

# Au/PLT/Pt铁电薄膜电容的电学性能<sup>\*</sup>

李金华 袁宁一

(江苏石油化工学院功能材料实验室,常州, 213016)

李坤<sup>②</sup> 汤国英<sup>①</sup> 陈王丽华<sup>②</sup>

(<sup>①</sup>香港理工大学电子及资讯工程系; <sup>②</sup>应用物理系, 九龙)

19990823收稿, 20000225收改稿

**摘要:** 用 Sol-Gel方法研制了 PLT [(Pb<sub>0.83</sub>La<sub>0.17</sub>)TiO<sub>3</sub>]铁电薄膜, 结合非挥发性铁电存储器对铁电电容的要求, 研究了 Au/PLT/Pt铁电电容和漏电流、剩余极化、疲劳、开关特性和揭电常数等性能。对厚度为 0.4 μm 的薄膜, 5 V 时的剩余极化强度  $P_r = 22 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 矫顽场强度  $E_c = 60 \text{ kV}/\text{cm}$ , 相对介电常数约 1300, 漏电流  $I_d = 3.2 \times 10^{-8} \text{ A}/\text{mm}^2$ , 开关特性优良。疲劳测试表明, 对  $V_{pp} = 10 \text{ V}$  的锯齿信号, 经  $4.5 \times 10^4$  周期后, 剩余极化强度衰减 20%。上述性能表明, 该 PLT 膜能用于非挥发性铁电存储器的试制。

**关键词:** 铁电薄膜电容; 掺镧钛酸铅薄膜; 非挥发铁电存储器

中图分类号: TN384 文献标识码: A 文章编号: 1000-3819(2001)03-354-07

## Electrical Properties of Au/PLT/Pt Ferroelectric Film Capacitor

LI Jinhua YUAN Ningyi

(Functional Materials Lab. Jiangsu Institute of  
Petrochemical Technology, Changzhou, 213016, CHN)

LI Kun<sup>②</sup> TONG KY<sup>①</sup> CHAN H L W<sup>②</sup>

(<sup>①</sup> Dept. of Electronic Information Engineering;

<sup>②</sup> Dept. Applied Physics, Hong Kong Polytechnic University, Kowloon, CHN)

**Abstract** The PLT [(Pb<sub>0.83</sub>La<sub>0.17</sub>)TiO<sub>3</sub>] thin film was prepared by a Sol-Gel method according to the requirements of non-volatile ferroelectric random access memory (FERAM) on ferroelectric capacitor. The electrical properties, such as the hysteresis loop, dielectric constant, leakage current, fatigue and switching characteristic were measured. The results show that the polarization switching is excellent, the remanent polarization is about  $P_r = 22 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , coercive field is  $E_c = 60 \text{ kV}/\text{cm}$ , effective dielectric constant  $K_{eff} = 1300$ , leakage current  $I_d = 3.2 \times 10^{-8} \text{ A}/$

\* 本课题为香港 RGC(大学研究基金会)资金资助项目

$\text{mm}^2$  for a  $0.4\mu\text{m}$  PLT film at 5 V. Fatigue measurement illustrated the remanent polarization  $P_r$  was reduced by 20% after  $4.5 \times 10^{11}$  cycles at a peak to peak voltage,  $V_{pp} = 10\text{V}$  of saw tooth signal.

