_{(110)} + I_{(111)}}$$

其中,  $t$  为取向度,  $I$  为衍射峰强度,经计算得到(100)晶面方面的取向度为 0.86。

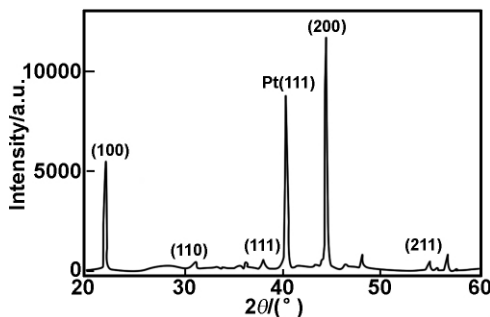


图 1 PLZT 反铁电厚膜的 XRD 图谱

Fig 1 XRD pattern of PLZT antiferroelectric thick film

#### 3.2 PLZT 反铁电厚膜的形貌表征

反铁电厚膜的表面形貌和晶粒生长状况是影响膜性能的重要因素。其中,厚膜的粗糙度是一个重要的参数,它直接关系到器件的质量和最终性能,厚膜的介电性能即与其微结构有关,也与厚膜与电极之间的界面有关,如果厚膜的粗糙度过大就会导致器件的性能恶化甚至失效。图 2 和 3 分别为 PLZT 厚膜的 AFM 与断面 SEM 图片。从图 2 中可以看出厚膜表面平整,晶粒发育均匀,致密性好,经图像处理软件可知其厚膜的粗糙度较小,为 0.304nm。同时,从图 3 可以得到,PLZT 厚膜的厚度约为 2400nm,且上下表面均匀平整。

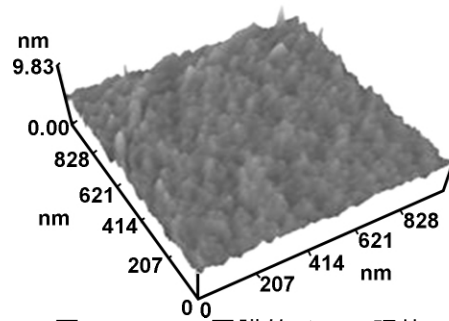


图 2 PLZT 厚膜的 AFM 照片

Fig 2 AFM image of PLZT film

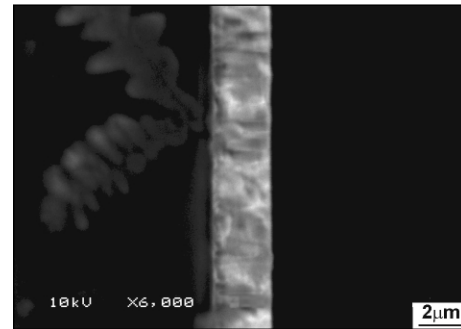


图 3 PLZT 厚膜的断面 SEM 图

Fig 3 Cross-section SEM result of PLZT film

#### 3.3 PLZT 反铁电厚膜的介电温谱

图 4 给出了 PLZT 反铁电厚膜在不同电场(0、60、100、145kV/cm)调节作用下的介电温谱曲线,测试频率为 100kHz。

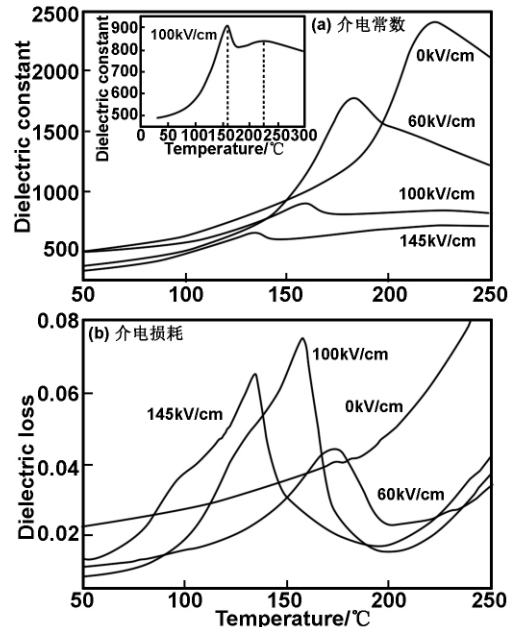


图 4 PLZT 反铁电厚膜电场调节温谱图

Fig 4 Temperature dependence of dielectric constant and dielectric loss of PLZT antiferroelectric thick films under various DC electric fields

当无外加电场时,PLZT 反铁电厚膜室温下为反铁电态,随温度的升高,PLZT 反铁电厚膜在介电温谱曲线上出现了一个峰(如图 4(a)),即发生了 AFE-PE 相变,并没有观察到 AFE-FE-PE 相变过程,其居里温