**Key words** PLT thin film; ferroelectric film capacitor; FERAM

EEACC 2810F 1265D 0520

PACC 7780 7360

## 1 引言

与目前通用的浮栅隧道氧化物电擦除可编程只读存储器 (EEPROM) 相比, 非挥发性铁电存储器 (FERAM) 至少具有以下优点<sup>[1-3]</sup>: (1) 写入速度快, 最新的 EEPROM 的写入时间约  $10 \sim 100\mu\text{s}$ , 而 FERAM 的写入时间约  $10\text{ns}$ ; (2) 写入电压低, 最新 EEPROM 的写入电压需  $10 \sim 12\text{V}$ , FERAM 约  $2 \sim 5\text{V}$ ; (3) 能耗小, 对同样存储能力的存储器的写入能耗, EEPROM 比 FERAM 高约 2 000 倍; (4) 擦写耐久性高, EEPROM 约为  $10^5 \sim 10^6$  次, 而 FERAM 可大于  $10^{12}$  次; (5) 抗辐照, 由于 FERAM 的存储性能是以铁电电容的剩余极化为基础, 抗  $\beta$  辐照、X 辐照的性能大大高于 EEPROM; (6) 大大提高集成度, 由于铁电膜的相对介电常数可达 1 000 以上, 远高于二氧化硅和氮化硅的相对介电常数 (分别为 3.9 和 7.0) 因此, 对同样容量的电容, 铁电薄膜的面积可大大减小, 从而更有利于提高集成度。所以, 近年来对铁电存储器, 特别是对铁电薄膜的研究广泛展开<sup>[4,5]</sup>, 锆钛酸铅 (PZT) 是被研究得最早、也是最多的薄膜。近年来, 又较多地研究层状结构无铅铁电薄膜, 特别是抗疲劳性能很好的 SBT ( $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ) 等材料<sup>[6]</sup>, 铁电薄膜的制备方法有溅射、激光脉冲沉积 (PLD)、金属有机物化学气相沉积 (MOCVD)、溶胶-凝胶法 (Sol-Gel) 等多种多样。笔者用 Sol-Gel 法制备了掺镧钛酸铅 (PLT) 薄膜, 用金和铂作上下电极, 制成了铁电电容, 测试了它的物理性能和电学性能, 并按 FERAM 的要求对其性能作了讨论。

## 2 溶胶与样品制备

以  $\text{La}_2\text{O}_3$  和乙酸酐反应制备乙酸镧, 经重量法分析纯度大于 99.98%。将乙酸镧和无水乙酸铅溶于乙二醇单甲醚, 蒸出少量溶剂, 以除去可能在称量过程中吸收的水分。接着, 加入钛酸丁酯, 搅拌均匀。然后, 加入适量 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF), 加热回流, 并鼓入潮湿空气进行水解。最后, 将所得的溶胶用砂芯漏斗过滤, 除去灰尘粒子, 得淡黄色清亮溶胶。溶胶浓度可根据需要用乙二醇单甲醚稀释。

PLT 薄膜用多次旋转涂膜法在超净室完成。溶胶浓度为  $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 转速 3 000 转/分, 时间 40 秒。衬底为 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 复合结构。制备方法如下: 将  $\Phi 76\text{mm}$  n 型  $\langle 100 \rangle$  Si 衬底清洗, 热氧化生长 500 nm SiO<sub>2</sub>, 在高真空多靶射频频溅射台上, 先沉积 15 nm Ti, 接着沉积 80 nm Pt。X 射线衍射 (XRD) 分析表明, 这种 Pt 的结构为  $\langle 111 \rangle$  取向。Sol-Gel 湿膜的热处理用灯光加热式快速热处理设备 (RTP) 在氧气气氛中分三步完成, 每次涂膜后的干燥处理为  $150^\circ\text{C}$ , 5 分钟, 目的是去除湿膜中的水和溶剂。热解条件是  $400^\circ\text{C}$ , 5 分钟, 目的是使有机物分解, 使干

膜中只剩下分子级靠近的  $PbO$ 、 $TiO_2$  和  $La_2O_3$  结晶处理的温度为  $630^\circ C$ ，对 5 次涂膜样品，第一、第三次时间为 2 分钟，第五次时间为 5 分钟。第二、第四次涂膜热解后不作结晶处理。整个成膜过程在超净室完成。为了得到铁电电容，对上述薄膜样品作适当清洗并烘干，用带孔掩模板遮蔽，蒸发沉积 100 nm 厚的 Au 作上电极，最后在  $350^\circ C$  的  $N_2$  中退火 15 分钟，制成 Au/PLT/Pt 电容样品。

### 3 测试与结果

膜的结晶性能用 X 射线衍射分析，所用射线的波长为  $\lambda = 0.154 \text{ nm}$  的 Cu 靶的  $K\alpha$  射线。射线管的加速电压为 40 kV，束流为 35 mA。膜的厚度测量用数字式  $\alpha$  台阶仪完成。对  $0.5 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  的溶胶，前述涂胶条件下，每次干膜厚度基本相同，约 80 nm，从而多次涂胶的干膜厚度可以用涂胶次数乘单次成膜厚度来计算。上述铁电电容样品在美国 Radiant Technologies 公司生产的 RT66A 上作各种电压的电滞回线、剩余极化强度、有效介电常数（相对介电常数）、漏电流和疲劳特性（外接 1 MHz 信号源）测试。图 1 是薄膜样品的 XRD 谱。图 2 是五次涂膜样品在信号电压为 5 V 时的电滞回线。图 3 是样品从 2 V 到 12 V 的剩余极化强度测试结果。图 4 是厚度为  $0.4 \mu m$  样品的漏电流随所加电压的变化。图 5 是样品在不同电压下用 RT66A 测得的有效介电常数（相对介电常数）。图 6 是样品在信号电压的峰峰值为 14 V 和 10 V 时的疲劳特性测试结果。