度为  $221^{\circ}\text{C}$ , 相应介电常数为 2410, 介电损耗为 0.06。当施加电场为  $60\text{kV}/\text{cm}$  时, 介电温谱曲线上仍然只有一个峰, 但其介电常数峰向低温方向移动, 这一峰值低于无外加电场时测试所得到的居里温度, 但其介电损耗也出现了明显的一个峰(如图 4(b)), 表明厚膜发生了 AFE-FE 的相变, 结合相变软模理论分析, 介电常数峰应该为 AFE-FE 和 FE-PE 相变峰值的叠加效果。当外加电场为  $100\text{kV}/\text{cm}$  时, 介电温谱曲线出现了两个相变峰(如图 4(a)插图), 即发生了 AFE-FE 和 FE-PE 的相变, 且随着电场的逐渐增大, 发生 AFE-FE 及 FE-PE 相变温度间的距离也逐渐增大, 发生 AFE-FE 相变的温度分别为  $182, 159, 133^{\circ}\text{C}$ , 逐渐向低温方向移动, 这是由于外加电场且强度不断增加时, 材料相邻子晶格上离子自发电偶极子的极化取向会更加一致, 反铁电性减弱, 使得发生反铁电-铁电转换更加容易<sup>[14,15]</sup>。同时, 其介电常数也呈现减小趋势, 且 FE-PE 相变的介电常数峰逐渐宽化, 呈现出明显的扩散相变特征。

### 3.4 电场调控温度诱导 PLZT 厚膜相变电流

对外加直流偏置电场( $0, 60, 100, 145\text{kV}/\text{cm}$ )作用下的 PLZT 反铁电厚膜相变电流进行测试, 结果如图 5 所示, 测试延迟时间为  $0.1\text{s}$ 。当无外加电场时, 在  $150^{\circ}\text{C}$  后, 电流随温度增加而明显增加, 但没有出现明显的相变电流峰, 这是由于漏电流较大, 相变电流峰值较小, 当施加电场强度分别为  $60, 100, 145\text{kV}/\text{cm}$  时,

PLZT 反铁电厚膜均出现了明显的相变电流峰, 据图 4 温谱曲线可知, 该电流峰为 AFE-FE 相变产生, 其电流密度分别为  $8.52 \times 10^{-8}, 7.13 \times 10^{-7}$  和  $7.21 \times 10^{-7}\text{A}/\text{cm}^2$ , 相变温度点分别为  $178, 136, 108^{\circ}\text{C}$ , 即随着外加电场强度的增加, PLZT 反铁电厚膜发生 AFE-FE 相变的温度减小, 且其相变电流密度峰值增大。相变发生后, 电流随温度升高而急剧增加, 这是漏电流引起的。

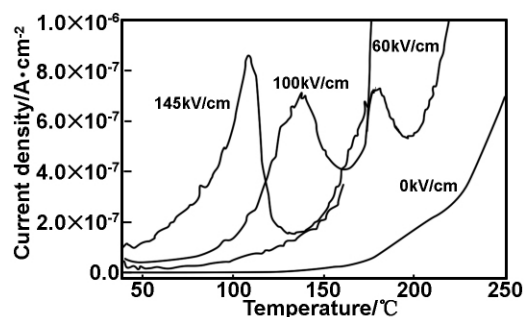


图 5 PLZT 反铁电厚膜电场调节  $J-T$  曲线

Fig 5  $J-T$  behavior of PLZT antiferroelectric thick films under various DC electric fields

### 3.5 PLZT 厚膜的极化特性

图 6 为不同温度( $25, 60, 100, 140, 180, 230^{\circ}\text{C}$ )下 PLZT 反铁电厚膜在外加电场作用下的极化( $P-E$ )曲线, 频率为  $100\text{Hz}$ 。