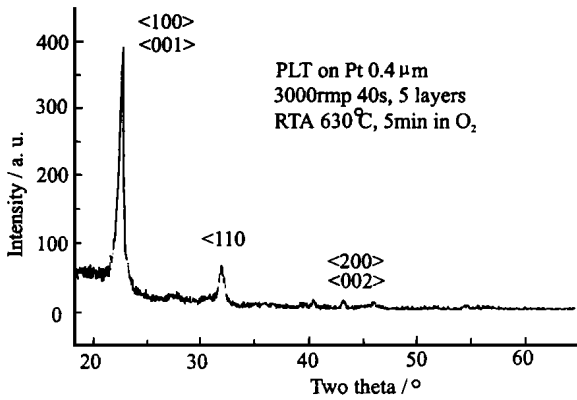


图 1 PLT 膜的 XRD 谱

Fig. 1 XRD spectrum of PLT thin film

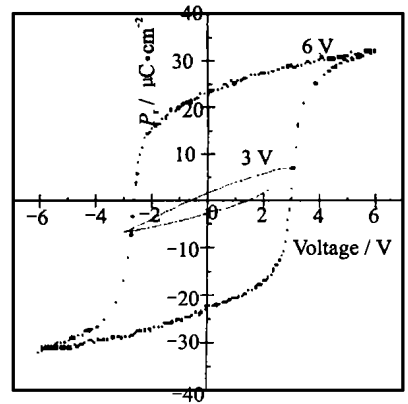


图 2 Au/PLT/Pt 电容的电滞回线

Fig. 2 P-E loop of Au/PLT/Pt capacitor

### 4 讨 论

下面就非挥发铁电随机存储器对铁电薄膜电容的要求，讨论 Au/PLT/Pt 铁电电容的性能测试结果。

#### 4.1 剩余极化强度

FERAM 要求铁电薄膜的初始剩余极化强度  $P_r \geq 10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。由于 FERAM 的记忆特性的基础是剩余极化强度,所以  $P_r$  过小则不利于记忆。从图 2 和图 3 可见,5 V 时实验样品的  $P_r = 22 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,而且剩余极化强度与饱和极化强度相差不大。该电滞回线是用 RT66A 测得,图中几乎看不出“剩余极化强度的挥发”缺口<sup>[3]</sup>,说明该铁电薄膜性能优良。而膜较大的  $P_r$  值应当与膜的高取向有关。从图 1 可见,实验样品有较高的  $\langle 100 \rangle$   $\langle 001 \rangle$  取向。实验表明,虽然 La 的少量掺入不明显影响  $\text{PbTiO}_3$  的晶体结构<sup>[8]</sup>,但随着 La 掺入量的增加,其晶胞参数  $a$  在缓慢增大, $c$  在缓慢减小<sup>[9]</sup>,使  $\langle 001 \rangle$  峰与  $\langle 100 \rangle$  峰逐步重合。选用了  $\text{Pb}/\text{La} = 83/17$  的配方。在  $\langle 111 \rangle$  Pt 衬底上形成了 PLT 膜的高取向,实验还发现,高取向除了与溶胶配方、衬底结构有关外,还与膜的热处理方式和洁净程度有关。

#### 4.2 极化和退极化性能

对 FERAM 铁电电容的极化和退极化性能与“0”和“1”的状态对应,体现了其“开关”特性。从图 3 可见,实验样品在测试电压从 3 V 增加到 4 V 时,样品的剩余极化强度从  $1.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  增加到  $21 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,而从 4 V 增加到 12 V,  $P_r$  只增加了不到  $4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。这说明样品的转向极化主要发生在 3~4 V 间,即样品具有很好的极化性能。结合图 2 中陡直的电滞回线前后沿所显示的优良退极化性能,说明该铁电材料能很好满足 FERAM 对开关特性的要求。样品膜良好的“开关”性能可能来源于该实验条件下膜中铁电畴的大小均匀且畴壁能较小。

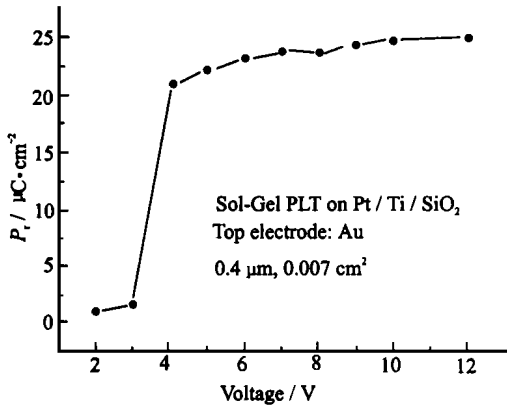


图 3 不同电压下 PLT 薄膜的剩余极化强度

Fig. 3 The remanent polarization of Au/PLT/Pt capacitor

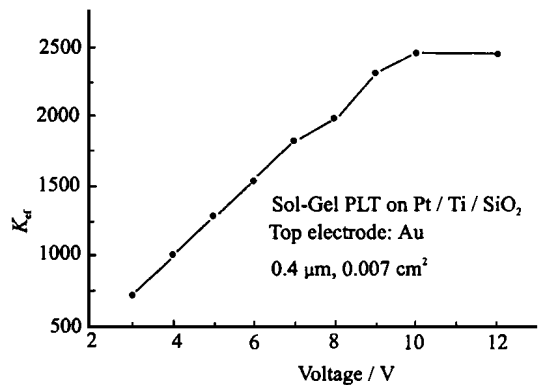


图 4 PLT 膜的有效介电常数随电压的变化

Fig. 4 The effect dielectric constant of PLT film versus applied voltage

#### 4.3 工作电压

FERAM 要求铁电电容的极化电压与 CMOS 的工作电压一致,即  $V \leq 5\text{V}$ 。不需要象

EEPROM那样在写入信号时使用更高的电压。从上面的讨论可见,4~5 V的电压已能使实验样品几乎全部实现转向极化。对0.4 μm厚的PLT膜,其退极化电压  $V \leq 2.5$  V,即退极化场强  $E_c$  约  $60 \text{ kV/cm}^2$  满足了在CMOS工作电压下实现读、写的要求

#### 4.4 介电常数

图4显示的是用RT66A测得的有效介电常数  $K_{ef}$  它是根据  $K_{ef} = Cd/\epsilon_0 S$ ,由仪器计算输出。式中  $C$  为样品在某一测试电压下测得的电容,  $d$  为膜厚,  $S$  为电容面积,  $\epsilon_0$  为真空介电常数。铁电薄膜的相对介电常数具有非线性,介电常数与极化电场强度的高次方有关<sup>[10]</sup>。因此,不同测试电压下的介电常数不同。已经试用惠普公司的HEWLETT4194A阻抗分析仪对膜的相对介电常数作了对比测试,因为它用的是0.01 V的小信号测试,所以与RT66A测得的  $K_{ef}$  有较大差别

作者认为,在工作电压下的  $K_{ef}$  可能更有实际意义。从图4可见,实验样品在5 V时的  $K_{ef} = 1300$ ,它远高于二氧化硅和氮化硅的相对介电常数(分别为3.9和9.0)。可以计算,若膜的厚度为0.4 μm,  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  大小的PLT电容的容量已达2.9 pF 高于实际要求值。从而可见介电常数对提高集成度的影响

#### 4.5 漏电流

电容的漏电对FERAM使用的影响是显而易见的。图5显示在5 V时样品的漏电  $I_d = 3.2 \times 10^{-8} \text{ A/mm}^2$ 。该值比用脉冲激光沉积(PLD)方法制备的PLT膜电容样品的漏电略高<sup>[11]</sup>。需要指出的是,对Sol-Gel膜,这种漏电是比较小的。就实际使用而言,对  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  的电容样品,其漏电值仅为  $3.2 \times 10^{-13} \text{ A}$ 。实验证明,漏电流的大小与膜的厚度、热处理条件、缺陷、电极种类及晶粒尺寸等多种因素有关。例如:实验中发现多层膜多次结晶处理比单次结晶处理的晶粒小、漏电小,快速退火比长时间高温退火的晶粒小、漏电小。