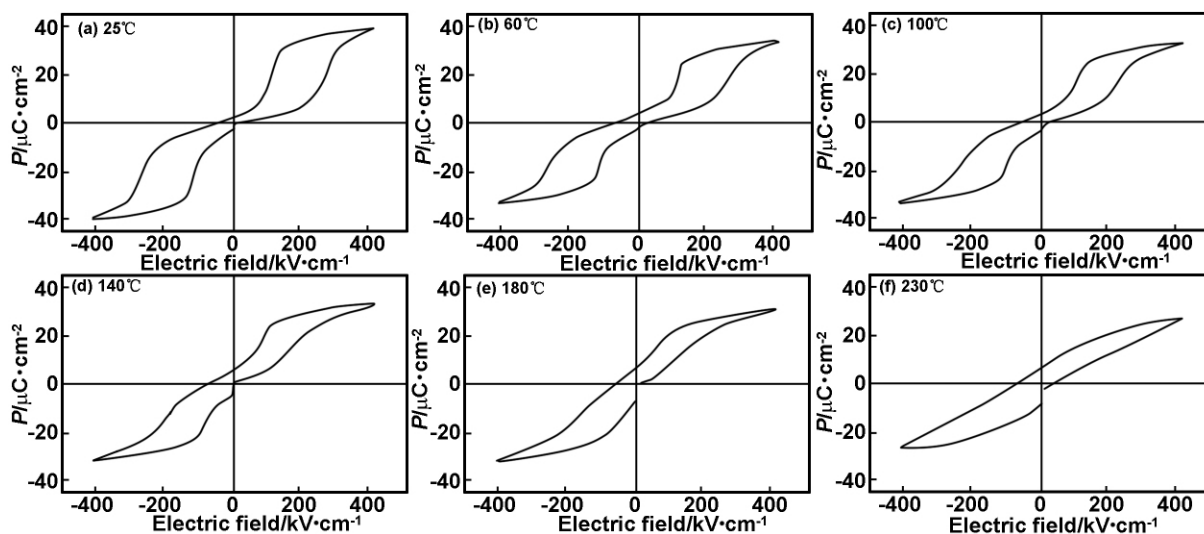


图 6 PLZT 反铁电厚膜温度调节  $P-E$  曲线

Fig 6 The hysteresis loops of PLZT antiferroelectric thick film at different temperature

在低于  $180^{\circ}\text{C}$  时, PLZT 厚膜呈现明显的双电滞回线, 其  $P-E$  曲线存在两种类型: “squared” 和 “slanted” 形, 对于具有 “squared” 形状的反铁电材料来说, 其发生反铁电-铁电相间的转变是瞬间的, 发生相变的时间极短, 而对于 “slanted” 形, 反铁电的相变过程是渐进的, 在发生反铁电-铁电相之间的变化是逐渐完成的<sup>[16]</sup>。在室温 ( $25^{\circ}\text{C}$ ) 下,  $P-E$  曲线为 “squared” 形, 即 PLZT 厚膜为稳定的反铁电体, 随着温度的不断提高,

$P-E$  曲线由 “squared” 形逐渐变为 “slanted” 形, 即反铁电性逐渐减弱, 发生相变的时间减慢。PLZT 反铁电厚膜相变电场的具体数值为曲线上斜率最大部分与  $x$  轴的交点, 由表 1 所示, 在  $25, 60, 100$  和  $140^{\circ}\text{C}$  下发生反铁电-铁电相变电场 ( $E_F$ ) 分别为  $217, 200, 135, 99\text{kV}/\text{cm}$ , 铁电-反铁电相变电场 ( $E_A$ ) 分别为  $67, 54, 28, 25\text{kV}/\text{cm}$ , 其相变电场强度随着温度的升高而逐渐降低, 电滞宽度 ( $\Delta E = E_F - E_A$ ) 也逐渐降低, 其饱和极

表 1 PLZT 反铁电厚膜相变参数

Table 1 The phase transition parameter of PLZT anti-ferroelectric thick film

温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	$E_F$ (kV/cm)	$E_A$ (kV/cm)	$\Delta E = E_F - E_A$ (kV/cm)	$P_r$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )
25 (a)	217	67	150	39
60 (b)	200	54	146	33
100 (c)	135	28	107	32.5
140 (d)	99	25	74	32
180 (e)	67	15	52	31