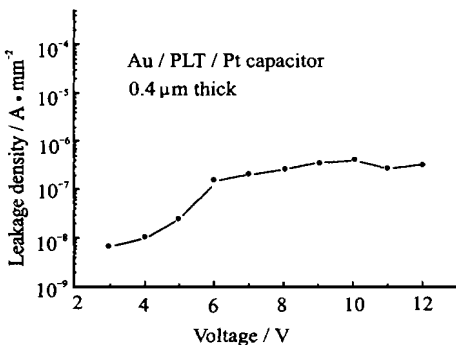


图5 Au/PLT/Pt的漏电流

Fig. 5 The leakage density of Au/PLT/Pt capacitor

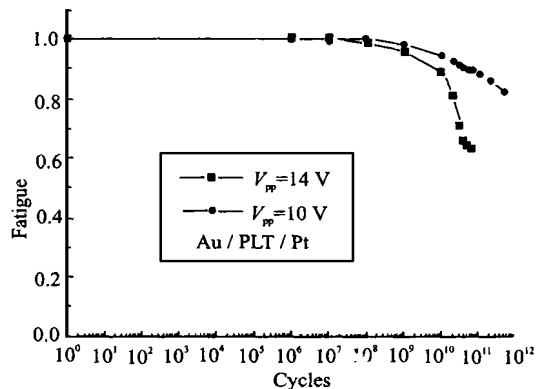


图6 Au/PLT/Pt电容的疲劳性能

Fig. 6 Fatigue property of PLT film

## 4.6 疲劳特性

就实际应用而言,如果样品被反复极化的次数越多,剩余极化强度的变化越小,则 FERAM 的使用寿命越长,疲劳特性越好。实验证明,疲劳测试时,所加电压越高, $P_r$  的降低越快,疲劳性能越差。图 6 给出了实验样品的疲劳特性的实测值。在锯齿波信号电压的峰峰值为  $V_{pp}=10\text{ V}$  时,经  $4.5 \times 10^{11}$  周期后,剩余极化强度  $P_r$  的大小降低到原来的 82%。而  $V_{pp}=14\text{ V}$  时,经  $5 \times 10^{10}$  周期后其  $P_r$  已降低到原来值的 62%。由于继续做疲劳实验需漫长的时间,但可以看出实验样品已初步满足 FERAM 的试用要求。为了进一步提高样品的抗疲劳特性,可以采用  $\text{RuO}_2$  等氧化物电极来代替 Pt 和 Au 电极<sup>[12]</sup>。

## 5 结 论

用乙酸铅、乙酸镧和钛酸丁酯制备的 Sol-Gel 溶胶,经旋转成膜和适当的快速热退火处理,可以在 Pt<111> 衬底上制备 <100> <001> 高取向的 PLT[( $\text{Pb}_{0.83}\text{La}_{0.17}$ ) $\text{TiO}_3$ ] 薄膜。用它制成的 Au/PLT/Pt 电容有优良的电学性能:较高的剩余极化强度,适中的矫顽场强度,很高的相对介电常数和较低的漏电流。膜的极化和退极化“开关”特性优良,抗疲劳性能良好,可以被用作 FERAM 等实际应用试验。

## 参 考 文 献

- Cuppens R, Larsen P K, Spierings G A C M. Ferroelectrics for non-volatile memories. *Microelectronic Engineering*, 1992; **19**: 245~252
- Jones R E, Jr Maniar P D, Moazzami R, et al. Ferroelectric non-volatile memories for low voltage low-power applications. *Thin Solid Films*, 1995; **270**: 584~588
- 张建人. MOS 集成电路分析与设计基础,北京:电子工业出版社,1987: 344~358
- Dat R, Lee J K, Auciello O, et al. Pulsed laser ablation synthesis and characterization of layered Pt/SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>/Pt ferroelectric capacitors with practically no polarization fatigue. *Appl Phys Lett*, 1995; **67**(4): 572~574
- Al-Shareef H N, Bellur K R, Kingon A L, et al. Influence of platinum interlayers on electrical properties of  $\text{RuO}_2/\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3/\text{RuO}_2$  capacitor heterostructures. *Appl Phys Lett*, 1995; **66**(2): 239~241
- Paz de Araujo C A, Cuchiaro J D, Memillan L D, et al. Fatigue-free ferroelectric capacitors with platinum electrodes. *Nature*, 1995; **374**: 627~629
- Taylor D J, Jones R E, Zurcher P, et al. Electrical properties of SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> thin films and their temperature dependence for ferroelectric non-volatile memory applications. *Appl Phys Lett*, 1996; **68**(16): 2300~2302
- Rossetti G A, Jr Rodriguez M A, Navrotsky A, et al. Structure of the defect perovskite  $[\text{Pb}_{0.83}\text{La}_{0.17}]\text{TiO}_3$  between 10 to 1023K. *J Appl Phys*, 1995; **77**(4): 1683~1689
- Feng Z C, Kwak B S, Eybil A, et al. Raman scattering and X-ray diffraction investigations of highly textured  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$  thin films. *Appl Phys Lett*, 1994; **64**(18): 2350~2352
- 钟维烈. 铁电体物理学,北京:科学出版社,1996: 第六章
- Rao G M, Krupanidhi S B. Pulsed excimer laser

ablation of (Pb, La) TiO<sub>3</sub> thin films for dynamic random access memory devices. *Appl Phys Lett*, 1994; **64**(12): 1 591- 1 593

- 12 Lee J J, Thio C L, Desu S B. Electrode contacts on ferroelectric Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> and SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> thin films and their influence on fatigue properties, *J Appl Phys*, 1995; **78**(8): 5 073- 5 078



李金华 (LI Jinhua) 男,江苏武进人,1943年生于上海。1965年本科毕业,1981年山东大学物理系研究生毕业,获理学硕士学位。现为江苏石油化工学院教授,学术带头人。从事物理教学和功能薄膜材料及器件研

究。先后承担或主要参加了“七五”、“八五”多项科技攻关,获得了多项省、部级科技成果奖,在国内外杂志上发表了九十多篇论文。在 SOI 薄膜技术和器件、离子束理论和技术、铁电、热释电薄膜材料和集成器件等方面作过较多研究。



汤国英 (TANG Guoying) 男,1971年毕业于香港大学电机工程系,1974年于香港中文大学研究生毕业,获得理学硕士学位。曾任职 NCR 为高级工程师。从 1977 年起任教香港理工大学,现为电子及资讯工程系副教授。研究兴趣包括 MOSFET 铁电薄膜和器件、薄膜晶体管等,已在固态薄膜 (Thin Solid Film) 等重要杂志上发表了 50 多篇论文。

欢迎投稿订阅,刊登广告

## 微波学报

《微波学报》创刊于 1980 年,由中国电子学会主办,是目前国内惟一微波学术性专业刊物。主要刊登:微波场论及数值计算、微波网络、微波元器件及电路、毫米波及亚毫米波技术、光波导与集成光学、光与微波的相互作用、微波天线与散射、微波超导技术与器件、微波集成电路与工艺、微波 CAD、微波在军事领域、通信、交通、能源、工农业生产等方面的应用、微波生物医学、微波化学、微波测量、微波电磁兼容、微波结构与工艺及有关交叉学科的学术论文和科研成果介绍。读者对象包括从事微波理论和应用技术研究的研究所、高等院校、工厂、部队、医院及其它有关部门的科技人员、师生等。

《微波学报》已被列为:国家中文核心期刊、中国科学引文数据库来源期刊、中国学术期刊综合评价数据库来源期刊、中国期刊网和《中国学术期刊(光盘版)》全文收录期刊、863 项目论文可刊登期刊、全国大学图书馆系统和中科院图书馆引文库核心期刊、德国《ULRICH 国际期刊检索》(Ulrich International Periodical Directory)、《IEEE 微波与导波——亚太文摘》、中国科协期刊文摘、中国电子科技文摘等国内外文摘、数据库和期刊网站收录期刊。

欢迎投稿、订阅和刊登广告。本刊国际标准刊号:ISSN 1005-6122,国内统一刊号:CN 32-1493/TN,广告经营许可证号:3201004980093

通信:南京市 1313 信箱 110 分箱《微波学报》编辑部

邮编:210013

电话:025-3344000-3210

传真:025-3716482

联系人:朱宝明

E-mail: njmw@jlonline.com

http://wbxb.chinajournal.net.cn/

©1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www