在 180 $^{\circ}\text{C}$ 时,厚膜  $P-E$  双电滞回线变的不太明显,其剩余极化强度增加,但饱和极化强度进一步减小,为

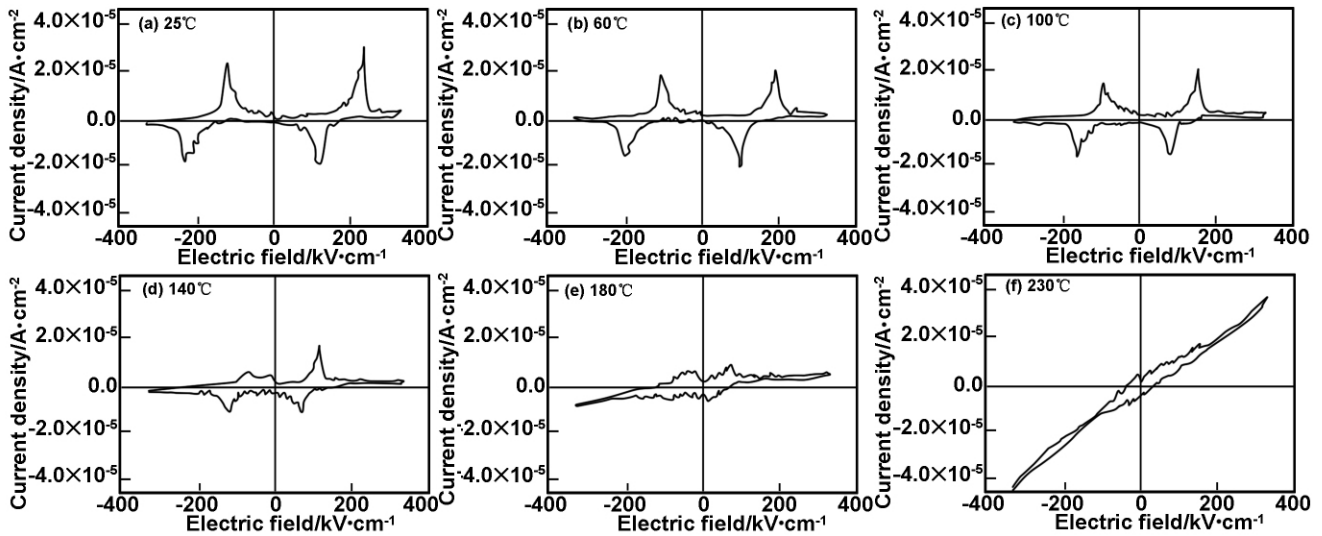


图 7 PLZT 反铁电厚膜温度调节  $J-E$  曲线

Fig 7  $J-E$  behavior of PLZT antiferroelectric thick film at different temperature

表 2 PLZT 反铁电厚膜相变电流参数

Table 2 The phase transition current parameter of PLZT antiferroelectric thick film

温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	$E_F$ (kV/cm)	AFE-FE 相变 电流密度 ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )	$E_A$ (kV/cm)	FE-AFE 相变 电流密度 ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )
25 (a)	235	$2.89 \times 10^{-5}$	125	$-1.94 \times 10^{-5}$
60 (b)	195	$1.89 \times 10^{-5}$	102	$-1.98 \times 10^{-5}$
100 (c)	154	$2 \times 10^{-5}$	77	$-1.43 \times 10^{-5}$
140 (d)	113	$1.55 \times 10^{-5}$	68	$-1.04 \times 10^{-5}$
180 (e)	72	$8.8 \times 10^{-6}$	28	$-6.32 \times 10^{-6}$

随着外加温度的升高,PLZT 反铁电厚膜的相变峰向着低电场方向移动,其发生 AFE-FE 和 FE-AFE 相变的临界电场强度逐渐减小,这是当外加温度调控且温度不断升高时,厚膜结构会变得更加松弛,其晶格中的离子和电畴更容易发生运动,导致相结构应变能减小,应变阻碍能力会减弱,使得材料的相变电场强度减小,即温度场可实现对反铁电厚膜相变电场的调控。同时,其相应的相变电流密度峰值亦逐渐减小,相变电流峰值的大小主要决定于如下两个方面:(1) 饱和极化决定所产生的极化强度的大小,饱和极化强度越大

$31\mu\text{C}/\text{cm}^2$  表现出一定的铁电性,这是厚膜中反铁电相及铁电相共存的结果。在 230 $^{\circ}\text{C}$ 时,厚膜饱和极化强度变小,极化强度随电场变化几乎呈线性变化,呈顺电体。

3.6 温度场调控电场诱导 PLZT 厚膜相变电流

在不同温度(25、60、100、140、180、230 $^{\circ}\text{C}$ )下测试了 PLZT 反铁电厚膜的  $J-E$  曲线如图 7 所示,加压方式为: $0 \rightarrow E_{\text{max}} \rightarrow -E_{\text{max}} \rightarrow 0$ ,测试时每个温度点保持恒温,测试的宏观电流由相变电流和漏电流组成。在低于 230 $^{\circ}\text{C}$ 时,整个测试循环过程中, $J-E$  曲线均呈现明显的 AFE-FE 及 FE-AFE 相变电流峰,第一象限和第二象限的相变电场强度与相应相变电流密度如表 2 所示。

表明由于偶极子极化而在宏观上形成的电荷越多,从而产生的相变电流也就越大;(2) 反铁电发生相变过程的快慢。由图 6 测试结果可以看出,随温度变化的相变电流的变化与其饱和极化强度与相变快慢的变化相一致。而在 230 $^{\circ}\text{C}$ 时,反铁电厚膜没有出现明显的相变电流峰,电流随外加电场呈线性变化,这是由于厚膜已诱导为顺电态,测试所得电流为漏电流,结论与 230 $^{\circ}\text{C}$ 下的  $P-E$  曲线结果相吻合。

4 结论

采用溶胶-凝胶工艺在 Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 基底上成功制备(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,通过温度场和电场的耦合作用实现了对反铁电厚膜相变温度、相变电场和相变电流的有效调控:随着外加电场强度的增加,温度诱导 PLZT 反铁电厚膜的 AFE-FE 峰和 FE-PE 峰被分离开,且距离逐渐增加,介电常数逐渐减小,相变电流密度峰值增大;随着外加温度的增加,电场诱导 PLZT 反铁电厚膜的相变电场强度减小,呈现 AFE-FE-PE 的转变,饱和极化强度逐渐减小,相变电流密度峰值减小。

## 参考文献:

- [1] Kittel C. [J]. Physical Review, 1951, 82(5):729-732.
- [2] 王春立. [J]. 压电与声光, 1994, 16(2): 46-47.
- [3] Sigman J, Brennecke G L, Clem P G, et al. [J]. J Am Ceram Soc, 2008, 91(6): 1851-1857.
- [4] Xu Z K, Zhai J W, Chan W H, et al. [J]. Appl Phys Lett, 2006, 88:132908-1-132908-3.
- [5] Brooks K G, Chen J, Udayakumar K R, et al. [J]. J Appl Phys, 1994, 75(3):1699-1704.
- [6] 赵振宇, 卢 荻, 丑修建, 等. [J]. 测试技术学报, 2010, 24:444-448.
- [7] Xu B M, Moses P, Pai N G, et al. [J]. Appl Phys Lett, 1998, 72(5): 593-595.
- [8] 冯玉军. Pb(Zr, Sn, Ti)O<sub>3</sub> 反铁电陶瓷的性能和制备 [D]. 西安:西安交通大学, 2002.
- [9] Pan W Y, Gu W Y, Cross L E. [J]. Ferroelectrics, 1989, 99: 185-194.
- [10] Brooks K G, Chen J, Udayakumar K R, et al. [J]. J Appl Phys, 1994, 75:1699-1704.
- [11] 王 静, 耿文平, 张亚婷, 等. [J]. 电子元件与材料, 2010, 29:9-12.
- [12] Chen S Y, Chen I W. [J]. J Am Ceram Soc, 1994, 77(9): 2332-2336.
- [13] Kakimoto K, Kakemoto H. [J]. J Am Ceram Soc, 2002, 85(4): 1019-21.
- [14] Blinc R, Zeks B. Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectric [M]. Beijing: Science Press, 1982.
- [15] 冯玉军, 姚 熹, 徐 卓, 等. [J]. 功能材料, 2001, 32(1):82-84.
- [16] 郑琼娜, 杨同青, 魏 坤, 等. [J]. 功能材料, 2010, 41(3):531-536.

## Study on phase transition current characterization dependent on temperature and electric field for antiferroelectric thick films on silicon substrates

YANG Yu-hua, DU Miao-xuan, GUAN Xin-feng, CHOU Xiu-jian, ZHANG Wen-dong

(Key Laboratory of Instrumentation Science & Dynamic Measurement, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** (Pb,La)(Zr,Ti)O<sub>3</sub> antiferroelectric thick film which had high (100) orientation, smooth surface and dense structure was prepared on Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrate by sol-gel technology. The electrical properties of (Pb,La)(Zr,Ti)O<sub>3</sub> antiferroelectric thick film under various temperature and DC electric fields were studied. The experimental results show that antiferroelectric thick film happened mutual phase transformation of antiferroelectric, ferroelectric and paraelectric depending on temperature and electric field. The phase transition temperature of antiferroelectric - ferroelectric gradually decreases with the increase of applied electric field. The peak value of dielectric constant decreased from 2410 to 662. The phase transition current density increased from  $2.21 \times 10^{-7}$  to  $8.52 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>. The phase transition electric field of antiferroelectric-ferroelectric gradually decreases with the increase of applied temperature field. The relevant saturation polarization changed from 39 to 31 μC/cm<sup>2</sup>. The phase transition current density decreased from  $2.89 \times 10^{-5}$  to  $8.8 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>. The phase transition current characterization can be effectively adjusted by coupling application of temperature field and DC electric field.

**Key words:** PLZT antiferroelectric thick film; phase transition; current density; temperature; electric field